



**SIVI BESLEMELİ YAKIT PİLİ
UYGULAMALARI İÇİN KATALİZÖR
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Mehmed Selim ÇÖGENLİ

**Doktora Tezi
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı
Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
2020
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**SIVI BESLEMELİ YAKIT PİLİ UYGULAMALARI
İÇİN KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**



Mehmed Selim ÇÖGENLİ

NANOBİLİM ve NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2020**

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**SIVI BESLEMELİ YAKIT PİLİ UYGULAMALARI İÇİN
KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN danışmanlığında, M. Selim ÇÖGENLİ tarafından hazırlanan bu çalışma 17/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı – Yakıt Hücreleri ve Enerji Bilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak oybirliği/oy çokluğu (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza :

Üye : Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Eyüphan MANAY

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulunun 30.01.2020 tarih ve 05.44 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

SIVI BESLEMELİ YAKIT PİLİ UYGULAMALARI İÇİN KATALİZÖR SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmed Selim ÇÖGENLİ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Bu çalışmada, sıvı beslemeli yakıt pilleri için sıvı yakıt kaynağı olarak kullanılan formik asit ve metanolün oksidasyonu üzerine katalitik aktivitesi ve kararlılığı yüksek katalizörler geliştirmeye odaklanılmıştır. Katalizörün aktivitesini artırma stratejileri destek malzemelerin seçimi ve kullanılan katalitik metaller olarak iki açıdan ele alınmıştır. Hummers metoduyla elde edilen grafen oksit (GO) yapısı kullanılarak, hidrotermal yöntem ve dondurarak kurutma ile sentezlenen grafen aerjel (GA), azot ve bor elementlerinin katılanmasıyla heteroatom GA (BGA ve NGA) ve Vulcan XC 72 (C) ile bir araya getirilerek oluşturulan hibrit GA (GA-C, NGA-C ve BGA-C) destek malzemeleri sentezlenmiştir. Mikrodalga yöntemiyle doğrudan destek malzeme üzerine Pt nanoparçacıklarının depozisyonu sağlanarak başarılı bir şekilde katalizörler elde edilmiştir. Buna ek olarak, karbon siyahı Vulcan XC 72 üzerine farklı metaller (PtPd, PtRu ve PtSn) bir araya getirilerek destekli bimetalik katalizörler sentezlenmiştir. Hazırlanan katalizörler, SEM, EDS, ICP-MS, TEM, XRD, BET ve XPS ile karakterize edilmiştir. Formik asit ve metanol oksidasyonu için elektrokatalitik aktiviteleri, stabiliteleri ve empedansları, elektrokimyasal ölçümler kullanılarak araştırılmıştır. PtPd/C ve PtRu/C katalizörlerinin sırasıyla formik asit ve metanolün oksidasyonu için katalitik aktiviteleri yüksek ideal katalizörler olduğu ortaya koyulmuştur. BGA heteroatom destekli katalizör metanol oksidasyonu için yüksek katalitik aktivite ve kararlılık gösteriyorken, formik asit oksidasyonu için en iyi aktivite ve kararlılığı gösteren destek malzemenin hibrit BGA-C olduğu bulunmuştur. Pd metalinin doğrudan formik asit oksidasyonu için katalitik aktivitesi çok yüksek olmasına rağmen, doğrudan formik asit yakıt pili (DFAFC) uygulamalarında Pt metali kadar kararlı olmayıp aktivitesini çabuk yitirdiği görülmüştür. Doğrudan metanol yakıt pilinde (DMFC) Pt siyahı katalizöründen elde edilen en yüksek akım yoğunluğu değeri 12 mA/cm², DFAFC için elde edilen 172,34 mA/cm² değerinden yaklaşık 14 kat daha azdır. Pt metalinin Ru metaliyle birlikte kullanılması durumunda DMFC için 65 mA/cm² akım yoğunluğu değeri elde edilmiştir. Sonuç olarak, DFAFC için BGA-C hibrit destek malzemesi ve PtPd/C bimetalik katalizörünün; DMFC için ise BGA destek malzemesi ve PtRu/C bimetalik katalizörünün aktivitesi ve kararlılığı yüksek gelecek vadeden anot katalizörleri olduğu belirlenmiştir.

2020, 202 sayfa

Anahtar Kelimeler: Sıvı beslemeli yakıt pili, katalizör, metanol oksidasyonu, formik asit oksidasyonu, grafen aerjel, heteroatom, bimetalik

ABSTRACT

PhD Thesis

CATALYST SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION FOR LIQUID FEED FUEL CELL APPLICATIONS

Mehmed Selim ÇÖGENLİ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

In this study, it is focused on developing catalysts with high catalytic activity and stability on oxidation of formic acid and methanol which are used as a liquid fuel sources for liquid feed fuel cells. Strategies to increase the activity of the catalyst have been considered in two aspects as the selection of support materials and the catalytic metals. By using graphene oxide (GO) obtained by the Hummers method, graphene aerogel (GA) and heteroatom GA (BGA and NGA) in which the addition of nitrogen and boron elements, were synthesized with hydrothermal method and freeze drying method. Then, GA, BGA and NGA structures were combined with Vulcan XC 72 (C) to synthesize hybrid GA (GA-C, NGA-C and BGA-C) support materials. By microwave method, catalysts were obtained successfully by deposition of Pt nanoparticles directly on the support material. In addition, supported bimetallic catalysts were synthesized by combining different metals (PtPd, PtRu and PtSn) on Vulcan XC 72. The prepared support materials and catalysts were characterized by SEM, EDS, ICP-MS, TEM, XRD, BET and XPS. Electrochemical measurements showed that the electrocatalytic activities, stability and impedances for the catalysts toward formic acid and methanol oxidation. Supported PtPd and PtRu catalysts have been found to be ideal catalysts with high catalytic activity toward formic acid and methanol oxidation, respectively. The hybrid BGA-C supported catalyst was found to be the best catalyst which shows the high activity for formic acid oxidation while the BGA heteroatom supported catalyst for methanol oxidation was found to be the best. Although the catalytic activity of Pd metal for direct formic acid oxidation is very high, it was observed that it is not as stable as Pt metal in direct formic acid fuel cell (DFAFC) applications and it loses its activity quickly. In the direct methanol fuel cell (DMFC), the maximum value of 12 mA/cm² was obtained from the Pt black catalyst is about 14 times less than the current density value of 172.34 mA/cm² for DFAFC. When Pt metal is used together with Ru metal, a current density value of 65 mA/cm² was obtained for DMFC. As a result, it was determined that BGA-C hybrid support material and PtPd bimetallics are catalysts for DFAFC and BGA support material and PtRu bimetallics are promising anode electrodes for liquid feed fuel cells with high catalytic activity and stability.

2020, 202 pages

Keywords: Liquid feed fuel cell, catalyst, methanol oxidation, formic acid oxidation, graphene aerogel, heteroatom, bimetallic

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimimin tez çalışması süresince 2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmamın başından sonuna kadar geçen sürede engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile her anlamda bana yardımcı olan, öğrencilerine ve çevresine sergilediği ufuk ile büyük bir örnek teşkil eden yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam, danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda özgün bakış açısı, samimiyeti ve teşvikiyle beni yönlendiren değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı gerçekleştirdiğim süre boyunca dostlukları ile yanımda olan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Doktora öğrenimim boyunca gösterdiği sabır ve özveriden ötürü eşim Aslıhan METİN ÇÖGENLİ'ye ve bugünlere gelmem de sonsuz emeğe sahip olan hayatım boyunca manevi desteklerini esirgemeyen kariyer ve kazanımlarıma paydaş olan aileme teşekkür ederim.

Mehmed Selim ÇÖGENLİ

Ocak, 2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	8
2.1. Yakıt Pilleri	8
2.1.1. Yakıt pili bileşenleri	9
2.2. PEM Yakıt Pilleri	11
2.2.1. Hidrojen oksidasyon reaksiyonu	13
2.2.2. Oksijen indirgenme reaksiyonu	14
2.2.3. Yakıt pili termodinamiği ve polarizasyon eğrisi	16
2.3. Sıvı Beslemeli Yakıt Pilleri	19
2.3.1. Sıvı beslemeli yakıt pili çalışma prensibi.....	19
2.3.2. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılan yakıt kaynakları	19
2.4. Formik Asit Yakıt Pilleri ve Çalışma Prensibi	28
2.4.1. Formik asit yakıt pillerinde elektrokimyasal reaksiyonlar	30
2.4.2. Formik asit oksidasyonu için Volkan eğrisi ve Sabatier etkisi	32
2.4.3. Formik asit oksidasyonunda kullanılan metaller	34
2.4.3.a. Formik asit oksidasyonu için Pt temelli metaller	34
2.4.3.b. Formik asit oksidasyonu için Pd temelli metaller	37
2.5. Metanol Yakıt Pilleri ve Çalışma Prensibi	39
2.5.1. Metanol yakıt pillerinde elektrokimyasal reaksiyonlar	41
2.5.2. Metanol oksidasyonu için Volkan eğrisi ve Sabatier etkisi	43
2.5.3. Metanol oksidasyonunda kullanılan metaller	45
2.5.3.a. Metanol oksidasyonu için Pt temelli metaller	45
2.6. Sıvı Beslemeli Yakıt Pilleri İçin Destekli Katalizörler	48

2.6.1. Destek malzemeleri	48
2.6.1.a. Karbon ve karbon temelli yapılar	51
2.6.1.b. Grafen ve grafen aerjel yapılar	58
2.6.1.c. Heteroatom yapılar	63
2.6.1.d. Hibrit yapılar	65
2.6.1.e. Karbon olmayan yapılar	66
2.6.2. Bimetalik katalizörler	67
2.7. Katalizör hazırlama yöntemleri	68
2.7.1. Mikrodalga yöntemiyle katalizör hazırlanması	70
3. MATERYAL ve YÖNTEM	72
3.1. Destek Malzemelerin Sentezi	72
3.1.1. Hidrotermal yöntem ile grafen aerjel sentezi	73
3.1.2. Hidrotermal yöntem ile heteroatom katkılı yapıların sentezi	74
3.2. Mikrodalga Yöntemiyle Katalizör Hazırlama	76
3.2.1. Karbon ve GA destekli katalizörlerin mikrodalga yöntemiyle sentezi	77
3.2.2. Karbon destekli bimetalik katalizörlerin mikrodalga yöntemiyle sentezi	78
3.2.3. Heteroatom katkılı destekli katalizörlerin mikrodalga yöntemiyle sentezi	79
3.2.4. Hibrit destekli katalizörün mikrodalga yöntemiyle sentezi	80
3.3. Sentezlenen Katalizörlerin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu	81
3.3.1. SEM ve EDS çalışmaları	81
3.3.2. TEM çalışmaları	82
3.3.3. XRD çalışmaları	82
3.3.4. BET çalışmaları	82
3.3.5. XPS çalışmaları	83
3.3.6. Raman çalışmaları	83
3.3.7. ICP-MS çalışmaları	83
3.4. Sentezlenen Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	83
3.4.1. Çevrimsel voltametri ölçümleri	86
3.4.2. Kronoamperometri ölçümleri	88
3.4.3. Empedans ölçümleri	88
3.5. Yakıt Pili Test Sistemi	90
3.5.1. Pil performans ölçümleri	91

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	93
4.1. Hazırlanan Katalizörlerin SEM Görüntüleri, EDS ve ICP-MS Sonuçları	93
4.1.1. Bimetalik katalizörlerin SEM görüntüsü ve EDS sonuçları.....	93
4.1.2. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları	95
4.1.3. Hibrit destekli katalizörlerin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları.....	98
4.1.4. Hazırlanan katalizörlerin ICP-MS sonuçları	100
4.2. Hazırlanan Katalizörlerin XRD Sonuçları	101
4.2.1. Bimetalik katalizörlerin XRD sonuçları.....	101
4.2.2. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin XRD sonuçları.....	102
4.2.3. Hibrit destekli katalizörlerin XRD sonuçları.....	104
4.3. Hazırlanan Katalizörlerin TEM Görüntüleri	105
4.3.1. Bimetalik katalizörlerin TEM görüntüleri.....	105
4.3.2. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin TEM görüntüleri	107
4.3.3. Hibrit destekli katalizörlerin TEM görüntüleri	110
4.4. Sentezlenen Destek Malzemelerin BET Sonuçları	112
4.4.1. GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerinin BET sonuçları	112
4.4.2. Hibrit destek malzemelerinin BET sonuçları	114
4.5. Sentezlenen Destek Malzemelerin XPS Sonuçları.....	115
4.5.1. GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerinin XPS sonuçları	115
4.5.2. Hibrit destek malzemelerinin XPS sonuçları	117
4.6. Sentezlenen Destek Malzemelerin Raman Sonuçları.....	119
4.6.1. GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerinin Raman sonuçları	119
4.6.2. Hibrit destek malzemelerinin Raman sonuçları	120
4.7. Hazırlanan Katalizörlerin Hidrojen Ads./Des. CV Ölçüm Sonuçları	121
4.8. Hazırlanan Katalizörlerin Formik Asit Oksidasyonu için CV, CA ve EIS Ölçüm Sonuçları.....	126
4.8.1. Bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları.....	126
4.8.2. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları	130

4.8.3. Hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları.....	136
4.9. Hazırlanan Katalizörlerin Metanol Oksidasyonu için CV, CA ve EIS Ölçüm Sonuçları.....	141
4.9.1. Bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları.....	141
4.9.2. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları.....	145
4.9.3. Hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları.....	150
4.10. Yakıt Pili Performans Sonuçları.....	155
4.10.1. Formik asit yakıt pili performans sonuçları	156
4.10.2. Metanol yakıt pili performans sonuçları	166
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	172
KAYNAKLAR	177
ÖZGEÇMİŞ	200

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

C	Coulomb
E	Yakıt Pilinden Ölçülen Potansiyel
F	Faraday Sabiti
i	Akım
n	Reaksiyon Sonucu Oluşan Elektron Sayısı
P	Yakıt Pilinden Ölçülen Güç
R_{ct}	Yük Aktarım Direnci
R_s	Solisyon Direnci
Z	Empedans
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH	Entalpi
ΔT	Termal Enerji
ΔS	Entropi

Kısaltmalar

AFC	Alkali Yakıt Pili
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BGA	Bor Katkılı Grafen Aerojel
CV	Çevrimsel Voltametri
CNT	Karbon Nanotüp
DC	Doğru Akım
DFAFC	Doğrudan Formik Asit Yakıt Pili
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
DOE	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
ECSA	Elektrokimyasal Yüzey Alanı

EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
EMF	Elektromotor Kuvvet
FAOR	Formik Asit Oksidasyon Reaksiyonu
GA	Grafen Aerojel
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
GO	Grafen Oksit
HFR	Yüksek Frekanslı Direnç
HOR	Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
ICP-MS	Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
IEA	Uluslararası Enerji Kuruluşu
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
MEA	Membran Elektrot Birleşimi
MOR	Metanol Oksidasyon Reaksiyonu
NGA	Azot Katkılı Grafen Aerojel
ORR	Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
OCV	Açık Devre Potansiyeli
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PEMFC	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
PGM	Platin Grubu Metaller
PFSA	Perfulorosulfonik Asit
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
SCCM	Dakikada Akan Santimetreküplük Akış Oranı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SOFC	Katı Oksit Yakıt Pili
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	X ışını kırınımı
3D	Üç Boyutlu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Dünya genelinde enerji tüketimi için kullanılan enerji kaynakları.....	1
Şekil 1.2. (a) Enerji kaynağı olarak kullanılan yakıtların enerji yoğunlukları, (b) enerji depolama ve dönüştürme sistemleri.....	3
Şekil 1.3. Yakıt pili sisteminin ve bileşenlerinin maliyet dağılımı.....	4
Şekil 2.1. Yakıt pili çeşitleri	9
Şekil 2.2. Membran elektrot birleşimi	10
Şekil 2.3. Tekli bir yakıt pilinin yapısal bileşenleri	11
Şekil 2.4. PEM yakıt pilinin çalışma prensibi.....	12
Şekil 2.5. Bazı metallerin ORR aktivitesini gösteren volkan eğrisi	15
Şekil 2.6. Tipik bir yakıt pili polarizasyon eğrisi	18
Şekil 2.7. Alkali ve polimer membranlı yakıt pillerinin çalışma prensibi	21
Şekil 2.8. Doğrudan formik asit yakıt pilinin çalışma prensibi	29
Şekil 2.9. Formik asit oksidasyonunu gösteren tipik bir çevrimsel voltametri.....	31
Şekil 2.10. Bazı metallerin FAOR aktivitesini gösteren volkan eğrisi.....	33
Şekil 2.11. Doğrudan metanol yakıt pilinin çalışma prensibi.....	40
Şekil 2.12. Metanol oksidasyonunu gösteren tipik bir çevrimsel voltametri.....	42
Şekil 2.13. MOR için farklı metaller üzerinde olası ara ürünlerin şematik gösterimi	43
Şekil 2.14. Bazı metallerin MOR aktivitesini gösteren volkan eğrisi.....	44
Şekil 2. 15. Karbon destekli metal partiküllerde meydana gelen bozunma mekanizması.....	50
Şekil 2.16. (a) Karbon siyahı, (b) metal katkılı karbon siyahı ve (c) TEM görüntüsü ..	53
Şekil 2.17. Mezogözenekli karbonlarda gözenek boyutunun şematik gösterimi.....	54
Şekil 2.18. (a) Grafen, (b) koltuk, (c) zikzak, (d) kiral kafes ve (e) çok duvarlı karbon nanotüp şematik gösterimi	56
Şekil 2.19. (a) Grafit, (b) çok katmanlı grafen, (c) grafen oksit, (d) indirgenmiş grafen oksit ve (e) grafenin şematik yapısı	59
Şekil 2.20. Farklı kurutma yöntemlerinin faz diyagramında gösterimi	61
Şekil 2.21. Dondurarak kurutma işleminin şematik gösterimi	62
Şekil 2.22. GO çözeltisinden dondurarak kurutma işlemiyle grafen aerojel eldesi.....	62

Şekil 2.23. Azot katkılı karbon nanotüp yapısının şematik gösterimi	63
Şekil 2.24. Azot katkılı grafen oksit yapısının şematik gösterimi	64
Şekil 2.25. Bor katkılı grafen oksit yapısının şematik gösterimi	65
Şekil 2.26. Farklı yapılarıyla bimetalik nanoparçacıkların şematik gösterimi	68
Şekil 2.27. Mikrodalga yöntemiyle karbon destek malzeme üzerine sentezlenen metallerin şematik gösterimi	71
Şekil 3.1. Grafen oksit sentez aşamalarının şematik gösterimi	72
Şekil 3.2. GA sentezinin şematik gösterimi	74
Şekil 3.3. Azot katkılı grafen aerogel sentezinin şematik gösterimi	75
Şekil 3.4. Bor katkılı grafen aerogel sentezinin şematik gösterimi	75
Şekil 3.5. Karbon ve GA destekli katalizörlerin sentez aşamalarının şematik gösterimi	78
Şekil 3.6. Karbon destekli bimetalik katalizörlerin sentez aşamalarının şematik gösterimi	79
Şekil 3.7. Hibrit destekli katalizörlerin sentez aşamalarının şematik gösterimi	80
Şekil 3.8. Tipik çevrimsel voltametri sinyalleri	85
Şekil 3.9. Elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılan sistemin şematik gösterimi	86
Şekil 3.10. Yakıt pili ölçümlerinde elde edilen tipik bir çevrimsel voltametri	87
Şekil 3.11. Nyquist grafiğinin tipik bir gösterimi	89
Şekil 3.12. Yakıt pili test istasyonu	91
Şekil 4.1. Farklı büyütme ölçeklerinde Pt/C katalizörün SEM görüntüleri	94
Şekil 4.2. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin EDS sonuçları	94
Şekil 4.3. Farklı büyütme ölçeklerinde Pt/GA katalizörün SEM görüntüleri	95
Şekil 4.4. Farklı büyütme ölçeklerinde Pt/BGA katalizörün SEM görüntüleri	96
Şekil 4.5. Farklı büyütme ölçeklerinde Pt/NGA katalizörün SEM görüntüleri	96
Şekil 4.6. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin EDS sonuçları	97
Şekil 4.7. Farklı büyütme ölçeklerinde Pt/GA-C katalizörün SEM görüntüleri	98
Şekil 4.8. Farklı büyütme ölçeklerinde Pt/BGA-C katalizörün SEM görüntüleri	98
Şekil 4.9. Farklı büyütme ölçeklerinde Pt/NGA-C katalizörün SEM görüntüleri	99
Şekil 4.10. Sentezlenen hibrit destekli katalizörlerin EDS sonuçları	99

Şekil 4.11. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin XRD sonuçları	101
Şekil 4.12. Grafit, grafen oksit ve grafen aerojel'in XRD sonuçları	102
Şekil 4.13. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin XRD sonuçları.....	103
Şekil 4.14. Sentezlenen GA ve Karbon hibrit destekli katalizörlerin XRD sonuçları	104
Şekil 4.15. Sentezlenen (a)PtSn/C, (b)PtRu/C, (c)PtPd/C, (d)Pt/C katalizörlerin TEM görüntüleri ve nanoparçacıkların histogramları.....	105
Şekil 4.16. Sentezlenen (a)Pt/C, (b)Pt/GA, (c)Pt/BGA, (d)Pt/NGA katalizörlerin TEM görüntüleri.....	108
Şekil 4.17. Sentezlenen (a)Pt/GA-C, (b)Pt/BGA-C ve (c)Pt/NGA-C katalizörlerin TEM görüntüleri.....	110
Şekil 4.18. Karbon, GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerinin BJH gözenek boyut dağılımları ve azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri	113
Şekil 4.19. Hibrit destek malzemelerinin BJH gözenek boyut dağılımları ve azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermeleri.....	114
Şekil 4.20. GA ve NGA destek malzemelerinin XPS sonuçları	115
Şekil 4.21. GA ve BGA destek malzemelerinin XPS sonuçları	116
Şekil 4.22. GA-C ve NGA-C hibrit destek malzemelerinin XPS sonuçları	117
Şekil 4.23. GA-C ve BGA-C hibrit destek malzemelerinin XPS sonuçları.....	118
Şekil 4.24. Karbon, GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerin Raman sonuçları	120
Şekil 4.25. Hibrit destek malzemelerin Raman sonuçları.....	121
Şekil 4.26. Karbon destekli bimetalik katalizörlerin hidrojen ads./des. CV ölçümleri	122
Şekil 4.27. Karbon, GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin hidrojen ads./des. CV ölçümleri.....	124
Şekil 4.28. Hibrit destekli katalizörlerin hidrojen ads./des. CV ölçümleri.....	125
Şekil 4.29. Bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi	127

Şekil 4.30. Bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri	128
Şekil 4.31. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları	130
Şekil 4.32. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi	131
Şekil 4.33. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin, formik asit oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri	134
Şekil 4.34. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları	136
Şekil 4.35. Hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi	137
Şekil 4.36. Hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri	139
Şekil 4.37. Hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları	140
Şekil 4.38. Bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi	142
Şekil 4.39. Bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri	143
Şekil 4.40. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları	145
Şekil 4.41. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi	146
Şekil 4.42. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri	148
Şekil 4.43. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları.....	150
Şekil 4.44. Hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi	152
Şekil 4.45. Hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri	153

Şekil 4.46. Sentezlenen hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları	155
Şekil 4.47. Farklı molariteye sahip formik asit kullanıldığı zaman Pt siyahı katalizörünün pil performans sonuçları.....	157
Şekil 4.48. Farklı akış hızına sahip formik asit kullanıldığı zaman Pt siyahı katalizörün pil performans sonuçları.....	158
Şekil 4.49. Farklı pil sıcaklıklarında Pt siyahı katalizörün formik asit yakıt pili pil performans sonuçları.....	159
Şekil 4.50. Farklı molariteye sahip formik asit kullanıldığı zaman Pd siyahı katalizörün pil performans sonuçları.....	161
Şekil 4.51. Farklı akış hızına sahip formik asit kullanıldığı zaman Pd siyahı katalizörünün pil performans sonuçları.....	162
Şekil 4.52. Farklı pil sıcaklıklarında Pd siyahı katalizörün formik asit yakıt pili pil performans sonuçları.....	164
Şekil 4.53. Farklı pil sıcaklıklarında Pd ve Pt siyahı katalizörlerin formik asit yakıt pili pil performans sonuçları	165
Şekil 4.54. Farklı molariteye sahip metanol kullanıldığı zaman PtRu siyahı katalizörün pil performans sonuçları.....	167
Şekil 4.55. Farklı akış hızına sahip metanol kullanıldığı zaman PtRu siyahı katalizörün pil performans sonuçları.....	168
Şekil 4.56. Farklı pil sıcaklıklarında PtRu siyahı katalizörün metanol yakıt pili pil performans sonuçları.....	169
Şekil 4.57. Farklı pil sıcaklıklarında PtRu ve Pt siyahı katalizörün metanol yakıt pili pil performans sonuçları	170

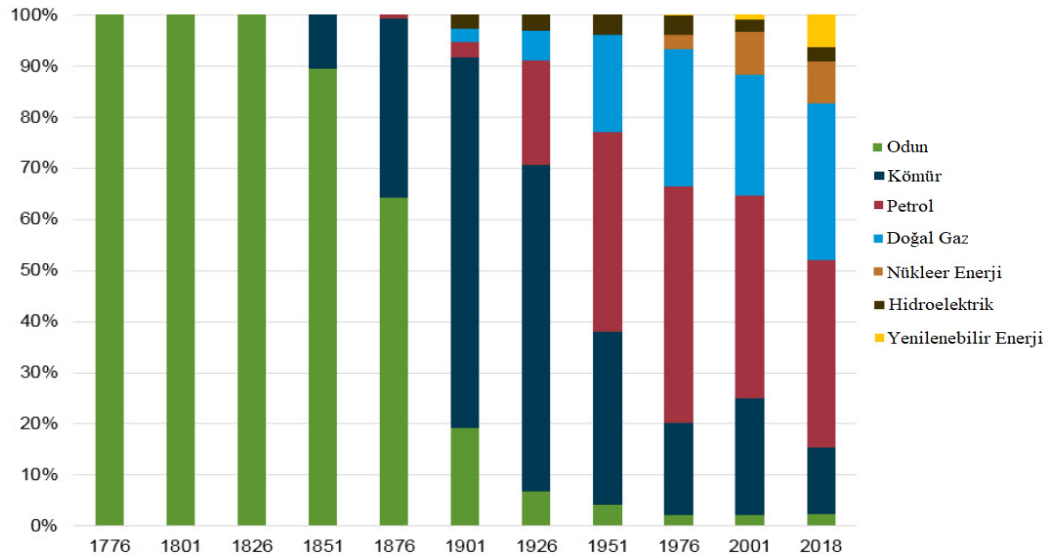
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılan yakıt kaynakları	21
Çizelge 4.1. Bimetalik katalizörlerin EDS sonuçlarının sayısal değerleri.....	95
Çizelge 4.2. Sentezlenen destekli katalizörlerin ICP-MS sonuçları	100
Çizelge 4.3. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri	127
Çizelge 4.4. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları	129
Çizelge 4.5. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri	132
Çizelge 4.6. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları	135
Çizelge 4.7. Hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri.....	138
Çizelge 4.8. Sentezlenen hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları	139
Çizelge 4.9. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri	142
Çizelge 4.10. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları	144
Çizelge 4.11. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri.....	147
Çizelge 4.12. Sentezlenen GA ve heteroatom GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları	149
Çizelge 4.13. Sentezlenen hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri	152
Çizelge 4.14. Sentezlenen hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları	154
Çizelge 4.15. Pt siyahı katalizörlerin farklı molaritede formik asit kullanıldığında elde edilen DFAFC performans sonuçları	157

Çizelge 4.16. Pt siyahı katalizörlerin farklı akış hızlarında formik asit kullanıldığında elde edilen DFAFC performans sonuçları	159
Çizelge 4.17. Pt siyahı katalizörlerin farklı hücre sıcaklıklarında elde edilen DFAFC performans sonuçları.....	160
Çizelge 4.18. Pd siyahı katalizörlerin farklı molaritede formik asit kullanıldığında elde edilen DFAFC performans sonuçları	162
Çizelge 4.19. Pd siyahı katalizörlerin farklı akış hızlarında formik asit kullanıldığında elde edilen DFAFC performans sonuçları	163
Çizelge 4.20. Pd siyahı katalizörlerin farklı hücre sıcaklıklarında elde edilen DFAFC performans sonuçları.....	164
Çizelge 4.21. Pt ve Pd katalizörlerinin DFAFC üzerine etkisinin zamanla değişimi ...	166
Çizelge 4.22. PtRu siyahı katalizörün farklı molaritede metanol kullanıldığında elde edilen DMFC performans sonuçları.....	167
Çizelge 4.23. PtRu siyahı katalizörün farklı akış hızlarında metanol kullanıldığında elde edilen DMFC performans sonuçları.....	168
Çizelge 4.24. PtRu siyahı katalizörlerin farklı hücre sıcaklıklarında elde edilen DMFC performans sonuçları	170

1. GİRİŞ

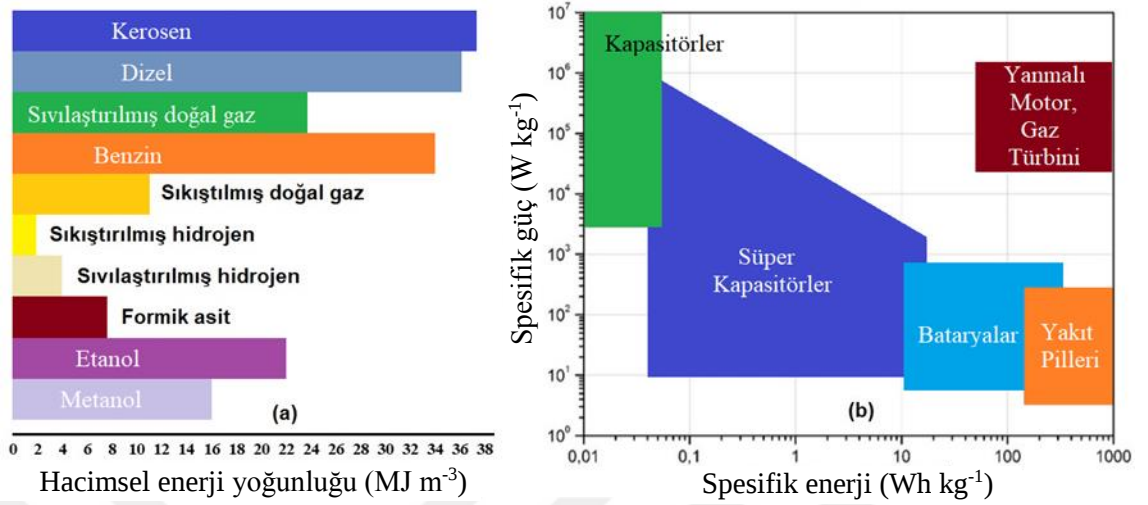
Dünya nüfusu şu an yaklaşık 7,3 milyardır ve 2030 yılına kadar 8,5 milyar, 2100 yılına kadar ise 11,2 milyar olacağı tahmin edilmektedir (Warner and Jones 2017). Nüfus artışıyla enerji tüketimi artmakta ve enerji tüketimi ile ekonomik büyüme arasındaki ilişki iyi ilişkilendirilmelidir. Bol ve sürdürülebilir enerjiyi güvence altına almak, imalat, altyapı genişletme, ulaşım ve artan yaşam standartlarında kritik öneme sahiptir (Ata 2018). Uluslararası enerji kuruluşunun (IEA) 2018 yılında yayınlamış olduğu verilere göre fosil yakıtlar, dünya genelinde elektrik üretimi için ana kaynak olmaya devam etmektedir, ancak bunların payı 2040 yılında yaklaşık %50'nin altına düşecektir. Bu düşüşten kaynaklanan enerji ihtiyacının yenilenebilir enerji ile karşılanması ön görülmektedir (Ehteshami and Chan 2014). Türkiye'nin linyit (ısıl değeri düşük kömür) hariç diğer fosil yakıt rezervleri çok sınırlıdır ve dışarıya bağımlılığı azaltmak için yenilenebilir enerji kaynaklarını geliştirmek ve fosil kaynaklardan enerji üretimini en aza indirmek zorundadır (Korkmaz *et al.* 2008). Uluslararası enerji kuruluşunun yayınladığı dünya genelinde enerji tüketiminde kullanılan enerji kaynaklarının yüzdelik kısımları Şekil 1.1'de verilmiştir (Anonymous 2019).



Şekil 1.1. Dünya genelinde enerji tüketimi için kullanılan enerji kaynakları (Anonymous 2019)

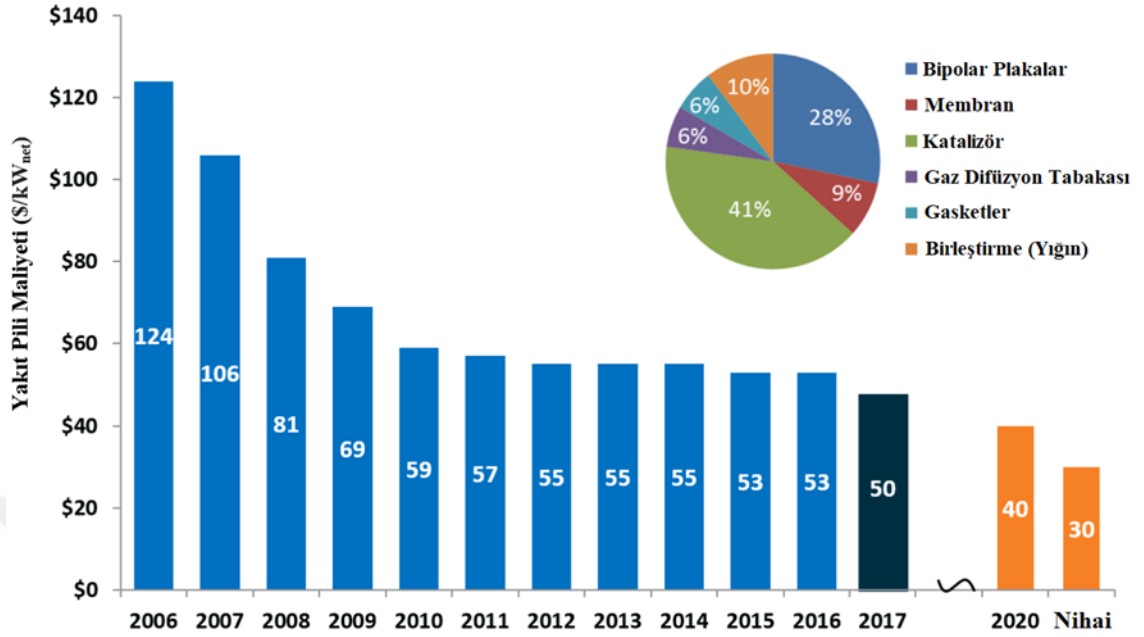
Fosil yakıtlar, hidrokarbon ve yüksek oranlarda karbon içeren kömür, petrol ve doğal gaz gibi doğal enerji kaynaklarıdır. Petrol, hidrojen ve karbondan oluşan ve içerisinde az miktarda azot, oksijen ve kükürt bulunduran karmaşık bir bileşimdir. Bir petrol türevi olan doğal gaz, başta metan (CH_4) ve etan (C_2H_6) olmak üzere çeşitli hidrokarbonlardan oluşmaktadır. Benzin, dizel ve kerosen (parafin) gibi yakıtlar ise petrol rafinerilerinde damıtılmış petrolden elde edilen yakıtlardır. Petrol yakıtlarının artan talepleri ile birlikte sera gazı emisyonları, yeni alternatif yakıtların keşfedilmesine yönelik çabaları teşvik etmiştir (Thangavelu *et al.* 2015). Hidrojen ve içerisinde hidrojen barındıran metanol, etanol ve formik asit gibi organik bileşikler alternatif yakıt olarak göz önünde bulundurulmaktadır. Şekil 1.2a'da enerji kaynağı olarak kullanılan bazı yakıtların hacimsel enerji yoğunluklarının karşılaştırılması verilmiştir (Utgikar *et al.* 2011). Hidrojen gazının hacimsel enerji yoğunluğu, hem fosil yakıtlara hem de alternatif yakıtlara kıyasla çok düşük değerdedir.

Dünya genelinde enerji ihtiyacının %81'inden fazlası fosil yakıtların (kömür, petrol ve doğal gaz gibi) tüketilmesiyle karşılanmaktadır (Eppinger and Huang 2017). Bu fosil yakıtların tüketiminde, öncelikle yakıtın kimyasal enerjisini diğer enerji türlerine dönüştüren yanma işlemlerinden (örneğin; içten yanmalı motorlar, gaz türbinleri ve kazanlar) yararlanılmaktadır. Yakıtın kimyasal enerjisinin yaklaşık % 30'unu faydalı enerjiye dönüştürebilen bu işlemler, kirlетici madde (örneğin; azot oksitler, karbon monoksit ve hidrokarbonlar) ve sera gazı emisyonları (örneğin; karbondioksit ve metan) ile sonuçlanmaktadır (Brouwer 2010). Yenilenebilir enerji teknolojileri, sera gazı emisyonlarının azaltılması ve geleneksel enerji kaynaklarının kullanılmasıyla küresel ısınmanın azaltılması için mükemmel bir fırsat sunmaktadır (Panwar *et al.* 2011). Alternatif yenilenebilir enerjide kullanılan, elektrokimyasal enerji depolama ve dönüştürme sistemleri için kapasitörler, süper kapasitörler, bataryalar ve yakıt pilleri kullanılmaktadır. Geleneksel ve alternatif enerji dönüşüm sistemleri için Ragone eğrisi Şekil 1.2b.'de verilmiştir (Winter and Brodd 2004). Yakıt pillerinin sahip olduğu spesifik enerji değerleri geleneksel yanmalı motor ve gaz türbinleri kadar yüksek olmakla beraber diğer alternatif enerji dönüşüm sistemlerinden daha yüksektir.



Şekil 1.2. (a) Enerji kaynağı olarak kullanılan yakıtların enerji yoğunlukları (Utgikar *et al.* 2011), (b) enerji depolama ve dönüştürme sistemleri (Winter and Brodd 2004)

Yakıt pilleri, bir ısıl işleme başvurmadan yanma reaksiyonu kullanan ve böylece kimyasal enerjinin elektrik enerjisine doğrudan dönüştürülmesini sağlayan cihazlardır (Capodaglio *et al.* 2013). Yakıt pilleri, verimli, çevre dostu, güvenilir, sessiz, uzun ömürlü, kolay monte edilen ve taşınan, konut ve ulaşım kullanımları için mükemmel olduğu kadar taşınabilir elektronik uygulamalarda da ümit vadetmektedir (Al-Akraa *et al.* 2015). Amerika Birleşik Devleti Enerji Bakanlığı (DOE) tarafından yayınlanan 2006 yılından 2020 yılına kadar belirlenen yakıt pili sisteminin ve bileşenlerinin yıllara göre maliyet dağılımı Şekil 1.3'te verilmiştir (Papageorgopoulos 2019). Yakıt pili sistemi için belirlenen bu maliyet dağılımında en çok masraf yakıt pilinde kullanılan katalizörden meydana gelmektedir. Yakıt pilleri kısaca, bir yakıtın (hidrojen veya hidrojen zengini organik bir bileşik) ve bir oksitleyicinin (hava ya da oksijen) katalizör yardımıyla meydana getirdiği elektrokimyasal reaksiyon enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren ve sürekli olarak yakıt ile beslendiğinde elektrik üretimini sağlayan sistemlerdir. Yakıt pillerinde doğrudan hidrojen kullanımı durumunda verim çok yüksek olmakta fakat hidrojen gazının hacimsel enerji yoğunluğunun çok düşük olması hidrojenin doğrudan kullanımını zorlaştırmakta ve bundan dolayı yakıt olarak doğrudan kullanımı ve depolanması mümkün olan sıvı yakıtlar üzerine (metanol, etanol, formik asit vs.) çalışmalar ön plana çıkmıştır.



Şekil 1.3. Yakıt pili sisteminin ve bileşenlerinin maliyet dağılımı (Papageorgopoulos 2019)

Birçok yakıt pili türü vardır. Doğrudan hidrojen beslemesine izin veren proton değişim membranlı yakıt pilleri (PEMFC), en yaygın kullanılan yakıt hücresi türüdür. Hidrojenin depolanma ve taşıma zorluğu PEMFC'nin kullanım alanlarını sınırlamaktadır (Lemmon 2015). Gelişen teknolojilerle, taşınabilir güç kaynakları elektronik cihazlar için önem kazanmaktadır. Bu durum depolanması ve taşınımı kolay yakıtlar için geliştirilen yakıt pillerini ön plana çıkarmıştır. Yakıt kaynağı olarak metanolün kullanıldığı doğrudan metanol yakıt pilleri (DMFC), düşük kirletici emisyon, düşük maliyet ve yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahiptir. Metanolün bu avantajlarından dolayı yakıt pillerinde sıklıkla kullanılmasına rağmen, formik asitin, yanıcı ve toksik olmaması metanole alternatif bir yakıt olarak önerilmiştir (Liu *et al.* 2012; Yovanovich *et al.* 2015). Yakıt kaynağı olarak formik asitin kullanıldığı doğrudan formik asit yakıt pili (DFAFC), literatüre bakıldığında DMFC'den daha az çalışılmış olmasına rağmen, taşınabilir cihazlar için yeterli güç sağladığından dolayı ilgi çekmektedir (Bong *et al.* 2010; Cai *et al.* 2012).

Elektrokimyasal reaksiyonlar, yakıt pili bileşenleri arasında en yüksek maliyete sahip olan katalizörlerin arayüzünde meydana gelmekte ve katalizörlerin aktivitesi ile

doğrudan orantılıdır. Katalizörde kullanılan metaller ve destek malzemesinin yapısı, gerçekleşen reaksiyonları (sıvı yakıtların oksidasyonu) doğrudan etkilemektedir ve bu durum sıvı beslemeli yakıt pili performansı için en önemli etmenlerden biridir. Bu çalışmada, katalizörün aktivitesini artırma stratejileri destek malzemelerin seçimi ve kullanılan katalitik metaller olarak iki açıdan sınıflandırılmıştır. Bundan dolayı, hem aynı destek malzeme üzerine farklı metaller eklenerek hemde farklı destek malzemeler üzerine aynı metaller eklenerek oluşturulan katalizörlerin, metanol ve formik asit oksidasyonuna karşı katalitik aktivitelerine bakılmıştır.

Platin (Pt), paladyum (Pd) ve rutenyum (Ru) gibi platin grubu metaller (PGM) sıvı yakıtların oksidasyonu için katalizörlerde kullanılan en aktif metallerdir (Chen *et al.* 2009; Lai *et al.* 2015). Platin grubu metallerin tek başına kullanımının yanı sıra, bu metallerin bir araya getirilerek oluşturulan bimetaliklerin sinerjik etkiyle metanol oksidasyonu (Choi *et al.* 2006; Yen *et al.* 2007) ve formik asit oksidasyonu (Feng *et al.* 2011; Saravanan *et al.* 2013) için katalitik aktiviteyi artırdığı ifade edilmektedir (Singh and Xu 2013; Chen *et al.* 2015; Hasheminejad *et al.* 2017; Tan *et al.* 2017). Bu çalışmada platin grubu metallerin haricinde, kalay (Sn) kullanılarak oluşturulan bimetalik katalizörlerin hem metanol hem de formik asit oksidasyonuna karşı etkisine bakılmıştır.

Karbon temelli malzemeler (karbon siyahı, mezogözenekli karbon, karbon nanotüp, grafen vs), metanol ve formik asit oksidasyonu için Pt, Pd ve Ru gibi metallerin destek malzemesi olarak katalizörlerde sıklıkla kullanılmaktadır (Morgan *et al.* 2011; Bin Yousaf *et al.* 2016; Ramli and Kamarudin 2018). Son yıllarda, metanol ve formik asit oksidasyonuna karşı elektrokimyasal performansı artırmak için azot (N), bor (B), fosfor (F) veya kükürt (S) atomlarının katkılanmasıyla oluşturulan heteroatom karbon nanotüp (Fan *et al.* 2017), heteroatom mezogözenekli karbon (Ray *et al.* 2016) ve heteroatom grafen (Zhang *et al.* 2016) yapılarını kullanan birçok çalışma yapılmıştır. Son zamanlarda ise iletkenliğinin iyi olması, yüksek yüzey alanı ve iyi mekanik özellikleri ile grafen aerogelinin (GA) katalizör desteği olarak kullanımına odaklanmıştır (Zhao *et al.* 2015; Nawaz *et al.* 2017). GA'nın, bulk elektrotta iyon difüzyonu ve elektron

taşınması için uygun olan makro gözenekli yapılarla üç boyutlu (3D) birbirine bağlı konformasyonu bulunmaktadır (Wu *et al.* 2012). Bu çalışmada, Pt metali için destek malzemesi olarak kullanılan GA, bor ve azot katkılı heteroatom GA ve karbon ile bir araya getirilerek oluşturulan özgün hibrit GA yapılarının hem metanol hemde formik asit oksidasyonu üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu tez için yapılan çalışmalar temel olarak aşağıda sıralanmıştır;

Formik asit ve metanol oksidasyonu, katalizörlerde kullanılan farklı metaller üzerinde farklı oksidasyon mekanizmalarında gerçekleştiği için aynı destek malzeme üzerine farklı metaller sentezlenmiştir;

- Ticari olarak satın alınan karbon (Vulcan XC-72) destek malzemesi üzerine mikrodalga (MWI) yöntemiyle sentezlenen, bimetallik (PtRu, PtPd ve PtSn) katalizörlerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır.
- Sentezlenen bimetallik katalizörlerin, hem karbon üzerine sadece Pt içeren katalizör ile hemde ticari olarak satın alınan platin ve platin-rutenyum siyahı katalizörler ile elektrokimyasal kıyaslanması yapılmıştır.

Formik asit ve metanol oksidasyonu üzerine etkileri incelenmek üzere sentezlenen özgün destek malzemeler aşağıda verilmiştir;

- Karbon allotropu olan 3D yapısı ile grafen aerogellerin sentezi.
- Ticari karbon ve sentezlenen grafen aerogel yapıları bir araya getirilerek elde edilen hibrit malzemelerin sentezi.
- Bor ve azot atomlarının, grafen aerogel yapıları içerisine yüklenmesi ile elde edilen heteroatom grafen aerogellerin sentezi.
- Ticari karbon ve sentezlenen heteroatom grafen aerogellerin bir araya getirilmesi ile elde edilen hibrit malzemelerin sentezi.

GA ve heteroatom GA yapıları, grafit tozu kullanılarak Hummers metoduyla sentezlenen grafen oksit yapısı yardımıyla hidrotermal yöntem ve dondurarak kurutma işlemi ile sentezlenmiştir. Hibrit yapılar ise GA, heteroatom GA ve ticari olarak satın alınan karbon siyahının fiziksel olarak bir araya getirilmesi ile elde edilmiştir. Sentezlenen bu özgün destek malzemeler üzerine mikrodalga yöntemiyle platin metalinin indirgenmesi sağlanarak elde edilen bu katalizörler sayesinde sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılacak olan formik asit ve metanolün oksidasyon aktivitelerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir.

Formik asit ve metanol oksidasyonuna karşı aktivitelerine bakılan hem destekli bimetalik katalizörlerin hem de farklı destek malzemeler üzerine sentezlenen Pt nanopartiküller ile elde edilen katalizörlerin, DFAFC ve DMFC gibi sıvı beslemeli yakıt pillerinin pil performansının artması ile yakıt pili uygulamalarında kullanılabileceği ön görülmektedir. Bu katalizörlerin, elektrokimyasal olarak formik asit ve metanolün oksidasyon mekanizmalarının incelenmesine ek olarak Pt siyahı, PtRu siyahı ve Pd siyahı ticari katalizörlerin hem formik asit hemde metanol üzerine pil performans ölçüleri modifiye edilen sıvı beslemeli yakıt pili test istasyonunda alınarak değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada, sıvı yakıt kaynağı olarak kullanılan formik asit ve metanolün oksidasyonu için katalitik aktivitesi ve kararlılığı yüksek özgün destekli katalizörler geliştirerek, yenilenebilir enerji teknolojisinde alternatif enerji dönüşüm sistemlerinde yer alan doğrudan formik asit ve doğrudan metanol sıvı beslemeli yakıt pillerinin performansını artırmaya odaklanılmıştır.

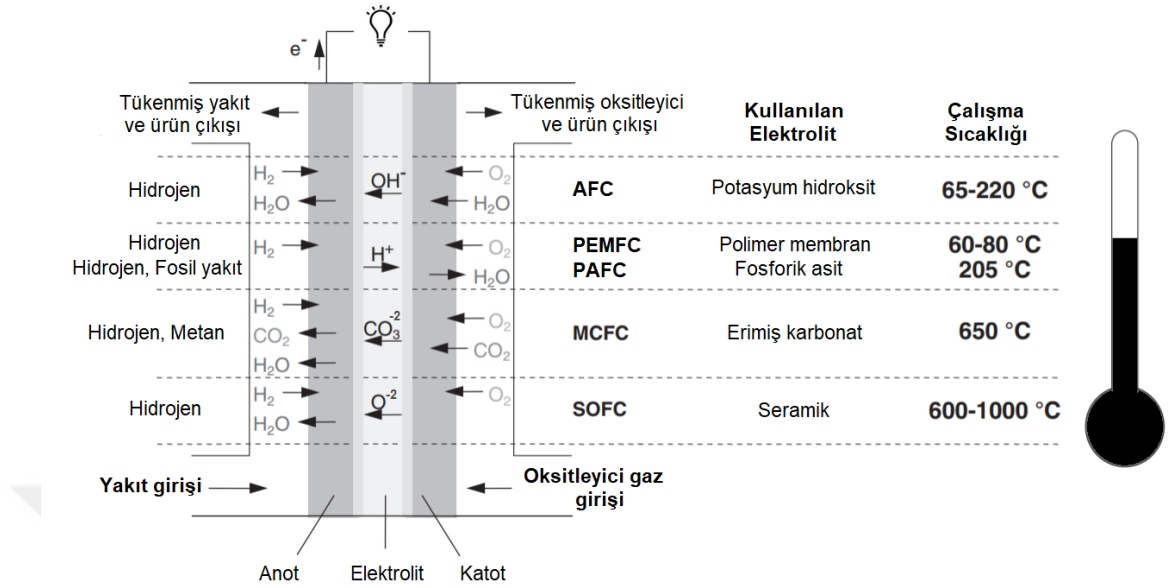
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Yakıt Pilleri

Yakıtlardan elektrik enerjisi üretme işlemi birkaç enerji dönüşüm adımını içermektedir. Örnek olarak, yakıtın yanması, yakıtın kimyasal enerjisini ısıya dönüştürür. Bu ısı daha sonra suyu kaynatmak ve buhar üretmek için kullanılır. Elde edilen buhar, termal enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren bir işlemde bir türbini çalıştırmak için kullanılır. Son olarak, elde edilen bu mekanik enerjiden elektrik enerjisi elde etmek için jeneratör kullanılır. Elektrik enerjisi elde etmek için gerçekleştirilen bu adımlar sonucunda verim düşmektedir. Yakıt pilleri ise, yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine (doğru akım-DC) dönüştüren bir elektrokimyasal enerji dönüştürücüsüdür.

Yakıt pilleri, bazı yönleri ile bataryalara benzemektedir. Her ikisi de, bir elektrolit ile anot ve katot elektrotlara sahiptir ve elektrokimyasal reaksiyonlarla DC elektrik enerjisi üretir. Bataryaların aksine bir yakıt pili sürekli beslenen bir yakıt ve oksitleyici gaz kaynağı gerektirmektedir. Her ne kadar yakıt pilleri çeşitli tasarımlara sahip olsalar da hepsinin temel prensibi aynıdır ve kullanılan elektrolitin kimyasal özelliği ana farktır (Şekil 2.1) (Barbir 2013). Üzerinde çalışılan başlıca yakıt pili çeşitleri aşağıda verilmiştir:

- Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell-PEMFC)
- Fosforik Asit Yakıt Pili (Phosphoric Acid Fuel Cell -PAFC)
- Katı Oksit Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC)
- Alkali Yakıt Pili (Alkaline Fuel Cell - AFC)
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC)



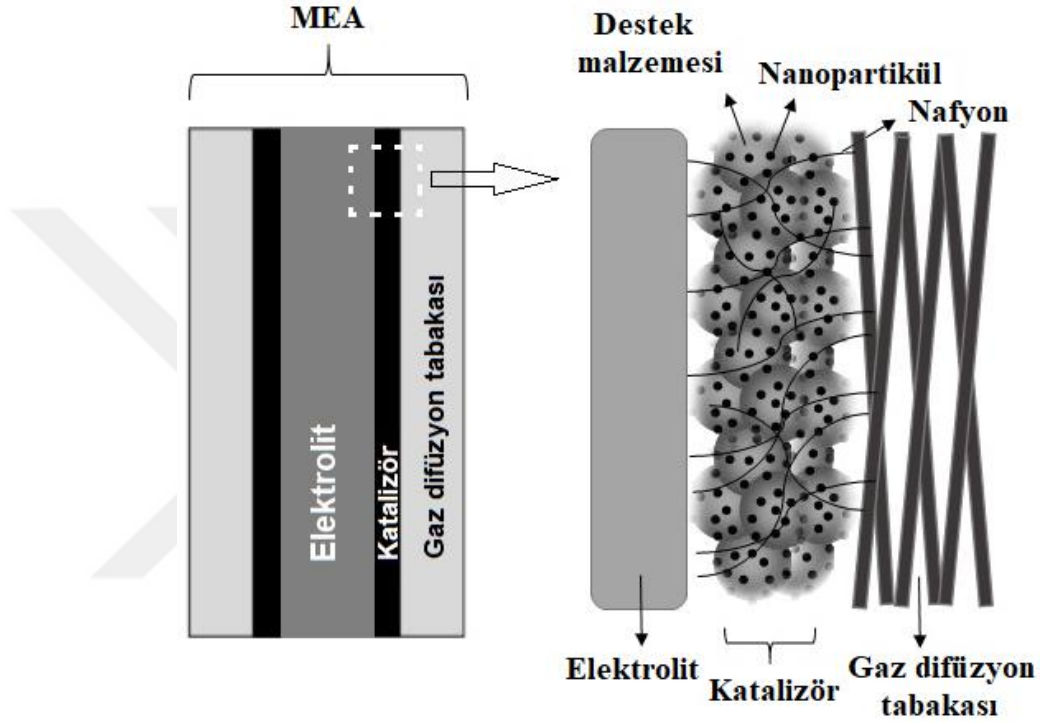
Şekil 2.1. Yakıt pili çeşitleri (Barbir 2013)

Bazen doğrudan metanol yakıt pili (DMFC), başka bir yakıt pili türü olarak kategorize edilmektedir (Mekhilef *et al.* 2012) ancak PEM yakıt pillerinden tek farkı yakıt olarak hidrojen yerine metanol kullanan bir polimer membran yakıt pili olmasıdır. Aynı durum formik asit ve etanol gibi sıvı yakıtlar kullanılan sıvı beslemeli yakıt pilleri için de geçerlidir. Bundan dolayı Şekil 2.1 de gösterilen yakıt pili çeşitleri içerisine dahil edilmemiştir.

2.1.1. Yakıt pili bileşenleri

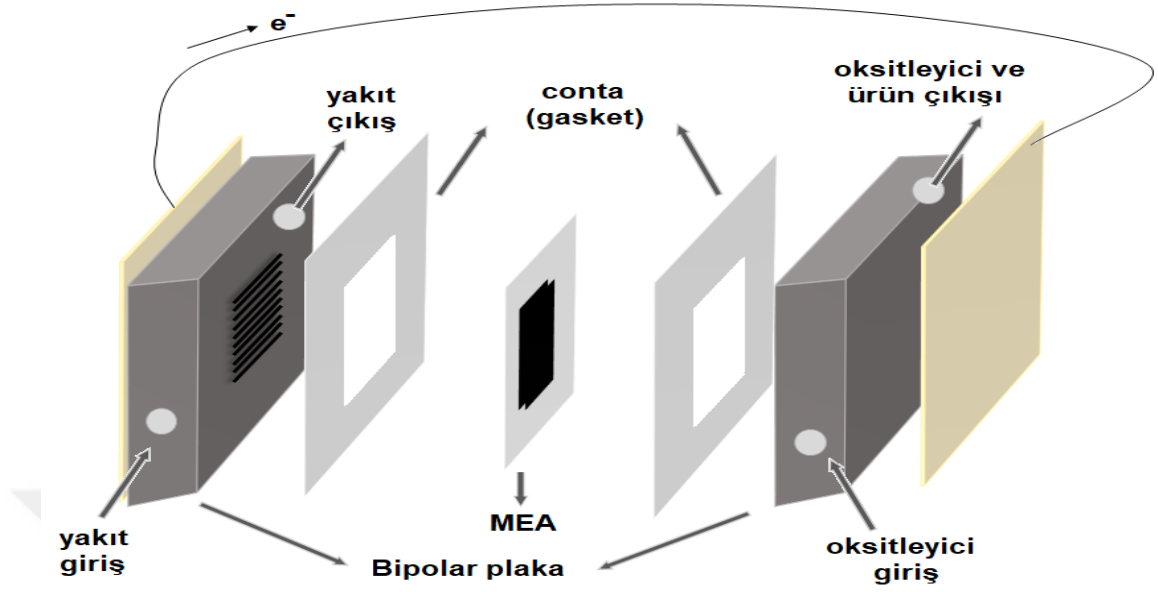
Yakıt pilinin en temel bileşeni, yakıt pillerinin kalbi olarak adlandırılan MEA (membrane electrode assembly) yani membran elektrot birleşimidir (Litster and McLean 2004). MEA, her iki tarafta anot ve katot elektrotlarıyla temas eden bir elektrolit membrandan oluşmaktadır (Şekil 2.2). Polimer elektrolit membran (PEM), başka bir adıyla proton değişim membran sadece pozitif yüklü iyonları iletir ve elektronların geçişini engellemektedir. Yakıt pillerindeki anot ve katot elektrotlar genellikle destekli bir katalizör ve bir de gaz difüzyon tabakalarından meydana gelmektedir. Katalizör ile akım toplayıcı plakalar arasında elektrik iletimini sağlamaya yarayan gaz difüzyon tabakası (GDL), katalizör tabakası ve yakıt akış kanalı arasına

yerleştirilmiştir. Buna ilaveten, GDL katalizör tabakası için fiziksel bir destek olup, girenlerin ve ürünlerin taşınmasını kolaylaştırmaktadır. GDL'ler, bu işlevleri yerine getirebilen gözenekli, ince ve iletken yapılardır ve genellikle karbon kumaş ya da karbon kağıt kullanılmaktadır (Chu *et al.* 2003).



Şekil 2.2. Membran elektrot birleşimi

Anot ve katot elektrotlarda kullanılan katalizör tabakası, elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği elektrodun bir parçasıdır. Katalizör tabakası, doğrudan polimer membran üzerine veya gaz difüzyon tabakasına uygulanabilmektedir. Gaz difüzyon tabakasına uygulandığı zaman oluşan bu yapı gaz difüzyon elektrotu (GDE) olarak adlandırılabilir. Elektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılan bu katalizörler, yakıt pili uygulamaları için genellikle destek malzemesi üzerine yüklenen nanoparçacıklar ile sağlanmaktadır. Yakıt pillerinin diğer bileşenleri bipolar plaka ve conta (gasket) olarak adlandırılmaktadır. Tek bir yakıt pilinin bileşenleri Şekil 2.3’de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Tekli bir yakıt pilinin yapısal bileşenleri

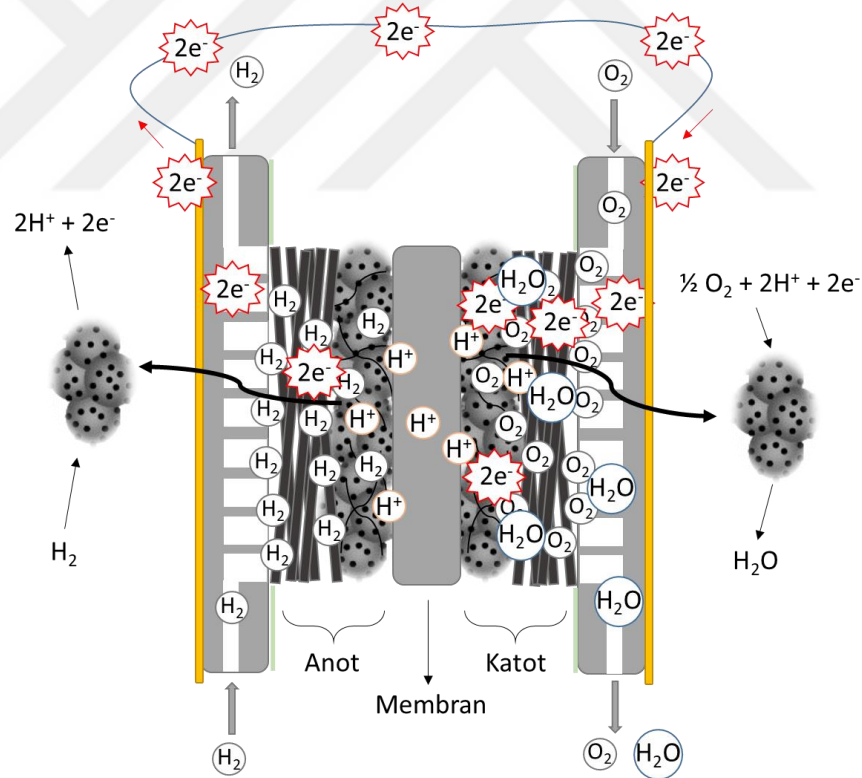
Elektronların akım toplayıcılara iletilmesinde görev alan bipolar plakalar, iyi bir elektriksel iletkenliğe ve yüksek sıcaklıklara dayanabilen grafit malzemeden veya metallerden üretilmektedir (Hermann *et al.* 2005). Çeşitli akış kanallarıyla dizayn edilebilen (Peng *et al.* 2011) bu plakalar yakıtın ve oksitleyici gazın içeri girişini ve reaksiyon sonucu oluşan suyun ve ürünün dışarı çıkışını sağlamaktadır (Hoogers 2002). Yakıtın ve oksitleyicinin (oksijen ya da hava) dış ortam ile bağlantısını keserek doğrudan GDL'ye erişmesine yardımcı olan conta (gasket), membran ile bipolar plaka arasındaki etkileşimi de engellemektedir.

2.2. PEM Yakıt Pilleri

Polimer elektrolit membran yakıt pili olarak da adlandırılan proton değişim membranlı yakıt pilleri (PEMFC), ilk olarak 1960'larda NASA tarafından kullanılan ilk insanlı uzay araçları için ABD'deki General Electric şirketi tarafından geliştirilmiştir (Larminie and Dicks 2003). PEMFC'ler, yüksek güç yoğunluğu, düşük emisyon, düşük çalışma sıcaklığı ve düşük gürültü gibi enerji dönüşümündeki yüksek verimliliklerinden dolayı içten yanmalı motorlara umut verici alternatifler olarak kabul edilmektedir (Lee *et al.* 2004). PEMFC'ler, elektrolit sızıntısının ortadan kaldırılması, hücre bileşenlerinin daha

düşük korozyonu, yığın tasarımının basitleştirilmesi ve arttırılmış sağlamlık gibi başka avantajlara da sahiptir. Bu umut verici özellikler sayesinde, bu alternatif enerji dönüşüm sistemlerinin daha da iyileştirilmesi için çalışmalar artmıştır.

Şekil 2.4, bir PEM yakıt pilinin çalışma prensibini göstermektedir. Tek bir PEM yakıt pili, anot ve katot olarak adlandırılan iki elektrot arasına sıkıştırılmış proton iletken bir zardan oluşmaktadır. Yakıt kaynağı olarak kullanılan hidrojen (H_2), bir katalizör yardımıyla negatif yüklü elektronların pozitif yüklü iyonlardan (protonlar) ayrılmasının hızlandırıldığı oksidasyon reaksiyonunun gerçekleştiği anot elektrodun bulunduğu tarafa beslenir. Bu durum PEMFC'de hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 2.4. PEM yakıt pilinin çalışma prensibi

Oksitleyici gaz olarak kullanılan oksijen ya da hava, katot elektrodun bulunduğu tarafa gönderilerek katalizör yüzeyinde oksijen indirgenme reaksiyonunun (ORR) tamamlanmasını sağlamakta ve reaksiyon sonucu ürün olarak su çıkmaktadır. Anot elektrotta elde edilen protonlar, sadece H^+ iyonlarının geçişine izin veren proton iletken membran ve yine anot elektrotta elde edilen elektronlar ise bipolar plakalar ve elektron toplayıcılar yardımı ile anottan katoda taşınmaktadır.

2.2.1. Hidrojen oksidasyon reaksiyonu

Tipik bir PEM yakıt pilinde, anot tarafına beslenen hidrojen, anot katalizör tabakasında hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) olarak adlandırılan bir reaksiyon sonucu elektrokimyasal olarak oksitlenerek protonlara ve elektronlara ayrılır. Meydana gelen bu reaksiyon aşağıda verilmiştir;

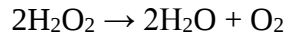
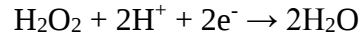
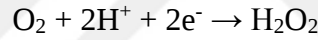


Membranın elektriksel olarak yalıtkan ve elektron akışına karşı dirençli olması elektronların geçişine müsaade etmemekte ve böylece protonlar membrandan katoda doğru ilerlerken, elektronlar dış bir devrede katoda ilerlemeye zorlanır. PEM yakıt pili sistemlerinde kullanılan elektrolit membran, genel olarak perflorlanmış bir sülfonik asidik polimer olan Nafion'dur. Negatif yüklü SO_3^- grupları, HOR tarafından üretilen pozitif yüklü protonlarla güçlü bir şekilde etkileşime girmektedir. Yakıt pili çalışması sırasında kullanılan hidrojen ve oksijen nemli olarak gönderilmekte ve bu sayede membran hidratlandığında, protonlar ve SO_3 grupları arasındaki çekim kuvveti zayıflar ve protonların membrandan düşük konsantrasyonlu bölgeye doğru dağılmalarına izin verir. Elektrolit zarın elektron akışına karşı dirençli olması, elektronların dış devre gücünden bağlı yükün içinden akmasına neden olan önemli bir gerekliliktir.

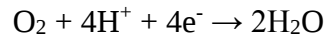
2.2.2. Oksijen indirgenme reaksiyonu

Oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR), farklı reaksiyon ara maddeleriyle bir takım temel adımları içeren çok elektronlu bir reaksiyondur. Asidik ortamda oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi iki ana basamaktan oluşmaktadır (Arico *et al.* 2001; Scott and Xing 2012; Khotseng 2018; Gunji and Matsumoto 2019):

- (a) Hidrojen peroksit (H_2O_2) üretmek için iki elektron ve iki hidrojen iyonunun katalizör yüzeyinde reaksiyonu, daha sonra üretilen H_2O_2 'den H_2O üretimi. Bu durum doğrudan olmayan (indirekt) indirgenme reaksiyonu olarak bilinmektedir. Elde edilen H_2O_2 den H_2O ve O_2 eldesi ise kimyasal dekompozisyon olarak tanımlanmaktadır (Khotseng 2018). Meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



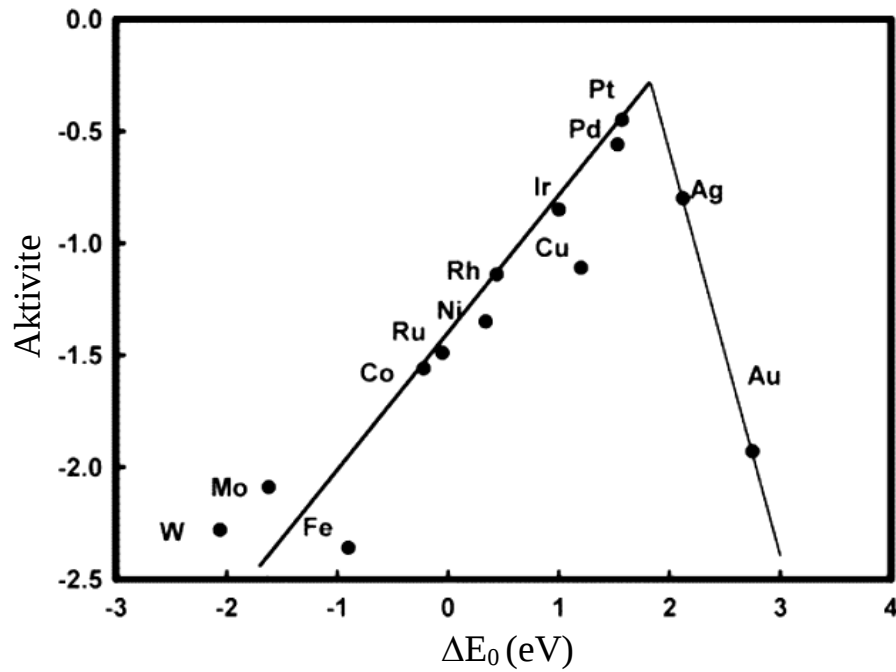
- (b) Oksijen moleküllerinin doğrudan dört elektron ve dört hidrojen iyonları ile H_2O üretimi. Meydana gelen reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Yukarda bahsedilen ve toplamda dört elektron transfer işlemine sahip iki yol arasında, doğrudan dört elektron indirgeme yolu, yakıt pili uygulamalarında iki nedenden dolayı tercih edilmektedir. İlk olarak, hidrojen peroksit, katalizörü ve yakıt pilinde hidrojen geçişlerini sağlayan membranı deforme edebilir (Gunji and Matsumoto 2019). İkincisi, doğrudan dört elektron yolu, daha fazla enerji kapasitesi sağlayan peroksit yoluna

kıyasla daha yüksek bir akım verimliliğine sahiptir (Scott and Xing 2012; Tiwari *et al.* 2013; Gunji and Matsumoto 2019).

ORR için iyi aktiviteye ve kararlılığa sahip olan platin (Pt) metali yakıt pillerinde aktif bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak bu metalin sınırlı bulunabilirliği ve yüksek maliyeti nedeniyle, yakıt pillerinin ticarileşememesine neden olan parametrelerden biridir. Çeşitli katalizör yapılarının ORR aktivitesini inceleyen çok sayıda çalışma yapılmış ve yapılmaya devam edilmektedir. ORR için bazı metallerin oksijen bağlanma (binding) enerjisine karşı aktiviteleri Şekil 2.5'te volkan (volcano) eğrisinde verilmiştir (Norskov *et al.* 2004).



Şekil 2.5. Bazı metallerin ORR aktivitesini gösteren volkan eğrisi (Norskov *et al.* 2004)

Şekil 2.5'te verilen metaller, platine kıyasla ORR için daha az elektrokimyasal kararlılık ile daha az katalitik aktivite göstermiştir (Antolini 2009). Son yıllarda Pt temelli bimetalik (PtPd, PtNi, PtAu gibi) katalizörler üzerine yapılan çalışmalarda, ORR aktivitesinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir (Nie *et al.* 2015; Park *et al.* 2015; Nguyen and Shim 2018). Sıvı beslemeli yakıt pillerinde de katot tarafında oksitleyici olarak

oksijen ya da hava kullanıldığı için ORR gerçekleşmekte ve PEMFC deki aynı mantığa dayanmaktadır.

2.2.3. Yakıt pili termodinamiği ve polarizasyon eğrisi

Yakıt pilleri, bir yakıtın (hidrojen zengini gaz veya sıvı) ve bir oksitleyicinin (hava ya da oksijen) bir araya gelerek oluşturduğu kimyasal reaksiyon enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. Sürekli bir yakıt ve oksitleyici ile beslendiğinde yakıt pillerinin uzun süre enerji verebilmeleri sağlanmaktadır. Yakıt pilinden elde edilen enerjinin kaynağı meydana gelen kimyasal reaksiyondur. Bir kimyasal reaksiyonda ortaya çıkan enerji, reaksiyona girenlerin ve reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin Gibbs enerjilerinin farkına eşittir. Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) aşağıda yazıldığı gibidir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Gibbs enerjisini, entalpiyi, mutlak sıcaklığı ve entropiyi, sırasıyla G, H, T ve S harfleri temsil etmektedir. Yakıt pillerindeki termodinamik eşitlik potansiyeli aşağıdaki gibidir.

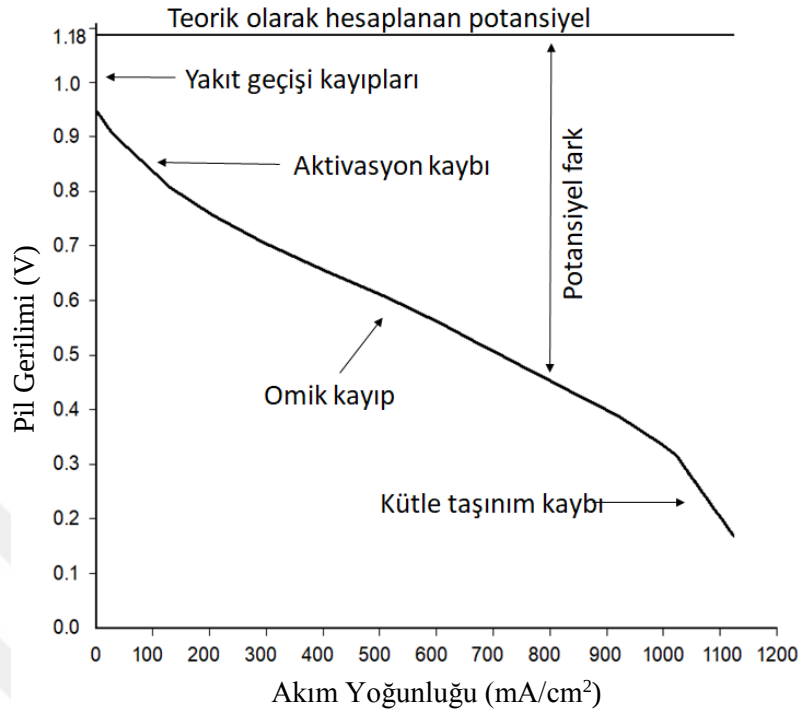
$$\Delta E = - \Delta G / nF \quad (2.2)$$

Pil gerilimini, yakıt pillerinde reaksiyon sonucu oluşan elektronların sayısını ve Faraday sabitini, sırasıyla E, n ve F harfleri temsil etmektedir. Gibbs enerjisi, sıcaklık ve reaksiyon sonucu çıkan ürünün gaz veya sıvı olma durumuna göre değişiklik gösterdiği için süreklilik gösteren bir forma sahip değildir. PEM yakıt pillerinde elde edilen elektron sayısı 2, çalışma sıcaklığı 80 °C ve oluşan suyun sıvı olma durumu göz önünde bulundurulduğunda Gibbs enerjisi için -228,2 kJ/mol değeri kullanılırsa elde edilen pil gerilimin teorik değeri 1,18 V olarak hesaplanmaktadır.

Yakıt olarak hidrojen kullanıldığında, çalışma sıcaklığı 25 °C olduğu zaman Gibbs enerjisinin -236,96 kJ/mol değerinde elde edilen pil gerilimin teorik değeri 1,23 V olarak hesaplanmaktadır. Yakıt olarak hidrojen yerine metanol kullanıldığı zaman 25 °C ve 1 atm basınçta Gibbs enerjisi -697,1 kJ/mol değerinde olur ve bu durumda elde edilen pil geriliminin teorik değeri 1,21 V olarak hesaplanmaktadır. Yakıt olarak hidrojen yerine formik asit kullanıldığı zaman ise Gibbs enerjisi -285,08 kJ/mol değerinde olur ve pil gerilimin teorik değeri 1,48 V olarak hesaplanmaktadır (Uhm *et al.* 2009).

Yakıt pillerinin temelini, anot ve katot olmak üzere iki elektrot ve bir membranın birleşimiyle elde edilen MEA oluşturmaktadır. MEA, yakıtı kullanarak kimyasal enerjiyi bir çift yükseltgenme / indirgeme reaksiyonu sonucu elektrik enerjisine çeviren bir sistemdir. Elde edilen bu MEA'nın yerinde (in-situ) ölçümleri tekli bir yakıt pilinden alınarak pil performans ölçümleri değerlendirilmektedir. In-situ çalışmalarından elde edilen polarizasyon eğrileri, farklı katalizörlerin etkilerini ve bunların yakıt pili performansı üzerindeki bozulmalarını araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polarizasyon eğrisi yakıt pili testlerinde standart bir tekniktir ve pil potansiyelinin akım yoğunluğuna göre grafik edilmesiyle elde edilmektedir. Tipik bir PEM yakıt pili polarizasyon eğrisi Şekil 2.6'da gösterilmiştir. Sıvı beslemeli yakıt pilleri için de aynı eğri göz önünde bulundurulabilmektedir ancak tek fark; kullanılan yakıtın türüne bağlı olarak bazı problemlerden dolayı daha düşük akım yoğunluğu değerleri elde edilmektedir. Polarizasyon eğrileri, potansiyeli arttırarak veya azaltarak, hatta rasgele değerleri takip ederek elde edilen akım değerleriyle elde edilebilmektedir. Tipik olarak, belirli aralıklar ile azalan değerler, ardından artan değerler ile gerçekleştirilir ve sonuçların her ölçüm noktası için ortalaması alınır. Polarizasyon eğrileri, yakıt pili performansının değerlendirilmesi ve özel çalışma parametrelerindeki değişikliklerin etkisi için çok yönlü bir performans analiz tekniğidir. Polarizasyon eğrisinden kinetik, omik ve kütle taşınımı kayıplarını ayırt etmek mümkündür.



Şekil 2.6. Tipik bir yakıt pili polarizasyon eğrisi (Barbir 2013)

Aktivasyon polarizasyon bölgesi, mevcut akım yoğunluklarının düşük olduğu bir polarizasyon eğrisinin ilk kısmıdır. Eğrinin bu kısmında, ORR'nin yavaş kinetiği nedeniyle hücre potansiyeli önemli ölçüde düşer. Yüksek akım yoğunluklarında, eğri, grafiğin en büyük kısmı için doğrusal bir düşüş izler. Bu, omik polarizasyon bölgesidir ve voltaj kaybına esas olarak omik dirençler neden olur ve voltaj düşüşü akım ile orantılıdır. Eğrinin bu bölgesini etkileyen omik direnç, hem elektrotlar boyunca elektronların taşınma hem de elektrolit boyunca pozitif iyonların taşınma direncidir. Polarizasyon eğrisinin üçüncü kısmı (yüksek akım yoğunlukları), kütle taşınımı tarafından meydana gelir ve kütle taşıma kaybı bölgesi olarak adlandırılmaktadır. Bu bölgede, reaktif gazların GDL'nin gözenek yapısı ve katalizör tabakası boyunca taşınması ile hücre performansında ciddi bir düşüş meydana gelmektedir.

Yakıt pillerinde kullanılan elektrokatalizör hakkında, polarizasyon eğrisinden doğrudan bilgi almak mümkün olmamaktadır, bundan dolayı oluşan indirgenme – yükseltgenme olayları daha iyi anlamak için bir yakıt pilinin ayrı parçalarını incelemek çoğu zaman gereklidir. Bu nedenle, potansiyostat vasıtasıyla yarı hücreli elektrokimya kullanılarak

dışardan (ex-situ) elektrokimyasal reaksiyonları incelemek yararlı ve birçok defa gereklidir.

2.3. Sıvı Beslemeli Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, bir yakıtın ve bir oksitleyicinin (havanın oksijeni ya da doğrudan oksijen) meydana getirdiği kimyasal reaksiyon enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren ve sürekli olarak yakıt ile beslendiğinde elektrik üretimini sağlayan sistemlerdir. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde, yakıt kaynağı olarak kullanılan saf hidrojenin kolay bir şekilde depolanamamasından dolayı hidrojen zengini sıvı kimyasallar kullanılmaktadır.

2.3.1. Sıvı beslemeli yakıt pili çalışma prensibi

Bu çalışmada, kullanılacak sıvı beslemeli yakıt pillerinin çalışma prensibi, kullanılan elektrolit aynı olduğu için Şekil 2.4’de gösterilen PEM yakıt pilindeki ile aynı mantığa dayanmaktadır. PEM yakıt pillerinden farklı olarak bu yakıt pillerinde, anot tarafında doğrudan hidrojen kullanımı dışında hidrojen zengini sıvı yakıtlar kullanıldığı için kullanılan yakıtın türüne göre farklı yan ürünler oluşmaktadır.

Bu yakıtların yakıt pillerinde yakıt kaynağı olarak kullanıldıklarında oluşan en büyük problem, anot reaksiyonunun doğrudan hidrojen kullanımına göre daha yavaş gerçekleşmesidir. Çünkü hidrojen oksidasyonuna göre sıvı yakıtların oksidasyonu çok daha kompleks bir reaksiyondur ve dolayısıyla yavaş ilerler (Corti and Gonzalez 2014). Bu da yakıt pilinde çok daha düşük bir güç çıktısı ile sonuçlanmaktadır.

2.3.2. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılan yakıt kaynakları

Yakıt pillerinde doğrudan hidrojen kullanımı durumunda verim çok yüksek olmakta fakat hidrojen gazının kütle enerji yoğunluğunun çok yüksek olmasına rağmen hacimsel enerji yoğunluğunun çok düşük olması hidrojenin doğrudan kullanımını

zorlaştırmaktadır. Bundan dolayı yakıt olarak doğrudan kullanımı ve depolanması mümkün olan sıvı beslemeli yakıt pilleri üzerinde çalışmalar ön plana çıkmıştır.

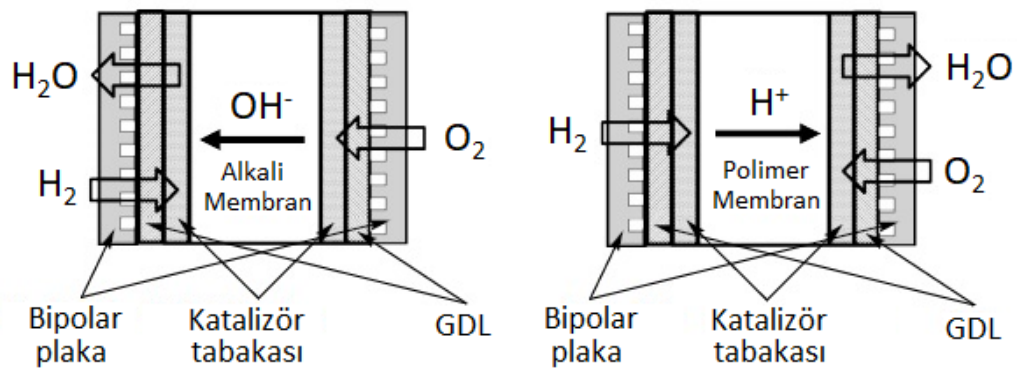
Sıvı beslemeli yakıt pillerinde yakıt kaynağı olarak genellikle metanol, etanol, formik asit, etilen glikol, 2 propanol, gliserol gibi organik bileşiklerin yanı sıra sodyum borhidrür, hidrazin, amonyak gibi inorganik bileşiklerde kullanılmaktadır (Soloveichik 2014). Normal atmosferik koşullarda bu yakıtların sıvı olması, enerji yoğunluğunun yüksek olması ve ayrıca kolay bir şekilde hidrojene ayrışması nedeniyle yakıt pillerinde hidrojen kaynağı olarak kullanılmasını gündeme getirmektedir. Bu çalışmadaki amaç, sıvı beslemeli yakıt pilleri üzerine araştırma yapılarak, kullanılan sıvı yakıtların katalizör üzerinde gerçekleşen oksidasyon mekanizmasının iyileştirilerek, bu yakıt pillerinin ticarileşememesinin en önemli nedeninden olan düşük enerji veriminin artırılmasıdır. Çizelge 2.1’de sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılan yakıtlar ve kullanılan elektrolitler verilmiştir (Soloveichik 2014).

Bazı yakıt pillerinde kullanılan yakıt aynı olmasına karşın farklı membranlar kullanılabilmektedir. Polimer membran, H^+ iyonlarının geçmesine müsaade eden bir yapıya sahip iken alkali membran, OH^- iyonlarının geçmesine olanak sağlayan içerisinde potasyum hidroksit barındıran bir yapıya sahiptir. Şekil 2.7’de yakıt pillerinde kullanılan alkali ve polimer membranların çalışma prensibi şematik olarak gösterilmiştir (Soloveichik 2014).

Kullanılan elektrolit ve yakıt türüne göre bu yakıt pilleri doğrudan alkol yakıt pilleri, alkali doğrudan alkol yakıt pilleri olarak isimlendirilebilmektedir (Corti and Gonzalez 2014). Doğrudan alkol yakıt pillerinde, yakıt olarak alkol ve elektrolit olarak polimer membran kullanılmakta iken alkali doğrudan alkol yakıt pillerinde yakıt olarak yine alkol kullanılmakta ancak membran olarak alkali membran kullanılmaktadır.

Çizelge 2.1. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılan yakıt kaynakları (Soloveichik 2014)

Yakıt	Formül	Türü	Kullanılan Elektrolit
Hidrojen (gaz)	H ₂		Polimer Membran
Metanol	CH ₃ OH	Alkol	Polimer Membran
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH		Polimer Membran
			Alkali Membran
Etilen Glikol	(CH ₂ OH) ₂		Polimer Membran
			Alkali Membran
Gliserol	C ₃ H ₈ O ₃		Polimer Membran
2 Propanol	C ₃ H ₇ OH		Polimer Membran
			Alkali Membran
Formik asit	HCOOH	Asit	Polimer Membran
Amonyak	NH ₃	Baz	Alkali Membran
Amonyak Boran	NH ₃ BH ₃		Alkali Membran
Hidrazin	N ₂ H ₄		Alkali Membran
Sodyum Borhidrür	NaBH ₄		Alkali Membran



Şekil 2.7. Alkali ve polimer membranlı yakıt pillerinin çalışma prensibi (Soloveichik 2014)

Bu çalışmada sıvı beslemeli yakıt pilleri için yakıt kaynağı olarak metanol ve formik asit ve elektrolit olarak polimer membran kullanılacaktır. Sıvı yakıtların anot elektrot üzerinde meydana geldiği oksidasyon mekanizmalarının iyileştirilmesi yakıt pili performansını doğrudan etkilemektedir. Bundan dolayı bu yakıtların oksidasyon mekanizmalarının iyi anlaşılması gerekmektedir. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde yakıt kaynağı olarak kullanılan metanol, etanol, formik asit, etilen glikol, propanol ve gliserol gibi organik bileşikler hakkındaki genel bilgiler aşağıda verilmiştir;

a) Formik asit

Sıvı beslemeli yakıt pillerinde formik asit oksidasyonu, formik asidin diğer yakıtlara kıyasla daha basit bir molekül yapısına ve teorik olarak daha yüksek elektromotor kuvvetine sahip olmasından dolayı, diğer sıvı yakıtlardan daha hızlı gerçekleşmektedir (Chen *et al.* 2006). Formik asit yakıt pilleri üzerine yapılan çalışmalarda en çok kullanılan Pt ve Pd temelli katalizörlerdir. Pd yüzeyinde formik asit oksidasyonu metanol ve etanol oksidasyonuna kıyasla istisna bir durum göstermektedir. Formik asit oksidasyonunda, Pd bazlı katalizörlerin Pt bazlı katalizörlere kıyasla daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin de, Pd bazlı katalizörlerde formik asit oksidasyonun dehidrasyonu üzerinden gerçekleştiği, bundan dolayı da CO'dan daha az zehirlendiği söylenmektedir (Uhm *et al.* 2009). Anot ve katot elektrotlar üzerinde gerçekleşen toplam reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir;

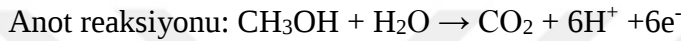
Anot reaksiyonu: $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Katot reaksiyonu: $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

b) Metanol

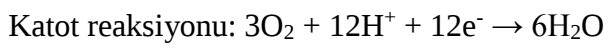
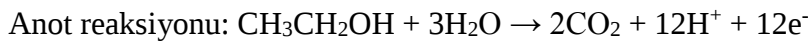
Doğrudan metanol yakıt pilleri, doğrudan hidrojen kullanılan yakıt pili ile kıyaslandığında metanolün oksidasyonunun yavaş olmasının yanı sıra diğer büyük problem ise yakıt geçişidir. Doğrudan metanol yakıt pillerinde, PEM yakıt pillerindeki ile aynı elektrolit kullanılmakta ve su ile çok kolay karışabilen metanol, metanolü

kolaylıkla emebilen bu elektrolit sebebiyle yakıt pilinin anot tarafından katot tarafına yakıt geçişi olmaktadır (Schmidt *et al.* 1999). Bu durum açık devre voltajını düşürmekte ve yakıt pili performansını olumsuz etkilemektedir. Anotta metanol oksidasyonu tek aşamada gerçekleşmemekte ve bir dizi reaksiyonlar sonucu metanol pozitif yüklü hidrojen iyonlarına ve elektronlara ayrışmaktadır. Metanolün doğrudan ayrışmaması ara reaksiyonların enerjiye ihtiyaç duyması doğrudan metanol yakıt pilindeki verim düşüklüğünün en önemli nedenlerindendir. Anot ve katot elektrotlar üzerinde gerçekleşen toplam reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir;



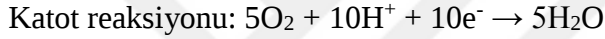
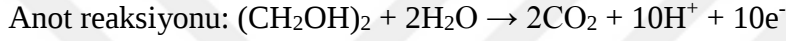
c) Etanol

Sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılan yakıtlardan bir tanesi de kısa zincir yapılı etanoldür. Etanol, bitkisel ve kolay elde edilebilen bir fermantasyon ürünü olmasının yanı sıra, toksik olmaması ve metanol ve hidrojen'e nazaran yüksek enerji yoğunluğu (316,83 kcal/mol) sebebiyle de iyi bir aday yakıttır (Vielstich 1970). Etanol'ü daha efektif bir yakıtı dönüştürebilmek için, birçok araştırma grubu etanolün tutunma ve elektrooksidasyon sırasında ortaya çıkan yan ürünlerini incelemişlerdir (Rizo *et al.* 2017; Yang *et al.* 2017). Etanol'ün, metanol ve hidrojen'e göre daha komplike olan kimyasal yapısından ötürü, elektrokimyasal olarak parçalanması daha farklı yollar izlemekte ve mekanizma tayini daha da zorlaşmaktadır (Zhou *et al.* 2003). Yakıt pilinin anot tarafında etanol ve katot tarafında oksijen kullanıldığı zaman gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (Kamarudin *et al.* 2013);



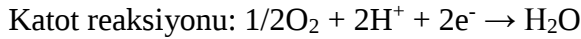
d) Etilen glikol

Etilen glikol, herhangi bir kimyasal dönüştürücüye ihtiyaç duyulmadan doğrudan yakıt pillerinde yakıt olarak kullanıldığında oksidasyonu mümkün olan organik bir bileşiktir. Toksik olmaması, kolayca depolanabilmesi ve ucuz olması gibi pek çok avantajı vardır. Bunlara ek olarak güç yoğunluğu metanole göre %20 daha yüksektir (Travitsky *et al.* 2009). Bu avantajlarından dolayı sıvı beslemeli yakıt pillerinde yakıt kaynağı olarak kullanılmıştır. Etilen glikolün kullanıldığı yakıt pillerinde gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları aşağıda verilmiştir;



e) Propanol

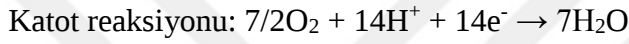
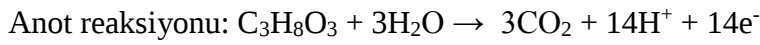
Alkollerde OH^- grubunun bağlı olduğu karbon (C) atomunda bir tane hidrojen (H) atomu bağlanmış ise bu tür alkollere ikincil alkol denir. Propanol en küçük ikincil alkoldür ve özellikle moleküler yapısından dolayı elektrokimyasal oksidasyonu bazı çalışmalarda onu büyük bir ilgi kaynağı haline getirmiştir (Rodrigues and Nart 2006). Yakıt pilinin anot tarafında propanol ve katot tarafında oksijen kullanıldığı zaman gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir;



f) Gliserol

Son yıllarda metanol, etanol ve formik asit yakıt pillerinin üzerine ilginin arttığı görülmektedir. 2000'li yıllardan itibaren metanol ve etanol ile birlikte yakıt pilleri için yakıt kaynağı olarak propanol ve etilen glikol üzerine de çalışmalar yapılmış ve artan bir ilgi gözlenmiştir. Bu organik yakıtların dışında bunlara nazaran daha az da olsa

gliserol de yakıt pilleri için yeni sıvı yakıt kaynağı olarak kullanılmak üzere araştırma konusu olmuştur (Corti and Gonzalez 2014). Yapılan çalışmalarda gliserol anyon değişim membranlı yakıt pillerinde yakıt kaynağı olarak kullanılmıştır (Zhang *et al.* 2012; Qi *et al.* 2013). Gliserolün, biyodizelden yan ürün olarak bol miktarda üretilmesinin yanı sıra yüksek enerji içeren bir kimyasaldır. Gliserol'ün kullanıldığı sıvı beslemeli yakıt pillerinde gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Corti and Gonzalez 2014);



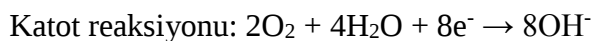
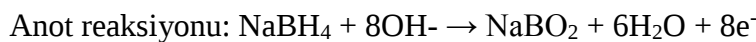
Bu tez çalışmasında, sıvı beslemeli yakıt pillerinde yarı kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği anot elektrotlar için sentezlenen özgün destek malzemeler üzerine farklı katalizörler hazırlanarak bu katalizörlerin bu yakıtlar üzerindeki oksidasyonları çevrimsel voltametri ile araştırılarak sıvı beslemeli yakıt pili performanslarının artırılması ve ticari olarak kullanılabilir hale getirilmesi hedeflenmiştir. PEM yakıt pilleri ve sıvı beslemeli yakıt pilleri üzerine yapılan çalışmalarda katalizör malzemesi olarak platin grubu metaller (PGM) kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda farklılık göstermekle birlikte PEM yakıt pillerinde katalizör miktarı yaklaşık 0,1 mg/cm² iken sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılan katalizör miktarı yaklaşık 2 mg/cm² ile 4 mg/cm² arasındadır. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde hem kullanılan pahalı katalizör miktarı yaklaşık 20 kat artıp, hem de pil performansı PEM yakıt pilleri ile kıyaslandığında çok fazla düşmesine rağmen sıvı beslemeli yakıt pillerini cazibeli hale getiren şey kullanılan yakıtın depolanabilir olmasıdır. Bu tez çalışmasındaki amaç, sıvı beslemeli yakıt pillerindeki bu olumsuzlukları gidererek ya da azaltarak ticarileştirilebilir hale getirmektir.

Yukarıda belirtilen organik bileşiklerin (metanol, etanol, formik asit, etilen glikol, propanol, gliserol) yanı sıra yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılmakta olan sodyum borhidrür, amonyak, amonyak boran ve hidrazin gibi bileşiklerde bulunmaktadır. Bu yakıtlar suda kolay bir şekilde çözünbilmekte ve sıvı beslemeli yakıt pilleri adı altında

sıralanabilmektedir. Bu yakıtların kullanıldığı yakıt pillerinde, OH⁻ iyonlarının geçmesine olanak sağlayan içerisinde potasyum hidroksit barındıran alkali ortam (Jin *et al.* 2009), yakıt pili içerisinde ise geçirgen zar olarak anyon değişim membran (An *et al.* 2010) yani başka bir deyişle alkali membran kullanılmaktadır. Bu yakıt pilleri literatür de alkali yakıt pilleri olarak adlandırılmaktadır. Kullanılan elektrolit aynı olduğu için PEM yakıt pillerinin bir çeşidi olarak adlandırabileceğimiz organik yapıdaki sıvı beslemeli yakıt pillerinde ise asidik ortam, (de Lima *et al.* 2003; Jin *et al.* 2009) yakıt pili uygulamasında ise geçirgen zar olarak kullanılan polimer membran, H⁺ iyonlarının geçmesine müsaade eden bir yapıya sahiptir. Asidik ve alkali ortam ifadeleri katalizörlerin sıvı beslemeli yakıtlar üzerindeki oksidasyonlarını ölçmek için uygulanan çevrimsel voltametri tekniğinde kullanılan elektrolitlerin çeşidini ifade etmektedir. Yakıt pili uygulamalarında ise bunlar anyon değişim membran ve polimer membran (Nafion) olarak ifade edilmektedir. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde yakıt kaynağı olarak kullanılan sodyum borhidrür, amonyak, amonyak boran ve hidrazin hakkında bazı bilgiler aşağıda verilmiştir;

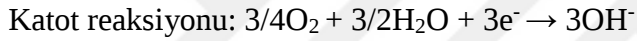
a) Sodyum borhidrür

Sodyum borhidrür ağırlıkça %20 hidrojen depolayabilir, yanıcı/patlayıcı değildir, hidrojen verme reaksiyonu kolaylıkla kontrol edilebilir, açığa çıkan hidrojenin yarısı hidrürden, diğer yarısı ise sudan gelmektedir. Sodyum borhidrür çözeltisinden katalitik olarak elde edilen hidrojen gazı yakıt pilinde kullanılarak enerjiye dönüştürülebilir. Türkiye, dünyadaki en zengin ve kaliteli bor rezervlerine sahip ülkedir (Bocuk and Ture 2014). Bu nedenle yakıt pili teknolojisinde sodyum borhidrürün kullanımı ülkemiz için ayrıca stratejik bir önem taşımaktadır. Yakıt olarak sodyum borhidrürün ve oksitleyici gaz olarak oksijenin kullanıldığı yakıt pilinde gerçekleşen anot ve katot reaksiyonları aşağıda gösterilmiştir (Celik *et al.* 2010);



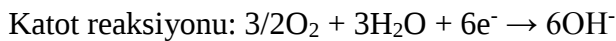
b) Amonyak

Kütlece %17 hidrojen içerdiği için sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılabilecek bir diğer yakıt kaynağıdır. Buna ek olarak amonyağın oksidasyonu sonucu herhangi bir zehirleyici gaz açığa çıkmaz ve depolanması kolay bir kimyasaldır. Ancak yarı kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği katalizörleri zehirlediği, elektrolit olarak kullanılan Nafion membran ile reaksiyona girdiği ve N-H bağlarını kırmak çok zor olduğu için yakıt pilleri için doğrudan kullanımı uygun değildir (Lan and Tao 2014). Yakıt olarak amonyak ve oksitleyici gaz olarak oksijen kullanıldığı zaman yakıt pilinin anot ve katot elektrotlarında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



c) Amonyak boran

İçerisinde kütlece %19,6 hidrojen içeren amonyak boran su içerisinde kolayca çözünabilmektedir. Amonyakta olduğu gibi anot tarafında reaksiyonun gerçekleşmesi için OH^- iyonunu alması gerekmektedir. Oda koşullarında kimyasal olarak kararlı diğer H_2 depolama bileşiklerine göre daha yüksek teorik H_2 içermesi nedeniyle önemli bir hidrojen depolama materyali adaydır (Umegaki *et al.* 2009). Amonyak boran yakıt pilinin anot ve katot elektrotlarında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



d) Hidrazin

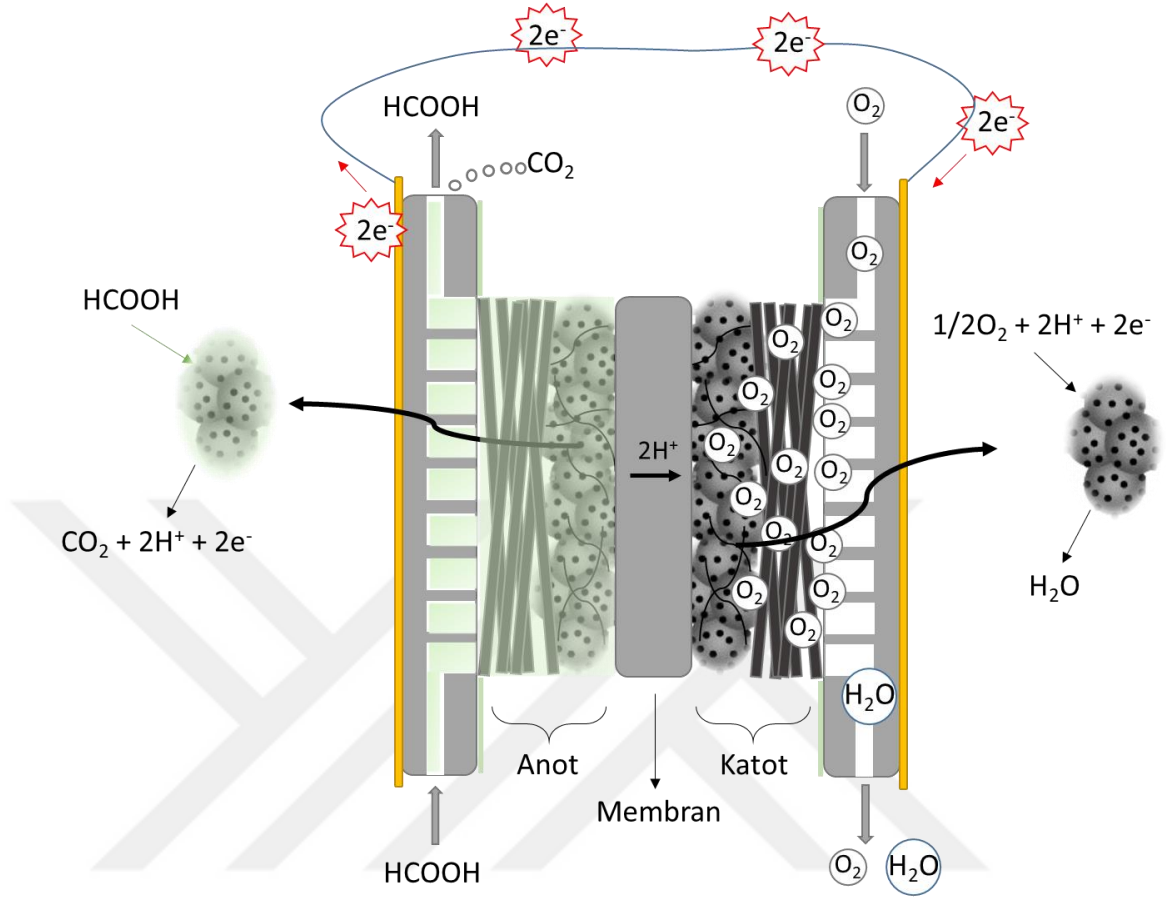
İçerisinde hidrojen barındırması ve doğrudan oksidasyonu sonucu sadece hidrojen ve azot oluşmasından dolayı sıvı beslemeli yakıt pili uygulamaları için uygun bir yakıttır. Yakıtların bireysel kullanımına ilave olarak, karışımlarla elektrot kinetiği geliştirilebilir. Hidrazin, formik asit ve metanol ile karıştırılarak bu amaç için kullanılmıştır (Aldous and Compton 2011). Yakıt olarak amonyak ve oksitleyici gaz olarak oksijen kullanıldığı zaman yakıt pilinin anot ve katot elektrotlarında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Yamada *et al.* 2003);

Anot toplam reaksiyonu: $\text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Katot reaksiyonu: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

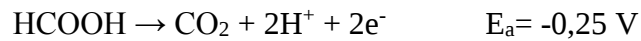
2.4. Formik Asit Yakıt Pilleri ve Çalışma Prensibi

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından metanoik asit olarak da bilinen formik asit, basit bir molekül formülüne (HCOOH) sahiptir. Oda sıcaklığında oldukça keskin, delici bir kokuya sahip renksiz bir sıvı halinde bulunan formik asit, suyla ve çoğu polar organik çözücüyle kolay bir şekilde karışabilmektedir. Toksik olmayan doğası, kolay taşınabilir, depolanabilir ve yüksek enerji yoğunluğu ($1,72 \text{ kWh/kg}$) nedeniyle yakıt pillerinde sıvı yakıt olarak kullanılabilir (Yu and Pickup 2008). Ayrıca, formik asit yakıt pilinde kullanılan Nafion membranın, düşük geçirgenliğe sahip olmasından dolayı konsantre formik asidin kullanılmasına izin vermektedir (Yu and Pickup 2008). Doğrudan formik asit yakıt pilinin çalışma prensibi Şekil 2.8'de şematik olarak gösterilmiştir. DFAFC, temel prensip olarak PEMFC'ye benzer ve tek fark yakıt kaynağı olarak hidrojen yerine doğrudan formik asit kullanılmasıdır.



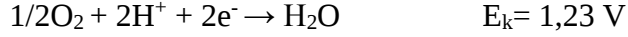
Şekil 2.8. Doğrudan formik asit yakıt pilinin çalışma prensibi

Yakıt pilinin anot tarafında, HCOOH molekülleri bir katalizör yardımıyla reaksiyona girer ve karbon dioksit (CO₂) molekülü ile iki proton ve iki elektron ortaya çıkmaktadır. Bu yarı tepkime formik asit oksidasyon reaksiyonu (FAOR) (Yu and Pickup 2008) olarak tanımlanmaktadır:

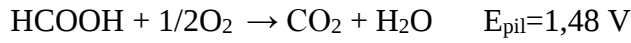


Anot elektrotta elde edilen hidrojen iyonları elektrolit (membran) boyunca katoda doğru göç ederken, elektronlar ise bipolar plakalar ve elektron toplayıcılar aracılığıyla katoda aktarılmaktadır. Elde edilen elektronlar sayesinde elektrik enerjisi elde edilmiş olur. Hidrojen iyonları ve elektronlar katot tarafından beslenen oksitleyici gaz içerisinde

bulunan oksijenle (O₂) reaksiyona girerek su (H₂O) üretilmektedir. Bu yarı reaksiyon, oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) (Yu and Pickup 2008) olarak tanımlanmaktadır:



Formik asit yakıt pili için sadece ilk ve son ürünleri göz önünde bulundurarak, toplam DFAFC denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir;



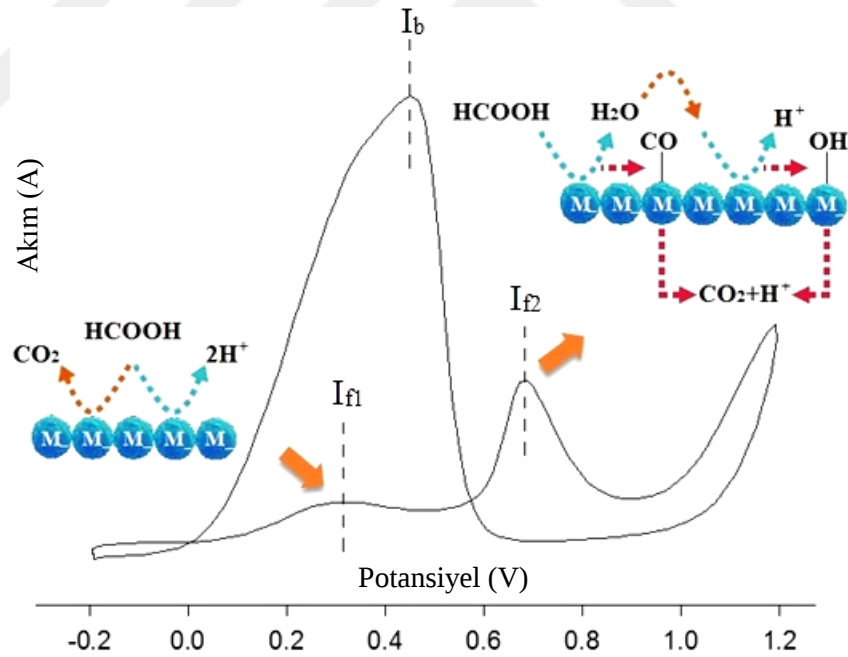
Doğrudan formik asit yakıt pilinden elde edilen teorik voltaj (1,48 V), elektromotor kuvvet (EMF) ya da açık devre gerilimi (OCV) olarak tanımlanmaktadır ve bu değer hem hidrojen hem de doğrudan metanol yakıt pillerinden elde edilen değerlerden daha yüksektir (Yu and Pickup 2008). Fakat gerçek voltaj değeri, az da olsa formik asit geçişi, omik ve taşıma kayıplarına bağlı voltaj kayıpları nedeniyle teorik olarak elde edilen bu değer altında kalmaktadır.

2.4.1. Formik asit yakıt pillerinde elektrokimyasal reaksiyonlar

Sıvı beslemeli yakıt pillerinde formik asit oksidasyon reaksiyonu (FAOR), formik asidin diğer yakıtlara kıyasla daha basit bir molekül yapısına ve teorik olarak daha yüksek elektromotor kuvvetine sahip olmasından dolayı, diğer sıvı yakıtlardan daha hızlı gerçekleşmektedir (Chen *et al.* 2006). Bundan dolayı, formik asit bu çalışmada yakıt kaynağı olarak kullanılacak öncelikli yakıtlardan biridir. HCOOH bileşiğine sahip formik asit, katalizörler aracılığıyla H₂, CO₂ ya da CO gibi bazı kombinasyonlar şeklinde ayrışabilmektedir. Formik asit bağlarını kırmak için ekstra enerji gerekmektedir. Bundan dolayı formik asit yakıt pilleri, hidrojen yakıt pilleri ile kıyaslandığı zaman teorik olarak onun kadar etkili olamayacaktır. Yakıt olarak formik asit kullanıldığı zaman açığa çıkan CO katalizör zehirlenmelerine sebep olacaktır (El-Nagar *et al.* 2017).

Formik asit yakıt pillerinde anot tarafında katalizör kullanıldığı zaman formik asit oksidasyonu, dehidrojenasyon ve dehidrasyon olarak adlandırılan iki farklı yolla meydana gelebilmektedir (Yu and Pickup 2008). Dehidrojenasyonda doğrudan açığa CO_2 çıkmaktadır. Dehidrasyonda ise H_2O oluşmaktadır (Choi *et al.* 2006). Formik asit oksidasyonu için belirlenen çift-yol mekanizması (dehidrasyon-dehidrojenasyon) CV yöntemi ile kolay bir şekilde belirlenebilmektedir.

Platin katalizör kullanıldığı zaman formik asit oksidasyon reaksiyonunu gösteren tipik bir CV ölçümü Şekil 2.9'da verilmiştir (Cogenli and Bayrakceken Yurtcan 2018). CV ölçümleri sonucunda görülen piklerin potansiyel ve akım yoğunluğu değerleri kullanılan katalizörün çeşidine göre çeşitlilik göstermektedir (Stevanovic *et al.* 2014). Bundan dolayı aşağıda yapılan CV açıklamalarında yaklaşık değerler ile ifade edilmiştir.



Şekil 2.9. Formik asit oksidasyonunu gösteren tipik bir çevrimsel voltametri (Cogenli and Bayrakceken Yurtcan 2018)

Yaklaşık 0,3 V ve 0,5 V aralığında gözlemlenen anodik pik (I_{f1}), formik asit oksidasyonu esnasında oluşan okside ara ürünlerle (CO gibi) bloke olmamış (dehidrojenasyon) metal yüzeyinde gerçekleşen formik asidin doğrudan oksidasyonuna

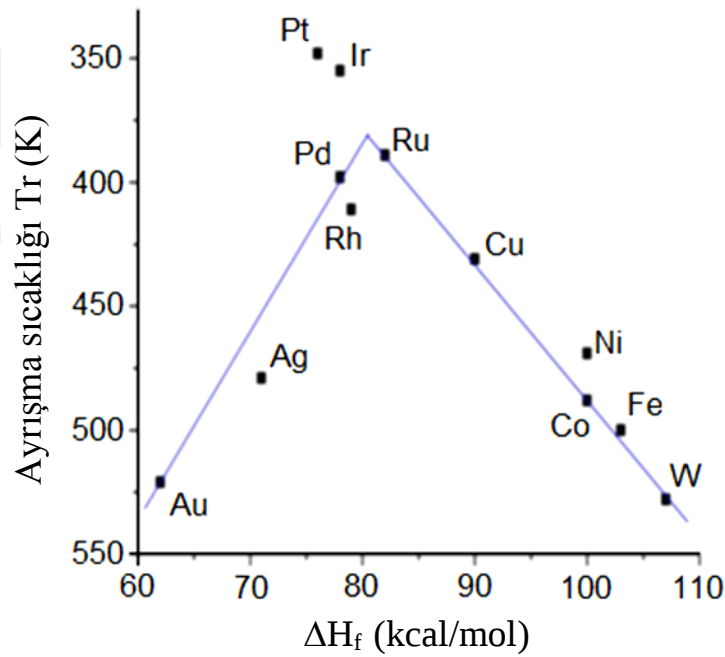
aittir (Cogenli and Bayrakceken Yurtcan 2018). Pik I de görülen akım yoğunluğu genellikle çok düşüktür. Bunun sebebi 0,5 V değerine gelmeden önce aktif olmayan (poison) ara ürünlerin uzun süre birikmesi olarak ifade edilebilir (Kang and Murray 2014). Başka bir deyişle aynı zamanda paralel dehidrasyon aracılığıyla meydana gelen CO adsorplanmaktadır.

Yüksek potansiyelde 2. adım reaksiyon bariyeri kayda değer bir şekilde indirgenmiş olduğundan dolayı 2. anodik pik olan Pik II (I_{f2}) yüksek akım yoğunluğunda ve yaklaşık 0,7 V ve 0,9 V aralığında gözükmemektedir. Pik II formik asitin doğrudan olmayan oksidasyonuna aittir (Blair and Law 2009). Yaklaşık bu aralık değerini geçtikten sonra katalizör, formik asit oksidasyonu için aktif olmayacaktır ve bundan dolayı gözlemlenen pik aniden düşmektedir. Geri taramada gözlemlenen katotik pikte yeniden aktif hale gelen yüzeyde oluşan formik asit oksidasyonunu pik III (I_b) göstermektedir. Pik III de gözlemlenen akım yoğunluğu yüksek potansiyelde meydana gelen zehirli ara ürünlerin uzaklaşmasından dolayı daha yüksek değerlere sahiptir (Kang and Murray 2014). Yapılan çalışmalarda CV ölçüm sonuçları göz önünde bulundurularak formik asit oksidasyonu için kullanılan katalizörler karşılaştırılabilmektedir. Bu tez çalışmasında da sentezlenen özgün destek malzemelerin ve bimetalik katalizörlerin karşılaştırılması CV yöntemiyle yapılmıştır.

2.4.2. Formik asit oksidasyonu için Volkan eğrisi ve Sabatier etkisi

Sabatier prensibi, katalizör yüzeyi ile reaktiflerden en az biri arasında oluşan dengesiz bir ara bileşiğin varlığını önermektedir (Medford *et al.* 2015). Bu ara ürün, yeterli miktarlarda oluşturulabilecek kadar kararlı ve nihai ürünü veya ürünleri vermek üzere ayrışacak kadar kararsız olmalıdır. Sabatier, belirli bir reaksiyon için en iyi katalizörün, reaksiyon ara bileşiğinin katalizör yüzeyi ile ılımlı bir bağlanma gücüne sahip olacağı kanısındadır. Sachtler ve Fahrenfort, formik asidin ($HCOOH$) bir dizi geçiş metali katalizörüyle ayrışması için Sabatier'in hipotezini deneysel olarak araştırmış ve Şekil 2.10'da gösterilen klasik "volkan eğrisi" ni kuvvetli bir destek olarak almıştır (Sachtler and Fahrenfort 1961). Sachtler-Fahrenfort volkan eğrisinde, sabit bir dönüşümde ($\log r$

= -0.8) formik asit ayrışma sıcaklığına (T_r) karşılık, yüzey ara bileşiği temsil eden korelasyon parametresi olarak ($HCOO-M$), kütleli format oluşumunun termodinamik ısısı çizilmiştir. Yığın (bulk) metal katalizörlerin ΔH_f oluşumunun ısıları, ara maddenin kararlılığının ölçüsü olarak seçilmiştir. Düşük ΔH_f değerlerinde, reaksiyon oranı düşüktür ve yığın formatların oluşum ısısının artmasıyla artan (yüzey bileşiğinin dengesini temsil eder) adsorpsiyon hızına karşılık gelmektedir. ΔH_f 'nin yüksek değerlerinde, reaksiyon hızı da düşüktür ve azalan ΔH_f ile birlikte artan desorpsiyon hızına karşılık gelir. Bunun bir sonucu olarak, ne adsorpsiyon oranı ne de saf desorpsiyon oranı olan ancak her ikisine de bağlı olan ara ΔH_f değerlerinde reaksiyon hızında (formik asitin ayrışması) bir maksimum gözlenmektedir.



Şekil 2.10. Bazı metallerin FAOR aktivitesini gösteren volkan eğrisi (Sachtler and Fahrenfort 1961)

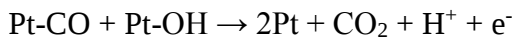
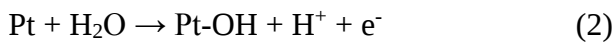
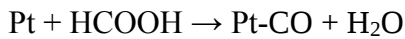
Ag ve Au gibi sol eğimdeki metallerin adsorpsiyonlarının sınırlı olduğu yorumlanırken, Ni ve Cu gibi sağ eğimdeki metallerin ayrışmasının sınırlı olduğu sonucuna varılmıştır. Pt ve Ir gibi eğrinin tepesine doğru olan metallerin, $HCOOH$ ayrışması için bağlayıcı yüzey format ara maddelerin ($HCOO$) optimum kararlı durum katalitik reaktivitesine sahip olduğu ifade edilmiştir (Tang *et al.* 2016).

2.4.3. Formik asit oksidasyonunda kullanılan metaller

1996 yılında doğrudan formik asit yakıt pilleri üzerine ilk çalışmalar yapıldığından beri, hem Pt ve Pt temelli hem de Pd ve Pd temelli katalizörler formik asit oksidasyonu için yakıt pilinin anot tarafında yaygın olarak kullanılmaktadır (Yu and Pickup 2011). İki ya da daha fazla metalin bir araya gelmesiyle oluşan intermetalik katalizörler yakıt pili çalışmalarında katalizörün yüzey modifikasyonu için kullanılmaktadır. Formik asit yakıt pili uygulamaları için de son yıllarda formik asit oksidasyonu için intermetalik katalizörler kullanılmaya başlanmıştır. Pt temelli katalizörler için PtRu, PtPd, PtAu, PtBi, PtAs, PtPb, PtSb ve PtSn üzerine çalışmalar yapılmıştır (Yu and Pickup 2011).

2.4.3.a. Formik asit oksidasyonu için Pt temelli metaller

Yapılan ilk çalışmalarda platinin üstün katalitik özelliklerinden dolayı katalizör olarak formik asit yakıt pillerinde genellikle platin kullanılmaktadır (Fayette *et al.* 2013). Formik asit yakıt pillerinde anot tarafında platin katalizör kullanıldığı zaman formik asit oksidasyonu, dehidrojenasyon (hidrojen giderme) ve dehidrasyon (su giderme) olarak adlandırılan iki farklı yolla meydana gelebilmektedir. Dehidrojenasyonda doğrudan açığa CO₂ çıkmaktadır. Dehidrasyonda ise H₂O oluşmaktadır (Choi *et al.* 2006). Bu mekanizmalar aşağıda gösterilmiş ve açıklanmıştır (Blair and Law 2009; Luo *et al.* 2013; Hu *et al.* 2016).



Formik asit oksidasyon reaksiyonu 1. mekanizmada platin katalizörün aktif merkezinde gerçekleşir ve HCOOH doğrudan CO₂ formuna dönüşmektedir. CO₂ gaz fazında sistemin anot tarafından bipolar plakaların akış kanalları yardımıyla dışarıya atılmaktadır. Bu durum formik asit yakıt pili için istenen bir reaksiyondur. 2.

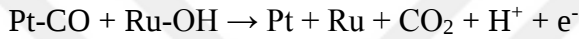
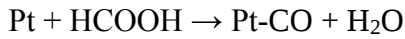
mekanizma ise formik asit yakıt pilleri için kayda değer problemlere sebep olmaktadır. Platin ve CO arasında Pt-CO formunda bir bağ meydana gelmektedir. Bu bağdan dolayı platin aktif merkezinde uzun süre reaksiyon meydana gelmemektedir. Bu durum platin katalizörün zehirlenmesine sebep olmaktadır. Bu bağlar diğer katalizörlerin aktif merkezlerinde meydana gelmeye devam ettikçe, anot katalizörü fonksiyonunu yitirene kadar yakıt pili performansı sürekli düşecektir. Diğer reaksiyonların meydana gelmesi de zorda olsa olası bir durumdur. Bu durumda platin katalizör yüzeyinde H_2O 'nun yüzey reaksiyonu sonucu Pt-OH bağı oluşuyorken açığa 1 hidrojen iyonu ve 1 elektron çıkmaktadır. Çift aktif merkez mekanizması ile Pt-CO ve Pt-OH bağları koparak açığa CO_2 ve hidrojen iyonları çıkmaktadır.

Formik asit oksidasyonu için belirlenen çift-yol mekanizması (dehidrojenasyon ve dehidrasyon) CV yöntemi ile kolay bir şekilde belirlenebilmektedir. Pt katalizör yüzeyindeki CV ölçümlerinde meydana gelen I_{f1} olarak adlandırılan ilk pik 0,5 - 0,6 V aralığında meydana gelmektedir. Bu pik formik asitin doğrudan oksidasyonunu yani (1) nolu reaksiyonu göstermektedir. 0,9 V değerinde meydana gelen diğer pik ise doğrudan olmayan yani (2) nolu reaksiyonları göstermektedir (Liu and Zhang 2009). Yapılan çalışmalarda CV ölçüm sonuçları göz önünde bulundurularak formik asit oksidasyonu için kullanılan katalizörler karşılaştırılabilmektedir.

Platin katalizörün diğer metaller (Ru, Pd, Au vs) ile yaptığı bileşikler sayesinde katalizör dayanıklılığı artabilmektedir (Luo *et al.* 2013). Katalizörler bileşik halinde kullanıldıklarında bi-fonksiyon mekanizması yardımıyla çalışmaktadır (Cogenli and Yurtcan 2018). İkili ya da üçlü modifikasyonlar kullanılan katalizörlerin yapısal engelleri ya da geometrik etkilerinden dolayı CO adsorplamalarını azaltıp formik asitin doğrudan CO_2 formuna ayrışmasına yardımcı olabilir (Hu *et al.* 2016). Aşağıda farklı Pt temelli katalizörlerin formik asit yakıt pili üzerine etkilerinden bahsedilmiştir.

a) Pt-Ru ve Pt-Sn bimetalik katalizörler

Formik asit yakıt pillerinde Pt-Ru katalizörü kullanıldığı zaman meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Pt-Sn katalizörü için de aynı mekanizma geçerlidir) (Blair and Law 2009).



Formik asit yakıt pillerinde Pt-Ru ve Pt-Sn katalizör olarak kullanımı Pt kullanıldığı durumdan daha aktiftir. Bu yüksek aktivite Ru ve Sn'nin eklenmesi ile Pt yüzeyinde dehidrojenasyon oranının artmasını sağlamaktadır (Blair and Law 2009). Fakat yapılan çalışmalar formik asitin Ru ile çok güçlü bir bağ kurduğunu ve Pt yüzeyine HCOOH'ın zayıf adsorplandığını ve bu yüzden su oluşumunun etkisinin azaldığını göstermiştir (Blair and Law 2009). Bu durum düşük potansiyelerde (0,0 - 0,4 V) Pt-Ru yüzeyinde CO'nun oksitlenememesiyle sonuçlanmaktadır.

b) Pt-Au bimetalik katalizörler

Formik asit 0,1 V değerinde Pt-Au yüzeyinde oksitlenmeye başlamaktadır ve bu durum Pt-Ru ile kıyaslandığında daha düşük seviyededir (Blair and Law 2009). Formik asitin oksitlenmeye başladığı aralığın değişmesi OCV deki değeri doğrudan etkilemektedir. Bu durum Pt-Au katalizörün Pt-Ru katalizörden katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu gelişim, formik asitin Pt-Au katalizör yüzeyinde doğrudan dehidrojenasyon reaksiyonuyla ürün olarak CO₂ oluşumu ve CO için daha az sayıda aktif merkeze adsorplanması ile açıklanmaktadır (Blair and Law 2009). Formik asit oksidasyonuna karşı aktivitenin gelişmesi Pt-Au'nun daha dayanıklı olduğunu uzun ve süreli yakıt pili uygulamaları için uygun katalizör olduğunu ifade etmektedir (Choi *et al.* 2006).

c) Pt-Pd bimetalik katalizörler

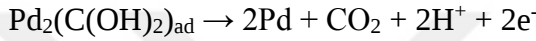
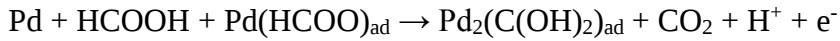
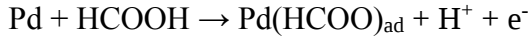
Pt katalizör üzerine Pd katalizör eklenmesi Pt üzerine sinerjik elektronik bir etki yapmaktadır. Bu etki sayesinde oksidasyon doğrudan CO₂ oluşmasına yardımcı olmaktadır. Pd ve Pt birbirinden bağımsız davranıyor iken, bu sinerjik etkinin atomik orana bağlı olduğu gözlemlenmiştir (Arenz *et al.* 2003). Aynı çalışma şartları altında en iyi sonuçlar 50:50 Pd:Pt atomik oranında elde edilmiştir. Saf Pt kullanıldığı zaman 0,65 V da elde edilen akım değeri Pd:Pt kullanıldığı zaman 0,55 V da elde edilmiştir (Blair and Law 2009).

2.4.3.b. Formik asit oksidasyonu için Pd temelli metaller

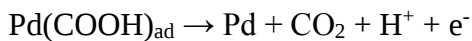
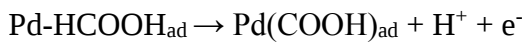
Paladyum katalizörün formik asit oksidasyon reaksiyonu sonucu meydana gelen zehirlenmelerden kaçınmaya yardımcı olduğu için Pt'den daha yüksek güç yoğunlukları üreten Pd bazlı katalizörler son yıllarda DFAFC sistemlerinde giderek daha fazla kullanılmaktadır (Yu and Pickup 2009). Bu durum platin kullanıldığı zaman meydana gelen (1) nolu reaksiyon ile aynı tepkiyi göstermektedir (Chen *et al.* 2006). Genel olarak formik asit oksidasyonu, dehidrojenasyon baskın olmak üzere ve dehidrasyon olarak adlandırılan iki farklı yolla meydana geldiği tahmin ve kabul edilmektedir (Blair and Law 2009; Shao *et al.* 2013). Düşük potansiyellerde Pt yüzeyinde meydana gelen adsorplanmadan daha güçlü olduğu söylenen, Pd yüzeyine adsorplanan CO'nun yüzeyden uzaklaşması için yüksek potansiyellere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da yüksek potansiyellerde olan suyun oksidasyonundan gelen OH'ın adsorpsiyonu ile oluşmaktadır. Pt yüzeyinde meydana gelen formik asit oksidasyonu Pd yüzeyinde meydana gelenden çok daha yavaş olduğu için Pd yüzeyinde Pt'ye oranla çok fazla zehirlenme meydana gelmemektedir (Shao *et al.* 2013). Fakat pladyumun katalizör olarak kullanıldığı zaman platinden daha fazla avantajı olmasına rağmen uzun süreli yakıt pili uygulamalarında Pd üzerinde dekompozisyon (ayrışma, bozunum) meydana geldiği için Pt'den daha az dayanıklıdır (Caglar *et al.* 2018).

Aşağıda Pd katalizör yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar belirtilmiştir (Blair and Law 2009). Dehidrojenasyon mekanizmasında zayıf adsorplanan ara ürünler ile

reaksiyonun gerçekleştiği tahmin edilmektedir. Bu ara ürünler aktivitede gecikmelere neden olmaktadır. Zaman içerisinde zayıf bağlı ara reaksiyon ürünleri tüm aktif merkezleri kaplar ve reaksiyonun daha da yavaşlamasına neden olmaktadır (Blair and Law 2009).



Yukarıda meydana gelen formik asit oksidasyon basamaklarına ek olarak COOH adsorplanmasının da meydana geldiği bazı çalışmalarda ifade edilmiştir. Bu zayıf adsorplanan COOH'larda aktivitedeki yavaş düşüşü açıklayan başka bir öngörüdür (Zhou *et al.* 2006). Uzun süreli formik asit yakıt pili uygulamalarında Pd katalizör sitelerinde CO formuna ek olarak COOH'ın adsorplanması formunda da katalizör zehirlenmesi meydana gelebildiği ifade edilmiştir (Pan *et al.* 2009). Bu reaksiyon basamakları aşağıda verilmiştir (Blair and Law 2009).



Yapılan bir çalışmada, paladyumun Pd(110), Pd(111) ve Pd(100) şeklinde büyüdüğü ve bunlardan formik asit oksidasyonu için en aktif olanın Pd(100) olduğu tahmin edilmektedir (Shao *et al.* 2013). Bunlara ek olarak Pd'nin yapısının kübik, octohedral vs olmasına göre de formik asit oksidasyonu değişmektedir. Pd katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı katalitik aktivitesinin ve dayanıklılığının geliştirilmesi için metal ve/veya metal oksit promotorler ile katkılama yapılması üzerine çalışılmaktadır. Bu katkılama, katalizörlerin kirlenmesini ve/veya Pd bozulma oranını minimize etmektedir (Al-Akraa *et al.* 2015).

a) Pd-Ir ve Pd-Co bimetalik katalizörler

Pd-Ir ve Pd-Co bi-fonksiyonel mekanizma yardımıyla sadece Pd ile kıyaslandığında formik asit oksidasyonuna karşı katalitik aktiviteyi ve dayanıklılığı geliştirdiği bulunmuştur (Al-Akraa *et al.* 2015) (Wang *et al.* 2008).

b) Pd-Au çekirdek kabuk (core-shell) katalizör

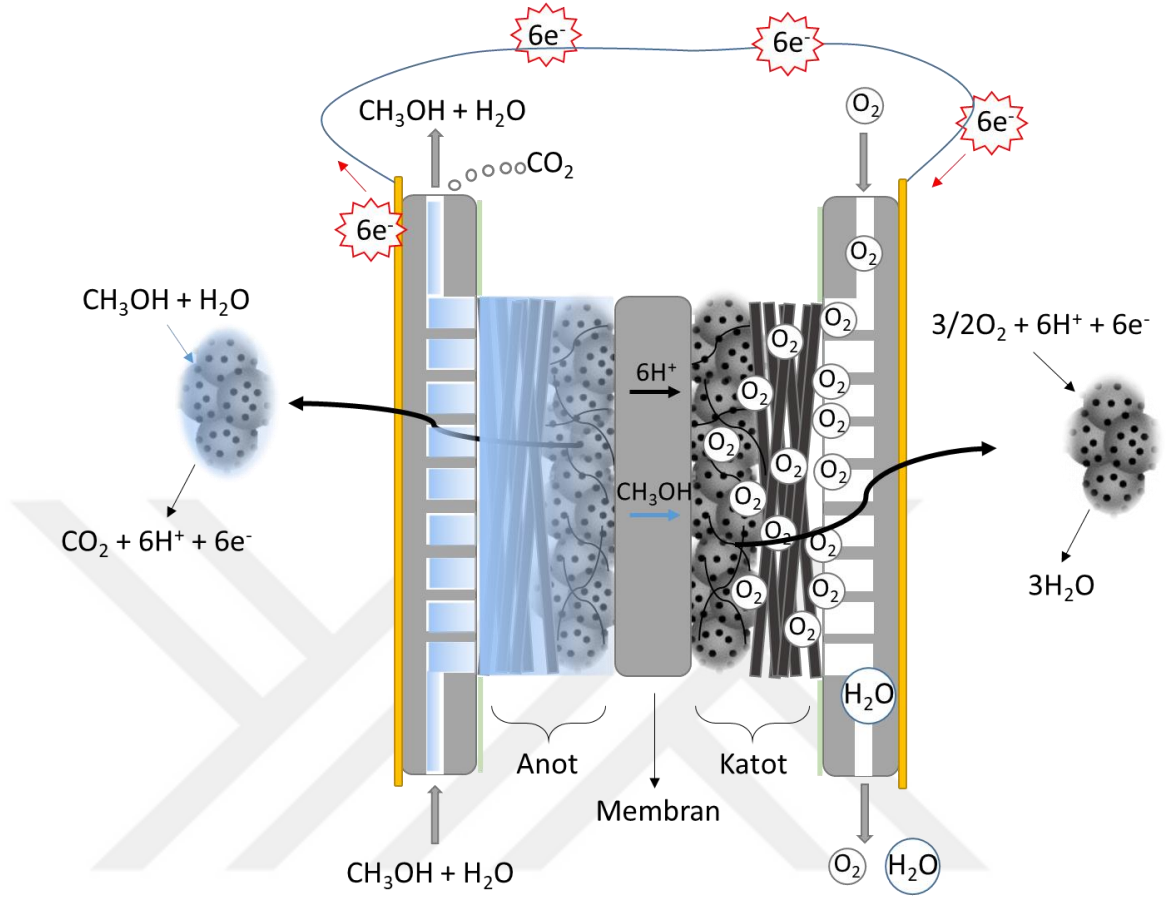
Au çekirdek ve Pd kabuk (2:1 Au:Pd oranı) olarak kullanılan core-shell katalizör 2 saatlik çalışma şartı altında Pd/C ile kıyaslandığında formik asit oksidasyona karşı daha dayanıklı ve aktivitesinin geliştirildiği bulunmuştur (Zhou and Lee 2007).

c) Pd-V bimetalik katalizör

Formik asit oksidasyonu için Pd temelli Pd-M (M=V, Mo, W, Au) birçok katalizör hazırlanarak yapılan bir çalışmada, Pd-V katalizörün formik asit oksidasyonu üzerine hem umulmayan bir aktivitesinin hem de 100 saatten fazla çalışma şartı altında dayanıklı olduğu bulunmuştur (Larsen *et al.* 2005).

2.5. Metanol Yakıt Pilleri ve Çalışma Prensibi

Metanol yakıt pilleri, yakıt olarak metanol kullanan düşük sıcaklıkta çalışabilen bir polimer elektrolit yakıt pili olarak tanımlanabilmektedir. DMFC'ler kolay yakıt ikmali, basit ve kompakt tasarımı, düşük çalışma sıcaklığı ve atmosferik basınç işletimi ve düşük maliyeti gibi özellikleri nedeniyle dikkat çekmektedir. Bu özellikler, DMFC'leri taşınabilir elektronik cihazlar için yenilenebilir enerji kaynakları haline getirmektedir (Scott *et al.* 1998; Aric *et al.* 2009). Doğrudan metanol yakıt pilinin çalışma prensibi Şekil 2.11'de şematik olarak gösterilmiştir. DMFC, temel prensiplerde PEMFC'ye benzer ve tek fark yakıt kaynağı olarak hidrojen yerine doğrudan metanol kullanılmasıdır.



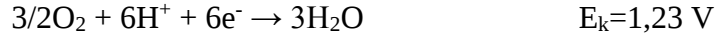
Şekil 2.11. Doğrudan metanol yakıt pilinin çalışma prensibi

Anot elektrodun bulunduğu tarafta, metanol (CH₃OH) ve su molekülleri bir katalizör yardımıyla reaksiyona girer ve CO₂ molekülü, altı proton ve altı elektron ortaya çıkmaktadır. Bu durum metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR) (Bahrami and Faghri 2013; Tiwari *et al.* 2013) olarak adlandırılmaktadır. DMFC’de anot elektrotta meydana gelen toplam reaksiyon aşağıda verilmiştir;

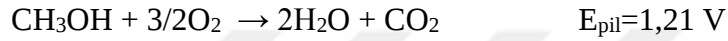


Protonlar elektrolit boyunca katoda doğru göç ederken, elektronlar bipolar plakalar ve elektron toplayıcılar aracılığıyla katoda aktarılmaktadır. Protonlar ve elektronlar katot tarafından beslenen oksitleyici gaz içerisinde bulunan oksijenle (O₂) reaksiyona girer ve

katotta H₂O oluşur. Bu yarı reaksiyon, oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) olarak adlandırılmaktadır (Bahrami and Faghri 2013):



Sadece ilk ve son ürünleri göz önünde bulundurarak, toplam DMFC denklemi şöyle yazılabilir:

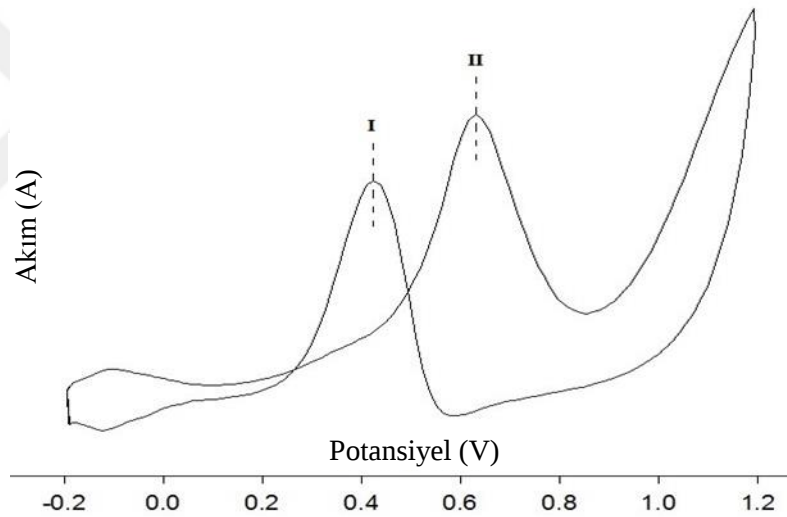


Her ne kadar DMFC'den elde edilen maksimum teorik voltaj yaklaşık 1,21 V olsa da, gerçek elektrot kinetiği, metanol geçişi, omik ve taşıma kayıplarına bağlı voltaj kayıpları nedeniyle bu değerin altında elde edilmektedir (Bahrami and Faghri 2013).

2.5.1. Metanol yakıt pillerinde elektrokimyasal reaksiyonlar

Doğrudan metanol yakıt pillerinde, anot reaksiyonları doğrudan hidrojen ile kıyaslandığında hidrojene göre daha yavaş gerçekleşmektedir. Çünkü hidrojen oksidasyonu reaksiyonuna göre metanol oksidasyon reaksiyonu çok daha kompleks bir reaksiyondur ve dolayısıyla yavaş ilerlemektedir (Santalo-Aarnio *et al.* 2013). Bu da yakıt pilinde çok daha düşük bir güç çıktısı ile sonuçlanmaktadır. Doğrudan metanol yakıt pilleri, PEMFC ile kıyaslandığında görülen ikinci büyük problem ise yakıt geçişidir. Doğrudan metanol yakıt pillerinde en uygun elektrolit tipi olan PEM elektrolit kullanılmakta ve su ile çok kolay karışabilen metanol, metanolü kolaylıkla emebilen PEM elektrolit aracılığıyla kolaylıkla geçiş yapmaktadır. Bu durum da açık devre voltajını düşürmekte ve yakıt pili performansını olumsuz etkilemektedir. Belirtilen doğrudan metanol yakıt pillerindeki 2 önemli sebepten dolayı bu çalışmadaki amaç, sentezlenen özgün destek malzemeler ile elde edilecek olan daha aktif katalizörler aracılığıyla hem metanolün oksidasyonu için katalitik etkiyi artırmak hem de yakıt geçişini en aza indirmektir. Yakıt geçişini en aza indirmekte sürekli metanol ile beslenen pilin, metanolün doğrudan ve hızlı oksidasyonu ile sağlanabilmektedir.

Metanol oksidasyon reaksiyonunun (MOR) mekanizmasını açıklamaya yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır (Kauranen *et al.* 1996; Arico *et al.* 2001). Destekli platin katalizörü üzerine metanol oksidasyonu reaksiyonlarını gösteren tipik bir çevrimsel voltametri Şekil 2.12’de gösterilmiştir (Çögenli and Bayrakçeken Yurtcan 2020). CV ölçümleri sonucunda görülen piklerin potansiyel ve akım yoğunluğu değerleri kullanılan katalizörün çeşidine göre çeşitlilik göstermektedir. Bundan dolayı aşağıda yapılan CV açıklamalarında yaklaşık değerler ile ifade edilmiştir. DMFC’de pil performansının üzerinde önemli bir faktör uygun katalizörlerin seçimidir. Literatürde farklı metaller kullanılarak doğrudan metanol uygulamaları için en uygun katalizörlerin geliştirilmesi konusunda birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar, Bölüm 2.5.3’te ele alınacaktır.



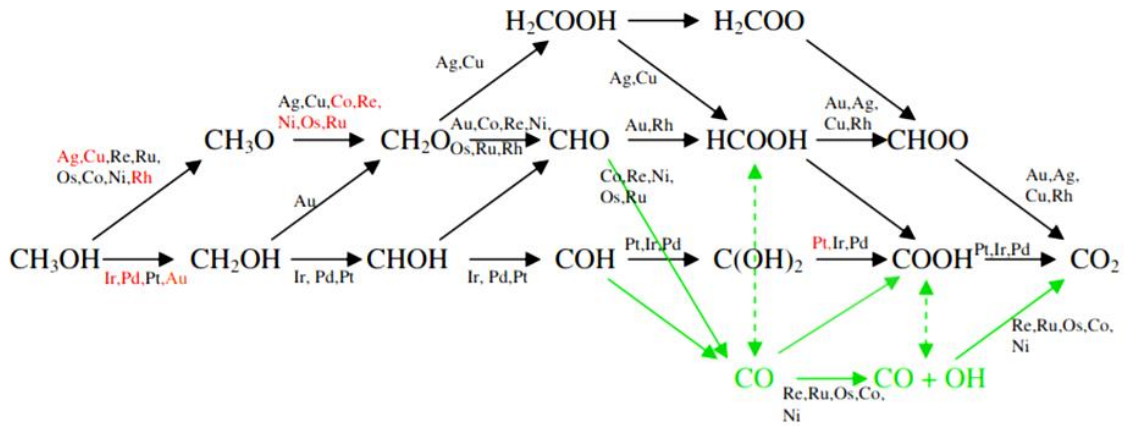
Şekil 2.12. Metanol oksidasyonunu gösteren tipik bir çevrimsel voltametri (Çögenli and Bayrakçeken Yurtcan 2020)

Çevrimsel voltametri metanol oksidasyonu için katalizörün katalitik aktivitesini ölçmek için kullanılmaktadır. Metanol oksidasyon reaksiyonlarının belirlenmesinde kullanılan CV ölçümlerinde yaklaşık 0,65 V ve 0,4 V’ta gözlemlenen ileri Pik II (ileri-forward) – I_f ve geri Pik I (geri-backward) – I_b olmak üzere 2 temel pik vardır. İleri doğru olan ölçümler anodik tarama geri ölçümler ise katodik tarama olarak adlandırılmaktadır. I_f/I_b oranı karbonlu bileşiklerin birikimine katalizörün toleransı olarak tanımlanmaktadır (Song *et al.* 2008). Yani yüksek I_f/I_b değeri anodik tarama süresince metanolün oksidasyonunun karbondioksit formuna daha iyi dönüşümünü ve katalizör yüzeyinde

karbonlu bileşiklerin arta kalanlarının daha az birikimini ifade etmektedir (Liu and Zhang 2009).

2.5.2. Metanol oksidasyonu için Volkan eğrisi ve Sabatier etkisi

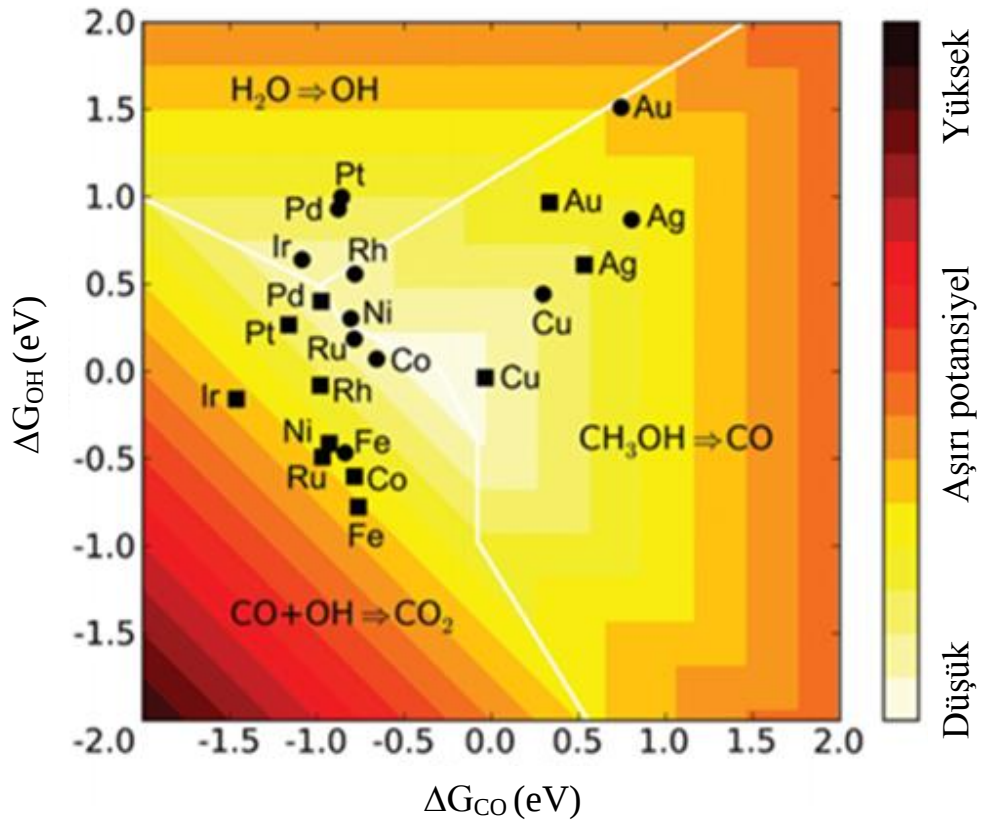
Sabatier, belirli bir reaksiyon için en iyi katalizörün, reaksiyon ara ürünlerinin katalizör yüzeyi ile bir bağlanma gücüne sahip olacağı kanısındadır. Ferrin ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, metanolün hem doğrudan hem de ara ürünler ile dolaylı mekanizmalar için 12 metalin her biri için en düşük enerjili reaksiyon yolunu veren (Şekil 2.13) şematik bir gösterim yapılmıştır (Ferrin *et al.* 2008). Metanolün elektrokimyasal oksidasyonu, metanolün CO₂'ye dönüşümünün genellikle iki paralel yol içerdiği kabul edilmektedir. Doğrudan yol, CO gibi zehirleyici ara maddelerin oluşumu olmaksızın metanolün doğrudan CO₂'ye oksidasyonu, bir diğeri ise CO gibi zehirli ara ürünlerin oluşumu ile metanol oksidasyonudur.



Şekil 2.13. MOR için farklı metaller üzerinde olası ara ürünlerin şematik gösterimi (Ferrin *et al.* 2008)

Cu, Ag ve Au gibi metallerin CO zehirlenmelerinin bir problem olmadığını, çünkü doğrudan yolla ilgili potansiyellerde bu yüzeylerde CO oluşturmak hala uygun olmasına rağmen, CO'nun çok zayıf bir şekilde bağlandığı ifade edilmiştir (CO₂ oluşumu, bu metallerde basit CO desorpsiyonundan daha uygundur). Fakat diğer metaller için CO zehirlenmesi, doğrudan mekanizma yoluyla metanol elektrooksidasyonunun net oranını

önemli ölçüde azaltabilmektedir (Ferrin *et al.* 2008). Tritsarlis ve arkadaşının yaptığı bir çalışmada, Şekil 2.14’de görüldüğü gibi her metal, yüzeye özgü yüzey reaktivitesinin tanımlayıcıları olarak ΔG_{CO} ve ΔG_{OH} adsorpsiyon enerjisi değerlerine göre Volkan eğrisine benzer bir çizelgede konumlandırılmıştır (Tritsarlis and Rossmeisl 2012).



Şekil 2.14. Bazı metallerin MOR aktivitesini gösteren volkan eğrisi (Tritsarlis and Rossmeisl 2012)

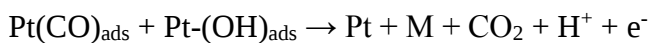
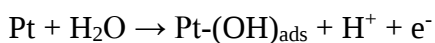
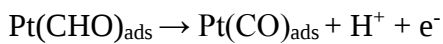
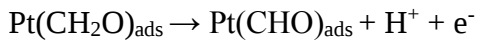
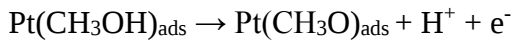
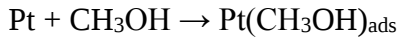
Metanol oksidasyon reaksiyonu ile ilişkili aşırı potansiyel (overpotential) için mümkün olan en düşük değerin 0,3 V olduğu ve platin-rutenyum (PtRu) ve platin-kalay (PtSn) bimetalikler etkin elektrokatalizörler olarak belirlenmiştir (Tritsarlis and Rossmeisl 2012).

2.5.3. Metanol oksidasyonunda kullanılan metaller

Doğrudan metanol yakıt pillerinde pil performansının üzerinde etkili önemli bir faktör uygun katalizörlerin seçimidir. Literatürde farklı metaller kullanılarak doğrudan metanol uygulamaları için en uygun katalizörlerin geliştirilmesi konusunda birçok çalışma bulunmaktadır.

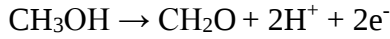
2.5.3.a. Metanol oksidasyonu için Pt temelli metaller

Platin, metanolün adsorpsiyonu ve dehidrojenasyonu için katalizör için kullanılan en aktif metaldir (Scott and Xing 2012). Pt katalizör kullanıldığı zaman Pt yüzeyinde metanol ve suyun temel oksidasyon mekanizması tek aşamada gerçekleşmemekte ve bir dizi reaksiyon sonucu metanol pozitif yüklü hidrojen iyonlarına ve elektronlara ayrışmaktadır. Fakat CO, formik asit ve formaldehit gibi ara türlerin oluşumu platin anodunu zehirlemekte ve metanol oksidasyonu için katalitik performansı engellemektedir. Farklı çalışmalardan yararlanılarak belirlenen, metanolün ayrışma reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Sarma *et al.* 2009).



Doğrudan metanol yakıt pillerinde metanolün su ile karışımı kullanıldığı için reaksiyonda bunu da göz önüne almak gerekmektedir. Pt katalizör kullanıldığı zaman Pt yüzeyinde metanol ve suyun temel oksidasyon mekanizmaları yukarıda gösterilmiştir. Bu mekanizmada metanolün oksidasyonu gerçekleşirken adım adım ara ürünler oluşmakta ve her ara ürün oluşunca bunlar da tekrar Pt'nin aktif merkezlerinde adsorplanarak reaksiyon sonucu yeniden ara ürün oluşturmaktadır. Böylece her basamakta hidrojen iyonu açığa çıkmaktadır. Sonuç olarak en son basamak olarak Pt katalizörünün aktif sitesinde CO adsorplanmakta ve bu mekanizma devam ettikçe zehirlenme meydana gelmektedir. Metanol karışımından gelen su molekülleri Pt katalizöründe adsorplanarak OH bandı oluşturup hidrojen iyonu açığa çıkmaktadır. Çift aktif merkez mekanizması sayesinde adsorplanan OH bandından oluşan oksijen, CO'yu CO₂ formuna dönüştürür ve açığa bir hidrojen iyonu ve CO₂ çıkmaktadır.

Bir başka metanol oksidasyon mekanizması ise formik asit formuna dönüşerek meydana gelmektedir. Bu durum aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Hamnett 1997).

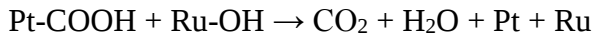
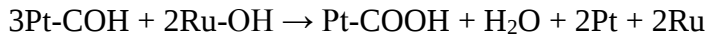
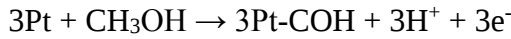


Yukarıda ifade edilen metanolün temel oksidasyon mekanizmasının platin katalizörün CH₂O ile adsorplanmasına kadar aynı şekilde devam etmekte ve 2H⁺ ve 2e⁻ elde edilmektedir. Bu mekanizmada da katalizör tarafından adsorplanan CH₂O ve H₂O formları reaksiyona girerek formik asit yani HCOOH formuna dönüşmekte ve açığa 2H⁺ ve 2e⁻ çıkmaktadır. Oluşan formik asit de katalizör yüzeyine adsorplanarak formik asit oksidasyon mekanizmasında bahsedilen ya doğrudan CO₂ oluşmakta ya da CO formuna dönüşmektedir.

a) Pt-Ru bimetalik katalizörler

Her ne kadar platin tek başına hem oksijenin indirgenmesi hem de metanolün oksidasyonu için kullanılabilmesine rağmen metanol oksidasyonu için platin meteline rutenyum metalinin de ilavesi ile elde edilen bimetalikler katalitik etkiyi ve kararlılığı arttırmaktadır (Cogenli and Yurtcan 2018).

Metanol oksidasyonu ve suyun ayrışması CV yöntemi ile kolay bir şekilde belirlenebilmektedir. Rutenyum metalinin bulunduğu katalizör yüzeyinde suyun ayrışma potansiyeli 0,2 - 0,3 V aralığında gerçekleşiyor iken Pt yüzeyinde 0,4 V değerinde meydana gelen ayrışmadan daha düşük potansiyelde meydana geldiği için metanol yakıt pillerinde Pt-Ru katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır (Sarma *et al.* 2009). Bu katalizörler bileşik halinde kullanıldıklarında metanol oksidasyonu bi-fonksiyon mekanizması yardımıyla çalışmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen metanol oksidasyon mekanizması aşağıdaki gibidir (Hamnett 1997; Guo *et al.* 2006);



Bu mekanizma yukarıda ifade edilen metanolün temel oksidasyon mekanizmasının platin katalizörün COH ile adsorplanmasına kadar aynı şekilde devam etmekte ve 3H^+ ve 3e^- elde edilmektedir. Daha sonra 3 tane Pt aktif merkezine adsorplanan COH bileşiği ile 2 tane Ru aktif merkezine adsorplanan OH bileşiği ile reaksiyona girip OH bandındaki oksijen koparak COH formunu COOH formuna çevirmekte ve Ru aktif merkezinde geriye kalan OH ve açığa çıkan hidrojen de H_2O yani su formunu

oluşturmaktadır. Pt aktif merkezine adsorplanmış Pt-COOH bandı Ru-OH bandı ile çift aktif merkez mekanizması sayesinde tekrar reaksiyona girip doğrudan CO₂ ve H₂O oluşturmaktadır (Choi *et al.* 2006). Bu durum HCOOH bileşiğine sahip formik asidin H⁺ iyonu vererek COOH formuna dönüşmesi ile aynı prensibe dayanmaktadır.

2.6. Sıvı Beslemeli Yakıt Pilleri İçin Destekli Katalizörler

Katalizörün aktivitesini arttırma stratejileri genel olarak iki açıdan sınıflandırılabilir. Bunlardan ilki destek malzemelerin seçimi ve bir diğeri ise kullanılan katalitik metallerdir (Zhao *et al.* 2016). Çok sayıda araştırmacı, platin grubu metallerin bir ikinci ve/veya üçüncü metal ile alaşımlarıyla elde edilen ikili metalik (bimetalik) ya da üçlü metaliklerin (trimetalik) yakıt pillerinde katalizör olarak etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir. Kullanılan metallere alternatif bir yaklaşım, özgün destek materyalleri geliştirmektir. İyi bir kararlılığa sahip alternatif destek malzemelerini tanımlamak ve geliştirmek için birçok çalışma yapılmıştır ve yapılmaya devam edilmektedir. Bu tez çalışmasında sıvı yakıtların oksidasyonu için sentezlenen katalizörlerin etkisini artırmak için hem kullanılan katalitik metaller değiştirilerek karbon siyahı üzerine bimetalik katalizörler hazırlanmış hem de özgün yeni destek malzemeleri sentezlenmiştir.

2.6.1. Destek malzemeleri

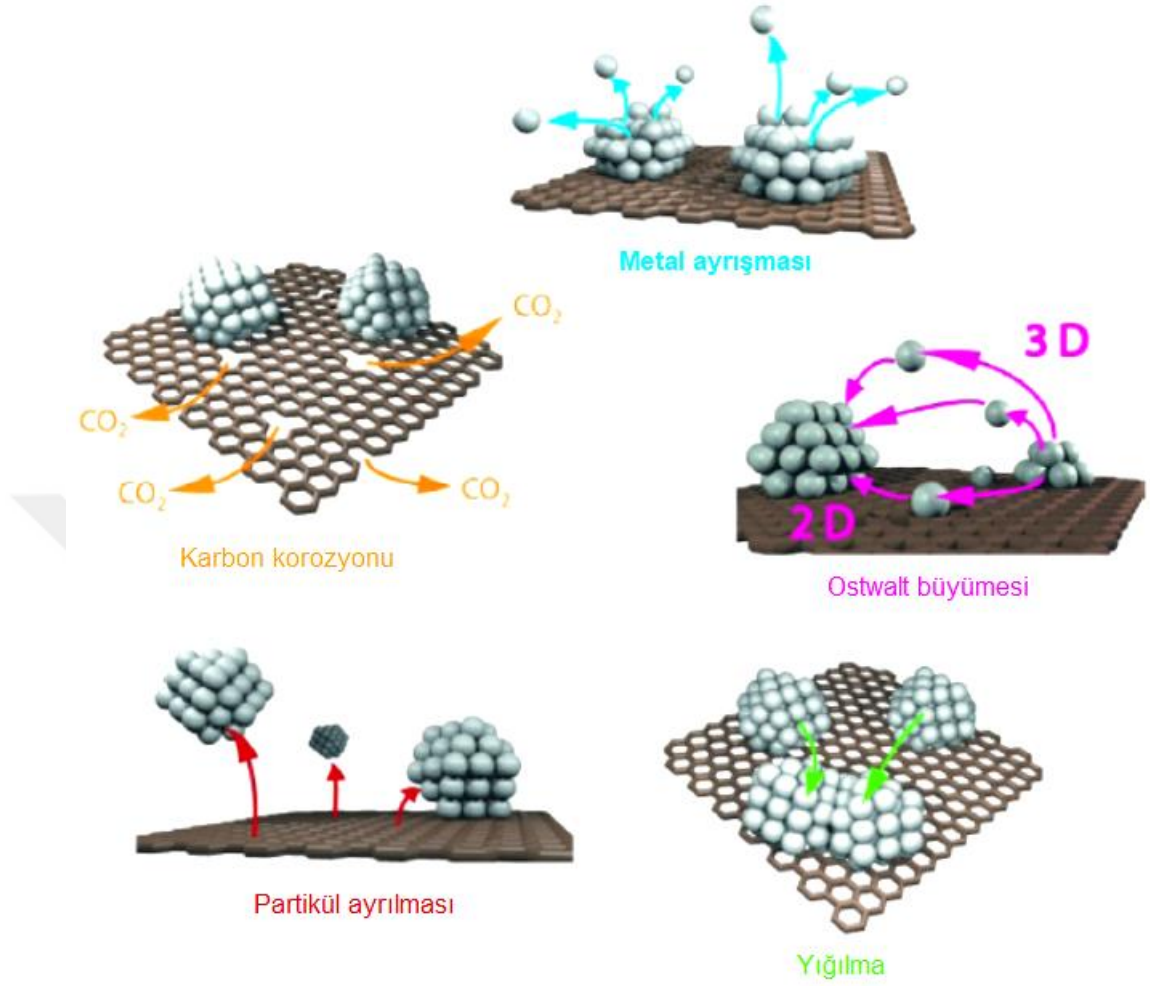
Bir destek malzemesi üzerindeki metal partikülleri, desteksiz katalizör partiküllerine kıyasla daha yüksek katalitik aktivite ve daha iyi kararlılık göstermektedir (Sharma and Pollet 2012). Destek malzemeleri, reaksiyonun gerçekleştiği metal partikül boyutunun kontrolünü ve parçacıklarının homojen dağılımını sağlamaktadır. Buna ek olarak bazı destek malzemelerin sıvı yakıtlar kullanıldığı zaman oluşan CO gibi ara ürünlerin uzaklaştırılmasında yardımcı olduğu belirlenmiştir (Sharma and Pollet 2012). Bundan dolayı, yakıt pillerinde kullanılan katalizörler için uygun destek malzemelerinin kullanılması, katalizörlerin aktivitesini, kararlılığını ve dayanıklılığını doğrudan

etkilemektedir. Katalizörler için kullanılan destek malzemelerin istenen özellikleri aşağıda sıralanmıştır (Jha *et al.* 2008) (Lavacchi *et al.* 2013);

- İyi elektriksel iletkenlik
- İyi katalizör-destek etkileşimi
- Yüksek yüzey alanı
- Katalizör nanoparçacıklarını reaktantlara yaklaştırmak için iyonomer ve polimer elektrolitini, yani üçlü faz sınırını (TPB) en üst seviyeye çıkarmak için gözenekli yapı
- Reaksiyon sonucunda oluşan suyun reaksiyonu etkilemeyip gözenekleri tıkamaması için su giderme kabiliyeti
- İyi korozyon direnci

Farklı formlardaki karbon materyaller, kauçuk endüstrisinden enerji alanına kadar çok geniş bir kullanım alanına sahiptir ve yakıt pillerinde kullanılan en yaygın destek malzemeleridir. Yakıt pillerinde bu karbon temelli yapıların üzerine farklı yöntemler ile farklı metaller yüklenerek katalizörler elde edilmektedir. Karbon destekli bu katalizörlerde yakıt pili uygulamalarında bazı sorunlar ile karşılaşmaktadır. Meydana gelen bu sorunlar şematik olarak Şekil 2.15'te verilmiştir (Meier *et al.* 2014).

Yakıt pillerinde kullanılan katalizörlerde, farklı bozunma mekanizmaları meydana gelmektedir. Bu bozunma mekanizmaları; karbon korozyonu, metal ayrışması (dissolution), ostwald büyümesi (ripening), partikül ayrılması (detachment) ve yığılma (agglomeration) olarak isimlendirilmektedir (Meier *et al.* 2014). Birçok araştırmacı yakıt pillerinde kullanılan karbon destek malzemesinin oksijen ile etkileşimi sonucu CO₂ formuna dönüştüğünü ifade etmiştir ve karbon korozyonu olarak adlandırılan bu durumun katalizörün aktivitesini düşürdüğü öngörülmektedir (Cherevko *et al.* 2016).



Şekil 2.15. Karbon destekli metal partiküllerde meydana gelen bozunma mekanizması (Meier *et al.* 2014)

Kullanılan metaller atomik boyutta bir araya gelerek nanopartikülleri oluşturmaktadır. Bu metaller partiküllerden koparak metal ayrışması meydana gelebilmektedir. Metal ayrışması ile birlikte, karbon korozyonu birincil bozunma olayları olarak düşünülebilmektedir. Karbon korozyonu, partikül aglomerasyonu (yığılma) ve/veya ayrılması olarak diğer ikincil işlemleri başlatabilmektedir (Cherevko *et al.* 2016). Partikül yığılmasında kullanılan metaller bir araya gelerek yığın oluşturmakta, partikül ayrılmasında ise destek malzeme üzerindeki metal nanopartikülleri yüzeyden ayrılmaktadır. Bu iki durumda olası problemlerdendir ve yakıt pillerinde kullanılan katalizörlerin aktivitesini ve kararlılığını düşürmektedir. Bunlarla birlikte meydana gelebilecek bir diğer problem ise ostwald büyümesidir. Bu durum, üç boyutlu (3D) yapı gibi davranan daha az sayıda bir araya gelen metal nanopartiküllerinin bir araya gelerek

iki boyutlu (2D) yapıyı oluşturmaları olarak tanımlanabilmektedir. Bunun nedeni nanopartiküllerin daha kararlı hale geçmek için bir araya gelme isteğidir. Yukarıda bahsedilen katalizörlerin bozunma mekanizmalarını en aza indirmek ve katalizörün aktivitesini ve kararlılığını artırmak için yakıt pillerinde farklı destek malzemeleri kullanılmaktadır. Farklı özelliklere sahip olan karbon yapıları, farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olduğu için destek malzemesi olarak birçok çalışmada araştırılmıştır.

2.6.1.a. Karbon ve karbon temelli yapılar

Temel halindeki karbon, hibridizasyon ve karbonun kendine has özelliklerini getiren çeşitli kimyasal bağlar nedeniyle sp^3 , sp^2 ve sp hibrit bağlar oluşturmaları sağlayan $1s^2 2s^2 2p^2$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir. Temel durumunda, karbon dış kabukta iki bağlanmayan elektrona sahiptir, bu da iki bağ oluşturabileceği anlamına gelir, ancak gerçekte durum böyle değildir. Moleküler orbitallerin bağlanması, aynı tür orbitallerin bağlanmasıyla oluşmaktadır. Örneğin; iki s veya iki p orbital, bir bağönlük (antibonding) bağlanma şeklinde birbirine bağlanır. Karbonunda, hibridizasyon nedeniyle, dört elektron için bir bağlanma kabiliyeti gözlenmektedir. Hibridizasyonda, atomik orbitaller kimyasal bağların yönünün değişeceği ve molekülün toplam enerjisinin azaldığı şekilde bir araya gelmektedir. Bu fenomen, bağlanma özelliklerini etkileyen yeni melez orbitallerle sonuçlanır. Karbonunda, s ve p orbitallerin hibrit karışımları üst üste binerek oluşturulur. Bu yeni orbitaller, bir s orbitalinin ve farklı sayılardaki p orbitallerinin kombinasyonuna bağlı olarak farklı özellikler göstermiştir (McEnaney 1999).

Sp^3 hibridizasyonunda, bir s orbitali, üç p orbitali (p_x , p_y , p_z) ile birleşmiştir ve $109,5^\circ$ 'lik bir açıyla tetrahedral bir diziliş ile sonuçlanmaktadır. Bu hibrit orbitallerin enerjisi ve şekli aynıdır. Bu hibridizasyonda, karbon eşleştirilmemiş elektron olmadan diğer dört atoma bağlanır. En sert malzemelerden biri olan elmadaki kovalent bağlar, sp^3 hibridizasyonu nedeniyle oluşmaktadır (McEnaney 1999).

Sp^2 hibridizasyonunda, bir s orbitali, iki p orbitali (p_x ve p_y) ile birleştirilir ve 120° 'lik bir açı ile düz bir trigonal veya üçgen düzenlemeyle sonuçlanır ve hibrit orbitaller arasında σ bağı oluşturur. Diğer orbital olan p_z , sp^2 hibrit yörüngelere dik olan bir π bağı oluşturur. Bu hibridizasyonda, karbon iki tek ve bir çift bağ ile diğer üç atoma bağlanır. Sp^2 hibridizasyonu için tipik bir örnek, paralel karbon katmanlarından oluşan grafitir. Sp^2 hibrit orbitalleri güçlü bağlara sahipken, tabakalar arasındaki π bağları zayıf Van Der Waals kuvvetleridir ve bu durum grafiti en yumuşak malzemelerden biri yapmaktadır (McEnaney 1999).

Sp hibridizasyonunda, bir s orbital, bir p orbital (p_x) ile birleştirilir ve 180° 'lik bir açıyla doğrusal bir düzenleme ile sonuçlanır veya iki tekli bağ ya da bir tek bir üçlü bağ ile sonuçlanan, karbon iki karbon atomuna bağlanır. Karbinler, sp hibridizasyona örnek olarak verilebilir (McEnaney 1999).

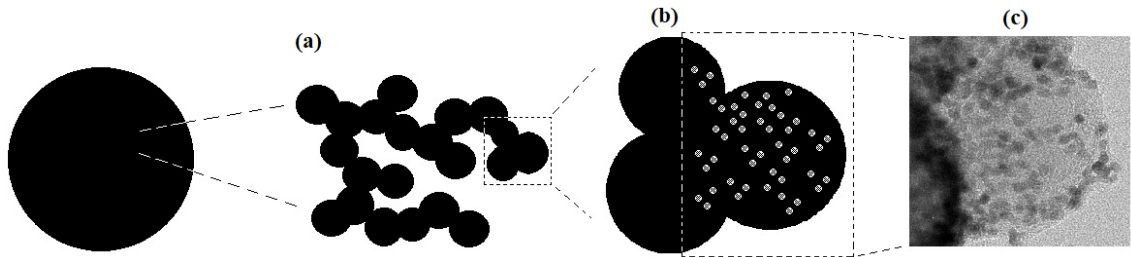
Yakıt pillerinde en çok kullanılan karbon temelli yapılar üç grupta ele alınabilir. Bunlardan ilki ve en temel olanları, karbon siyahı (carbon black), mezogözenekli karbon (mesoporous carbon), karbon nanotüp (CNT) ve karbon jel (karbon gel) isimleriyle adlandırılan yapılardır. Bu yapılara ilaveten, grafen olarak adlandırılan yüksek yüzey alanına ve iletkenliğe sahip karbon yapısı son zamanlarda yakıt pillerinde destek malzeme olarak sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır. Karbon temelli yapılar için göz önünde bulundurulacak ikinci bir grup ise heteroatom yapıları olarak ele alınabilir. Bu heteroatom yapıları, yukarıda bahsedilen temel karbon yapılarına azot (N), kükürt (S), fosfor (P) ve bor (B) gibi farklı elementlerin katkılanmasıyla elde edilebilmektedir. Karbon temelli yapılar arasında üçüncü grup olarak hibrit yapılar ele alınabilir. Bu hibrit yapılar ise farklı karbon yapılarının ya da karbon ve metal oksit yapıların bir araya gelerek oluşturdukları yeni fiziksel özelliklere sahip yapılardır.

Farklı karbon destekleri, birbirleriyle karşılaştırıldığında hem avantajlara hem de dezavantajlara sahiptir. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılan sıvı yakıtların oksidasyonu hem destek malzemelerinin yapısına hem de kullanılan sıvı yakıtın

moleküler yapısına bağlıdır (Cogenli and Yurtcan 2019). Yukarıda bahsedilen bu karbon temelli farklı yapılar hakkında bilgi aşağıda verilmiştir;

a) Karbon siyahı (Carbon black)

Yüksek yüzey alanı ve yakıt pili katalizörleri için uygun elektriksel iletkenlik sağlayan karbon siyahları (CBs), doğrudan sıvı beslemeli yakıt pilleri için en yaygın kullanılan destek malzemeleridir. Karbon siyahı yapıları, tanecik yüzeyine paralel tercihli bir oryantasyon ile çok düzensiz bir çekirdeğin etrafına sarılmış karbonların sıralanmasıyla oluşan küresel parçacıklardır (Boehm 1994). Karbon siyahı yapıları, katalizör için kullanılan metal nanopartiküllerin bu destek malzemenin yüzeyi arasındaki etkileşimi kolaylaştıran sp^2 hibritleştirilmiş grafit karbon atomlarına sahiptir (Hu and Wang 2015). Tipik sp^2 bağlanmış karbon malzemeler, reaksiyon işlemi sırasında elektron transferini sağlamaktadır ancak sp^3 bağlanmış yapılar ise, düşük iletkenlik ile yüksek oksidasyon direncine sahiptir (Zhang *et al.* 2016). Katalizör olarak kullanılan karbon siyahı destek malzemesinin yapısı Şekil 2.16'da verilmiştir (Cogenli and Yurtcan 2019).



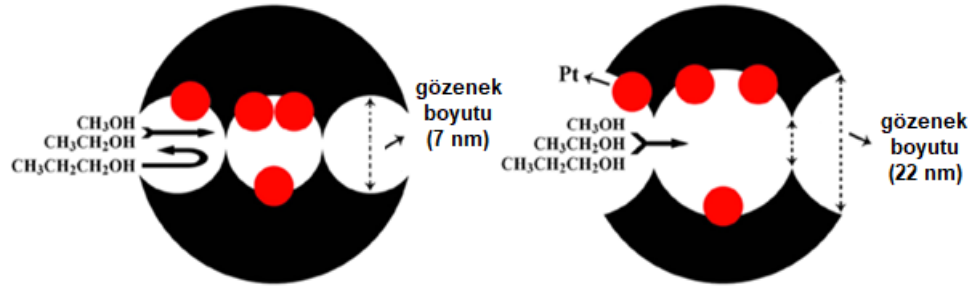
Şekil 2.16. (a) Karbon siyahı, (b) metal katkılı karbon siyahı ve (c) TEM görüntüsü (Cogenli and Yurtcan 2019)

Sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılan sıvı yakıtların oksidasyonunda kullanılan katalizörler için destek malzemesi olarak farklı yüzey alanlarına sahip Vulcan XC-72 ($230 \text{ m}^2/\text{g}$), Black Pearls ($1560 \text{ m}^2/\text{g}$), Ketjenblack ($1230 \text{ m}^2/\text{g}$) ve Acetylene black ($90 \text{ m}^2/\text{g}$) gibi karbon siyahı yapıları birçok çalışmada kullanılmıştır. Bu destek malzemeleri arasında en sık kullanılan ise Vulcan XC-72 isimli karbon siyahıdır. Bu tez çalışmasında da sentezlenen özgün destek malzemeler hem kendi içlerinde hem de

referans olarak Vulcan XC-72 destek malzemesi ile karşılaştırılarak farklı destek malzemelerin formik asit ve metanol oksidasyonu üzerine etkisine bakılmıştır.

b) Mezogözenekli karbon (Mesoporous carbon)

Gözenekli bir yapıya sahip olan karbon siyahı, en yaygın kullanılan destek malzemeleridir, ancak geleneksel karbon siyahlarından daha iyi özellikler sergileyen mezogözenekli karbon (MC) gibi farklı alternatif karbon yapıları da vardır (Salgado *et al.* 2013). Bilinen karbon desteklerin küçük gözenek boyutları (10 nm'nin altında), bulk iyonmerlerin küçük karbon destek gözeneklerinde kolayca dağılamadığı ve bu durum difüzyon direncine neden olduğundan dolayı yakıt pilleri için pek de uygun değildir (Joo *et al.* 2008). Bununla beraber büyük molekülü alkollerin gözeneklerden geçişte katalizör olarak kullanılan metal üzerine gelmesi zor olmaktadır. Şekil 2.17'de küçük ve büyük gözenek boyutuna sahip destek malzemeler üzerinde alkollerin gözeneklerden geçişi şematik olarak gösterilmiştir (Nan and Yue 2018).



Şekil 2.17. Mezogözenekli karbonlarda gözenek boyutunun şematik gösterimi (Nan and Yue 2018)

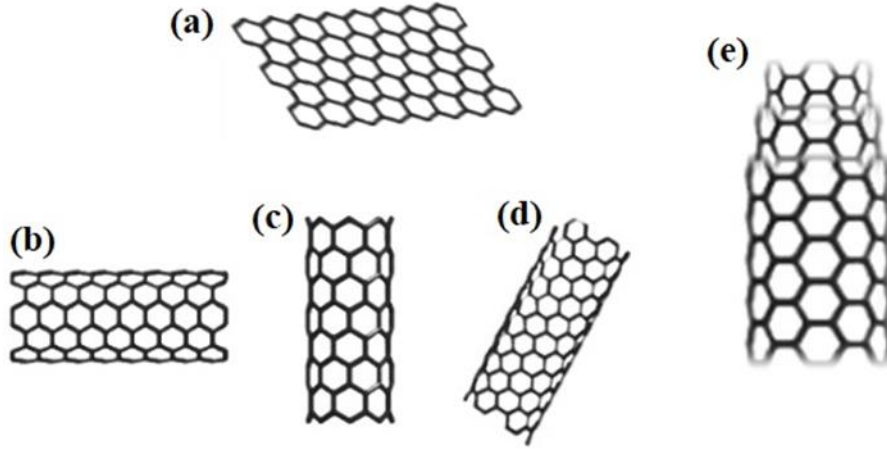
Yukarıdaki nedenden ötürü, birkaç araştırma grubu, sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılan sıvı yakıtların oksidasyon reaksiyonları için büyük gözenek boyutu ve yüksek yüzey alanı olan gözenekli destek materyalleri üzerinde çalışmışlardır (Song *et al.* 2013; Morales-Acosta *et al.* 2016). Büyük mezogözenekler, oksidasyon reaksiyonu için elektrokatalitik aktiviteyi ve dayanıklılığı arttırmak için faydalıdır, oysa küçük mezogözenekli karbon yapıları, sıvı yakıtların oksidasyonuna karşı iyi elektrokatalitik seçicilik göstermiştir (Nan and Yue 2018). Mezogözenekli karbonların avantajlarının

aksine, mezogözenekli karbon birçok uygulama için dezavantajlı olabilen az miktarda oksijen yüzey grubu içermektedir (Salgado *et al.* 2010). Mezogözenekli karbon yapılarının gözenek boyutları, yüksek yüzey alanı ve iletkenlik sağlayan 2-50 nm aralığındadır. Bu tür karbon malzemeleri a) düzenli mezogözenekli karbon (ordered mesoporous carbon- MC) ve b) düzensiz mezogözenekli karbon (disordered mesoporous carbon-DOMC) olarak sınıflandırılabilir (Sharma and Pollet 2012).

c) Karbon nanotüp (CNT)

Karbon nanotüpler (CNT'ler), enerjiden elektroniğe, kataliz gerektiren süreçlerde ve üstün özelliklerinden dolayı kompozitlerin takviye edilmesine kadar birçok farklı uygulama için uygundur. Bir karbon nanotüp, nanometre kalınlığına sahip, ancak uzunluğu mikrometre olarak geçen, sanki bir tüpe sarılı boru şeklindeki grafen tabakasıdır. Tüp sayısının tek katmanlı mı yoksa çok katmanlı mı olduğu bir karbon nanotüpü iki farklı sınıfa ayırmaktadır (Kumar and Ando 2010). İki farklı CNT sınıfı vardır: tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler). Yakıt pili uygulamalarında yaygın olarak kullanılan Vulcan XC-72 karbon siyahı desteğiyle karşılaştırıldığında, CNT'ler önemli ölçüde daha yüksek elektronik iletkenliğe sahiptir. CNT'nin ($149,2 \text{ Scm}^{-1}$) elektriksel iletkenliği, XC-72 ($29,2 \text{ Scm}^{-1}$) ticari karbon desteğinden daha iyidir (Hsu and Kuo 2012). CNT'ler daha yüksek yüzey alanlı malzemeler ile karşılaştırıldığında daha yüksek gözenekli hacimler sunmaktadır (Lavacchi *et al.* 2013).

Karbon nanotüpler, karbon atomlarının bir araya gelerek oluşturduğu grafen tabakasının farklı vektörel yönlerde yuvarlanması ile elde edilen farklı yönelmelere sahip yapılardır. Bu yuvarlama vektörünün uzunluğu ve yönü, taşıyıcı ağa bağlı olarak farklı düzenlemeleri tanımlayan kiral vektörü belirlemektedir (Qin 2007). Bu düzenlemeler koltuk, zikzak veya kiral kafestir. Tek tabakaya sahip bir grafen yapısı (a), nanotüplerin sahip olabileceği koltuk (b), zikzak (c), kiral kafes (d) yapıları ve çok duvarlı karbon nanotüpün şematik gösterimi Şekil 2.18'de verilmiştir.



Şekil 2.18. (a) Grafen, (b) koltuk, (c) zikzak, (d) kiral kafes ve (e) çok duvarlı karbon nanotüp şematik gösterimi (Cogenli and Yurtcan 2019)

SWCNT'lerin çalışma fonksiyonları koltuk konformasyonundaki grafenlerin fonksiyonlarına çok yakındır (Su *et al.* 2007). Bazı çalışmalar, doğrudan alkollü yakıt pillerinde elektrokatalizör için MWCNT'ler ve SWCNT'ler arasında detaylı bir karşılaştırma sunmuştur (Wu and Xu 2007; Sanganna Gari *et al.* 2009). Bazı çalışmalarda karbon nanotüpler doğrudan kullanılmayıp belirli modifiye işlemlerinden sonra kullanılmıştır. CNT'lerin fizikokimyasal özellikleri, farklı asidik çözeltiler ile oksidasyondan sonra büyük ölçüde değiştirilebilmektedir. Bu modifikasyonlar, yüzey fonksiyonel grupları artırarak karbon nanotüplerin aktivitesini artırmaktadır. Bu durum, yakıt pillerinde kullanılan sıvı yakıtların adsorpsiyon kapasitelerini artıran bir özellik olarak ifade edilmektedir (Cogenli and Yurtcan 2019).

d) Karbon jel (Carbon gel)

Kserojel (xerogel), arojel (aerogel), kriyojel (cryogels) ve hidrojel (hydrogel) gibi farklı formlarda bulunan karbon jeller, kontrol edilebilir gözenekli yapılar içeren birbirine bağlı mezogözenekli karbonun yeni bir formu olarak dikkat çekmektedir (Kim *et al.* 2006). Sol-jel (Sol-gel) işlemi, karbon jellerin sentezi için kullanılmakta olan bir yöntemdir. Nihai karbon jel ürünü, sol-jel işleminden gelen organik jellerin karbonizasyonu ile elde edilmektedir (Enterria and Figueiredo 2016). Kserojel, arojel ve kriyojel gibi sıvı organik jeller, sırasıyla geleneksel kurutma (evaporatör) (Enterria

and Figueiredo 2016), süperkritik kurutma (supercritical drying) (Pekala 1989) ve dondurarak kurutma (freeze drying) (Tamon *et al.* 2000) gibi farklı kurutma yöntemleri uygulanması ile elde edilmektedir. Farklı kurutma yöntemleriyle elde edilen bu yapıların farklı fiziksel özelliklere (yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu gibi) sahip olduğu literatürde belirtilmiştir (Ganesan *et al.* 2016). Yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek büyüklüğü dağılımları gibi karbon jellerinin dokusal özellikleri kolayca kontrol edilebilir olmasından dolayı katalizörler için destek malzemesi olarak farklı çalışmalarda kullanılmıştır.

Resorsinol ve formaldehitin (RF) sol-jel kondensasyonu ile sentezlenen bir polimer kserojelin karbonlaştırılmasıyla elde edilen ve $724 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ yüzey alanı ve yaklaşık %75'lik mezogözenekli yapıya sahip olan karbon kserojel, katalizör destek malzemesi olarak sıvı yakıtların oksidasyonu için uygun olduğu belirlenmiştir (Samant *et al.* 2005). Aerojeller genellikle monolitiktir ve kserojellerden daha düşük yoğunluğa sahiptir. Karbon aerojel genellikle organik bir öncülün pirolizinden elde edilmektedir (Barim *et al.* 2017). Solüsyonun jelleşmesi, çözücü değişimi, ıslak jelin kurutulması ve kurutulmuş jelin karbonizasyonu dahil olmak üzere her zaman karbon aerojellerinin hazırlanması sırasında dört tipik aşama vardır (Wang *et al.* 2001). Mezogözenekli yapısı ve yüksek yüzey alanı ($616 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ile elektrokimyasal reaksiyonlar için kütle transferini artırdığından dolayı platin eklenmiş karbon aerojellerin, ticari Vulcan XC-72 karbon siyahına kıyasla metanol oksidasyonu için daha etkili destek malzeme olduğu öne sürülmüştür (Liu *et al.* 2014).

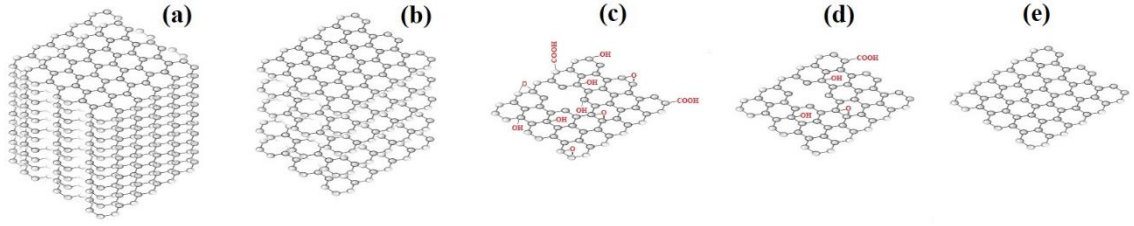
Aerojeller süperkritik kurutma ile elde ediliyorken, kriyojeller dondurarak kurutma ile elde edilmektedir. Genel olarak, jellerin süperkritik kurutulması, jel gözeneklerinde yüzey gerilimi içsel olmaması nedeniyle, jel ağ yapısına zarar vermeden jelin çözücüsünü çıkarabilen tek işlemdir (Garcia-Gonzalez and Smirnova 2013; Sahin *et al.* 2018). Jellerin geleneksel kurutulmasında yani literatürde bahsedilen kserojellerin eldesinde ise genellikle çözücünün çıkarılması üzerine elde edilen yüksek kılcal basınç gradyanları nedeniyle gözeneklerin çökmesine neden olmaktadır. Dondurularak kurutulma işleminde ise (freeze drying) jel önce dondurulmaktadır ve genellikle su

hacmindeki artış nedeniyle çatlaklara ve büyük gözeneklerin oluşumuna yol açmaktadır (Betz *et al.* 2012). Daha sonra vakum altında ısıtılarak suyun donması ile elde edilen buzun sıvı faza geçmeden doğrudan buharlaştırılması sağlanmaktadır.

2.6.1.b. Grafen ve grafen aerojel yapılar

Grafen, tek tabakalı olarak sp^2 hibritli bal peteği görünümünde kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının bir araya gelmelerinden oluşan iki boyutlu petek kafes içine paketlenmiş ve farklı boyutlarda bulunan diğer tüm grafitik malzemelerin temel yapı taşıdır (Castro Neto *et al.* 2009). Grafen petek kafesi, σ bağları ile birbirine bağlanmış iki eşdeğer alt atom karbon atomundan oluşmaktadır ve kafes içindeki her karbon atomu, lokalize bir elektron ağına katkıda bulunan bir π yörüngeye sahiptir (Zhu *et al.* 2010). Yüksek young modülü (~ 1.100 GPa), kırılma dayanımı (125 GPa), ısı iletkenlik ($\sim 5.000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), yük taşıyıcıların hareketliliği ($200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) yüksek spesifik yüzey alanı ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$) ve kuantum Hall etkisi gibi etkileyici taşıma olayları onu farklı uygulama alanları için çok özel bir malzeme haline getirmektedir (Park and Ruoff 2009). Fakat yukarıda bahsedilen teorik değerlerin aksine, sentez işlemi, ürünün genellikle küçük bir kısım tek katmanlı grafen ve büyük miktarlarda ince grafit tabakalardan (birkaç ila çok katmanlı grafen) oluşacağı şeklindedir. Bu nedenle, gerçek bir sistemde, yüzey alanı grafen tabakalarının üst üste gelmesi nedeniyle çok daha düşüktür. Literatürde bildirilen yüzey alanları, hazırlama yoluna ve katman sayısına bağlı olarak $270 \text{ m}^2/\text{g}$ ile $1550 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmektedir, ancak aynı parti içerisinde büyük farklılıklar da gözlenmiştir (Machado and Serp 2012). Şekil 2. 19'da grafit, çok katmanlı grafen, grafen oksit (GO), indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve grafenin yapısı gösterilmiştir.

Grafit, elmas gibi karbonun bir allotropu olup ancak elmasa her bir karbon atomu dört farklı karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluştururken grafit ise, karbon atomlarının üst üste yığılmış ve birbiri üzerinden kolayca kayabilen levhalardan oluşmuş, iki boyutla düzlemde birbirine kovalent bağla bağlanmış yapılardır.



Şekil 2.19. (a) Grafit, (b) çok katmanlı grafen, (c) grafen oksit, (d) indirgenmiş grafen oksit ve (e) grafenin şematik yapısı (Cogenli and Yurtcan 2019)

Grafit malzemesinin, sülfürik asit gibi güçlü oksitleyicilerle muamele edilerek elde edilen grafit oksit, karbon, hidrojen ve oksijen moleküllerinden oluşan ve içerisinde OH, epoksi (epoxy) ve karboksil (carboxyl) gibi fonksiyonel grupları barındıran bir bileşiktir (Chauhan and Mishra 2011). Grafit oksit oluşturma yönteminin en yaygın yöntemi, grafitin bir sülfürik asit, sodyum nitrat ve potasyum permanganat (çok güçlü bir oksitleyici) karışımı ile işlendiği Hummers ve Offeman yöntemleridir (Marcano *et al.* 2010; Cogenli and Bayrakceken Yurtcan 2018). Bu yöntemlere ek olarak Staudenmaier ve Brodie metodları da grafit oksit elde etme yöntemleri arasında kullanılmaktadır ancak hem ucuz olması hem de uygulanabilirliğinin kolay olması nedeniyle en yaygın olarak kullanılan yöntem Hummers yöntemidir (Zhao *et al.* 2014). Bu tez çalışmasında da Hummers metodu kullanılmıştır.

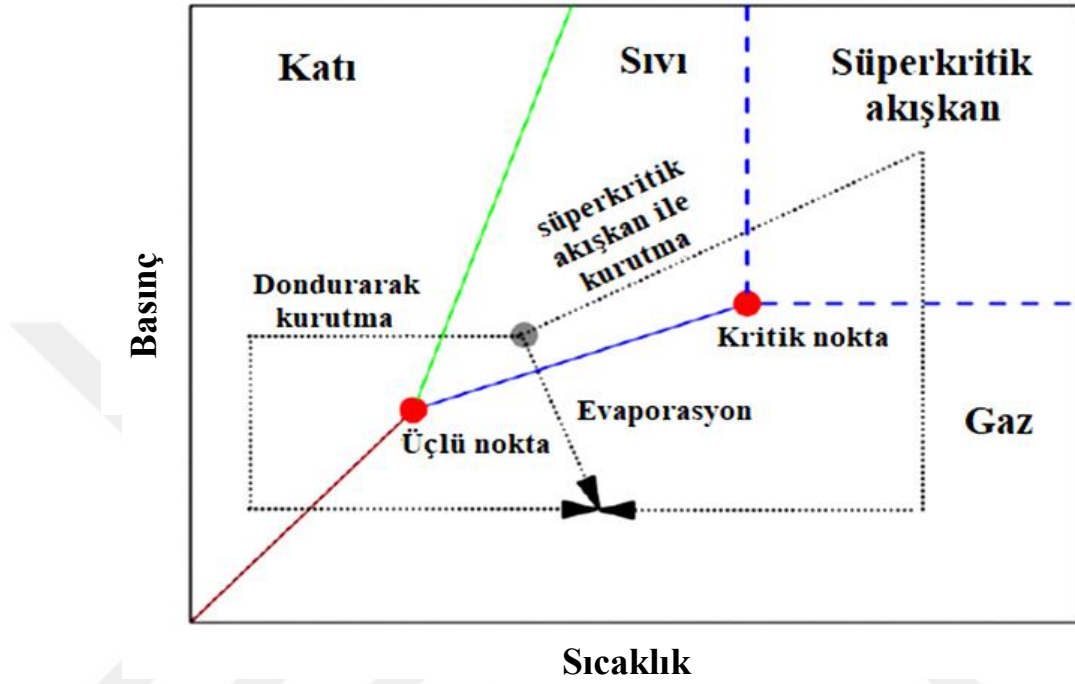
Kimyasal olarak grafit okside çok benzeyen ancak yapısal olarak daha farklı olan grafen oksitin (GO), sulu çözelti içerisinde bulunan grafit oksit tabakalarının birbirinden uzaklaşması ile elde edildiği ifade edilmektedir (Chauhan and Mishra 2011). Grafen oksitin sahip olduğu hidrofilikliği ve mekanik dayanımı nedeniyle büyük ilgi çekmiştir. GO, sahip olduğu fonksiyonel gruplardan dolayı sp^2 bağlanmasını bozar ve grafene kıyasla daha düşük iletkenliğe sahiptir, ancak kimyasal olarak 'ayarlanabilir' dir, bu durum GO'yu yakıt pillerinde katalizör desteği olarak kullanmak için çekici kılmaktadır (Yadav *et al.* 2018). Elde edilen GO üzerine kimyasal, termal veya elektrokimyasal gibi farklı yöntemler uygulanarak indirgenmiş grafen oksit (rGO) elde edilebilmektedir (Park and Ruoff 2009). Bu yöntemler ile elde edilen rGO yapılarının hepsi farklı fiziksel özellik göstermektedir ancak bu yöntemlerin hepsinin ortak amacı, bozulmamış grafene benzer şekilde çok yüksek kaliteli rGO üretebilmektir.

Katalitik bir destek olarak tek bir grafen tabakasının kullanımı henüz bildirilmemiştir, ancak indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve grafen oksit (GO) ile ümit verici sonuçlar elde edilmiştir (Gao *et al.* 2015; Zhang *et al.* 2015). GO'nun kovalent ve kovalent olmayan yaklaşım ile işlevselleştirilmesini destekleyen epoksi, hidroksil, karboksil ve karbonil grupları dahil olmak üzere bol miktarda hidrofobik ve hidrofilik oksijen içeren gruplara sahiptir ve bu fonksiyonel gruplar Pt nanoparçacıklarının daha iyi dağılmasını sağlayarak sıvı yakıtların oksidasyonuna karşı katalitik aktiviteyi artırdığı öne sürülmektedir. Grafen nanoplakalar üzerinde desteklenen Pt veya Pt-alaşımli katalizörlerin oksijen indirgenme reaksiyonuna ve alkol oksidasyonuna karşı yüksek aktiviteye sahip oldukları bildirilmiştir (Dong *et al.* 2010; Shao *et al.* 2010; Singh and Awasthi 2011). Çalışmalar ayrıca Pt/Grafen'in ticari bir katalizöre kıyasla yüksek CO toleransına ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir (Yoo *et al.* 2011).

Sol-jel yöntemleriyle moleküler öncülerden hazırlanan ve ardından çözücülerin ıslak jellerden uzaklaştırılması ve havayla ikame edilmesi için kurutulurken (dondurularak veya süperkritik) elde edilen aerogeller gözenekli nanomalzemelerdir (Gorgolis and Galiotis 2017). Genel olarak, grafen oksit (GO), sulu ortamdaki yüksek dispersiyonu ve işlevselliği nedeniyle grafen aerogel hazırlamak için uygun öncüdür. Ayrıca, GO, grafen bazlı aerogellerin (GA) sentezlenmesinde başlangıç materyali olarak çok faydalıdır, çünkü hem temel düzlemlerde hem de kenarlarda bulunan oksijen kısımları, farklı bileşiklerle kovalent reaksiyona girebilmekte ve böylece uyarlanabilen özelliklere sahip yeni materyaller üretmektedir (Gorgolis and Galiotis 2017).

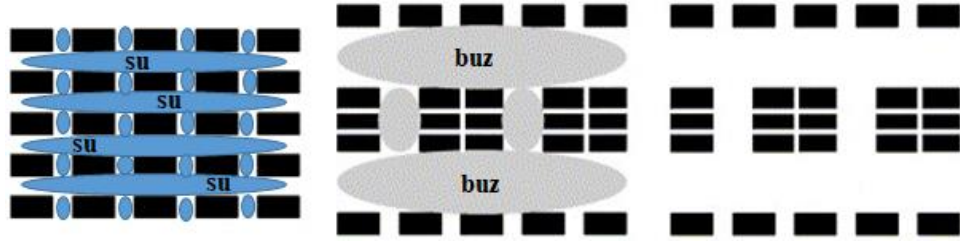
Grafen temelli bir aerogel, genellikle dondurarak kurutma işlemi (Zhang *et al.* 2011; Cogenli and Bayrakceken Yurtcan 2018) veya süperkritik CO₂ kurutma (Zhang *et al.* 2011) gibi bir kurutma işlemine ihtiyaç duyan, başlangıç materyalinin grafen oksit olduğu grafen hidrojelinden elde edilmektedir. Aerogeller süperkritik kurutma ile elde ediliyorken, kriyojellerin dondurarak kurutma ile elde edildiği yukarıda belirtilmiştir. Ancak literature bakıldığında zaman zaman grafen aerogel sentezi için de dondurarak kurutma işlemi uygulanabileceği görülmüştür (Gorgolis and Galiotis 2017). Literatürde kullanılan evaporasyon, süperkritik akışkan ve dondurarak kurutma (freeze drying)

işlemlerinin karşılaştırması Şekil 2.20’de verilen faz diyagramı eğrisinde gösterilmiştir (Zeng 2015).



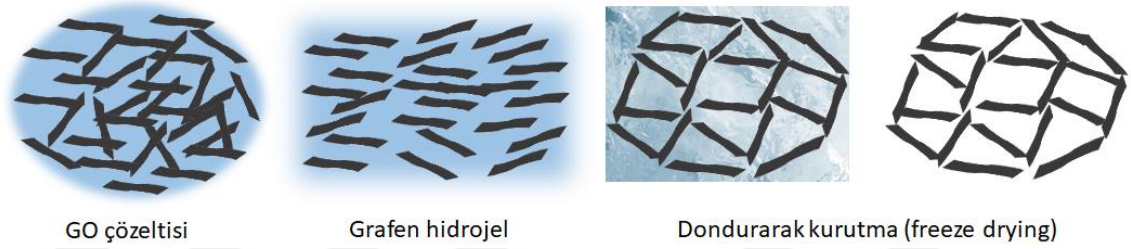
Şekil 2.20. Farklı kurutma yöntemlerinin faz diyagramında gösterimi (Zeng 2015)

Evaporasyon işleminde, sıvı fazdan gaz fazına doğrudan buharlaşma, yüzey geriliminin etkisiyle aerojellerin meydana gelmesini sağlayan jel ağının çökmesine neden olmaktadır. Süperkritik akışkan işleminde, süperkritik bir sıvı oluşturmak için sıvı karbon dioksitin sıcaklığı ve basıncı kritik noktasının üstüne çıkmaktadır. Basıncı yavaşça düşürerek, hidrojeller iyi korunmuş ağlarla aerogel formuna getirilir. Dondurarak kurutma, aerogel oluşturmak için yaygın bir yöntemdir. Bu işlem sırasında, numuneler hızlı bir şekilde dondurulur ve daha sonra buzun süblimasyonu için yüksek sıcaklık altında bir vakuma yerleştirilir. Böylece aerogelin üç boyutlu (3D) görünümünü sağlayan gözenekli yapısı meydana gelmektedir (Şekil 2.21). Bu tez çalışmasında dondurarak kurutma işlemi, grafen aerojelleri elde etmek için kurutma yöntemi olarak seçilmiştir.



Şekil 2.21. Dondurarak kurutma işleminin şematik gösterimi

GO çözeltisi kullanılarak hidrotermal yöntem ile elde edilen grafen hidrojel sonrası dondurarak kurutma işlemi yardımıyla oluşturulan grafen aerogel yapısının gösterimi Şekil 2.22’de verilmiştir.



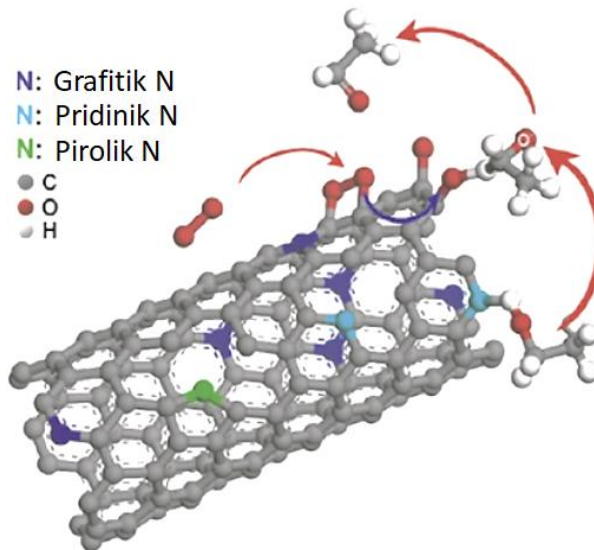
Şekil 2.22. GO çözeltisinden dondurarak kurutma işlemiyle grafen aerogel eldesi

Grafen aerogelin sahip olduğu birbirine bağlı 3D makro gözenekli grafen ağ yapıları, yüksek elektrik iletkenliği, hafif olması ve yüksek oranda sıkıştırılabilir özelliklere sahip olması nedeniyle farklı uygulamalar için araştırmacılar tarafından oldukça ilgi duyulmuştur (Zhao *et al.* 2014; Oztuna *et al.* 2017). Çeşitli çapraz bağlayıcılar (cross-link) sayesinde GO nanotabakalar (nanosheets) arasındaki etkileşim ile GA yapıları elde edilmektedir. Bu etkileşimler, zayıf kovalent olmayan bağlanma ve güçlü kovalent bağlanma olmak üzere iki temel kategoriye ayrılabilir. Grafen aerogellerin temelini oluşturan grafen hidrojeller, kovalent olmayan (hidrojen bağı, iyonik, amfifil ve π - π etkileşim) güçler ile hidrotermal yöntem kullanılarak kendi kendine (self-assembly) bir araya gelebilen elastikliği yüksek ancak mekanik dayanımı düşük olan grafen oksit temelli yapılardır (Zhao *et al.* 2014). Hidrotermal sentez teknolojisi, jel hazırlamada yüksek sıcaklık ve yüksek basınç koşullarına ihtiyaç duyan ve jel bütünlüğünü korumak için geleneksel ve uygun bir yöntemdir (Zhao *et al.* 2014). Bu tez çalışmasında

hidrotermal sentez yöntemi kullanılarak grafen hidrojel ve sonrasında dondurarak kurutma ile grafen aerogeller elde edilmiştir.

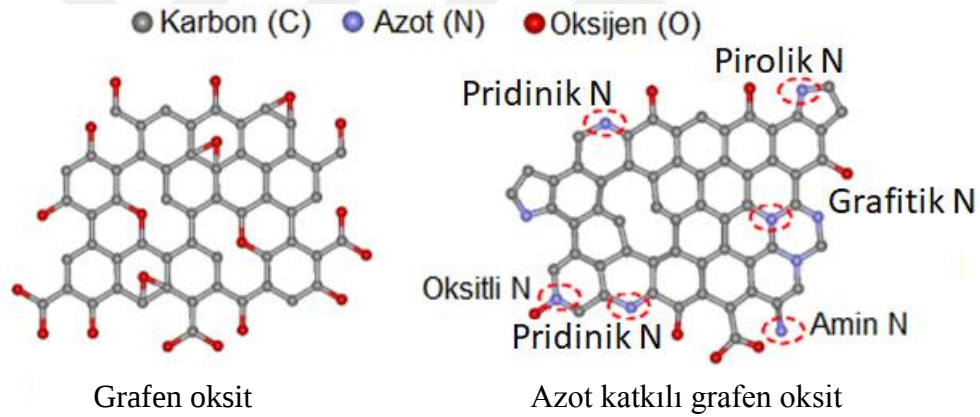
2.6.1.c. Heteroatom yapılar

Yakıt pili uygulamalarında katalizörlerde çoğunlukla kullanılan tipik heteroatomlar azot, kükürt, fosfor ve bor atomlarıdır. Heteroatom katkılı karbon nanotüpler (CNT'ler) (Wei *et al.* 2017; Yang *et al.* 2018), mezogözenekli karbonlar (Nan and Yue 2018) ve grafen (Xiong *et al.* 2013) gibi farklı karbon materyalleri, alkollerin (metanol, etanol ve n-propanol) oksidasyonu için elektrokatalizör desteği olarak kullanılmıştır. Azot (Zhang *et al.* 2016), bor (Wang *et al.* 2012), fosfor (Liu *et al.* 2012) ve kükürt (Fan *et al.* 2017) katkılı karbon nanotüpler (CNT'ler) metanol oksidasyonu için etkili destek malzemeleridir. Azot katkılı karbon nanotüp yapısı Şekil 2.23'te verilmiştir (Wang *et al.* 2017). Sentezlenen Pd/azot katkılı mezogözenekli-karbon, alkali ortamda Pd/C katalizörüne kıyasla metanol oksidasyon reaksiyonuna (MOR) ve formik asit oksidasyon reaksiyonuna karşı daha mükemmel elektrokatalizörler olarak görev yapmıştır (Ray *et al.* 2016).



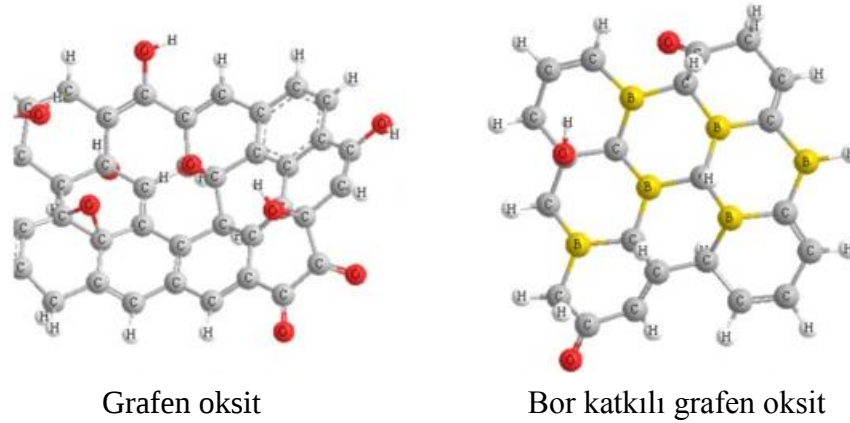
Şekil 2.23. Azot katkılı karbon nanotüp yapısının şematik gösterimi (Wang *et al.* 2017)

Azot ve bor atomlarının grafen oksit ya da indirgenmiş grafen içerisine katkılандığı zaman elektrokimyasal performansını arttırdığı için son yıllarda heteroatom katkılı grafeni kullanan birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan bazı çalışmalarda, formik asit oksidasyonuna yönelik destek materyali olarak grafen içindeki azotun katkılanması (dop edilmesi) incelenmiştir ve N-katkılı destek materyali yüzeyindeki azotun bağlantı yerlerinden dolayı metalik nanoparçacıkların iyi dağılması sağlanmıştır (Sun *et al.* 2015; Jin *et al.* 2016). Azot katkılı grafen oksit yapısı Şekil 2.24'te verilmiştir (Wei *et al.* 2018). Azot atomunun grafen aerojele katıldığı zaman, tek bir C atomuna dahil olması ile Grafitik-N, bir komşu olarak bir boşluk ile dahil olması ile Pridinik-N ve bir pentagonal halka içine ya da yerel kafesdeki bozulma ile dahil olma ile Pirolük-N gibi farklı konfigürasyonlar ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.24. Azot katkılı grafen oksit yapısının şematik gösterimi (Wei *et al.* 2018)

Çok fonksiyonlu elektrokatalizörler için destek malzemesi olarak kullanılan azot ve kükürt çifti katkılı grafen (G) tabakaları (graphene sheets) üzerine yüklü Pd nanopartikülleri, metanol ve formik asit oksidasyonu için geleneksel Pd/G ve Pd/C katalizörlerinden daha aktif olduğu belirlenmiştir (Zhang *et al.* 2016). Başka bir çalışmada, bor atomu başarıyla grafene (Pt/BG) katılmıştır ve katalizörün metanol oksidasyon reaksiyonuna karşı spesifik aktivitesi Pt/Grafen ve Pt/Karbon katalizörlerinden daha yüksektir (Sun *et al.* 2015). Bor katkılı grafen oksit yapısı Şekil 2.25'te verilmiştir (Singh *et al.* 2018).



Şekil 2.25. Bor katkılı grafen oksit yapısının şematik gösterimi (Singh *et al.* 2018)

Son zamanlarda grafen aerjel içerisine de heteroatom katkılarları yapılarak uygulanan birçok çalışma yapılmıştır. Araştırmacılar, Azot (N) veya Bor (B) elementlerinin Li-kükürt bataryalarda (Xie *et al.* 2015), süperkapasitörlerde (Sui *et al.* 2015), oksijen indirgeme reaksiyonunda (Lin *et al.* 2016) ve mikrobiyal yakıt pillerinde (Yang *et al.* 2016) uygulanabilecek heteroatom grafen aerjelleri sentezleyerek etkili sonuçlar elde etmiştir. Bu tez çalışmasında sentezlenen grafen aerjel içerisine azot ve bor katkılarları yapılarak elde edilen destek malzemeler üzerine Pt nanoparçacıkları yüklenerek elde edilen katalizörler formik asit ve metanol oksidasyonu için kullanılmıştır.

2.6.1.d. Hibrit yapılar

Bilimsel yenilikler ve çeşitli sektörlerdeki teknolojik gelişmeler, yeni malzemelerin tasarımını ve geliştirilmesini gerektirmektedir. Mevcut malzemelerin çoğu insanlığın tüm temel gereksinimlerini karşılamayabilir. Bu anlayış, araştırmacıları, bireysel bileşenlerin özelliklerinden daha üstün özellikler gösterebilecek hibrit materyaller geliştirmeye teşvik etmektedir (Vedhanarayanan *et al.* 2018). Yakıt pili çalışmalarında, CNT, grafen, mezogözenekli karbon ve karbon siyahı gibi farklı karbon temelli yapılar ve içerisinde karbon barındırmayan metal oksitler bir araya getirilerek elde edilen hibrit yapılar katalizörler için destek malzemeleri olarak kullanılmıştır.

Grafen temelli malzemeler, katalizörlerin performansını sınırlayan bir katalizör desteği olarak bazı dezavantajlara sahiptir. Pul pul dökülmüş grafen katmanları, Van Der Waals kuvvetleri ve katmanlar arasındaki π - π etkileşimleri nedeniyle yeniden istiflenme eğilimindedir (Huang and Wang 2014). Grafen katmanları, yakıt pili uygulamaları süresince kolayca bir araya gelebilir ve bu durum hem yüzey alanının hem de iletkenliğin düşmesine sebep olur (Antolini 2012). Grafen yapısındaki değişiklik nedeniyle, grafen destekli katalizörlerin katalitik performansı önemli ölçüde düşebilir. Bu problemi ortadan kaldırmak için grafen ile birlikte farklı karbon veya metal oksit yapıları bir araya getirilerek oluşturulan hibrit destekli katalizörlerin katalitik aktivitesi artırılmaya çalışılmıştır (Gao *et al.* 2017) (Yang *et al.* 2018). Bu tez çalışmasında da sentezlenen GA ve ticari olarak satın alınan Vulcan XC72 yapıları bir araya getirilerek hibrit materyaller elde edilmiş ve bu destek malzemelerin formik asit ve metanol oksidasyonu üzerindeki etkilerine bakılmıştır.

2.6.1.e. Karbon olmayan yapılar

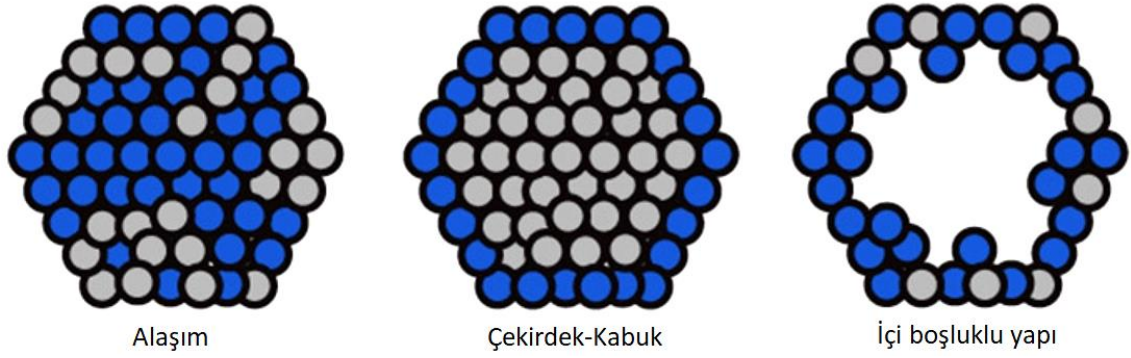
Karbon temelli malzemeler metanol, formik asit ve etanol gibi sıvı beslemeli yakıt pillerinde katalizör desteği olarak iyi performans göstermektedir (Cogenli and Yurtcan 2019). Ancak, ortamda bulunan oksijen, karbonun oksitlenmesine sebep olur ve karbon aşınması sorunu, yakıt pillerinde karbon destekli katalizörlerin aktivitesini ve kararlılığını sınırlandırmaktadır. Ek olarak, destek katalizör etkileşimini arttırmak ve katalizör parçacıklarının dağılımını iyileştirmek için birçok çalışmada karbon temelli yapılar yerine karbon olmayan destekler kullanılmıştır (Sun *et al.* 2012; Godoi *et al.* 2016). Fakat bu durumda, aktif katalizör yüzeyinin ve ayrıca iletkenliğin düşmesine neden olabilir. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde sıvı yakıtların oksidasyonu için katalizör desteği olarak çeşitli karbon olmayan materyaller incelenmiştir ve kullanılan ana karbon destek olmayan malzemeler; metal oksitler, karbürler, nitritler, boritler ve polimerlerdir (Alexander and Hargreaves 2010; Thotiyl *et al.* 2010; Sharma and Pollet 2012; Sheng *et al.* 2015). Ancak bu karbon olmayan yapıların birçoğu yalıtkan ya da yarı iletken özellikler gösterdiği için yakıt pillerinde tek başına destek malzemesi olarak kullanımı

uygun olmayıp karbon temelli diğer iletken yapılar ile hibrit oluşturarak sinerjik etki ile etkisi artırılmalıdır.

2.6.2. Bimetalik katalizörler

Heterojen kataliz alanı, özellikle bimetalik alaşımlar, son yıllarda birçok gelişme göstermiştir. Ana metallerinden farklı elektronik ve kimyasal özellikler gösteren bimetalik katalizörler, gelişmiş seçicilik, aktivite ve kararlılık ile yeni katalizörler elde etme fırsatı sunmaktadır (Yu *et al.* 2012). Beklenmeyen bu bimetalik katalizör özelliklerinin bulguları, olası uygulamalar hakkında birçok kapsamlı araştırmaya ilham kaynağı olmuştur. Günümüzde bimetalik katalizörler birçok katalitik ve elektrokatalitik uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Croy *et al.* 2008; Cogenli and Yurtcan 2018). Bimetalik nanoparçacıkların oluşturduğu alaşım, çekirdek-kabuk ve içi boşluklu yapıların şematik gösterimi Şekil 2.26'da verilmiştir (Liu *et al.* 2012). Alaşımlı yapı, her iki metalin homojen dağılımda olduğu ve farklı yöntemler ile elde edilmesi kolay olan bir yapıdır (Alshammari *et al.* 2016). Daha yüksek katalitik verimlilik elde etmek için, metal bir destek üzerine daha aktif metal kabuktan yapılan çekirdek-kabuk yapısı kullanılmaktadır (Jiang *et al.* 2011). İç atomlar genellikle, kimyasal reaksiyonun çoğu katalizörlerin yüzeyinde gerçekleştiği için kullanılmaz, bundan dolayı tek kaplı bir yaklaşım kullanarak çekirdek-kabuk yapısının çekirdek tarafını üretmek için ucuz metal kullanılıyorken, kabuk tarafında daha aktif metaller kullanılmaktadır (Huang *et al.* 2011). Yüksek yüzey/hacim oranı nedeniyle daha popüler hale gelen içi boşluklu yapılar, aktif bileşenlerin içi boş bir yapı ile çevrelenmesi ile elde edilmektedir (Cheng and Sun 2010). Bu sayede, daha az miktarda malzemeye ihtiyaç duyulduğundan dolayı maliyetler düşürülmektedir.

Bimetalik yüzeylerin çoğu zaman ana metal yüzeylerin hiçbirinde bulunmayan yeni özellikler gösterdiği bilinmektedir (Campbell 1990; Peng *et al.* 2008). Ancak, belirli bir bimetalik yüzeyin elektronik ve kimyasal özelliklerinin ana metallere göre nasıl değiştirileceğini önceden bilmek zordur. Bu nedenle, bimetalik yüzeylerin kataliz alanındaki incelenmesi büyük ilgi görmüştür.



Şekil 2.26. Farklı yapılarıyla bimetallik nanoparçacıkların şematik gösterimi (Liu *et al.* 2012)

Metalin elektronik ve kimyasal özelliklerinin bimetallik bir yüzeyde değiştirilmesine katkıda bulunan iki kritik faktör vardır. İlk olarak, heteroatom bağlarının oluşumu metal yüzeyin elektronik ortamını değiştirerek, ligand etkisi ile elektronik yapısındaki değişikliklere yol açar. İkincisi, bimetallik yapının geometrisi tipik olarak ana metallerden farklıdır, örneğin ortalama metal-metal bağ uzunlukları değişir, bu da metalin elektronik yapısını yörünge üst üste binen değişiklikler yoluyla değiştirdiği bilinen gerilme etkisine neden olmaktadır (Yu *et al.* 2012). Bu çalışmada Pt temelli bimetallik katalizörler karbon destek malzemelerin üzerine yüklenerek hem metanol hem de formik asit oksidasyonu üzerine etkileri incelenmiştir.

2.7. Katalizör hazırlama yöntemleri

Katalizör hazırlamak için kullanılan metallerin, destek malzemeler üzerine depozisyonu birçok farklı yöntem kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir. Bu yöntemler arasında en yaygın olarak; koloidal (colloidal), mikro emülsiyon (microemulsion), emdirme (impregnation), çöktürme (precipitation) ve poliol (polyol) yöntemleri kullanılmaktadır. Bu yöntemlere ek olarak ultrases, elektrodpozisyon ve süperkritik akışkan yöntemleri de katalizör hazırlamak için kullanılan yöntemler arasındadır.

Koloidal sentez, kontrollü boyut, şekil ve yapıya sahip bir destek üzerinde katalizör nanoparçacıklarını hazırlamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. İlk önce, bir

katalizör öncüsünün (precursor) bir koloidal çözeltisi bir çözücü içinde hazırlanır ve polimer, sürfaktan ya da alkoller gibi bir dengeleyici madde (stabilizer) ile karıştırılır. Daha sonra, katalizör parçacıklarının destek üzerine indirgenmesi ve biriktirilmesi için çözeltiye bir indirgeyici madde ve destek malzemesi eklenir. Ancak işlem sonunda, eklenen dengeleyici maddelerin uzaklaştırılması gerekmektedir.

Mikroemülsiyon yöntemi, sulu çözelti içindeki reaktiflerin iki karışmaz sıvı oluşturmak için bir organik çözücü içinde karıştırıldığı bir yaklaşımdır. İlk olarak, sulu öncül çözeltisi, organik çözücü ve dengeleyici madde karıştırılarak bir mikroemülsiyon hazırlanır. Daha sonra, destek materyali, mikroemülsiyona dağıtılır. Bundan sonra, katalizör partiküllerinin destek malzemesi üzerine indirgenmesi ve biriktirilmesi için karıştırılarak mikroemülsiyona yavaşça bir indirgeyici madde eklenmektedir.

Emdirme yöntemi, destekli katalizörleri hazırlamak için yaygın olarak kullanılan basit bir yöntemdir. Bu yöntemin temel prensibi metal tuzlarının destek materyal üzerine emdirilmesidir. Bu emdirme işlemi hazırlanan metal tuzlarının damla damla çözelti halinde bulunan destek materyal üzerine damlatılması ile gerçekleştirilir.

Çöktürme yöntemi, destek malzeme ve metal tuzundan oluşan bir çözeltinin belirli bir pH değerine gelene kadar (kullanılan metal tuzuna bağlı olarak değişir) bir baz ya da asitin yavaş yavaş çözelti içerisine ilave edilmesi ile çöktürme prensibine dayanmaktadır.

Poliol yöntemi, destekli katalizörler hazırlamak için kullanılan en basit yöntemlerden biridir. Bu yöntemde ekstra bir destekleyici maddeye ve surfaktana gerek olmadan sadece poliolsuz olarak adlandırılan glikol ve türevleri (etilen glikol, dietilen glikol ya da trietilen glikol) kullanılmaktadır. Destek malzemesi ve kullanılacak metal tuzları bir poliolsuz içerisinde çözelti haline getirilerek belirli bir sıcaklıkta ısıtma işleminden sonra destek malzemesi üzerine metaller indirgenmektedir. Bu ısıtma işlemi için bazı çalışmalarda mikrodalga kullanılmaktadır. Mikrodalga yöntemiyle, sulu çözelti içindeki reaktiflerin (metallerin) mikrodalga enerjisiyle bir poliolsuz yardımıyla doğrudan destek

malzeme üzerine depozisyonu, saatler ya da haftalar süren reaksiyonlar dakikalar içerisinde sağlanmaktadır. Mikrodalga yönteminde poliol haricinde su, etanol ve metanol gibi birçok malzeme kullanılabilir. Ancak etilen glikol yüksek dielektrik kayıp faktörüne ve yüksek indirgenme kabiliyetine sahip olduğu için birçok çalışmada tercih edilmektedir.

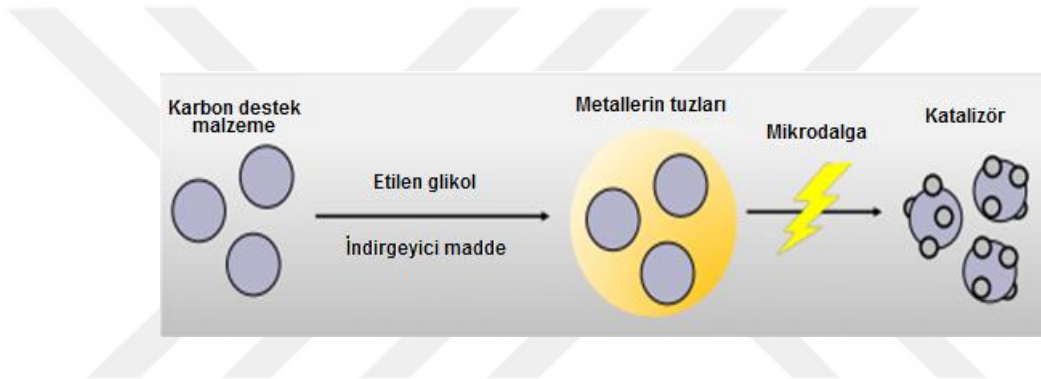
2.7.1. Mikrodalga yöntemiyle katalizör hazırlanması

Mikrodalgalar, elektromanyetik spektrumda radyo frekansı ile kızılötesi (IR) arasında bulunur ve frekansları 300 MHz ila 30 GHz aralığındadır. Bu frekanslar arasında en sık kullanılanlar 2450 ve 915 MHz'dir. Özellikle, 2450 MHz ev tipi mikrodalga ve çoğu ticari mikrodalga destekli kimya ekipmanında kullanılmaktadır.

Mikrodalga-madde etkileşiminde iki ana mekanizma bulunmaktadır, bunlar; dipolar rotasyon ve iyonik iletim. İyonik iletim ile iyonların elektrik alanlarıyla hızlanarak kendi kutuplarına zıt yönde hareket etmeleri sağlanır. İyonların hareketi, su molekülleri ve çarpışmalar gibi malzemenin molekülleriyle çarpışmalara neden olur ve sonuçta ısı oluşumunu azaltır. İyonik olmayan malzemeler için, dipolar dönüş, baskın mekanizmadır. Mikrodalgaların enerji seviyesi, polar moleküllerin dönme enerji seviyesine karşılık gelir. Bu nedenle, mikrodalga enerjisinin madde ile etkileşimi, moleküllerin dielektrik rotasyonundan geçer. Örneğin, 2450 MHz'de mikrodalga ışınlamaya maruz kalan polar moleküller, saniyede $2,45 \times 10^9$ kez dönecektir. Hızlı dönen moleküller arasındaki sürtünme ısı üretir. Ya iyonik iletimde ya da dipolar rotasyonda, ısıtma hacimseldir, yani ısı, geleneksel ısıtma yönteminde olduğu gibi yüzeyden iç kısma aktarılacak yerine iç kısımdan yüzeye doğru aktarılmaktadır.

Mikrodalga madde etkileşimini ölçen fiziksel parametreler arasında iyonik iletkenlik (σ), dielektrik sabiti (ϵ') ve kayıp faktörü (ϵ'') bulunmaktadır. İyonik iletkenlik, ısıtma performansını iyonik iletim mekanizması ile ölçer. Dielektrik sabiti, moleküllerin elektrik alanı ile polarize olma özelliğini açıklarken, kayıp faktörü ise mikrodalga enerjisini ısıya dönüştürmek için moleküllerin verimliliğini ölçer.

Mikrodalga yöntemiyle, sulu çözelti içindeki reaktiflerin mikrodalga enerjisiyle çözücü yardımıyla doğrudan destek malzeme üzerine depozisyonu sağlanarak katalizörler elde edilebilmektedir (Şekil 2.27). Mikrodalga şartlarında geleneksel yöntemlere göre hem reaksiyon süresi çok kısa hem de reaksiyon kinetiği ve mekanizması aynıdır. Reaksiyon süresinin bu derece kısa olmasının sebebi reaksiyon karışımının kısa bir sürede ısınmasıdır (Mikrodalga enerjinin ısıya dönüşmesi olayının ve bu dönüşen ısınn reaksiyon karışımına doğrudan iletilmesi şeklinde olmasıdır). Mikrodalga enerjisinin transferiyle yüksek moleküler enerji üretilir ve bununla beraber saatler ve hatta günler gerektiren reaksiyonlar, dakikalar içerisinde tamamlanabilmektedir.



Şekil 2.27. Mikrodalga yöntemiyle karbon destek malzeme üzerine sentezlenen metallerin şematik gösterimi

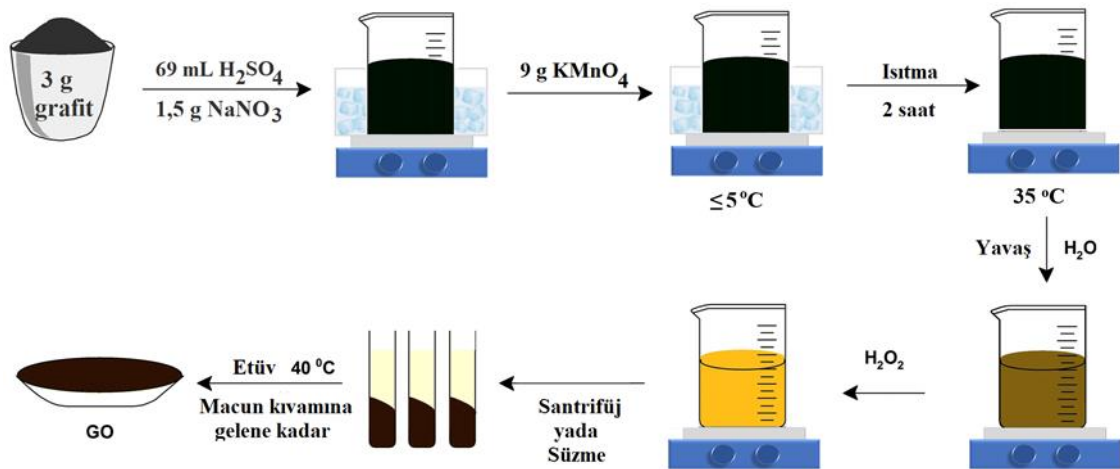
Genel olarak mikrodalga destekli dönüşümler geleneksel sistemlerde kullanılan çözücüler kullanılarak gerçekleştirilebilir. Ancak, çözücünün dielektrik özelliğine bağlı olarak mikrodalgayla etkileşmenin farklı olduğunu dikkate almak gerekir. Etilen glikol yüksek dielektrik kayıp faktörüne ve yüksek indirgenme kabiliyetine sahiptir. Bu yüzden bu çalışmada mikrodalga yöntemi için ideal bir çözücü olan etilen glikol kullanılmıştır.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada, ticari olarak satın alınan grafit tozu kullanılarak Hummers metoduyla GO yapısı elde edilmiştir. Hidrotermal yöntem ve dondurarak kurutma ile 3D GA, azot ve bor elementlerinin katkılanmasıyla heteroatom GA ve bu yapıların karbon ile bir araya getirilmesi ile hibrit destekli yapılar sentezlenmiştir. Mikrodalga yöntemi kullanılarak doğrudan destek malzeme üzerine istenilen metallerin depozisyonu sağlanarak katalizörler elde edilmiştir. Hazırlanan bu katalizörlerin, fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal olarak karakterizasyonları için kullanılan yöntemler hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. Destek Malzemelerin Sentezi

Bu çalışmada, ilk aşamada sentezlenmek istenen destek malzemelerinin en temel yapısını oluşturan grafen oksit (GO) elde edilmiştir. Grafen oksit, grafit tozu (Alfa Aesar-325mesh) kullanılarak Hummers metoduyla sentezlenmiştir (Marcano *et al.* 2010; Cogenli and Bayrakceken Yurtcan 2018). Sentez aşamalarının şematik gösterimi Şekil 3.1’de gösterilmiştir (Oliveira *et al.* 2018).



Şekil 3.1. Grafen oksit sentez aşamalarının şematik gösterimi (Oliveira *et al.* 2018)

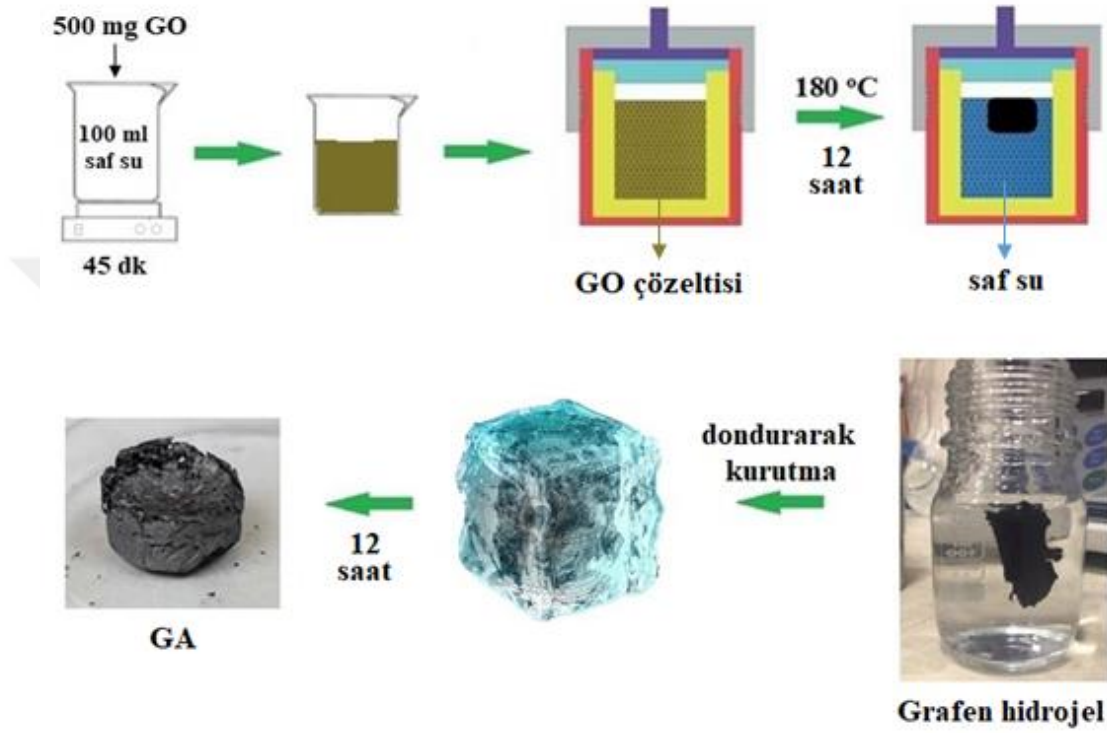
Sentez işleminin ilk aşamasında buz banyosu içerisinde 3 g toz grafit (Sigma-Aldrich % 99,0 saflıkta), 1,5 g sodyum nitrat (NaNO_3) (Sigma-Aldrich), 69 mL %96,4'lük sülfürik asit (H_2SO_4) ilave edilmiş ve 1 saat karıştırılmıştır. Bu işlem sayesinde grafitik tabakalar arası mesafe artırılarak oksidasyon işlemine başlanmıştır (Chowdhury *et al.* 2014). Hazırlanan banyo içerisindeki karışıma 9 g potasyum permanganat (KMnO_4) (Sigma-Aldrich, % 99,0 saflıkta) yavaşça eklenmiştir. KMnO_4 çok güçlü bir oksitleyici olduğundan oksidasyon işleminin kontrollü bir şekilde ilerleye bilmesi için ekleme işlemi süresince sıcaklığın $5\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında olmasına dikkat edilmiştir. Karışım buz banyosundan çıkartılıp 2 saat karıştırılmıştır. Bu işlemler esnasında karışım sıcaklığının $35\text{ }^\circ\text{C}$ 'de olması sağlanmıştır.

Oksidasyon işlemini durdurmak ve reaksiyona girmeyen potasyum permanganatı uzaklaştırmak için sentez işleminin ikinci aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada, karışıma yavaşça 138 mL saf su eklenip 1 saat karıştırılmaya devam edilmiştir. Bu esnada karışımın sıcaklığı egzotermik bir reaksiyon olduğu için $98\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar çıkmıştır ve çözeltinin renginin siyahtan kahverengiye dönüştüğü gözlenmiştir. Daha sonra ilave 420 mL saf su ve karışıma damla damla yaklaşık 3 mL %30'luk hidrojen peroksit (H_2O_2) (Sigma) eklenip 2 saat karıştırılmıştır. Bu ekleme sırasında karışımın renginin kahverengiden sarıya dönüştüğü gözlenmiştir. Bu durum reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir ve daha fazla H_2O_2 ilavesine gerek yoktur. Daha sonra bu çözelti süzgeç kağıdından süzülerek yada santrifüj yapılarak ve saf su ile yıkanarak bir malzeme elde edilmiştir. Bu malzeme etüv içerisinde 1-2 saat süresince sürekli karıştırılarak macun kıvamına getirilmiştir. Sentezlenen bu malzeme GO olarak adlandırılmaktadır.

3.1.1. Hidrotermal yöntem ile grafen aerojel sentezi

Elde edilen GO kullanılarak GA sentezi, hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2'de GA sentezinin şematik gösterimi verilmiştir. 500 mg GO, ultrasonik karıştırıcı yardımıyla 100 mL saf suda dağıtılmıştır (5 mg/mL). Daha sonra, kararlı süspansiyon haldeki bu çözelti, içerisi teflon kaplı bir kap ve dışarısı paslanmaz çelik kaplı bir otoklava aktarılmış ve 12 saat boyunca $180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de hidrotermal olarak muamele

edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Grafen hidrojel otoklavdan çıkarılıp (Şekil 3.2), GA oluşturmak üzere 12 saat boyunca dondurarak kurutma (freeze drying) yapılmıştır.

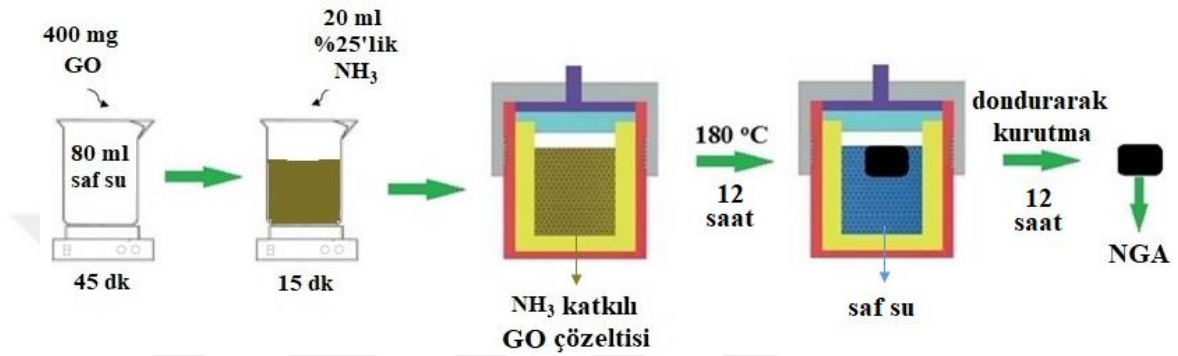


Şekil 3.2. GA sentezinin şematik gösterimi

3.1.2. Hidrotermal yöntem ile heteroatom katkılı yapıların sentezi

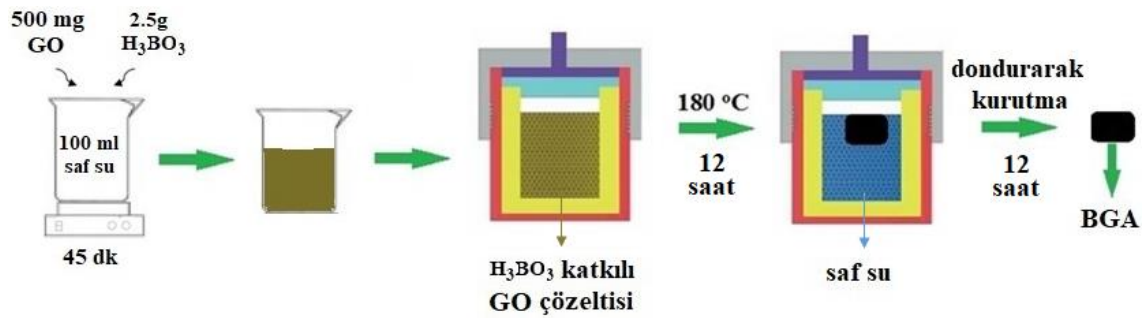
Bu çalışmada, modifiye Hummers metodu ile ilk aşamada GO sentezlenmiş, daha sonra bu GO kullanılarak hidrotermal yöntemle 3 boyutlu GA yapılarına azot ve bor katkılanması yapılarak özgün heteroatom katkılı yapılar elde edilmiştir. Azot katkılı grafen aerojel (NGA) sentezi hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. 80 ml saf suda 400 mg GO'yu homojen bir şekilde çözmek için 45 dk manyetik karıştırıcıda karıştırdıktan sonra (5mg/ml) içerisine 20 ml %25 lik NH_3 eklenerek 15 dk karıştırılmaya devam edilmiştir. Amonyanın relatif uçuculuğu yüksek olduğu için karıştırma süresi kısa tutulmuştur. Hazırlanan bu karışım teflon kaplı bir kap ve dışarısı paslanmaz çelik kaplı bir otoklava aktarılmış ve 12 saat boyunca 180 °C'de hidrotermal

olarak muamele edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Azot katkıli grafen hidrojel otoklavdan çıkarılıp, azot katkıli grafen aerogel oluşturmak üzere 12 saat boyunca dondurarak kurutma yapılmıştır. NGA sentezinin şematik gösterimi Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3. Azot katkıli grafen aerogel sentezinin şematik gösterimi

Bor katkıli grafen aerogel (BGA) sentezi hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmiştir. 100 ml suda 500 mg GO çözülüp (5 mg/ml) içerisine 2,5 g H_3BO_3 eklenerek 45 dk karıştırılıp H_3BO_3 'ün tamamen çözünmesi sağlanmıştır. Bu çözelti teflon kaplı bir kap ve dışarısı paslanmaz çelik kaplı bir otoklava aktarılmış ve 12 saat boyunca 180 °C'de hidrotermal olarak muamele edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Bor katkıli hidrojel grafen otoklavdan çıkarılıp, bor katkıli grafen aerogel oluşturmak üzere 12 saat boyunca dondurarak kurutma yapılmıştır. Şekil 3.4'te BGA sentezinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.4. Bor katkıli grafen aerogel sentezinin şematik gösterimi

3.2. Mikrodalga Yöntemiyle Katalizör Hazırlama

Sentezlenen ve ticari olarak satın alınan karbon malzemeleri destek olarak kullanılmış, üzerine mikrodalga yöntemiyle (MWI) Pt nanopartiküller indirgenip formik asit ve metanol yakıt pilleri için destekli katalizörler sentezlenmiştir. Mikrodalga yöntemiyle indirgeme işlemi için Samsung marka (800 W) ticari tip mikrodalga fırın kullanılmıştır. Mikrodalga yöntemiyle nanopartiküllerin indirgenme işlemi için temel olarak bir çözelti hazırlamak gerekmektedir.

Çözeltinin temel olarak hazırlanması ve hazırlandıktan sonra mikrodalga enerjisine maruz bırakma ve sonrasında elde edilen ürünlerin safsızlıklardan arındırma işlemi (MWI prosedürü) aşağıda verilmiştir;

- Mikrodalga yöntemiyle nanoparçacıkların destek malzeme üzerine indirgenebilmesi için indirgeyici malzeme olarak 50 ml etilen glikol (EG), destek malzeme ve kullanılacak metalin öncülünün (prekürsürün) toplam ağırlığı 100 mg olacak şekilde bir beher içerisinde çözelti hazırlanmıştır.
- Mikrodalga fırın içerisine hazırlanan çözelti yerleştirilmeden önce 2 dk süresince boş olarak çalıştırılmıştır.
- Beher içerisine hazırlanan çözeltiler her zaman ayrı ayrı yerleştirilerek 800 W güç değerinde 1 dk süresince çalıştırılarak mikrodalga enerjisine maruz bırakılmıştır.
- Mikrodalga içerisinden çıkartılan beher içerisindeki çözeltilerin soğuması için oda sıcaklığında bekletilmiştir.
- Soğuyan çözeltiler 50 ml'lik tüpler ile santrifüj yapılarak EG'den uzaklaştırılmıştır.

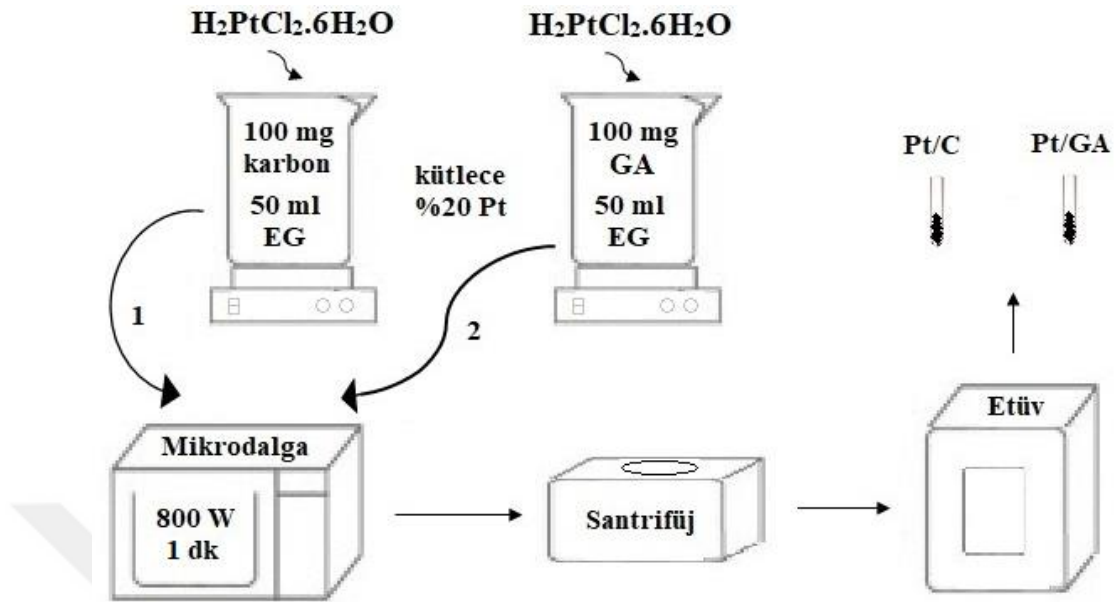
- Safsızlıklardan arındırmak için 300 ml Aseton ve 250 ml saf su ile tüm numuneler ayrı ayrı yıkanarak santrifüj yapılmıştır.
- Bu işlemlerin ardından tüpler 100 °C de 12 saat etüvde bekletilmiştir.

Bu çalışmada, yukarıda bahsedilen işlemler mikrodalga yöntemiyle sentezlenen tüm destekli katalizörler için uygulanmıştır.

3.2.1. Karbon ve GA destekli katalizörlerin mikrodalga yöntemiyle sentezi

Bu çalışmada, ticari olarak satın alınan Vulcan XC-72 karbon (C) ve sentezlenen GA destek malzemeleri üzerine mikrodalga yöntemiyle platin nanoparçacıkları indirgenerek katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen bu katalizörler, diğer hazırlanan bimetalik, heteroatom katkılı ve hibrit destekli katalizörler ile karşılaştırma yapmak için referans katalizörler olarak kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

Katalizör sentezi için 2 farklı beher kullanılmıştır ve içerisine 50 ml EG (Sigma-Aldrich, %99 saflıkta) ilave edilmiştir. Birinci beher içerisine karbon üzerine platin nanoparçacık indirgemek için 100 mg ticari olarak satın alınan karbon siyahı (Vulcan XC72R, Cabot) destek malzemedan, ikinci beher içerisine sentezlenen GA'dan 100 mg ilave edilmiştir. Her iki beher içerisine destek malzeme üzerine platin metalinin klorlü tuzu olan $H_2PtCl_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, A.C.S. Reagent) kullanılarak hazırlanan 0,05M çözeltiden 2,89 ml ilave edilerek 45 dk süresince çözelti homojen olana kadar manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra MWI prosedürü uygulanmıştır. Karbon ve GA destekli Pt nanoparçacıklı katalizörlerin sentez aşamaları şematik olarak Şekil 3.5'te gösterilmiştir. Elde edilen katalizör bu çalışma içerisinde Pt/C ve Pt/GA olarak adlandırılmıştır.



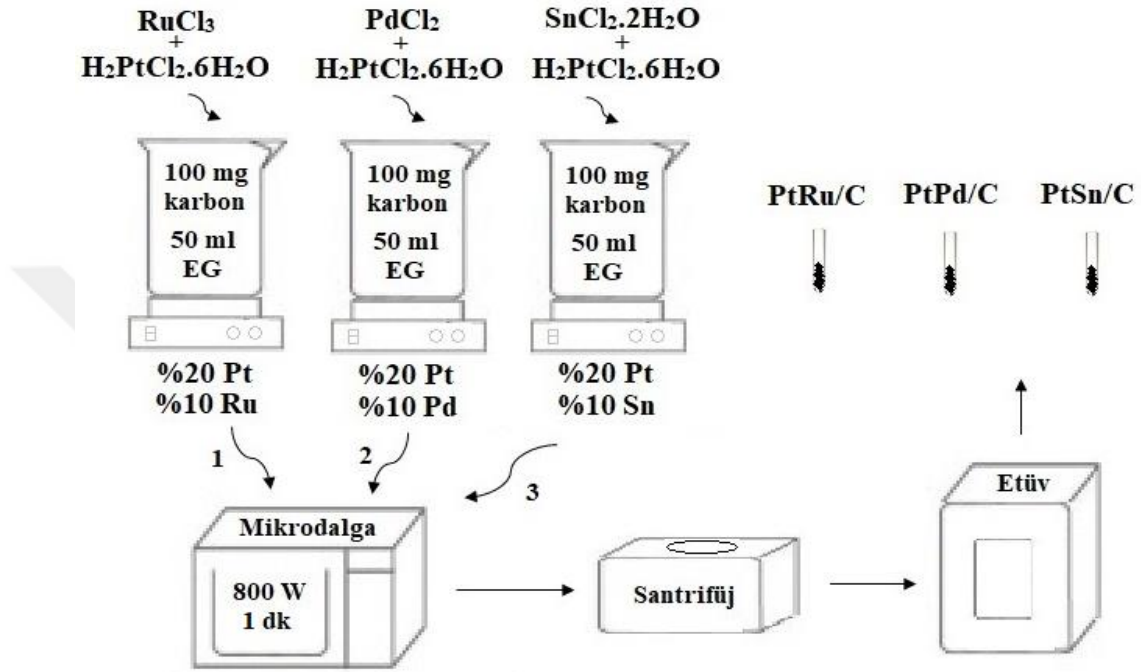
Şekil 3.5. Karbon ve GA destekli katalizörlerin sentez aşamalarının şematik gösterimi

3.2.2. Karbon destekli bimetalik katalizörlerin mikrodalga yöntemiyle sentezi

Bu çalışmada, üç farklı beher içerisine alınan 50 ml EG içerisine 100 mg ticari olarak satın alınan karbon destek malzemeden ilave edilmiştir. Destek malzeme üzerine Pt, Ru, Pd ve Sn nanoparçacıklarının sentezi için bu metallerin sırasıyla $\text{H}_2\text{PtCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, RuCl_3 , PdCl_2 , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ klorlü tuzları kullanılmıştır. Bu tuzlardan Pt, Ru ve Sn için 0,05 M hazırlamak için gerekli miktar alınarak 10 ml saf suda, Pd için ise 0,05 M hazırlamak için 10 ml 0,05 M HCl içerisinde çözülmüştür. PtRu/C, PtPd/C ve PtSn/C olarak adlandırılan bu destekli bimetalik katalizörlerin sentez aşamaları Şekilde 3.6’da şematik olarak gösterilmiştir.

Birinci beher içerisine kütsel olarak %20Pt ve %10Ru için sırasıyla 2,89 ml ve 2,8 ml Pt ve Ru öncüllerinden ilave edilmiştir. İkinci beher içerisine kütsel olarak %20Pt ve %10Pd için sırasıyla 2,89 ml ve 2,66 ml ve üçüncü beher içerisine kütsel olarak %20Pt ve %10Sn için sırasıyla 2,89 ml ve 2,39 ml hazırlanan klorürlü tuzlardan ilave edilmiştir.

Hazırlanan bu karışımlar ayrı ayrı manyetik karıştırıcıda 45 dk homojen olana kadar karıştırıldıktan sonra MWI prosedürü uygulanmıştır. Elde edilen katalizörler bu çalışma içerisinde PtRu/C, PtPd/C ve PtSn/C olarak adlandırılmıştır.



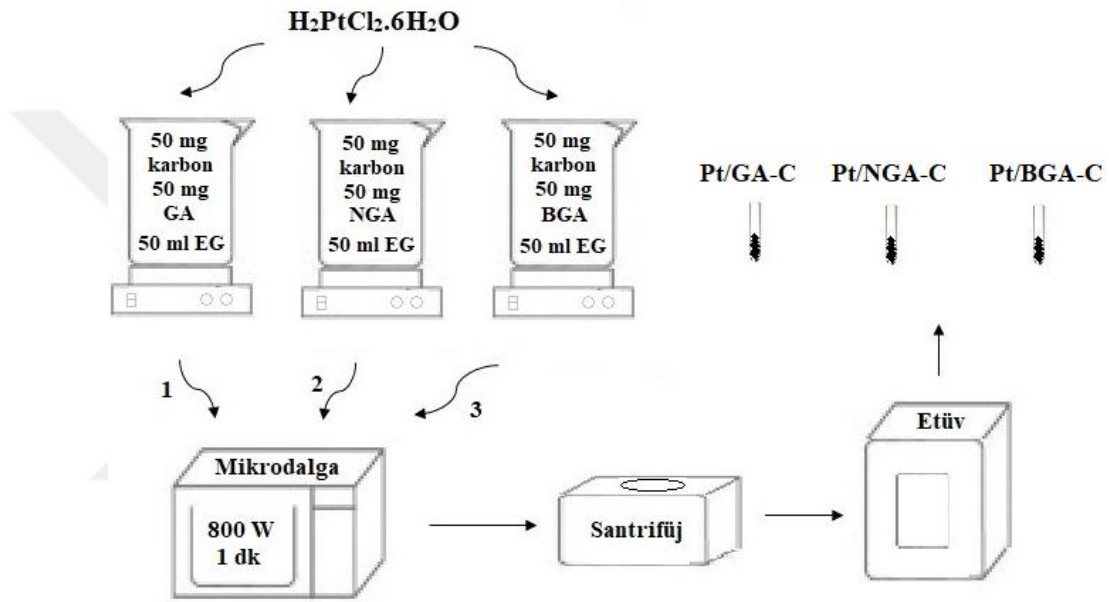
Şekil 3.6. Karbon destekli bimetalik katalizörlerin sentez aşamalarının şematik gösterimi

3.2.3. Heteroatom katkılı destekli katalizörlerin mikrodalga yöntemiyle sentezi

Bu çalışmada, mikrodalga yöntemiyle heteroatom katkılı destekli katalizörler hazırlanmıştır. Beher içerisine alınan 50 ml EG içerisine toplam miktar 100 mg olacak şekilde sentezlenen ilgili heteroatom katkılı destek malzemesinden (NGA ve BGA) ayrı ayrı ilave edilmiştir. 100 mg destek malzeme üzerine platin sentezi için bu metalin $\text{H}_2\text{PtCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ klorürlü tuzu kullanılmıştır. Bu tuzdan 0,05M hazırlamak için gerekli miktar alınarak 10 ml saf su içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan beher içerisine kütleli olarak %20Pt için önceden hazırlanan tuzlardan 2,89 ml ilave edilmiştir. Bu karışım manyetik karıştırıcıda 45 dk homojen olana kadar karıştırıldıktan sonra MWI prosedürü uygulanmıştır. Elde edilen katalizör bu çalışma içerisinde Pt/NGA ve Pt/BGA olarak adlandırılmıştır.

3.2.4. Hibrit destekli katalizörün mikrodalga yöntemiyle sentezi

Bu çalışmada, mekanik karıştırma ile hazırlanan hem karbon ve GA hem de karbon ve heteroatom katkılı GA hibrit destek malzemeleri kullanılarak mikrodalga yöntemiyle Pt nanoparçacıklı katalizörler hazırlanmıştır. Sentezlenen bu hibrit destekli katalizörlerin sentez aşamaları Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7. Hibrit destekli katalizörlerin sentez aşamalarının şematik gösterimi

Katalizör sentezi için, üç farklı beher kullanılmıştır. Birinci beher içerisine 50 mg karbon ve 50 mg GA, ikinci beher içerisine 50 mg karbon ve 50 mg NGA, üçüncü beher içerisine 50 mg karbon ve 50 mg BGA tartılarak alınmış ve üzerine ayrı ayrı 50 ml EG ilave edilmiştir. Destek malzeme üzerine platin sentezi için bu metalin H₂PtCl₂.6H₂O klorürlü tuzu kullanılmıştır. Bu tuzdan 0,05M hazırlamak için gerekli miktar alınarak 10 ml saf su içerisinde çözülmüştür. Hazırlanan beherler içerisine ayrı ayrı kütleli olarak %20Pt için önceden hazırlanan tuzlardan 2,89 ml ilave edilmiştir. Bu karışımlar manyetik karıştırıcıda 45 dk homojen olana kadar karıştırıldıktan sonra MWI prosedürü uygulanmıştır. Elde edilen katalizör Pt/GA-C, Pt/NGA-C ve Pt/BGA-C olarak adlandırılmıştır.

3.3. Sentezlenen Katalizörlerin Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörlerin, gözenek boyutu, yüzey alanı ve morfolojisi fiziksel özelliklerini ifade ederken, kimyasal özellikler ise destek malzeme ve aktif katalitik bileşenlerin bileşimi, yapısı ve doğasını temsil etmektedir. Bu tez çalışmasında, sentezlenen destek malzemelerin yüzey morfolojisi için taramalı elektron mikroskobu (SEM), ve elementel kompozisyon için hem enerji dağılım spektroskopisi (EDS) hem de indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır. Nano ölçekli görüntüler için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve elementlerin tanımlanması ve malzemenin kimyasal doğası için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Raman spektroskopisi, moleküler seviyede katalizör karakterizasyonu için bu çalışmada tercih edilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin faz yapısını ve kristalit boyutunu incelemek için X ışını kırınımı (XRD) ve destek malzemelerin hem gözenek boyutunu hem de yüzey alanlarını belirlemek için Brunauer-Emmett-Teller (BET) cihazı kullanılmıştır.

3.3.1. SEM ve EDS çalışmaları

SEM günümüzde kullanılan en önemli yüzey karakterizasyon tekniklerinden biridir. Taramalı elektron mikroskobunda, farklı büyütmelerde görüntüsü alınacak numuneler elektronlar ile taranır. Elektronların numuneler ile etkileşimi sonucu, numuneden ikincil elektronlar olarak adlandırılan elektronlar kopar ve artı yüklü bir dedektör bu elektronları toplar. Eş zamanlı olarak, üretilen sinyaller kaydedilir ve bir görüntü piksel piksel elde edilmektedir. SEM'de sinyaller, numune üzerindeki gelen elektronların düştüğü yer ile aynı numune bölgesinde gözlenir (Akhtar *et al.* 2018). Sentezlenen toz halindeki katalizörlerin yüzey morfolojisini gözlemlemek için FEI marka Inspect s50 model bir SEM cihazı kullanılmıştır. SEM cihazı ile bir arada bulunan enerji dağılım spektroskopisi (EDS), toz halindeki katalizörlerinin bileşiminde neler olduğunu (kalitatif) ve atomik ve kütleli olarak ne kadar olduğunu (kantitatif) vermektedir.

3.3.2. TEM çalışmaları

Transmisyon elektron mikroskobu, sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu için klasik ve iyi bilinen bir yaklaşımı temsil etmektedir. SEM cihazının aksine numunenin içerisinden geçen elektronlar sayesinde sinyaller oluşur ve görüntüleme işlemi gerçekleşir. Bir destek malzemenin metal içeren nanoparçacıkları TEM tarafından kolayca görüntülenebilmektedir. Nanoparçacığın ve destek malzemenin yapısı ve şekli hakkında bilgi edinilebilir. Hazırlanan katalizörlerin transmisyon elektron mikroskobu görüntüleri, FEI Tecnai G2 Spirit BioTWIN TEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. XRD çalışmaları

X ışını kırınımı, toz haline getirilmiş polikristal numunelerin faz yapısını ve kristal boyutunu incelemek için kullanılan bir tekniktir. X ışınlarının ($\sim 1\text{\AA}$) dalga boyu atomların büyüklüğü ile karşılaştırılabilir olduğundan, kristal yapıyı ve atom pozisyonlarını kristal bir katı içinde incelemek uygundur. X-Işını kırınımı (XRD) analizi, bir Rigaku Miniflex X-Işını difraktometresi aracılığıyla $10-90^\circ$ (2θ) aralığında Cu K α ($\lambda = 1.54\text{\AA}$) radyasyon kaynağı ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.4. BET çalışmaları

Katalizörlerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek büyüklüğü, kataliz için mevcut aktif alanların sayısını, reaktiflerin ve bu gözeneklerin içindeki ve dışındaki ürünlerin difüzyon hızlarını belirleme konusunda çok önemli bir rol oynamaktadır. Katılarda gözeneklerle ilişkili yapısal parametreleri karakterize etmek için kullanılan en yaygın yöntem, kısmi basıncın bir fonksiyonu olarak tipik olarak sıvı azotun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin ölçülmesidir. Sentezlenmiş destek malzemelerinin BET yüzey alanları ve BJH adsorpsiyon ortalama gözenek boyutları, Micromeritics 3Flex cihazı ile ölçülmüştür.

3.3.5. XPS çalışmaları

X-ışını fotoelektron spektroskopisi, hem katalizörlerin yüzeyinin element bileşimini hem de oksidasyon durumunu ve katalizörün sahip olduğu her bileşenin elektron dağılımını araştırmak için yararlı bir tekniktir. Bu çalışmada, destek malzemelerinde dopantların atomik oranlarını ve bağlanma özelliklerini analiz etmek için SPECS marka XPS cihazı kullanılmıştır.

3.3.6. Raman çalışmaları

Reaksiyon koşulları altında katalizör yüzey yapısı ve reaktif yüzey ara maddeleri hakkında temel moleküler seviyede bilgi sağlayabildiği için Raman Spektroskopisi çok güçlü bir katalizör karakterizasyon tekniğidir. Destek malzemelerinin raman spektrumları Micro Raman WITech alpha 300R cihazı ile ölçülmüştür.

3.3.7. ICP-MS çalışmaları

Endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS), güçlü bir kromatografik detektör ve bu nedenle de her türlü bileşiğin karakteristik element içerikleri vasıtasıyla tespit edilmesine olanak tanıyan bir cihazdır. Bu çalışmada sentezlenen katalizörlerin elementel bileşiminin nitel analizi, Agilent 7800 marka bir endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

3.4. Sentezlenen Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

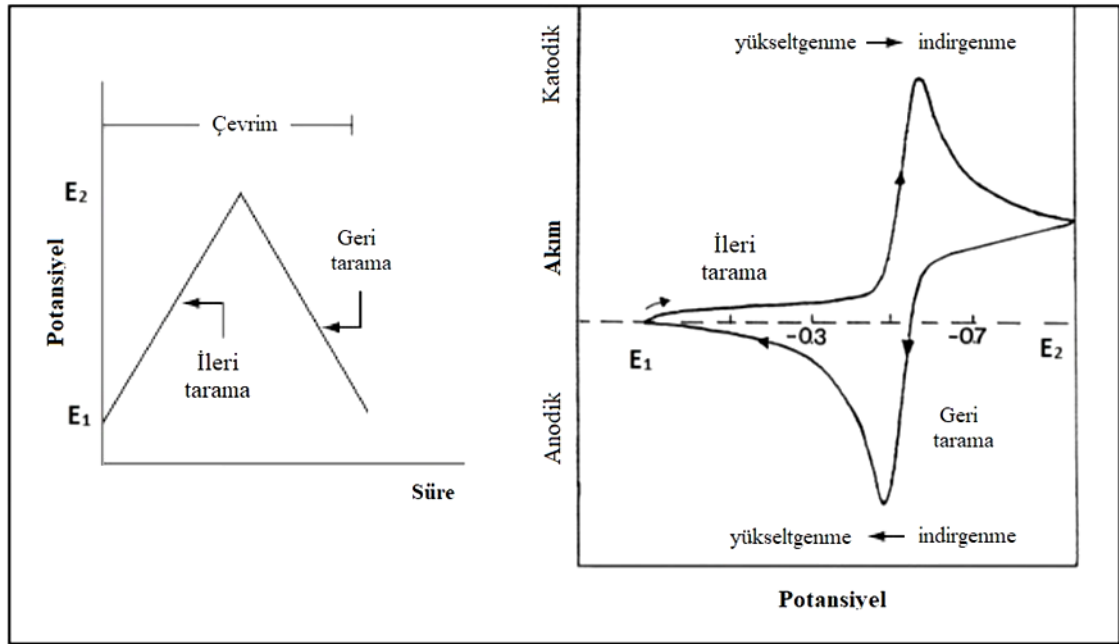
Elektrokimyasal analiz, ilgilenilen elektrot üzerindeki polarizasyonu ölçen ve kontrol eden bir potansiyota bağlı bir elektrokimyasal hücre kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Voltametri, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan farklı potansiyel değeri sonucunda oluşan kimyasal değişim nedeniyle hücreden geçen akım değerlerinin ölçüldüğü tekniklerin genel adıdır. Çevrimsel voltametri, elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında

kalitatif ve kantitatif bilgi elde edinmek için yaygın kullanılan bir tekniktir. Kalitatif (nitel) analiz; bir maddenin içinde madde miktarının ne kadar olduğuna yönelik değil, ancak maddenin ne olduğunu anlamaya yönelik yapılan bir analizdir. CV, elektroaktif türlerin redox potansiyellerinin hızlı bir lokasyonunu sunmaktadır (Elgrishi *et al.* 2018).

Çevrimsel voltametri 2, 3 ve 4 elektrotlu olmak üzere üç farklı elektrokimyasal hücre sistemi vardır. Genellikle yakıt pili çalışmalarında, pil dışı (ex-situ) elektrokimyasal karakterizasyon üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücre kullanılarak gerçekleştirilmektedir.

Voltametrimin temel çalışma prensibi; değiştirilebilir potansiyel uyarma sinyali uygulanarak sinyale karşı akım cevapları alınmasıdır. Kısaca, belirli bir tarama hızında çalışma elektroduna, hem ileri hem de geri yönde bir potansiyel uygulanması sırasında akımın izlenmesi prensibine dayanır. Doğrusal Taramalı, diferansiyel puls, kare dalga ve üçgen (dönüşümlü, çevrimsel) olmak üzere 4 tip uyarma sinyali vardır ve bunlar arasında yakıt pili ölçümlerinde çevrimsel voltametri en sık kullanılanıdır. Belirlenen iki potansiyel değeri arasındaki döngü sayesinde elde edilen akım ve potansiyel grafiğine çevrimsel voltametri denilmektedir.

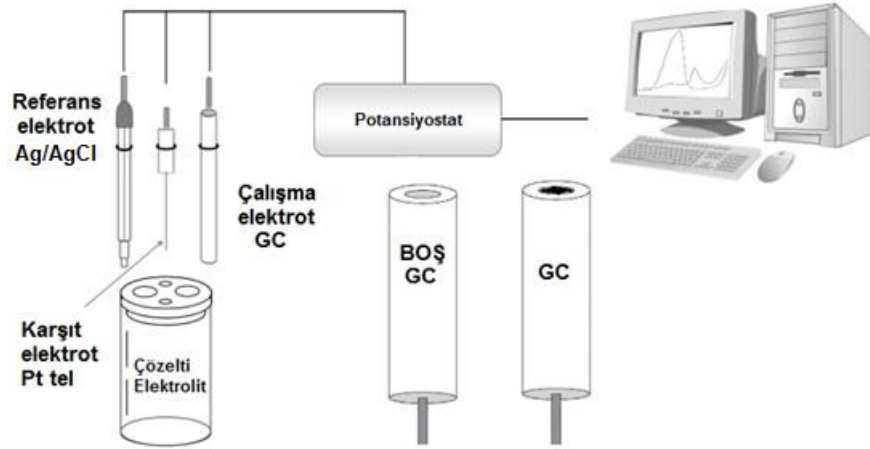
Potansiyel başlangıç değerinden (E_1) bir son değere (E_2) doğrusal olarak değiştirilir ve tekrar geri getirilir. Üretilen akım, çevrimsel voltammogram grafiği olarak adlandırılan gerilime karşı ölçülür ve çizilir (Şekil 3.8). Elektrot karakteristiğine bağlı olarak, tekli veya çoklu çevrimler ve farklı tarama hızları kullanılabilir. Bir redoks reaksiyonunun çevrimsel voltametrideki tipik olarak beklenen cevabı Şekil 3.8'de gösterilmektedir (Elgrishi *et al.* 2017). Elektrokimyasal sistemin farklı yapısal reaksiyon mekanizmaları, bir çevrimsel potansiyel tarama sırasında birkaç katodik ve anodik tepeye neden olabilmektedir.



Şekil 3.8. Tipik çevrimsel voltametri sinyalleri (Elgrishi *et al.* 2017)

Hazırlanmış olan katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu VersaSTAT 3 marka potansiyostat-galvanostat cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu (WE); incelenen elektrokimyasal olayın gerçekleştiği elektrottur ve işlevi elektrokimyasal ölçüm bölgesini oluşturmaktır. Potansiyeli deney süresince sabit kalan elektrot, referans elektrottur (RE). Karşıt elektrodun (CE) işlevi ise RE ve WE arasında doğru potansiyel farkını uygulamaktır. Elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılan sistemin şematik gösterimi Şekil 3.9’da verilmiştir.

Bu çalışmada, çalışma elektrodu olarak glassy karbon (GC) kullanılmıştır. Satın alınan desteksiz (Pt siyahı, Pt-Ru siyahı, Pd siyahı) ticari katalizörlerin ve sentezlenen destekli katalizörlerin glassy karbon (GC) üzerindeki değeri 0,127 mg/cm² olacak şekilde hesaplama yapılarak mürekkep (ink) hazırlanmış (1 ml saf su, 1 ml ETOH, 80 mikrolitre Nafion ve katalizör) ve mikropipet yardımıyla GC üzerine 10 µl damlatılmıştır. Referans elektrot olarak potasyum ile doyurulmuş Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Karşı elektrot olarak ise platin tel kullanılmıştır.

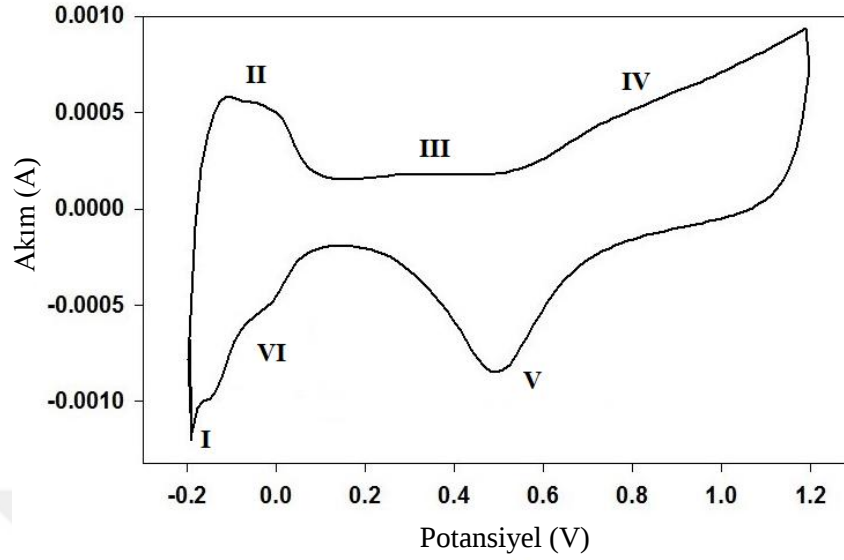


Şekil 3.9. Elektrokimyasal karakterizasyon için kullanılan sistemin şematik gösterimi

3.4.1. Çevrimsel voltametri ölçümleri

Bu çalışmada üçgen şeklindeki uyarma sinyali kullanılmıştır. Potansiyel, üçgen şeklinde dalga verirken iki değer arasında devreder (bu çalışmada -0,2 ile 1,2 V aralığı), ilkinde maksimuma kadar doğrusal olarak artar ve aynı mutlak sayısal eğimle eski değerine doğrusal olarak azalır. CV ölçümünde hazırlanan bu katalizörlerin sadece 0,5M H_2SO_4 elektrolit içerisinde -0,2 ve 1,2V potansiyel aralığında meydana gelen akım değişimleri sayesinde hidrojenin desorplanma ve adsorplanmasına bakılmıştır. Elektrolit olarak H_2SO_4 kullanılan ve bir karbon siyahı üzerine sentezlenen Pt metali içeren katalizör için kaydedilen tipik bir çevrimsel voltametri Şekil 3.10’da verilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal ölçümlerinde hidrojen adsorpsiyon desorpsiyonun belirlenmesi için alınan çevrimsel voltametri, altı potansiyel bölgeye ayrılabilir, bunlar:

- I- Hidrojen oluşum bölgesi
- II- Hidrojen adsorpsiyon bölgesi
- III- Çift tabaka bölgesi
- IV- Platin oksidasyon bölgesi
- V- Oksitlenen platinin indirgenmesi
- VI- Hidrojen desorpsiyon bölgesi



Şekil 3.10. Yakıt pili ölçümlerinde elde edilen tipik bir çevrimsel voltametri

Hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgeleri, -0,2 ile 0,1 V arasında birinci potansiyel bölgede gözlenmektedir. 0,1 V ve 0,5 V'lık potansiyel bölgesi, çift katmanlı bölgeyi içermektedir. Katalizörde kullanılan platinin oksidasyonu 0,6 V değerinde gözlenirken, çevrimsel voltametri çevrimi tamamlamak için geri döndüğü zaman yaklaşık 0,5 V değerinde oksitlenen platinin indirgenmesi gözlenmektedir.

Elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA), elektron transferi için kullanılabilen yüzey alanının niceliksel bir ölçüsüdür. Bu, önemli bir özelliktir ve farklı katalizörler ve katalizör yüklemeleri için ölçülen akım yoğunluklarını hesaplamak ve karşılaştırmak için belirlenmelidir. ECSA genellikle elektrottaki aktif katalizör malzemesinin birim kütlesi başına yüzey alanı (m^2/g) olarak ifade edilmektedir. ECSA, adsorpsiyon bölgesindeki entegre yük (Q_H) ile ölçülen hidrojen adsorpsiyon / desorpsiyon bölgesi ile belirlenebilmektedir.

Yukarda bahsedilen CV ölçümleri yakıt pillerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bunlara ek olarak, yakıt pillerinde kullanılan sıvı yakıtların (formik asit ve metanol, gibi) oksidasyon mekanizmalarını anlamak için CV ölçümleri alınmaktadır. Formik asit ve metanolün oksidasyon mekanizmaları ve CV analizleri bu tezin kuramsal temeller

bölümünde ayrıntılarıyla ele alınmıştır. Bu tez çalışmasında, -0,2 ve 1,2 V potansiyel aralığında formik asit oksidasyonunu belirlemek için elektrolit olarak aynı hacimde (50 ml) 0,5 M sülfirik asit (H_2SO_4) ve 0,5 M formik asit, metanol oksidasyonunu belirlemek için ise aynı hacimde (50 ml) 0,5 M sülfirik asit (H_2SO_4) ve 0,5M metanol kullanılmıştır.

3.4.2. Kronoamperometri ölçümleri

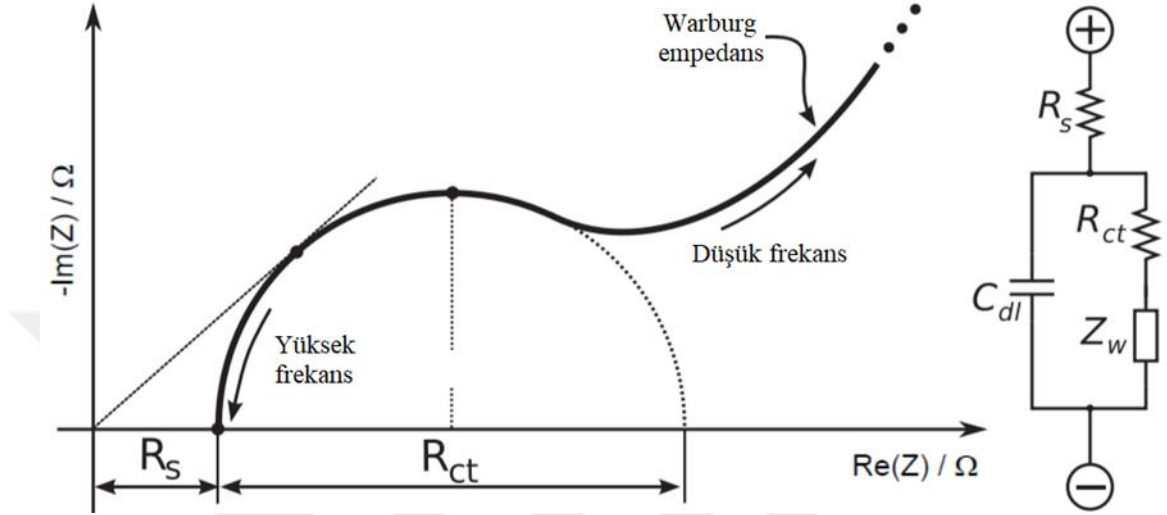
Kronoamperometri (CA), üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede yürütülen yarı hücreli bir elektrokimyasal tekniktir. Bu yöntemde, potansiyel çalışma ve referans elektrot arasında sabitlenir ve toplam hücre akımı belirli bir süre için ölçülür. Kronoamperometri kullanılarak, elektrodun zaman içindeki kararlılığı belirlenebilir. Kararlı bir elektrot zaman içinde nispeten sabit bir potansiyelde kalmalıdır. Potansiyelde gözlenen sapmalar, katalizör zehirlenmesinden, elektrot veya elektrolit özelliklerinde meydana gelen değişikliklerden kaynaklanmaktadır.

Kronoamperometri ölçümlerinde, CV ölçümünde olduğu gibi elektrolit olarak, formik asitin kısa süreli (1000s) dayanıklılığını belirlemek için aynı hacimde (50ml) 0,5M sülfirik asit (H_2SO_4) ve 0,5M formik asit, metanolün kısa süreli (1000s) dayanıklılığını belirlemek için ise aynı hacimde (50ml) 0,5M sülfirik asit (H_2SO_4) ve 0,5M metanol kullanılmıştır. 0-1000s aralığındaki formik asit için 0,3V değerinde ve metanol için 0,5V değerinde potansiyel sabit tutularak, hazırlanan katalizörlerin sergilediği akım değişimi göz önünde bulundurulmuştur.

3.4.3. Empedans ölçümleri

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), omik, aktivasyon ve kütle taşınımı gibi yakıt pili performansındaki bireysel kayıpların nicel ölçümü için güçlü bir tekniktir. Elektrokimyasal hücreye bilinen bir genlik ve frekanstan küçük bir sinüzoidal (AC) voltaj veya akım sinyalinin uygulanmasını ve aynı anda AC genlik ve faz tepkisinin kaydedilmesini içerir. Empedans ölçümleri çeşitli şekillerde grafiksel olarak

gösterilebilir; en yaygın kullanılanı, Nyquist grafiği olarak adlandırılan $\text{Re}(Z)$ 'ye karşı $-\text{Im}(Z)$ 'nin bir grafiğidir (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. Nyquist grafiğinin tipik bir gösterimi (Chang *et al.* 2014)

Direnç elemanı R_s , elektrolitin, bağlantı kablolarının ve hücre bileşenlerinin omik direncini (iyonik ve elektriksel) temsil etmektedir. Katalizör tabakası ile elektrolit arasında oluşan yük aktarımı (charge transfer) direnç kayıpları ise R_{ct} ile gösterilmektedir. Düşük frekans bölgesinde yaklaşık 45 derecelik açıyla gözlemlenen empedans değeri kütle transferi olarak ifade edilen Warburg empedansıdır.

Metanol ve formik asit için EIS ölçümleri, 100 kHz ile 0,1 Hz frekans aralığında, formik asit için 0,3 V değerinde ve metanol için 0,5 V değerinde potansiyel sabit tutularak direnç değişimi gözlemlenmiştir. Empedans ölçümlerinde, CV ölçümünde olduğu gibi elektrolit olarak, formik asitin oksidasyonunda farklı frekans aralığında çalışılarak elde edilen direnci belirlemek için aynı hacimde (50 ml) 0,5 M sülfirik asit (H_2SO_4) ve 0,5 M formik asit kullanılmıştır. Metanolün oksidasyonunda farklı frekans aralığında çalışılarak hazırlanan katalizörlerin sergilediği direnci belirlemek için ise aynı hacimde (50 ml) 0,5 M H_2SO_4 ve 0,5 M metanol kullanılmıştır.

3.5. Yakıt Pili Test Sistemi

Bu çalışmada kullanılan katalizörlerin, yakıt kaynağı olarak metanol ya da formik asit kullanıldığı sıvı beslemeli yakıt pili uygulamalarındaki performans değerlerine bakılmıştır. Bu performans değerlerinin alınabilmesi için yakıt pillerinin kalbi sayılan membran elektrot birleşiminin (MEA) hazırlanması gerekmektedir. MEA hazırlanmasında, anot ve katot elektrodu hazırlamak için geleneksel fırçalama yöntemi kullanılmıştır. Fırçalama yönteminde kullanılacak karışım için, kesilen karbon kağıt gaz difüzyon tabakasının alanına ve kaplama yapılacak Pt miktarına bağlı olarak, kullanılacak malzemelerin miktarları teorik olarak hesaplanmıştır. $4,41 \text{ cm}^2$ 'lik bir alana sahip GDL yüzeyine 4 mgPt/cm^2 yüklemesi için kullanılan katalizörden alınmış ve 2 propanol alkolden 4 ml, %5'lik Nafion çözeltisinden 9 mg, ve 2 ml su kullanılarak bir çözelti hazırlanmıştır.

Fırçalama yaparken kaynaklanacak kayıplar göz önünde bulundurulduğunda bu verilen miktarların 2 katı alınarak karışım oluşturulmuştur. Küçük cam kap içerisine doldurulan bu malzemelerin homojen bir karışım oluşturması için ultrasonik temizleme tankı içerisinde 30 dk bekletilmiştir. Hazırlanan bu karışım fırça yardımıyla doğrudan GDL34BC (Sigracet) isimli gaz difüzyon tabakasına uygulanmıştır. Uygulama yavaş yavaş yapılmış ve karışımın GDL yüzeyinde kuruması için beklenmiştir. Belirli aralıklar ile bu GDL tabakasının kütlesinin ölçümü hassas terazi ile yapılarak miktar olarak ne kadar platin olduğuna bakılmıştır. İstenilen platin miktarı (4 mgPt/cm^2) elde edilene kadar bu işleme devam edilmiştir.

Elektrotlar hazırlandıktan sonra MEA hazırlamak için bu elektrotlardan birisi anot diğeri katot olacak şekilde kullanılan Nafion 117 membranın sağına ve soluna yerleştirilerek (kaplanılan Pt kısmı direk membran ile temas edecek şekilde) alüminyum folyo içerisine konulmuş ve sıcak pres cihazına yerleştirilmiştir. Önceden 140 dereceye ayarlanan pres makinesine 3dk süresince 400 psi lik basınç uygulanarak MEA hazırlanmıştır.

Bu çalışmada Kimya Mühendisliği ölçüm laboratuvarında bulunan PEM yakıt pillerinin performans ölçümlerinin alındığı Şekil 3.12’de gösterilen Henatech™ marka test istasyonu, sıvı yakıtların geçişini mikrolitre mertebesine düşürerek tekli bir yakıt hücresine gönderen peristaltik pompa eklenip modifiye edilerek sıvı beslemeli yakıt pillerinde kullanılabilir hale getirilmiştir. Hazırlanan MEA’lar tekli bir yakıt pilinin (Electrochem, 5 cm²) içerisine eklenerek ölçümler alınmıştır.



Şekil 3.12. Yakıt pili test istasyonu

3.5.1. Pil performans ölçümleri

Sıvı beslemeli yakıt pili performans ölçümlerinde farklı çalışma şartlarında ölçümler alınmıştır. Ölçümlerde anot tarafında sıvı yakıt kaynağı olarak hidrojen zengini formik

asit ya da metanol kullanılmış ve peristaltik pompa yardımıyla farklı akış hızlarında (ml/dk) olacak şekilde anot tarafına besleme yapılmıştır. Katot tarafında ise oksitleyici gaz olarak 0,25 slpm akışla kuru oksijen kullanılarak performans ölçümleri alınmıştır. Ölçümler sırasında ilk olarak pilden hiçbir akım geçmeden elde edilen potansiyel yani OCV değeri okunmuştur. Performans ölçümleri OCV değerinden başlanarak 0,05 V azaltılarak 0,1 V değerine kadar alınmıştır. Daha sonra 0,1 V değerinden 0,05 V artırarak tekrar OCV değerine kadar alınmıştır. Bu işlem 5 dk aralıklarla 2 defa yapılmış ve elde edilen 4 farklı ölçümün ortalaması alınarak potansiyele karşı akım grafikleri (polarizasyon eğrisi) elde edilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu bölümde, sentezlenen hem karbon siyahı destekli bimetalik (PtRu, PtPd ve PtSn) katalizörlerin hem de farklı destek malzemeler (karbon siyahı, GA, NGA, BGA, GA-C, NGA-C ve BGA-C) üzerine sentezlenen Pt nanoparçacıkları ile elde edilen katalizörlerin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonundan elde edilen bulgular verilerek tartışılmıştır.

4.1. Hazırlanan Katalizörlerin SEM Görüntüleri, EDS ve ICP-MS Sonuçları

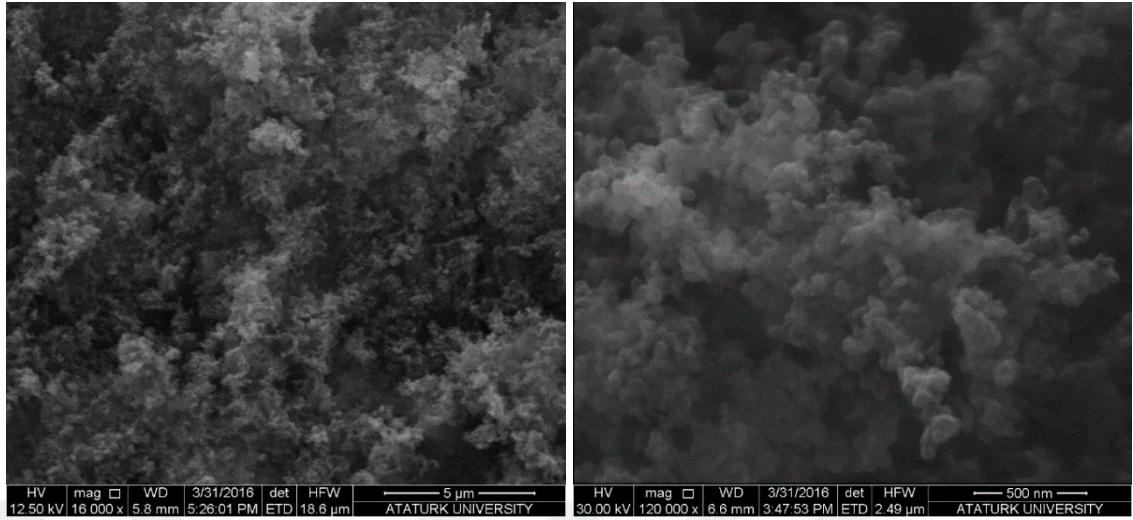
Sentezlenen destekli katalizörlerin yüzey morfolojisi için SEM görüntüleri, kalitatif analiz için EDS ve ICP-MS sonuçları verilmiştir.

4.1.1. Bimetalik katalizörlerin SEM görüntüsü ve EDS sonuçları

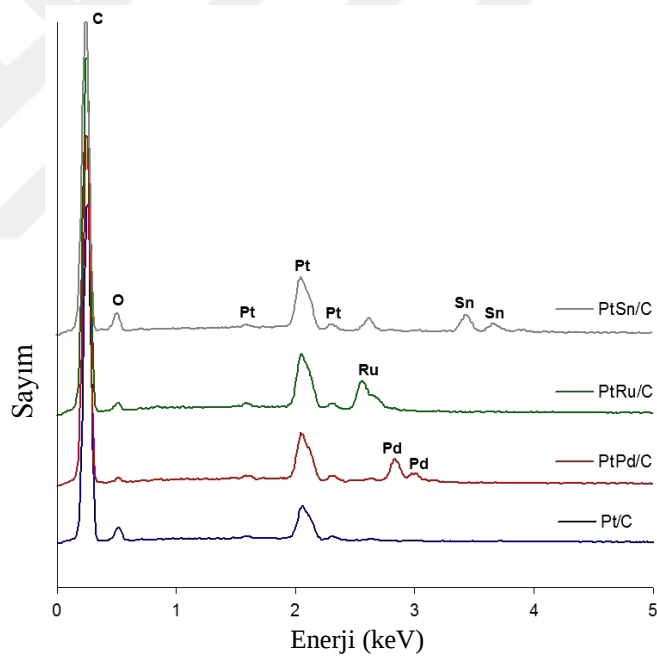
Mikrodalga yöntemiyle karbon siyahı destek malzeme üzerine farklı metallerin yüklenmesiyle elde edilen katalizörlerden, sentezlenen platin/karbon siyahı (Pt/C) katalizörlerin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir.

Vulcan XC-72 karbon siyahının morfolojik yapısı SEM görüntüsünden görülmektedir. SEM görüntüleri farklı metallerin (Pt, Pd, Ru ve Sn) katkılanması hakkında bilgi vermeyip sadece destek malzemenin morfolojik yapısını göstermektedir. Bundan dolayı, bimetalik katalizörlerde destek malzemesi olarak karbon siyahı kullanıldığı için tüm sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri benzer morfolojik yapılar gösterdiği için bu tez çalışmasında verilmemiştir.

Karbon siyahı destek malzemesi üzerine sentezlenen farklı metallerin varlığı EDS sonuçları ile belirlenebilmektedir. Bundan dolayı farklı metallerden alınan EDS sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Farklı büyütmelelerde Pt/C katalizörün SEM görüntüleri



Şekil 4.2. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin EDS sonuçları

Tüm katalizörler aynı platin yüklemeleriyle (ağırlıkça %20) hazırlanmıştır. EDS sonuçları, beklendiği gibi tüm katalizörlerde C, O, Pt ve bimetalik katalizörlerde platine ek olarak teorik olarak ağırlıkça %10 yüklenme miktarıyla Pd, Ru ve Sn varlığını göstermektedir. EDS sonuçlarından elde edilen katalizörler için yüzde atomik ve ağırlık oranları sayısal olarak Çizelge 4.1’de verilmiştir.

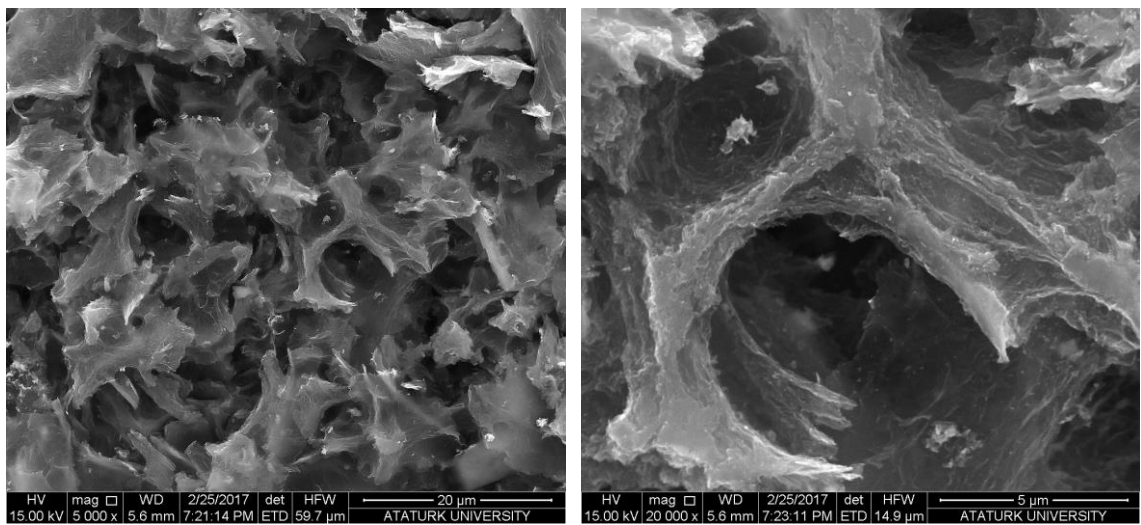
Çizelge 4.1. Bimetalik katalizörlerin EDS sonuçlarının sayısal değerleri

	Atomik (%)				Ağırlık (%)					
	Pt	Pd	Ru	Sn	C	O	Pt	Pd	Ru	Sn
Pt/C	1,14	-	-	-	74,49	8,11	17,40	-	-	-
PtPd/C	1,29	1,54	-	-	63,61	9,10	16,91	10,38	-	-
PtRu/C	2,07	-	2,38	-	60,29	5,13	21,28	-	13,30	-
PtSn/C	1,71	-	-	1,77	61,71	6,90	19,27	-	-	12,12

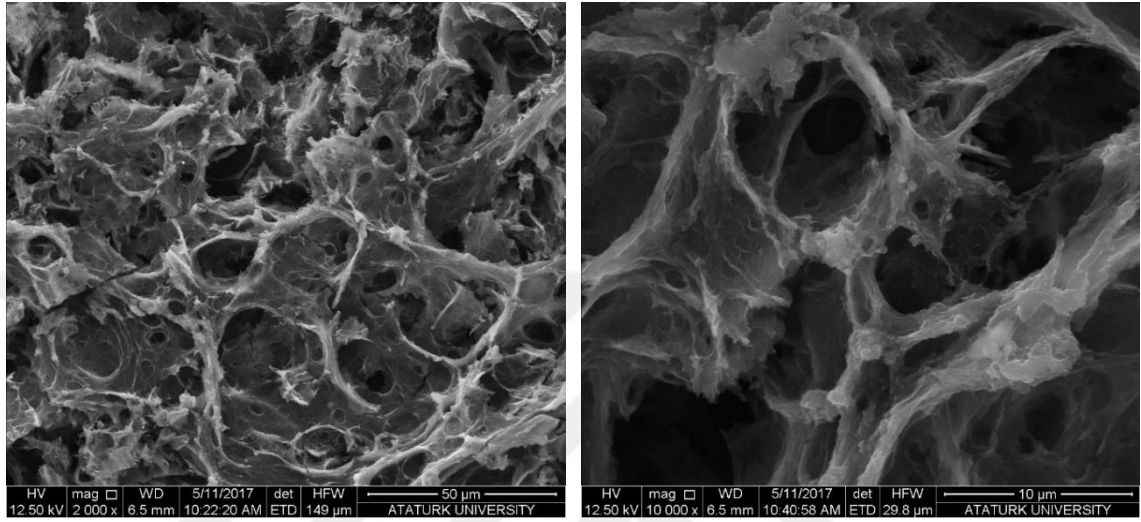
Çizelge 4.1'deki sayısal değerlere bakıldığı zaman karbon destek malzemesi üzerine yüklenen metallerin teorik olarak hedeflenen ağırlıkça hesaplanan değerlere yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

4.1.2. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

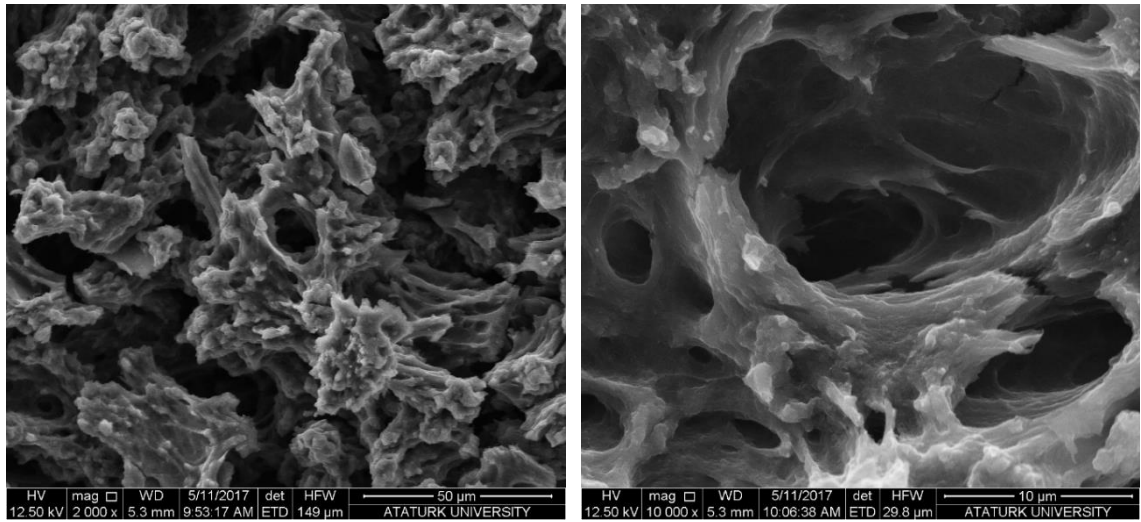
Sentezlenen Pt katkılı 3 boyutlu grafen aerogelin farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri Şekil 4.3'te verilmiştir. GA destek malzemesinin morfolojik yapısı belirgin bir şekilde görülmektedir. Yapılan bir çalışmada, grafen aerogelin 3 boyutlu yapısı SEM görüntüleri ile belirlenmiş olup bu tez çalışmasında sentezlenen GA ile benzer yüzey morfolojisi göstermiştir (Roh and Lee 2016).

**Şekil 4.3.** Farklı büyütmelerde Pt/GA katalizörün SEM görüntüleri

Sentezlenen Pt içeren bor katkılı grafen aerogelin (Pt/BGA) ve azot katkılı grafen aerogelin (Pt/NGA) farklı büyütmelerde alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.4 ve Şekil 4.5'te verilmiştir.



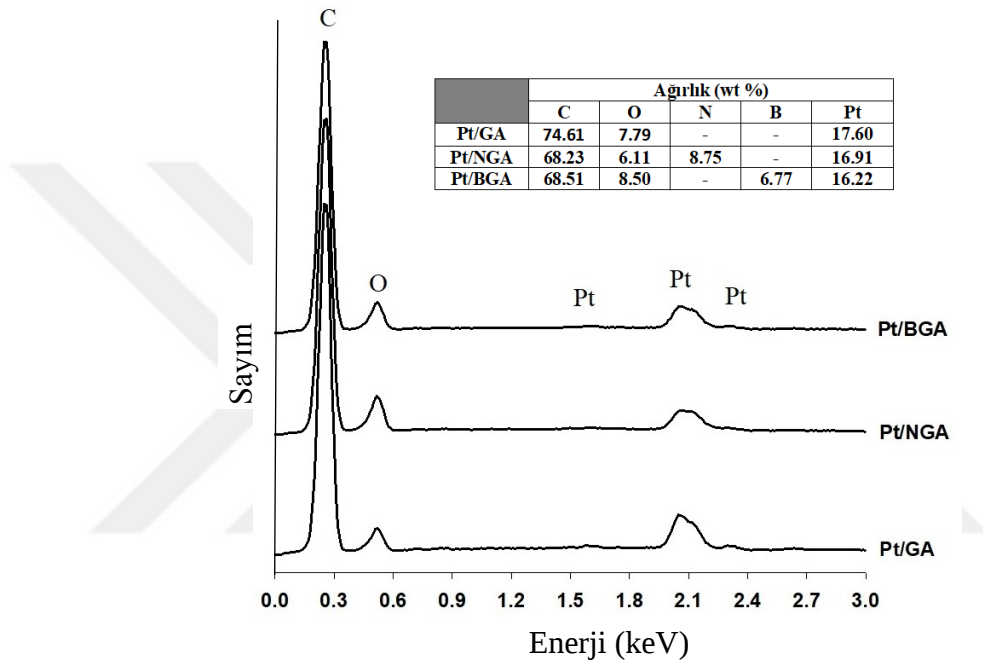
Şekil 4.4. Farklı büyütmelerde Pt/BGA katalizörün SEM görüntüleri



Şekil 4.5. Farklı büyütmelerde Pt/NGA katalizörün SEM görüntüleri

SEM görüntülerinden görüldüğü gibi, sentezlenen BGA ve NGA mikro ve makro gözenekli, 3 boyutlu birbirine bağlı ultra ince grafen tabakası çerçevesine sahiptir. Azot katkılı olduğu zaman grafen tabakalarının daha yoğun bir hal aldığı gözlemlenmiştir. Heteroatom katkılanmış GA yapıları kısmen burulmuş 3D görünümlü bir doğaya

sahiptir (Xu *et al.* 2015). GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörler aynı platin yüklemeleriyle (ağırlıkça %20) hazırlanmıştır. EDS sonuçları, beklendiği gibi tüm katalizörlerde C, O ve Pt varlığını göstermektedir (Şekil 4.6). Buna ek olarak EDS sonuçlarından elde edilen verilerden, sentezlenen katalizörlerin içerisindeki elementlerin ağırlıkça oranları sayısal olarak verilmiştir.

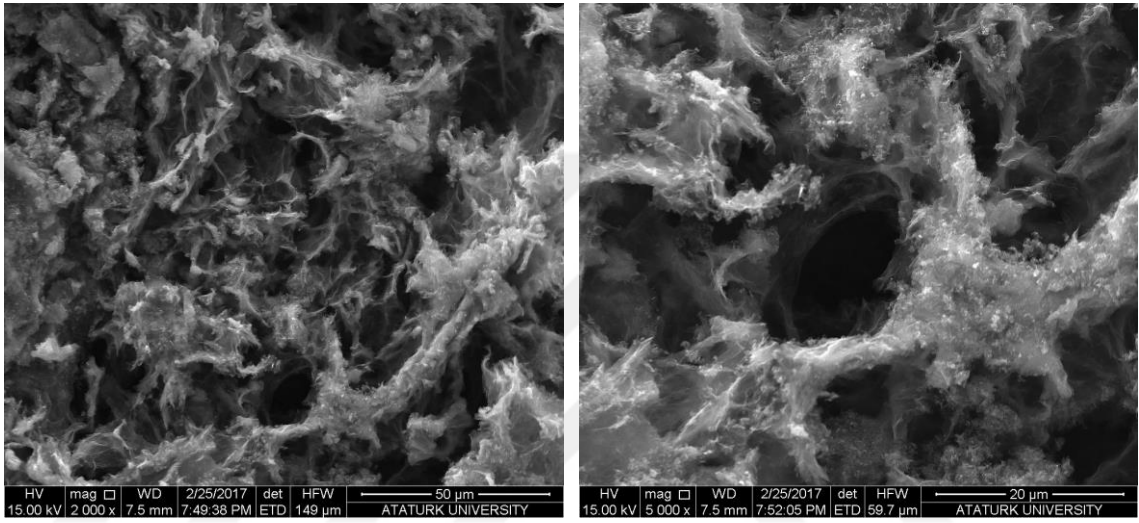


Şekil 4.6. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin EDS sonuçları

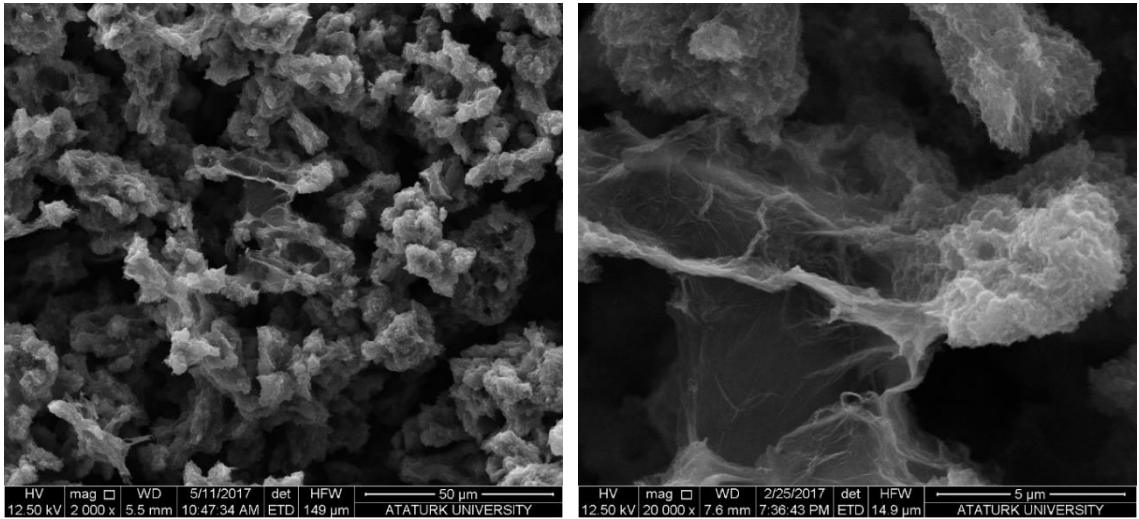
EDS sonuçlarındaki sayısal değerlere bakıldığında teorik olarak hesaplanan ağırlıkça %20 olması beklenen platin miktarı için hedeflenen değere yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Azot ve bor elementlerinin EDS ile grafiksel olarak tespiti, heteroatom katkılı GA'lar için destek malzemelerinde yüksek miktarda karbon bulunduğundan ve EDS spektrumunda karbon, azot ve bor sinyallerinde tepe pozisyonunun benzerliğinden dolayı çok zordur. Azot ve bor miktarının sayısal değerleri sırasıyla ağırlıkça % 8,75 ve % 6,77 olarak belirlenmiştir.

4.1.3. Hibrit destekli katalizörlerin SEM görüntüleri ve EDS sonuçları

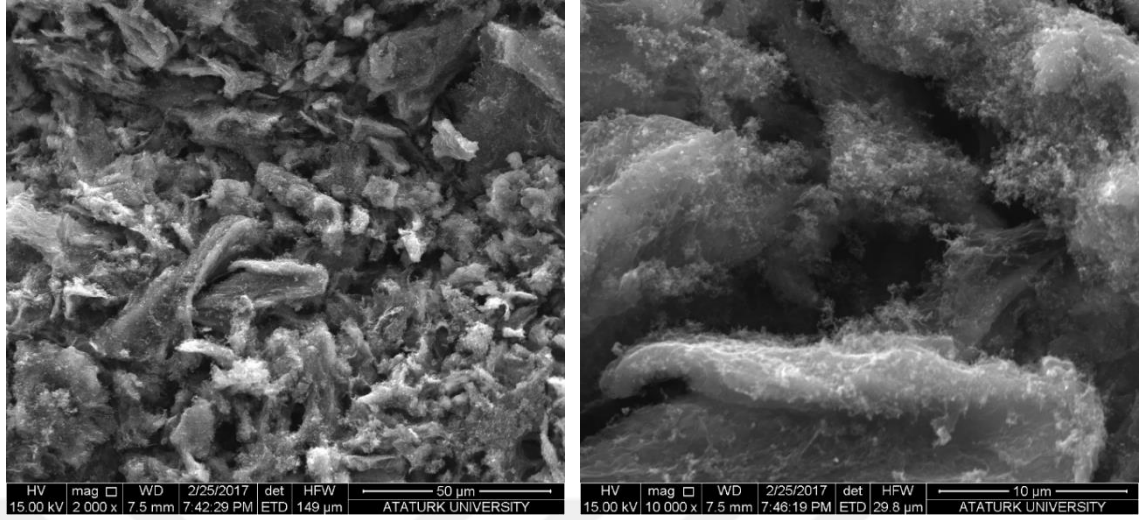
Bu çalışma kapsamında sentezlenen, GA-C, BGA-C ve NGA-C hibrit destekli platin katalizörlerin farklı büyütme ölçeklerinde alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’de verilmiştir.



Şekil 4.7. Farklı büyütme ölçeklerinde Pt/GA-C katalizörün SEM görüntüleri

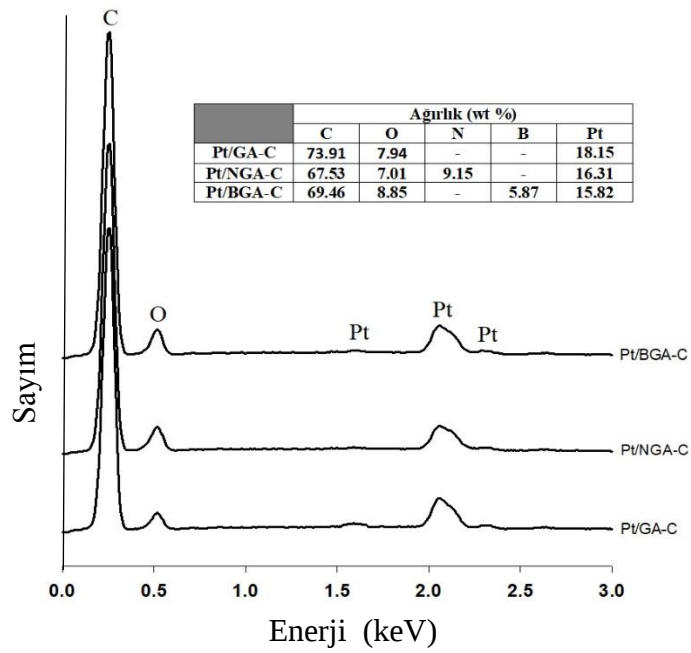


Şekil 4.8. Farklı büyütme ölçeklerinde Pt/BGA-C katalizörün SEM görüntüleri



Şekil 4.9. Farklı büyütmelerde Pt/NGA-C katalizörün SEM görüntüleri

Sentezlenen katalizörlerin EDS sonuçları ve içerisindeki elementlerin ağırlıkça oranları sayısal olarak Şekil 4.10’da verilmiştir. Teorik olarak hesaplanan ve ağırlıkça %20 olması beklenen platin miktarı için hedeflenen değere yakın sonuçlar elde edildiği görülmektedir.



Şekil 4.10. Sentezlenen hibrit destekli katalizörlerin EDS sonuçları

Grafen aerojel, heteroatom katkılı grafen aerojel ve karbon gibi farklı morfolojik yapılara sahip malzemelerin bir araya getirilerek oluşturulduğu hibrit destek malzemelerin kısmen de olsa GA gibi 3D yapısını koruduğu gözlenmektedir. Sentezlenen hibrit destekli katalizörler (Pt/GA-C, Pt/BGA-C ve Pt/NGA-C) destek malzemenin oksidasyon üzerine etkisinin belirlenmesi için aynı platin yüklemeleriyle (ağırlıkça %20) hazırlanmıştır. Şekil 4.10'da verilen EDS sonuçlarına bakıldığında, tüm katalizörlerde C, O ve Pt varlığı görülmektedir. Heteroatom katkılı GA malzemelerinde olduğu gibi bu hibrit yapılarda da azot ve bor elementleri EDS spektrumunda görülmemektedir.

4.1.4. Hazırlanan katalizörlerin ICP-MS sonuçları

Bu tez çalışmasında sentezlenen katalizörlerin içerisindeki elementlerin ağırlıkça oranları EDS ile belirlenmiştir. Ancak, EDS sonuçları elementel olarak malzemenin içeriği hakkında doğru sonuç verirken, malzemenin bazı bölgelerinden alındığı için sayısal olarak elde edilen sonuçlar tüm malzeme içeriği hakkında bilgi verememektedir. Bundan dolayı ICP-MS alınarak EDS sonuçlarıyla karşılaştırma yapılmıştır. ICP-MS sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen destekli katalizörlerin ICP-MS sonuçları

	Ağırlık (%)			
	Pt	Pd	Ru	Sn
Pt/C	18,5	-	-	-
PtPd/C	19,6	11,9	-	-
PtRu/C	18,0	-	10,1	-
PtSn/C	17,7	-	-	6,3
Pt/GA	16,9	-	-	-
Pt/NGA	16,1	-	-	-
Pt/BGA	15,3	-	-	-
Pt/GA-C	17,1	-	-	-
Pt/NGA-C	16,4	-	-	-
Pt/BGA-C	16,0	-	-	-

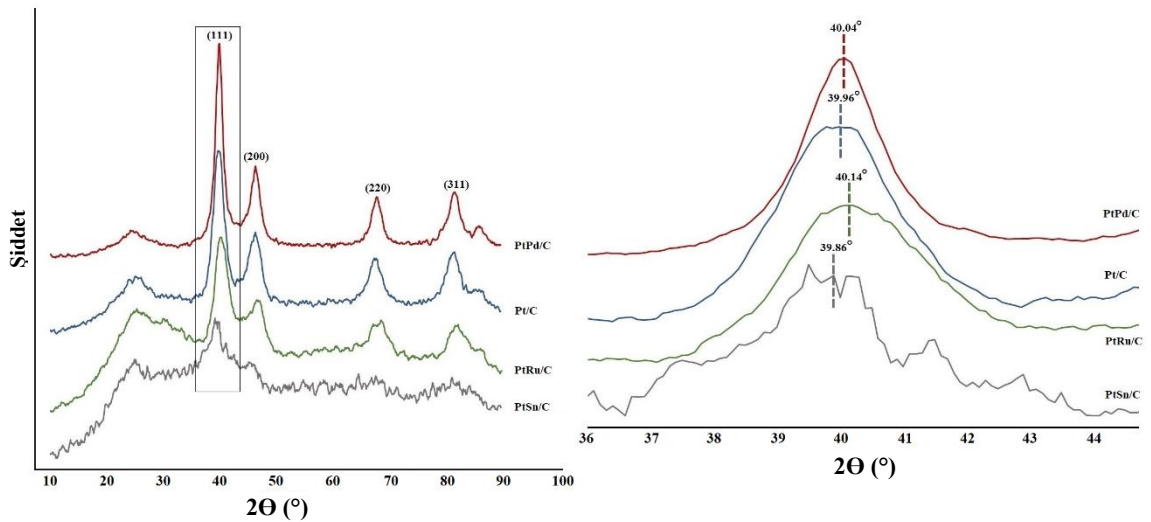
ICP-MS ve EDS sonuçları kıyaslandığında, hem karbon destekli bimetalik katalizörlerde hem de sentezlenen GA, heteroatom GA ve hibrit destekli katalizörlerin

içerisinde kullanılan metallerin ağırlıkça oranları arasında az bir fark olup benzer sonuçlar göstermiştir. Bu durum mikrodalga yöntemiyle farklı destek malzemeler üzerine belirlenen miktardaki metallerin yüklenebileceğinin göstergesidir.

4.2. Hazırlanan Katalizörlerin XRD Sonuçları

4.2.1. Bimetalik katalizörlerin XRD sonuçları

PtPd, PtRu ve PtSn olarak adlandırılan, karbon destekli materyal üzerine sentezlenmiş Pt temelli bimetalik katalizörün XRD sonuçlarını Şekil 4.11 göstermektedir. Tüm katalizörlerde, altıgen yapılı karbon desteği için yaklaşık 25° 'lik kırınım gözlemlenmiştir. Yüzey merkezli kübik (fcc) platin kristal yapının (111), (200), (220), (311) olarak tanımlanan ana karakteristik düzlemleri, kırınım desenlerinde açıkça görülmektedir. Scherrer denklemi ($D=K\lambda/\beta\cos\theta$) kullanılarak hesaplanan nanoparçacıkların ortalama boyutları, sırasıyla Pt, PtPd, PtRu ve PtSn katalizörleri için 6,67, 8,35, 5,75 ve 6,95 nm'dir.



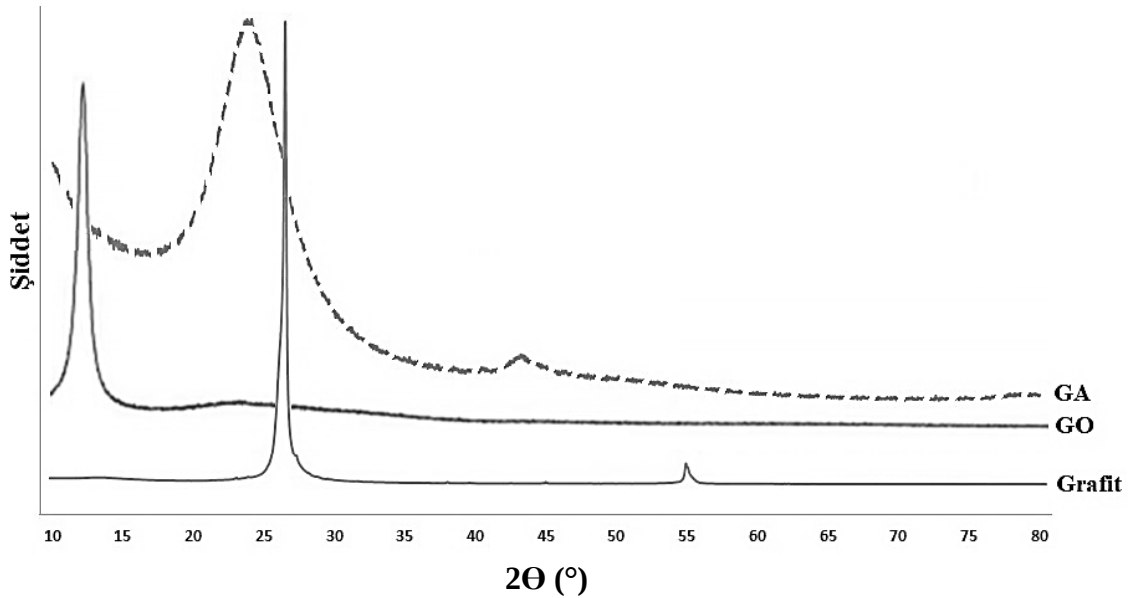
Şekil 4.11. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin XRD sonuçları

XRD desenleri saf Pd, Sn ve Ru için herhangi ayrı bir pike sahip değildir. Pt/C katalizörü ile kıyaslandığında, PtSn/C katalizörünün kırınım piki daha düşük 2θ açısına

sahip iken (Stevanovic *et al.* 2014), PtPd/C ve PtRu/C katalizörlerinin kırınım piki sağa doğru kayarak daha yüksek 2θ açısına sahiptir (Lu and Chen 2011).

4.2.2. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin XRD sonuçları

Grafen aerojel için ham madde olarak kullanılan grafitin, modifiye Hummers yöntemiyle grafitten üretilen grafen oksitin (GO) ve hidrotermal yöntem ile GO'dan sentezlenen GA destek malzemesinin XRD sonuçları Şekil 4.12'de verilmiştir. Grafitin XRD spektrumu, 26.4° de güçlü bir karakteristik (002) zirvesi sergilemiştir. Grafitin oksidasyonu işleminden sonra, bu tepe noktası ürünün XRD düzeninde kaybolmuş ve GO'nun kafesine karşılık gelen yeni bir tepe noktası 11.4° de gözlenmiştir. GO'nun Bragg eşitliğinden ($d=\lambda/2\sin\Theta$) hesaplanan katmanlar arası boşluk, oksidasyon işleminde katmanlar içerisinde oluşturulan oksijen içeren gruplardan ötürü grafitte elde edilenden çok daha büyüktür (Nguyen *et al.* 2012; Vu *et al.* 2015).

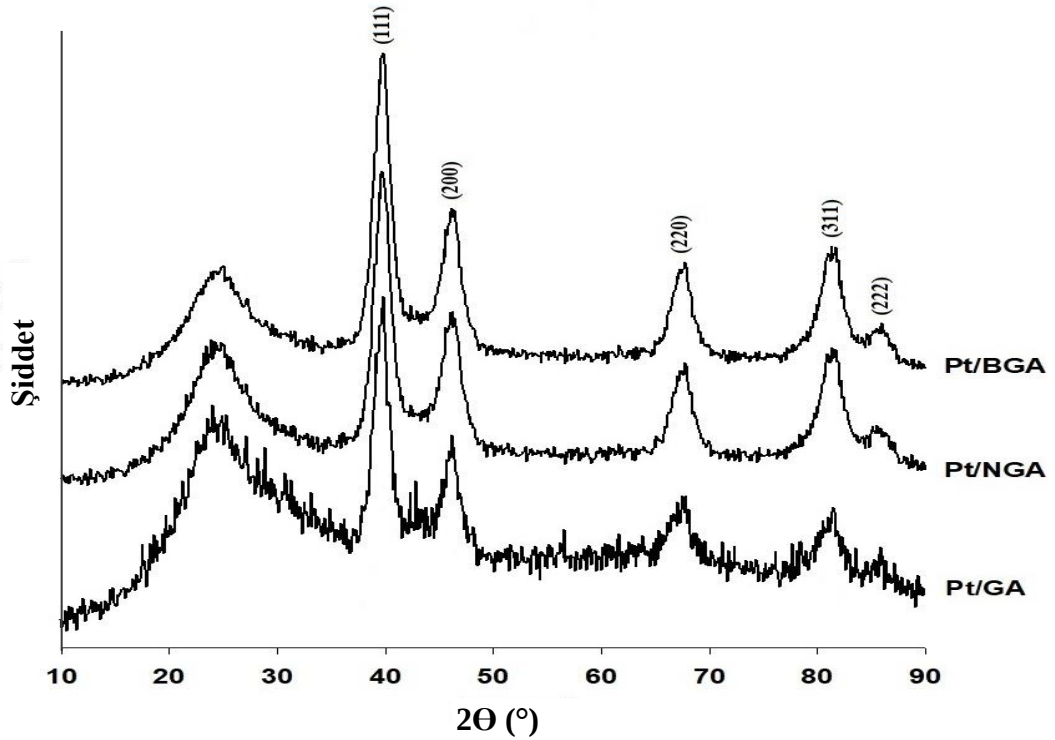


Şekil 4.12. Grafit, grafen oksit ve grafen aerojel'in XRD sonuçları

GA'nın XRD paterni, $23,5^\circ$ de geniş bir tepe noktası göstermektedir. Bu da GO'ya uygulanan hidrotermal muamele ile GA'ya indirgemenin çoğunlukla grafen tabakaları

içerisindeki oksijenlenmiş grupların çıkarıldığını göstermektedir (Zhang *et al.* 2011). Bu fenomeni sentezlemiş olduğumuz GA yapısında gözlemleyebildiğimiz için, grafen oksit indirgemesinin başarılı olduğunu varsaymak güvenli görünmektedir.

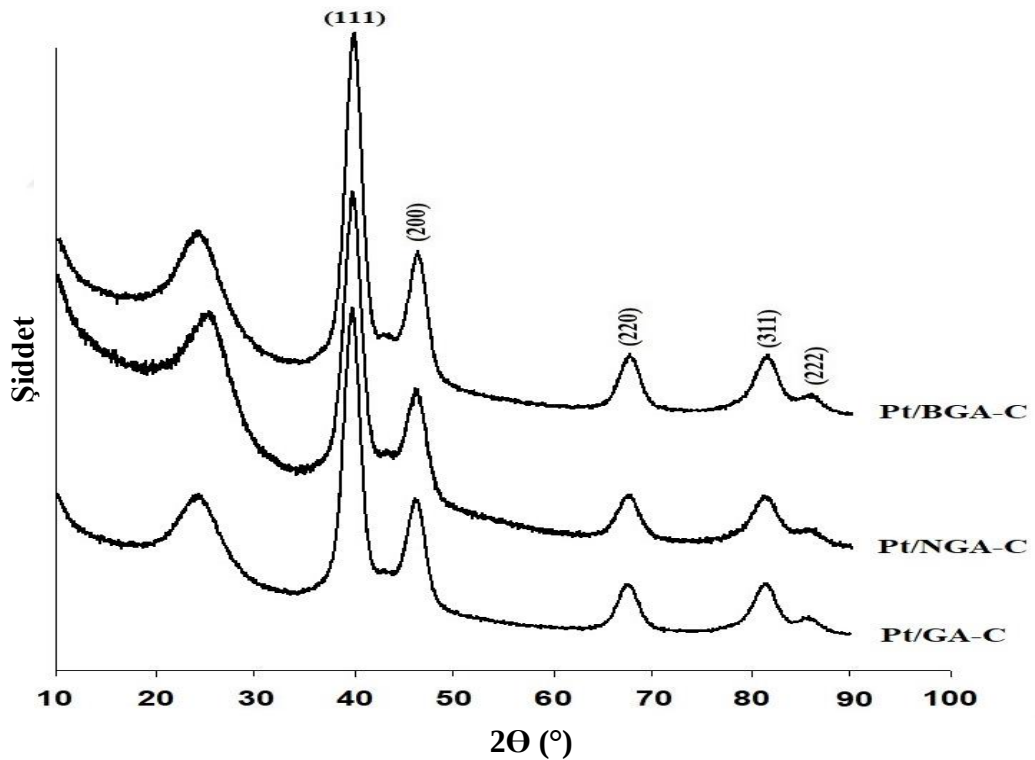
Sentezlenen Pt/GA, Pt/NGA ve Pt/BGA katalizörlerinin XRD desenleri Şekil 4.13'te verilmiştir. GA'nın sergilediği XRD paterni yaklaşık $23,5^\circ$ elde edilmiştir. Benzer şekilde NGA ve BGA yapısındaki grafen katmanlarından dolayı yaklaşık $23,5^\circ$ değerinde bir düzlem görülmektedir. XRD sonuçlarında yaklaşık 39° , 46° , 68° , 81° ve 86° değerlerine karşılık gelen Pt kırınimleri, (111), (200), (220), (311) ve (222) fcc platin düzlemlerini ifade etmektedir. Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan Pt nanopartiküllerin ortalama boyutları, sırasıyla GA, NGA ve BGA destekler için 6,21, 5,98 ve 5,90 nm'dir.



Şekil 4.13. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin XRD sonuçları

4.2.3. Hibrit destekli katalizörlerin XRD sonuçları

Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekler ile ticari olarak satın alınan karbonun bir araya getirilmesiyle elde edilen özgün hibrit yapılara Pt eklenmesiyle oluşturulan Pt/GA-C, Pt/NGA-C ve Pt/BGA-C katalizörlerinin XRD desenleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Pt nanoparçacıkları destek malzeme üzerine indirgendiğinde yaklaşık 39° , 46° , 68° , 81° ve 86° değerlerine karşılık gelen Pt kırınımları, (111), (200), (220), (311) ve (222) fcc platin düzlemlerini ifade etmektedir. Bu sonuçlar hazırlanan katalizörlerin yüksek saflığını göstermektedir. Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanan Pt nanopartiküllerin ortalama boyutları, sırasıyla GA-C, NGA-C ve BGA-C destekler için 6,14, 5,86 ve 5,78 nm'dir.



Şekil 4.14. Sentezlenen GA ve Karbon hibrit destekli katalizörlerin XRD sonuçları

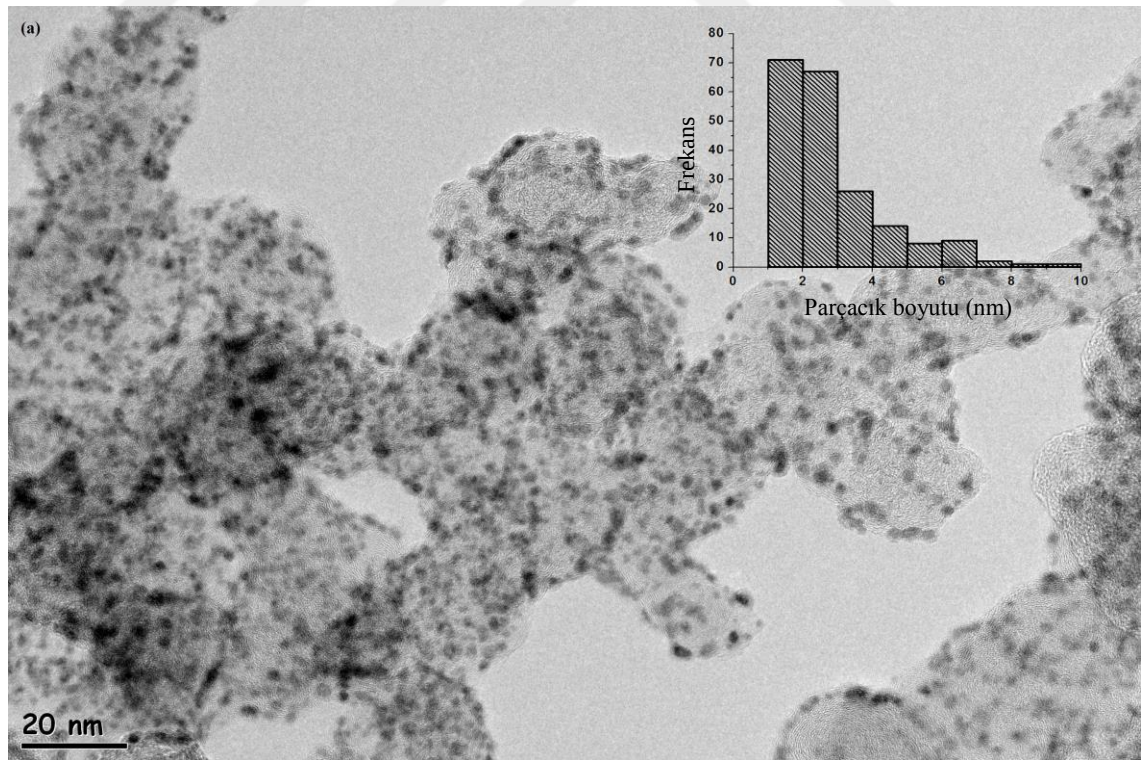
Hibrit desteklerin içerisinde barındırdığı grafen yapılarının XRD paterni, yaklaşık $23,5^\circ$ de geniş bir tepe noktası (002) düzlemini göstermektedir. Ancak Pt/NGA-C destek malzemesinde bu düzlem $24,5^\circ$ değerine kayarak Pt/C katalizöründe gözlemlenen 25°

deki karbonun düzlem yapısına yaklaşmıştır. BGA ve GA yapılarına karbon ilavesinde grafen yapıları baskınlığını sürdürürken, NGA destek malzemesine karbon ilavesi karbon yapısının baskınlığını göstermiştir.

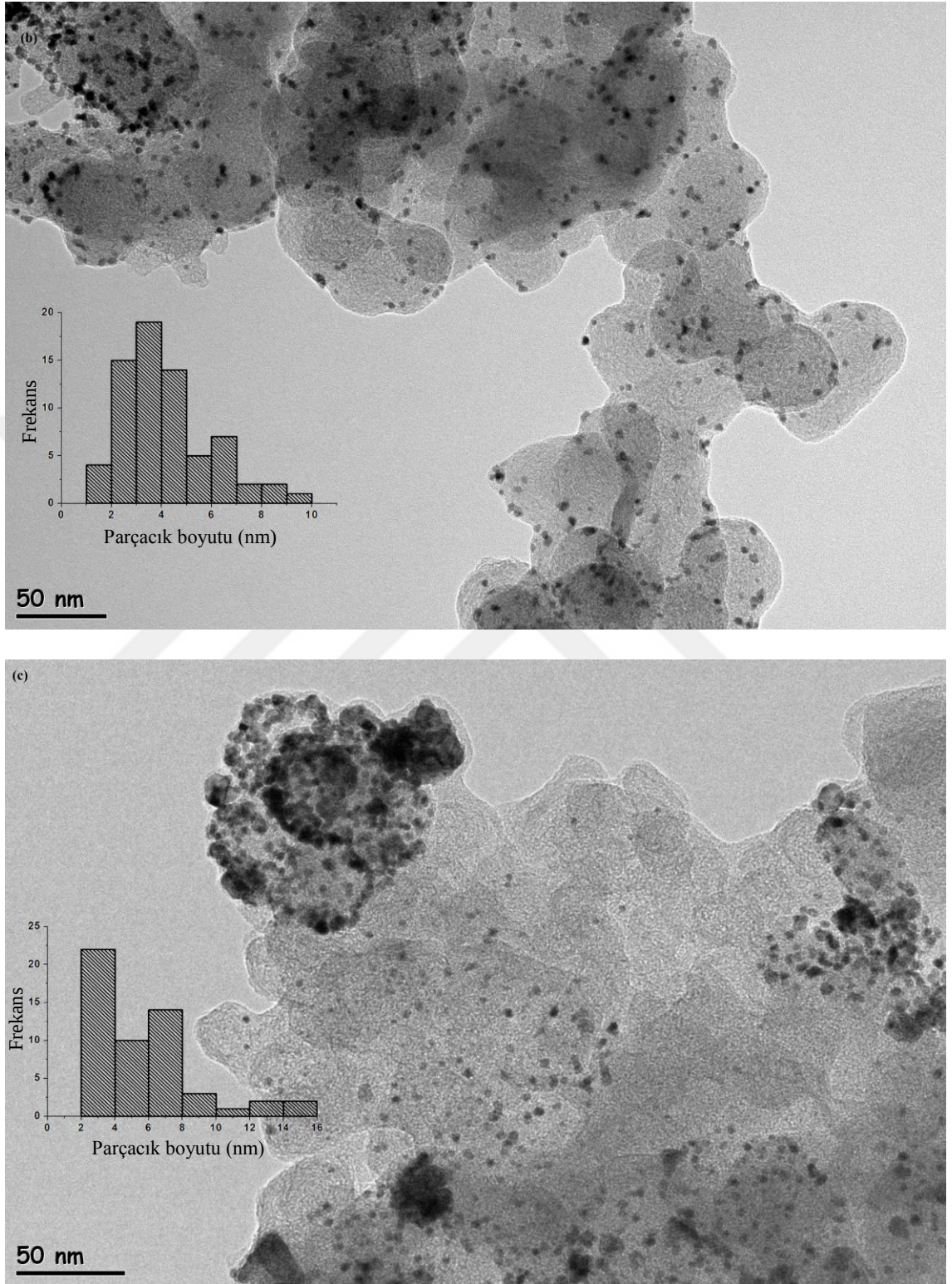
4.3. Hazırlanan Katalizörlerin TEM Görüntüleri

4.3.1. Bimetalik katalizörlerin TEM görüntüleri

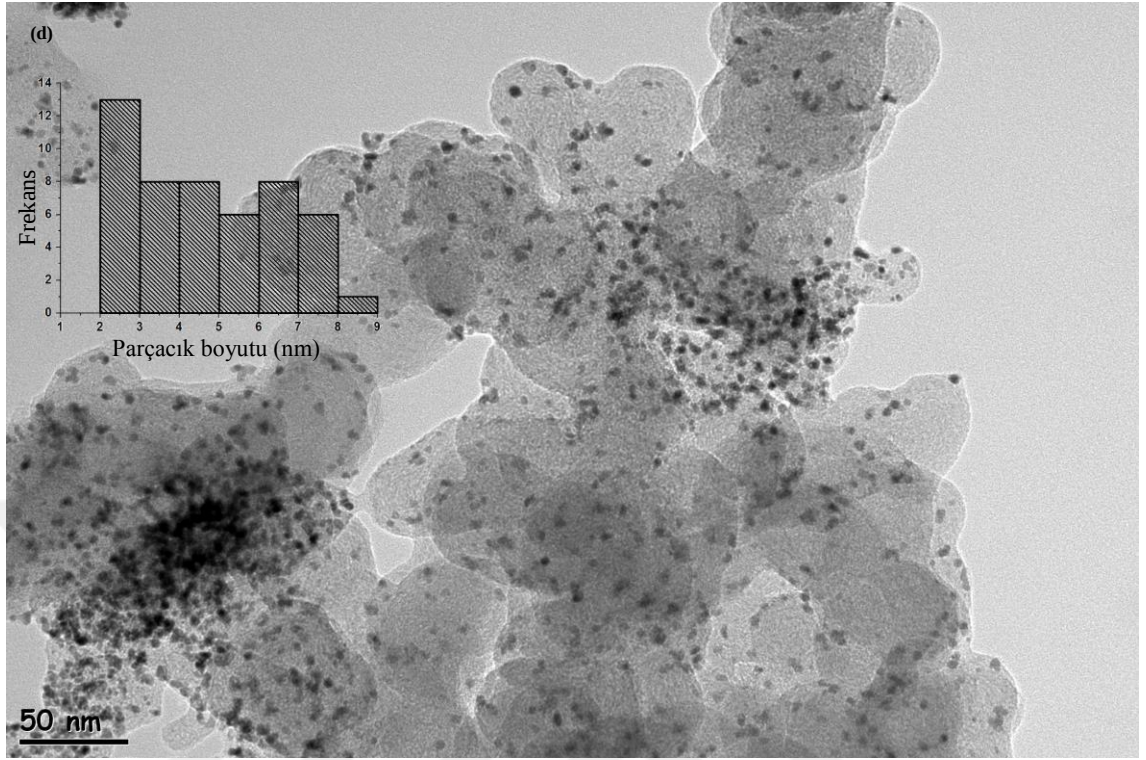
TEM görüntüleri, PtSn, PtRu, PtPd ve Pt nanoparçacıkların düzenli olarak karbon yüzeyine yayıldığını göstermiştir (Şekil 4.15). Diğer katalizörler arasında karbon destek üzerine sentezlenen PtPd bimetaliklerde bir miktar topaklaşma gözlemlenmiştir. Nano ölçekte parçacık büyüklükleri için ölçüm yöntemleri, numuneler için ortalama bir parçacık büyüklüğünü değerlendirmeye odaklanmıştır.



Şekil 4.15. Sentezlenen (a)PtSn/C, (b)PtRu/C, (c)PtPd/C, (d)Pt/C katalizörlerin TEM görüntüleri ve nanoparçacıkların histogramları



Şekil 4.15. Sentezlenen (a)PtSn/C, (b)PtRu/C, (c)PtPd/C, (d)Pt/C katalizörlerin TEM görüntüleri ve nanoparçacıkların histogramları (devam)

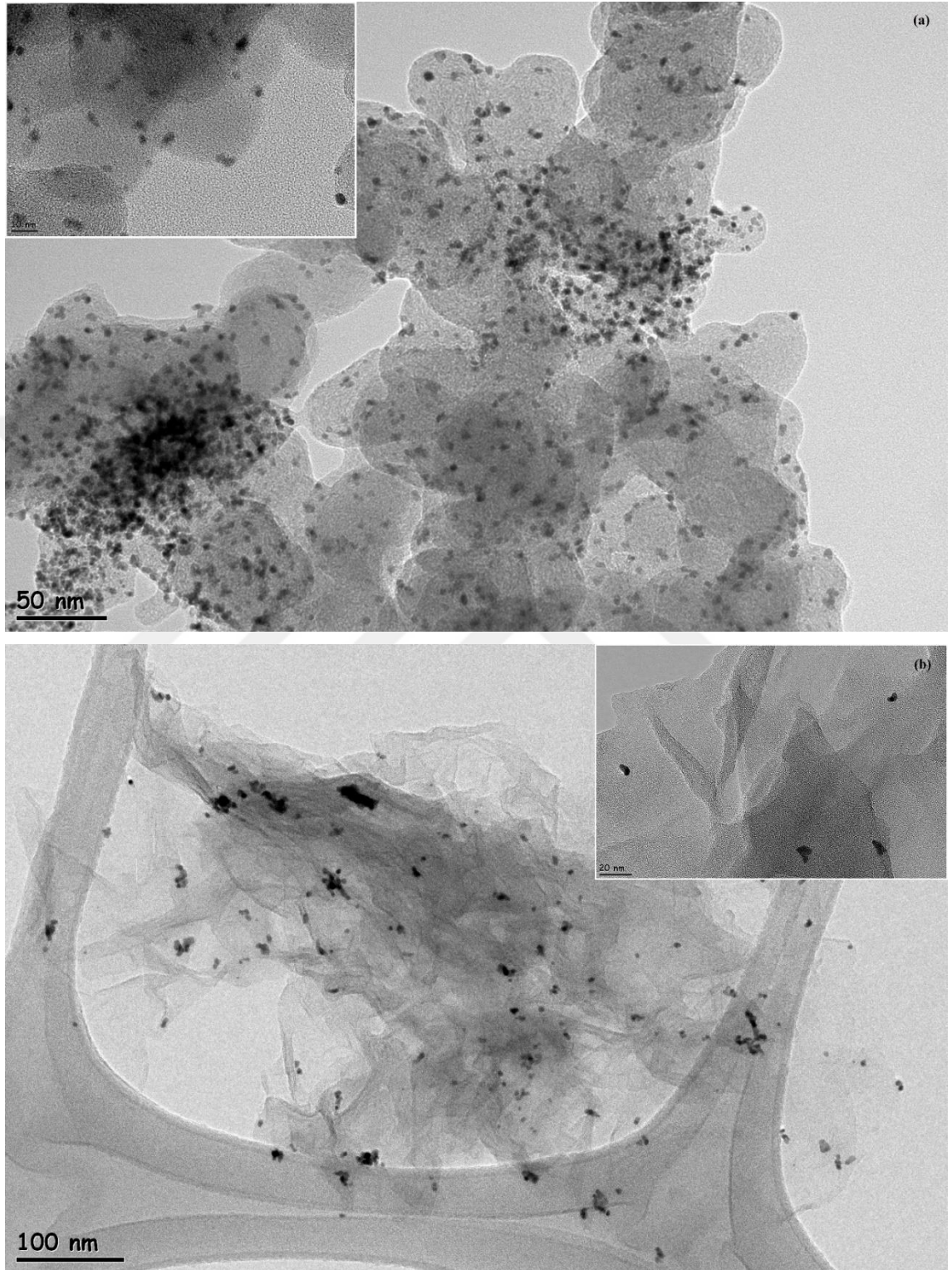


Şekil 4.15. Sentezlenen (a)PtSn/C, (b)PtRu/C, (c)PtPd/C, (d)Pt/C katalizörlerin TEM görüntüleri ve nanoparçacıkların histogramları (devam)

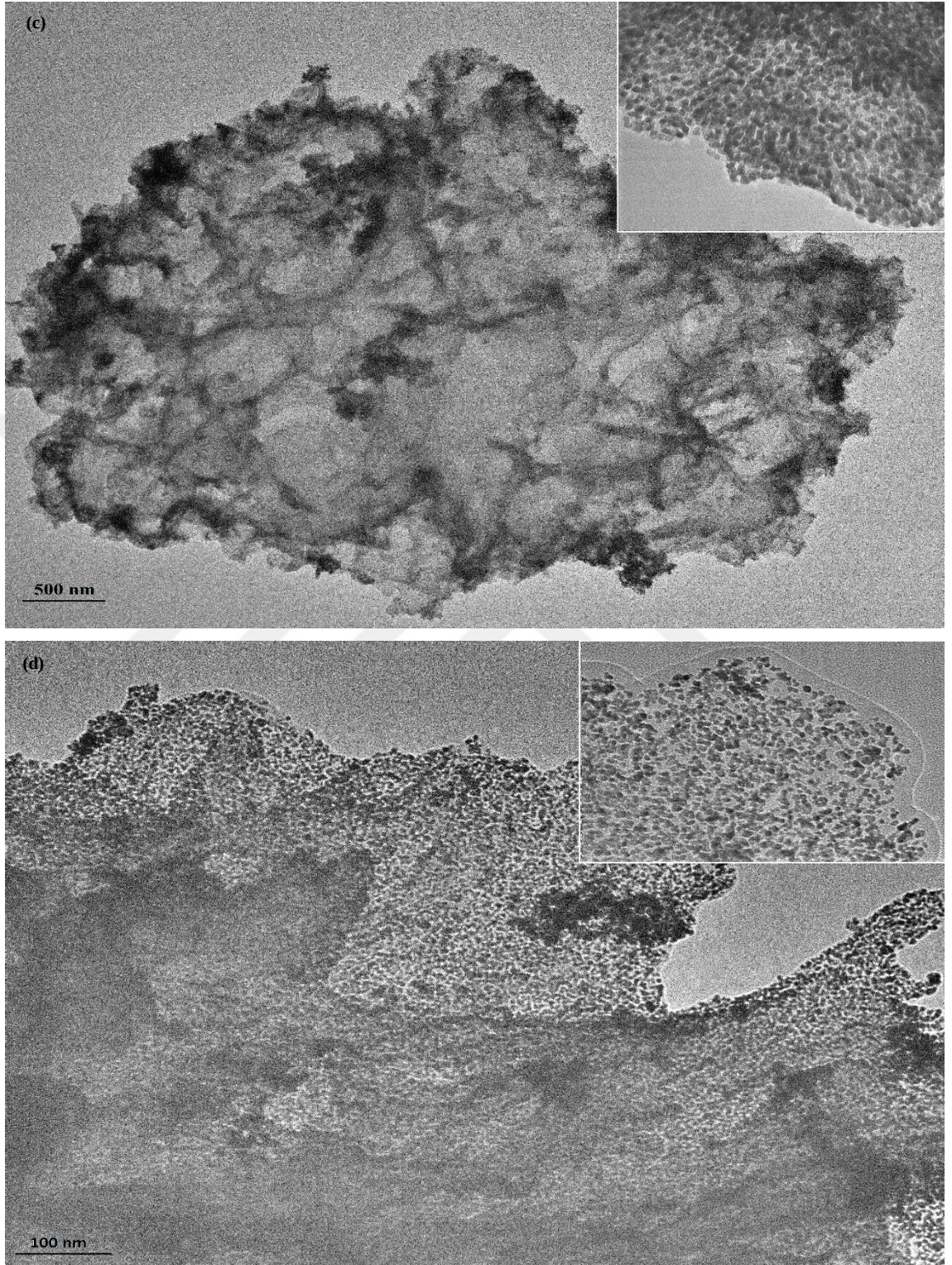
Hesaplanan ortalama parçacık boyutları, sırasıyla Pt, PtPd, PtRu ve PtSn katalizörleri için 4,72, 5,58, 4,39 ve 2,82 nm'dir. XRD sonuçları ile kıyaslandığında parçacık boyutlarının daha küçük olduğu gözlemlenmiştir.

4.3.2. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin TEM görüntüleri

Grafen aerjel ve heteroatom katkılı grafen aerjel destek malzemeler üzerine sentezlenen platin nanoparçacıkların TEM görüntüleri Şekil 4.16'da verilmiştir. Şekil 4.16a Pt nanoparçacıkların karbon desteği üzerinde homojen şekilde dağılımını göstermiştir. Grafen tabakalarının geometrik yapısı Şekil 4.16b'de belirgin bir şekilde görülmektedir. Grafen aerjel üzerine yüklenen Pt nanoparçacıklarda bir miktar topaklanma gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, NGA desteği üzerindeki Pt nanoparçacıkları homojen bir dağılım gösterirken, GA ve BGA desteği üzerinde daha az homojenlik görülmektedir.



Şekil 4.16. Sentezlenen (a) Pt/C, (b) Pt/GA, (c) Pt/BGA, (d) Pt/NGA katalizörlerin TEM görüntüleri

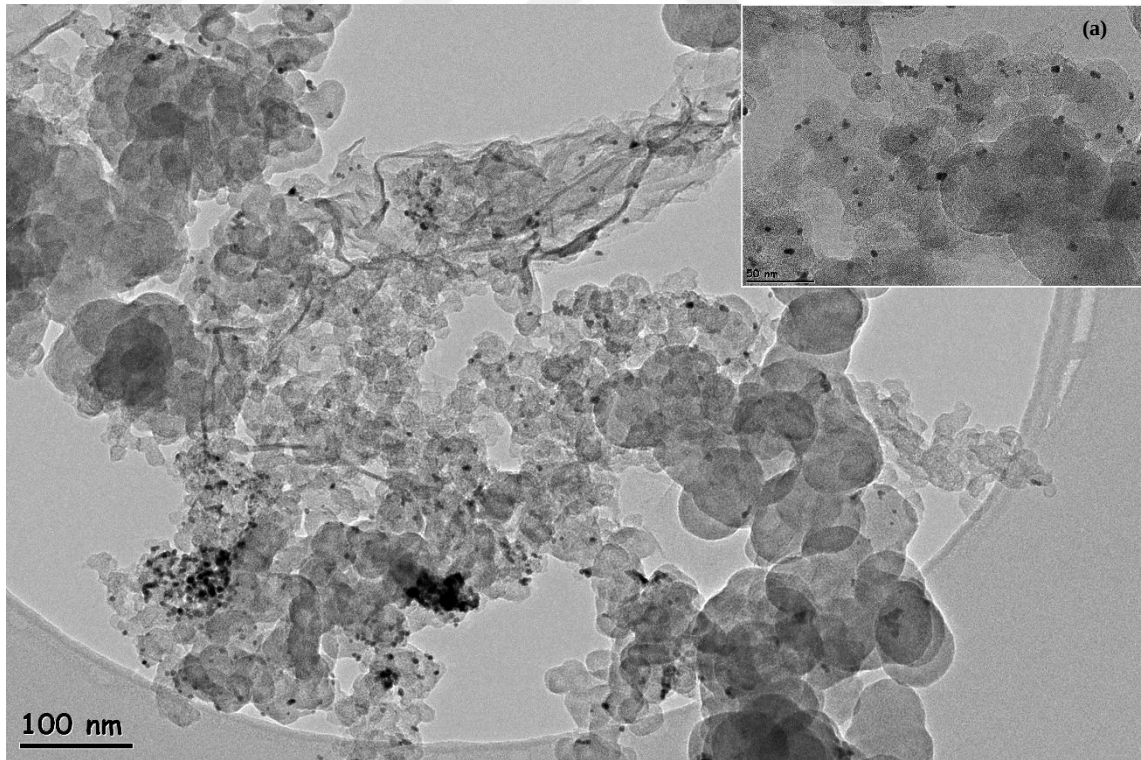


Şekil 4.16. Sentezlenen (a) Pt/C, (b) Pt/GA, (c) Pt/BGA, (d) Pt/NGA katalizörlerin TEM görüntüleri (devam)

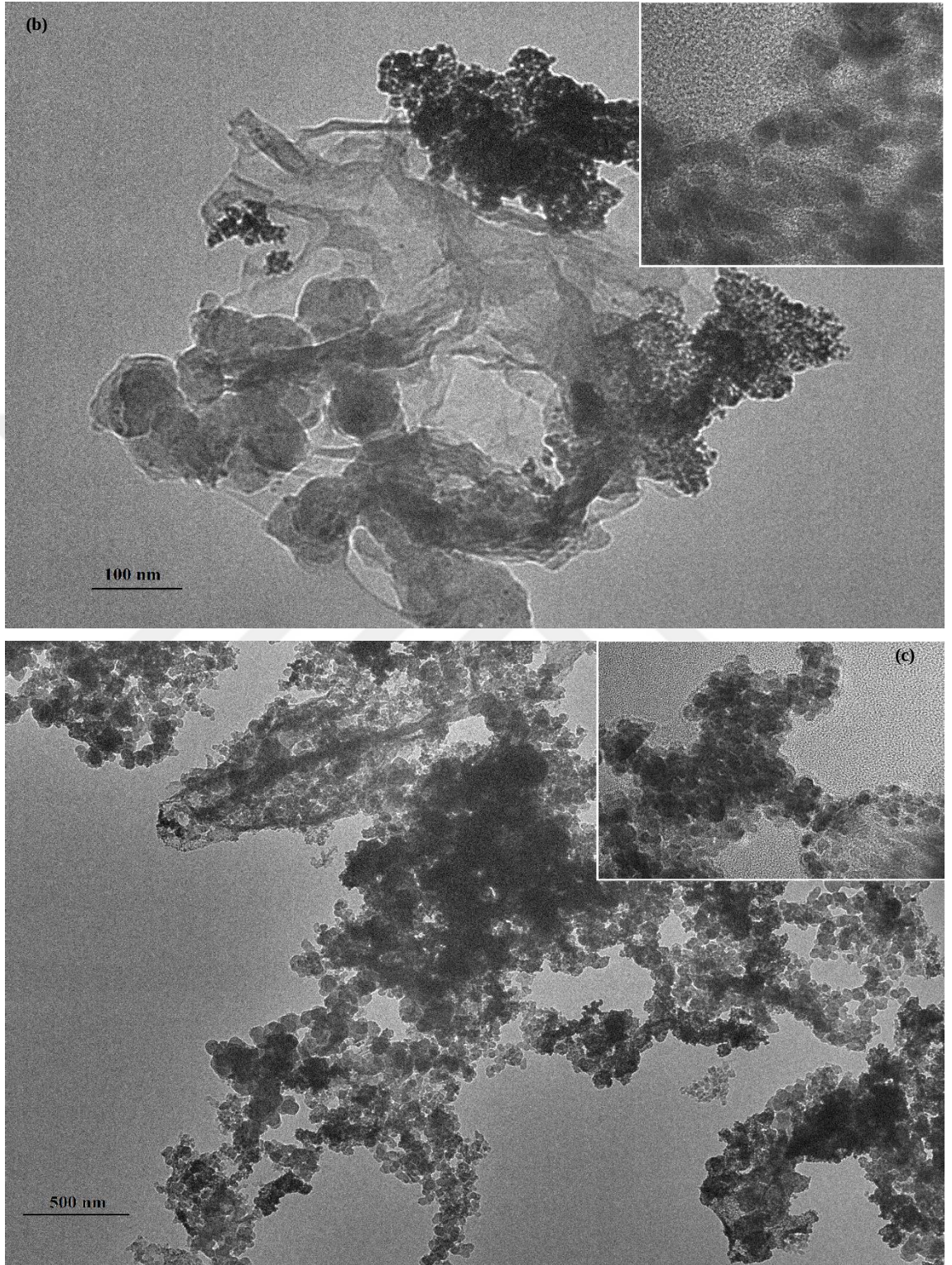
Yapılan bir çalışmada TEM sonuçları, Pt/C ve Pt/NGA katalizörlerinin kararlılık testinden sonra karbon destek malzeme üzerindeki Pt nanoparçacıkların NGA destek malzemesinden daha fazla bir araya gelme eğilimi göstermiştir, bu nedenle hazırlanan N katkılı grafen aerogel, Pt bazlı katalizörün metanol oksidasyonuna karşı destek malzemesi olarak oldukça uygun olduğu belirlenmiştir (Zhao *et al.* 2018). Azot katkılı grafen aerogel, hem hiyerarşik 3D gözenekli mimariye sahip yüksek bir yükleme hacmi, katkılı N atomları ve Pt nanoparçacıkları arasında sinerjik etkiler sağladığından metanol oksidasyonu için oldukça verimli bir elektrokatalizördür (Zhang *et al.* 2016).

4.3.3. Hibrit destekli katalizörlerin TEM görüntüleri

Bu tez çalışmasında sentezlenen GA-C, NGA-C ve BGA-C hibrit destek malzemeler üzerine yüklenen platin nanoparçacıkların TEM görüntüleri Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Sentezlenen (a) Pt/GA-C, (b) Pt/BGA-C ve (c) Pt/NGA-C katalizörlerin TEM görüntüleri



Şekil 4.17. Sentezlenen (a) Pt/GA-C, (b) Pt/BGA-C ve (c) Pt/NGA-C katalizörlerin TEM görüntüleri (devam)

Hibrit destek malzemesinin içerisinde bulunan karbonun hem küresel yapısı hem de GA'nın sahip olduğu grafen katmanları sentezlenen tüm hibrit destek malzemelerde belirgin bir şekilde görülmektedir. Pt/GA ve Pt/BGA katalizörlerinde gözlemlenen Pt nanoparçacıkların bir araya gelme eğilimi GA-C ve BGA-C destekli katalizörlerde de gözlemlenmiştir.

4.4. Sentezlenen Destek Malzemelerin BET Sonuçları

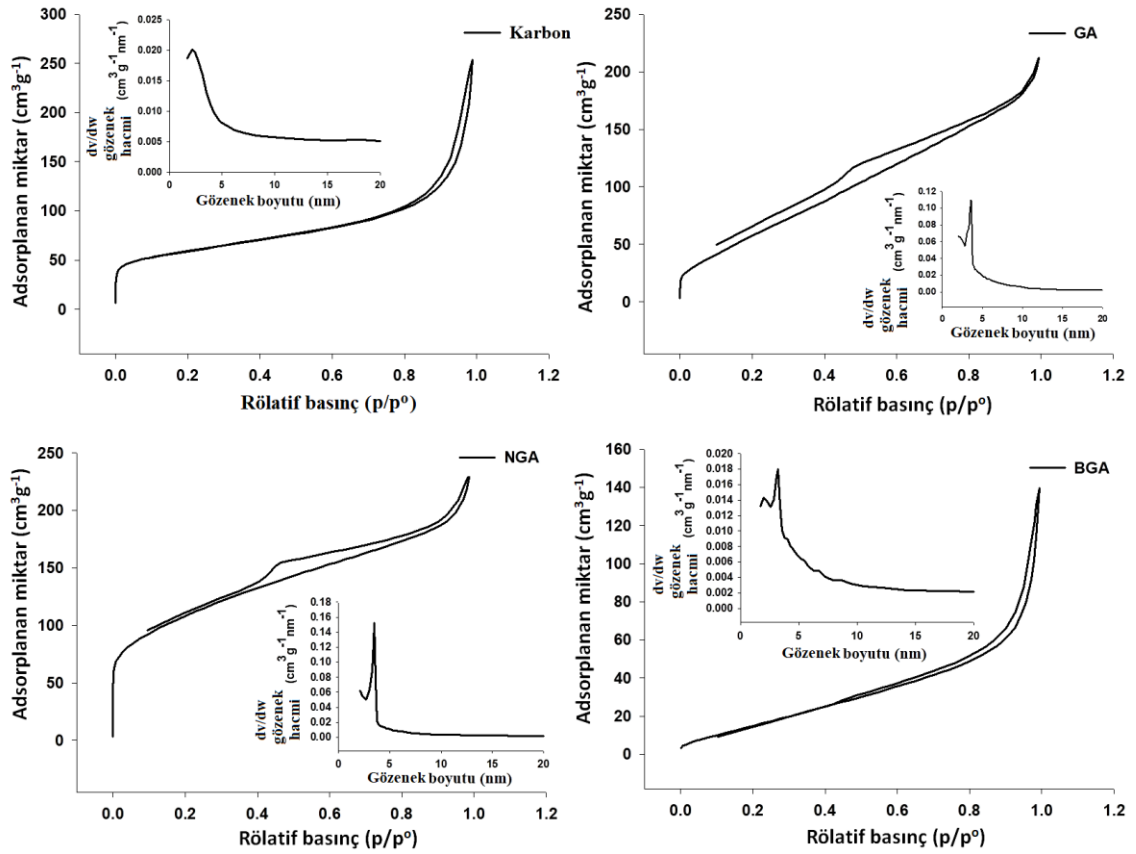
4.4.1. GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerinin BET sonuçları

Ticari olarak satın alınan karbon, sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerinin BET sonuçları Şekil 4.18'de verilmiştir. N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi tip IV ve histerezis çevrimi H3 tipine benzemektedir (Qiao *et al.* 2015). Tip IV adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi, mezogözeneklerin varlığını gösterirken, H3 tip histerezis çevrimi, yarık-şekilli gözeneklerle ilişkilendirilmektedir (Fan *et al.* 2008).

Karbon siyahının BET yüzey alanı 200,08 m²/g iken sentezlenen GA destek malzemesinin yüzey alanı 245 m²/g olarak belirlenmiştir. Grafen aerjel destek malzemesinin yüzey alanı ticari olarak satın alınan Vulcan XC72 karbon siyahı (250 m²/g) ile yaklaşık aynı değere sahiptir (Qi *et al.* 2011). BJH adsorpsiyon ortalama gözenek boyutları karbon, GA, NGA ve BGA için sırasıyla 11,5 nm, 5nm, 4,6nm ve 10,72 nm olarak belirlenmiştir. Sentezlenen destek malzemelere bakıldığında zaman gözenek boyutu arttığında yüzey alanında düşüş gözlemlenmiştir.

NGA ve BGA destek malzemelerinin BJH gözenek boyut dağılımları ve azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi Şekil 4.18'de verilmiştir. Sentezlenen bu NGA ve BGA destek malzemelerinin yüzey alanları sırasıyla 379 m²/g ve 69 m²/g olarak belirlenmiştir. Farklı heteroatomlar (azot ve bor), grafen aerjel malzemelerinde farklı yüzey alanlarının oluşumunda önemli bir rol oynamıştır. GA malzemesinin BET yüzey alanı azot ilavesiyle artmış, bor ilavesi ile önemli ölçüde azalmıştır. Oksijen grupları popülasyonundaki artışın, yüksek miktarda oksijen atomu bulunması nedeniyle yüzey

alanı için elverişli olmadığı bildirilmektedir (Xing *et al.* 2014). Bor atomlarının yüklenmesinden sonra GA yüzey alanı, muhtemelen artan oksijen atomu miktarı nedeniyle azalmıştır. Bu durum XPS sonuçlarında gösterilmiştir.



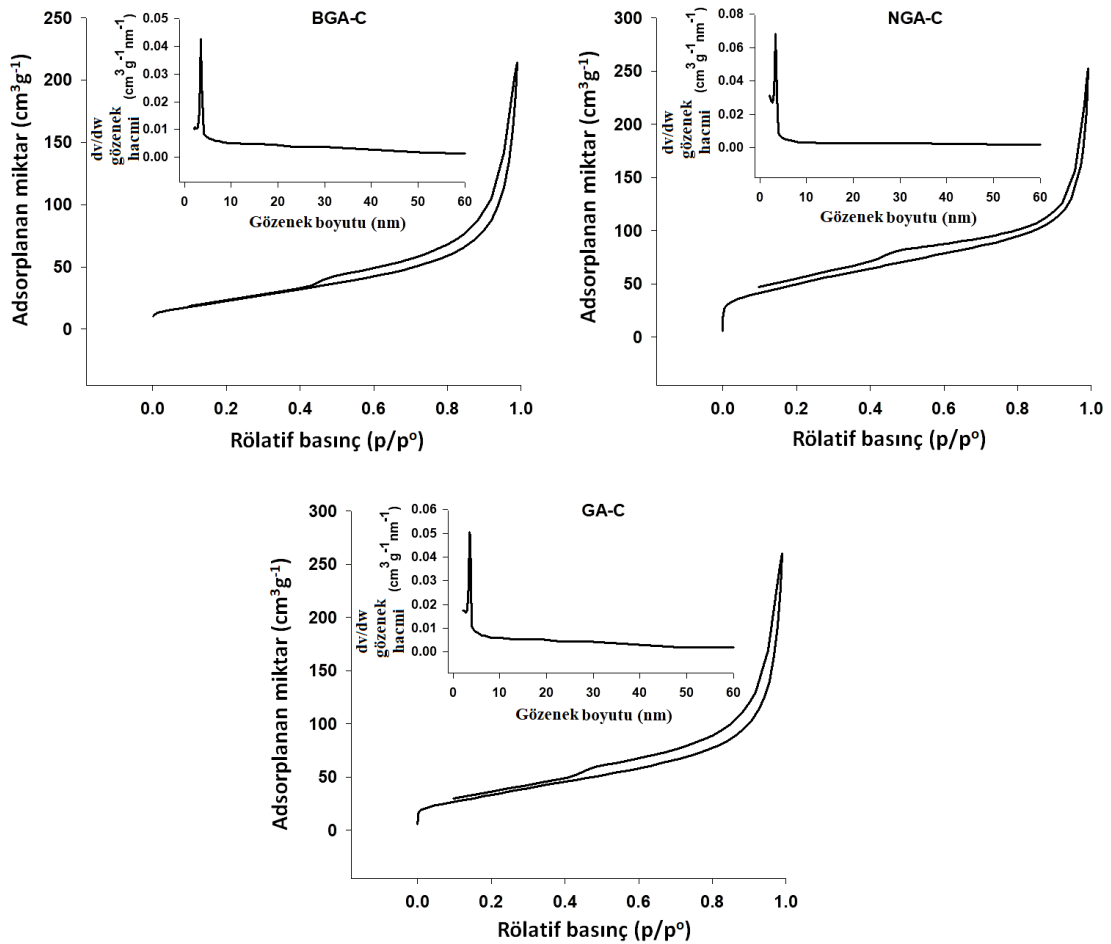
Şekil 4.18. Karbon, GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerinin BJH gözenek boyut dağılımları ve azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

NGA için daha yüksek yüzey alanı muhtemelen, grafen ağında tahmin edilebilir şekilde gözenekli boşluklar yaratacak ve grafen kenarını büyütecek olan indüklenen önemli azot katkılama ve oksijen atomlarının kaybı ile ilişkilidir (Cui *et al.* 2016). Yapılan bir çalışmada, N-GA destek malzemesinin yüzey alanı $141,5 \text{ m}^2/\text{g}$ iken B-GA destek malzemesinin yüzey alanı $100,1 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir (Xu *et al.* 2015). Yine aynı şekilde, başka bir çalışmada bor katkılı grafenin BET yüzey alanının grafenden çok daha düşük olduğu gösterilmiştir (Cheng *et al.* 2018). Bor ve azot birlikte yüklenmiş grafen aerogel (BN-GA) destekli Pt nanoparçacıkların sentezlendiği bir çalışmada, bu

katalizör metanol oksidasyon reaksiyonu için kullanılmış ve sentezlenen destek malzemesinin BET yüzey alanı $369,2 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir (Li *et al.* 2018).

4.4.2. Hibrit destek malzemelerinin BET sonuçları

Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA yapılarının karbon (C) ile bir araya getirilmesi ile elde edilen hibrit destek malzemelerinin BET sonuçları Şekil 4.19'da verilmiştir. Sentezlenen GA-C, NGA-C ve BGA-C destek malzemelerinin BET yüzey alanları sırasıyla $124 \text{ m}^2/\text{g}$, $181 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $86 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.



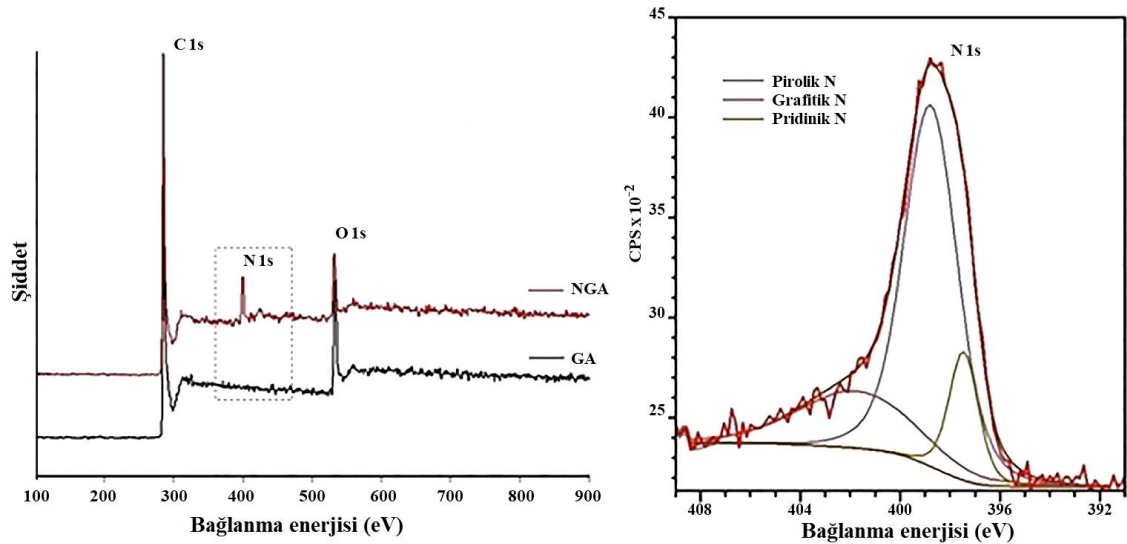
Şekil 4.19. Hibrit destek malzemelerinin BJH gözenek boyut dağılımları ve azot adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi

GA ve NGA destek malzemesine karbon ilavesi bu destek malzemelerinin BET yüzey alanlarını yarıya düşürmüştür. BGA-C destek malzemesinin BGA'ya göre yüzey alanı bir miktar artmıştır. BJH adsorpsiyon ortalama gözenek boyutları GA-C, NGA-C ve BGA-C için sırasıyla 12,56 nm, 9,86 nm ve 13,74 nm olarak belirlenmiştir. Sentezlenen destek malzemelere bakıldığında zaman gözenek boyutu arttığında yüzey alanında düşüş gözlemlenmiştir. Ham GA, NGA ve BGA ile karşılaştırıldığında zaman hibrit yapı malzemelerin gözenek boyutlarında belirgin bir şekilde artış gözlemlenmiştir.

4.5. Sentezlenen Destek Malzemelerin XPS Sonuçları

4.5.1. GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerinin XPS sonuçları

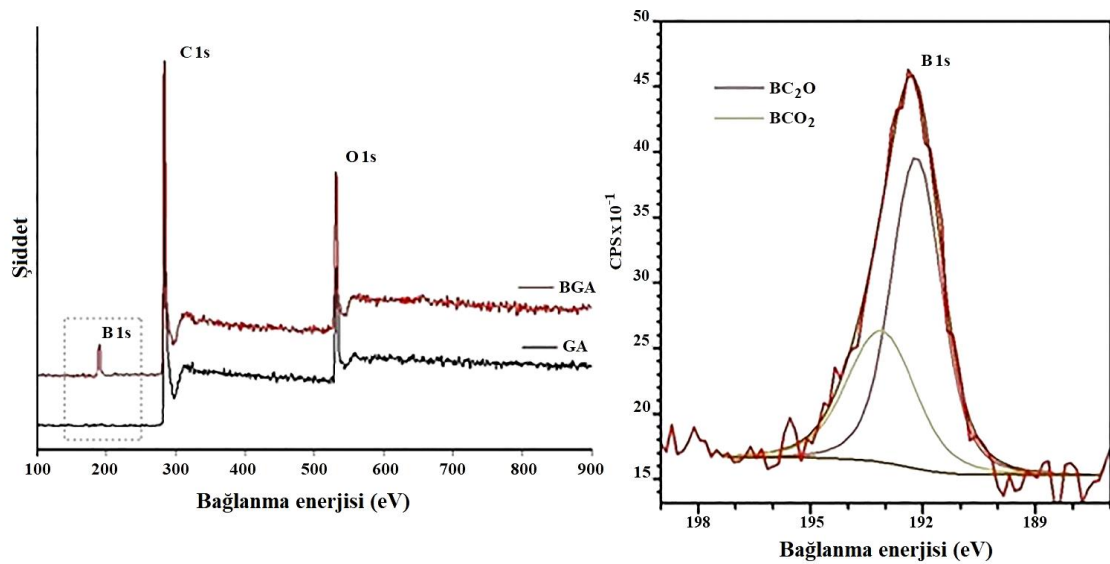
Sentezlenen destek malzemelerinin yüzey bileşimleri, azot ve bor bağ konfigürasyonları XPS sonuçlarına dayanarak daha ayrıntılı olarak tartışılmış ve sonuçlar Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de sunulmuştur.



Şekil 4.20. GA ve NGA destek malzemelerinin XPS sonuçları

Grafen aerogel ve N katkılı grafen aerogelin XPS spektrumları karşılaştırıldığında, ortaya çıkan N1s piki, grafen aerogel tabakalarında azot katkısının doğrudan kanıtını

vermektedir. N katkılı grafen aerojel destek malzemesinde yaklaşık 284, 399 ve 531 eV değerlerindeki pikler C1s, N1s ve O1s elementlerine karşılık gelmektedir. Grafen yapısına azot ilavesi yapıldığı zaman, grafitik N (bir tek karbon atomunun yerini alma), pridinik N (bir komşu olarak bir boşluğun yerini alma) ve pirolük N (bir beşgen halka veya bir yerel örgü bozulduğu içinde yerini alma) gibi farklı konfigürasyonlar meydana gelmektedir (Scardamaglia *et al.* 2017). N1s'nin kısmi taramadaki spektrumu, 397,4 (pridinik N), 398,8 (pirolük N) ve 401,9 eV (grafitik N) merkezli üç tepe halinde tanımlanmıştır, bu da azot atomlarının karbona dahil olduğunu göstermektedir (Zhang *et al.* 2017; Ozturk and Yurtcan 2018). Bu üç azot tipinin yüzde dağılımları en yüksek alan oranlarından hesaplanmıştır. NGA destek malzemeleri içerisindeki pirolük N, grafitik N ve pridinik N konfigürasyonların yüzde değerleri sırasıyla 62,05, 27,62 ve 10,33 olarak hesaplanmış ve azot fonksiyonel gruplarda pirolük N'nin baskın olduğu belirlenmiştir. NGA içerisindeki azotun atomik yüzde değeri %7,8 iken, oksijen miktarının atomik yüzde değeri %8,05 olarak bulunmuştur. GA içerisindeki O1s atomlarının miktarı, N katkısından sonra %12,75'ten %8,05'e düşmüştür. Farklı azot yükleme konfigürasyonları oksijen ayrışmasını önemli ölçüde etkileyebilmektedir (Ni *et al.* 2012).

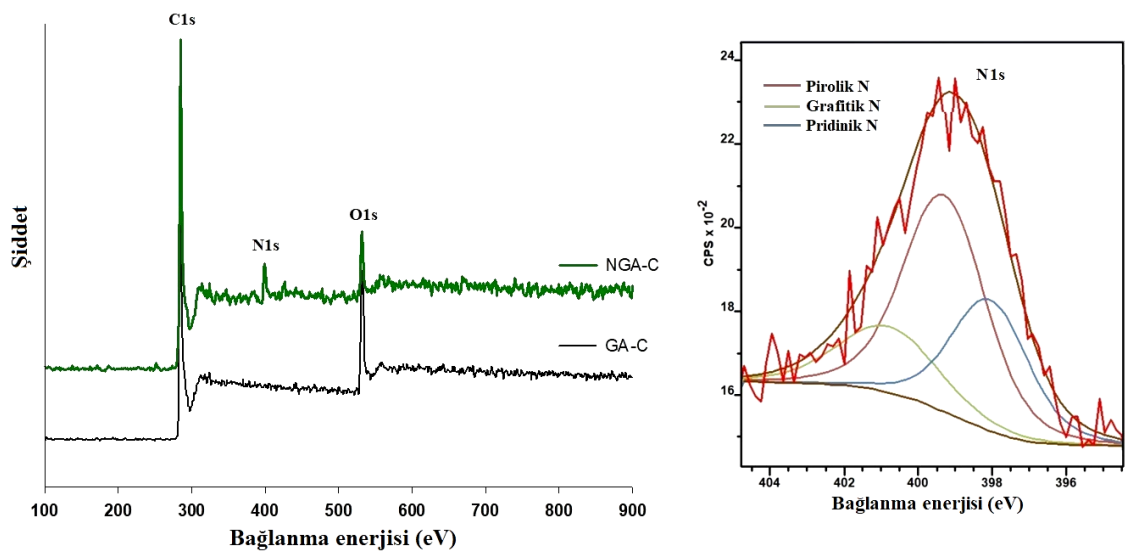


Şekil 4.21. GA ve BGA destek malzemelerinin XPS sonuçları

Şekil 4.21'de gösterilen B1s'lerin kısmi tarama spektrumunda, BCO_2 (193,1 eV) ve BC_2O (191,8 eV) bağları iki tepe noktası olarak elde edilmiş (Yang *et al.* 2011) ve bor elementinin grafen aerogel içerisine başarılı bir şekilde yüklendiğini kanıtlamaktadır (Yang *et al.* 2014). Bor atomlarının grafen ağı içerisindeki karbon atomlarının yerine geçerek kusur bölgelerinin oluştuğu ve BC_2O ve BCO_2 bağlarının meydana geldiği ifade edilmektedir (Sun *et al.* 2015). BGA içerisindeki bor elementinin atomik yüzde değeri %7,1 iken, oksijen miktarının atomik yüzde değeri %14,89 olarak bulunmuştur. Buna karşılık, GA içindeki O1s atomlarının atomik yüzde miktarı, B yüklemesi işleminden sonra %12,75'ten % 14,89'a yükselmiştir. Yapılan bir çalışmada, bor katkılı grafenin oksijen içeriğinin, azot katkılı grafenin oksijen içeriğinden neredeyse iki kat fazla olduğu gözlenmiştir (Xu *et al.* 2014). Bu tez çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

4.5.2. Hibrit destek malzemelerinin XPS sonuçları

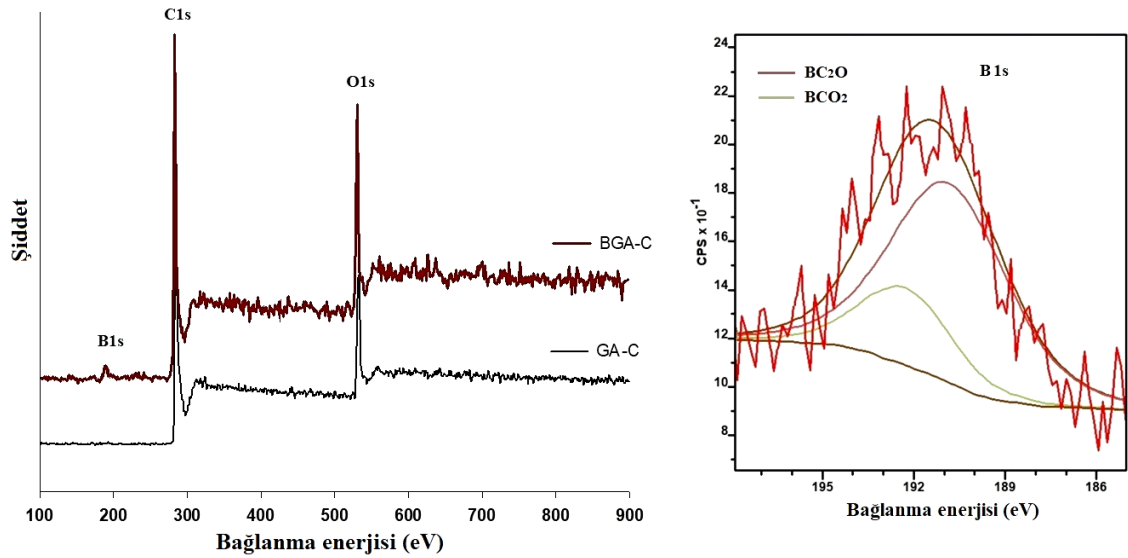
Sentezlenen hibrit destek malzemelerin yüzey bileşimleri, azot ve bor bağ konfigürasyonları XPS sonuçlarına dayanarak daha ayrıntılı olarak Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'te gösterilmiştir.



Şekil 4.22. GA-C ve NGA-C hibrit destek malzemelerinin XPS sonuçları

Heteroatom katkılı GA destek malzemelerine benzer sonuçlar hibrit destekli katalizörlerden elde edilmiştir. NGA-C destek malzemesinde yaklaşık 284 eV, 399 eV ve 531 eV değerlerine karşılık gelen pikler C1s, N1s ve O1s elementlerine karşılık gelmektedir. C1s spektrumundaki kuvvetli pik, karbon atomlarının çoğunun konjuge bal peteği örgüsü biçiminde olduğunu gösteren sp^2 karbon atomlarına karşılık gelmektedir (Shi *et al.* 2015). N1s'nin kısmi taramadaki spektrumu, 398 eV (pridinik N), 399,5 eV (pirolük N) ve 401,5 eV (grafitik N) merkezli üç tepe halinde tanımlanmıştır. NGA-C destek malzemeleri içerisindeki pirolük N, grafitik N ve pridinik N konfigürasyonların yüzde değerleri sırasıyla 53,02, 21,88 ve 25,10 olarak hesaplanmış ve azot fonksiyonel gruplarda pirolük N'nin baskın olduğu belirlenmiştir.

NGA ile kıyaslandığında NGA-C'de pridinik N konfigürasyonlarında belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, GA ve GA-C'daki O1s atomlarının miktarı NGA'da olduğu gibi NGA-C'de de düşmüştür.



Şekil 4.23. GA-C ve BGA-C hibrit destek malzemelerinin XPS sonuçları

B1s, C1s, ve O1s elementlerine karşılık gelen pikler yaklaşık 192 eV, 284 eV ve 532 eV değerlerinde merkezlenmiştir. B1s'lerin kısmi tarama spektrumundaki, BCO₂ ve BC₂O bağları sırasıyla 192,8 eV ve 191,2 eV değerlerinde iki tepe noktası olarak elde edilmiştir. Yapılan bir çalışmada bu bağlar B-C-O olarak bir arada ele alınmıştır (Xu *et*

al. 2015). BGA-C içerisindeki O1s atomlarının atomik yüzde miktarı, GA-C'ya kıyasla daha yüksektir.

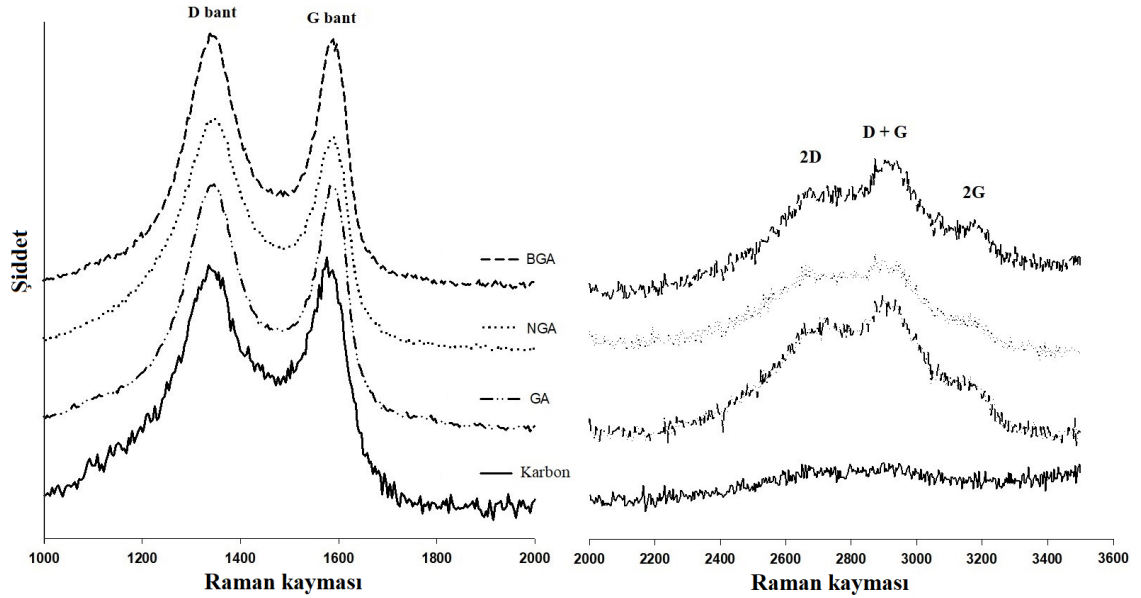
4.6. Sentezlenen Destek Malzemelerin Raman Sonuçları

4.6.1. GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerinin Raman sonuçları

Ticari olarak satın alınan karbon, sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA (NGA ve BGA) destek malzemelerinden elde edilen Raman spektrumları (Şekil 4.24), yaklaşık 1330 cm^{-1} ve 1588 cm^{-1} 'de merkezlenmiş iki raman tepe noktası sırasıyla iyi tanımlanmış D ve G bandına atfedilmiştir (Xing *et al.* 2016). Raman spektrumlarında D ve G bantlarına ek olarak, 2D, D + G ve 2G tepe noktaları vardır (Canty *et al.* 2015). D + G zirvesi bazen literatürde D + D' olarak adlandırılmaktadır (Ferrari and Basko 2013). Grafitleşme derecesini gösteren G bandı sp^2 hibridizasyonu ile ilişkilendirilirken, sp^3 hibridize karbon atomlarının kafesindeki düzensiz karbon yapısı D bandı ile ilişkilendirilmektedir (Deerattrakul *et al.* 2018). Sp^2 kümelenmesinin, sp^3 kısmı tarafından kontrol edilebileceği ifade edilmiştir (Ferrari and Robertson 2000).

D bandı ve G bandı (I_D/I_G) arasındaki değer oranı, grafen bozukluğunu belirlemek için kullanılmaktadır. Heteroatom katkılı grafen tabakalarının, katkısız grafenlerden daha düzensiz olduğu gösterilmiştir (Wu *et al.* 2011). Heteroatom katkılı grafen desteklerinin I_D/I_G oranı, GA ve Vulcan XC72'den biraz daha yüksektir, bu da heteroatom katkısının grafen kafes ve yapısal bozulma kusurlarını arttırdığını göstermektedir. Bu tez çalışmasında, I_D/I_G oranları, Raman sonuçlarının “y” ekseninde gösterilen şiddet (intensity) sayım değerlerinin tepe noktalarından hesaplanmıştır. Karbondaki I_D/I_G oranı 0,998 iken bu değer GA için 1,004'e, BGA için 1,012'ye ve NGA için 1,017'ye yükselmiştir. GA yapı bozukluğunun bor ve azot katkısıyla arttığı yapılan bir çalışmada belirtilmiştir (Xie *et al.* 2015). Yaklaşık 2690 cm^{-1} 'de 2D bant raman sonucu, birkaç katmanlı grafenin varlığını doğrulamak için kullanılmaktadır (Xing *et al.* 2016; Wang *et al.* 2017). Şekil 4.24'te, 2D grafen pikinin yoğunluğunda karbona kıyasla önemli bir

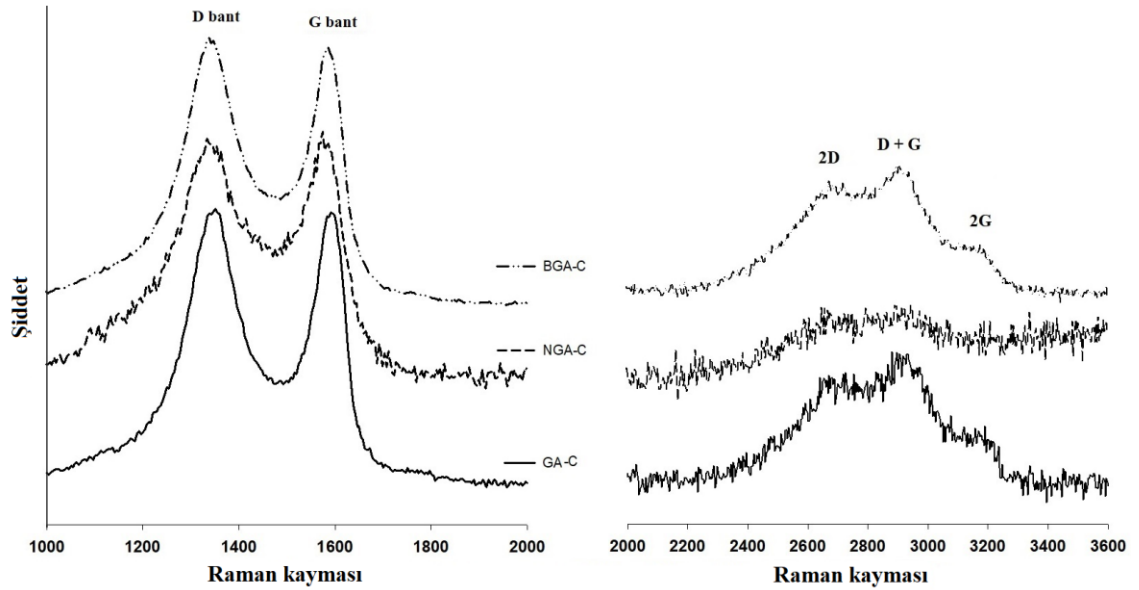
değişiklik gözlemlenmiştir. Bu durum grafen ve karbon yapıları arasındaki farkı ortaya koymaktadır (Ferrari 2007).



Şekil 4.24. Karbon, GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerin Raman sonuçları

4.6.2. Hibrit destek malzemelerinin Raman sonuçları

Sentezlenen hibrit (GA-C, NGA-C ve BGA-C) destek malzemelerinden elde edilen Raman spektrumları Şekil 4.25'te verilmiştir. 2D-band pikinin grafen ile ilgili olduğu düşünülmektedir ve grafen katman sayısına duyarlıdır (Feng and Dai 2013). BGA-C ve GA-C yapılarında 2D bant yapısının belirgin bir şekilde görülmesi grafenin varlığının kanıtıdır. Ancak NGA yapısına karbon ilavesi ile grafen yapısından ziyade karbon yapısının baskınlığı meydana gelmiş olabilir. Buna ek olarak NGA daki I_D/I_G oranı 1,017 iken bu değer NGA-C için 0,998'e düşmüştür. Fakat GA ile GA-C kıyaslandığında, GA'ya karbon ilavesiyle I_D/I_G oranında bir değişme olmamıştır. Bu durumda kısaca, destek malzemesine karbon ilavesinin NGA'da belirgin bir değişiklik oluştururken GA üzerinde pek bir değişiklik oluşturmadığı ifade edilebilir. En yüksek I_D/I_G oranı BGA-C destek malzemesinden elde edilmiştir.



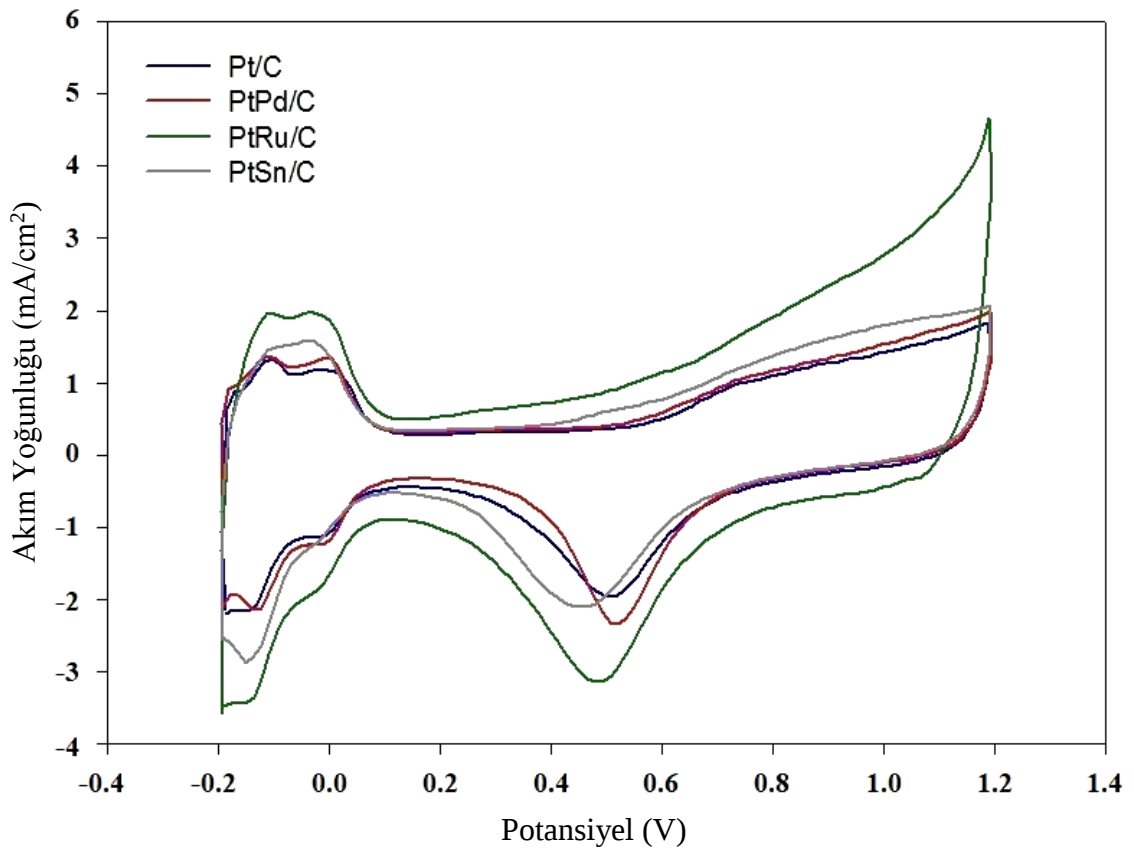
Şekil 4.25. Hibrit destek malzemelerin Raman sonuçları

4.7. Hazırlanan Katalizörlerin Hidrojen Ads./Des. CV Ölçüm Sonuçları

Çevrimsel voltametri ölçümleri, farklı katalizörlerin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesinde kullanılmıştır. Şekil 4.26, formik asit ve metanol içermeyen 0,5 M H_2SO_4 elektrolit içerisinde Pt/C, PtPd/C, PtRu/C ve PtSn/C katalizörlerinin CV sonuçlarını göstermektedir. -0,2 ila 0,1 V arasında ilk potansiyel bölge hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyonunu göstermektedir. Bu bölge, katalizörler için farklı mol oranları ve katalizörlerin yapısı gibi birçok faktörden etkilenebilen elektrokimyasal yüzey alanı olarak tanımlanmaktadır (Tan *et al.* 2015). Yani, elektrot potansiyeli, tek tabakalı adsorpsiyon/desorpsiyon için gereken toplam yükü kaydederek reaktif yüzey alanlarının sayısının elde edilebileceği şeklindedir. ECSA olarak tanımlanan, hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesi tarafından belirlenen elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı, Denklem 4.1'de verildiği gibi desorpsiyon bölgesindeki hidrojenin entegre yükü (Q_H) ile ölçülebilmektedir (Cogenli and Bayrakceken Yurtcan 2018).

$$ECSA = Q_H / (0.21 \text{ mC/cm}^2 \times \text{tarama hızı mVs}^{-1} \times \text{Pt miktarı mg/cm}^2) \quad (4.1)$$

Hidrojen desorpsiyon bölgesi piki altında kalan alan elektrokimyasal olarak kullanılabilecek Pt alanının niceliksel ölçüsünü vermektedir. Hidrojen desorpsiyonu Pt'in miller indisi düzlem ailelerinden kaynaklanmaktadır ve yakıt pili ECSA hesaplamalarında Pt için $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ değeri kullanılmaktadır. CV ölçümlerinde 20mV/s tarama hızı kullanılmış olup, çalışma elektrodu olarak kullanılan camsı karbon (glassy carbon-GC) üzerine $0,127 \text{ mg}/\text{cm}^2$ Pt yüklemesi yapılmıştır.



Şekil 4.26. Karbon destekli bimetalik katalizörlerin hidrojen ads./des. CV ölçümleri

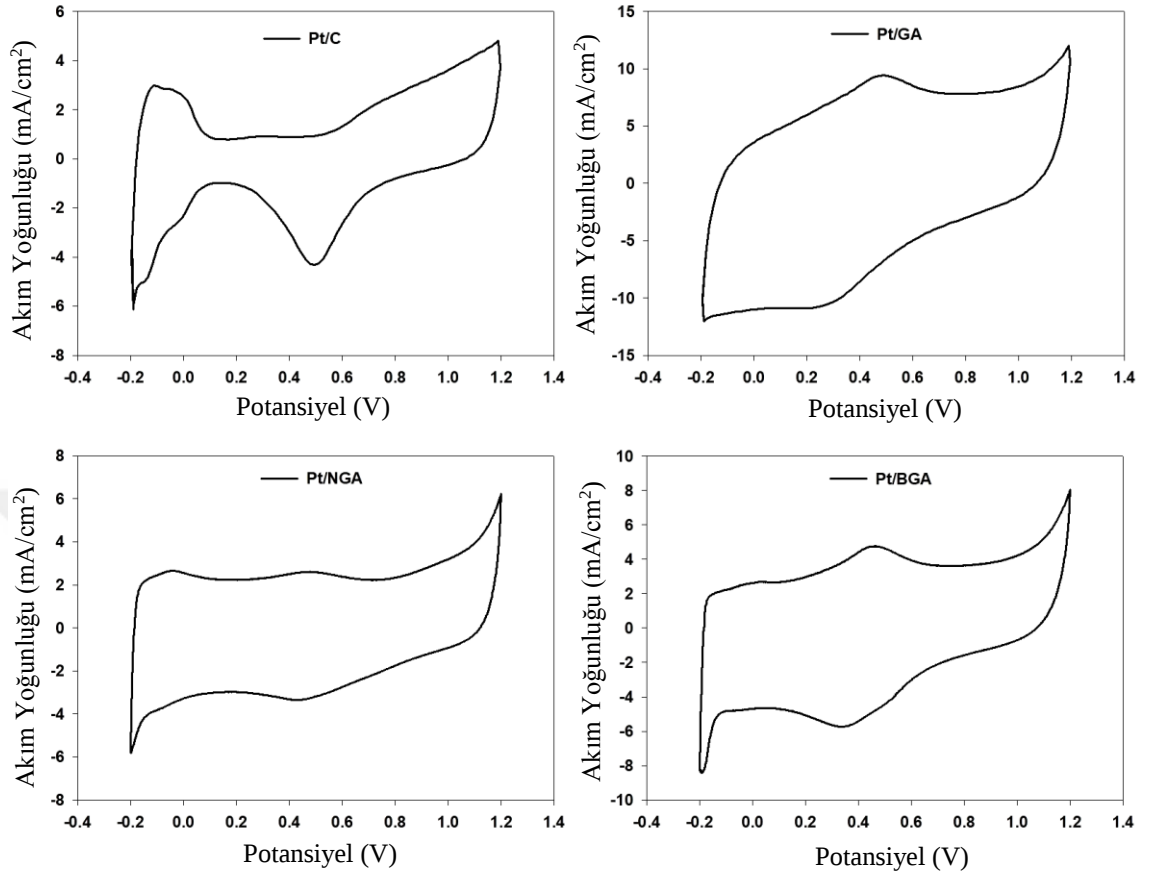
Pt/C, PtPd/C, PtSn/C ve PtRu/C için belirlenen ECSA'ların sırasıyla 54,81, 56,92, 62,86 ve $89,06 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu tespit edilmiştir. Pt/C katalizör ile kıyaslandığında bimetalik katalizörlerde nispeten büyük bir ECSA elde edilmiştir. Özellikle PtRu/C katalizörü en yüksek ECSA değerini vermiştir. Yapılan bir çalışmada, Pt/C'nin hesaplanan ECSA değerlerinin yaklaşık $19 \text{ m}^2/\text{g}$ ve PtRu/C'nin yaklaşık $27 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu bildirilmiş ve

PtRu katalizörlerin daha yüksek ECSA alanına sahip olduğu görülmüştür (Song *et al.* 2014).

Sentezlenen platinli karbon, GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörler için hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgeleri, 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi (100 ml) içerisinde 50 mV/s tarama hızında CV ölçümü ile gözlemlenmiştir (Şekil 4.27). Pozitif yönde gidiş (anodik) taramasında ilk gözlenen potansiyel bölge -0,2'den 0,1 V'a kadar önce hidrojenin desorpsiyon zirvesini göstermektedir. 1,2 V'a kadar devam eden bu tarama sırasında, 0,7 V'den daha yüksek değerlere ulaşıldığında OH_{ads} grupları Pt yüzeyinde adsorbe olur ve yaklaşık 1,0 V değerine erişildiğinde Pt yüzeyinde oksijen adsorbe olmaktadır. 1,2 V değerinden sonra negatif yönde (katodik) taramaya geçildiği zaman adsorplanan oksijen yaklaşık 0,6 V değerinde indirgenmektedir. Hidrojenin adsorpsiyonu yaklaşık 0,2 V'dan daha düşük değerlerde görülmektedir. Ardından, tekrar H₂ oluşumu 0,05 V'den daha düşük potansiyellerde ortaya çıkmaktadır (Osawa 2007).

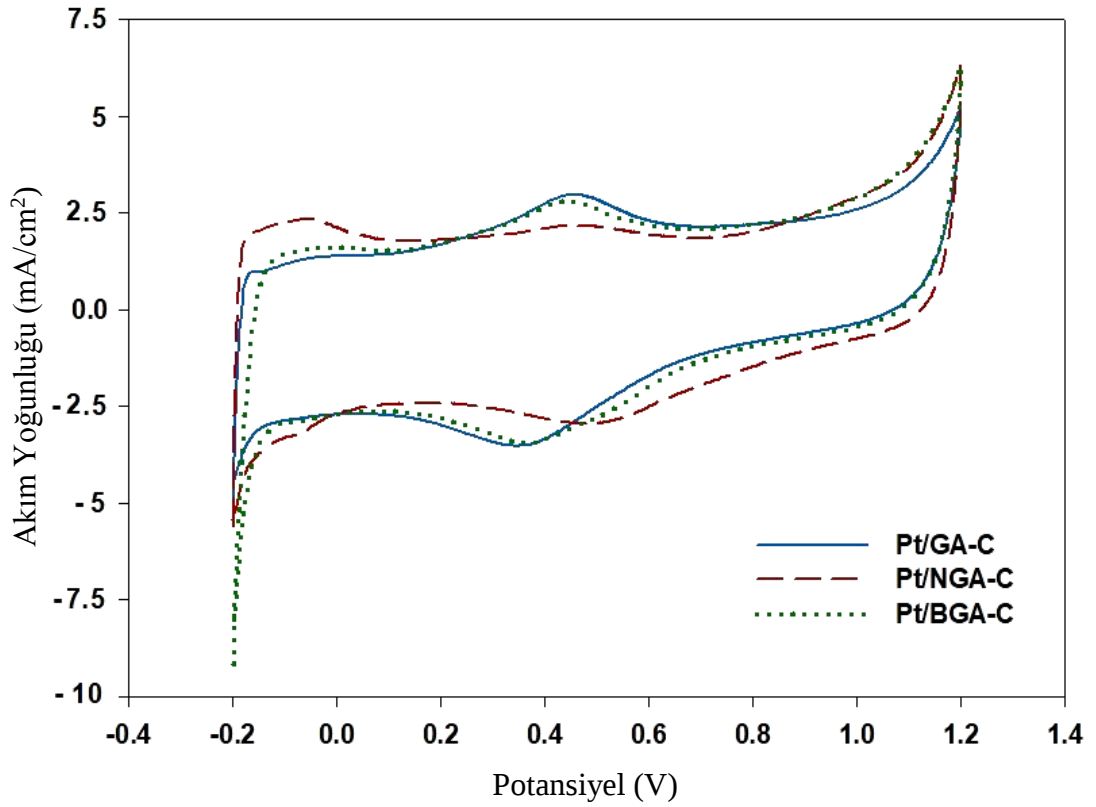
İdeal bir elektrot, % 100 yüzey kullanımını sağlamak için tüm katalizör yüzeylerini kullanabilmelidir. ECSA'nın ölçülmesi ve partikül boyutuna ve katalizör yüklemesine bağlı olarak katalizör partiküllerinin toplam yüzey alanı ile karşılaştırılması, katalizör yüzeyinin fiili kullanımını ortaya koymaktadır (Qi 2008). Pt/C katalizörü için ECSA değeri Denklem (1) kullanılarak 43,85 m²/g olarak hesaplanmıştır. Zayıf hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon tepe noktaları gösteren diğer katalizörler için ECSA tam olarak hesaplanamamıştır. Benzer durum hibrit destekli katalizörlerde de gözlemlenmiştir. Bu durum destek malzemeler üzerine Pt yüklenememiş olmasından dolayı değil destek malzemelerin yüksek kapasitif akımlara sahip faradaik zirvelerle maskelendiğinden dolayı olduğu söylenebilir.

Katalizör arayüzeyinde iki tür şarj deposu vardır, bunlar; çift katmanlı (double layer) kapasitans ve sözde (pseudo) kapasitans olarak adlandırılmaktadır (Conway and Pell 2003). Elektron transfer reaksiyonları (faradaik reaksiyonlar), katalizörün yüzeyinde meydana gelir ve bu kapasitansın, sözde kapasitans olduğu bilinmektedir.



Şekil 4.27. Karbon, GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin hidrojen ads./des. CV ölçümleri

Yüzey işlevselliklerinin redoks reaksiyonlarına karşılık gelen faradaik tepe noktaları, yaklaşık 0,4 V'da gözlenmiştir (Liu and Xue 2013). 3D grafen aerjel, çift katmanlı bölgede Vulcan XC-72'den çok daha yüksek kapasitif akımlara sahiptir. Heteroatom katkılı GA ve hibrit destek malzemeler göz önüne alındığında, bu kapasitif akımlar azalmıştır. Sözde kapasitansdaki azalmaya ek olarak, heteroatom katkılı GA'lar ayrıca daha küçük bir çift katmanlı kapasitans değeri göstermiştir. GA ve heteroatom katkılı fonksiyonel materyaller, karbon gibi temel malzemelerden daha yüksek çift katmanlı kapasitans göstermektedir (Lee *et al.* 2013). Bir çalışmada, grafene çeşitli heteroatomlarla katkılama yapılarak grafenin kapasitansı belirlenmiştir (Chen *et al.* 2015).



Şekil 4.28. Hibrit destekli katalizörlerin hidrojen ads./des. CV ölçümleri

Şekil 4.28’de sentezlenen Pt katkılı hibrit destekli katalizörlerden alınan CV ölçümleri verilmiştir. CV ölçümlerinin iyi bilinen çift katmanlı bölgesi, 0,1 ile 0,5 V arasındaki potansiyel bölgede görülebilmektedir. Sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı hidrojen ads./des. metodu (Das *et al.* 2017; Cogenli and Yurtcan 2018) ile ölçülebilir, ancak Pt nanoparçacıklı GA, heteroatom katkılı GA ve hibrit destekli katalizörleri için hidrojen ads./des. bölgeleri yüksek kapasitif akımlara sahip faradaik zirvelerle maskelendiğinden dolayı Pt/C katalizörü dışındaki katalizörlerde bu değer tam olarak belirlenememiştir. Yine de hem heteroatom katkılı hem de hibrit destekli katalizörlere bakıldığı zaman, azot katkılı destek malzemeleri ile sentezlenen katalizörlerin daha yüksek ECSA’ya sahip olduğu söylenebilir.

4.8. Hazırlanan Katalizörlerin Formik Asit Oksidasyonu için CV, CA ve EIS Ölçüm Sonuçları

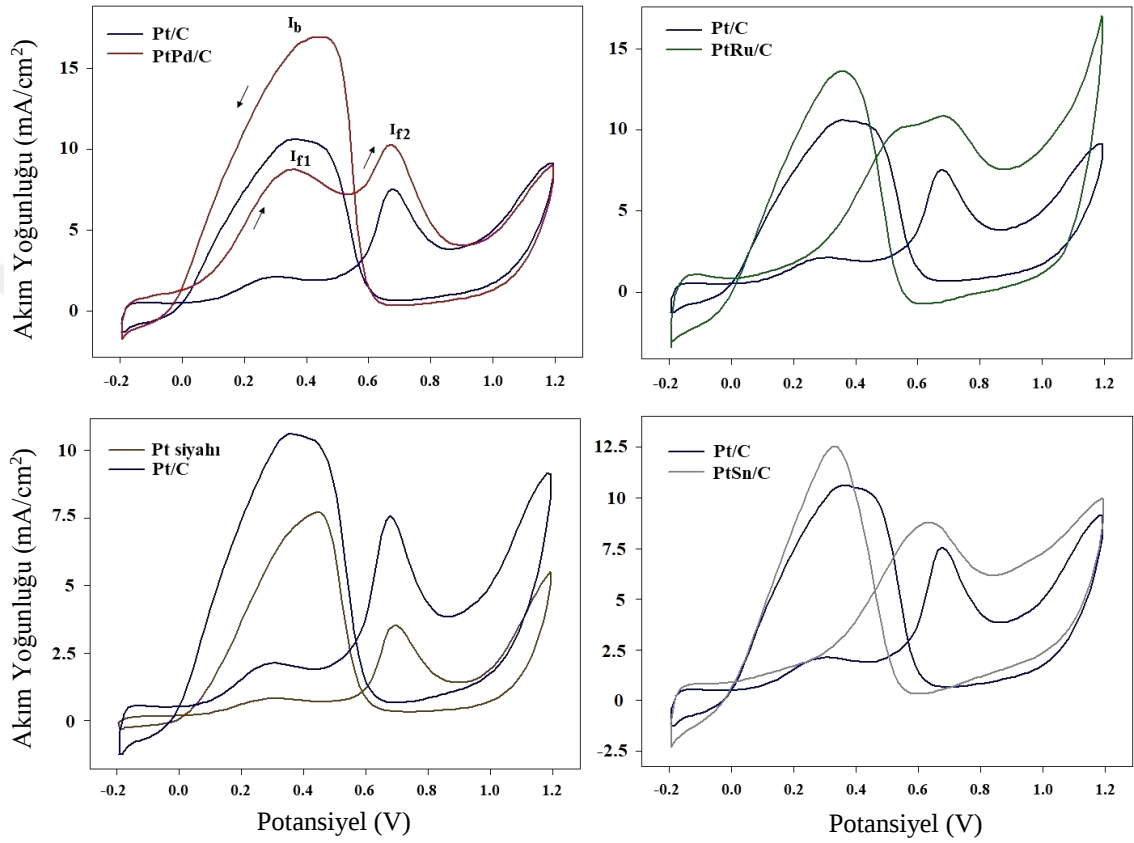
4.8.1. Bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları

Sentezlenen Pt/C, PtPd/C, PtRu/C ve PtSn/C bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonu için -0,2 V ile 1,2 V arasındaki potansiyel aralığında alınan CV ölçümleri saniyede 20 mV'de kaydedilmiştir (Şekil 4.29). Elde edilen birinci ve ikinci tepe noktaları, ileri taramada sırasıyla I_{f1} ve I_{f2} olarak sembolize edilmiştir. I_{f1} değerinin artması, formik asidin doğrudan oksidasyon yolunun daha uygun hale geldiğini göstermektedir, bu da zehirli ara ürün olan karbon monoksitin (CO) daha az üretildiğini ifade etmektedir. İki oksidasyon tepe noktasının oranı (I_{f1}/I_{f2}), belirli bir katalizörde formik asidin tercihli oksidasyon yolunu yansıtmaktadır (El-Deab 2010).

Formik asit oksidasyonu için PtSn/C ve PtRu/C bimetalik katalizörün düşük aktivitesi esasen Ru ve Sn atomlarının potansiyel bölgede yaklaşık 0,3 V'a kadar aktiviteye sahip olmamasının bir sonucudur. Bu çalışmada, PtRu/C katalizörü metanol oksidasyonu için en iyi bimetalik elektrokatalizördür. Çünkü Ru, adsorbe edilmiş OH'ı ayrıştırma kabiliyetine sahiptir. Fakat PtRu/C katalizörü formik asitin doğrudan oksidasyon reaksiyonu yani HCOOH'ın doğrudan CO₂'ye dönüşümü için oldukça kullanışsızdır. Sonuçlar, PtPd/C bimetalik katalizörün en yüksek CO₂ oluşumunu ve dolayısıyla formik asidin doğrudan oksidasyonu için daha büyük akım tepe noktası olduğunu göstermiştir.

Şekil 4.29'da gösterildiği gibi, geriye doğru taramada görülen bir katodik tepe noktası (I_b), HCOOH'nin dehidrasyon reaksiyonundan üretilen CO'nun oksidasyonundan kaynaklanmaktadır ve 0,4 - 0,5 V potansiyel bölgesinde meydana gelmiştir. Buna göre, bazı Pt-CO_{ad}'lar ve diğer oksit bölgeleri, HCOOH'nin dehidrasyon reaksiyonundan rejenere edilir, bu nedenle bu bölgeleri formik asit oksidasyonu için yenilenir (Hsieh *et al.* 2013). Düşük bir I_b , formik asit oksidasyonu için zayıf CO adsorpsiyonunu göstermektedir. Başka bir durumda, I_{f1}/I_b oranı, elektrodun karbonlu türlerin oluşumuna

karşı katalitik toleransını gösterir (Liu *et al.* 2004). Yüksek bir I_{f1}/I_b oranı, formik asidin CO_2 'ye daha iyi dönüşümünü ifade etmektedir. Çizelge 4.3, Şekil 4.29'da gösterilen CV ölçüm sonuçlarıyla elde edilen tüm verileri sayısal olarak göstermektedir.



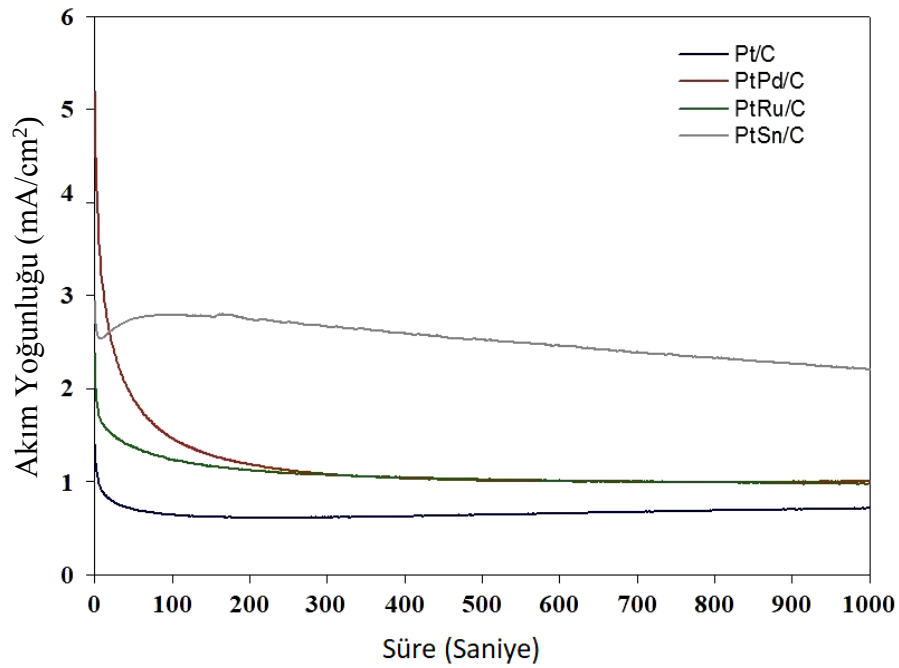
Şekil 4.29. Bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi

Çizelge 4.3. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri

Katalizörler	I_{f1} (mA/cm ²)	I_{f2} (mA/cm ²)	I_b (mA/cm ²)	I_{f1}/I_{f2}	I_{f1}/I_b
Pt/C	2,15	7,5	10,5	0,29	0,20
Pt siyahı	0,85	3,5	7,65	0,24	0,11
PtRu/C	-	10,7	13,5	-	-
PtPd/C	8,65	10,0	16,9	0,87	0,51
PtSn/C	-	8,6	12,5	-	-

Formik asidin Pd üzerindeki anodik oksidasyonu, az miktarda zehirlenme sorunu olsa da HCOOH 'ın doğrudan CO_2 'ye dönüşümü mekanizması ile ilerlemektedir (Wang *et al.* 2009). Fakat formik asit oksidasyonunda katalizör olarak sadece Pd nanoparçacıklarının kullanımında Pd'nin düşük aktivitesi ve kararlılığı nedeniyle tek başına kullanılması uygun değildir (Liu *et al.* 2009).

Yapılan bir çalışmada, PtPd/C katalizörün, formik asidin oda sıcaklığında anodik oksidasyonuna aktivitesinin Pd/C katalizöründen %60 daha yüksek olduğu bulunmuştur (Wu *et al.* 2010). Başka bir çalışmada, Pt nanoparçacıklarının Pd ile bir araya getirilerek oluşturulan bimetalik katalizör kullanılmasıyla CO zehirlenmesi en aza indirilerek formik asit oksidasyon reaksiyonu için elektrokatalitik aktivitesi yüksek katalizör geliştirilmiştir (Lee *et al.* 2015). Karbon destekli Pt ve bimetalik katalizörlerinin 0,5 M HCOOH ve 0,5 M H_2SO_4 elektrolit çözeltisindeki elektrokatalitik kısa süreli dayanıklılık ölçüm sonuçları, Şekil 4.30'da gösterildiği gibi 0,50 V değerinde kronoamperometri kullanılarak karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.30. Bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri

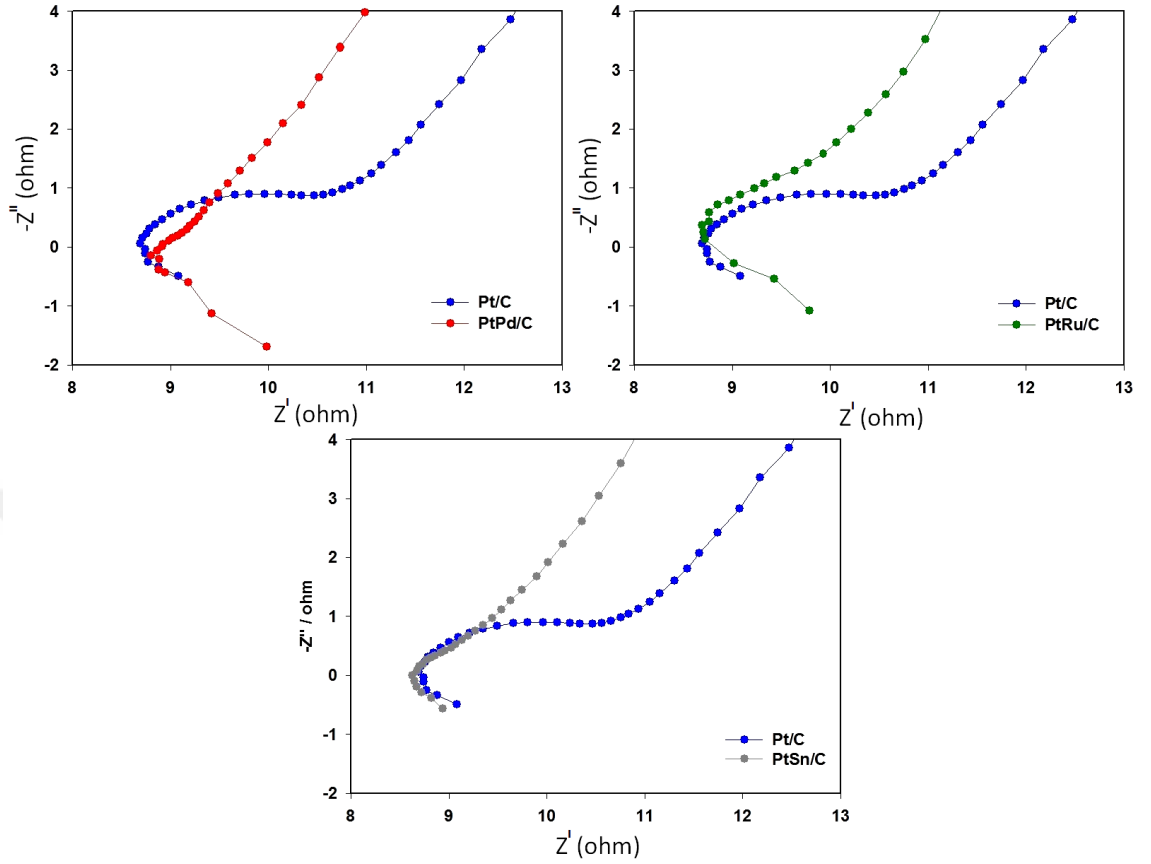
İlk olarak, formik asidin oksidasyon reaksiyonu sırasında CO, OH ve COOH gibi ara türlerin oluşumu nedeniyle akımda keskin bir azalma gözlenmiştir (Sahin *et al.* 2016). PtSn/C'nin başlangıç ve son akım oranları, formik asit oksidasyonu için diğer katalizörlerinkinden daha yüksektir (Çizelge 4.4). PtSn/C ve Pt/C katalizörlerinin dayanıklılık ölçümleri üzerine yapılan bir çalışmada, Sn ayrışmasından dolayı PtSn/C katalizöründen ele edilen akım yoğunluğu değeri başlangıç değerinin %35'i kadar bir azalma göstermesine rağmen, elde edilen akım yoğunluğu değerleri Pt/C katalizöründen çok daha yüksektir (Stevanovic *et al.* 2014).

Çizelge 4.4. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları

Katalizörler	J_i (mA/cm ²)	J_f (mA/cm ²)	Oran (j_f/j_i)
Pt/C	1,40	0,70	0,50
PtRu/C	2,40	0,95	0,40
PtPd/C	5,20	1,00	0,19
PtSn/C	2,95	2,20	0,75

Elektrokimyasal empedans ölçümleri, 0,5 M H₂SO₄ + 0,5 M HCOOH çözeltisi içerisinde 100 kHz ile 1 Hz frekans aralığında 0,1 V değerinde sabit tutulan potansiyostat sistemi ile alınmıştır. Sentezlenen katalizörlerden elde edilen formik asit oksidasyonu için empedans yani Nyquist grafikleri Şekil 4.31'de gösterilmiştir.

EIS analizi, küçük yük aktarım direncine sahip PtPd/C katalizörünün, CV'lerden elde edilen ölçüm sonuçlarıyla tutarlı olan formik asitin oksidasyonu için ideal bir katalizör olacağını ortaya koymaktadır. Pt/C'nin R_{ct}'si (neredeyse 2 ohm'da) diğer katalizörlerden daha yüksektir. Büyük R_{ct} değerleri, CO benzeri türlerin oluşumu için kanıttır (Ghosh and Raj 2015). PtSn/C katalizörü, formik asit oksidasyonu için diğer bimetalik katalizörlere kıyasla daha yüksek bir kapasitif davranış sergilemiştir.

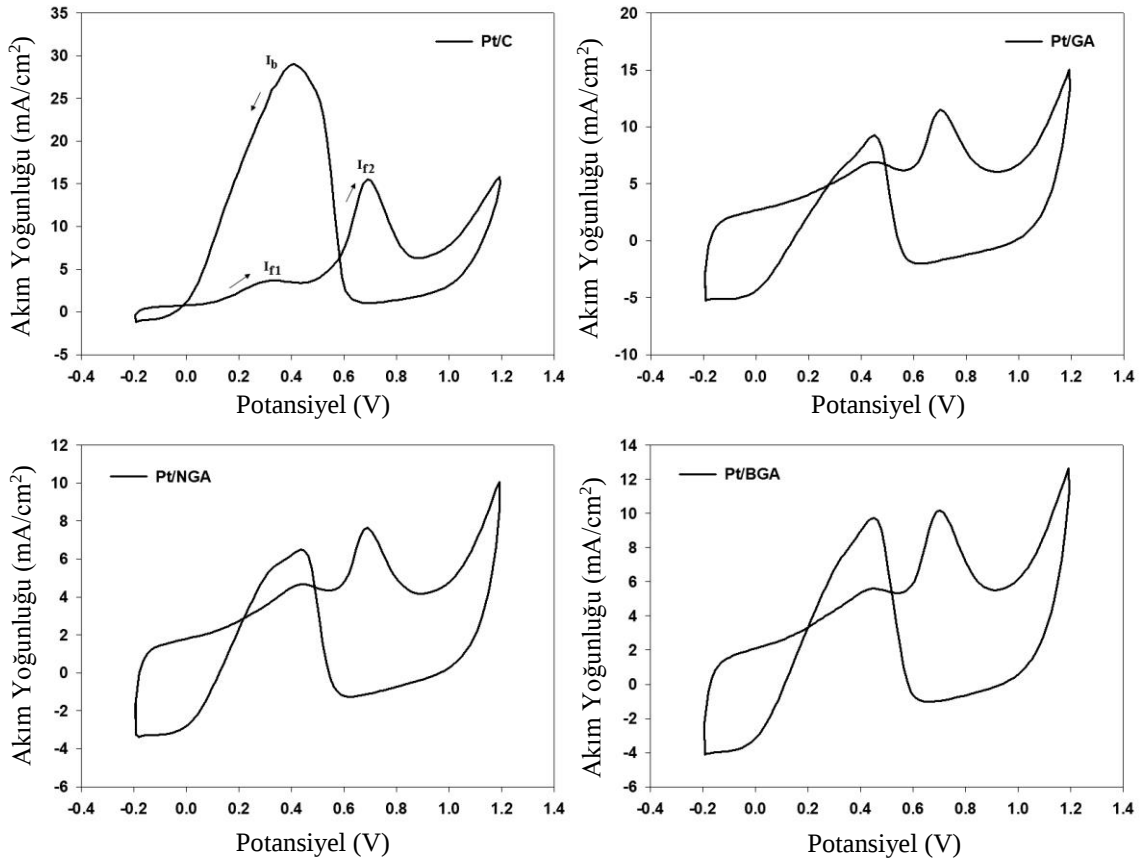


Şekil 4.31. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları

4.8.2. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları

Formik asit oksidasyonunun üç olası reaksiyon yolu önerilmiştir. Bu yollar doğrudan (direkt), dolaylı (indirekt) ve biçimlendirilmiş (formate) yollar olarak adlandırılmaktadır. Bazı araştırmacılar bu reaksiyon mekanizmalarını detaylı olarak göstermiştir (Neurock *et al.* 2008; Kang and Murray 2014). Bu reaksiyon mekanizmaları bu tezin kuramsal temeller kısmında ayrıntıları ile ele alınmıştır. Formate yolla gerçekleşen reaksiyonlarda, platin yüzeyi ile reaksiyona girmesi için adsorbe edilmesi gerekmediğinin ve adsorbanların aktif bölgeleri bloke ederek katalizörü zehirlediği şeklinde açıklanmıştır (Schwarz *et al.* 2015). Özetle, hem formate hem de doğrudan yollar, doğrudan CO₂ oluşturmak için farklı ara maddeler (hidrojen

giderme) ile gerçekleştirilirken, CO, formik asitin faradaik olmayan dehidrasyonu ile üretilir, daha sonra dolaylı yolda CO₂'ye oksitlenir. Formate türlerinin CO₂'ye oldukça yavaş bir şekilde ayrışmasının tespiti deneysel olarak çok zordur (Chen *et al.* 2006). Anodik taramada genellikle çok düşük akımlı pik I (I_{f1}), doğrudan yola karşılık gelen (format yolu dahil) yaklaşık 0,2 V değerinde görülmektedir. 0,20 V'deki anodik zirve, özellikle CO gibi ara türler tarafından bloke edilmeyen katalizörlerde yüzey aktif bölgelerde HCOOH'ın CO₂'ye doğrudan oksidasyonu ile ilişkilendirilmiştir (Chen *et al.* 2006). Buna ek olarak, CO_{ad}'ı içeren dolaylı yolun katkısının neredeyse önemsiz olduğu bir grup araştırmacı arasında genel kabul görmüş bir görüştür (Luque *et al.* 2017).



Şekil 4.32. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi

Anodik taramada yüksek akımlı pik II (I_{f2}), dolaylı yola karşılık gelen yaklaşık 0,7 V'da görünür. GA, heteroatom GA ve referans olarak alınan karbon destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonu için CV eğrileri Şekil 4.32'de gösterilmiştir. CV ölçümlerinden

belirlenen, I_{f2} olarak gösterilen anodik taramadaki 2. pikin akım yoğunluğu değeri, formik asitin oksidasyonu süresince meydana gelen zehirlenme ara maddesinin oksidasyonunu gösterirken, anodik taramadaki 1. pik akım yoğunluğu değeri I_{f1} formik asidin doğrudan oksidasyonunu göstermektedir. İki oksidasyon tepesinin oranının (I_{f1}/I_{f2}) yüksek değerlerde olması, formik asidin belirli bir elektrotta tercih edilen oksidasyon yolunu ifade etmektedir (Kumar *et al.* 2014). Ancak CO adsorpsiyonunun dehidrojenasyon reaksiyonuna paralel olarak gerçekleştiğine dikkat edilmelidir (Liu *et al.* 2012). Anodik tarama tamamlandıktan sonra gerçekleşen geriye doğru giden tarama (I_b), elektrot yüzeyinin indirgenmesini ve doğrudan yol için aktif bölgeler sağlamaktadır. Sonuç olarak, eğer I_{f1} ve I_{f2} 'nin akım yoğunluğu yüksekse, katalizör formik asit oksidasyonu için daha aktiftir. Ayrıca, FA oksidasyonu için kullanılan katalizörlerin aktivitesi ve bunların CO zehirlenme toleransları I_{f1}/I_b ile de belirlenebilir (El-Nagar *et al.* 2017). Düşük I_{f1} ve yüksek I_b değerlerine sahip olan katalizör, HCOOH elektrooksidasyonu sırasında CO zehirlenmesine meyillidir (Liu *et al.* 2012). Sentezlenen Pt/C, Pt/GA, Pt/NGA ve Pt/BGA katalizörleri için başlangıç tepe (I_{f1}), ikinci tepe (I_{f2}), I_b ve ayrıca akım yoğunluğu oranları değerleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri

Katalizörler	I_{f1} (mA/cm ²)	I_{f2} (mA/cm ²)	I_b (mA/cm ²)	I_{f1}/I_{f2}
Pt/C	3,62	15,33	28,68	0,24
Pt/GA	6,78	11,46	9,17	0,59
Pt/NGA	4,63	7,48	6,49	0,62
Pt/BGA	5,57	10,08	9,66	0,55

FA oksidasyonunun doğrudan yolu (dehidrojenasyon) için I_{f1} değerleri Pt/GA (6,78 mA/cm²) > Pt/BGA (5,57 mA/cm²) > Pt/NGA (4,63 mA/cm²) > Pt/C (3,62 mA/cm²) olarak belirlenmiştir. 3D grafen aerogel desteklerden elde edilen I_{f1} değerleri ticari olarak satın alınan karbondan elde edilen değerden daha yüksek olduğu için, GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerinin CO'nun katalizör üzerinde adsorpsiyon kabiliyetini azaltarak CO'nun toksisitesini en aza indirdiği ifade edilebilir. GA ve

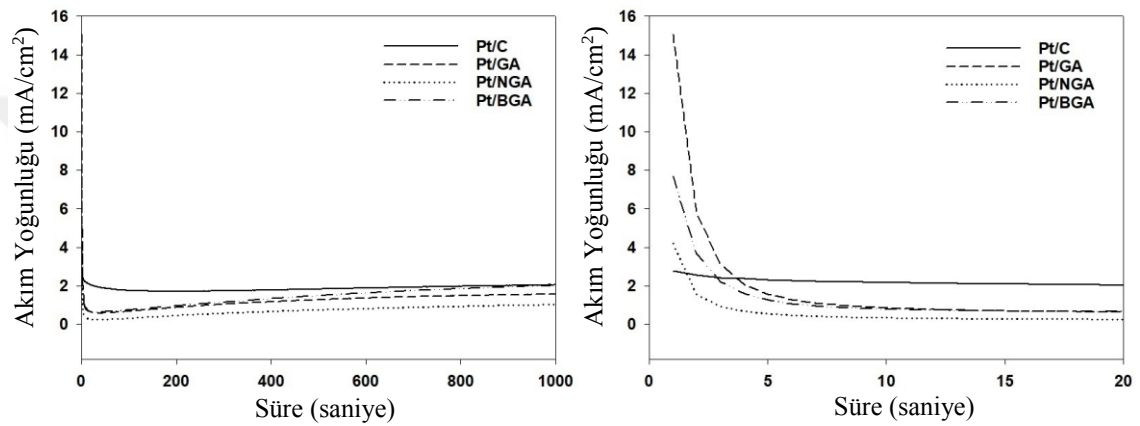
heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin I_{f1}/I_{f2} oranı, Vulcan XC-72 destekli katalizöre kıyasla 2 kattan daha yüksektir ve GA destekli katalizörlerin daha yüksek CO-zehirlenme toleransı olduğunu gösterir.

Ancak, 0,5 V potansiyel değerinin altında elde edilen düşük akım değerleri, düşük CO oksidasyon oranının bir kombinasyonuna bağlanır, bu da yüksek CO_{ads} miktarına neden olmaktadır (Chen *et al.* 2006). CO, FAO sırasında Pt üzerindeki tüm ara maddelerin en kararlı molekülüdür. CO'nun kararlılığı, Pt katalizöründe sıkça görülen yaygın CO zehirlenmesi sorununun ana nedeni olmasına neden olur. Ek olarak, yapılan bir çalışmada 0,5 V değerinden önce CO moleküllerinin yanı sıra HCOO ve OH ara ürünlerinde katalizör yüzeyinde adsorplanabileceği gösterilmiştir (de Chialvo *et al.* 2018). Bu nedenle, tüm ara ürünler ve CO zehirlenmesine karşı yüksek dirençli başka bir malzeme kullanarak Pt yüzeyinden oksitlenerek çıkarılmalıdır. CO ve N katkılı grafen arasındaki etkileşim belirli bir gelişmeye sahiptir, ancak yine de fiziksel adsorpsiyona aittir (Wang *et al.* 2016). Bu durumda, CO molekülü FAO sırasında fiziksel olarak N katkılı GA yüzeyinde adsorbe edilebilir. Ek olarak, N katkılı GA üzerindeki Pt nanoparçacıklarının kombinasyonu OH yüzey miktarını arttırmış ve Pt yüzeyi üzerinde adsorbe edilen CO'nun düşük potansiyellerde oksitlenmesini sağlamış olabilir.

Bu nedenlerden dolayı, Pt/NGA, hem düşük ikinci anodik zirve (I_{f2}) hem de daha düşük birinci anodik zirve (I_{f1}) içerir ve bunlar sırasıyla FAO için dolaylı ve doğrudan mekanizmalar anlamına gelir. Sonuç olarak, NGA ve BGA destekli katalizör, karbon destekli katalizörden daha iyidir ancak katkılama yapılmamış GA kadar etkili değildir. Sonuçlar, destek malzemelerinin yüzey kimyasının değişmesinin formik asit oksidasyonuna etki ettiğine dair kanıt sunmaktadır.

Sentezlenen katalizörlerin formik asit elektrooksidasyonuna karşı elektrokatalitik kararlılığını araştırmak için, kısa süreli kararlılık deneyleri CA ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon reaksiyonu sırasında bazı ara ürünlerin oluşumu, başlangıçtaki hızlı akım bozulmasının gözlenmesine neden olmaktadır (Xia *et al.* 2012).

Formik asit oksidasyonu için sentezlenen katalizörlerin mevcut akım yoğunluğu (I) - zaman (t) grafikleri CA ile elde edilmektedir. Bu çalışmada, sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli Pt nanoparçacıkları içeren katalizörlerin elektrokatalitik kararlılık testleri, 50 ml H₂SO₄ (0,5 M) ve 50 ml HCOOH (0,5 M) çözeltisi içinde 0,3 V değerinde 1000 saniye süresince sabit tutularak CA ölçümleri ile yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.33'de gösterilmiştir.



Şekil 4.33. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin, formik asit oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri

Bir çalışmada, formik asit oksidasyon mekanizması CA tarafından kapsamlı bir şekilde çalışılmıştır (Wang *et al.* 2015). FAO için son akım yoğunluğu değerleri sırasıyla Pt/C, Pt/GA, Pt/NGA ve Pt/BGA için 2,05, 1,56, 1,02 ve 2,02 mA/cm² dir. Ek olarak, Pt/C, Pt/GA, Pt/NGA ve Pt/BGA için nihai ve başlangıç akım yoğunluk değerlerinin oranları sırasıyla 0,74, 0,10, 0,24 ve 0,26 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.6). Bu sonuçlar, en yüksek akım oranına sahip Vulcan XC-72 destekli katalizörün (Pt/C) FAO için iyi bir kararlılığa işaret ettiğini göstermektedir. Buna ek olarak, N ve B türleri üzerinde Pt nanoparçacık katkısız GA'dan daha iyi bağlama etkisine atfedilebilir, bu da formik asit elektrooksidasyonu için daha iyi dayanıklılık ile Pt'nin ayrışmasını, göçünü ve birikmesini önler.

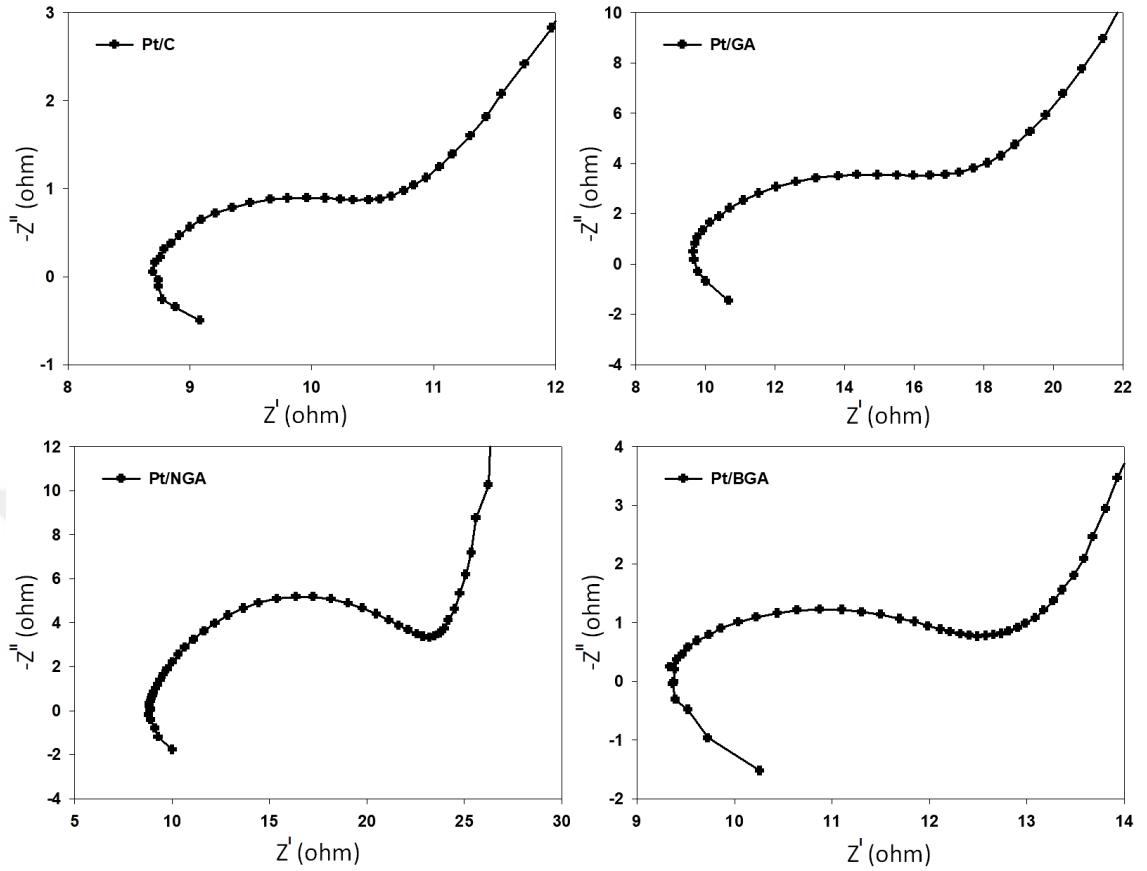
Çizelge 4.6. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları

Katalizörler	J_i (mA/cm ²)	J_f (mA/cm ²)	Oran (j_f/j_i)
Pt/C	2,77	2,05	0,74
Pt/GA	15,6	1,56	0,10
Pt/NGA	4,25	1,02	0,24
Pt/BGA	7,77	2,02	0,26

Nyquist grafiği, yüksek frekansta yük aktarım direnci ve düşük frekansta kapasitif bilgi vermektedir (Bundaleska *et al.* 2018). Şekil 4.34'te Pt/GA ve Pt/NGA, en yüksek yük transfer direncini-Rct (X ekseninde yarım daire) gösterirken, Pt/C ve Pt/BGA, FAO için en düşük Rct'yi göstermektedir.

Formik asit oksidasyonu için empedans spektrumlarının, elektrot potansiyeline ve destek malzemesi üzerindeki metal nanoparçacık boyutuna göre ilginç bir ilişki vardır (Godinez-Salomon *et al.* 2012). Elektrot potansiyeli ile olan ilişki reaktif olmayan oksit türlerinin oluşumu nedeniyle aktif siteleri bloke ederek reaksiyon hızını düşürdüğü için yük transfer direncinin 0,95 V değerinde azaldığı yönündedir. Bir çalışmada, empedans yay çapı, 0,1 M HCOOH + 0,1 M HClO₄'te -0,20 V ile +0,50 V arasındaki daha geniş bir potansiyel aralığında değişim göstererek, katalizör üzerinde CO birikiminin çok daha uzun bir potansiyel aralığında meydana geldiği ortaya koyulmuştur (Chen and Chen 2011).

Bu çalışmada, N katkılı GA destekli katalizörün empedans davranışı, FAO için büyük Rct değerinden dolayı daha fazla ara tür oluşumunu göstermektedir. Katalizör üzerinde metanol ve formik asidin çeşitli potansiyellerde elektrooksidasyonu kesinlikle farklı empedans davranışları göstermektedir. 0,5 V potansiyelde çalışıldığı zaman, metanol dehidrojenasyonunu adsorbe edilmiş CO ve formik asit dehidrojenasyonunu nihai ürün CO₂ oluşturmaktadır (Wang *et al.* 2009).



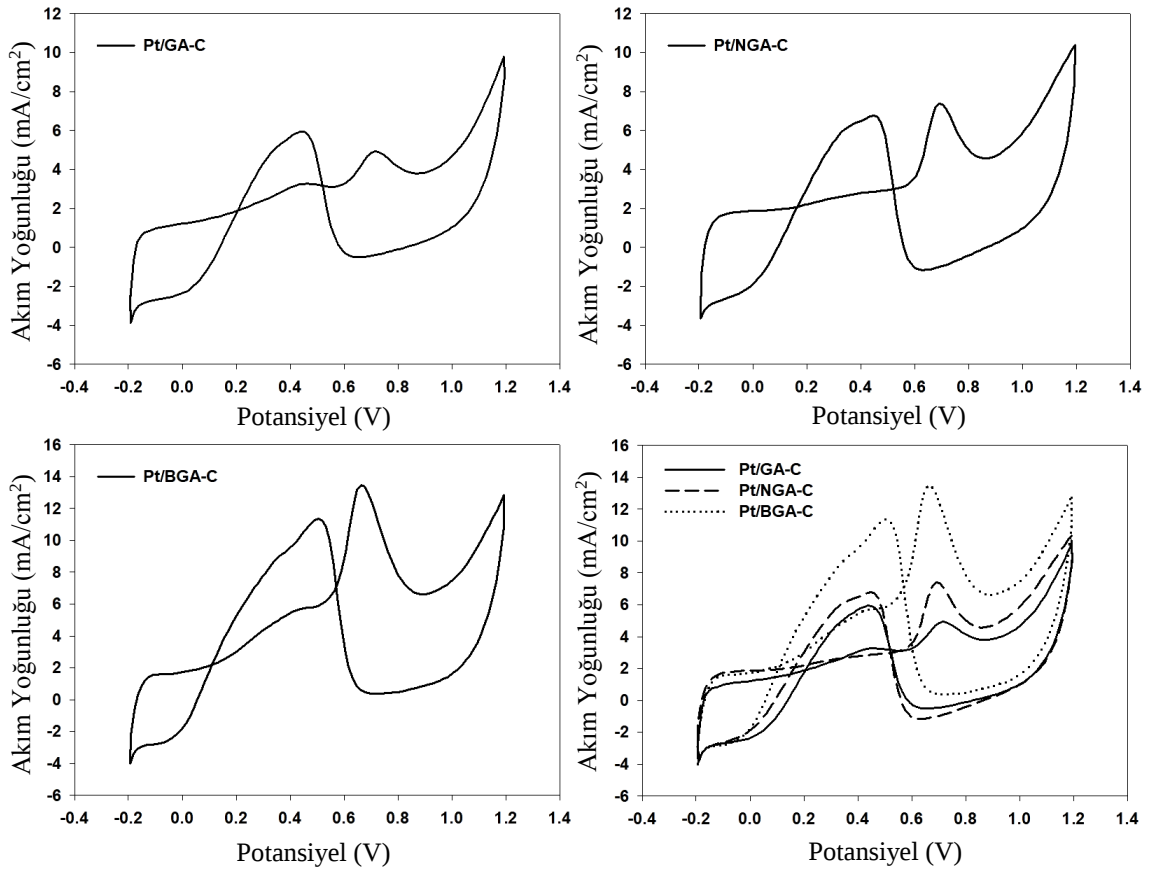
Şekil 4.34. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları

Bu çalışmada FAO empedans davranışları için 0,1 V değerindeki düşük potansiyel kullanıldı, CO'nun yaklaşık 0,5 V'ye kadar oksitlenmemesi CO moleküllerinin katalizörlerin aktif sitelerinden sökölmeden bloke ederek etkili bir şekilde zehirleyeceği anlamına gelmektedir. Yüksek R_{ct} değeri, Pt/NGA katalizörünün formik asit oksidasyonunda elektrokimyasal aktivitenin gelişimini ve kararlılığını kaçınılmaz olarak kötü etkilemektedir.

4.8.3. Hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları

Formik asit elektrooksidasyonu için genellikle anot katalizörleri esas olarak bir karbon siyahı matrisine yüklenen Pt nanoparçacıkları (Pt/C) içerir. Fakat, karbon siyahının

doğal yapısı gereği olarak mikro gözenekli yapısı ve bağlanma bölgelerinde tatmin edici olmayan Pt dispersiyonu, Pt/C katalizörünün genel elektrokatalitik performansını büyük ölçüde engellemektedir (Yan *et al.* 2018). Bu çalışmada GA, NGA ve BGA destek malzemelerin ticari karbon ile kendi kendine bir araya gelme (self-assembly) işlemi yoluyla bir araya getirilerek elde edilen özgün hibrit yapılar üzerine dağılmış Pt nanoparçacıklar ile oluşturulan katalizörlerin (Pt/GA-C, Pt/NGA-C ve Pt/BGA-C) formik asit oksidasyonuna karşı katalitik aktivitesine bakılmıştır. Hibrit destekli kütlece %20 Pt içeren katalizörlerin formik asit oksidasyonu için CV eğrileri Şekil 4.35'te gösterilmiştir.



Şekil 4.35. Hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi

CV ölçümlerinde, anodik taramada yaklaşık 0,2 V değerinde görülmeye başlayan ve yaklaşık 0,4 V değerinde gözlemlenen ilk pik (I), katalizörlerde yüzey aktif bölgelerde HCOOH'ın CO₂'ye doğrudan oksidasyonu ile ilişkilendirilmiştir. Anodik taramada

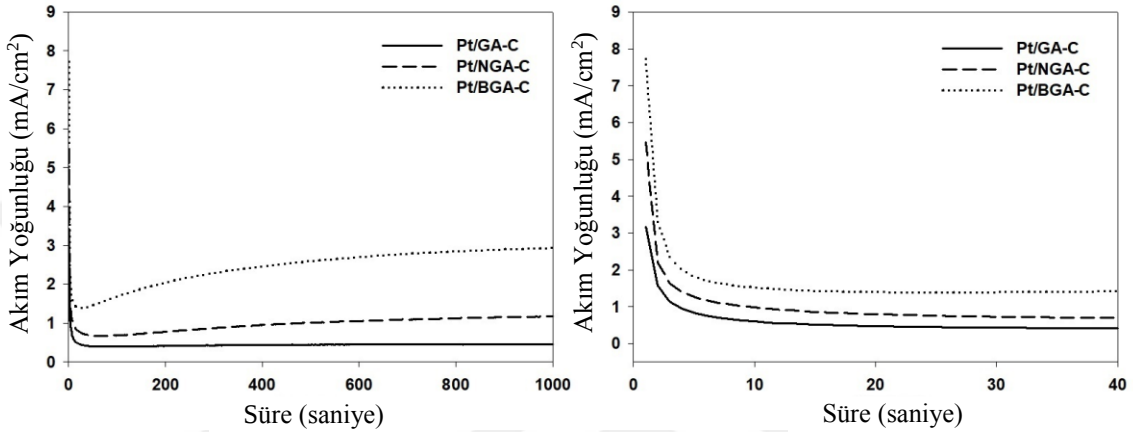
gözlemlenen ikinci pik (II) ise formik asitin ara ürünler (CO ve HCOO gibi) oluştuktan sonra oksidasyonunun gerçekleştiğini ifade etmektedir. Bu durumda bu pik değerlerinde okunan akım yoğunluğu değerlerinin (ilk pik için I_{f1} ve ikinci pik için I_{f2}) yüksek olması kullanılan katalizörün, formik asitin doğrudan mı yoksa ara ürünler oluştuktan sonra mı oksidasyonu için aktivitesinin daha iyi olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.7’de hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonu üzerine aktivitelerini gösteren CV sonuçlardan elde edilen akım yoğunluğu değerleri verilmiştir.

Çizelge 4.7. Hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri

Katalizörler	I_{f1} (mA/cm ²)	I_{f2} (mA/cm ²)	I_b (mA/cm ²)	I_{f1}/I_{f2}
Pt/GA-C	3,26	4,86	5,93	0,67
Pt/NGA-C	2,86	7,33	6,77	0,39
Pt/BGA-C	5,89	12,33	11,06	0,48

Hibrit destekli katalizörler kendi aralarında kıyaslandığı zaman, formik asitin doğrudan oksidasyonunu üzerine en iyi aktivite BGA-C destekli katalizörden elde edilmiştir. Buna ek olarak BGA-C destekli katalizör, formik asitin dolaylı yollardan oksidasyonu üzerine bile olsa diğer hibrit destekli katalizörlerden çok daha aktiftir. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörden FA oksidasyonunun doğrudan yolu için I_{f1} değerleri Pt/GA için 6,78 mA/cm², Pt/BGA için 5,57 mA/cm², Pt/NGA için 4,63 mA/cm² ve Pt/C için 3,62 mA/cm² olarak belirlenmiştir. GA ve heteroatom katkılı GA destek malzemelerine karbon eklendiğinde elde edilen hibrit destekler arasında GA-C ve NGA-C destekli katalizörlerden GA ve NGA destekli katalizörlere kıyasla daha düşük I_{f1} değerleri elde edilmiştir. BGA ve BGA-C destekli katalizörler karşılaştırıldığı zaman ise BGA-C destekli katalizörün FA’nın doğrudan oksidasyonuna karşı daha iyi aktivitesinin olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, BGA ve karbon destekler bir araya gelerek sinerjik bir etki oluşturmuş ve formik asit oksidasyonu üzerine aktiviteyi artırmıştır.

Bu çalışmada, sentezlenen hibrit destekli Pt nanoparçacıkları içeren katalizörlerin elektrokatalitik kararlılık testleri 0,3 V değerinde sabit tutularak CA ölçümleri ile yapılmış olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.36'da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçların sayısal değerleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.36. Hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri

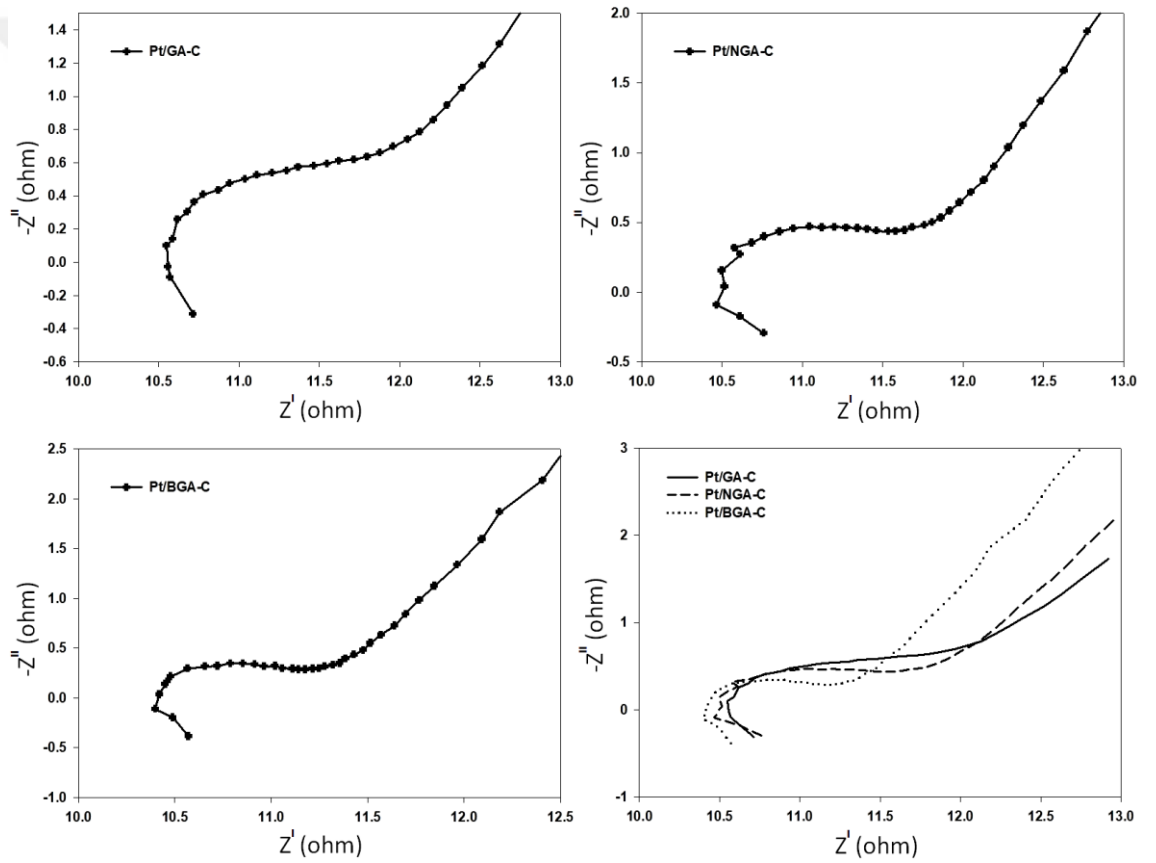
Çizelge 4.8. Sentezlenen hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları

Katalizörler	J_i (mA/cm ²)	J_f (mA/cm ²)	Oran (j_f/j_i)
Pt/GA-C	3,18	0,46	0,14
Pt/NGA-C	5,46	1,17	0,21
Pt/BGA-C	7,73	2,93	0,38

FAO için son akım yoğunluğu değerleri sırasıyla Pt/GA-C, Pt/NGA-C ve Pt/BGA-C için 0,46, 1,17 ve 2,93 mA/cm² dir. Pt/GA-C, Pt/NGA-C ve Pt/BGA-C için son ve başlangıç akım yoğunluk değerlerinin oranları sırasıyla 0,14, 0,21 ve 0,38 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.8). Buna ek olarak, Pt/C, Pt/GA, Pt/NGA ve Pt/BGA için son ve başlangıç akım yoğunluk değerlerinin oranları sırasıyla 0,74, 0,10, 0,24 ve 0,26 olarak bulunmuştur. Karbon destekli katalizörün (Pt/C) FA oksidasyonu üzerine dayanıklılığının GA destekli katalizörden yaklaşık 7 kat ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerden (Pt/NGA ve Pt/BGA) yaklaşık 3 kat daha iyi olduğu

belirlenmiştir. Karbon ve BGA bir araya getirilerek oluşturulan BGA-C destek malzemesi ile FAO üzerine BGA'ya göre dayanıklılığı yüksek yeni özgün bir destek malzemesi elde edilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerden elde edilen formik asit oksidasyonu için empedans grafikleri Şekil 4.37'de gösterilmiştir. BGA-C hibrit destekli katalizörden elde edilen R_{ct} değeri diğer iki hibrit destekli katalizöre göre daha düşüktür.



Şekil 4.37. Hibrit destekli katalizörlerin formik asit oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları

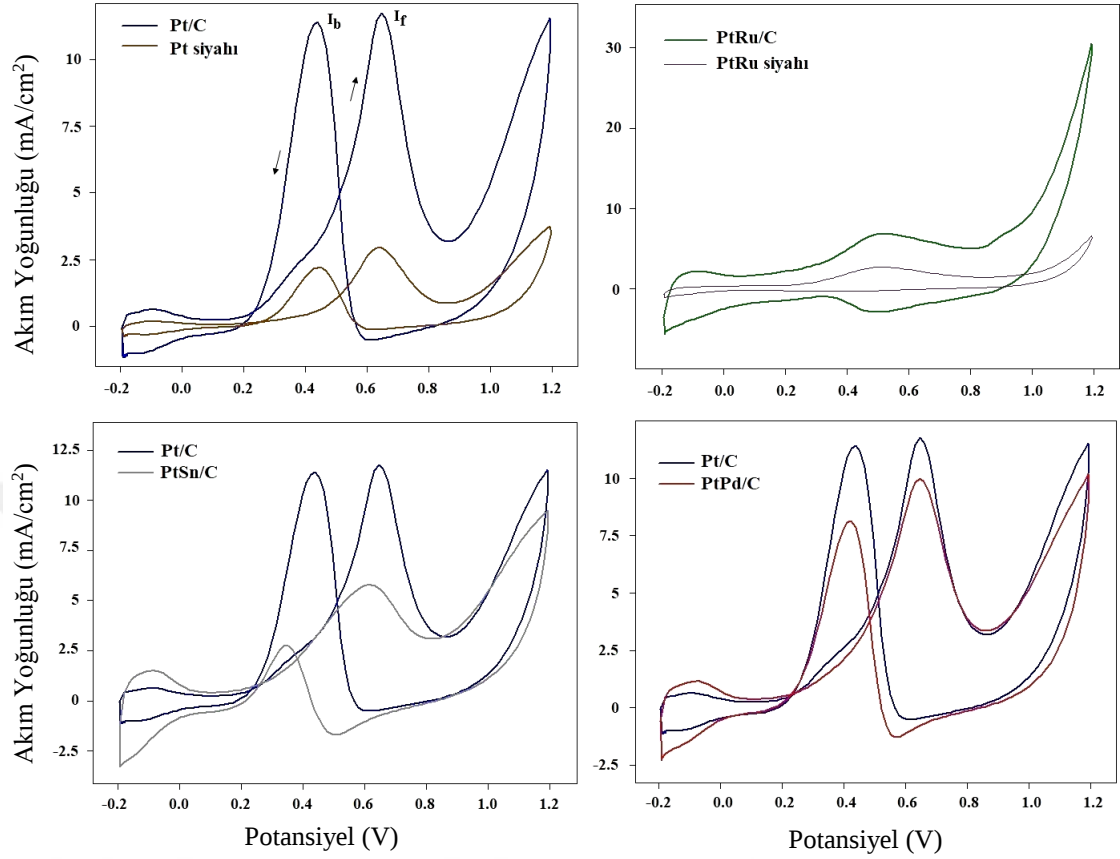
4.9. Hazırlanan Katalizörlerin Metanol Oksidasyonu için CV, CA ve EIS Ölçüm Sonuçları

4.9.1. Bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları

Farklı katalizörler üzerinde metanol oksidasyonu için CV eğrileri Şekil 4.38'de gösterilmiştir. PtRu/C katalizörü hariç tüm katalizörler için ileri ve geri taramalarda iyi tanımlanmış iki tepe elde edilmiştir. İleri ve geri taramalar tarafından üretilen I_f (sağ tepe) ve I_b (sol tepe) sırasıyla yaklaşık 0,7 V ve 0,4 V'de görülmektedir. Tüm ölçümler 0,5 M H_2SO_4 ve 0,5 M CH_3OH elektrolit içerisinde ve oda sıcaklığında alınmıştır.

Yüksek akım oranı (I_f/I_b) daha zengin bir katalitik performans göstermektedir. Daha yüksek bir oranın nedeni daha düşük bir I_b zirvesine tekabül etmesidir, bu da katalizöre daha az CO molekülünün adsorplandığını ve daha az CO oksidasyon oranını ifade etmektedir (Li and Huang 2012). Bu katalizörler arasında, PtSn/C en iyi elektrokatalitik aktiviteyi gösteren en yüksek akım oranına sahiptir (Çizelge 4.9). PtSn/C katalizörü, ticari Pt siyahından yaklaşık 1,5 kat ve sentezlenmiş Pt/C katalizöründen daha yüksek akım oranına sahiptir. Sn'nin Pt'ye eklenmesi sonucu sadece Pt'ye karşı metanolün elektrooksidasyon aktivitesinin artırıldığı gözlemlenmiş ve bu nedenle, PtSn katalizörlerin, metanol elektrooksidasyonu sırasında platin yüzeyinde oluşturulan CO_{ad} türlerinin oksidasyonunu iyileştirdiği bildirilmiştir (Liu *et al.* 2006).

Bu çalışmada, metanol oksidasyonu için katalizör etkinliği, Pt nanoparçacıklarına, Pd ve Sn nanopartiküllerinin ilavesiyle elde edilen bimetalikler sayesinde artırılmıştır. Bununla birlikte, karbon destekli PtSn ve PtPd bimetalik katalizörleri, en iyi elektrokatalitik aktivite ve CO gibi ara ürünlere karşı daha yüksek direnç gösterse de, sentezlenen Pt/C katalizörü, PtSn/C ve PtPd/C katalizörlerine kıyasla daha iyi kısa süreli kararlılık göstermiştir (Şekil 4.39).



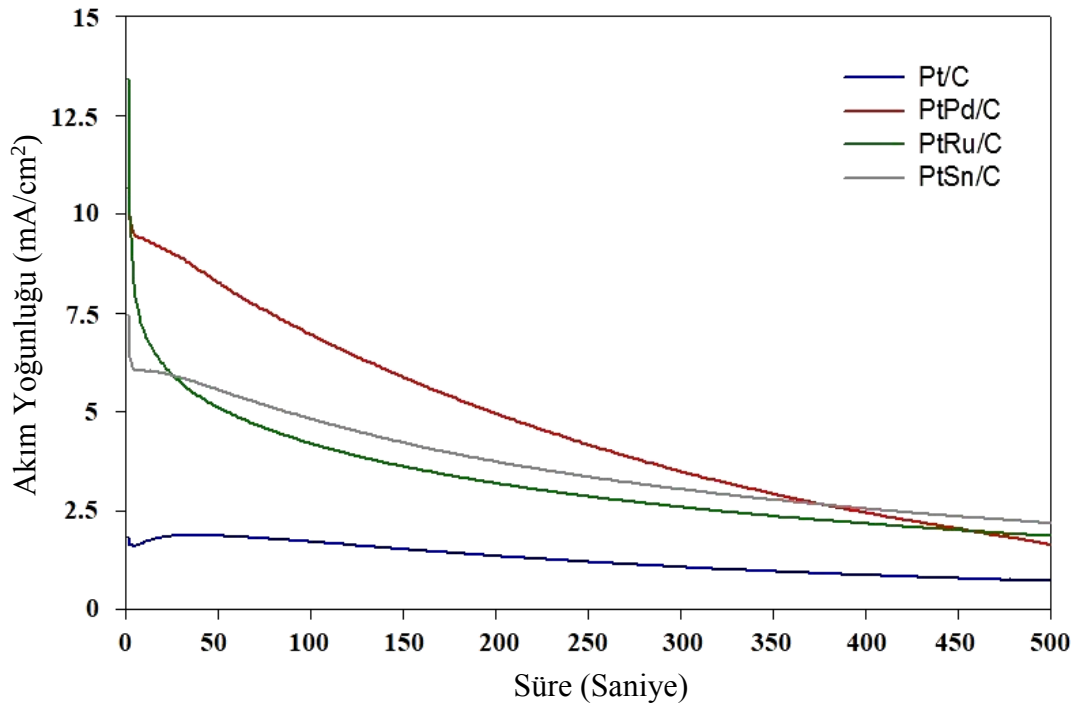
Şekil 4.38. Bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi

Çizelge 4.9. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri

Katalizörler	I_f (mA/cm ²)	I_b (mA/cm ²)	I_f / I_b
Pt/C	11,75	11,41	1,03
Pt siyahı	2,95	2,15	1,37
PtPd/C	9,97	8,11	1,23
PtSn/C	5,75	2,75	2,09

Oksitlenen türler, anodik taramada Pt yüzeyine adsorbe olmaktadır ve bu türler katodik taramada oksitlenmektedir. Bu nedenle, Pt siyahı, Pt/C, PtPd/C ve PtSn/C katalizörleri CV ölçümlerinde yaklaşık 0,4 V'den büyük bir oksidasyon zirvesi vermektedir (Li and Huang 2012). Bu pik, ticari PtRu siyahı ve sentezlenen PtRu/C katalizörleri için tamamen ortadan kaybolmuştur ve anodik tarama sırasında metanolün tamamen

oksitlenebildiğini göstermiştir. Bifonksiyonel mekanizma, oksijen içeren türlerin (OH gibi) üretilmesiyle Ru nanoparçacıklarının varlığında adsorplanan CO moleküllerinin oksidasyonunun kolaylaştırılmasına atfedilir ve Pt'nin Ru ile biraraya getirilmesinin, Pt'de CO adsorpsiyonunu zayıflatarak Pt'nin yapısını modifiye ettiği belirtilmektedir (Wang *et al.* 2017). PtRu siyahının ve sentezlenen PtRu/C'un 0,5V'da alınan akım yoğunluğu değerleri sırasıyla 2,65 mA/cm² ve 6,65 mA/cm²'dir. Sentezlenen PtRu/C katalizörünün metanol oksidasyon üzerine katalitik aktivitesi, ticari PtRu siyahı katalizörünün aktivitesinin yaklaşık 2,5 katıdır. Yakın zamanda yapılan bir çalışmada Pt₁Ru₃ katalizörü, ticari PtRu siyahına göre yaklaşık 2,8 kat daha yüksek akım yoğunluğu ile yüksek aktivite göstermiştir (Xiao *et al.* 2015).



Şekil 4.39. Bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri

Karbon destekli Pt ve Pt-M (Pd, Ru ve Sn) katalizörlerin 0,5 M CH₃OH ve 0,5 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisindeki elektrokatalitik kısa süreli dayanıklılık ölçüm sonuçları, Şekil 4.39'da gösterildiği gibi 0,50 V değerinde CA kullanılarak karşılaştırılmıştır. Sentezlenen Pt/C, PtPd/C, PtRu/C ve PtSn/C katalizörleri için başlangıç ve son akım

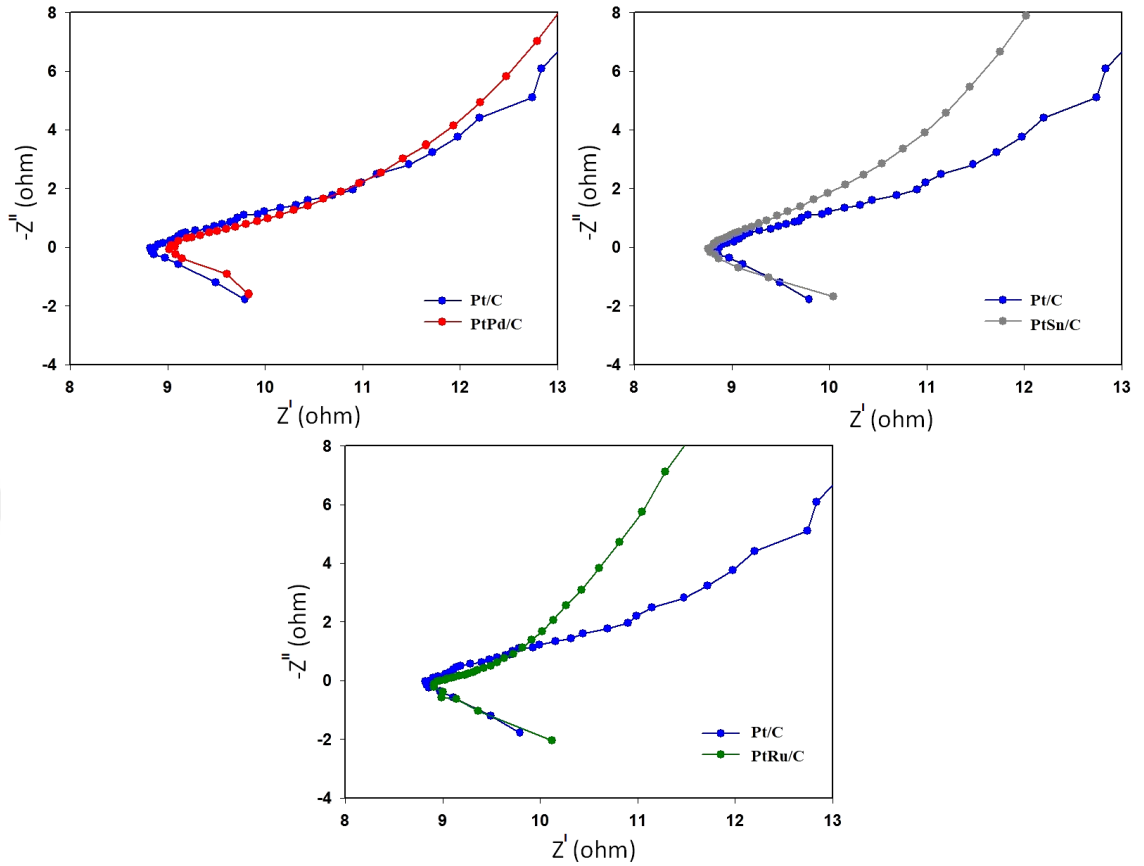
yoğunluğu değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir. Elde edilen son akım Pt/C, PtPd/C, PtRu/C ve PtSn/C değerleri sırasıyla 0,75, 1,65, 1,85 ve 0,44 mA/cm²'dir. Pt/C, PtRu/C, PtPd/C ve PtSn/C için başlangıç ve son akım değerlerinin oranları sırasıyla 0,41, 0,14, 0,15 ve 0,30'tür. Bu sonuçlar, Pt/C'nin, üretilen CO türlerinin zehirlenme etkisini 500 saniyeden daha uzun süre azaltarak metanol oksidasyon için katalizör olarak en yüksek akım oranına sahip en iyi kararlılığı göstermektedir (Sahin and Kivrak 2013).

Çizelge 4.10. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları

Katalizörler	J _i (mA/cm ²)	J _f (mA/cm ²)	Oran (j _f /j _i)
Pt/C	1,85	0,75	0,41
PtPd/C	10,65	1,65	0,15
PtRu/C	13,45	1,85	0,14
PtSn/C	7,45	2,20	0,30

Elektrokimyasal empedans ölçümleri 0,5 M H₂SO₄ + 0,5M CH₃OH elektrolit içerisinde 0,5V'da 100 kHz ile 1 Hz frekans aralığında potansiyostat sistemi yardımıyla alınmıştır. İmajinar ve gerçek empedans ölçüm sonuçları, Şekil 4.40'da verilmiştir. X eksen, gerçek bileşeni (Z') ve Y eksen, imajinar bileşeni (Z'') göstermektedir.

Sentezlenen katalizörler üzerinde metanol oksidasyon reaksiyonu sonuçları, CO'nun bir ara madde olarak üretilmesi ve katalizöre 0,4 - 0,5 V aralığında adsorbe edilmesi nedeniyle R_{ct} ölçümleriyle karşılaştırılabilir. Daha büyük R_{ct} değerleri, CO varlığının kanıtıdır (Chung *et al.* 2016). Metanolün Pt/C katalizörü üzerinde oksidasyonu için empedans profili, PtPd/C katalizörünükine oldukça benzerdir. PtRu/C'nin R_{ct}'si diğer katalizörlerden daha düşüktür. Bu sonuçlar CV ölçümleri ile desteklenmiştir (Şekil 4.38). Metanol oksidasyonuna karşı PtSn/C katalizörünün CO'ya daha yüksek direnci nedeniyle, PtPd/C ve PtRu/C katalizörlerine kıyasla daha yüksek kapasitif davranış sergilemiştir.



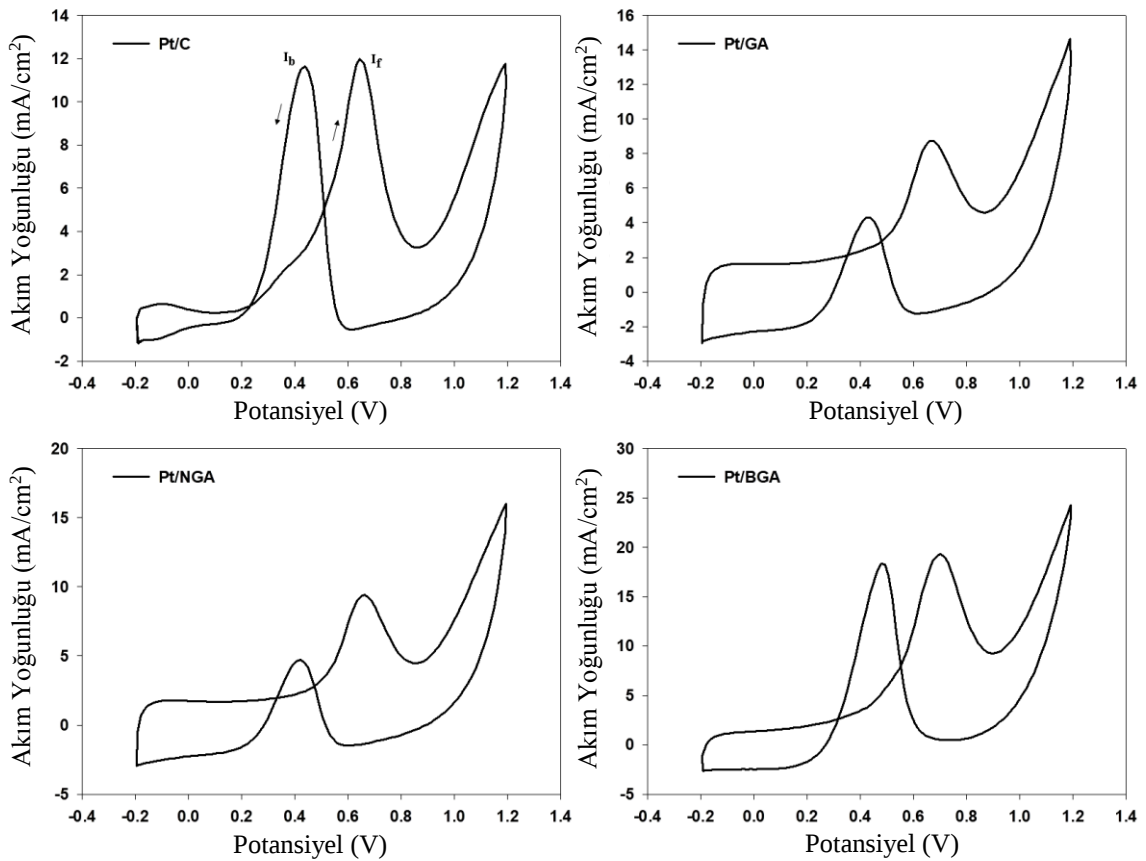
Şekil 4.40. Sentezlenen bimetalik katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları

4.9.2. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları

Metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR), çift yol mekanizması adı verilen doğrudan ve dolaylı yollardan ilerlemektedir. Doğrudan yol reaktif ara maddelerle (formaldehit veya formik asit) ilerlerken, dolaylı yol ise adsorbe edilmiş karbon monoksit oluşumu ile ilerlemektedir (Nagao *et al.* 2012; Holm *et al.* 2019). Holm ve arkadaşları (2019) tarafından bildirilen deneysel verilerden, MOR için detaylı bir reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizmalar bu tezin kuramsal temeller kısmında ayrıntıları ile verilmiştir. Metanol oksidasyon reaksiyonunu daha iyi anlamak için yapılan CV ölçümlerinde, açıkça görülebilen iki ana MOR tepe noktası vardır. Bu tepe noktaları, CV ölçümlerinde ileri taramada yaklaşık 0,65 V değerinde, geriye doğru tarama ise

yaklaşık 0,4V değerinde görülmektedir. Karbon, GA ve heteroatom katkılı GA destekli Pt nanoparçacık yüklenmiş katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı aktivitesini gösteren CV ölçüm sonuçları Şekil 4.41'de sunulmuştur.

Metanol oksidasyonu için elde edilen CV sonuçlarından, I_f/I_b oranının daha yüksek değerlere sahip olması katalizörlerin katalitik performansının daha iyi olduğunu göstermektedir. Bu durum katalitik bir performansın, katalizörlerin karbonlu türlerin birikmesine karşı katalizör toleransını tanımlamak için kullanılabilmektedir (Liu *et al.* 2004).



Şekil 4.41. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi

Metanolün daha iyi oksidasyonunu gösteren daha yüksek bir I_f/I_b oranı, katalizör üzerinde daha az CO molekülü adsorplandığını göstermektedir (Sarma *et al.* 2009).

Çizelge 4.11, sentezlenen elektrokatalizörler için metanol oksidasyonuna yönelik ileri tepe (I_f), geri tepe (I_b) ve ayrıca I_f/I_b değerlerini göstermektedir. Pt/BGA en yüksek I_f değerine sahip olmasına rağmen, Pt/GA ve Pt/NGA'nın metanol oksidasyonuna karşı Pt/C ve Pt/BGA katalizörlerden daha yüksek bir elektrokatalitik aktivite (daha yüksek I_f/I_b oranı) gösterdiği açıkça gösterilmiştir. Pt/BGA katalizörünün metanol oksidasyonuna karşı mevcut akım yoğunluğu değeri, Pt/NGA katalizöründen elde edilenden iki kat daha yüksektir. Destek malzemesine bor katkılanması reaksiyon sonucu elde edilen elektronu Pt'ye aktarabilir ve elektron yoğunluğunu artırabilir çünkü B atomları metanol dehidrojenasyonunun reaksiyonları için daha aktif alanlar sağlayarak metanolün elektrooksidasyonuna faydalı olan düşük elektronegativiteye sahiptir (Sun *et al.* 2016). Bu durum, metanol oksidasyon reaksiyonları sırasında elektron transferini teşvik ederek yüksek akım yoğunluğu (I_f) değerleri elde etmeyi sağlayabilir. Yapılan bir çalışmada, bor katkılı destekli katalizörün metanol oksidasyonu için azot katkılı ve katkılama yapılmamış destekli katalizörlerden daha yüksek ileri akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu gösterilmiştir (Lu *et al.* 2014). XPS sonuçlarına bakıldığında, NGA için oksijen atomu yüzdesi (%8,05), BGA (%14,89) destek malzemesinden daha düşüktür ve bu, NGA içerisindeki oksijen içeren grupların kimyasal emiliminin azaldığını gösterir. Bu sonuç, katalizör üzerinde metanol oksidasyonu için geliştirilmiş CO oksidasyonunun gecikmiş Pt yüzey oksitleri oluşumu ile ilişkili olabilir (Sun *et al.* 2015).

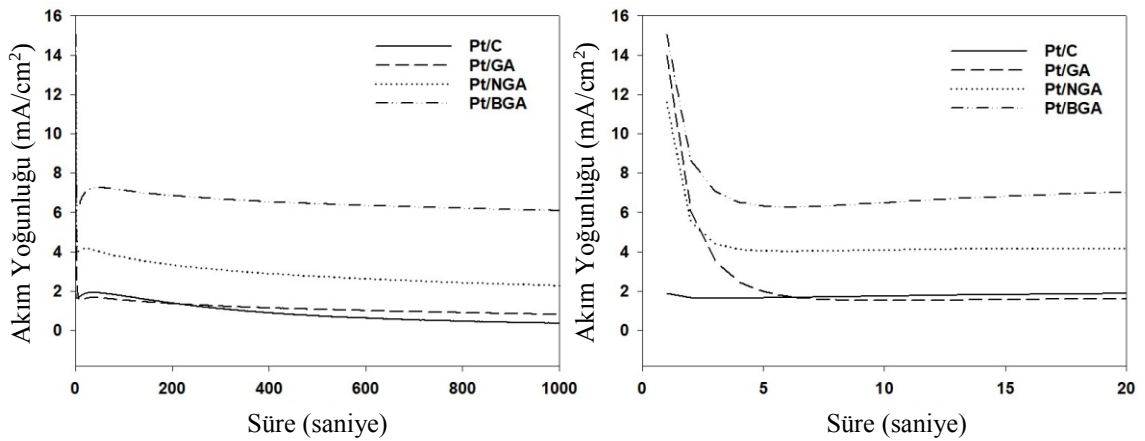
Çizelge 4.11. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri

Katalizörler	I_f (mA/cm ²)	I_b (mA/cm ²)	I_f/I_b
Pt/C	11,98	11,64	1,03
Pt/GA	8,72	4,32	2,02
Pt/NGA	9,42	4,63	2,03
Pt/BGA	19,28	18,31	1,05

Sonuç olarak, N katkılı GA destekli katalizör MOR için daha yüksek CO zehirlenme toleransı ve B katkılı GA metanol oksidasyonu için daha yüksek performans

göstermiştir. Yapılan bir çalışmada, Pt yüklenmiş 3D azot katkılı grafen nanoşerit katalizörleri, gözenekli ağda daha küçük boyutlarda Pt nanoparçacıkları, daha büyük yüzey alanı ve Pt/Vulcan XC-72 ile karşılaştırıldığında iyi elektriksel iletkenliği nedeniyle metanol oksidasyonuna karşı güçlü zehirlenme toleransı göstermiştir (Huang *et al.* 2015). Başka bir çalışmada, bor ve azot heteroatomların birlikte katkılı olduğu hibrit destekli katalizörün (Pt/BN-GA) metanol oksidasyon reaksiyonu için olağanüstü elektrokatalitik aktivite ve yüksek zehirlenme toleransı sağladığı gösterilmiştir (Li *et al.* 2018). Azot katkılı karbon üzerinde desteklenen Pt katalizörü, Pt ve N katkılı destek arasındaki bağlanma kuvvetinin artmasından dolayı metanol oksidasyonu için Pt/XC-72'den daha fazla elektrokatalitik etkinliğe sahiptir (Zhu *et al.* 2014; Jiang *et al.* 2017).

Metanol oksidasyonu için CA kullanılarak ölçülen sentezlenmiş Pt/C, Pt/GA, Pt/NGA ve Pt/BGA katalizörlerin kısa süreli elektrokatalitik kararlılıkları, Şekil 4.42'de gösterilmiştir. Metanol oksidasyonunda uygulanan CA ölçümleri, 0,5 V potansiyel değerinde sabit tutularak akım yoğunluğu değerinin bu potansiyelde 1000 saniye süresince değişimini göstermiştir.



Şekil 4.42. GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri

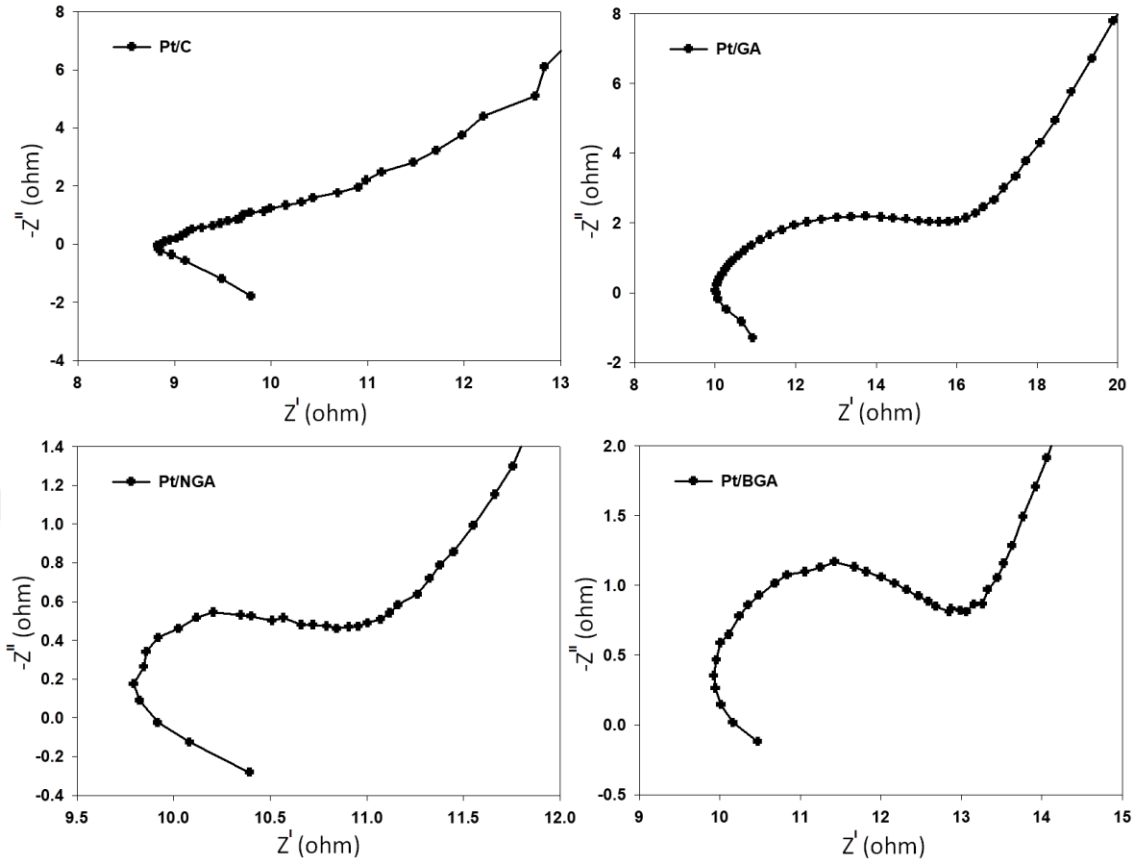
Sentezlenen Pt/C, Pt/GA, Pt/NGA ve Pt/BGA katalizörler için başlangıç ve son akım yoğunluğu değerleri Çizelge 4.12'de verilmiştir. Pt/BGA için, 1000 saniye sonra 6,09 mA/cm² değeri elde edilirken, Pt/GA için metanol oksidasyonuna yönelik 0,81 mA/cm²

değeri ölçülmüştür. Pt/C, Pt/GA, Pt/NGA ve Pt/BGA için son ve başlangıç akım yoğunluk oranları sırasıyla 0,19, 0,06, 0,20 ve 0,41'dir. Katalizör olarak Pt/BGA, metanol oksidasyonu için en yüksek akım yoğunluğu oranına sahip ve en iyi kararlılığı göstermiştir. Pt/BGA katalizörü için metanol oksidasyonuna karşı yüksek kararlılık, Pt ve bor katkılı grafen aerojel desteği arasındaki güçlü etkileşime bağlı olabilir.

Çizelge 4.12. Sentezlenen GA ve heteroatom GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları

Katalizörler	J_i (mA/cm ²)	J_f (mA/cm ²)	Oran (j_f/j_i)
Pt/C	1,88	0,36	0,19
Pt/GA	13,96	0,81	0,06
Pt/NGA	11,60	2,28	0,20
Pt/BGA	14,85	6,09	0,41

Metanol oksidasyonu için sentezlenmiş katalizörlerin karmaşık düzlem davranışlarındaki empedansın Nyquist grafiği, Şekil 4.43'te gösterilmiştir. CO, Pt katalizörü kullanıldığında bir ara reaksiyon ürünü olarak üretilir ve platin nanoparçacıkları üzerinde güçlü bir bağlanma enerjisine sahiptir ve metanol oksidasyonunda seri bir dizi reaksiyonda, CO oksidasyonu yoluyla CO₂ oluşur. 0,75 V'un üzerindeki potansiyellerde oluşmaya başlayan oksidin, metanol oksidasyonu için oksijen kaynağı sağladığı varsayılmaktadır (Seland *et al.* 2006). 0,5 V potansiyelinde, karmaşık düzlemin ilk çeyreğinde bir dairenin sadece dörtte birini gözlemlemek mümkündür (Azevedo *et al.* 2004). Bu potansiyelde, katalizör yüzeyinde geniş bir CO_{ad} kapsama alanı vardır (Ma *et al.* 2013). Pt/GA'nın sahip olduğu yüksek değerdeki R_{ct} değeri metanolün oksidasyonu için CO moleküllerinin yüzeyde varlığının kanıtıdır. Pt/BGA katalizörü, metanolün oksidasyonu için Pt/NGA katalizöründen daha yüksek empedans yay çapına sahiptir. Katalizörün aktif sitelerinde güçlü bir şekilde adsorbe edilen reaksiyon ara maddesi olan CO zehirlenmesinden kaynaklanan metanol oksidasyonunun yavaş reaksiyon hızını ortaya çıkaran büyük bir yarım daire gözlemlenmiştir (Hsing *et al.* 2002). Pt/BGA katalizöründen elde edilen R_{ct} değeri biraz daha büyük olmasına rağmen, MOR için aktivitesi Pt/C'ninkinden daha yüksektir.



Şekil 4.43. Sentezlenen GA ve heteroatom katkılı GA destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları

4.9.3. Hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonu için CV, CA ve EIS ölçüm sonuçları

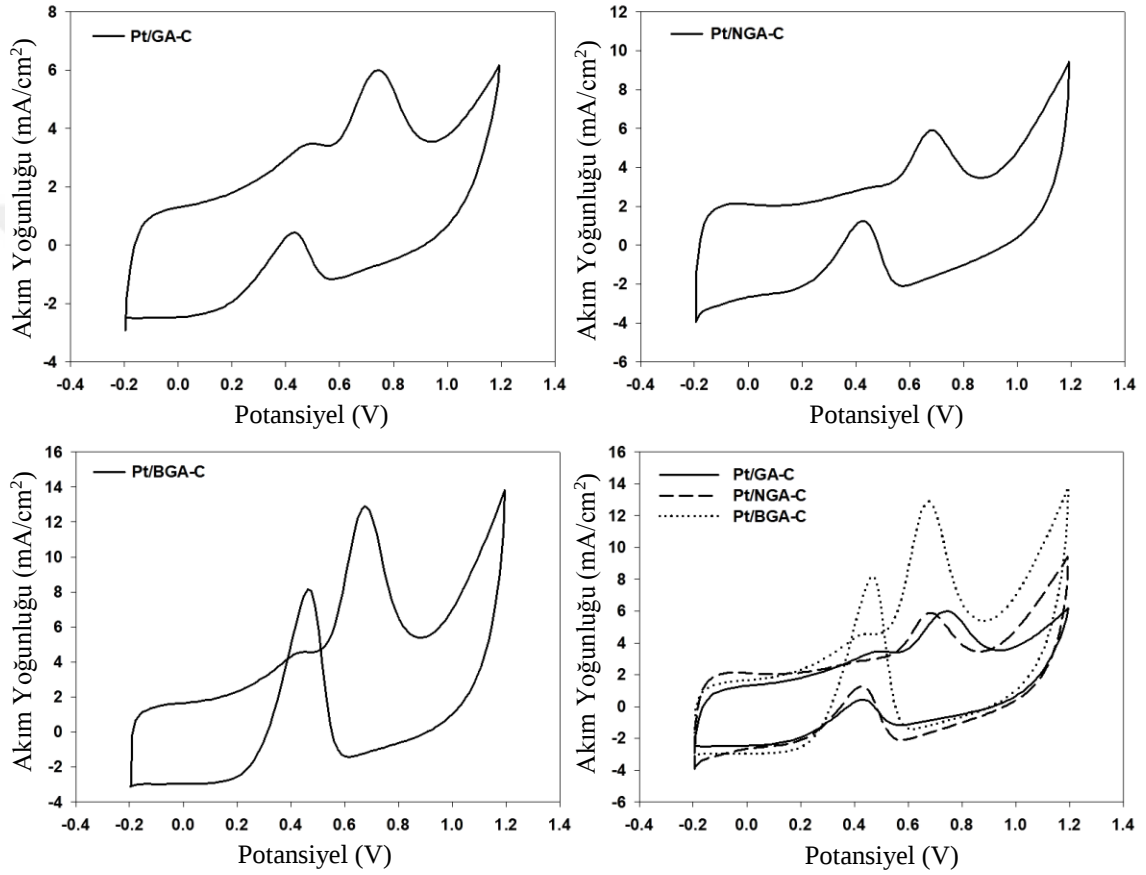
İyi elektriksel iletkenlik, yüksek korozyon direnci, iyi yüzey özellikleri ve yüksek spesifik yüzey alanı nedeniyle karbon malzemeler uzun yıllardır elektrolizör desteği olarak kullanılmaktadır (Antolini 2009). Metanol oksidasyonu için Vulcan XC-72 benzeri karbon siyahı destekleri en yaygın kullanılan malzeme grubudur (Chu *et al.* 2010; Chandravathanam *et al.* 2012; Calvillo *et al.* 2013; Zhang *et al.* 2015; Cogenli and Yurtcan 2018; Maumau *et al.* 2018). Karbon siyahı (CB) destek malzemeleri, metalik nanoparçacıklar ile CB'nin yüzeyi arasındaki etkileşimi kolaylaştıran sp^2 hibritleştirilmiş grafit karbon atomlarına sahiptir (Hu and Wang 2015). Yaklaşık 250 m^2/g yüzey alanına sahip olan Vulcan XC-72, erişilebilir bir yüzey alanının yüksek

olmasına rağmen, bu özellik etkili bir katalizör elde etmek için yeterli değildir. Gözenek boyutu, gözenek boyutu dağılımı ve yüzey kimyası gibi diğer faktörler de karbon siyahları üzerinde desteklenen elektrokatalizörlerin özelliklerini ve aktivitesini etkilemektedir (Carmo *et al.* 2007; Grolleau *et al.* 2008). Bu nedenlerden dolayı, karbon nano fiberler (Sin *et al.* 2015), karbon nanotüpler (Wu *et al.* 2009), mezogözenekli karbonlar (Maiyalagan *et al.* 2012), karbon kserojelleri (Alegre *et al.* 2015) ve grafen (Bong *et al.* 2010) gibi yeni karbon malzemeleri, katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı elektrokimyasal performansını iyileştirmek için araştırılmıştır. Buna ek olarak, grafen-karbon nanotüp (Wang *et al.* 2013), karbon-karbon nanotüp (Liang *et al.* 2008; Fan *et al.* 2017), grafen-karbon (Gao *et al.* 2017) ve azot katkılı karbon-grafen (Zhu *et al.* 2014) gibi farklı karbon yapıları ile bir araya getirilmiş hibrit destek malzemelerinin metanol oksidasyonu üzerine etkileri araştırılmıştır.

Bu çalışmada, sentezlenen GA, NGA ve BGA destek malzemelerinin ticari karbon ile bir araya getirilerek elde edilen özgün hibrit yapılar (GA-C, NGA-C ve BGA-C) üzerine dağılmış Pt nanoparçacıklar ile oluşturulan katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı katalitik aktivitesine bakılmıştır. Hibrit destekli Pt nanoparçacıkları içeren katalizörlerin metanol oksidasyonu için elde edilen CV eğrileri Şekil 4.44'te gösterilmiştir. GA-C ve NGA-C destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı alınan CV ölçümlerine benzer sonuçlar, yapılan bazı çalışmalarda karbon ve grafen destekli katalizörlerden alınan CV ölçümlerinde görülebilmektedir (Dong *et al.* 2010; Song *et al.* 2016; Liu *et al.* 2017).

BGA-C destekli Pt nanoparçacıkları metanol oksidasyonu için GA-C ve NGA-C destekli Pt nanoparçacıklarına kıyasla daha yüksek aktivite göstermektedir (Çizelge 4.13). İleri potansiyel taramada, akım düşük potansiyellerde yavaşça artar ve ardından 0,5 V'den yüksek potansiyellerde hızla artar, oksidasyon yaklaşık 0,65 V değerinde meydana gelmektedir. Akım yoğunluğunun büyüklüğü doğrudan okside olan metanol miktarı ile orantılıdır. BGA-C ile gözlemlenen tepe akım yoğunluğu yaklaşık 12,70 mA/cm²'dir, bu değer GA-C ve NGA-C için tepe akım yoğunluğunun yaklaşık iki katıdır. Bu sonuç, bor katkılı grafen aerogel ile karbonun bir araya geldiğinde Pt

nanoparçacıklarının metanol oksidasyonunu teşvik etmesinde kritik bir rol oynadığını göstermektedir. Ters potansiyel taramasında, 0,46 V civarında bir oksidasyon tepesi gözlemlenir, bu ileri tarama işleminde elektrot üzerinde oluşturulan CO ve diğer artık karbon türlerinin uzaklaştırılması ile ilişkilendirilebilmektedir (Dong *et al.* 2010).



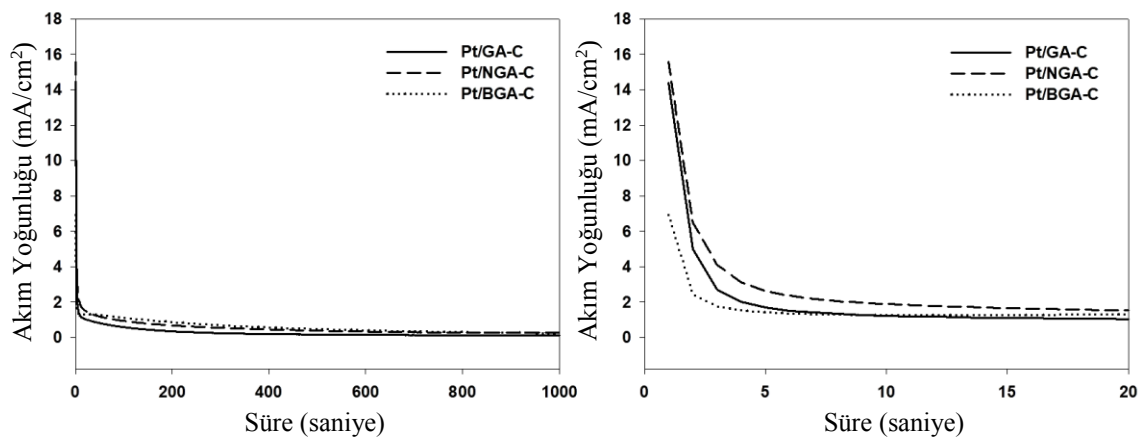
Şekil 4.44. Hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı elektrokatalitik aktivitesi

Çizelge 4.13. Sentezlenen hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı akım yoğunluğu değerleri

Katalizörler	I_f (mA/cm ²)	I_b (mA/cm ²)	I_f/I_b
Pt/GA-C	5,96	0,42	14,19
Pt/NGA-C	5,88	1,25	4,70
Pt/BGA-C	12,70	8,16	1,56

Pt/GA-C katalizöründen elde edilen ters anodik pik akım yoğunluğu ($0,42 \text{ mA/cm}^2$), Pt/NGA-C ($1,25 \text{ mA/cm}^2$) ve BGA-C ($8,16 \text{ mA/cm}^2$) ölçümlerinden çok daha düşüktür. İleri anodik tepe akımı yoğunluğunun (I_f) ters anodik tepe akımı yoğunluğuna (I_b) oranı, CO'ya ve diğer karbonlu türlere karşı katalizör toleransını tarif etmek için kullanılabilir. Bu nedenle yüksek bir I_f/I_b faktörü, iyi bir MOR elektrokatalizörü için önemli bir kriter olarak kabul edilmiştir ancak tamamen CO toleransı ile ilişkilendirmemek gerekmektedir (Chung *et al.* 2016). Çünkü, yerinde Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisini (FTIR) kullanan araştırmacılar I_b değerinin arta kalan CO ile ilgili değil, yeni kimyasal olarak adsorplanmış metanol ile ilgili olabileceğini ifade etmişlerdir (Hofstead-Duffy *et al.* 2012). GA-C destekli Pt nanoparçacıklı katalizörün sahip olduğu 14,19 değerindeki I_f/I_b oranı, NGA-C ve BGA-C destekli katalizörlerden çok daha yüksek bir orana sahiptir, bunun sonucu olarak GA-C destekli Pt nanoparçacıkların metanolün karbondioksite daha tam oksidasyonunu sağladığını ifade etmektedir (Dong *et al.* 2010).

Metanol oksidasyonu için CA kullanılarak ölçülen sentezlenmiş Pt/GA-C, Pt/NGA-C ve Pt/BGA-C katalizörlerin kısa süreli elektrokatalitik kararlılıkları, Şekil 4.45'te gösterildiği gibidir.



Şekil 4.45. Hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı kısa süreli dayanıklılık ölçümleri

Katalizörlerin oksidasyon akımı Pt aktif bölgelerinin CO_{ads} , CHO_{ads} ve $\text{CH}_3\text{OH}_{\text{ads}}$ gibi ara türler tarafından ilk aşamada zehirlenmesi nedeniyle parabolik bir şekilde hızla azalmıştır (Li *et al.* 2008). Ardından gelen yavaş akım kaybı, katalizörün yüzeyinde SO_4^{2-} iyonlarının adsorpsiyonu ile ilişkilendirilebilir (Prabhuram *et al.* 2007).

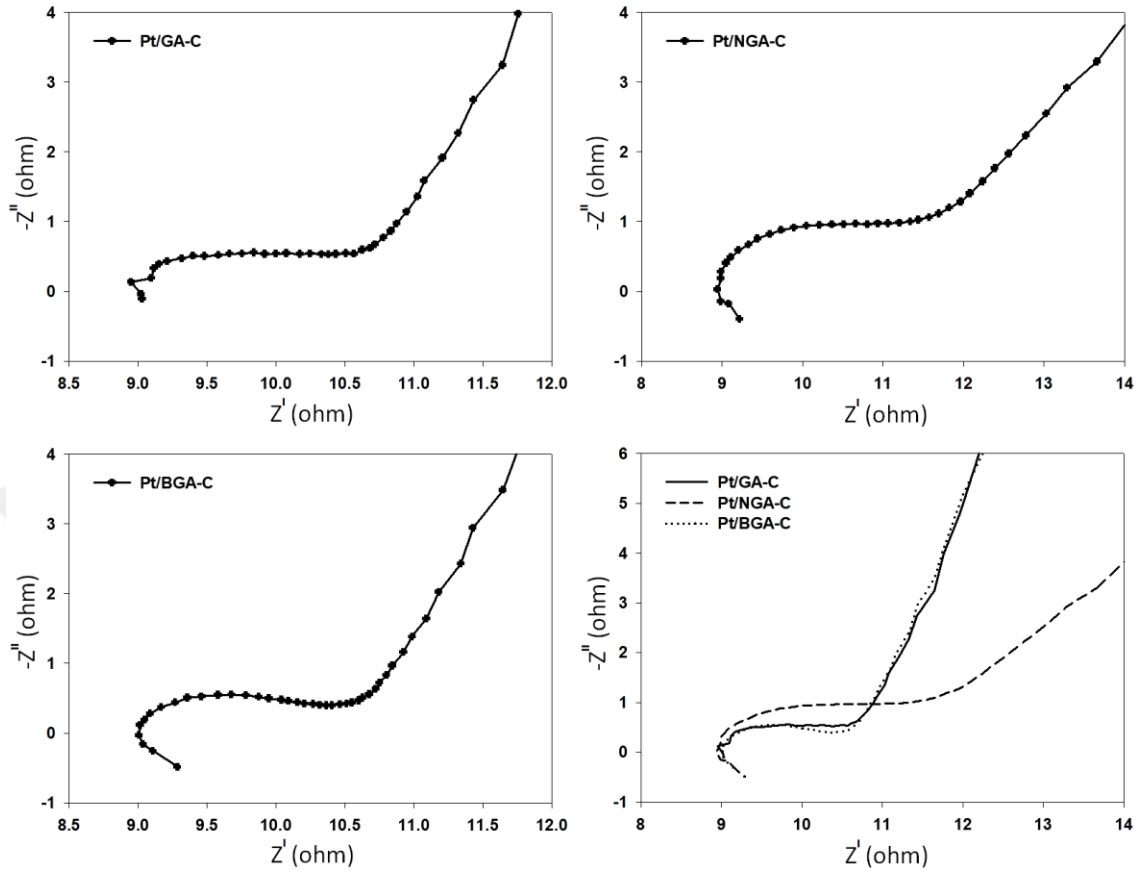
Sentezlenen Pt/GA-C, Pt/NGA-C ve Pt/BGA-C katalizörleri için başlangıç ve son akım yoğunluğu değerleri Çizelge 4.14'te verilmiştir. Pt/BGA-C katalizöründe, Pt/NGA-C ve Pt/GA-C katalizörlerinden çok daha yavaş bir akım azalması görülmüştür. Bu da BGA-C destek malzemesinin metanol oksidasyonu için kararlılığı yüksek daha etkili bir destek malzemesi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.14. Sentezlenen hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı CA ölçüm sonuçları

Katalizörler	J_i (mA/cm ²)	J_f (mA/cm ²)	Oran (j_f/j_i)
Pt/GA-C	14,39	0,10	0,007
Pt/NGA-C	15,58	0,26	0,017
Pt/BGA-C	6,93	0,24	0,035

Metanol oksidasyonu için sentezlenmiş hibrit destekli katalizörlerin empedans ölçüm sonuçları, Şekil 4.46'da gösterilmiştir. Kinetik olarak kontrol edilen reaksiyonlar için bir yük aktarma direnci (R_{ct}), yarım dairenin çapı ile gösterilebilir ve oksidasyon işleminin ilk aşamasında metanol molekülünün kemisorpsiyonu ve dehidrojenasyonu ile ilişkilendirilebilir (Mahapatra and Datta 2011).

Farklı hibrit destekli katalizörlerden elde edilen yük aktarım direnci değerleri, Pt/GA-C ve Pt/BGA-C katalizörlerinde daha azdır, bu durum aynı potansiyel değerinde daha hızlı reaksiyon kinetiği olduğu anlamına gelmektedir.



Şekil 4.46. Sentezlenen hibrit destekli katalizörlerin metanol oksidasyonuna karşı empedans ölçüm sonuçları

4.10. Yakıt Pili Performans Sonuçları

Bu çalışmada, yakıt pili performans ölçümlerinde yakıt kaynağı olarak hem metanol hem de formik asit, belirli bir akış hızıyla yani aktif olarak kullanılmıştır. Metanol ve formik asit oksidasyon reaksiyonları anot elektrot üzerinde gerçekleştiği için Pt, Pd ve PtRu siyahı katalizörleri anot elektrot hazırlamak için kullanılmıştır. Anot elektrot için kullanılan katalizörlerin karşılaştırmalarının yapılabilmesi için tüm çalışmalarda katot elektrot olarak 4mgPt/cm² yüklemesine sahip Pt siyahı katalizörü kullanılmıştır. Oksijen indirgenme reaksiyonu katot elektrot üzerinde gerçekleşmekte ve tüm çalışmalarda kuru oksijen gazı 0,2 slpm akış hızı ile hücreye beslenmiştir. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde pil performansını etkileyen birçok parametre bulunmaktadır, bunlar;

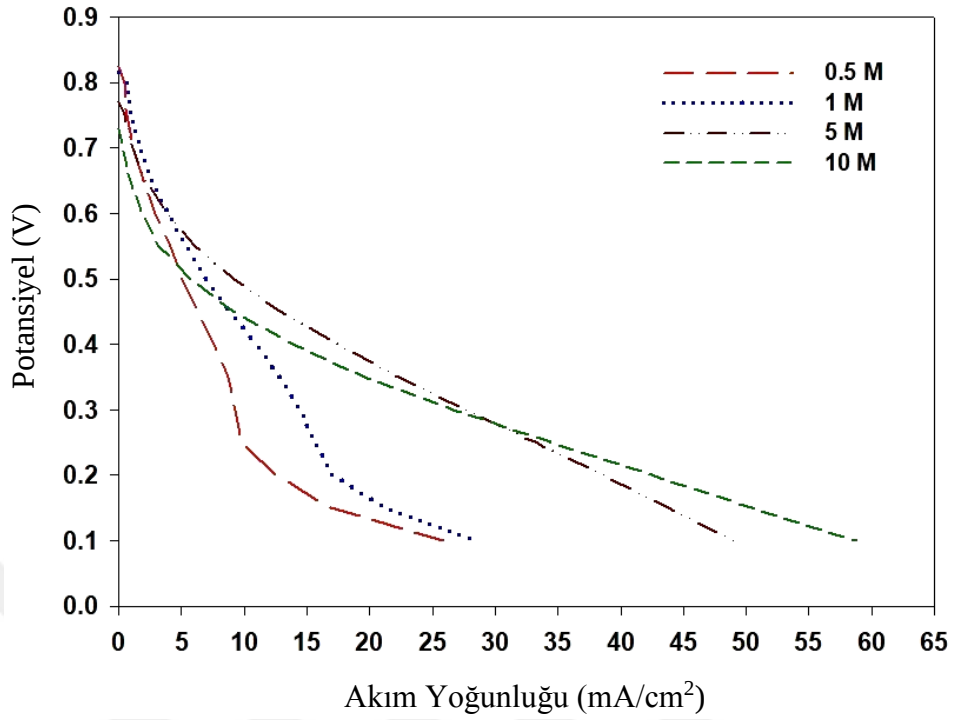
- Kullanılan yakıt kaynağına uygun katalizörler
- Kullanılan sıvı yakıt kaynağının molaritesi
- Kullanılan sıvı yakıtın akış hızı
- Yakıt pili hücre sıcaklığı

Bu çalışmada hem metanol hem de formik asit yakıt pilleri için yukarıda bahsedilen farklı çalışma şartları altında pil performans ölçümleri alınarak karşılaştırmaları yapılmıştır.

4.10.1. Formik asit yakıt pili performans sonuçları

Katot ve anot elektrot için ticari olarak satın alınan platin siyahı, 99,9% katalizörü her bir elektrot için 4 mgPt/cm^2 olacak şekilde kullanılarak hazırlanan MEA için farklı çalışma şartlarında alınan performans sonuçları Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49'da verilmiştir. Yakıt kaynağı olarak farklı molariteye sahip formik asitin 1 ml/dk akış hızıyla anot tarafında kullanılarak oda sıcaklığında (18°C) alınan performans sonuçları Şekil 4.47'de gösterilmiştir.

Yüksek güç yoğunluğu yüksek formik asit konsantrasyonu ile elde edilebileceğinden, DFAFC'ler özellikle oda sıcaklıklarında kullanılan taşınabilir cihazlara güç kaynağı olarak uygun olduğu ifade edilmiştir (Zhu *et al.* 2004). Molarite arttıkça OCV düşmekte fakat $0,1 \text{ V}$ değerinde maksimum akım yoğunluğu ($58,84 \text{ mA/cm}^2$) değeri en yüksek konsantrasyon (10M) değerinde elde edilmiştir. Artan formik asit konsantrasyonu ile birlikte Pt katalizörünün aktivitesinden dolayı anotta daha fazla formik asit tüketildiğinden dolayı akım yoğunluğunda artış gözlemlenmiştir. Çizelge 4.15, Şekil 4.47'de gösterilen polarizasyon sonucu ile elde edilen değerleri sayısal olarak göstermektedir.



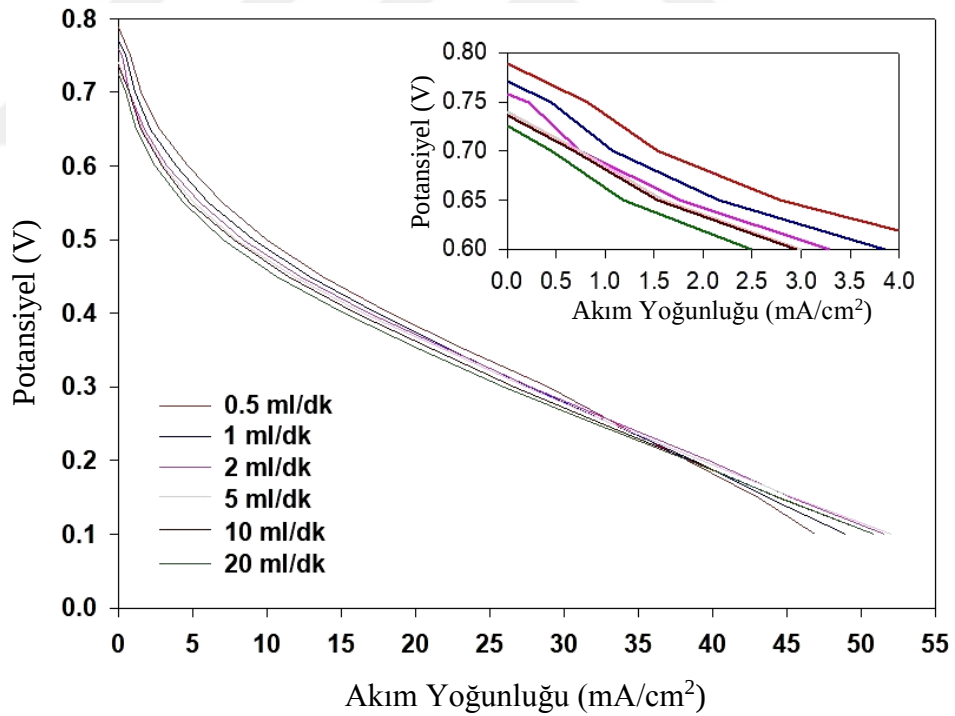
Şekil 4.47. Farklı molariteye sahip formik asit kullanıldığı zaman Pt siyahı katalizörünün pil performans sonuçları

Yapılan bir çalışmada, formik asit yakıt kaynağının farklı molaritelerde (2, 5, 9, 12, 20 M) ve 60 °C hücre sıcaklığında alınan DFAFC pil performans ölçümlerinde 2 ile 12 M aralığında konsantrasyon arttıkça pil performansı artmış ve en yüksek akım yoğunluğu değeri 134 mA/cm² olarak 12 M formik asit kullanıldığında elde edilmiştir (Rice *et al.* 2002). Buna ek olarak, konsantrasyonun artmasıyla hücre direncinin arttığı ve OCV değerinin düştüğü ifade edilmiştir.

Çizelge 4.15. Pt siyahı katalizörlerin farklı molaritede formik asit kullanıldığında elde edilen DFAFC performans sonuçları

Molarite (M)	OCV (V)	0,5V'ta (mA/cm ²)	0,1V'ta (mA/cm ²)
0.5 M	0,824	5,10	25,96
1 M	0,815	6,97	28,34
5 M	0,771	9,13	48,98
10 M	0,730	5,67	58,84

Yakıt kaynağı olarak 5 M formik asitin farklı akış hızıyla anot tarafında kullanılarak 18 °C hücre sıcaklığında alınan pil performans sonuçları Şekil 4.48’de gösterilmiştir. Akış hızı arttıkça açık devre voltajı düşmekte ve 0,5 V değerinde en iyi akım yoğunluğu değeri en düşük akış hızında elde edilmiştir. Bu, formik asitin MEA yoluyla transferi ile ilgili olabilir ve bu nedenle formik asit akış hızındaki değişimin, kütle transfer hızı üzerinde sadece az bir etkisi vardır (Rejal *et al.* 2014). Formik asitin belirli bir akış hızıyla sisteme beslenmesi aktif, hiçbir akış olmadan yapılan çalışmalar pasif DFAFC olarak adlandırılabilir. Bu çalışmada aktif DFAFC kullanılmıştır ancak pasif mod DFAFC, aktif modda çalıştırılan DFAFC için zorunlu olan sistem beslemesi için yakıt pompaları gibi yardımcı cihazları elimine ettiklerinden pasif DFAFC portatif uygulamalarda oldukça ilgi çekicidir (Hong *et al.* 2011). Çizelge 4.16, Şekil 4.48’de gösterilen polarizasyon sonucu ile elde edilen değerleri sayısal olarak göstermektedir.

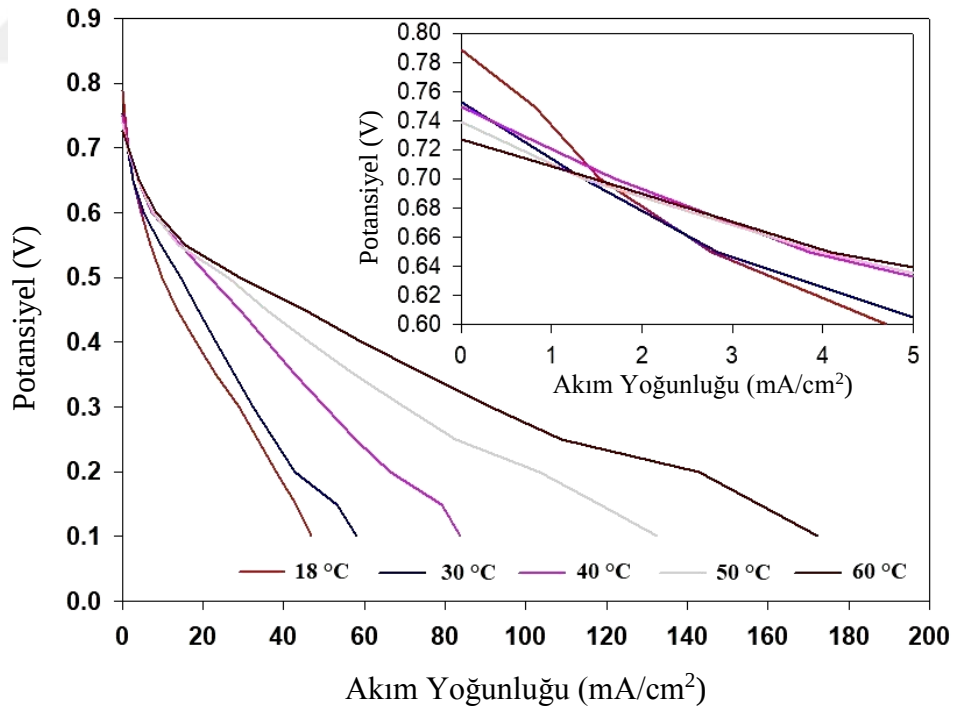


Şekil 4.48. Farklı akış hızına sahip formik asit kullanıldığı zaman Pt siyahı katalizörün pil performans sonuçları

Çizelge 4.16. Pt siyahı katalizörlerin farklı akış hızlarında formik asit kullanıldığında elde edilen DFAFC performans sonuçları

Akış hızı (ml/dk)	OCV (V)	0.5V (mA/cm ²)	0.1V (mA/cm ²)
0.5	0,789	9,98	46,94
1	0,771	9,13	48,98
2	0,758	8,39	51,59
5	0,740	7,94	52,04
10	0,736	7,77	50,91
20	0,725	7,03	50,91

Yakıt kaynağı olarak 5 M formik asit, 0,5 ml/dk akış hızıyla anot tarafında kullanılarak farklı pil sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları Şekil 4.49’da gösterilmiştir.



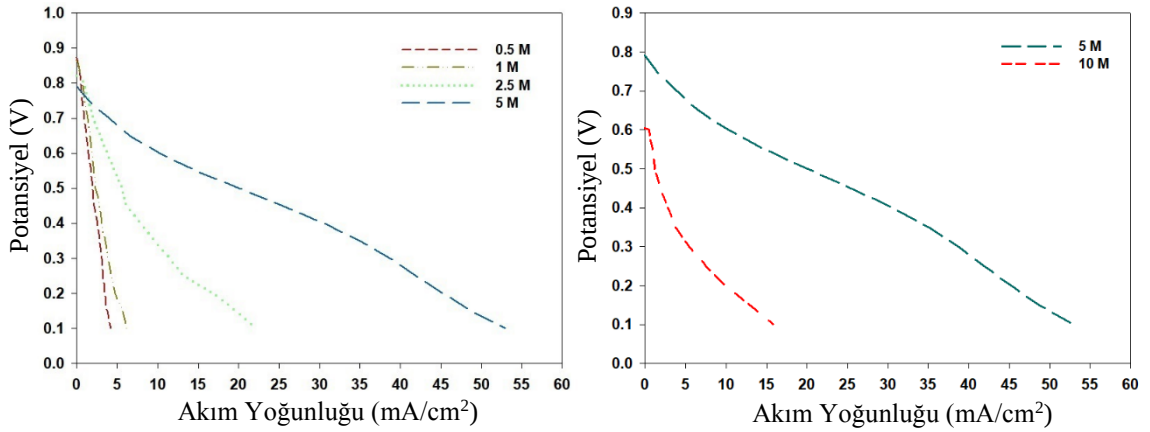
Şekil 4.49. Farklı pil sıcaklıklarında Pt siyahı katalizörün formik asit yakıt pili pil performans sonuçları

Düşük sıcaklıkta, formik asit elektrooksidasyon hızı yavaştır, hücre sıcaklığı arttığında, reaktif difüzyon ve ürün uzaklaştırma artar, böylece elektrokimyasal reaksiyon Pt katalizörü üzerinde daha hızlı olmaktadır. Ek olarak, yüksek hücre sıcaklığı, membran ve Pt katalizör tabakasının iyon iletkenliğini artırır, bu nedenle hücre direnci azalır. Tüm bu işlemler, yüksek hücre sıcaklıklarında gelişmiş DFAFC performansına katkıda bulunur. Çizelge 4.17, Şekil 4.49'da gösterilen polarizasyon sonucu ile elde edilen değerleri sayısal olarak göstermektedir. Yapılan bir çalışmada, 18 ile 60 °C arasındaki sıcaklık aralığında, sıcaklık artışı ile akım yoğunluğunda hızlı bir artışa neden olan baskın bir faktör elektrotların kinetiği olabileceği belirtilmiş ve 3 M formik asit kullanıldığında 60 °C sıcaklıkta yaklaşık 150 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilmiştir (Zhu *et al.* 2004).

Çizelge 4.17. Pt siyahı katalizörlerin farklı hücre sıcaklıklarında elde edilen DFAFC performans sonuçları

Sıcaklık (°C)	OCV (V)	0,5V (mA/cm ²)	0,1V (mA/cm ²)
18	0,789	9,98	46,94
30	0,753	14,51	58,05
40	0,750	21,66	83,90
50	0,739	26,30	132,65
60	0,727	29,25	172,34

Bu çalışmada farklı çalışma şartlarında alınan performans analizleri (Şekil 4.50, Şekil 4.51 ve Şekil 4.52) anot tarafı paladyum siyahı (99,9%) katalizörü ile 4 mgPd/cm² yüklemesine sahip elektrotlardan, katot tarafı ise platin siyahı (99,9%) katalizörü ile 4 mgPt/cm² olacak şekilde Pt yüklemesine sahip elektrotlardan oluşan MEA'lar kullanılarak yapılmıştır. Yakıt kaynağı olarak farklı molariteye sahip formik asitin 0,5 ml/dk akış hızıyla anot tarafında kullanılarak 30 °C hücre sıcaklığında alınan performans sonuçları Şekil 4.50'de gösterilmiştir.



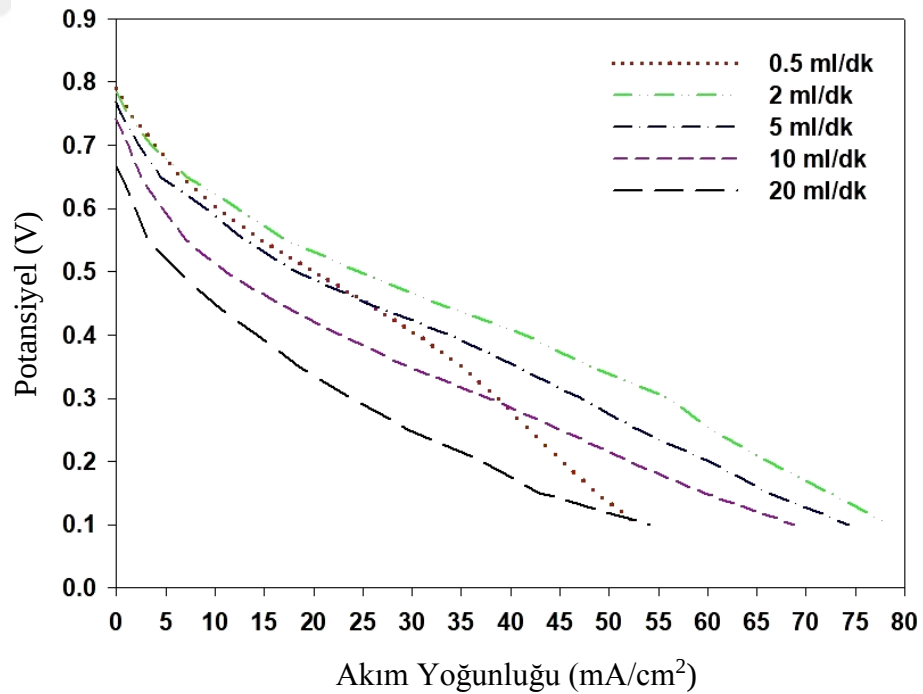
Şekil 4.50. Farklı molariteye sahip formik asit kullanıldığı zaman Pd siyahı katalizörün pil performans sonuçları

Düşük formik asit konsantrasyonları, yakıtın yetersiz taşınmasından dolayı yaygın olarak gözlemlenen performans sınırlandırıcı faktördür. Daha konsantre bir solüsyon kullanırken, formik asit daha iyi performans gösterir çünkü mevcut akım yoğunluğu daha konsantre solüsyonlarla artmaktadır. Çizelge 4.18, Şekil 4.50'de gösterilen polarizasyon sonucu ile elde edilen değerleri temsil etmektedir. Maksimum akım yoğunluğu, 30 °C hücre sıcaklığında 52,95 mA/cm² ile 5 M formik asit konsantrasyonunda elde edilmiştir. 0,5 M formik asit için maksimum 0,873 V'luk bir açık hücre potansiyeli görülmektedir. Formik asit konsantrasyonunun artması ile açık hücre potansiyelindeki kademeli azalma, formik asitin anot tarafından katot tarafına geçişinin artışının sonucudur (Yeom *et al.* 2006). Hücre performansının formik asit konsantrasyonundaki 0,5 M'den 5 M'ye yükselmesiyle arttığı, ancak 10M formik asidin, Şekil 4.50'de gösterildiği gibi performansta hızlı bir düşüşe yol açtığı görülmektedir. Yakıt pillerinin performans kaybının, daha yüksek membran direnci ve daha düşük oksidasyon reaksiyon hızından kaynaklanması mümkündür (Zhu *et al.* 2005). Bu durum, membranın nemlenmediğini ve yüksek konsantrasyonlarda su miktarındaki azalmaya bağlı olarak direncin arttığını açıklayabilir (Bagot'skii 2009). Ek olarak, beklendiği gibi yüksek konsantrasyonda formik asit oksidasyonundan üretilen CO ara ürünü ve akım yoğunluğu CO zehirlenmesinden etkilenebilir (Rejal *et al.* 2014). Buna göre, 5 M formik asit Pd katalizör kullanıldığı zaman DFAFC'ler için uygun bir konsantrasyon değeri olacaktır.

Çizelge 4.18. Pd siyahı katalizörlerin farklı molaritede formik asit kullanıldığında elde edilen DFAFC performans sonuçları

Molarite (M)	OCV (V)	0.5V'ta (mA/cm ²)	0.1V'ta (mA/cm ²)
0,5 M	0,873	1,98	4,23
1 M	0,864	2,37	6,14
2,5 M	0,821	5,58	22,12
5 M	0,791	20,07	52,95
10 M	0,605	1,18	15,83

Formik asit besleme hızının hücre performansı üzerine etkileri Şekil 4.51'de gösterildiği gibidir. Daha yüksek bir besleme hızı yakıt kıtlığı riskini azaltırken, katalizör katmanına formik asit transferi de azalır. Bu nedenle, daha yüksek bir yakıt besleme hızı kullanmak gereksizdir.



Şekil 4.51. Farklı akış hızına sahip formik asit kullanıldığında zaman Pd siyahı katalizörünün pil performans sonuçları

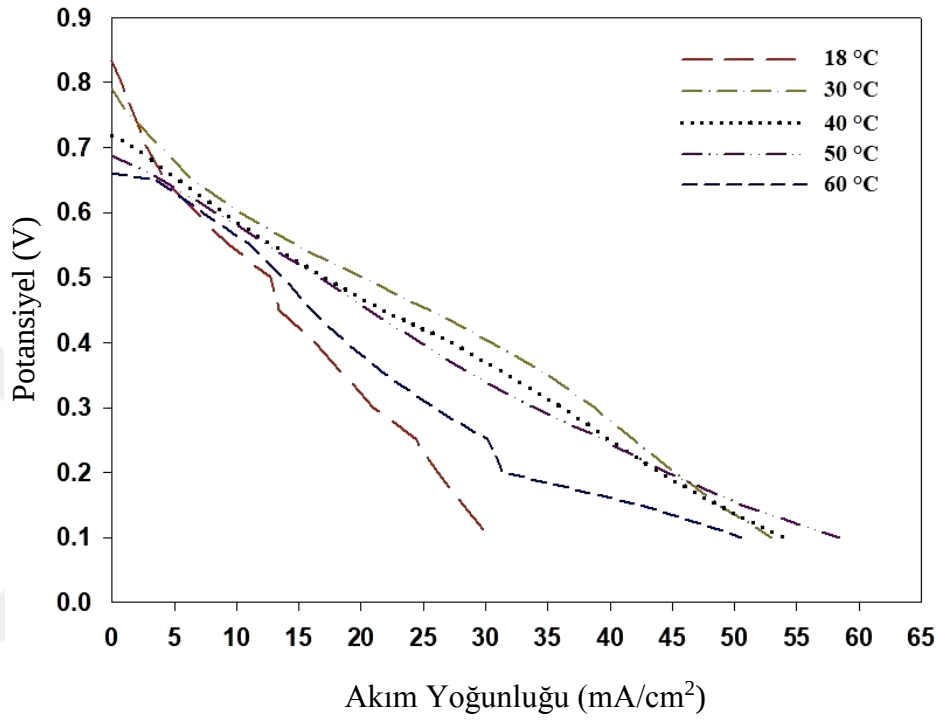
En yüksek 78,34 mA/cm² akım yoğunluğu değeri 2 ml/dk debide elde edilmiştir. 2 ml/dk değerinden daha yüksek bir formik asit besleme hızı kullanılması, yakıt pili performansını düşürmüştür. Yakıt pilinin açık devre potansiyeli, akış hızı arttıkça bir düşüş göstermektedir. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde anot tarafında CO₂'nin oluşması, bipolar plakaların anodik tarafındaki akış alanında CO₂ gaz kabarcıklarının oluşması nedeniyle performansı etkileyen bir parametredir. CO₂ gaz kabarcıklarının anot tarafındaki sıvı beslemesinin ve katot tarafındaki oksitleyici gazın akış hızları nedeniyle yakıt pili performansı üzerindeki etkileri üzerine birçok çalışma vardır (Lu and Wang 2004; Ye *et al.* 2005; Rejal *et al.* 2014; Ong *et al.* 2016). Anot tarafındaki CO₂'nin, membrandan geçerek katoda ulaştığı bildirilmiştir (Kang *et al.* 2007). Bunun hücre performansını etkilemesi beklenir. Elde edilen performans sonuçlarının farklı yakıt debisindeki değerleri Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Pd siyahı katalizörlerin farklı akış hızlarında formik asit kullanıldığında elde edilen DFAFC performans sonuçları

Akış hızı (ml/dk)	OCV (V)	0.5V'ta (mA/cm²)	0.1V'ta (mA/cm²)
0,5	0,791	20,07	52,95
2	0,785	24,63	78,34
5	0,768	18,19	74,35
10	0,741	11,05	68,77
20	0,666	6.29	54,15

Yakıt kaynağı olarak 5 M formik asit, 0,5 ml/dk akış hızıyla anot tarafında kullanılarak farklı pil sıcaklıklarında alınan Pd siyahı katalizörünün pil performans sonuçları Şekil 4.52'de gösterilmiştir. 18 °C sıcaklıktan 30 °C sıcaklığa çıkıldığı zaman DFAFC pil performansında artış gözlemlenmiştir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda pil performansı düşmüştür. Bunun nedenleri, sıcaklık artışıyla membranın iyice etkilenmesi nedeniyle, yüksek sıcaklıklarla formik asit geçmesi ve su geçirgenliğinin artmış olması olabilir (Rejal *et al.* 2014). Yapılan bir çalışmada, DFAFC'de sıcaklık değeri arttığı zaman anottan katota yakıt geçişinin arttığı gösterilmiştir (Jeong *et al.* 2007). Ayrıca, sıcaklığın

yükseltilmesi, formik asidin hidroskopik özelliğini azaltır, çünkü moleküller arasındaki etkileşim azalır (Zhu *et al.* 2004). Şekil 4.52’de gösterilen polarizasyon sonucu ile elde edilen değerler Çizelge 4.20’de sayısal olarak verilmiştir.

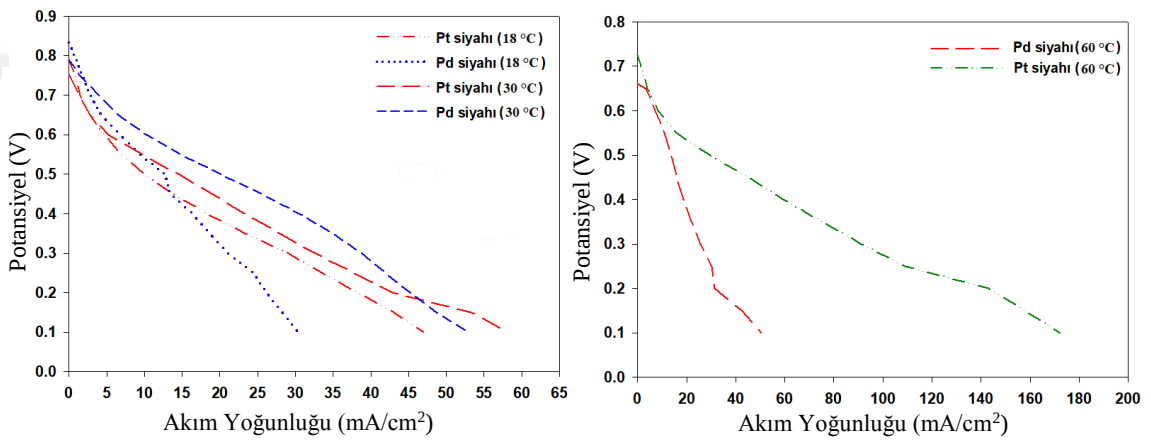


Şekil 4.52. Farklı pil sıcaklıklarında Pd siyahı katalizörün formik asit yakıt pili pil performans sonuçları

Çizelge 4.20. Pd siyahı katalizörlerin farklı hücre sıcaklıklarında elde edilen DFAFC performans sonuçları

Sıcaklık (°C)	OCV (V)	0.5V'ta (mA/cm ²)	0.1V'ta (mA/cm ²)
18	0,833	12,69	30,39
30	0,791	20,06	52,95
40	0,719	16,95	53,97
50	0,688	16,72	58,39
60	0,661	13,72	50,57

Pt ve Pd katalizörlerinin farklı hücre sıcaklıklarda alınan 5 M formik asitin 0,5 ml/dk akış hızıyla beslendiği DFAFC pil performans sonuçlarının karşılaştırması Şekil 4.53'te verilmiştir. Pt katalizör ile kıyaslandığı zaman düşük sıcaklıklarda Pd katalizöründen elde edilen OCV değeri daha yüksektir. Buna ek olarak 30 °C hücre sıcaklığında Pd katalizörü formik asit yakıt pilleri için Pt katalizöründen daha aktiftir. Ancak daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman Pt katalizörünün doğrudan formik asit yakıt pilleri için Pd katalizörüne kıyasla daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.53. Farklı pil sıcaklıklarında Pd ve Pt siyahı katalizörlerin formik asit yakıt pili pil performans sonuçları

Paladyum, formik asit yakıt pilleri için bir katalizör olarak kullanıldığında, platinden daha ucuz ve doğrudan oksidasyon gibi avantajlara sahip olsa da, paladyum katalizörü uzun vadeli yakıt pili uygulamalarında uygun bir katalizör değildir (Uwitonze and Chen 2017). Pt ve Pd siyah katalizörlerinde farklı sürelerde alınan OCV ve 0,5 V'deki akım yoğunluğu değerleri Çizelge 4.21'de verilmiştir. 0,5 V'deki akım yoğunluğu ve OCV değerlerinde platin siyah katalizörde 90 dakika boyunca hiçbir değişiklik olmamasına rağmen, Pd siyahı katalizörlerde çok fazla düşüş gözlemlenmiştir.

Çizelge 4.21. Pt ve Pd katalizörlerinin DFAFC üzerine etkisinin zamanla değişimi

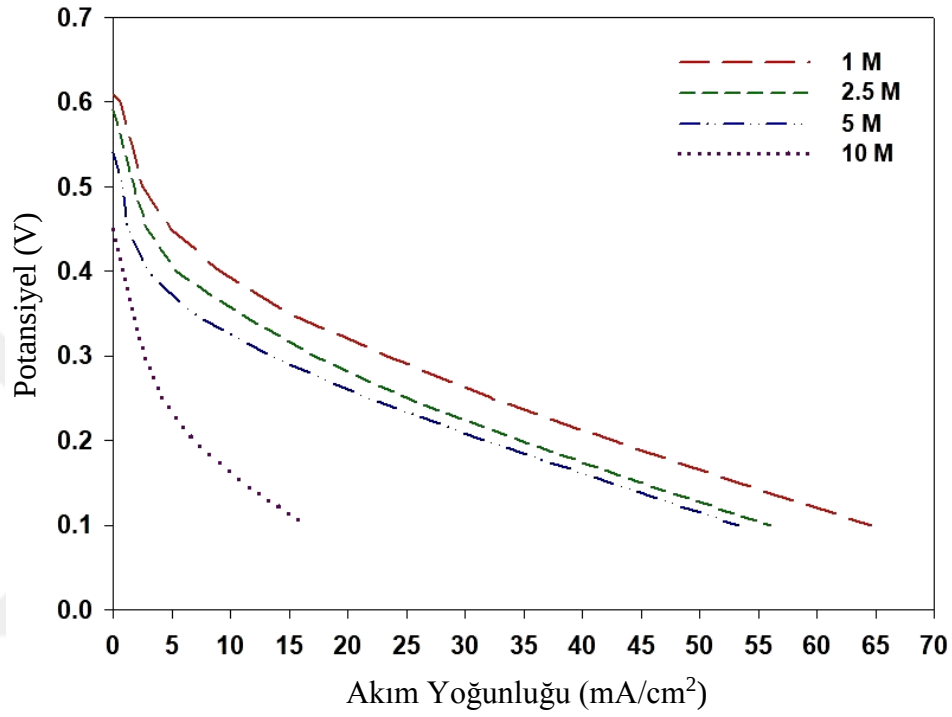
Katalizörler	Süre (dakika)	OCV (V)	0.5V'ta (mA/cm²)
Pt siyahı	0	0,727	29,25
	30	0,727	29,25
	60	0,727	29,25
	90	0,727	29,25
Pd siyahı	0	0,661	13,70
	30	0,655	8,20
	60	0,556	3,10
	90	0,515	1,00

4.10.2. Metanol yakıt pili performans sonuçları

Doğrudan metanol yakıt pilleri, doğrudan hidrojen kullanılan yakıt pili ile kıyaslandığında metanolün oksidasyonunun yavaş olmasının yanı sıra diğer büyük problem ise yakıt geçişidir. Doğrudan metanol yakıt pillerinde, PEM yakıt pillerindeki ile aynı elektrolit kullanılmakta ve su ile çok kolay karışabilen metanol, metanolu kolaylıkla emebilen bu elektrolit sebebiyle yakıt pilinin anot tarafından katot tarafına yakıt geçişi yapmaktadır (Schmidt *et al.* 1999). Formik asit ve metanol kıyaslandığı zaman, yaklaşık aynı çalışma şartları altında metanol geçişinin formik asit geçişinden 6 kat daha fazla olduğu ifade edilmiştir (Jeong *et al.* 2007). Bu durum genel olarak açık devre voltajını düşürmekte ve yakıt pili performansını olumsuz etkilemektedir.

Yakıt kaynağı olarak farklı molariteye sahip metanol 0,5 ml/dk akış hızıyla anot tarafında kullanılarak 60 °C hücre sıcaklığında alınan performans sonuçları Şekil 4.54'te gösterilmiştir. Şekil 4.54'te gösterilen polarizasyon eğrisi ile elde edilen değerler Çizelge 4.22'de sayısal olarak verilmiştir. DMFC'de metanol geçişinin, metanol konsantrasyonunun membrandaki gradyanı tarafından yönlendirilen artan difüzyon akışına bağlı olarak metanol konsantrasyonuyla arttığı bildirilmiştir (Xu *et al.* 2010). Ayrıca, yüksek konsantrasyonların MEA'nın konsantrasyonuna göre doğrusal olarak

artan yüksek frekans direnci nedeniyle MEA'ya zarar vermesi beklenmektedir. Bundan dolayı, metanolün molaritesi arttığı zaman hem açık devre voltajında hem de pil performansındaki düşüş belirgin bir şekilde gözlemlenmiştir.



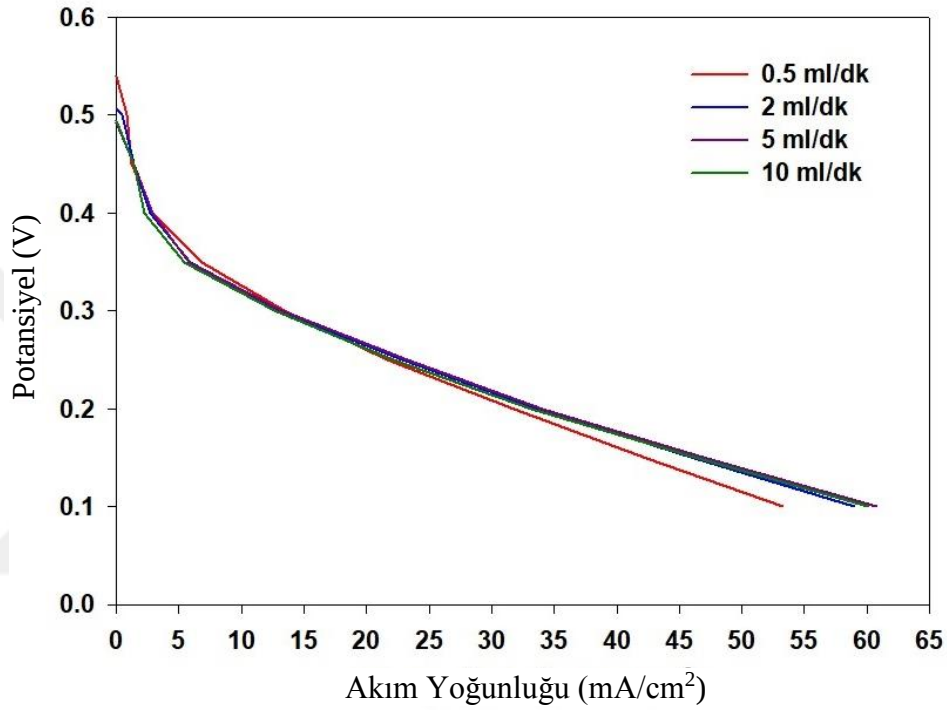
Şekil 4.54. Farklı molariteye sahip metanol kullanıldığı zaman PtRu siyahı katalizörün pil performans sonuçları

Çizelge 4.22. PtRu siyahı katalizörün farklı molaritede metanol kullanıldığında elde edilen DMFC performans sonuçları

Molarite (M)	OCV (V)	0,5V'ta (mA/cm²)	0,1V'ta (mA/cm²)
1 M	0,609	2,49	64,63
2,5 M	0,590	1,76	55,99
5 M	0,540	0,79	53,29
10 M	0,449	-	16,44

Farklı akış hızıyla anot tarafında kullanılan yakıt kaynağı 5 M metanol 60 °C hücre sıcaklığında alınan PtRu siyahı katalizörü için pil performans sonuçları Şekil 4.55'te

gösterilmiştir. Akış hızı arttıkça OCV değerinde az da olsa düşüş gözlemlenmiştir. Akış hızının değişmesinin DMFC üzerine gözle görülür bir etki etmediği gözlemlenmiştir. Şekil 4.55'te gösterilen polarizasyon sonucu ile elde edilen değerler Çizelge 4.23'te sayısal olarak gösterilmiştir.

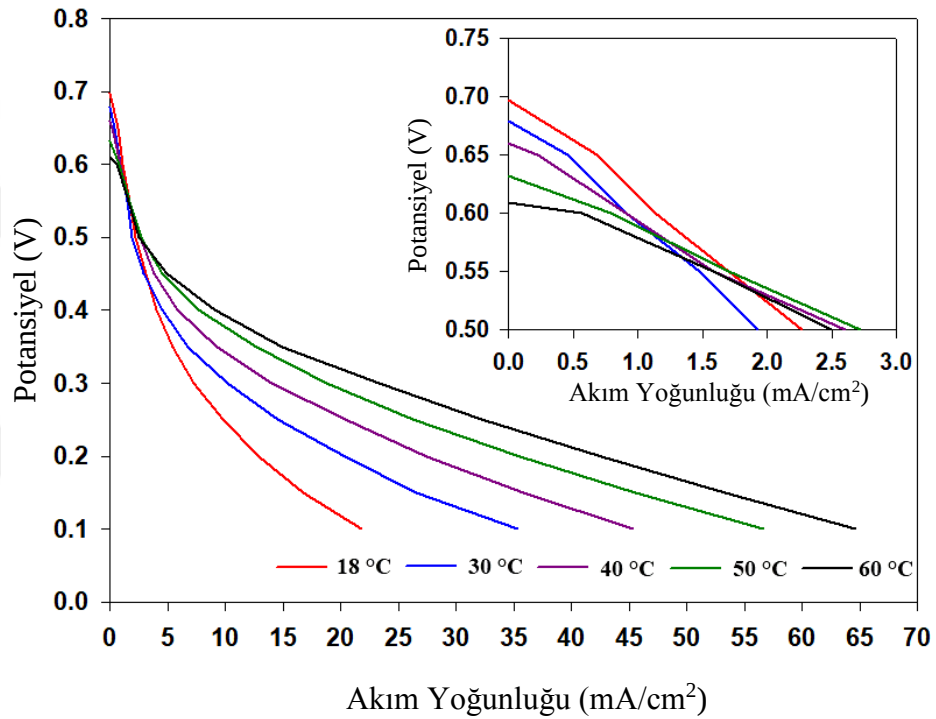


Şekil 4.55. Farklı akış hızına sahip metanol kullanıldığı zaman PtRu siyahı katalizörün pil performans sonuçları

Çizelge 4.23. PtRu siyahı katalizörün farklı akış hızlarında metanol kullanıldığında elde edilen DMFC performans sonuçları

Akış hızı (ml/dk)	OCV (V)	0.5V'ta (mA/cm²)	0.1V'ta (mA/cm²)
0,5	0,540	0,79	53,29
2	0,506	0,45	58,96
5	0,492	-	60,77
10	0,495	-	60,09

Yakıt kaynağı olarak 1 M metanol, 0,5 ml/dk akış hızıyla anot tarafında kullanılarak farklı pil sıcaklıklarında alınan pil performans sonuçları Şekil 4.56'da gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, belirli bir hücre voltajındaki akım yoğunluğu olarak tanımlanan yakıt pili verimliliğinin sıcaklığa bağlı olduğunu göstermektedir. Şekil 4.56'da gösterilen polarizasyon sonucu ile elde edilen değerler Çizelge 4.24'te sayısal olarak gösterilmiştir.



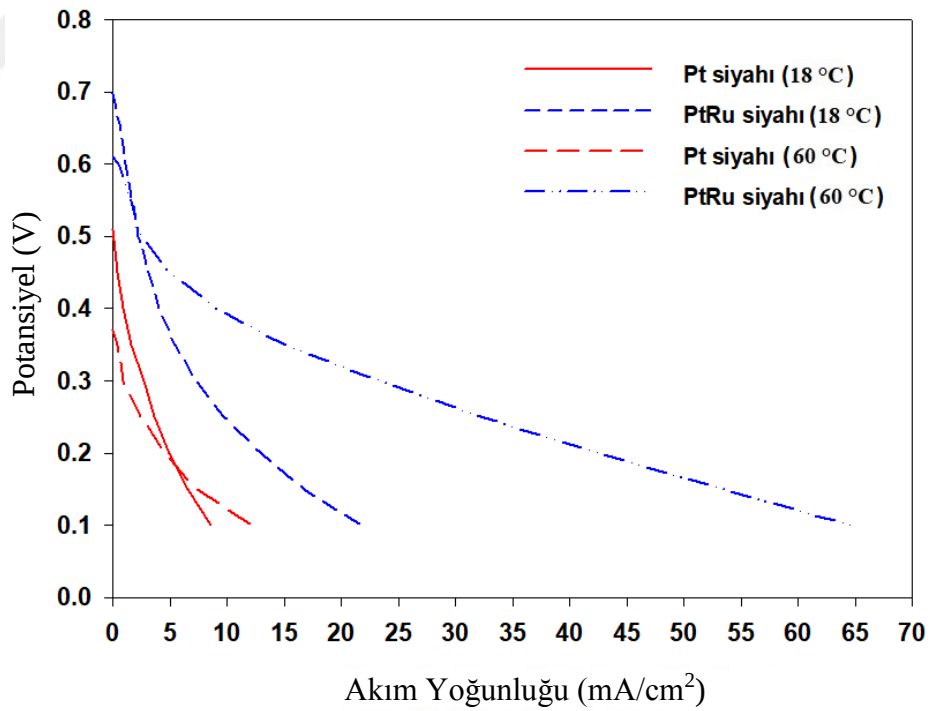
Şekil 4.56. Farklı pil sıcaklıklarında PtRu siyahı katalizörün metanol yakıt pili pil performans sonuçları

Yakıt pili verimliliği, bir DMFC için Şekil 4.56'da gösterildiği gibi artan hücre sıcaklığıyla artmıştır. Fakat yapılan bir çalışmada, metanolün anot elektrottan katot elektrot tarafına geçişi (crossover), sıcaklık artışıyla arttığı ifade edilmiştir (Santasalo *et al.* 2009). Bu yakıt geçişi metanol yakıt pilleri için pil ömrünü azaltan en önemli etkenlerden biridir.

Çizelge 4.24. PtRu siyahı katalizörlerin farklı hücre sıcaklıklarında elde edilen DMFC performans sonuçları

Sıcaklık (°C)	OCV (V)	0.5V'ta (mA/cm ²)	0.1V'ta (mA/cm ²)
18	0,697	2,27	21,77
30	0,679	1,93	35,37
40	0,660	2,61	45,35
50	0,632	2,72	56,69
60	0,609	2,49	64,63

Anot tarafında kullanılan yakıt kaynağı 1 M metanolün 0,5 ml/dk akış hızı ve hem 60 °C hem de 18 °C hücre sıcaklığında alınan PtRu ve Pt siyahı siyahı katalizörleri için pil performans sonuçları Şekil 4.57’de gösterilmiştir.



Şekil 4.57. Farklı pil sıcaklıklarında PtRu ve Pt siyahı katalizörün metanol yakıt pili pil performans sonuçları

Her ne kadar platin tek başına hem oksijenin hem de metanolün iyonizasyonu için kullanılabilmesine rağmen metanol oksidasyonu için platine rutenyum elementinin de ilavesi katalitik etkiyi ve kararlılığı arttırmaktadır (Neto *et al.* 2009). Metanolün adsorpsiyonunu aktive etmek için gereken Pt atomları ve su moleküllerinin ayrışıp OH adsorpsiyonunu aktive etmek için gereken rutenyum atomları sayesinde çift site mekanizmasıyla PtRu elektrokatalizörünün Pt katalizörüne göre çok daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir.



5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Petrol yakıtlarının artan talepleri ile birlikte artan sera gazı emisyonları, yeni alternatif yakıtların keşfedilmesine yönelik çabaları ön plana çıkarmaktadır. Hidrojen ve içerisinde hidrojen barındıran metanol ve formik asit gibi organik bileşikler alternatif yakıt olarak göz önünde bulundurulmaktadır. Kısaca, yakıt pilleri bu alternatif yakıtları kullanarak elektrik enerjisi sağlayan sistemlerdir. Sıvı beslemeli yakıt pillerinde, yakıt kaynağı olarak kullanılan saf hidrojenin kolay bir şekilde depolanamamasından dolayı hidrojen zengini sıvı kimyasallar kullanılmaktadır. Bu yakıtların yakıt pillerinde yakıt kaynağı olarak kullanıldıklarında oluşan en büyük problem, anot reaksiyonunun doğrudan hidrojen kullanımına göre daha yavaş gerçekleşmesi ve CO gibi zehirli ara ürünlerin katalizörü zehirlemesidir. Hidrojen oksidasyonuna göre sıvı yakıtların oksidasyonu çok daha kompleks bir reaksiyondur ve dolayısıyla yavaş ilerlemektedir.

Sıvı beslemeli yakıt pillerinin anot elektrotlarında kullanılan katalizörler, gerçekleşen reaksiyonları (sıvı yakıtların oksidasyonu) doğrudan etkilemekte ve bu durum sıvı beslemeli yakıt pili performansı için en önemli etmenlerden biridir. Bu çalışmada, sıvı beslemeli yakıt pili uygulamalarında sıvı yakıt kaynağı olarak kullanılan formik asit ve metanolün oksidasyonu için katalitik aktivitesi ve kararlılığı yüksek katalizörler geliştirmeye odaklanılmıştır. Katalizörün aktivitesini artırma stratejileri destek malzemelerin seçimi ve kullanılan katalitik metaller olarak iki açıdan sınıflandırılabilir. Bu çalışma kapsamında, sentezlenen GA, GA destek malzemesi içerisine azot ve bor elementlerinin katkılanmasıyla oluşturulan heteroatom GA (BGA ve NGA) ve Vulcan XC 72 karbon siyahı (C) ile bir araya getirilerek oluşturulan hibrit özgün grafen aerojel (GA-C, NGA-C ve BGA-C) destek malzemeleri üzerine Pt nanoparçacıkları sentezlenerek katalizörler elde edilmiştir. Buna ek olarak, karbon siyahı üzerine farklı metaller (Pt, PtPd, PtRu ve PtSn) bir araya getirilerek destekli bimetallik katalizörler sentezlenmiştir. Bu katalizörler, mikrodalga yöntemiyle doğrudan destek malzeme üzerine depozisyonu sağlanarak başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

SEM görüntülerine bakıldığında, ticari olarak satın alınan karbon siyahının küresel bir morfolojik yapıya ve sentezlenen GA, BGA ve NGA mikro ve makro gözenekli mimariye sahip destek malzemeleri 3 boyutlu (3D) birbirine bağlı ultra ince grafen tabakası çerçevesine sahiptir. Hibrit destek malzemelerin kısmen de olsa GA gibi 3D yapısını koruduğu belirlenmiştir.

BET sonuçlarına göre, karbon siyahı, GA, NGA, BGA, GA-C, NGA-C ve BGA-C destek malzemelerinin yüzey alanları sırasıyla 200, 245, 379, 69, 124, 181 ve 86 m²/g olarak belirlenmiştir. GA malzemesinin BET yüzey alanı azot ilavesiyle artmış, bor ilavesi ile önemli ölçüde azalmıştır. Buna ek olarak sentezlenen destek malzemelerinin gözenek boyutu arttığında yüzey alanında düşüş gözlemlenmiştir.

Heteroatom katkılı GA ve hibrit destek malzemelerinin XPS spektrumlarına bakıldığı zaman, ortaya çıkan N1s ve B1s pikleri, grafen arojel tabakalarında yaklaşık aynı atomik oranda azot ve bor katkısının doğrudan kanıtını vermektedir. N1s'nin kısmi taramadaki spektrumu, yaklaşık 398 eV (pridinik N), 399,5 eV (pirolik N) ve 401,5 eV (grafitik N) bağlanma enerjilerinde üç tepe halinde tanımlanmıştır. B1s'lerin kısmi tarama spektrumunda, BCO₂ (193,1 eV) ve BC₂O (191,8 eV) bağları iki tepe noktası olarak elde edilmiştir. GA içerisindeki O1s atomlarının miktarı, N katkısından sonra %12,75'ten %8,05'e düşerken B yüklemesi işleminden sonra %14,89'a yükselmiştir.

Destek malzemelerinin üzerindeki metallerin kütleli miktarı EDS ve ICP-MS alınarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar mikrodalga yöntemiyle farklı destek malzemeler üzerine belirlenen miktardaki metallerin yüklenebileceğinin göstergesidir.

TEM görüntülerinde, Pt nanoparçacıklarının karbon ve NGA desteği üzerinde homojen bir dağılıma sahip olduğu, GA ve BGA üzerinde ise yüklenen Pt nanoparçacıklarında bir miktar toplanma gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, karbonun küresel yapısı GA'nın sahip olduğu grafen katmanları ve sentezlenen tüm hibrit destek malzemelerde bu iki yapının bir arada oluşu belirgin bir şekilde görülmüştür.

Grafitin XRD spektrumu, $26,4^\circ$ de güçlü bir karakteristik (002) zirvesi sergilerken grafitin oksidasyonu (GO) işleminden sonra, GO'nun yeni bir tepe noktası $11,4^\circ$ de gözlemlenmiştir. GO'ya uygulanan hidrotermal muamele ile GA'ya indirgemenin çoğunlukla grafen tabakaları üzerindeki oksijenlenmiş grupları çıkardığı için, GA da gözlemlenen $23,5^\circ$ de geniş bir tepe noktası göstererek grafen oksit indirgemesinin başarılı bir şekilde yapıldığının kanıtıdır. Pt nanoparçacıkları destek malzeme üzerine indirgendiğinde yaklaşık 39° , 46° , 68° , 81° ve 86° değerlerine karşılık gelen Pt kırınimleri, (111), (200), (220), (311) ve (222) fcc platin düzlemlerini ifade etmektedir. Bu sonuçlar hazırlanan katalizörlerin yüksek saflığını göstermiştir. XRD desenleri saf Pd, Sn ve Ru için herhangi ayrı bir pike sahip olmayıp, Pt/C katalizörü ile kıyaslandığında, PtSn/C katalizörünün kırınım piki daha düşük 2θ açısına sahip iken PtPd/C ve PtRu/C katalizörünün kırınım piki sağa doğru kayarak daha yüksek 2θ açısına sahiptir.

Pt/C, PtPd/C, PtRu/C ve PtSn/C için belirlenen ECSA'ların sırasıyla 54,81, 56,92, 62,86 ve 89,06 m^2/g olduğu belirlenmiştir. Pt/C katalizör ile kıyaslandığında bimetalik katalizörlerde nispeten büyük bir ECSA elde edilmiştir. Pt katkılı GA, heteroatom katkılı GA'lar ve hibrit destekli katalizörler için hidrojen ads./des. bölgeleri yüksek kapasitif akımlara sahip faradaik zirvelerle maskelendiğinden dolayı ECSA alanları tam olarak belirlenememiştir.

Sentezlenen PtSn/C bimetalik katalizörün metanol oksidasyonu için bimetalik katalizörler arasında daha iyi elektrokimyasal katalitik aktivite göstermiştir. PtSn katalizörünün metanol oksidasyonu için daha iyi aktivitesi, Pt ve Sn arasındaki sinerjik etki ile açıklanabilir. Buna ek olarak, sentezlenen PtRu/C katalizörü ticari PtRu siyahı katalizörleri ile karşılaştırıldığında katalitik aktivitesi metanol oksidasyonu için daha yüksektir ve PtRu bimetalikleri üzerinde metanolün doğrudan oksidasyonu ile CO_2 oluşumu söz konusudur. Metanol oksidasyonunun aksine, PtSn/C formik asit oksidasyonu için aktivitesi düşük ama kararlılığı daha yüksek bir katalizördür. PtPd/C katalizörü, formik asit oksidasyonu için Pt siyahından yaklaşık 10 kat daha yüksek ve Pt/C katalizöründen yaklaşık 4 kat daha iyi aktivite göstermiştir. CV, EIS ve kısa süreli

dayanıklılık CA ölçümleri PtPd/C ve PtRu/C katalizörlerinin sırasıyla formik asit ve metanolün oksidasyonu için ideal katalizörler olacağını ortaya koymuştur. Sn metalinin formik asit oksidasyonu üzerine kararlılığının ve metanol oksidasyonu üzerine aktivitesinin olumlu etkisi, formik asit oksidasyonu için PtPdSn ve metanol oksidasyonu için PtRuSn üçlü metaliklerin araştırılması gerektiğini ortaya koyarak daha etkili katalizörler olabileceği öngörülmektedir.

Bor katkılı GA heteroatom destekli katalizör, karbon ve N katkılı GA destekli katalizörlere kıyasla 19,28 mA/cm² değeri ile metanol ve 5,57 mA/cm² değeri ile formik asit oksidasyonu için yüksek performans ve kararlılık gösterirken, N katkılı GA metanol ve formik asit oksidasyonu için daha yüksek CO zehirlenmesi toleransı göstermiştir. Pt nanoparçacıkları destekleyen üç boyutlu gözenekli ağ yapısı ile heteroatom katkılı GA desteklerinin, formik aside kıyasla metanolün oksidasyonu için daha uygun olduğu ve DMFC uygulamaları için umut vaat ettiği gösterilmiştir. Buna ek olarak, bor katkılamanın aktivite üzerine olumlu etkisi ve azot katkılamanın reaksiyonda meydana gelen CO zehirlenmeye karşı toleransı bu iki elementin bir araya getirilerek metanol ve formik asit oksidasyonu için çok daha etkili destek malzemelerin sentezlenebileceği öngörülmüştür.

Karbon siyahı destek malzemesinin formik asit oksidasyonuna karşı aktivitesinin düşük olmasına rağmen hem daha dayanıklı hem de yük aktarım direncinin daha düşük olması GA ve heteroatom katkılı GA yapıları ile bir araya getirilerek sinerjik bir etki ile daha etkili destek malzemeleri oluşturulmuştur. Farklı hibrit destekli katalizörlerden elde edilen yük aktarım direnci değerleri, Pt/BGA-C katalizöründe daha azdır, bu durum aynı potansiyel değerinde daha hızlı reaksiyon kinetiği olduğu anlamına gelmektedir. Sonuç olarak, Pt/BGA-C metanol oksidasyonuna karşı 12,70 mA/cm² ve formik asit oksidasyonuna karşı 5,89 mA/cm² akım yoğunluğu değerleri ile hibrit destekli katalizörler arasında en yüksek aktiviteyi göstermiş.

Sıvı beslemeli yakıt pili uygulamaları için ticari olarak satın alınan Pt, Pd ve PtRu siyahı katalizörlerin yakıt kaynağı olarak formik asit ve metanol kullanıldığında farklı çalışma

şartları altında pil performans sonuçları alınmıştır. Doğrudan formik asit yakıt pillerinde, 60 °C hücre sıcaklığında ve yakıt kaynağı olarak 0,5 ml/dk akış hızıyla anot tarafına beslenen 5 M formik asit kullanıldığında Pt siyahı katalizöründen 172,34 mA/cm² değerinde maksimum akım yoğunluğu elde edilmiştir. Düşük çalışma sıcaklıklarında formik asit yakıt pilleri için paladyumun platinden daha etkili bir katalizör olduğu ancak 90 dk çalışma süresi sonucunda Pd katalizörünün aktivitesinin neredeyse tamamen kaybolduğu görülmüştür. Bu durum DFAFC’lerde Pd metalinin tek başına kullanılmayıp Pt ile bir arada kullanılması gerektiğinin göstergesidir. Doğrudan metanol yakıt pili (DMFC) uygulamalarında Pt siyahından elde edilen maksimum 12 mA/cm² değeri PtRu siyahından elde edilen maksimum 65 mA/cm² akım yoğunluğu değerinden çok düşüktür. DMFC’ler için Pt metalinin tek başına kullanılmayıp OH adsorpsiyonu aktive etmek için gereken Ru metaliyle birlikte kullanılması gerektiğinin kanıtıdır. Her iki durum bimetallik katalizörlerden alınan CV ölçümleri ile uyushmaktadır.

Bu tez çalışmasında, metanol ve formik asitin farklı oksidasyon mekanizmaları gösterilerek, sentezlenen katalizörlerin bu sıvı yakıtların oksidasyonu üzerine katalitik aktivetelerine ayrı ayrı bakılmıştır. Sentezlenen farklı destek malzemeler kullanılarak hazırlanan katalizörler arasında Pt/BGA’nın metanol oksidasyonuna ve Pt/BGA-C’nin formik asit oksidasyonuna karşı aktivitesi yüksek katalizörler olduğu belirlenmiştir. Bimetallik katalizörler arasında PtPd/C ve PtRu/C katalizörlerinin sırasıyla formik asit ve metanolün oksidasyonu için ideal katalizörler olduğu ortaya koyulmuştur. Sıvı beslemeli yakıt pili uygulamaları için DFAFC’lerde Pd metalinin tek başına kullanılmayıp Pt ile bir arada kullanılması gerektiği ve DMFC’ler için Pt metalinin tek başına kullanılmayıp Ru metaliyle birlikte kullanılması gerektiği belirlenmiştir. Bu durumda, DFAFC için sentezlenen BGA-C hibrit destek malzemesi ve PtPd bimetalliklerinin, DMFC için BGA destek malzemesi ve PtRu bimetalliklerinin anot elektrotlarda kullanılması sıvı beslemeli yakıt pili uygulamaları için gelecek vadeden etkili katalizörler olacağı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Akhtar, K., Khan, S.A., Khan, S.B. and Asiri, A.M., 2018. Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. Handbook of materials characterization. pp: 113-145.
- Al-Akraa, I.M., Mohammad, A.M., El-Deab, M.S. and El-Anadouli, B.E., 2015. Advances in direct formic acid fuel cells: Fabrication of efficient Ir/Pd nanocatalysts for formic acid electro-oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(4), 3282-3290.
- Aldous, L. and Compton, R.G., 2011. Towards mixed fuels: The electrochemistry of hydrazine in the presence of methanol and formic acid. *Chemphyschem*, 12(7), 1280-1287.
- Alegre, C., Baquedano, E., Galvez, M.E., Moliner, R. and Lazaro, M.J., 2015. Tailoring carbon xerogels' properties to enhance catalytic activity of Pt catalysts towards methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(42), 14736-14745.
- Alexander, A.M. and Hargreaves, J.S.J., 2010. Alternative catalytic materials: Carbides, nitrides, phosphides and amorphous boron alloys. *Chemical Society Reviews*, 39(11), 4388-4401.
- Alshammari, A., Kalevaru, V.N. and Martin, A., 2016. Bimetallic catalysts containing gold and palladium for environmentally important reactions. *Catalysts*, 6(7).
- An, L., Zhao, T.S., Shen, S.Y., Wu, Q.X. and Chen, R., 2010. Performance of a direct ethylene glycol fuel cell with an anion-exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(9), 4329-4335.
- Anonymous, 2019. U.S. energy information administration, monthly energy review, <https://www.eia.gov/energyexplained/renewable-sources/> (23.09.2019).
- Antolini, E., 2009. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 88(1-2), 1-24.
- Antolini, E., 2009. Palladium in fuel cell catalysis. *Energy & Environmental Science*, 2(9).
- Antolini, E., 2012. Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B-Environmental*, 123, 52-68.
- Arenz, M., Stamenkovic, V., Schmidt, T.J., Wandelt, K., Ross, P.N. and Markovic, N.M., 2003. The electro-oxidation of formic acid on Pt-Pd single crystal bimetallic surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(19), 4242-4251.
- Aric, A.S., Baglio, V. and Antonucci, V., 2009. Direct methanol fuel cells: History, status and perspectives. *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells*. pp: 1-78.
- Arico, A.S., Srinivasan, S. and Antonucci, V., 2001. Dmfcs: From fundamental aspects to technology development. *Fuel Cells*, 1(2), 133-161.
- Ata, N.K., 2018. Assessing the future of renewable energy consumption for united kingdom, turkey and nigeria. *Foresight and Sti Governance*, 12(4), 62-77.
- Azevedo, D.C., Lizcano-Valbuena, W.H. and Gonzalez, E.R., 2004. An impedance study of the rate determining step for methanol oxidation on platinum and platinum-ruthenium supported on high surface area carbon. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7(3), 191-196.

- Bagotsky, V.S., 2009. Fuel cells : Problems and solutions. John Wiley & Sons, 440 p, Hoboken, N.J.
- Bahrami, H. and Faghri, A., 2013. Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation. *Journal of Power Sources*, 230, 303-320.
- Barbir, F., 2013. Chapter one - introduction. *Pem fuel cells (second edition)*, F. Barbir. Academic Press, 866 p, Boston, USA.
- Barim, S.B., Bayrakceken, A., Bozbag, S.E., Zhang, L.C., Kizilel, R., Aindow, M. and Erkey, C., 2017. Control of average particle size of carbon aerogel supported platinum nanoparticles by supercritical deposition. *Microporous and Mesoporous Materials*, 245, 94-103.
- Betz, M., Garcia-Gonzalez, C.A., Subrahmanyam, R.P., Smirnova, I. and Kulozik, U., 2012. Preparation of novel whey protein-based aerogels as drug carriers for life science applications. *Journal of Supercritical Fluids*, 72, 111-119.
- Bin Yousaf, A., Imran, M., Zeb, A., Xie, X., Liang, K., Zhou, X., Yuan, C.Z. and Xu, A.W., 2016. Synergistic effect of graphene and multi-walled carbon nanotubes composite supported Pd nanocubes on enhancing catalytic activity for electro-oxidation of formic acid. *Catalysis Science & Technology*, 6(13), 4794-4801.
- Blair, S.L. and Law, W.L., 2009. Electrocatalysis in other direct liquid fuel cells. *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells*. pp: 527-566.
- Bocuk, H. and Ture, C., 2014. Phytoremediation possibilities of boron-contaminated environments by wild plants growing on boron reserve areas in Turkey. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 45(13), 1784-1798.
- Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- Bong, S., Kim, Y.R., Kim, I., Woo, S., Uhm, S., Lee, J. and Kim, H., 2010. Graphene supported electrocatalysts for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*, 12(1), 129-131.
- Bong, S., Uhm, S., Kim, Y.R., Lee, J. and Kim, H., 2010. Graphene supported Pd electrocatalysts for formic acid oxidation. *Electrocatalysis*, 1(2-3), 139-143.
- Brouwer, J., 2010. On the role of fuel cells and hydrogen in a more sustainable and renewable energy future. *Current Applied Physics*, 10, S9-S17.
- Bundaleska, N., Henriques, J., Abrashev, M., do Rego, A.M.B., Ferraria, A.M., Almeida, A., Dias, F.M., Valcheva, E., Arnaudov, B., Upadhyay, K.K., Montemor, M.F. and Tatarova, E., 2018. Large-scale synthesis of free-standing N-doped graphene using microwave plasma. *Scientific Reports*, 8.
- Caglar, A., Sahan, T., Cogenli, M.S., Yurtcan, A.B., Aktas, N. and Kivrak, H., 2018. A novel central composite design based response surface methodology optimization study for the synthesis of Pd/CNT direct formic acid fuel cell anode catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(24), 11002-11011.
- Cai, W.W., Yan, L., Li, C.Y., Liang, L., Xing, W. and Liu, C.P., 2012. Development of a 30 w class direct formic acid fuel cell stack with high stability and durability. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4), 3425-3432.
- Calvillo, L., Celorrio, V., Moliner, R., Garcia, A.B., Camean, I. and Lazaro, M.J., 2013. Comparative study of Pt catalysts supported on different high conductive carbon materials for methanol and ethanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 102, 19-27.

- Campbell, C.T., 1990. Bimetallic surface-chemistry. *Annual Review of Physical Chemistry*, 41, 775-837.
- Canty, R., Gonzalez, E., MacDonald, C., Osswald, S., Zea, H. and Luhrs, C.C., 2015. Reduction expansion synthesis as strategy to control nitrogen doping level and surface area in graphene. *Materials*, 8(10), 7048-7058.
- Capodaglio, A.G., Molognoni, D., Dallago, E., Liberale, A., Cella, R., Longoni, P. and Pantaleoni, L., 2013. Microbial fuel cells for direct electrical energy recovery from urban wastewaters. *Scientific World Journal*.
- Carmo, M., Dos Santos, A.R., Poco, J.G.R. and Linardi, M., 2007. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *Journal of Power Sources*, 173(2), 860-866.
- Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S. and Geim, A.K., 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 109-162.
- Celik, C., San, F.G.B. and Sarac, H.I., 2010. Improving the direct borohydride fuel cell performance with thiourea as the additive in the sodium borohydride solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(16), 8678-8682.
- Chandravathanam, S., Kavitha, B., Viswanathan, B. and Thangam, Y.Y., 2012. Study of sulphonic acid functionalization of Vulcan XC-72 carbon black support of Pt/Vulcan XC-72 catalyst for methanol electrooxidation. *Indian Journal of Chemistry Section a-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry*, 51(5), 704-707.
- Chang, J.Y., Kuan, Y.D. and Lee, S.M., 2014. Experimental investigation of a direct methanol fuel cell with hilbert fractal current collectors. *Journal of Chemistry*, 1-7.
- Chauhan, S.M.S. and Mishra, S., 2011. Use of graphite oxide and graphene oxide as catalysts in the synthesis of dipyrromethane and calixpyrrole. *Molecules*, 16(9), 7256-7266.
- Chen, K.F., Song, S.Y., Liu, F. and Xue, D.F., 2015. Structural design of graphene for use in electrochemical energy storage devices. *Chemical Society Reviews*, 44(17), 6230-6257.
- Chen, T.T., Ge, C.W., Zhang, Y.H., Zhao, Q., Hao, F.R. and Bao, N., 2015. Bimetallic platinum-bismuth nanoparticles prepared with silsesquioxane for enhanced electrooxidation of formic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(13), 4548-4557.
- Chen, W. and Chen, S.W., 2011. Iridium-Platinum alloy nanoparticles: Composition-dependent electrocatalytic activity for formic acid oxidation. *Journal of Materials Chemistry*, 21(25), 9169-9178.
- Chen, W., Kim, J., Sun, S.H. and Chen, S.W., 2006. Electro-oxidation of formic acid catalyzed by fept nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(23), 2779-2786.
- Chen, W., Xu, L.P. and Chen, S.W., 2009. Enhanced electrocatalytic oxidation of formic acid by platinum deposition on ruthenium nanoparticle surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 631(1-2), 36-42.
- Chen, Y.X., Heinen, M., Jusys, Z. and Behm, R.J., 2006. Bridge-bonded formate: Active intermediate or spectator species in formic acid oxidation on a Pt film electrode. *Langmuir*, 22(25), 10399-10408.

- Chen, Y.X., Heinen, M., Jusys, Z. and Behm, R.J., 2006. Kinetics and mechanism of the electrooxidation of formic acid - spectroelectrochemical studies in a flow cell. *Angewandte Chemie-International Edition*, 45(6), 981-985.
- Cheng, K. and Sun, S.H., 2010. Recent advances in syntheses and therapeutic applications of multifunctional porous hollow nanoparticles. *Nano Today*, 5(3), 183-196.
- Cheng, W.J., Liu, X.T., Li, N., Han, J.T., Li, S.M. and Yu, S.S., 2018. Boron-doped graphene as a metal-free catalyst for gas-phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. *Rsc Advances*, 8(20), 11222-11229.
- Cherevko, S., Kulyk, N. and Mayrhofer, K.J.J., 2016. Durability of platinum-based fuel cell electrocatalysts: Dissolution of bulk and nanoscale platinum. *Nano Energy*, 29, 275-298.
- Choi, J.H., Jeong, K.J., Dong, Y., Han, J., Lim, T.H., Lee, J.S. and Sung, Y.E., 2006. Electro-oxidation of methanol and formic acid on PtRu and PtAu for direct liquid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 163(1), 71-75.
- Chowdhury, D.R., Singh, C. and Paul, A., 2014. Role of graphite precursor and sodium nitrate in graphite oxide synthesis. *Rsc Advances*, 4(29), 15138-15145.
- Chu, H.S., Yeh, C. and Chen, F., 2003. Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 123(1), 1-9.
- Chu, Y.Y., Wang, Z.B., Gu, D.M. and Yin, G.P., 2010. Performance of Pt/C catalysts prepared by microwave-assisted polyol process for methanol electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 195(7), 1799-1804.
- Chung, D.Y., Lee, K.J. and Sung, Y.E., 2016. Methanol electro-oxidation on the pt surface: Revisiting the cyclic voltammetry interpretation. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(17), 9028-9035.
- Cogenli, M.S. and Bayrakceken Yurtcan, A., 2018. Graphene aerogel supported platinum nanoparticles for formic acid electro-oxidation. *Materials Research Express*, 5(7).
- Cogenli, M.S. and Yurtcan, A.B., 2018. Catalytic activity, stability and impedance behavior of PtRu/C, PtPd/C and PtSn/C bimetallic catalysts toward methanol and formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(23), 10698-10709.
- Cogenli, M.S. and Yurtcan, A.B., 2019. Carbon-based nanomaterials for alcohol oxidation. *Nanomaterials for Alcohol Fuel Cells*, 49, 1-78.
- Conway, B.E. and Pell, W.G., 2003. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 7(9), 637-644.
- Corti, H.R. and Gonzalez, E.R., 2014. Introduction to direct alcohol fuel cells. *Direct alcohol fuel cells*. Springer, Dordrecht, 1-32.
- Croy, J.R., Mostafa, S., Hickman, L., Heinrich, H. and Roldan Cuenya, B., 2008. Bimetallic Pt-metal catalysts for the decomposition of methanol: Effect of secondary metal on the oxidation state, activity, and selectivity of Pt. *Applied Catalysis a-General*, 350(2), 207-216.
- Cui, H.J., Yu, H.M., Zheng, J.F., Wang, Z.J., Zhu, Y.Y., Jia, S.P., Jia, J. and Zhu, Z.P., 2016. N-doped graphene frameworks with superhigh surface area: Excellent electrocatalytic performance for oxygen reduction. *Nanoscale*, 8(5), 2795-2803.

- Çögenli, M.S. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2020. Heteroatom doped 3D graphene aerogel supported catalysts for formic acid and methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(1), 650-666.
- Das, E., Gursel, S.A., Sanli, L.I. and Yurtcan, A.B., 2017. Thermodynamically controlled Pt deposition over graphene nanoplatelets: Effect of Pt loading on pem fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(30), 19246-19256.
- Dechialvo, M.R.G., Luque, G.C. and Chialvo, A.C., 2018. Formic acid electrooxidation on platinum, resolution of the kinetic mechanism in steady state and evaluation of the kinetic constants. *Chemistryselect*, 3(34), 9768-9772.
- Deelima, R.B., Paganin, V., Iwasita, T. and Vielstich, W., 2003. On the electrocatalysis of ethylene glycol oxidation. *Electrochimica Acta*, 49(1), 85-91.
- Deerattrakul, V., Puengampholsrisook, P., Limphirat, W. and Kongkachuichay, P., 2018. Characterization of supported Cu-Zn/graphene aerogel catalyst for direct CO₂ hydrogenation to methanol: Effect of hydrothermal temperature on graphene aerogel synthesis. *Catalysis Today*, 314, 154-163.
- Dong, L.F., Gari, R.R.S., Li, Z., Craig, M.M. and Hou, S.F., 2010. Graphene-supported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *Carbon*, 48(3), 781-787.
- Ehteshami, S.M.M. and Chan, S.H., 2014. The role of hydrogen and fuel cells to store renewable energy in the future energy network - potentials and challenges. *Energy Policy*, 73, 103-109.
- El-Deab, M.S., 2010. Electrocatalysis by nanoparticles: Oxidation of formic acid at manganese oxide nanorods-modified Pt planar and nanohole-arrays. *Journal of Advanced Research*, 1(1), 87-93.
- El-Nagar, G.A., Hassan, M.A., Lauermann, I. and Roth, C., 2017. Efficient direct formic acid fuel cells (dfafcs) anode derived from seafood waste: Migration mechanism. *Scientific Reports*, 7.
- Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T. and Dempsey, J.L., 2017. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206.
- Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T. and Dempsey, J.L., 2018. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206.
- Enterria, M. and Figueiredo, J.L., 2016. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry. *Carbon*, 108, 79-102.
- Eppinger, J. and Huang, K.W., 2017. Formic acid as a hydrogen energy carrier. *ACS Energy Letters*, 2(1), 188-195.
- Fan, J.J., Fan, Y.J., Wang, R.X., Xiang, S., Tang, H.G. and Sun, S.G., 2017. A novel strategy for the synthesis of sulfur-doped carbon nanotubes as a highly efficient Pt catalyst support toward the methanol oxidation reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(36), 19467-19475.
- Fan, W., Snyder, M.A., Kumar, S., Lee, P.S., Yoo, W.C., McCormick, A.V., Penn, R.L., Stein, A. and Tsapatsis, M., 2008. Hierarchical nanofabrication of microporous crystals with ordered mesoporosity. *Nature Materials*, 7(12), 984-991.

- Fan, X.L., Wang, T., Guo, Y.X., Gong, H., Xue, H.R., Guo, H., Gao, B. and He, J.P., 2017. Synthesis of ordered mesoporous TiO₂-Carbon-CNTs nanocomposite and its efficient photoelectrocatalytic methanol oxidation performance. *Microporous and Mesoporous Materials*, 240, 1-8.
- Fayette, M., Nutariya, J., Vasiljevic, N. and Dimitrov, N., 2013. A study of Pt dissolution during formic acid oxidation. *Acs Catalysis*, 3(8), 1709-1718.
- Feng, J.M. and Dai, Y.J., 2013. Water-assisted growth of graphene on carbon nanotubes by the chemical vapor deposition method. *Nanoscale*, 5(10), 4422-4426.
- Feng, L.G., Si, F.Z., Yao, S.K., Cai, W.W., Xing, W. and Liu, C.P., 2011. Effect of deposition sequences on electrocatalytic properties of PtPd/c catalysts for formic acid electrooxidation. *Catalysis Communications*, 12(8), 772-775.
- Ferrari, A.C., 2007. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 47-57.
- Ferrari, A.C. and Basko, D.M., 2013. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235-246.
- Ferrari, A.C. and Robertson, J., 2000. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095-14107.
- Ferrin, P., Nilekar, A.U., Greeley, J., Mavrikakis, M. and Rossmeisl, J., 2008. Reactivity descriptors for direct methanol fuel cell anode catalysts. *Surface Science*, 602(21), 3424-3431.
- Ganesan, K., Dennstedt, A., Barowski, A. and Ratke, L., 2016. Design of aerogels, cryogels and xerogels of cellulose with hierarchical porous structures. *Materials & Design*, 92, 345-355.
- Gao, H.L., He, L.L., Zhang, Y., Zhang, S.L. and Wang, L.Z., 2017. Facile synthesis of Pt nanoparticles supported on graphene/vulcan xc-72 carbon and their application for methanol oxidation. *Ionics*, 23(2), 435-442.
- Gao, H.L., Li, X.L., He, W., Guo, R.T. and Chai, B., 2015. One-step synthesis of reduced graphene oxide supported Pt nanoparticles and its electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 31(11), 2117-2123.
- Garcia-Gonzalez, C.A. and Smirnova, I., 2013. Use of supercritical fluid technology for the production of tailor-made aerogel particles for delivery systems. *Journal of Supercritical Fluids*, 79, 152-158.
- Ghosh, S. and Raj, C.R., 2015. Pt-Pd nanoelectrocatalyst of ultralow Pt content for the oxidation of formic acid: Towards tuning the reaction pathway. *Journal of Chemical Sciences*, 127(5), 949-957.
- Godinez-Salomon, F., Arce-Estrada, E. and Hallen-Lopez, M., 2012. Electrochemical study of the Pt nanoparticles size effect in the formic acid oxidation. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(3), 2566-2576.
- Godoi, D.R.M., Villullas, H.M., Zhu, F.C., Jiang, Y.X., Sun, S.G., Guo, J.S., Sun, L.L. and Chen, R.R., 2016. A comparative investigation of metal-support interactions on the catalytic activity of Pt nanoparticles for ethanol oxidation in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, 311, 81-90.
- Gorgolis, G. and Galiotis, C., 2017. Graphene aerogels: A review. *2D Materials*, 4(3).

- Grolleau, C., Coutanceau, C., Pierre, F. and Leger, J.M., 2008. Effect of potential cycling on structure and activity of Pt nanoparticles dispersed on different carbon supports. *Electrochimica Acta*, 53(24), 7157-7165.
- Gunji, T. and Matsumoto, F., 2019. Electrocatalytic activities towards the electrochemical oxidation of formic acid and oxygen reduction reactions over bimetallic, trimetallic and core-shell-structured Pd-based materials. *Inorganics*, 7(3).
- Guo, Y.L., Zheng, D.Q., Liu, H.Y., Friedrich, A. and Garche, J., 2006. Investigations of bifunctional mechanism in methanol oxidation on carbon-supported Pt and Pt-Ru catalysts. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 9(1), 33-39.
- Hamnett, A., 1997. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today*, 38(4), 445-457.
- Hasheminejad, E., Ojani, R. and Raoof, J.B., 2017. A rapid synthesis of high surface area PdRu nanosponges: Composition-dependent electrocatalytic activity for formic acid oxidation. *Journal of Energy Chemistry*, 26(4), 703-711.
- Hermann, A., Chaudhuri, T. and Spagnol, P., 2005. Bipolar plates for pem fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(12), 1297-1302.
- Hofstead-Duffy, A.M., Chen, D.J., Sun, S.G. and Tong, Y.Y.J., 2012. Origin of the current peak of negative scan in the cyclic voltammetry of methanol electro-oxidation on Pt-based electrocatalysts: A revisit to the current ratio criterion. *Journal of Materials Chemistry*, 22(11), 5205-5208.
- Holm, T., Dahlstrom, P.K., Sunde, S., Seland, F. and Harrington, D.A., 2019. Dynamic electrochemical impedance study of methanol oxidation at Pt at elevated temperatures. *Electrochimica Acta*, 295, 139-147.
- Hong, P., Liao, S.J., Zeng, J.H., Zhong, Y.L. and Liang, Z.X., 2011. A miniature passive direct formic acid fuel cell based twin-cell stack with highly stable and reproducible long-term discharge performance. *Journal of Power Sources*, 196(3), 1107-1111.
- Hoogers, G., 2002. Fuel cell technology handbook. CRC Press, 360 p, Florida, USA.
- Hsieh, C.T., Gu, J.L., Tzou, D.Y., Chu, Y.C. and Chen, Y.C., 2013. Microwave deposition of Pt catalysts on carbon nanotubes with different oxidation levels for formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10345-10353.
- Hsing, I.M., Wang, X. and Leng, Y.J., 2002. Electrochemical impedance studies of methanol electro-oxidation on Pt/C thin film electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(5), A615-A621.
- Hsu, C.H. and Kuo, P.L., 2012. The use of carbon nanotubes coated with a porous nitrogen-doped carbon layer with embedded Pt for the methanol oxidation reaction. *Journal of Power Sources*, 198, 83-89.
- Hu, C.Y. and Wang, X., 2015. Highly dispersed palladium nanoparticles on commercial carbon black with significantly high electro-catalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(36), 12382-12391.
- Hu, S.Z., Munoz, F., Noborikawa, J., Haan, J., Scudiero, L. and Ha, S., 2016. Carbon supported Pd-based bimetallic and trimetallic catalyst for formic acid electrochemical oxidation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 180, 758-765.

- Huang, H.J. and Wang, X., 2014. Recent progress on carbon- based support materials for electrocatalysts of direct methanol fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(18), 6266-6291.
- Huang, H.J., Ye, G.L., Yang, S.B., Fei, H.L., Tiwary, C.S., Gong, Y.J., Vajtai, R., Tour, J.M., Wang, X. and Ajayan, P.M., 2015. Nanosized Pt anchored onto 3D nitrogen-doped graphene nanoribbons towards efficient methanol electrooxidation. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(39), 19696-19701.
- Huang, X.Q., Tang, S.H., Liu, B.J., Ren, B. and Zheng, N.F., 2011. Enhancing the photothermal stability of plasmonic metal nanoplates by a core-shell architecture. *Advanced Materials*, 23(30), 3420-3428.
- Jeong, K.J., Miesse, C.A., Choi, J.H., Lee, J., Han, J., Yoon, S.P., Nam, S.W., Lim, T.H. and Lee, T.G., 2007. Fuel crossover in direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 168(1), 119-125.
- Jha, N., Reddy, A.L.M., Shaijumon, M.M., Rajalakshmi, N. and Ramaprabhu, S., 2008. Pt-Ru/multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(1), 427-433.
- Jiang, A.N., Zhang, B.H., Xue, Y.G., Cheng, Y., Li, Z.H. and Hao, J.C., 2017. Pt electrocatalyst supported on metal ion-templated hierarchical porous nitrogen-doped carbon from chitosan for methanol electrooxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 248, 99-107.
- Jiang, H.L., Akita, T., Ishida, T., Haruta, M. and Xu, Q., 2011. Synergistic catalysis of Au@Ag core-shell nanoparticles stabilized on metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society*, 133(5), 1304-1306.
- Jin, C.C., Song, Y.S. and Chen, Z.D., 2009. A comparative study of the electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on PtAu nanocomposite catalysts in alkaline, neutral and acidic media. *Electrochimica Acta*, 54(16), 4136-4140.
- Jin, Y.X., Zhao, J., Li, F., Jia, W.P., Liang, D.X., Chen, H., Li, R.R., Hu, J.J., Ni, J.M., Wu, T.Q. and Zhong, D.P., 2016. Nitrogen-doped graphene supported palladium-nickel nanoparticles with enhanced catalytic performance for formic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, 220, 83-90.
- Joo, J.B., Kim, P., Kim, W. and Yi, J., 2008. Preparation and application of mesocellular carbon foams to catalyst support in methanol electro-oxidation. *Catalysis Today*, 131(1-4), 219-225.
- Kamarudin, M.Z.F., Kamarudin, S.K., Masdar, M.S. and Daud, W.R.W., 2013. Review: Direct ethanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9438-9453.
- Kang, S., Lee, S.J. and Chang, H., 2007. Mass balance in a direct methanol fuel cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 154(11), B1179-B1185.
- Kang, Y. and Murray, C.B., 2014. Formic acid oxidation. *Encyclopedia of applied electrochemistry*, G. Kreysa, K.-i. Ota and R. F. Savinell. Springer New York, New York, NY, 895-901.
- Kauranen, P.S., Skou, E. and Munk, J., 1996. Kinetics of methanol oxidation on carbon-supported Pt and PtRu catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 404(1), 1-13.
- Khotseng, L., 2018. Oxygen reduction reaction. *Electrocatalysts for fuel cells and hydrogen evolution - theory to design*.

- Kim, S.I., Yamamoto, T., Endo, A., Ohmori, T. and Nakaiwa, M., 2006. Preparation of platinum nanoparticles supported on resorcinol-formaldehyde carbon cryogel microspheres. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12(5), 769-776.
- Korkmaz, S., Kara-Gulbay, R. and Turan, M., 2008. Fossil fuel potential of turkey: A statistical evaluation of reserves, production, and consumption. *Energy Sources Part B-Economics Planning and Policy*, 3(3), 296-304.
- Kumar, M. and Ando, Y., 2010. Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: A review on growth mechanism and mass production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10(6), 3739-3758.
- Kumar, M.K., Jha, N.S., Mohan, S. and Jha, S.K., 2014. Reduced graphene oxide-supported nickel oxide catalyst with improved CO tolerance for formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(24), 12572-12577.
- Lai, S.Q., Fu, C.L., Chen, Y.X., Yu, X., Lai, X.D., Ye, C. and Hu, J.Q., 2015. Pt-content-controlled synthesis of Pd nanohollows/Pt nanorods core/shell composites with enhanced electrocatalytic activities for the methanol oxidation reaction. *Journal of Power Sources*, 274, 604-610.
- Lan, R. and Tao, S., 2014. Ammonia as a suitable fuel for fuel cells. *Frontiers in Energy Research*, 2.
- Larminie, J. and Dicks, A., 2003. *Fuel cell systems explained*. Wiley, 433 p, England.
- Larsen, R., Zakzeski, J. and Masel, R.I., 2005. Unexpected activity of palladium on vanadia catalysts for formic acid electro-oxidation. *Electrochemical and Solid State Letters*, 8(6), A291-A293.
- Lavacchi, A., Miller, H. and Vizza, F., 2013. Carbon-based nanomaterials. *Nanotechnology in electrocatalysis for energy*, A. Lavacchi, H. Miller and F. Vizza. Springer New York, New York, NY: pp: 115-144.
- Lee, H.K., Park, J.H., Kim, D.Y. and Lee, T.H., 2004. A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the pemfc. *Journal of Power Sources*, 131(1-2), 200-206.
- Lee, J.Y., Kwak, D.H., Lee, Y.W., Lee, S. and Park, K.W., 2015. Synthesis of cubic PtPd alloy nanoparticles as anode electrocatalysts for methanol and formic acid oxidation reactions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(14), 8642-8648.
- Lee, Y.H., Chang, K.H. and Hu, C.C., 2013. Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes. *Journal of Power Sources*, 227, 300-308.
- Lemmon, J.P., 2015. Reimagine fuel cells. *Nature*, 525(7570), 447-449.
- Li, D., Muller, M.B., Gilje, S., Kaner, R.B. and Wallace, G.G., 2008. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3(2), 101-105.
- Li, M.M., Jiang, Q.G., Yan, M.M., Wei, Y.J., Zong, J.B., Zhang, J.F., Wu, Y.P. and Huang, H.J., 2018. Three-dimensional boron and nitrogen-codoped graphene aerogel-supported Pt nanoparticles as highly active electrocatalysts for methanol oxidation reaction. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5), 6644-6653.
- Li, Y.J. and Huang, Y., 2012. Low-temperature, seed-mediated synthesis of monodispersed hyperbranched PtRu nanoparticles and their electrocatalytic

- activity in methanol oxidation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(25), 12461-12464.
- Liang, Y., Li, J., Xu, Q.C., Hu, R.Z., Lin, J.D. and Liao, D.W., 2008. Characterization of composite carbon supported PtRu catalyst and its catalytic performance for methanol oxidation. *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1-2), 296-304.
- Lin, H.L., Chu, L., Wang, X.J., Yao, Z.Q., Liu, F., Ai, Y.N., Zhuang, X.D. and Han, S., 2016. Boron, nitrogen, and phosphorous ternary doped graphene aerogel with hierarchically porous structures as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *New Journal of Chemistry*, 40(7), 6022-6029.
- Litster, S. and McLean, G., 2004. Pem fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130(1-2), 61-76.
- Liu, B., Li, H.Y., Die, L., Zhang, X.H., Fan, Z. and Chen, J.H., 2009. Carbon nanotubes supported PtPd hollow nanospheres for formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*, 186(1), 62-66.
- Liu, D., Li, L.B. and You, T.Y., 2017. Superior catalytic performances of platinum nanoparticles loaded nitrogen-doped graphene toward methanol oxidation and hydrogen evolution reaction. *Journal of Colloid and Interface Science*, 487, 330-335.
- Liu, F. and Xue, D.F., 2013. An electrochemical route to quantitative oxidation of graphene frameworks with controllable C/O ratios and added pseudocapacitances. *Chemistry-a European Journal*, 19(32), 10716-10722.
- Liu, H. and Zhang, J., 2009. *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells*. Wiley- VCH, 582 p, England.
- Liu, H.X., Tian, N., Brandon, M.P., Pei, J., Huangfu, Z.C., Zhan, C., Zhou, Z.Y., Hardacre, C., Lin, W.F. and Sun, S.G., 2012. Enhancing the activity and tuning the mechanism of formic acid oxidation at tetrahexahedral Pt nanocrystals by Au decoration. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(47), 16415-16423.
- Liu, X.W., Wang, D.S. and Li, Y.D., 2012. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today*, 7(5), 448-466.
- Liu, Y., Wei, M., Qu, J.Y. and Mao, L.Q., 2014. Carbon aerogels supported Pt nanoparticles as electrocatalysts for methanol oxidation in alkaline media. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 61(3), 404-408.
- Liu, Z.L., Guo, B., Hong, L. and Lim, T.H., 2006. Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, 8(1), 83-90.
- Liu, Z.L., Ling, X.Y., Su, X.D. and Lee, J.Y., 2004. Carbon-supported Pt and PtRu nanoparticles as catalysts for a direct methanol fuel cell. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(24), 8234-8240.
- Liu, Z.L., Zhang, X.H. and Tay, S.W., 2012. Nanostructured PdRu/C catalysts for formic acid oxidation. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(2), 545-550.
- Liu, Z.W., Shi, Q.Q., Peng, F., Wang, H.J., Zhang, R.F. and Yu, H., 2012. Pt supported on phosphorus-doped carbon nanotube as an anode catalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 16(1), 73-76.
- Lu, G.Q. and Wang, C.Y., 2004. Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 134(1), 33-40.

- Lu, J.M., Zhou, Y.K., Tian, X.H., Xu, X., Zhu, H.X., Zhang, S.W. and Yuan, T., 2014. Synthesis of boron and nitrogen doped graphene supporting platinum nanoparticles as catalysts for methanol electrooxidation. *Applied Surface Science*, 317, 284-293.
- Lu, Y.Z. and Chen, W., 2011. One-pot synthesis of heterostructured Pt-Ru nanocrystals for catalytic formic acid oxidation. *Chemical Communications*, 47(9), 2541-2543.
- Luo, Q.Q., Beller, M. and Jiao, H.J., 2013. Formic acid dehydrogenation on surfaces a review of computational aspect. *Journal of Theoretical & Computational Chemistry*, 12(7).
- Luque, G.C., de Chialvo, M.R.G. and Chialvo, A.C., 2017. Kinetic study of the formic acid oxidation on steady state using a flow cell. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(12), 748-754.
- Ma, B., Bai, J.C. and Dong, L.F., 2013. Electrochemical impedance analysis of methanol oxidation on carbon nanotube-supported Pt and Pt-Ru nanoparticles. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 17(11), 2783-2788.
- Machado, B.F. and Serp, P., 2012. Graphene-based materials for catalysis. *Catalysis Science & Technology*, 2(1), 54-75.
- Mahapatra, S.S. and Datta, J., 2011. Characterization of Pt-Pd/C electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline medium. *International Journal of Electrochemistry*, 2011, 1-16.
- Maiyalagan, T., Alaje, T.O. and Scott, K., 2012. Highly stable Pt-Ru nanoparticles supported on three-dimensional cubic ordered mesoporous carbon (Pt-Ru/CMK-8) as promising electrocatalysts for methanol oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(3), 2630-2638.
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z.Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. and Tour, J.M., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *Acs Nano*, 4(8), 4806-4814.
- Maumau, T.R., Modibedi, R.M. and Mathe, M.K., 2018. Electro-oxidation of alcohols using carbon supported gold, palladium catalysts in alkaline media. *Materials Today-Proceedings*, 5(4), 10542-10550.
- McEnaney, B., 1999. Structure and bonding in carbon materials. *Carbon materials for advanced technologies*, T. D. Burchell. Elsevier Science Ltd, Oxford, 380 p, 1-33.
- Medford, A.J., Vojvodic, A., Hummelshoj, J.S., Voss, J., Abild-Pedersen, F., Studt, F., Bligaard, T., Nilsson, A. and Norskov, J.K., 2015. From the sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis*, 328, 36-42.
- Meier, J.C., Galeano, C., Katsounaros, I., Witte, J., Bongard, H.J., Topalov, A.A., Baldizzone, C., Mezzavilla, S., Schuth, F. and Mayrhofer, K.J.J., 2014. Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 44-67.
- Mekhilef, S., Saidur, R. and Safari, A., 2012. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 981-989.
- Morales-Acosta, D., Rodriguez-Varela, F.J. and Benavides, R., 2016. Template-free synthesis of ordered mesoporous carbon: Application as support of highly active Pt nanoparticles for the oxidation of organic fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(5), 3387-3398.

- Morgan, R.D., Salehi-khojin, A. and Masel, R.I., 2011. Superior formic acid oxidation using carbon nanotube-supported palladium catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(39), 19413-19418.
- Nagao, R., Cantane, D.A., Lima, F.H.B. and Varela, H., 2012. The dual pathway in action: Decoupling parallel routes for CO₂ production during the oscillatory electro-oxidation of methanol. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(23), 8294-8298.
- Nan, L.R. and Yue, W.B., 2018. Exceptional electrocatalytic activity and selectivity of platinum@nitrogen-doped mesoporous carbon nanospheres for alcohol oxidation. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 10(31), 26213-26221.
- Nawaz, M., Miran, W., Jang, J. and Lee, D.S., 2017. One-step hydrothermal synthesis of porous 3D reduced graphene Oxide/TiO₂ aerogel for carbamazepine photodegradation in aqueous solution. *Applied Catalysis B-Environmental*, 203, 85-95.
- Neto, A.O., Verjullo-Silva, R.W.R., Linardi, M. and Spinace, E.V., 2009. Preparation of PtRu/C electrocatalysts using citric acid as reducing agent and OH⁻ ions as stabilizing agent for direct alcohol fuel cell (dafc). *International Journal of Electrochemical Science*, 4(7), 954-961.
- Neurock, M., Janik, M. and Wieckowski, A., 2008. A first principles comparison of the mechanism and site requirements for the electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid over pt. *Faraday Discussions*, 140, 363-378.
- Nguyen, A.T.N. and Shim, J.H., 2018. Facile one-step synthesis of Ir-Pd bimetallic alloy networks as efficient bifunctional catalysts for oxygen reduction and oxygen evolution reactions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 827, 120-127.
- Nguyen, S.T., Nguyen, H.T., Rinaldi, A., Nguyen, N.P.V., Fan, Z. and Duong, H.M., 2012. Morphology control and thermal stability of binderless-graphene aerogels from graphite for energy storage applications. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 414, 352-358.
- Ni, S., Li, Z.Y. and Yang, J.L., 2012. Oxygen molecule dissociation on carbon nanostructures with different types of nitrogen doping. *Nanoscale*, 4(4), 1184-1189.
- Nie, Y., Li, L. and Wei, Z.D., 2015. Recent advancements in Pt and Pt-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 44(8), 2168-2201.
- Norskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T. and Jonsson, H., 2004. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 17886-17892.
- Oliveira, A.E.F., Braga, G.B., Tarley, C.R.T. and Pereira, A.C., 2018. Thermally reduced graphene oxide: Synthesis, studies and characterization. *Journal of Materials Science*, 53(17), 12005-12015.
- Ong, M.Q., Rejal, Z., Masdar, M.S. and Kamarudin, S.K., 2016. Effect of reactant flow rate and operation modes on direct formic acid fuel cell (dfa-fc) performance. *Indian Journal of Science and Technology*, 9(21).
- Osawa, M., 2007. Electrocatalytic reactions on platinum electrodes studied by dynamic surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (seiras), Chapter 7, In-situ spectroscopic studies of adsorption at the electrode and electrocatalysis, Ed: S.-

- G. Sun, P. A. Christensen and A. Wieckowski. Elsevier Science B.V., Amsterdam, 209-246.
- Oztuna, F.E.S., Barim, S.B., Bozbag, S.E., Yu, H.B., Aindow, M., Unal, U. and Erkey, C., 2017. Graphene aerogel supported Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction by supercritical deposition. *Electrochimica Acta*, 250, 174-184.
- Ozturk, A. and Yurtcan, A.B., 2018. Synthesis of polypyrrole (ppy) based porous N-doped carbon nanotubes (N-CNTs) as catalyst support for pem fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40), 18559-18571.
- Pan, Y.H., Zhang, R.M. and Blair, S.L., 2009. Anode poisoning study in direct formic acid fuel cells. *Electrochemical and Solid State Letters*, 12(3), B23-B26.
- Panwar, N.L., Kaushik, S.C. and Kothari, S., 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 15(3), 1513-1524.
- Park, I.S., Kim, O.H., Kim, J.W., Choi, B., Cho, Y.H. and Sung, Y.E., 2015. Synthesis of Pt and bimetallic PtPd nanostructures on Au nanoparticles for use as methanol tolerant oxygen reduction reaction catalysts. *New Journal of Chemistry*, 39(8), 6034-6039.
- Park, S. and Ruoff, R.S., 2009. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4(4), 217-224.
- Pekala, R.W., 1989. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. *Journal of Materials Science*, 24(9), 3221-3227.
- Peng, L.F., Lai, X.M., Yi, P.Y., Mai, J.M. and Ni, J., 2011. Design, optimization, and fabrication of slotted-interdigitated thin metallic bipolar plates for pem fuel cells. *Journal of Fuel Cell Science and Technology*, 8(1).
- Peng, X.H., Pan, Q.M. and Rempel, G.L., 2008. Bimetallic dendrimer-encapsulated nanoparticles as catalysts: A review of the research advances. *Chemical Society Reviews*, 37(8), 1619-1628.
- Prabhuram, J., Zhao, T.S., Liang, Z.X. and Chen, R., 2007. A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a dmfc. *Electrochimica Acta*, 52(7), 2649-2656.
- Qi, J., Jiang, L.H., Jing, M.Y., Tang, Q.W. and Sun, G.Q., 2011. Preparation of Pt/C via a polyol process - investigation on carbon support adding sequence. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(17), 10490-10501.
- Qi, J., Xin, L., Zhang, Z.Y., Sun, K., He, H.Y., Wang, F., Chadderdon, D., Qiu, Y., Liang, C.H. and Li, W.Z., 2013. Surface dealloyed PtCo nanoparticles supported on carbon nanotube: Facile synthesis and promising application for anion exchange membrane direct crude glycerol fuel cell. *Green Chemistry*, 15(5), 1133-1137.
- Qi, Z., 2008. Electrochemical methods for catalyst activity evaluation. Pem fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications, J. Zhang. Springer London, London, 547-607.
- Qiao, X.C., Liao, S.J., You, C.H. and Chen, R., 2015. Phosphorus and nitrogen dual doped and simultaneously reduced graphene oxide with high surface area as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction. *Catalysts*, 5(2), 981-991.
- Qin, L.C., 2007. Determination of the chiral indices (n,m) of carbon nanotubes by electron diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(1), 31-48.

- Ramli, Z.A.C. and Kamarudin, S.K., 2018. Platinum-based catalysts on various carbon supports and conducting polymers for direct methanol fuel cell applications: A review. *Nanoscale Research Letters*, 13.
- Ray, C., Dutta, S., Sahoo, R., Roy, A., Negishi, Y. and Pal, T., 2016. Fabrication of nitrogen-doped mesoporous-carbon-coated palladium nanoparticles: An intriguing electrocatalyst for methanol and formic acid oxidation. *Chemistry-an Asian Journal*, 11(10), 1588-1596.
- Rejal, S.Z., Masdar, M.S. and Kamarudin, S.K., 2014. A parametric study of the direct formic acid fuel cell (dfa-fc) performance and fuel crossover. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(19), 10267-10274.
- Rice, C., Ha, R.I., Masel, R.I., Waszczuk, P., Wieckowski, A. and Barnard, T., 2002. Direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 111(1), 83-89.
- Rizo, R., Sebastian, D., Rodriguez, J.L., Lazaro, M.J. and Pastor, E., 2017. Influence of the nature of the carbon support on the activity of Pt/C catalysts for ethanol and carbon monoxide oxidation. *Journal of Catalysis*, 348, 22-28.
- Rodrigues, I.A. and Nart, F.C., 2006. 2-Propanol oxidation on platinum and platinum-rhodium electrodeposits. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 590(2), 145-151.
- Roh, C.W. and Lee, H., 2016. Fe/N/C catalysts synthesized using graphene aerogel for electrocatalytic oxygen reduction reaction in an acidic condition. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 33(9), 2582-2588.
- Sachtler, W.M.H. and Fahrenfort, J., 1961. *Actes Congr. Int. Catal*, 831-863.
- Sahin, I.C., Ozbakir, Y., Inonu, Z., Ulker, Z. and Erkey, C., 2018. Kinetics of supercritical drying of gels. *Gels*, 4(1), 1-3.
- Sahin, O., Duzenli, D. and Kivrak, H., 2016. An ethanol electrooxidation study on carbon-supported Pt-Ru nanoparticles for direct ethanol fuel cells. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 38(5), 628-634.
- Sahin, O. and Kivrak, H., 2013. A comparative study of electrochemical methods on Pt-Ru dmfc anode catalysts: The effect of Ru addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(2), 901-909.
- Salgado, J.R.C., Alcaide, F., Alvarez, G., Calvillo, L., Lazaro, M.J. and Pastor, E., 2010. Pt-Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 195(13), 4022-4029.
- Salgado, J.R.C., Paganin, V.A., Gonzalez, E.R., Montemor, M.F., Tacchini, I., Anson, A., Salvador, M.A., Ferreira, P., Figueiredo, F.M.L. and Ferreira, M.G.S., 2013. Characterization and performance evaluation of Pt-Ru electrocatalysts supported on different carbon materials for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(2), 910-920.
- Samant, P.V., Fernandes, J.B., Rangel, C.M. and Figueiredo, J.L., 2005. Carbon xerogel supported Pt and Pt-Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium. *Catalysis Today*, 102, 173-176.
- Sanganna Gari, R.R., Li, Z. and Dong, L., 2009. Effects of different carbon nanotube supported catalysts on methanol and ethanol electro-oxidation. *MRS Proceedings*, 1213, 1213-T1208-1217.

- Santasalo-Aarnio, A., Tuomi, S., Jalkanen, K., Kontturi, K. and Kallio, T., 2013. The correlation of electrochemical and fuel cell results for alcohol oxidation in acidic and alkaline media. *Electrochimica Acta*, 87, 730-738.
- Santasalo, A., Kallio, T. and Kontturi, K., 2009. Performance of liquid fuels in a platinum-ruthenium-catalysed polymer electrolyte fuel cell. *Platinum Metals Review*, 53(2), 58-66.
- Saravanan, G., Nanba, K., Kobayashi, G. and Matsumoto, F., 2013. Leaching tolerance of anodic Pt-based intermetallic catalysts for formic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, 99, 15-21.
- Sarma, L.S., Taufany, F. and Hwang, B.-J., 2009. Electrocatalyst characterization and activity validation– fundamentals and methods. *Electrocatalysis of direct methanol fuel cells*, 115-163.
- Scardamaglia, M., Susi, T., Struzzi, C., Snyders, R., Di Santo, G., Petaccia, L. and Bittencourt, C., 2017. Spectroscopic observation of oxygen dissociation on nitrogen-doped graphene. *Scientific Reports*, 7.
- Schmidt, T.J., Gasteiger, H.A. and Behm, R.J., 1999. Methanol electrooxidation on a colloidal PtRu-alloy fuel-cell catalyst. *Electrochemistry Communications*, 1(1), 1-4.
- Schwarz, K.A., Sundararaman, R., Moffat, T.P. and Allison, T.C., 2015. Formic acid oxidation on platinum: A simple mechanistic study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(32), 20805-20813.
- Scott, K., Taama, W. and Cruickshank, J., 1998. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(3), 289-297.
- Scott, K. and Xing, L., 2012. *Direct methanol fuel cells. Fuel cell engineering*. Elsevier, 467 p, 145-196.
- Seland, F., Tunold, R. and Harrington, D.A., 2006. Impedance study of methanol oxidation on platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 51(18), 3827-3840.
- Shao, M.H., Odell, J., Humbert, M., Yu, T.Y. and Xia, Y.N., 2013. Electrocatalysis on shape-controlled palladium nanocrystals: Oxygen reduction reaction and formic acid oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(8), 4172-4180.
- Shao, Y.Y., Zhang, S., Wang, C.M., Nie, Z.M., Liu, J., Wang, Y. and Lin, Y.H., 2010. Highly durable graphene nanoplatelets supported Pt nanocatalysts for oxygen reduction. *Journal of Power Sources*, 195(15), 4600-4605.
- Sharma, S. and Pollet, B.G., 2012. Support materials for pemfc and dmfc electrocatalysts a review. *Journal of Power Sources*, 208, 96-119.
- Sheng, T., Lin, X., Chen, Z.Y., Hu, P., Sun, S.G., Chu, Y.Q., Ma, C.A. and Lin, W.F., 2015. Methanol electro-oxidation on platinum modified tungsten carbides in direct methanol fuel cells: A dft study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(38), 25235-25243.
- Shi, X.P., Zhu, J.Y., Zhang, Y., He, S.J., Bi, Y.T. and Zhang, L., 2015. Facile synthesis of structure-controllable, N-doped graphene aerogels and their application in supercapacitors. *Rsc Advances*, 5(94), 77130-77137.
- Sin, D.Y., An, G.H. and Ahn, H.J., 2015. Methanol electro-oxidation properties of Pt electro-catalysts embedded by porous carbon nanofiber supports. *Korean Journal of Materials Research*, 25(3), 113-118.
- Singh, A.K. and Xu, Q., 2013. Synergistic catalysis over bimetallic alloy nanoparticles. *Chemcatchem*, 5(3), 652-676.

- Singh, M., Kaushal, S., Singh, P. and Sharma, J., 2018. Boron doped graphene oxide with enhanced photocatalytic activity for organic pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 364, 130-139.
- Singh, R.N. and Awasthi, R., 2011. Graphene support for enhanced electrocatalytic activity of Pd for alcohol oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 1(5), 778-783.
- Soloveichik, G.L., 2014. Liquid fuel cells. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5, 1399-1418.
- Song, C., Park, S.J. and Kim, S., 2016. Effect of modification by polydopamine and polymeric carbon nitride on methanol oxidation ability of Pt catalysts-supported on reduced graphene oxide. *Journal of the Electrochemical Society*, 163(7), F668-F676.
- Song, H.Q., Qiu, X.P. and Li, F.H., 2008. Effect of heat treatment on the performance of TiO₂-Pt/CNT catalysts for methanol electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, 53(10), 3708-3713.
- Song, P., Zhu, L.D., Bo, X.J., Wang, A.X., Wang, G. and Guo, L.P., 2014. Pt nanoparticles incorporated into phosphorus-doped ordered mesoporous carbons: Enhanced catalytic activity for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 127, 307-314.
- Song, S.Q., Wang, K., Liu, Y.H., He, C.X., Liang, Y.R., Fu, R.W., Wu, D.C. and Wang, Y., 2013. Highly ordered mesoporous carbons as the support for Pt catalysts towards alcohol electrooxidation: The combined effect of pore size and electrical conductivity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(3), 1405-1412.
- Stevanovic, S., Tripkovic, D., Tripkovic, V., Minic, D., Gavrilovic, A., Tripkovic, A. and Jovanovic, V.M., 2014. Insight into the effect of Sn on Co and formic acid oxidation at PtSn catalysts. *Journal of Physical Chemistry C*, 118(1), 278-289.
- Su, W.S., Leung, T.C. and Chan, C.T., 2007. Work function of single-walled and multiwalled carbon nanotubes: First-principles study. *Physical Review B*, 76(23).
- Sui, Z.Y., Meng, Y.N., Xiao, P.W., Zhao, Z.Q., Wei, Z.X. and Han, B.H., 2015. Nitrogen-doped graphene aerogels as efficient supercapacitor electrodes and gas adsorbents. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7(3), 1431-1438.
- Sun, H.Y., You, J.M., Yang, M.H. and Qu, F.L., 2012. Synthesis of Pt/Fe₃O₄-CeO₂ catalyst with improved electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Journal of Power Sources*, 205, 231-234.
- Sun, Y.F., Zhou, T., Pan, Q.Y., Zhang, X. and Guo, J.X., 2015. PtFe/nitrogen-doped graphene for high-performance electrooxidation of formic acid with composition sensitive electrocatalytic activity. *Rsc Advances*, 5(74), 60237-60245.
- Sun, Y.R., Du, C.Y., An, M.C., Du, L., Tan, Q., Liu, C.T., Gao, Y.Z. and Yin, G.P., 2015. Boron-doped graphene as promising support for platinum catalyst with superior activity towards the methanol electrooxidation reaction. *Journal of Power Sources*, 300, 245-253.
- Sun, Y.R., Du, C.Y., Han, G.K., Qu, Y.T., Du, L., Wang, Y.J., Chen, G.Y., Gao, Y.Z. and Yin, G.P., 2016. Boron, nitrogen co-doped graphene: A superior electrocatalyst support and enhancing mechanism for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 212, 313-321.

- Tamon, H., Ishizaka, H., Yamamoto, T. and Suzuki, T., 2000. Influence of freeze-drying conditions on the mesoporosity of organic gels as carbon precursors. *Carbon*, 38(7), 1099-1105.
- Tan, C.H., Sun, Y.H., Zheng, J.Z., Wang, D., Li, Z.Y., Zeng, H.J., Guo, J., Jing, L.Q. and Jiang, L., 2017. A self-supporting bimetallic Au@Pt core-shell nanoparticle electrocatalyst for the synergistic enhancement of methanol oxidation. *Scientific Reports*, 7.
- Tan, L.Y., Li, L.D., Peng, Y. and Guo, L., 2015. Synthesis of Au@Pt bimetallic nanoparticles with concave Au nanocuboids as seeds and their enhanced electrocatalytic properties in the ethanol oxidation reaction. *Nanotechnology*, 26(50).
- Tang, Y.D., Roberts, C.A., Perkins, R.T. and Wachs, I.E., 2016. Revisiting formic acid decomposition on metallic powder catalysts: Exploding the hcooh decomposition volcano curve. *Surface Science*, 650, 103-110.
- Thangavelu, S.K., Chelladorai, P. and Ani, F.N., 2015. Emissions from petrol engine fueled gasoline-ethanol-methanol (gem) ternary mixture as alternative fuel. 2015 4th International Conference on Engineering and Innovative Materials (Iceim 2015), 27.
- Thotiyl, M.M.O., Kumar, T.R. and Sampath, S., 2010. Pd supported on titanium nitride for efficient ethanol oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 114(41), 17934-17941.
- Tiwari, J.N., Tiwari, R.N., Singh, G. and Kim, K.S., 2013. Recent progress in the development of anode and cathode catalysts for direct methanol fuel cells. *Nano Energy*, 2(5), 553-578.
- Travitsky, N., Burstein, L., Rosenburg, Y. and Peled, E., 2009. Effect of methanol, ethylene glycol and their oxidation by-products on the activity of Pt-based oxygen-reduction catalysts. *Journal of Power Sources*, 194(1), 161-167.
- Tritsarlis, G.A. and Rossmeisl, J., 2012. Methanol oxidation on model elemental and bimetallic transition metal surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(22), 11980-11986.
- Uhm, S., Lee, H.J. and Lee, J., 2009. Understanding underlying processes in formic acid fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11(41), 9326-9336.
- Umegaki, T., Yan, J.M., Zhang, X.B., Shioyama, H., Kuriyama, N. and Xu, Q., 2009. Boron and nitrogen based chemical hydrogen storage materials. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(5), 2303-2311.
- Utgikar, V.P., Vijaykumar, J. and Thyagarajan, K., 2011. Refinement of motivity factor in comparison of transportation fuels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(5), 3302-3304.
- Uwitonze, N. and Chen, Y., 2017. The study of Pt and Pd based anode catalysis for formic acid fuel cell. *Chemical Sciences Journal*, 8(3), 1-7.
- Vedhanarayanan, B., Praveen, V.K., Das, G. and Ajayaghosh, A., 2018. Hybrid materials of 1D and 2D carbon allotropes and synthetic systems. *Npg Asia Materials*, 10.
- Vielstich, W., 1970. Fuel cells: Modern processes for the electrochemical production of energy. Wiley-Interscience, 326 p, Chichester, New York.

- Vu, T.H.T., Tran, T.T.T., Le, H.N.T., Nguyen, P.H.T., Bui, N.Q. and Essayem, N., 2015. A new green approach for the reduction of graphene oxide nanosheets using caffeine. *Bulletin of Materials Science*, 38(3), 667-671.
- Wang, J., Gloor, M., Petricevic, R., Saliger, R., Proebstle, H. and Fricke, J., 2001. Carbon cloth reinforced carbon aerogel films derived from resorcinol formaldehyde. *Journal of Porous Materials*, 8(2), 159-165.
- Wang, J., Huang, R., Zhang, Y.J., Diao, J.Y., Zhang, J.Y., Liu, H.Y. and Su, D.S., 2017. Nitrogen-doped carbon nanotubes as bifunctional catalysts with enhanced catalytic performance for selective oxidation of ethanol. *Carbon*, 111, 519-528.
- Wang, J.J., Yin, G.P., Chen, Y.G., Li, R.Y. and Sun, X.L., 2009. Pd nanoparticles deposited on vertically aligned carbon nanotubes grown on carbon paper for formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(19), 8270-8275.
- Wang, Q., Tao, H.L., Li, Z.Q., Liu, S.S. and Han, L., 2017. Enhanced activity for methanol electro-oxidation on PtRu/C catalyst by reduction treatment. *International Journal of Electrochemical Science*, 12(7), 6211-6220.
- Wang, R.F., Liao, S.J. and Ji, S., 2008. High performance Pd-based catalysts for oxidation of formic acid. *Journal of Power Sources*, 180(1), 205-208.
- Wang, S.Y., Cochell, T. and Manthiram, A., 2012. Boron-doped carbon nanotube-supported Pt nanoparticles with improved CO tolerance for methanol electro-oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(40), 13910-13913.
- Wang, W.D., Zhang, Y.X., Shen, C.L. and Chai, Y., 2016. Adsorption of CO molecules on doped graphene: A first-principles study. *Aip Advances*, 6(2), 1-8.
- Wang, X.Y., Christopher, J.W. and Swan, A.K., 2017. 2D raman band splitting in graphene: Charge screening and lifting of the k-point kohn anomaly. *Scientific Reports*, 7.
- Wang, Y.R., He, Q.L., Wei, H.G., Guo, J., Ding, K.Q., Wang, Q., Wang, Z., Wei, S.Y. and Guo, Z.H., 2015. Optimal electrocatalytic Pd/MWNTs nanocatalysts toward formic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, 184, 452-465.
- Wang, Y.S., Yang, S.Y., Li, S.M., Tien, H.W., Hsiao, S.T., Liao, W.H., Liu, C.H., Chang, K.H., Ma, C.C.M. and Hu, C.C., 2013. Three-dimensionally porous graphene-carbon nanotube composite-supported PtRu catalysts with an ultrahigh electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 87, 261-269.
- Wang, Z.B., Chu, Y.Y., Shao, A.F., Zuo, P.J. and Yin, G.P., 2009. Electrochemical impedance studies of electrooxidation of methanol and formic acid on Pt/C catalyst in acid medium. *Journal of Power Sources*, 190(2), 336-340.
- Warner, K.J. and Jones, G.A., 2017. A population-induced renewable energy timeline in nine world regions. *Energy Policy*, 101, 65-76.
- Wei, L.G., Wang, P., Yang, Y.L., Luo, R.D., Li, J.Q., Gu, X.H., Zhan, Z.S., Dong, Y.L., Song, W.N. and Fan, R.Q., 2018. Facile synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide as an efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(4).
- Wei, Y., Zhang, X.Y., Luo, Z.Y., Tang, D., Chen, C.X., Zhang, T. and Xie, Z.L., 2017. Nitrogen-doped carbon nanotube-supported Pd catalyst for improved electrocatalytic performance toward ethanol electrooxidation. *Nano-Micro Letters*, 9(3), 1-9.

- Winter, M. and Brodd, R.J., 2004. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors. *Chemical Reviews*, 104(10), 4245-4269.
- Wu, B.H., Hu, D., Kuang, Y.J., Liu, B., Zhang, X.H. and Chen, J.H., 2009. Functionalization of carbon nanotubes by an ionic-liquid polymer: Dispersion of Pt and PtRu nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic oxidation of methanol. *Angewandte Chemie-International Edition*, 48(26), 4751-4754.
- Wu, G. and Xu, B.Q., 2007. Carbon nanotube supported Pt electrodes for methanol oxidation: A comparison between multi and single walled carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 174(1), 148-158.
- Wu, Y.N., Liao, S.J., Su, Y.L., Zeng, J.F. and Dang, D., 2010. Enhancement of anodic oxidation of formic acid on palladium decorated Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 195(19), 6459-6462.
- Wu, Z.S., Ren, W.C., Xu, L., Li, F. and Cheng, H.M., 2011. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries. *Acs Nano*, 5(7), 5463-5471.
- Wu, Z.S., Winter, A., Chen, L., Sun, Y., Turchanin, A., Feng, X.L. and Mullen, K., 2012. Three-dimensional nitrogen and boron co-doped graphene for high-performance all-solid-state supercapacitors. *Advanced Materials*, 24(37), 5130-5135.
- Xia, B.Y., Wu, H.B., Chen, J.S., Wang, Z.Y., Wang, X. and Lou, X.W., 2012. Formation of Pt-TiO₂-rGO 3-phase junctions with significantly enhanced electro-activity for methanol oxidation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(2), 473-476.
- Xiao, M.L., Feng, L.G., Zhu, J.B., Liu, C.P. and Xing, W., 2015. Rapid synthesis of a ptRu nano-sponge with different surface compositions and performance evaluation for methanol electrooxidation. *Nanoscale*, 7(21), 9467-9471.
- Xie, Y., Meng, Z., Cai, T.W. and Han, W.Q., 2015. Effect of boron-doping on the graphene aerogel used as cathode for the lithium sulfur battery. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 7(45), 25202-25210.
- Xing, W., Liu, C., Zhou, Z.Y., Zhou, J., Wang, G.Q., Zhuo, S.P., Xue, Q.Z., Song, L.H. and Yan, Z.F., 2014. Oxygen-containing functional group-facilitated CO₂ capture by carbide-derived carbons. *Nanoscale Research Letters*, 9.
- Xing, Z., Ju, Z.C., Zhao, Y.L., Wan, J.L., Zhu, Y.B., Qiang, Y.H. and Qian, Y.T., 2016. One-pot hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene as high-performance anode materials for lithium ion batteries. *Scientific Reports*, 6.
- Xiong, B., Zhou, Y.K., Zhao, Y.Y., Wang, J., Chen, X., O'Hayre, R. and Shao, Z.P., 2013. The use of nitrogen-doped graphene supporting Pt nanoparticles as a catalyst for methanol electrocatalytic oxidation. *Carbon*, 52, 181-192.
- Xu, C., Faghri, A., Li, X.L. and Ward, T., 2010. Methanol and water crossover in a passive liquid-feed direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(4), 1769-1777.
- Xu, C.C., Su, Y., Liu, D.J. and He, X.Q., 2015. Three-dimensional N,B-doped graphene aerogel as a synergistically enhanced metal-free catalyst for the oxygen reduction reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(38), 25440-25448.
- Xu, X., Yuan, T., Zhou, Y.K., Li, Y.W., Lu, J.M., Tian, X.H., Wang, D.L. and Wang, J., 2014. Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient

- electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(28), 16043-16052.
- Yadav, R., Subhash, A., Chemmenchery, N. and Kandasubramanian, B., 2018. Graphene and graphene oxide for fuel cell technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(29), 9333-9350.
- Yamada, K., Asazawa, K., Yasuda, K., Ioroi, T., Tanaka, H., Miyazaki, Y. and Kobayashi, T., 2003. Investigation of pem type direct hydrazine fuel cell. *Journal of Power Sources*, 115(2), 236-242.
- Yan, M.M., Jiang, Q.G., Zhang, T., Wang, J.Y., Yang, L., Lu, Z.Y., He, H.Y., Fu, Y.S., Wang, X. and Huang, H.J., 2018. Three-dimensional low-defect carbon nanotube/nitrogen-doped graphene hybrid aerogel-supported Pt nanoparticles as efficient electrocatalysts toward the methanol oxidation reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(37), 18165-18172.
- Yang, C.P., Yin, Y.X., Ye, H., Jiang, K.C., Zhang, J. and Guo, Y.G., 2014. Insight into the effect of boron doping on sulfur/carbon cathode in lithium-sulfur batteries. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6(11), 8789-8795.
- Yang, F., Zhang, B., Dong, S., Tang, Y.S., Hou, L.Q., Chen, Z., Li, Z.H., Yang, W., Xu, C., Wang, M.J., Li, Y. and Li, Y.F., 2018. Silica nanosphere supported palladium nanoparticles encapsulated with graphene: High-performance electrocatalysts for methanol oxidation reaction. *Applied Surface Science*, 452, 11-18.
- Yang, H.L., Zhang, X.Y., Zou, H., Yu, Z.N., Li, S.W., Sun, J.H., Chen, S.D., Jin, J. and Ma, J.T., 2018. Palladium nanoparticles anchored on three-dimensional nitrogen-doped carbon nanotubes as a robust electrocatalyst for ethanol oxidation. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(6), 7918-7923.
- Yang, L.J., Jiang, S.J., Zhao, Y., Zhu, L., Chen, S., Wang, X.Z., Wu, Q., Ma, J., Ma, Y.W. and Hu, Z., 2011. Boron-doped carbon nanotubes as metal-free electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Angewandte Chemie-International Edition*, 50(31), 7132-7135.
- Yang, Y., Liu, T.Y., Zhu, X., Zhang, F., Ye, D.D., Liao, Q. and Li, Y., 2016. Boosting power density of microbial fuel cells with 3D nitrogen-doped graphene aerogel electrode. *Advanced Science*, 3(8).
- Yang, Z.Z., Wang, X.L., Kang, X., Zhang, S.Q. and Guo, Y.L., 2017. The PtPdAg/C electrocatalyst with pt-rich surfaces via electrochemical dealloying of Ag and Pd for ethanol oxidation. *Electrochimica Acta*, 236, 72-81.
- Ye, Q., Zhao, T.S., Yang, H. and Prabburam, J., 2005. Electrochemical reactions in a dmfc under open-circuit conditions. *Electrochemical and Solid State Letters*, 8(1), A52-A54.
- Yen, C.H., Shimizu, K., Lin, Y.Y., Bailey, F., Cheng, I.F. and Wai, C.M., 2007. Chemical fluid deposition of Pt-based bimetallic nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes for direct methanol fuel cell application. *Energy & Fuels*, 21(4), 2268-2271.
- Yeom, J., Jayashree, R.S., Rastogi, C., Shannon, M.A. and Kenis, P.J.A., 2006. Passive direct formic acid microfabricated fuel cells. *Journal of Power Sources*, 160(2), 1058-1064.

- Yoo, E., Okada, T., Akita, T., Kohyama, M., Honma, I. and Nakamura, J., 2011. Sub-nano-Pt cluster supported on graphene nanosheets for CO tolerant catalysts in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(1), 110-115.
- Yovanovich, M., Piasentin, R.M., Ayoub, J.M.S., Nandenha, J., Fontes, E.H., de Souza, R.F.B., Buzzo, G.S., Silva, J.C.M., Spinace, E.V., Assumpcao, M.H.M.T., Neto, A.O. and da Silva, S.G., 2015. PtBi/c electrocatalysts for formic acid electro-oxidation in acid and alkaline electrolyte. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(6), 4801-4811.
- Yu, W.T., Porosoff, M.D. and Chen, J.G.G., 2012. Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts. *Chemical Reviews*, 112(11), 5780-5817.
- Yu, X.W. and Pickup, P.G., 2008. Recent advances in direct formic acid fuel cells (dfa-fc). *Journal of Power Sources*, 182(1), 124-132.
- Yu, X.W. and Pickup, P.G., 2009. Deactivation/reactivation of a Pd/C catalyst in a direct formic acid fuel cell (dfa-fc): Use of array membrane electrode assemblies. *Journal of Power Sources*, 187(2), 493-499.
- Yu, X.W. and Pickup, P.G., 2011. Screening of Pd and Pt catalysts in a multi-anode direct formic acid fuel cell. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(5), 589-597.
- Zeng, F., 2015. Advanced fabrication and multifunctional properties of morphology-controlled graphene aerogels and their composites. PhD, National University of Singapore, Singapore.
- Zhang, J., Li, C.Q., Peng, Z.K., Liu, Y.S., Zhang, J.M., Liu, Z.Y. and Li, D., 2017. 3D free-standing nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel as anode material for sodium ion batteries with enhanced sodium storage. *Scientific Reports*, 7.
- Zhang, K., Wang, H.W., Wang, C.Q., Yang, B.B., Ren, F.F., Yang, P. and Du, Y.K., 2015. Facile fabrication of PtCuAu nanoparticles modified reduced graphene oxide with high electrocatalytic activity toward formic acid oxidation. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 467, 211-215.
- Zhang, L.M., Sui, X.L., Zhao, L., Zhang, J.J., Gu, D.M. and Wang, Z.B., 2016. Nitrogen-doped carbon nanotubes for high-performance platinum-based catalysts in methanol oxidation reaction. *Carbon*, 108, 561-567.
- Zhang, L.M., Wang, Z.B., Zhang, J.J., Sui, X.L., Zhao, L. and Han, J.C., 2015. Investigation on electrocatalytic activity and stability of Pt/C catalyst prepared by facile solvothermal synthesis for direct methanol fuel cell. *Fuel Cells*, 15(4), 619-627.
- Zhang, X., Hao, N., Dong, X.Y., Chen, S.B., Zhou, Z., Zhang, Y. and Wang, K., 2016. One-pot hydrothermal synthesis of platinum nanoparticle-decorated three-dimensional nitrogen-doped graphene aerogel as a highly efficient electrocatalyst for methanol oxidation. *Rsc Advances*, 6(74), 69973-69976.
- Zhang, X., Zhu, J.X., Tiwary, C.S., Ma, Z.Y., Huang, H.J., Zhang, J.F., Lu, Z.Y., Huang, W. and Wu, Y.P., 2016. Palladium nanoparticles supported on nitrogen and sulfur dual-doped graphene as highly active electrocatalysts for formic acid and methanol oxidation. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 8(17), 10858-10865.
- Zhang, X.T., Sui, Z.Y., Xu, B., Yue, S.F., Luo, Y.J., Zhan, W.C. and Liu, B., 2011. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as

- electrodes for electrochemical power sources. *Journal of Materials Chemistry*, 21(18), 6494-6497.
- Zhang, Y., Wang, Y.H., Bian, L.Y., Lu, R. and Zang, J.B., 2016. Functional separation of oxidation-reduction reaction and electron transport: PtRu/undoped nanodiamond and acetylene black as a hybrid electrocatalyst in a direct methanol fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(8), 4624-4631.
- Zhang, Z.Y., Xin, L. and Li, W.Z., 2012. Electrocatalytic oxidation of glycerol on Pt/C in anion-exchange membrane fuel cell: Cogeneration of electricity and valuable chemicals. *Applied Catalysis B-Environmental*, 119, 40-48.
- Zhao, L., Sui, X.L., Li, J.Z., Zhang, J.J., Zhang, L.M., Huang, G.S. and Wang, Z.B., 2018. Supramolecular assembly promoted synthesis of three-dimensional nitrogen doped graphene frameworks as efficient electrocatalyst for oxygen reduction reaction and methanol electrooxidation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 231, 224-233.
- Zhao, L., Wang, Z.B., Li, J.L., Zhang, J.J., Sui, X.L. and Zhang, L.M., 2015. One-pot synthesis of a three-dimensional graphene aerogel supported Pt catalyst for methanol electrooxidation. *Rsc Advances*, 5(119), 98160-98165.
- Zhao, L., Wang, Z.B., Li, J.L., Zhang, J.J., Sui, X.L. and Zhang, L.M., 2016. Hybrid of carbon-supported Pt nanoparticles and three dimensional graphene aerogel as high stable electrocatalyst for methanol electrooxidation. *Electrochimica Acta*, 189, 175-183.
- Zhao, Z.F., Wang, X.B., Qiu, J.L., Lin, J.J., Xu, D.D., Zhang, C., Lv, M.J. and Yang, X.Y., 2014. Three-dimensional graphene-based hydrogel/aerogel materials. *Reviews on Advanced Materials Science*, 36(2), 137-151.
- Zhou, W.J. and Lee, J.Y., 2007. Highly active core-shell Au@Pd catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, 9(7), 1725-1729.
- Zhou, W.J., Zhou, Z.H., Song, S.Q., Li, W.Z., Sun, G.Q., Tsiakaras, P. and Xin, Q., 2003. Pt based anode catalysts for direct ethanol fuel cells. *Applied Catalysis B-Environmental*, 46(2), 273-285.
- Zhou, W.P., Lewera, A., Larsen, R., Masel, R.I., Bagus, P.S. and Wieckowski, A., 2006. Size effects in electronic and catalytic properties of unsupported palladium nanoparticles in electrooxidation of formic acid. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(27), 13393-13398.
- Zhu, D.D., Li, L.J., Cai, J.J., Jiang, M., Qi, J.B. and Zhao, X.B., 2014. Nitrogen-doped porous carbons from bipyridine-based metal-organic frameworks: Electrocatalysis for oxygen reduction reaction and Pt-catalyst support for methanol electrooxidation. *Carbon*, 79, 544-553.
- Zhu, J.B., Xiao, M.L., Zhao, X., Li, K., Liu, C.P. and Xing, W., 2014. Nitrogen-doped carbon-graphene composites enhance the electrocatalytic performance of the supported Pt catalysts for methanol oxidation. *Chemical Communications*, 50(81), 12201-12203.
- Zhu, Y.M., Ha, S.Y. and Masel, R.I., 2004. High power density direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 130(1-2), 8-14.
- Zhu, Y.M., Khan, Z. and Masel, R.I., 2005. The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, 139(1-2), 15-20.

Zhu, Y.W., Murali, S., Cai, W.W., Li, X.S., Suk, J.W., Potts, J.R. and Ruoff, R.S., 2010. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, 22(35), 3906-3924.



ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Erzurum’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2006 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Bölümün’den 2011 yılında mezun oldu. Aynı yıl, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı’nın Yakıt Hücreleri ve Enerji Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı ve 2014 yılında mezun oldu. Aynı yıl, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı’nın Yakıt Hücreleri ve Enerji Bilim Dalı’nda doktora eğitimine başladı. 2016 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümün’den 2019 yılında mezun oldu.

ESERLER

Uluslararası Kitap Bölümü

- 1) **M. Selim Çögenli**, Ayse Bayrakceken Yurtcan (2019). Nanomaterials for Alcohol Fuel Cells, Chapter:1 Carbon-Based Nanomaterials for Alcohol Oxidation, Materials Research Foundations 49 (2019) 1-78. DOI: 10.21741/9781644900192-1.

Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler (SCI / SCI-E)

- 1) Çelik M. K, Öztürk A., **Çögenli M. S.**, Yurtcan A. B. (2020). Evaluation of Low and High Surface Area TiO_2 and Al_2O_3 Metal Oxides-Carbon Hybrids in Terms of Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Catalyst Support. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 20(2):1189-1208. DOI: 10.1166/jnn.2020.16962.
- 2) Aykut Caglar, **M. Selim Cogenli**, Ayse Bayrakceken Yurtcan, Hilal Kivrak. (2020). Effective carbon nanotube supported Metal (M=Au, Ag, Co, Mn, Ni, V, Zn) core Pd shell bimetallic anode catalysts for formic acid fuel cells. Renewable Energy. 23.12.2019 Kabul edildi.

- 3) **Çögenli M. S.**, Bayrakçeken Yurtcan A. (2020). Heteroatom doped 3D graphene aerogel supported catalysts for formic acid and methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45, 605-666.
- 4) Aykut Caglar, Berdan Ulas, **M. Selim Çögenli**, Ayse Bayrakceken Yurtcan, Hilal Kivrak. (2019). Synthesis and characterization of Co, Zn, Mn, V modified Pd formic acid fuel cell anode catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Volume 850, 113402.
- 5) Kivrak, H., Atbas, D., Alal, O., **Çögenli, M. S.**, Bayrakceken, A., Mert, S.O., Sahin, O. (2018). A complementary study on novel PdAuCo catalysts: Synthesis, characterization, direct formic acid fuel cell application, and exergy analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 21886-21898.
- 6) **Çögenli M. S.**, Bayrakçeken Yurtcan A. (2018). Graphene aerogel supported platinum nanoparticles for formic acid electro-oxidation. *Materials Research Express*, 5-7.
- 7) **Çögenli M. S.**, Bayrakçeken Yurtcan A. (2018). Catalytic activity, stability and impedance behavior of PtRu/C, PtPd/C and PtSn/C bimetallic catalysts toward methanol and formic acid oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-12.
- 8) Aykut Caglar, Tekin Sahan, **M. Selim Çögenli**, Ayse Bayrakceken Yurtcan, Nahit Aktas, Hilal Kivrak. (2018). A novel Central Composite Design based response surface methodology optimization study for the synthesis of Pd/CNT direct formic acid fuel cell anode catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 11002-11011.
- 9) **Çögenli M. S.**, Bayrakçeken Yurtcan A., Mukerjee S. (2015). Membrane Electrode Assembly with Ultra Low Platinum Loading for Cathode Electrode of PEM Fuel Cell by Using Sputter Deposition. *Fuel Cells*, 15, 288-297.
- 10) Turgut G., Sönmez E., Yılmaz M., **Çögenli M. S.**, Yılmaz M., Turgut Ü., Dilber R. (2014). The variation of the features of SnO₂ and SnO₂:F thin films as a

function of V dopant. Journal Of Materials Science-Materials In Electronics, 25, 2808–2828.

Ulusal Hakemli Dergilerde Yayımlanan İndex Dışı Makale

- 1) **Çögenli M. S.**, Bayrakçeken Yurtcan A. (2020). Formic Acid and Methanol Oxidation for Pt/C Catalyst Depending on Rotating Speed, Scan Rate and Concentration. Brilliant Engineering, (2) 1-4. DOI: 10.36937/ben.2020.002.001

