

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

**FORMİK ASİT ELEKTROYÜKSELTGENMESİ İÇİN HAZIRLANAN  
KARBON NANOTÜP DESTEKLİ CoAuPd NANOKATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Dilan ATBAŞ  
DANIŞMAN: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

VAN-2016

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

**FORMİK ASİT ELEKTROYÜKSELTGENMESİ İÇİN HAZIRLANAN  
KARBON NANOTÜP DESTEKLİ CoAuPd NANOKATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ  
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Dilan ATBAŞ

Bu çalışma YYÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Başkanlığı tarafından **FYL-2016-5224**  
No'lu projeden desteklenmiştir.

VAN-2016

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Hilal DEMİR-KIVRAK danışmanlığında, Dilan ATBAŞ tarafından sunulan "FORMİK ASİT ELEKTROYÜKSELTGENMESİ İÇİN HAZIRLANAN KARBON NANOTÜP DESTEKLİ CoAuPd NANOKATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 19/12./2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Nahit AKTAŞ

Üye: Prof. Dr. Handan KAMIŞ

Üye:Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

İmza:

İmza:

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13/01/2017 tarih ve 2017/4-F sayılı kararı ile onaylanmıştır.





## TEZ BİLDİRİMİ

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

İmza

Dilan ATBAŞ



## ÖZET

### FORMİK ASİT ELEKTROYÜKSELTEGENMESİ İÇİN HAZIRLANAN KARBON NANOTÜP DESTEKLİ CoAuPd NANOKATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ATBAŞ, Dilan  
Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Doç.Dr. Hilal DEMİR KIVRAK  
Mayıs 2016, 49 sayfa

Bu çalışma formik asit oksitlenme katalizörlerinin aktivitelerinin araştırılması için yapılmıştır. Çalışma kapsamında metal miktarlarının aktiviteye etkisi araştırılmıştır. Karbon nano tüp destekli Pd, PdAu, PDAuCo katalizörleri NaBH<sub>4</sub> indirgeme metodu ile hazırlanmıştır. Bu katalizörler BET, XRD, EDX, SAXS, döngüsel voltametre, kronoamperometre, elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal yöntemlerle karakterize edilmiş ve aktiviteleri ölçülmüştür. Sonuç olarak metal miktarının aktivite üzerinde önemli olduğu görülmüştür. Pd-Au (50:50) katalizörünün formik asit oksitlenmesinde 90:10, 70:30 ve 40:60 oranları ile karşılaştırıldığında daha iyi aktivite göstermiştir. Pd-Au-Co (80:10:10) katalizörleri 70:20:10, 70:10:20, 60:30:10, 50:40:10, 50:30:20 katalizörlerinden daha iyi aktivite göstermiştir.

**Anahtar kelimeler:** BET, Döngüsel voltametre, Empedans, Formik asit oksitlenmesi, Kronoamperometre, XRD



## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBON NANOTUBE SUPPORTED CoAuPd NANOCATALYSTS PREPARED FOR FORMIC ACID ELECTROOXIDATION

ATBAŞ, Dilan

M. Sc. Thesis, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Hilal DEMİR KIVRAK

June 2016, 49 Pages

This study was done in order to investigate activity of formic acid electrooxidation catalysts. In this study, effect of metal amount on activity was investigated. Carbon nanotube supported Pd, PdAu and PdAuCo catalysts were prepared via NaBH<sub>4</sub> reduction method. BET, XRD, EDX, SAXS, cyclic voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy were used for characterization and determination of catalysts activity. As a result, it was observed that metal amount was important parameter for activity. Pd-Au (50:50) catalyst showed better activity for formic acid electrooxidation compared to ratio of 90:10, 70:30 and 40:60. Pd-Au-Co (80:10:10) catalyst showed better activity than 70:20:10, 70:10:20, 60:30:10, 50:40:10 and 50:30:20 catalysts.

**Keywords:** BET, Chronoamperometry, Cyclic voltammetry, Formic acid oxidation, Impedance, XRD



## ÖNSÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde iki yıl boyunca değerli bilgilerini bizlerle paylaşan kullandığı her kelimenin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK' ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayan sayın Prof. Dr. Nahit AKTAŞ'a, lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan başta Dr. Belma SOYDAŞ SÖZER, Yrd. Doç. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI olmak üzere Kimya Mühendisliği bölümündeki tüm hocalarıma, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Orhan ALAL, Ömer Faruk ER, Aykut ÇAĞLAR ve Nubar ERDİNÇ'e ve çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatımın her evresinde bana destek olan değerli aileme ve hayat arkadaşım Mehmet Şirin KARA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

2016

Dilan ATBAŞ



# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	iii
ÖNSÖZ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
ÇİZELGELER LİSTESİ .....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	10
3.1 Pd-Au-Co Katalizörlerinin Hazırlanma Metotları.....	11
3.2 Karakterizasyon Ölçümleri.....	12
3.3. Elektrokimyasal Ölçümler.....	14
3.3.1Katalizörle elektrot hazırlama .....	16
3.3.2 Elektrokimyasal Ölçümler.....	16
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	18
4.1. Karakterizasyon Sonuçları.....	18
4.1.1 Pd Karakterizasyon Sonuçları .....	18
4.1.2 Pd-Au Karakterizasyon Sonuçları .....	20
4.1.3. Pd-Au-Co Karakterizasyon Sonuçları .....	23
4.2. Elektrokimyasal Sonuçlar.....	25
4.2.1 Pd katalizörlerin elektrokimyasal sonuçları .....	25
4.2.2. Pd-Au katalizörlerin elektrokimyasal sonuçları .....	29
4.2.3. Pd-Au-Co katalizörlerin elektrokimyasal sonuçları .....	31
5. KAYNAKLAR .....	34



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1: Formik asitin dehidrojenasyon reaksiyonu (1. basamak) .....	7
Şekil 2 Pd katalizöre ait SEM görüntüleri.....	19
Şekil 3 Pd/C katalizörün XRD deseni. ....	20
Şekil 4 Pd-Au katalizöre ait SEM görüntüleri .....	21
Şekil 5 PdAu (50:50)/CNT katalizöre ait TEM görüntüleri.....	23
Şekil 6 Pd-Au-Co katalizöre ait SEM görüntüleri .....	24
Şekil 7 Pd katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramla .....	26
Şekil 8 Pd katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1.0 M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	26
Şekil 9 Farklı katalizör yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	27
Şekil 10 Pd katalizörün 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde CO sıyırma voltametri ölçümleri. ....	28
Şekil 11 Pd katalizör üzerinde empedans ölçümleri .....	29
Şekil 12 Pd-Au katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	29
Şekil 13 Pd-Au katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1 M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	30
Şekil 14 Pd-Au katalizörün 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde CO sıyırma voltametri ölçümleri. ...	31
Şekil 15 PdAuCo katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .....	32
Şekil 16 Pd-Au-Co katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +1 M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	32
Şekil 17 Pd-Au-Co katalizörün 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisindeki CO sıyırma voltametri ölçümleri. ....	33



## ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1 Hazırlanan katalizörler, hazırlama koşulları ve metal oranları .....	10
Çizelge 2: Hazırlanan katalizörler, hazırlama koşulları ve kullanılan karakterizasyon yöntemleri .....	13
Çizelge 3: Elektrokimyasal ölçümler .....	15
Çizelge 4: Pd katalizörlere ait karakterizasyon ölçümleri.....	18
Çizelge 5: Pd-Au katalizörlere ait karakterizasyon ölçümleri .....	22
Çizelge 6: Pd-Au-Co katalizörlere ait karakterizasyon ölçümleri .....	25





## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>Pd</b>	Paladyum
<b>Au</b>	Altın
<b>Co</b>	Kobalt
<b>C</b>	Karbon
<b>CNT</b>	Karbon Nano Tüp
<b>CO</b>	Karbonmonoksit
<b>Pt</b>	Platin
<b>H</b>	Hidrojen
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Su
<b>CO<sub>2</sub></b>	Karbondioksit
<b>O<sub>2</sub></b>	Oksijen
<b>Ru</b>	Rutenyum
<b>Ag</b>	Gümüş
<b>Cl</b>	Klor
<b>Ar</b>	Argon
<b>N<sub>2</sub></b>	Azot
<b>Pb</b>	Kurşun

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>Bi</b>	Bizmut
<b>Sn</b>	Kalay
<b>Ag</b>	Gümüş
<b>Cr</b>	Krom
<b>Mo</b>	Molibden
<b>Nb</b>	Niobyum
<b>V</b>	Vanadyum
<b>Ta</b>	Tantal
<b>Ti</b>	Titanyum
<b>Hf</b>	Hafniyum
<b>W</b>	Volfram
<b>Zr</b>	Zirkonyum
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Sülfürik Asit
<b>HCOOH</b>	Formik Asit
<b>COOH</b>	Karboksilikasit
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Sodyum BorHidrür
<b>M</b>	Molarite ( Molar ) mol/litre
<b>BET</b>	Yüzey Alan Ölçüm Cihazı
<b>XRD</b>	X-ışını Difraksiyon(kırınım) Spektroskopisi
<b>EDX</b>	Enerji Dağılımlı X-Ray Analizi
<b>XPS</b>	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
<b>SAXS</b>	X-ışını Saçınımı

**Simgeler****Açıklama****SEM**

Taramalı Elektron Mikroskobu

**TEM**

Geçirimli Elektron Mikroskobu

**EIS**

Empedans Spektroskopisi

**BJH**

Gözenek Boyut Dağılım Analizi

**Kısaltmalar****Açıklama****PEM**

Polimer Elektrolit Membran

**H<sub>2</sub>-PEM**

Hidrojen Beslemeli Polimer Elektrolit

Membran

**DMYP**

Doğrudan Methanol Beslemeli Yakıt

Pilleri

**DFAYP**

Doğrudan Formik Asit Yakıt Pilleri

**CV**

Döngüsel Voltometre

**CA**

Kronoampermetre

**ml**

Mililitre

**nm**

Nanometre

**cm**

Santimetre

**mg**

Miligram

**V**

Volt

**mA**

Miliamper

**mW**

Miliwatt

**mV**

Milivolt

**Kısaltmalar****Açıklama****kV**

Kilovolt

 **$\mu\text{m}$** 

Mikron



## 1. GİRİŞ

Yakıt pili teknolojisi günümüzde fosil enerji kaynaklarının tükenmesine bir alternatif olan çevreci bir teknolojidir. Günümüzde, taşınabilir cihazlarda (portatif uygulamalar) yakıt pilinin kullanımına yönelik pek çok çalışma yürütülmektedir. Enerji santralleri gibi büyük ölçekteki sabit uygulamalarda yakıt pillerinin ticarileştirilmesi halinde (i) genellikle yerleşim merkezlerinin dışında kurulan dev santraller yerlerini, daha bölgesel ya da yerel enerji santrallerine bırakabilecek, böylelikle enerji iletim hatlarının daha da azaltılabilmesi ve kayıpların düşürülebilmesi temin edilebilecektir, (ii) yerleşim alanlarının dışındaki bölgelerde daha özel enerji gereksinimleri, yerinden yakıt pilleri ile sağlanabilecektir, (iii) evlerde de başlangıçta yedek güç kaynağı olarak yakıt pilleri kullanılabilir.

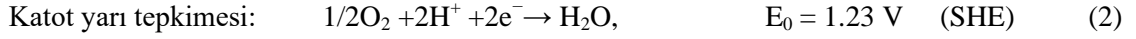
Günümüzde, Polimer Elektrolit Membran (PEM) yakıt pilleri portatif güç cihazlarındaki pillere alternatif olarak aday gösterilmektedir. Hidrojen beslemeli PEM (H<sub>2</sub>-PEM) yakıt pilleri ve doğrudan metanol beslemeli PEM yakıt pilleri (DMYP) teknolojileri uzun yıllardır yoğun bir şekilde araştırılmasına rağmen bu yakıt sistemlerinin doğasından kaynaklanan yakıt pili sisteminin verimine yönelik olan bir takım sınırlamalar aşılammıştır ( Bourane ve ark., 2000b; Bourane ve Bianchi, 2001, 2002a, b, 2003a, b, 2004; Lebedeva ve ark., 2002a; Lebedeva ve ark., 2002b; Bourane ve ark., 2004). H<sub>2</sub>-PEM yakıt pilleri minyatür hidrojen konteynerlerinin yüksek fiyatı, hidrojenin taşınması ve kullanılması esnasında ortaya çıkması muhtemel tehlikeler gibi bazı dezavantajları bünyesinde barındırmaktadır. DMYP için bir değerlendirme yapıldığında ise sıvı metanolün yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen sıvı metanolün elektro katalitik oksidasyonun hızı hidrojenin elektro katalitik oksidasyon hızı ile karşılaştırıldığımızda çok düşük olduğunu görmekteyiz. Öte yandan, yakıt piline beslenen metanolün derişimi genellikle 1-2 M civarındadır ki; bu düşük derişim değerlerinin aşılması yüksek hızda yakıt geçişine (fuel crossover) sebep olur. Bu durum yakıt piline beslenen yakıtın kullanılmasını azaltır ve yakıt pilinin verimini düşürür (Bourane ve ark., 2000a; Lebedeva ve ark., 2001; Lebedeva ve ark., 2002b). Ayrıca, özellikle buhar fazında metanolün zehirli olması DMYP teknolojisinin ticarileşmesine engel olan bir problemdir. Yukarıda bahsi geçen H<sub>2</sub>-PEM yakıt pilleri ve DMYP teknolojilerindeki kısıtlamalar son yıllarda doğrudan beslemeli yakıt pillerine yönelik ilgi ve araştırmanın artmasına sebep olmuştur

Formik asit oda sıcaklığında sıvıdır ve seyreltik formik asit A.B.D. gıda ve ilaç yönetmeliğinin gıda katkısı listesinde güvenli olarak tanımlanmıştır (Anderson, 2002b). Formik asit metanol ile karşılaştırıldığında Nafyon membrandan daha düşük yakıt geçişi (fuel crossover) gözlemlenmiştir. Daha düşük yakıt geçişi ise daha yüksek derişimlerde çalışılmasına ve daha ince membranlar kullanılmasına olanak tanıyarak yakıt pilinin verimini arttırır. DFYAP, hidrojen yakıt pilleri ve doğrudan beslemeli metanol yakıt piline göre daha yüksek elektromotor güce sahiptir ( Yamanaka ve ark., 1997; Sano ve ark., 1998; Van Neer ve Bliet, 1998;Grantscharova-Anderson ve Anderson, 1999; Skelton ve ark., 1999; Yamanaka ve ark., 1999; Lebedeva ve ark., 2000; Anderson, 2002a, b).

Sadece son birkaç yıl içinde yapılan çalışmalar DFAYP teknolojisinin DMYP teknolojisinden uzak ara farkla daha yüksek verime sahip olduğunu ve birçok durumda DFAYP teknolojisinin veriminin H<sub>2</sub>-PEM yakıt pilleri teknolojisine yaklaştığını göstermiştir (Matsushima ve ark., 1996; Akiyama ve ark., 1997; Skelton ve ark., 1999). Formik asitin en büyük dezavantajı hacimsel enerji yoğunluğunun metanolden daha düşük olmasıdır. Fakat bu dezavantaj yüksek derişimde formik asit kullanılarak telafi edilebilir. Bu nedenle birçok küçük güç sisteminde doğrudan beslemeli sıvı yakıt pilleri arasında, DFAYP'nin avantajları daha ağır basmaktadır. Bu kadar avantajı bünyesinde barındıran DFAYP'nin ticarileşmesi ve güç sistemlerinde enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi için DFAYP'nin veriminin arttırılması için araştırmalar her yıl artarak devam etmektedir. Bu DFAYP'nin verimini arttırabilmek için üç farklı başlık altında çalışma yapılmalıdır:

- (i) Anot nano katalizör yüzeyinde gerçekleşen formik asit elektrooksidasyonu reaksiyonunun aktivitesinin arttırılması,
- (ii) Oksijen indirgenme reaksiyonunun aktivitesinin arttırılması,
- (iii) Yakıt pili çalışma koşullarının belirlenmesi (optimum membran kalınlığı, anot ve katot stokiometri, çalışma sıcaklığı ve basıncı).

Bütün PEM yakıt pillerinde olduğu gibi DFAYP'de katotta hava kullanır. Oksijen indirgenmesi katotta genellikle Pt temelli bir nano katalizör kullanılarak gerçekleştirilir. Anotta ise, formik asitin doğrudan oksidasyonu sonucu 1 formik asit molekülü başına 2 elektron salınır. DFAYP'nin anot ve katot yarı reaksiyonları ve tam reaksiyonları şöyle tanımlanmıştır ( Matsushima ve ark., 1996; Akiyama ve ark., 1997; Skelton ve ark., 1999).:



DFAYP'nin geliştirilmesinde kısıtlayıcı etkenlerden birisi anot katalizörü olarak kullanılan Pd katalizörün istenmeyen reaksiyonu (CO ara ürününün yüzeyde oluşumu ve CO<sub>2</sub> ürününe dönüşümü) kısmi olarak teşvik etmesidir. Bu durum, DFAYP'nin güç yoğunluğunun ve uzun vadedeki kararlılığının azalmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden, Pd metalinin elektro katalitik özelliklerinin ayarlanması sayesinde CO oluşumu reaksiyonu gerçekleşmez buna bağlı olarak DFAYP'nin güç yoğunluğunu ve uzun vadedeki kararlılığını artırılabilir. Altın (Au) metali ile Paladyum (Pd) metalinin bir araya getirilmesi iki metalli nano katalizörler üretilerek bu modifikasyonu gerçekleştirmek mümkündür. Nano katalizörlerin kontrollü büyüklükte sentezlemesi sayesinde elektronik yapıları ayarlanabilir.

Bu tezin amacı; formik asit yakıt pilinin verimini arttıracak yüksek performanslı CoAuPd nano katalizörlerinin kontrollü şekil, büyüklük ve yapıda oluşumuna izin veren etkili nano mühendislik sentez yöntemlerinin kullanılması ile sentezlenmesidir. Bu tezin amacı, (i) Yüksek aktiviteye sahip CoAuPd katalizörlerini etkili bir şekilde sentezlemektir, (ii) Bu katalizörlerin yüzeyinin elektronik, kristal, kimyasal yapısını etkili bir şekilde belirlemek ve bu özellikleri formik asit elektrooksidasyon reaksiyonunun performansı ile ilişkilendirerek en iyi katalizör kompozisyonunu belirlemektir.

## 2. KAYNAK TARAMASI

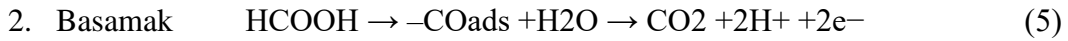
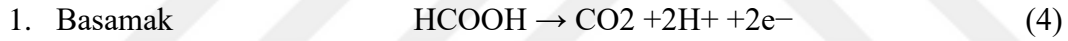
İlk olarak Pt temelli nano katalizörler anot tabakasında anot nano katalizörü olarak kullanılmaktaydı. Weber ve çalışma arkadaşları ilk olarak hem Pt hem de Pt-Ru nano katalizörleri üzerinde formik asit oksidasyonunun aktivitesinin metanolden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır (Lebedeva ve ark., 2000). 2002 yılında, Illinois Üniversitesinden bir grup araştırmacı formik asitin yakıt pili için mükemmel bir yakıt olduğunu ve bu formik asit yakıt pillerinin küçük portatif cihazların uygulamalarında cazip bir teknoloji olduğunu rapor etmişlerdir. Bu grup UIUC-B olarak adlandırdıkları Pt temelli bir nano katalizör kullanarak  $134 \text{ mA cm}^{-2}$  üzerinde akım ve  $48,8 \text{ mW cm}^{-2}$  güç çıkışı elde etmişlerdir (Anderson, 2002a, b).

Bu başarılı uygulamanın akabinde Pt temelli nano katalizörlerin formik asit yakıt pillerinde anot nano katalizörü olarak etkisi yoğun bir biçimde araştırılmaya başlanmış ve DFAYP araştırmalarında önemli bir konu haline gelmiştir. İkinci metalin etkisi sadece Pt kullanımını azaltmakla kalmıyor ayrıca formik asit oksidasyonu reaksiyonunun aktivitesini de arttırıyordu. İlk olarak Pt/Ru, Pt/Pd, Pt/Au ve Pt/Pb gibi nano katalizörler araştırıldı ve Ru, Pd, Au, Pb katkılarının etkileri mukayese edildi. Ru ve Pd katkılarının her ikisinin de katalitik aktiviteyi belirgin bir biçimde arttırdığı bulundu. Öte yandan anotta Pt/Pd nano katalizörü kullanımı yakıt hücresinde en yüksek aktiviteye ulaştırıyordu (Coloma ve ark., 1996; Armor, 1999; Anderson, 2002b; Neri ve ark., 2002; Bai ve ark., 2006; Zhao ve ark., 2007). Akımın azalma hızı da kullanılan nano katalizöre göre değişiyordu. Pt-Ru anot nano katalizörü kullanıldığında akım hızlı bir şekilde düşerken Pt/Pd nano katalizörü kullanıldığında ise akım ilk hızlı azalıştan sonra oldukça kararlı bir durumda seyrediyordu. Rice ve arkadaşları (Anderson, 2002a, b) Pt nano katalizöre yapılan Pd katkısının formik asidin elektrooksidasyon hızını arttırmasını, Pd katkısının formik asitin dehidrojenasyon hızını arttırmasına bağlamışlardır. Thomas ve Basel'in (Armor, 2000) artan Pd yüzdesi ile formik asitin karbondioksite dönüşme reaksiyonunun enerji bariyerinin düştüğünü gösteren çalışması Rice ve arkadaşlarının hipotezini doğrular niteliktedir (Anderson, 2002a, b). Diğer taraftan Ru yüzdesinin arttırılması formik asidin karbondioksite dönüşmesini baskılayarak yüzeyde CO oluşmasına neden olarak yüzeyin zehirlenmesine sebep olmaktadır. Thomas ve Masel (Armor, 2000) formik asit reaksiyonu açısından bakıldığında Pt ve Pd arasında herhangi bir sinerjik etki olmadığını bulmuşlar ve Pt/Pd anot nano katalizörü kullanıldığında formik asit reaksiyonundaki ciddi aktivite artışının bu nano katalizörün zehirlenmeye karşı direncinden

kaynaklandığını önermişlerdir. Choi ve arkadaşları (Zhao ve ark., 2007) Pt-Au nano katalizörünü DFAYP için anot nano katalizörü olarak kullanarak Pt-Ru ve Pt-Au nano katalizörlerinin aktivelerini mukayese etmişlerdir. Sonuçlar, Pt-Au nano katalizörün hücre verimini arttırdığını göstermiştir. İlaveten Pt-Bi (Shukla ve ark., 1996), Pt-Pb (Rolison, 2003; Rand ve Dell, 2004; Elsarrag, 2008), Pt-In (Rousseau ve ark., 2006; Silva ve ark., 2007), ve Pt-Sn (Shukla ve ark., 1996; Armor, 2000; Neri ve ark., 2002; Spinace ve ark., 2004) gibi birçok metal alaşımı formik asit anot nano katalizörü olarak kullanılarak formik asit elektrooksidasyon reaksiyonunun aktivitesine etkisi araştırılmıştır.

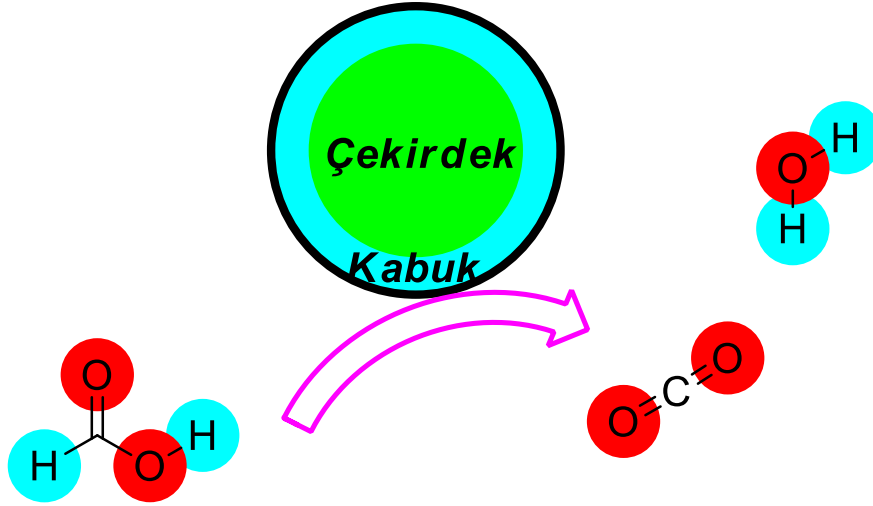
Pd nano katalizörün formik asit elektrooksidasyonu aktivitesi Pt temelli nano katalizörlerle kıyaslandığında Pd nano katalizörün oda sıcaklığında ve üzerinde daha yüksek güç yoğunlukları verdiğini görmekteyiz. Ha ve arkadaşları (Lamy ve ark., 2003; Spinace ve ark., 2003) çalışmalarında Pd nano katalizörün diğer nano katalizörlerden daha yüksek aktivite göstermesine rağmen aktivitesinin hücre çalışma süresince azaldığını ve bu duruma bağlı olarak da DFAYP'nin performansının düştüğünü gözlemlemiştir. Aynı grup Pd anotlu DFAYP'nin, Pd-Au anotlu DFAYP'nin, Pt-Ru anotlu DFAYP'nin ve Pt-Ru anotlu metanol yakıt pilinin aktivitelerini mukayese etmişlerdir. Pd anotlu DFAYP'nin performansı metanol yakıt pilinin performansını geçmekle kalmamış hidrojen yakıt pilinin performansına yaklaşmıştır. Fakat yüksek formik asit derişimlerinde çalışıldığında Pd nano katalizörün deaktivasyonu DFAYP teknolojisi için büyük bir sorun olmasına rağmen başlangıçta yüksek hücre potansiyellerinde çalışılması mevcut deaktivasyon sorununun aşılmasında önem arz eder (Lamy ve ark., 2003). Bugüne değin Pt (Gasteiger ve ark., 1995a, b, c; Markovic ve ark., 1996; Shukla ve ark., 1996; Markovic ve ark., 2001;), Pd (Markovic ve Ross, 1993; Gasteiger ve ark., 1993, 1994; Markovic ve ark., 1996; Markovic ve ark., 1995; Markovic ve ark., 2001; Schmidt ve ark., 2001a; Schmidt ve ark., 2001b; Stamenkovic ve ark., 2001; Saravanan ve ark., 2003;), Pt-Ru (Marinkovic ve ark., 1992; Markovic ve ark., 1994; Markovic ve ark., 1999; Kardash ve ark., 2001;), Pd-Au (Faguy ve ark., 1990; Popovic ve ark., 1990; Markovic ve ark., 1991b; Markovic ve ark., 1991a; Popovic ve ark., 1991; Markovic ve Ross, 1992, 1993; Markovic ve ark., 2001;), Pd-Ag (Markovic ve ark., 1986), Au (Adzic ve ark., 1984; Markovic ve ark., 1984; Faguy ve ark., 1990; Popovic ve ark., 1990; Markovic ve ark., 1991a; Popovic ve ark., 1991; Markovic ve ark., 1991b; Markovic ve Ross, 1992, 1993; Markovic ve ark., 2001;), Pd-Mo (Amadelli ve ark., 1983; Markovic ve Adzic, 1984), Pd-Ta (Amadelli ve ark., 1983), Pd-Cr (Adzic ve Markovic, 1979), Co-Pd (Veisz ve Kiraly, 2003), v.b birçok nano katalizör formik asit anot nano katalizörü olarak kullanılmıştır.

Doğrudan beslemeli DFAYP sadece 10 yılı aşkın bir süredir araştırılmasına rağmen, formik asit oksidasyonu çalışmaları çok daha eskiye tarihlenmektedir. Bazı araştırmacılar, soy metaller üzerinde gerçekleşen formik asit oksidasyonunun iki farklı reaksiyon mekanizması (dehidrojenasyon ve dehidrasyon) üzerinden yürüyebileceğini belirtmişlerdir. En çok kabul edilen mekanizma paralel veya iki basamaklı (dual pathway) olarak anılan bir mekanizmadır. 1. basamakta bir ara ürün olan CO oluşmadan gerçekleşen dehidrojenasyon reaksiyonu sonucunda CO<sub>2</sub> ve hidrojen gazı açığa çıkar. 1. basamakta gerçekleşen yüzey reaksiyonu gerçekleşmesi istenen reaksiyondur (Şekil 1). 2. basamakta ise ara ürün olan ve yüzeye adsorbe olmuş CO su ile reaksiyona girerek CO<sub>2</sub> gazını oluşturur. 2. basamakta formik asit ilk önce nano katalizör yüzeyine adsorplanır ve bir yüzey ara ürünü olan karbonmonoksit gazını oluşturur. Bu basamakta yüzeye adsorplanan CO anot nano katalizörünün zehirlenmesine ve yakıt pilinin veriminin düşmesine sebep olur. Bu nedenle anot nano katalizörünün seçimi doğrudan formik asit oksidasyonunda 1. basamağın gerçekleşmesi açısından esas teşkil eder. Formik asitin oksidasyonunda nano katalizör olarak Pd kullanıldığında 1. basamağın daha baskın olduğu bilinmektedir. Pd nano katalizörünün Pt nano katalizöründen daha yüksek aktiviteye sahip olması doğrudan karbonmonoksit oluşumu sonucu olduğu düşünülmektedir (Akiyama ve ark., 1997; Matsushima ve ark., 1996; Skelton ve ark., 1999).



Pd nano katalizörlerin formik asit oksidasyonu sırasında oluşan hangi türlerden dolayı deaktive olduğu sorusu halen cevaplanamamıştır. Bazı araştırmacılar, bu deaktivasyonun Pd nano katalizör yüzeyinde aşağıda verilen reaksiyonlar sonucunda Pd metali yüzeyinde oluşan ve yüzeye adsorplanan COOH<sub>ad</sub> yüzey ara ürününden kaynaklandığı hipotezini savunmaktadır.





Şekil 1: Formik asitin dehidrojenasyon reaksiyonu (1. basamak).

Pd yüzeyindeki zehirlenmeyi engellemek amacıyla yapılan çalışmalarda Pd iki metalli Au-Pd ( Faguy ve ark., 1990; Popovic ve ark., 1990; Popovic ve ark., 1991 Markovic ve ark., 1991a; Markovic ve ark., 1991b; Markovic ve Ross, 1992, 1993; Cortright ve Dumesic, 1995; Markovic ve ark., 2001; Bergamaski ve ark., 2006; Kiraly ve ark., 2007; Hsu ve ark., 2013;), Pd-Mo (Adzic ve Markovic, 1982; Amadelli ve ark., 1983; Markovic ve Adzic, 1984; Zou ve Gonzalez, 1991), Pd-Ta (Amadelli ve ark., 1983), Pd-V (Li ve Pickup, 2007) , Pd-Nb (Amadelli ve ark., 1983; Sen Gupta ve ark., 2003), Pd-Ti (Amadelli ve ark., 1983), Pd-Hf (Amadelli ve ark., 1983), Pd-Zr (Amadelli ve ark., 1983), Pd-Cr (Amadelli ve ark., 1983), Pd-W (Amadelli ve ark., 1983), Co-Pd ( Veisz ve Kiraly, 2003; Jung ve ark., 2009; Kivrak ve ark., 2009; ) nano katalizörlerin etkisi araştırılmıştır. Literatürde, çekirdek/kabuk yapıya sahip nano katalizörlerin kontrollü şekil ve boyutta sentezlenmesi ile çok yüksek aktivitelere ulaşılabildiği rapor edilmiştir ( Weng ve ark., 2007; Arbizzani ve ark., 2008; Cooper ve ark., 2008; Ferrin ve ark., 2008; Zhou ve ark., 2008; Ilicic ve ark., 2008; Scibioh ve ark., 2008;Liang ve ark., 2008; Pan ve ark., 2009; Purgato ve ark., 2009; Singh ve ark., 2009; Yang ve ark., 2008; Yeh ve ark., 2009; Yuan ve ark., 2009; Zhu ve ark., 2009; Gan ve ark., 2009; Carmo ve ark., 2009; Li ve ark., 2009;). Auçekirdek@Pdkabuk nano katalizörler üzerinde yapılan bir çalışmada, galvanik yer değiştirme reaksiyonu sentez yöntemi kullanılarak Pd kabuk kalınlığını 10 nm ile 40 nm arasında değişen nano katalizörler sentezlenmiştir (Popovic ve ark., 1990). Bu çalışmada 20 nm Pd kabuk kalınlığına sahip olan Auçekirdek@Pdkabuk çekirdek/kabuk nano katalizör formik asit elektrooksidasyon reaksiyonunda en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Au çekirdeği ve Pd kabuğu arasındaki elektronik eşleşme (electronic

coupling) XPS metodu ile belirlenmiştir. Sonuçlar, Pd 3d5/2 spektrasının bağlanma enerjisinin Au çekirdek@Pdkabuk nano katalizörlerinde Pd nano katalizör ile karşılaştırıldığında daha düşük enerjilere kaydığını göstermektedir. Bilindiği üzere bağlanma enerjilerindeki kaymalar Au çekirdeği ile Pd kabuğu arasındaki etkileşim neticesinde oluşan Pd kabuğunun yüzey elektronik modifikasyonundan kaynaklanır. Pd 3d5/2 spektrasının bağlanma enerjisi en küçük olan Au çekirdek@Pdkabuk nano katalizör en yüksek aktiviteyi sergileyecektir. Zira bir formik asit elektrooksidasyon ara ürünü olan COOH'in kimyasal adsorplanması Pd 3d5/2'nin bağlanma enerjisine bağlıdır. Formik asit elektrooksidasyon deneyleri 0,1 M HClO<sub>4</sub> ve 0,1 M HCOOH çözeltisi içinde 1000 rpm dönme hızında döner disk elektrot kullanılarak yapılmıştır. En yüksek formik asit oksidasyon pik potansiyeli (0.84 V NHE) en yüksek elektrokimyasal yüzey alanına 10 nm ve 20 nm kalınlığa sahip olan Au çekirdek@Pdkabuk nano katalizörlerine aittir. 40 nm Pd kabuk kalınlığına sahip olan Au çekirdek@Pdkabuk nano katalizörü Pd nano katalizör ile aynı formik asit elektrooksidasyon pik potansiyeline sahip olmasına rağmen Pd nano katalizörden çok daha düşük aktivite göstermektedir. Bu durum belirgin bir şekilde Pd metalinin bloklama etkisine sahip olan hidroksil kaplanmasının ince Pd kabuk Au çekirdek@Pdkabuk nano katalizörlerinde de daha yüksek potansiyelerde gerçekleşmesine ve Au çekirdek@Pdkabuk nano katalizörlerinin hidroksil grupları ile zehirlenmesinin engellenmesine neden olmaktadır ( Cortright ve Dumesic, 1995; Bergamaski ve ark., 2006; Scott ve ark., 2008; Hsu ve ark., 2013).

Çekirdek/kabuk nanoparçacıkların fiziksel ve kimyasal özellikleri çekirdek, kabuk ve ara yüzey yapısının fiziksel ve kimyasal özelliklerine sıkı sıkıya bağlıdır. Nano katalizörlerin çekirdek/kabuk yapıda sentezlenmesi ile nanoparçacıkların elektronik yapıları ayarlanabilir ve bu sayede kontrollü şekle, büyüklüğe ve yapıya sahip nanoparçacıklar üretilebilir. Etkili nano katalizör hazırlama yöntemlerinin kullanılması nano katalizörün elektronik, kristal ve yüzey yapılarının ayarlanmasına olanak sağlar. Böylece nano katalizörün formik asit elektrooksidasyon aktivitesi artırılarak, yeni nesil yüksek aktiviteye sahip formik asit elektrooksidasyon nano katalizörleri üretilecektir (Denis ve ark., 2008; Yoo ve ark., 2008). İki metalli nano katalizörlerin sentezinde tipik olarak kullanılan sentez yaklaşımları metal tuzlarının eş zamanlı veya basamaklı indirgenmesi yöntemleridir. Eş zamanlı indirgemede, metal tuzları poliyol metodu veya borohidrit eklenmesi ile bir yüzey desteği üzerinde indirgenir. Poliyol yöntemi ile hazırlanan bu nano katalizörlerde genellikle çekirdek/kabuk nanoparçacıkları oluşur. Diğer bir indirgeme yöntemi olan basamaklı indirgeme yönteminde ise metal iyonlarının kademeli indirgenmesi söz konusudur. Bu yöntemde, ilk önce tek metalli

çekirdek sentezlenir. Daha sonra bu çekirdek üzerine ikinci metal eklenir. Bu yöntem sayesinde alaşım ve çekirdek/kabuk nanoparçacıklar hazırlanabilir. Fakat nano katalizör hazırlama sıcaklığının yüksekliği çekirdek/kabuk yapıların oluşması yerine alaşım yapıların oluşmasına sebep olabilmektedir (Jeon ve McGinn, 2009).

Çekirdek/kabuk nano katalizörlerini hazırlamada bir diğer yöntem ise dendrimer şablon metodudur. Dendrimer şablon metodu ile nanoparçacıkları birkaç atom veya 300 atom aralığında değişen farklı büyüklüklerde hazırlamak mümkündür. Bu nedenle, dendrimer şablon metodu formik asit elektrooksidasyon aktivitesinin nano katalizörün elektronik ve kimyasal özellikleri ile ilişkilendirilmesinde ve yeni nesil yüksek aktiviteye sahip katalizörlerin geliştirilmesinde avantajlı bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır (Takahashi ve ark., 2008).

Pd temelli üç metalli nano katalizörlerin (alaşım, çekirdek/kabuk ve dendrimer) formik asit elektrooksidasyon aktiviteleri Pd temelli iki metalli nano katalizörlerinin aktivitelerinden daha yüksektir ( Markovic ve ark., 2001; Park ve ark., 2006; Geng ve Lu, 2007; Hernandez-Fernandez ve ark., 2008; Scott ve ark., 2008). Literatürde CoAuPd katalizörünün formik asit elektrooksidasyonu aktivitesi çalışılmamasına rağmen, bu katalizörün formik asit dehidrojenasyonunda üstün bir aktivite sergilediği Wang ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir araştırmada *Angewandte Chemie International* dergisinde rapor edilmiştir (Shibamine ve ark., 2008). Bilindiği üzere, formik asit elektrooksidasyonu formik asit dehidrojenasyonu üzerinden yürümektedir ve bu nedenle formik asit dehidrojenasyonunda iyi olan CoAuPd nano katalizörü DFAYP için iyi bir anot nano katalizörü olma potansiyeline sahiptir. Bu proje tez kapsamında, yüksek aktiviteye sahip yeni nesil CoAuPd katalizörünün formik asit elektrooksidasyonunun aktivitesi araştırılmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında Pd tek metalli, Pd-Au iki metalli ve Pd-Au-Co katalizörleri çekirdek kabuk yapıda sentezlenebilmeleri için  $\text{NaBH}_4$  indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu katalizörler üzerinde formik asit elektro oksitlenme aktivitesi döngüsel voltametre (CV), kronoamperometre (CA), empedans spektroskopisi (EIS) ve zehirlenme ölçümleri yardımı ile çalışıldı. Tablo 1’ de katalizörlerin metal oranları ve  $\text{NaBH}_4$  miktarları verilmiştir.

Tablo 1: Hazırlanan katalizörler, hazırlama koşulları ve metal oranları

Sıra No	CNT destekli katalizör	$\text{NaBH}_4$ miktarı	%Pd miktarları	Metal oranı
1	Pd	15 kat	9.09	100:0
2	Pd	25 kat	9.09	100:0
3	Pd	50 kat	9.09	100:0
4	Pd	100 kat	9.09	100:0
5	Pd	150 kat	9.09	100:0
6	Pd	200 kat	9.09	100:0
7	PdAu	100 kat	8,92	90:10
8	PdAu	100 kat	8.47	70:30
9	PdAu	100 kat	7.83	50:50
10	PdAu	100 kat	7.32	40:60
11	PdAuCo	100 kat	8.85	80:10:10
12	PdAuCo	100 kat	8.40	70:20:10
13	PdAuCo	100 kat	8.75	70:10:20
14	PdAuCo	100 kat	7.78	60:30:10
15	PdAuCo	100 kat	7.94	50:40:10
16	PdAuCo	100 kat	8.24	50:30:20

Bu çalışmada ilk olarak karbon nanotüp destekli Pd katalizörleri hazırlandı. İlk olarak indirgeyici madde olarak kullanılan  $\text{NaBH}_4$  miktarı optimize edildi. Bu amaçla kullanılan Pd metalinin mol miktarının, 15-200 kat mol değerlerine denk gelen miktarlarda  $\text{NaBH}_4$

kullanılarak optimum  $\text{NaBH}_4$  miktarı tayin edildi. Bu katalizörler üzerinde formik asit elektrooksitleme ölçümleri  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ M HCOOH}$  çözeltisi içerisinde gerçekleştirildi.

Formik asit elektrooksitleme sonuçlarına göre optimum  $\text{NaBH}_4$  miktarına karar verildikten sonra, bu optimum miktarlarla hazırlanan Pd/CNT katalizörü ile elektrot yüzeyine yüklenen miktarın optimizasyonu yapıldı. Elektrot yüzeyine 0.5-5.0 mikrolitre hacimlerinde katalizör çamuru yüklemesi yapılarak optimum yükleme miktarı belirlendi.

Pd katalizörlerde en iyi  $\text{NaBH}_4$  miktarı 100 kat olarak belirlendiğinden kullanılan Pd'un mol miktarının 100 katı mol olacak şekilde  $\text{NaBH}_4$  alınarak Pd-Au katalizörler farklı Pd:Au atomik oranlarda hazırlandı. Bu katalizörler üzerinde de formik asit elektrooksitleme ölçümleri yapıldı. Bu ölçümler sonucunda Pd:Au 50:50 atomik oranında hazırlanan katalizörün en iyi aktiviteye sahip olduğunu belirlendi. Üçüncü metalin etkisini gözlemlemek maksadı ile CoAuPd katalizörleri hazırlandı. Bu katalizörler farklı PdAuCo atomik oranlarında hazırlandı. Bu katalizörlerin formik asit elektrooksitleme ölçümlerini  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1.0 \text{ M HCOOH}$  çözeltisi içerisinde ölçüm alınarak belirlendi. PdAuCo katalizörlerin en iyi oranı 80:10:10 olarak belirlendi. Bu katalizörler ileri analitiksel yöntemler ile karakterize edildi.

### **3.1 Pd-Au-Co Katalizörlerinin Hazırlanma Metotları**

Katalizörlerin hazırlanmasında  $\text{NaBH}_4$  indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Pd katalizörler hazırlanırken katı destek malzemesi olan karbon nanotüpün kütlece %10 'u kadar Pd içeren Pd tuzundan alınarak 10 ml su içerisinde Pd tuzu çözüldü. Bu işlemin akabinde karışıma karbon nanotüp eklendi. Katalizörler hazırlanırken genellikle 0.1 g CNT destek kullanılarak katalizör hazırlandı. Oluşan karışım 10 dk ultrasonik banyoda tutulduktan sonra 90 dakika boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışıma  $\text{NaBH}_4$  eklemesi yaptık. Pd katalizörler hazırlanırken indirgeyici ajan olarak kullanılan  $\text{NaBH}_4$  miktarını optimize etmek amacı ile Pd metalinin mol miktarının 15-200 kat mol değerlerine denk gelen miktarlarda  $\text{NaBH}_4$  kullanılması ile farklı Pd katalizörler hazırlandı. Optimum  $\text{NaBH}_4$  miktarı 100 kat olarak bulundu. Gerekli miktarda  $\text{NaBH}_4$  ekledikten sonra 60 dakika süresince karıştırıldı. Çözelti süzülde ve yıkandı ve  $100^\circ\text{C}$ 'de vakumlu etüvde kurutuldu.

Pd-Au katalizörler farklı Pd:Au atomik oranlarda hazırlandı. Bu katalizörlerin hazırlanmasında  $\text{NaBH}_4$  indirgeme yöntemi kullanıldı. Pd tuzu 10 ml su içerisinde çözüldü. Au tuzu 10 ml su içerisinde çözülerek bu iki çözelti karıştırıldı ve üzerine CNT destek eklendi. Pd ve Au mol miktarlarının 100 katı kadar mol miktarına denk gelen miktarda  $\text{NaBH}_4$  eklenerek 60 dakika boyunca karıştırıldı. Karışım filtre edildi, yıkandı ve vakumlu etüvde kurutuldu.

CoAuPd katalizörleri de farklı oranlarda  $\text{NaBH}_4$  yöntemi ile hazırlanmışlardır. Bu katalizörleri hazırlarken 5 ml su içerisinde Co tuzu, 10 ml su içerisinde Pd tuzu ve 5 ml su içerisinde Au tuzu ayrı ayrı çözüldü ve daha sonra bu çözeltiler birbirine karıştırıldı. Bu karışım üzerine CNT eklenerek, Co, Au, Pd toplam metal mol miktarının 100 katına denk gelecek şekilde  $\text{NaBH}_4$  eklenerek indirgeme yapıldı. Süzme, yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra katalizörler hazır hale gelmiş oldu. Bu katalizörler farklı atomik oranlarda hazırlanmışlardır. Bu atomik oranlara ait ayrıntılı bilgi Tablo2’de verilmiştir.

### **3.2 Karakterizasyon Ölçümleri**

Hazırlanan katalizörler BET, XRD, SAXS, TEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Hazırlanan katalizörler ve bu katalizörlerin karakterizasyon yöntemleri sırası ile Tablo 2’ de verilmiştir.

Tablo 2: Hazırlanan katalizörler, hazırlama koşulları ve kullanılan karakterizasyon yöntemleri

Sıra No	CNT destekli Katalizör	NaBH <sub>4</sub> miktarı	Metal oranı	Karakterizasyon ölçümleri
1	Pd	15 kat	100:0	BET, XRD, SAXS, EDX
2	Pd	25 kat	100:0	BET, XRD, SAXS, EDX
3	Pd	50 kat	100:0	BET, XRD, SAXS, EDX
4	Pd	100 kat	100:0	BET, XRD, SAXS, EDX
5	Pd	150 kat	100:0	BET, XRD, SAXS, EDX
6	Pd	200 kat	100:0	BET, XRD, SAXS, EDX
7	PdAu	100 kat	90:10	BET, XRD, SAXS, EDX
8	PdAu	100 kat	70:30	BET, XRD, SAXS, EDX
9	PdAu	100 kat	50:50	BET, XRD, SAXS, EDX, TEM
10	PdAu	100 kat	40:60	BET, XRD, SAXS, EDX
11	PdAuCo	100 kat	80:10:10	BET, XRD, SAXS, EDX
12	PdAuCo	100 kat	70:20:10	BET, XRD, SAXS, EDX
13	PdAuCo	100 kat	70:10:20	BET, XRD, SAXS, EDX
14	PdAuCo	100 kat	60:30:10	BET, XRD, SAXS, EDX
15	PdAuCo	100 kat	50:40:10	BET, XRD, SAXS, EDX
16	PdAuCo	100 kat	50:30:20	BET, XRD, SAXS, EDX

Brunauer, Emmet ve Teller (BET) methoduyla 77 K'deki sıvı azot ortamında, azot (N<sub>2</sub>) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmıştır. Analiz sonuçlarında tek ve çok noktalı BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, BJH gözenek boyutu dağılım değerleri ve adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri verilmektedir.

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. XRD ölçümleri Siemens Bruker X-Işını Difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Cihazda, monokromatize X-ışını elde edilmesini sağlayan, yüksek çözünürlükte Grafit Monokromatör kullanılmaktadır ( $\lambda_{Cu K\alpha}=1.54 \text{ \AA}$ ). Ölçümler standart  $\Theta/2\Theta$  ( $2\Theta=20-90^\circ$  aralığında) tarama yöntemiyle yapılmıştır. Tarama aralığı  $20^\circ$  ile  $90^\circ$  arasında değişmektedir. Tarama hızı ise  $2^\circ$  /dakikadır. Ölçümler toz halindeki katalizörler üzerinde yapılmıştır.

Geçirimli Elektron Mikroskobu, görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikro yapısal incelemesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. Bu teknik yardımı ile

nanokatalizörlerin kristal büyüklüğü, şekli, kalitesi ve atom dizilişi hakkında bilgi alınmıştır. Katalizörlerin büyüklüğü ve boyutu 200 kV'lık bir TEM yardımı ile incelenmiştir.

### 3.3. Elektrokimyasal Ölçümler

$\text{NaBH}_4$  indirgeme yöntemi ile hazırlanan 16 adet katalizör sistemi üzerinde elektrokimyasal ölçümler alınmıştır. Katalizörler üzerinde formik asit elektro oksitlenme aktivitesi dönüşümlü voltametri (CV), empedans spektroskopisi (EIS) ve zehirlenme ölçümleri yapılarak incelendi. Tablo 3' de katalizörlerin metal atom oranları ve ölçümlerde kullanılan elektrokimyasal yöntemler verilmiştir. Ayrıca ölçümlere ait detaylı bilgi Tablo 3'da verilmiştir.

Tablo 3: Elektrokimyasal ölçümler

Sıra No	Katalizör	NaBH <sub>4</sub> miktarı	Metal oranı	Elektrot yüzeyine yükleme	Yapılan ölçümler
1	Pd	15 kat	100:0	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub>
2	Pd	25 kat	100:0	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub>
3	Pd	50 kat	100:0	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub>
4	Pd	100 kat	100:0	0,5 mikrolitre 1 mikrolitre 2 mikrolitre 3 mikrolitre 4 mikrolitre 5 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , Empedans, CO sıyırma voltametri
5	Pd	150 kat	100:0	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub>
6	Pd	200 kat	100:0	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub>
7	PdAu	100 kat	90:10	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , CO sıyırma voltametri
8	PdAu	100 kat	70:30	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , CO sıyırma voltametri
9	PdAu	100 kat	50:50	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , CO sıyırma voltametri
10	PdAu	100 kat	40:60	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , CO sıyırma voltametri
11	PdAuCo	100 kat	80:10:10	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , CO sıyırma voltametri
12	PdAuCo	100 kat	70:20:10	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , CO sıyırma voltametri
13	PdAuCo	100 kat	70:10:20	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , CO sıyırma voltametri
14	PdAuCo	100 kat	60:30:10	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , CO sıyırma voltametri
15	PdAuCo	100 kat	50:40:10	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , CO sıyırma voltametri
16	PdAuCo	100 kat	50:30:20	1 mikrolitre	CV <sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> , CV <sub>HCOOH</sub> , CO sıyırma voltametri

### 3.3.1 Katalizörle elektrot hazırlama

İlk olarak 3 mg katalizör 1 ml nafyon çözeltisi içinde dağıtıldı. Ultrasonik banyoda 10 dakika boyunca tutuldu. Daha sonra elde edilen katalizör + nafyon karışımından mikro pipet vasıtasıyla 1-3 mikrolitre alınarak 3 mm çapına sahip olan camsı karbon (glassy carbon) elektrot yüzeyine damlatıldı. Elektrot yüzeyleri kuruduktan sonra katalizörlerin aktivitesi formik asit + sülfürik asit çözeltisi bulunan üç elektrotlu hücrede incelendi.

### 3.3.2 Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümlerde CHI 660 E cihazı kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Camsı karbon çalışma elektrodu her elektrokimyasal çalışmadan önce sırasıyla 1 µm, 0,3 µm, 0,05 µm tanecik boyutuna sahip alümina tozu ile parlatılmış daha sonra ultrasonik banyoda 10 dk sonikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu elektrot daha sonra sırasıyla destile su ve etanol ile yıkanıp kurutulduktan sonra kullanılmıştır. Katalizör ile elektrot yüzeyi kaplandıktan sonra elektrokimyasal işlemlerde kullanılmak üzere elektrokimyasal hücreye daldırıldı. Elektrokimyasal ölçümler farklı elektrokimyasal teknikler kullanılarak yapıldı. Bu teknikler arasında dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi, CO sıyırma voltametrisi teknikleri bulunmaktadır (Bard ve Faulkner, 2001).

Dönüşümlü Voltametri tekniği referans elektroduna göre çalışma elektrodunun geriliminin belirli bir gerilim programına uyacak şekilde değiştirilmesiyle uygulanır. Gerilim taraması ileri yönde belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde ters çevrilir. İleri ve geri yöndeki gerilim tarama hızları aynı tutulabildiği gibi, istenildiğinde farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri yöndeki gerilim taraması sırasında çalışma ve karşıt elektrotlar arasında geçen akım kaydedilirse pik şeklinde bir akım-gerilim eğrisi elde edilir. Bu pik çözeltideki elektroaktif maddenin yükseltgenmesine (ya da indirgenmesine) aittir. Gerilim tarama yönü ters çevrildiğinde yükseltgenmiş (ya da indirgenmiş) elektroaktif türün yeniden indirgenmesine (ya da yükseltgenmesine) karşı gelen bir geri pik gözlenir. Gerilim programı ard arda uygulandığında ise birçok dönüşümlü voltammogram elde edilir. Bu döngünün kaç kez tekrarlanacağı ise yapılan analizin türüne göre (modifikasyon, yüzey karakterizasyonu vb.) karar verilir (Bard ve Faulkner, 2001).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi modifiye elektrotların ara yüzey özelliklerini incelemek için etkili bir yöntemdir. Nyquist eğrisi şeklinde verilmiş tipik bir elektrokimyasal empedans spektrumu daha yüksek frekans bölgesinde yarım daire (elektron transfer kinetiği) ve daha düşük frekans bölgesinde ise doğrusal (difüzyon karakteristiği) olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Bu yarım dairenin çapı elektron transfer direncine,  $R_{ct}$  'ye eşittir. Ayrıca bu direnç, yüzeyin elektron transfer direncini göstermektedir. Empedans metodu ile reaksiyon mekanizmasındaki değişikliklerin yanısıra bu metodun voltamogramda belirlenen farklı potansiyel bölgelerine uygulanması ile de reaksiyondaki hızı hakkında bilgi edinilmesi sağlanmaktadır. Çalışma elektrodu olarak katalizörle modifiye edilmiş camı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak Pt tel elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot kullanılmıştır. Hücrenin içine formik asit çözeltisi konulduktan sonra hücre içinden azot gazı geçirilmiştir. Azotla doymuş hale getirilmiş ve çalışma süresince çözelti yüzeyinden azot geçirilerek çözeltinin azotla doymuş derişimde kalması sağlanmıştır. Çalışma elektrodu  $0.5 \text{ H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M HCOOH}$  çözeltisi içeren hücreye daldırılarak  $-0.2 \text{ V}$  ile  $1.0 \text{ V}$  potansiyel aralığında dönüşümlü voltamogramları çekilmiştir (Bard ve Faulkner, 2001).

CO sıyırma voltametri ölçümleri için  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi içerisinde CO gazı geçirilip CO'nun gazının yüzeye adsorplanması sağlanarak gerçekleştirilmiştir. Ar sürükleyici gaz geçirilirken tarama hızı  $0.05 \text{ V/s}$  ve tarama döngüsü 100 defa yapılarak aktivasyon işlemi gerçekleştirildi. Ön şartlandırma potansiyeli  $0 \text{ V}$  ve süresi 1200 sn olarak ayarlanarak 20 dakika boyunca karbonmonoksit (CO) gazı hücre içinde bulunan  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  elektrolitinden geçirilerek CO gazının katalizör yüzeyinde biriktirilmesi sağlandı. 1200 sn'nin sonunda ön şartlandırma durduruldu ve 20 dakika boyunca azot ( $\text{N}_2$ ) sürükleyici gazı geçirilerek  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolitinde serbest halde bulunan karbonmonoksit (CO) temizlendi ve dönüşümlü voltamogramı kaydedildi (Bard ve Faulkner, 2001).

## 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

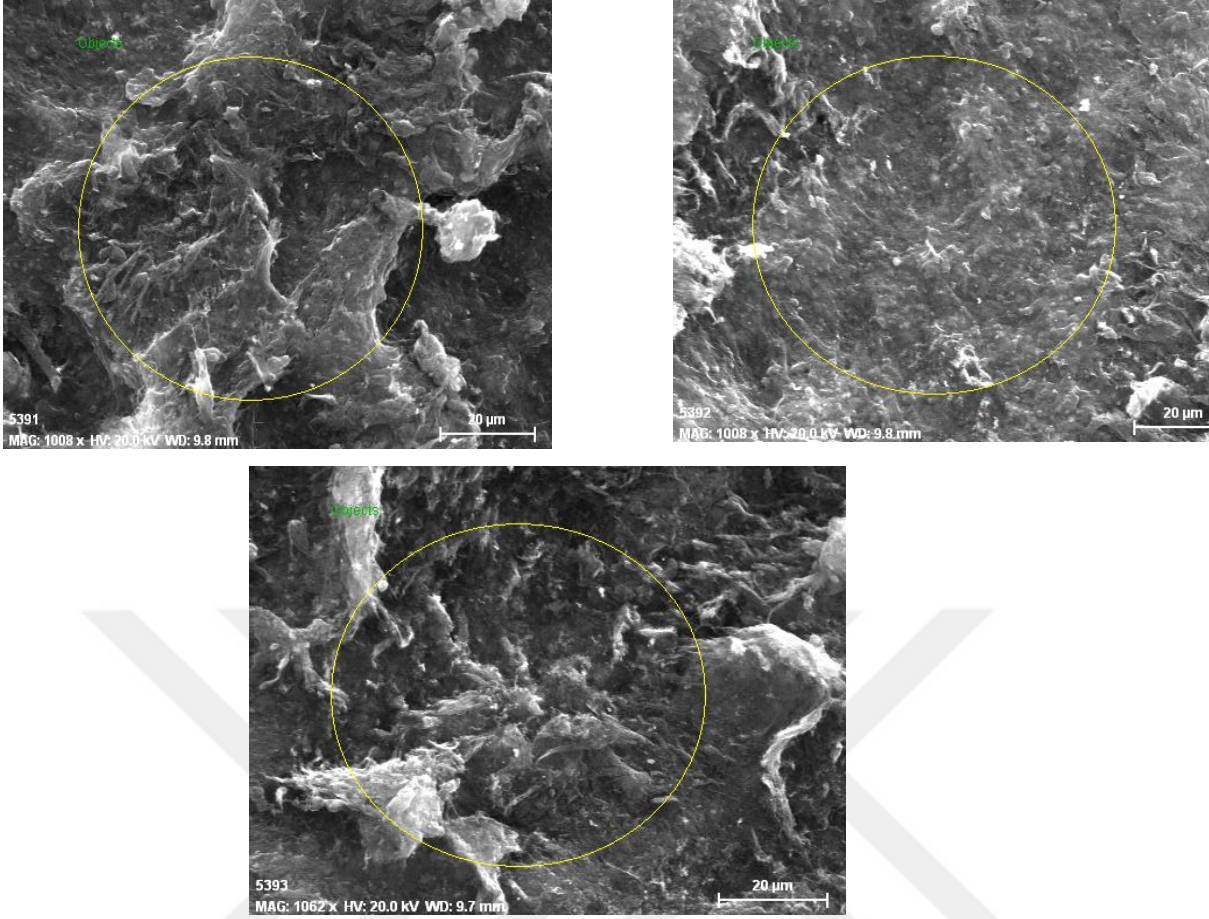
### 4.1. Karakterizasyon Sonuçları

#### 4.1.1 Pd Karakterizasyon Sonuçları

Pd katalizörler üzerinde EDX, SAXS ve XRD ölçümleri alınmıştır. EDX ölçümleri SEM ile 3 farklı bölgeye odaklanarak yapıldı. EDX ölçümü alınan bölgelerin SEM görüntüleri Şekil 2’de verilmiştir. EDX ile elde edilen Pd %’leri Tablo 4’de verilmiştir. Katalizörler %10 Pd içerecek şekilde sentezlenmiştir. EDX ile elde edilen Pd yüzdeleri de %10 civarındadır. Bu yönüyle bakıldığında katalizör sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4: Pd katalizörlere ait karakterizasyon ölçümleri

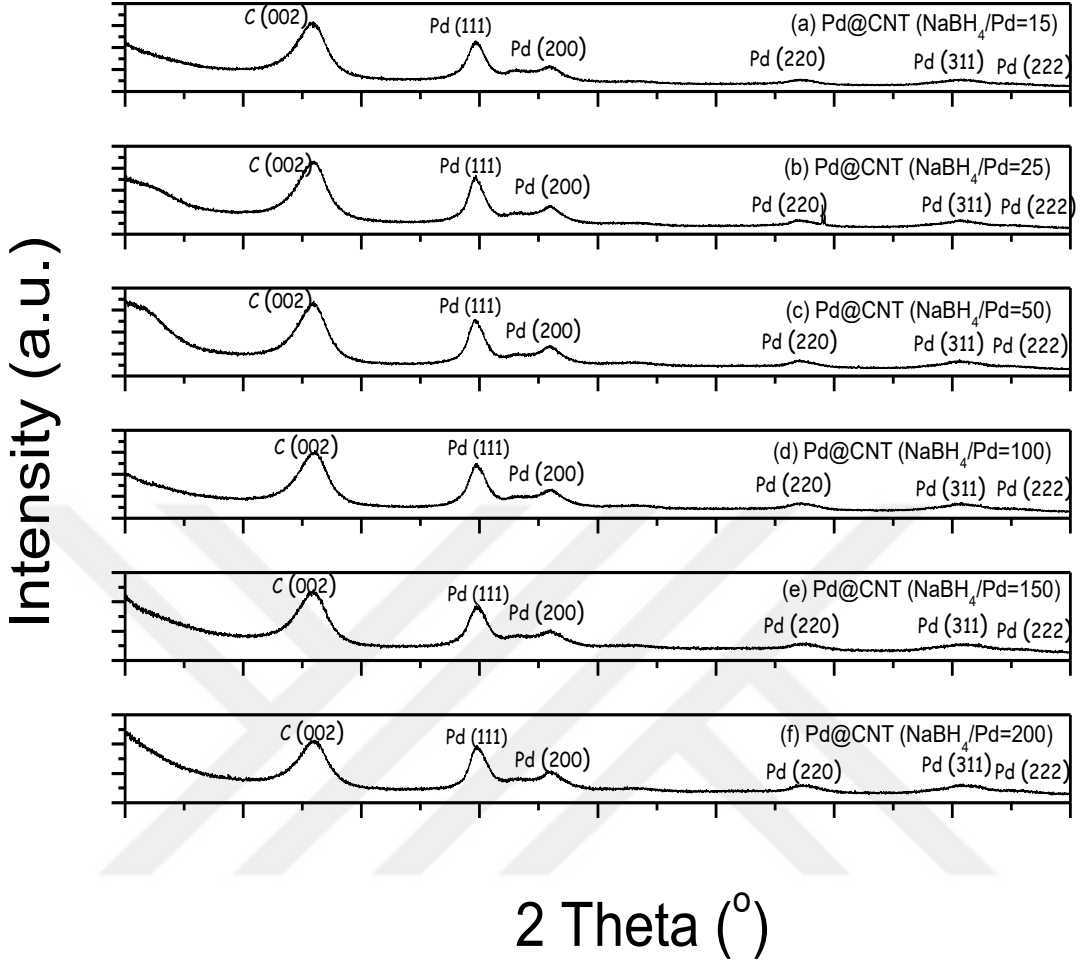
Sıra No	CNT destekli Katalizör	NaBH <sub>4</sub> miktarı	BET	EDX %Pd	Ortalama yarıçap (nm)
			yüze alanı (m <sup>2</sup> /g)		
1	Pd	15 kat	245	9.38	1.5
2	Pd	25 kat	332	9.73	1.66
3	Pd	50 kat	258	10.21	1.2
4	Pd	100 kat	218	10.57	1.33
5	Pd	150 kat	20	11.15	1.68
6	Pd	200 kat	134	9.54	0.82



Şekil 2: Pd katalizöre ait üç farklı bölgeden alınmış SEM görüntüleri.

BET yüzey alanları Tablo 4’de verilmiştir. CNT desteği  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  BET yüzey alanına sahiptir. Tablodan da görüldüğü gibi Pd eklemesi yapıldığında katalizörün yüzey alanında düşüş gerçekleşmiştir. 1, 2, 3, 4 ve 6 nolu katalizörlerdeki yüzey azalması kabul edilebilir düzeydedir. Fakat 5 nolu katalizörün yüzeyinin  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  değerine düşmesi CNT’ün yapısının çöktüğü anlamına gelmektedir.

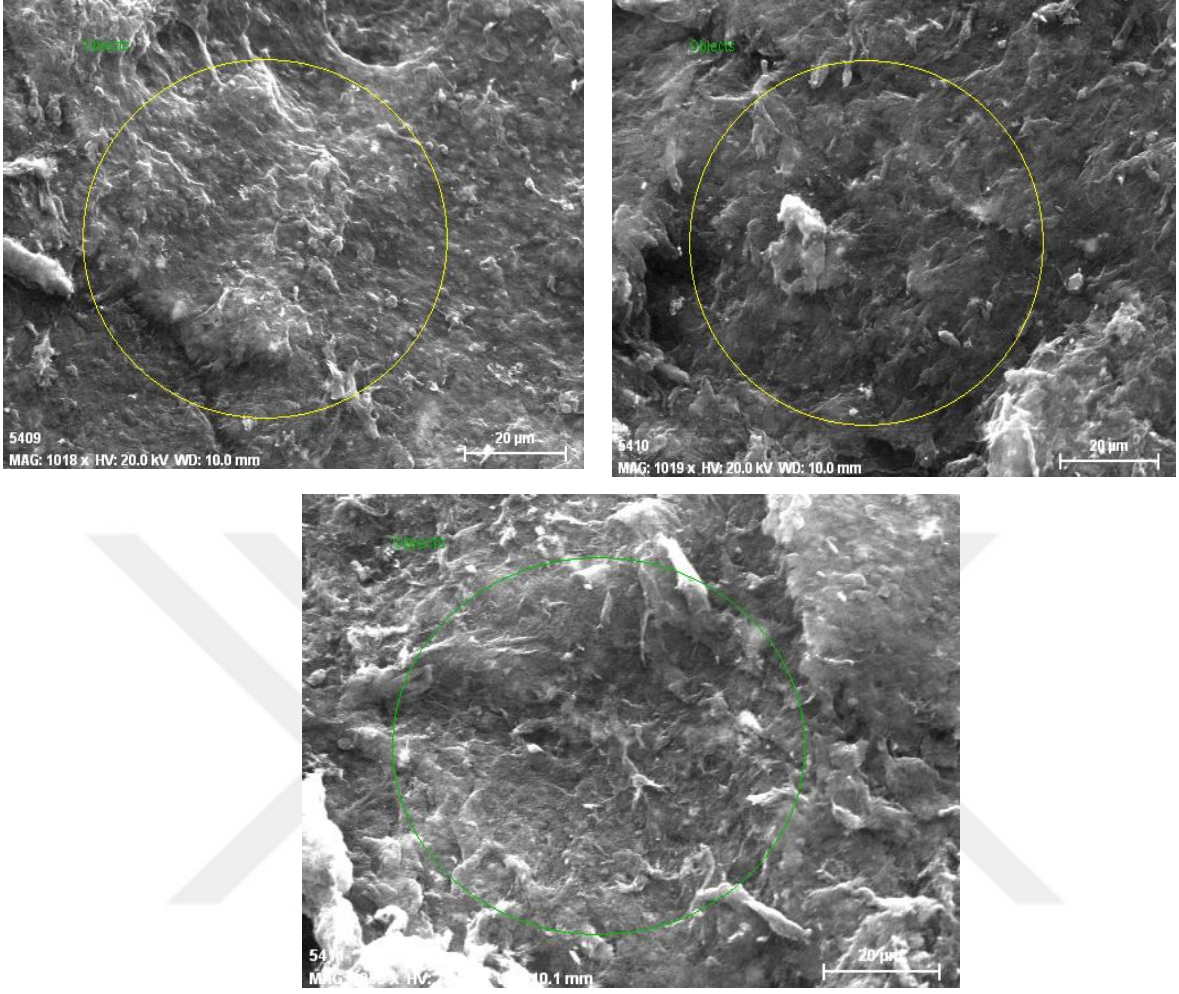
SAXS ölçümleri sonucunda elde edilen ortalama yarıçaplar Tablo 4’de verilmiştir. Pd/C katalizörün XRD deseni Şekil 3’de verilmiştir. Bu katalizörün XRD deseninde  $20^\circ$  açı değerinde bir pik görülmektedir. Bu pik hegzagonal karbonun (002) yüzeyine ait yansıma pikidir (JCPDS card no 75-1621). Ayrıca, M-Pd/C katalizörün XRD deseninde paladyumun yüzey merkezli kübik yapısına ait (111), (200), (220) ve (311) düzlemleri de görünmektedir (JCPDS card no 46-1043).



Şekil 3: Farklı miktarlarda NaBH<sub>4</sub> kullanarak hazırlanan Pd/C katalizörlerin XRD deseni.

#### 4.1.2 Pd-Au Karakterizasyon Sonuçları

Pd-Au katalizörler üzerinde EDX, SAXS, TEM ölçümleri alınmıştır. EDX ölçümleri SEM ile 3 farklı bölgeye odaklanarak yapıldı. EDX ölçümü alınan bölgelerin SEM görüntüleri Şekil 4'de verilmiştir. EDX ile elde edilen Pd %'leri Tablo 5'de verilmiştir. Katalizörler %10 Pd içerecek şekilde sentezlenmiştir. Bu katalizörlere Au eklenmesi de yapıldığında katalizörlerin Pd yüzdeleri %10'un altına düşmüştür. Teorik olarak eklenen Pd yüzdeleri ile EDX de bulunan % değerleri birbiri ile uyum içerisindedir. Bu yönüyle bakıldığında katalizör sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



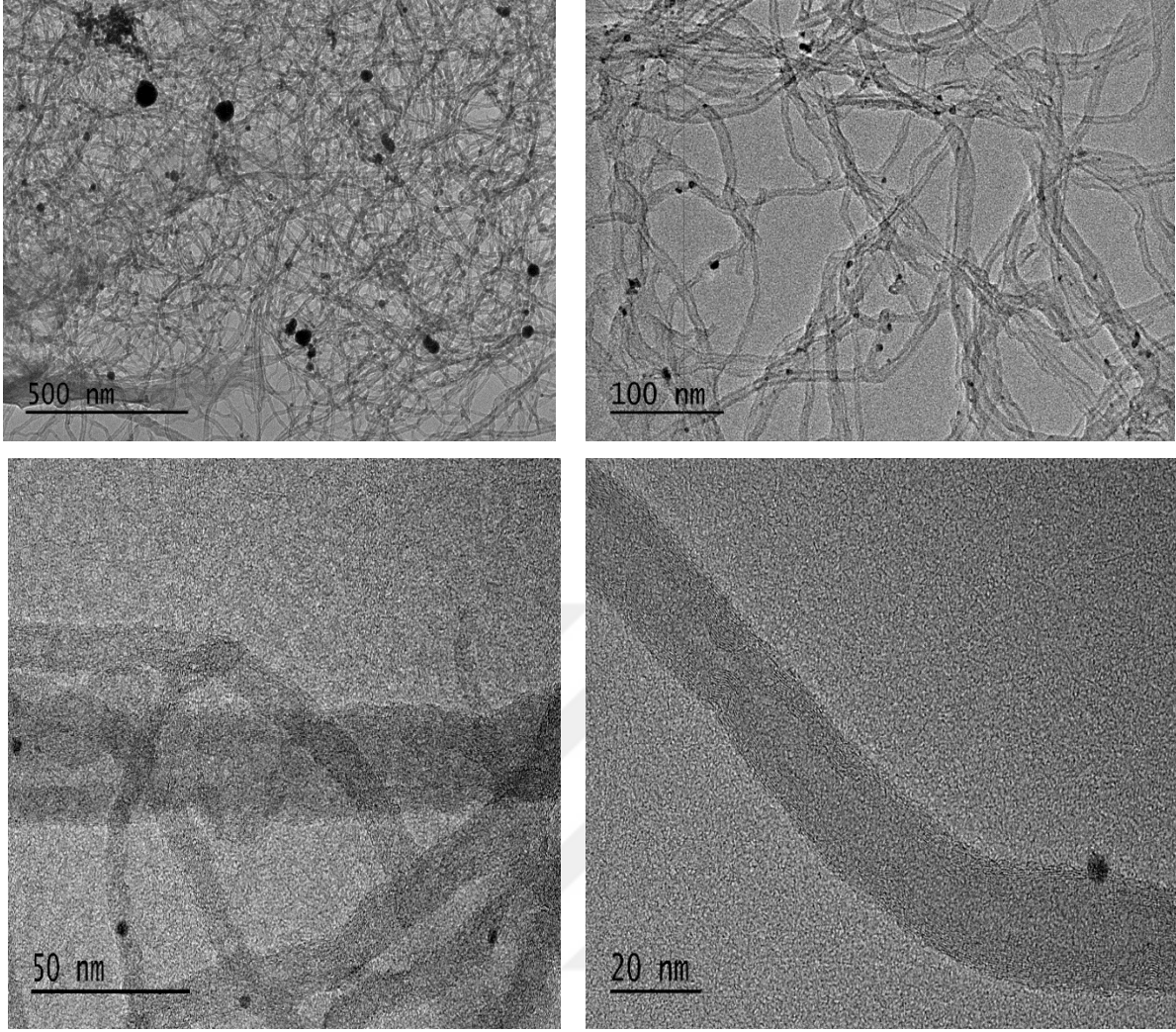
Şekil 4: Pd-Au katalizöre ait üç farklı bölgeden SEM görüntüleri.

BET yüzey alanları Tablo 5’de verilmiştir. CNT desteği  $350 \text{ m}^2/\text{g}$  BET yüzey alanına sahiptir. Tablo 5’den de görüldüğü Pd ve Au eklemesi yapıldığında katalizörün yüzey alanında bir miktar düşüş gerçekleşmiştir. SAXS ölçümleri sonucunda elde edilen ortalama yarıçaplar da Tablo 5’de verilmiştir.

Tablo 5: Pd-Au katalizörlere ait karakterizasyon ölçümleri

Sıra No	CNT destekli katalizör	Pd:Au oranı	BET			Ortalama yarıçap (nm)
			yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	EDX %Pd	EDX %Au	
7	Pd-Au	90:10	325	8.79	0.09	1.07
8	Pd-Au	70:30	187	6.0	2.63	1.5
9	Pd-Au	50:50	330	6.7	4.8	10.1
10	Pd-Au	40:60	219	9.7	6.7	10

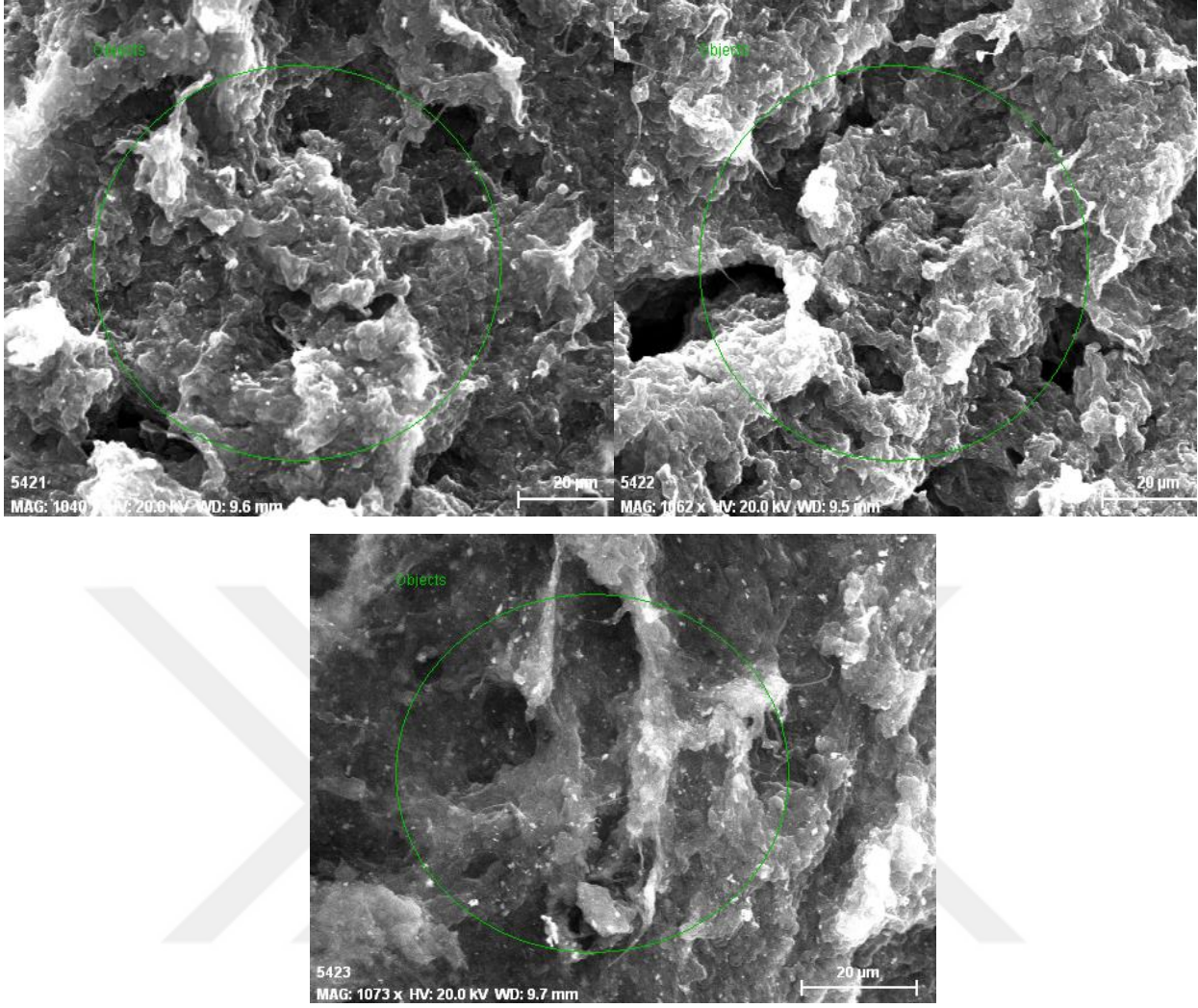
Bu katalizörlerin TEM ölçümleri de Şekil 5’de verilmiştir. Şekil 5’de görüldüğü gibi CNT’ler açık bir şekilde görülmektedir. Metal nanoparçacıklar tüplerin içine yerleşmiştir. Yer yer oluşmuş külçeleşmeler ihmal edilirse genel olarak homojen bir dağılım söz konusudur.



Şekil 5: PdAu (50:50)/CNT katalizöre ait TEM görüntüleri.

#### 4.1.3. Pd-Au-Co Karakterizasyon Sonuçları

Pd-Au-Co katalizörler üzerinde EDX, SAXS ve XRD ölçümleri alınmıştır. EDX ölçümleri SEM ile 3 farklı bölgeye odaklanarak yapılmıştır. EDX ölçümü alınan bölgelerin SEM görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. Katalizörler %10 Pd içerecek şekilde sentezlenmiştir. Bu katalizörlere Au ve Co eklemesi yapıldığında katalizörlerin Pd yüzdeleri %10'un altına düşmüştür. Teorik olarak eklenen Pd yüzdeleri ile EDX'de bulunan % değerleri birbiri ile uyum içeresindedir.



Şekil 6: Pd-Au-Co katalizöre ait üç farklı bölgeden alınmış SEM görüntüleri.

BET yüzey alanları Tablo 6'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü Pd, Au ve Co eklemesi yapıldığında katalizörün yüzey alanında ciddi bir düşüş gerçekleşmiştir. 16 ve 17 nolu katalizörlerde elde edilen küçük BET alanları CNT yapısının çöktüğünü göstermektedir. SAXS ölçümleri sonucunda elde edilen ortalama yarıçaplar da Tablo 6'de verilmiştir.

Tablo 6: Pd-Au-Co katalizörlere ait karakterizasyon ölçümleri

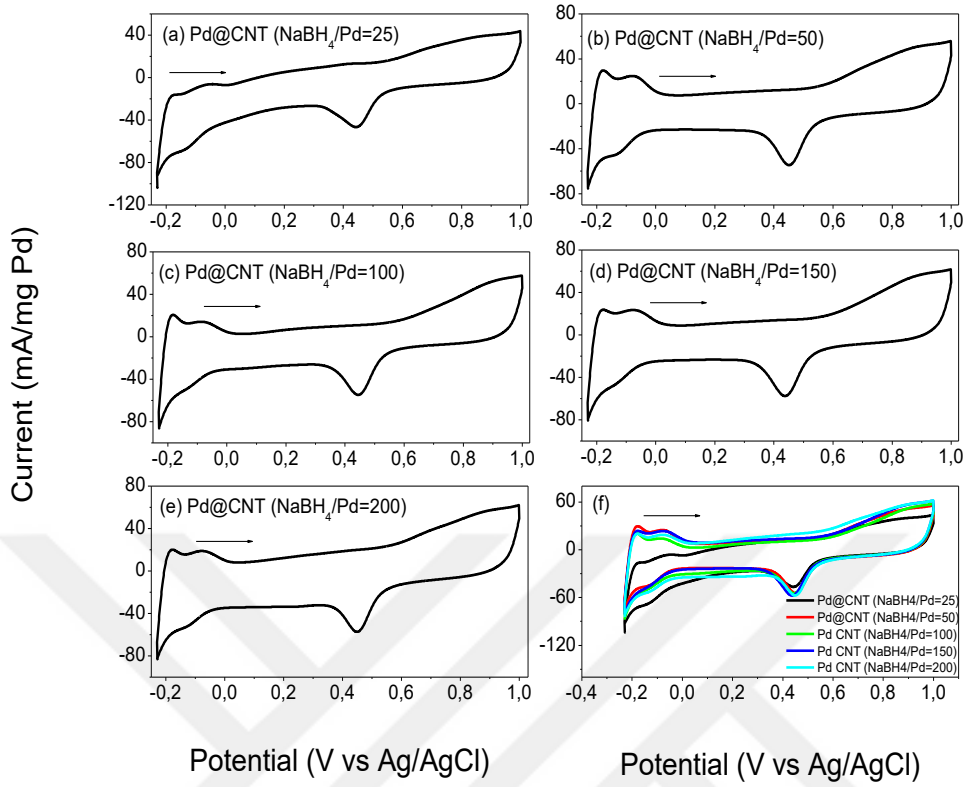
Sıra No	CNT destekli Katalizör	Pd:Au:Co oranı	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	EDX %Pd	EDX %Au	EDX %Co	Ortalama yarıçap (nm)
11	Pd-Au-Co	80:10:10	160	4.0	0.08	0.06	1.2
12	Pd-Au-Co	70:20:10	3.97	3.44	1.2	0.8	1.5
13	Pd-Au-Co	70:10:20	3.11	0.83	0.46	1.1	1.48
14	Pd-Au-Co	60:30:10	173	0.85	2.95	0.65	10.7
15	Pd-Au-Co	50:40:10	166	0.77	0.35	0.01	12.5
16	Pd-Au-Co	50:30:20	182	0.71	0.29	0.03	7.6

## 4.2. Elektrokimyasal Sonuçlar

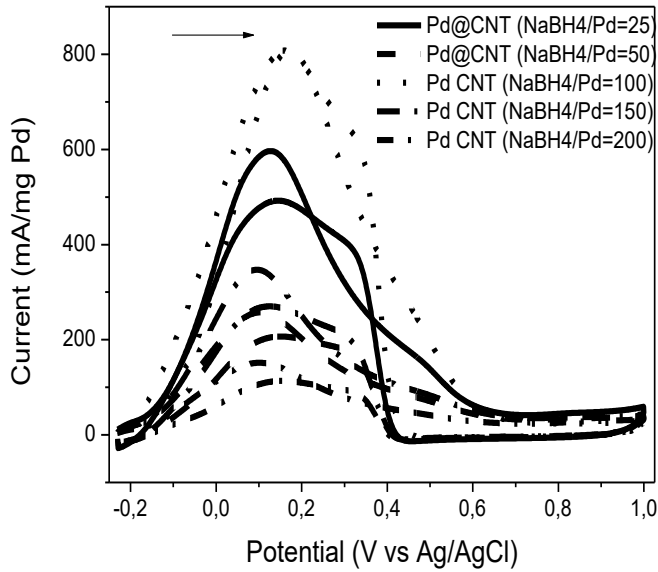
### 4.2.1 Pd katalizörlerin elektrokimyasal sonuçları

Karbon nanotüp destekli Pd katalizörler  $\text{NaBH}_4$  indirgeme yöntemi ile sentezlendi. İlk olarak indirgeyici ajan olarak kullanılan  $\text{NaBH}_4$  miktarı optimize edildi. Bu amaçla kullanılan Pd metalinin mol miktarının 15-200 kat mol değerlerine denk gelen miktarlarda  $\text{NaBH}_4$  kullanarak optimum  $\text{NaBH}_4$  miktarını tayin edildi. Ölçümler 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1.0 M  $\text{HCOOH}$  çözeltisinde oda sıcaklığında ölçülmüştür. Bütün deneylerde, elektrolit argon gazı ile doyurulmuştur. Katalizörlere ait sülfürik asit elektro oksitlenme aktivitesi ölçümleri Şekil 7'de verilmiştir. Hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon pikleri anodik potansiyelerde gözlenmiştir. 25 kat  $\text{NaBH}_4$  eklendiğinde katalizörde tam indirgenme sağlanamadığı anodik bölgedeki alanın küçük olmasından anlaşılmaktadır. Bunun yanında 150 kat  $\text{NaBH}_4$  eklendiğinde ise artık bu alan azalmaya başlamaktadır.

Şekil 8'de katalizörlere ait formik asit elektrooksitlenme aktiviteleri verilmiştir. Şekil 8'den de görüldüğü gibi tüm katalizörlerde formik asit elektro oksitlenmesi -0.1 V'da başlamıştır. Maksimum katalitik aktivite ise 100 kat  $\text{NaBH}_4$  eklenerek hazırlanan Pd katalizörü için gözlenmiştir.

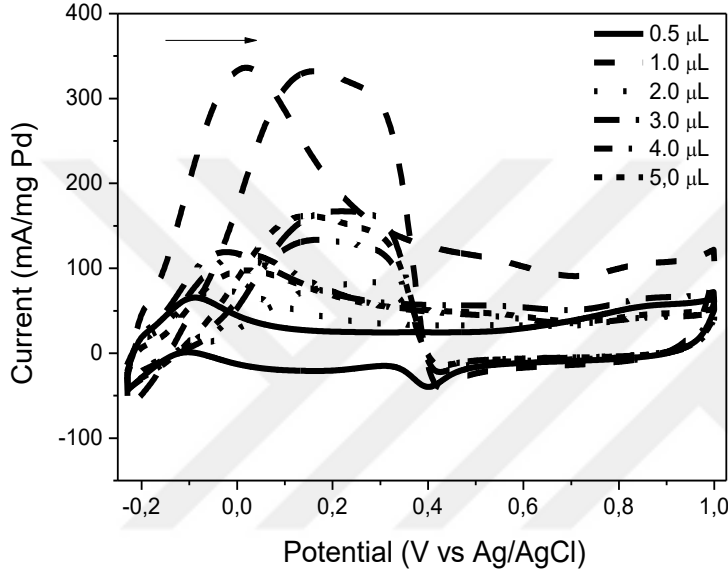


Şekil 7: Pd katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



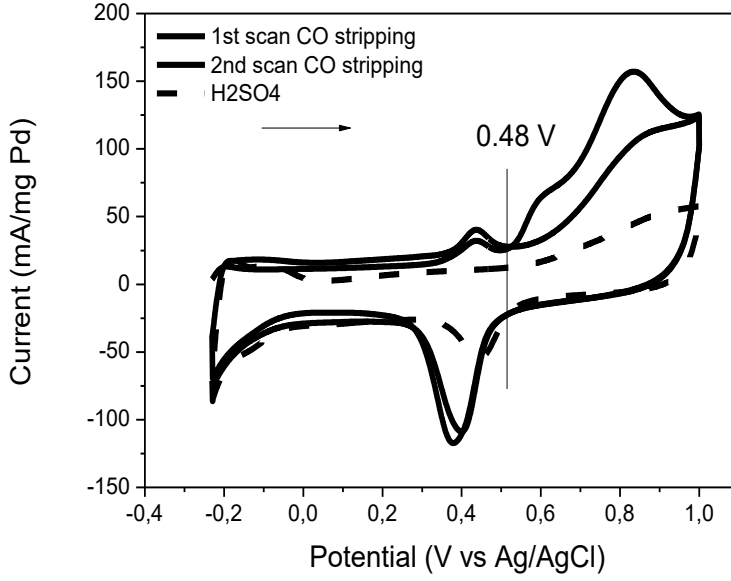
Şekil 8: Pd katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M  $H_2SO_4$  + 1.0 M  $HCOOH$  çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Yukarıdaki ölçümlerde elektrot yüzeyi 1 mikrolitre katalizör çözeltisi ile modifiye edilmiştir. Katalizör yükleme etkisini belirlemek amacıyla farklı miktarlarda katalizörlerle elektrot yüzeyi modifiye edildikten sonra formik asit elektrooksitleme akımları incelenmiş (Şekil 9) ve en yüksek akım yoğunluğu 1 mikrolitre katalizörle modifiye edilen elektrot için elde edilmiştir.



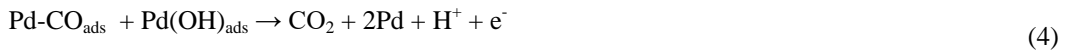
Şekil 9: Farklı katalizör yüklemeleri ile hazırlanan modifiye elektrotlar için 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

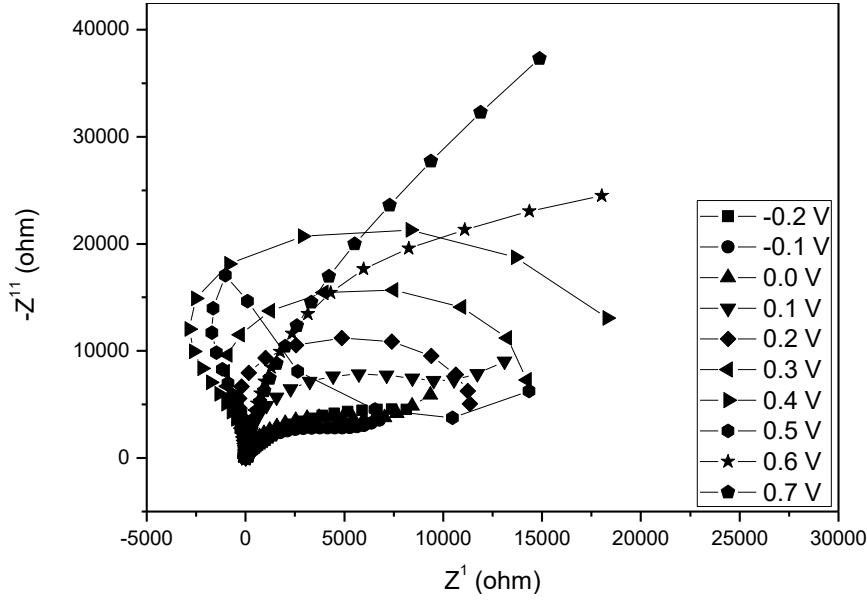
Formik asitin elektrokatalitik oksidasyonu sırasında da kısa sürede CO oluşmaktadır. Pd metalinin CO zehirlenmesi ölçümü CO sıyırma voltametriyi yardımı ile yapılmıştır. Şekil 10'da verildiği üzere ilk taramadan sonra akım yoğunluğunda azalma gözlenmektedir. Bunun sebebi yüzeye adsorplanan CO'nin yüzeyden oksitlenip ayrılmasıdır. CO'nin oksitlenmeye başladığı potansiyel olan onset potansiyelinin 0.48 V olduğu görülmektedir.



Şekil 10: Pd katalizörün 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde CO sıyırma voltametri ölçümleri.

EIS tekniği katalizörün yüzeyinde aktiviteyi kontrol eden mekanizmaların belirlenmesinde kullanılmıştır. Şekil 11’de Pd katalizörüne ait elektrokimyasal empedans davranışını görmekteyiz. EIS sonuçları bu katalizörün farklı potansiyellerde farklı davranışlar sergilediğini göstermektedir. Yarım daireye ait olan çap elektron transfer direncini göstermektedir. Şekil 11 de görülen büyük ark formik dehidrojenasyon reaksiyonunun düşük hızından kaynaklanmaktadır (Wu ve ark., 2004). Bu yavaş kinetik CO<sub>ads</sub>’in yüzeyi bloke etmesinden kaynaklanmaktadır. Artan potansiyel ile ark çapı azalmaktadır. Bu ise formik asit elektro oksitlenme reaksiyonunun yük transfer direncinin azaldığını göstermektedir. 700 mV potansiyelin altında sadece kapasitif davranışlar vardır ve bu durum şu mekanizma ile açıklanabilir:

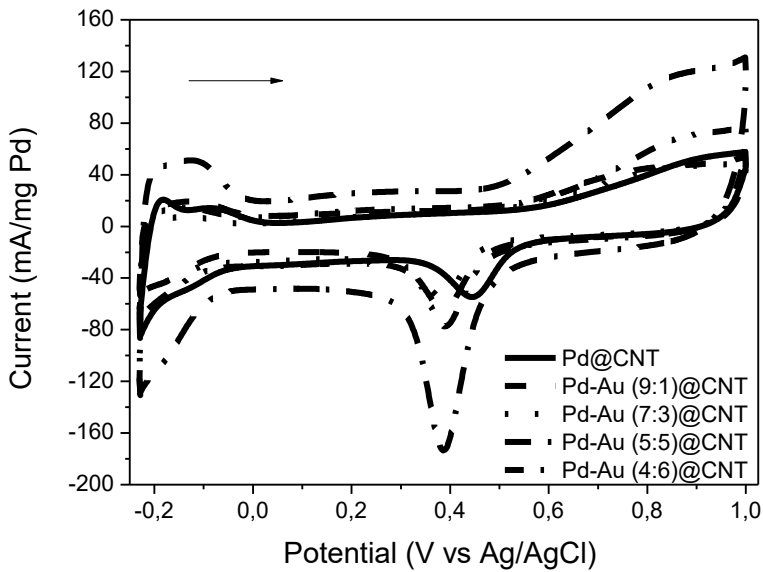




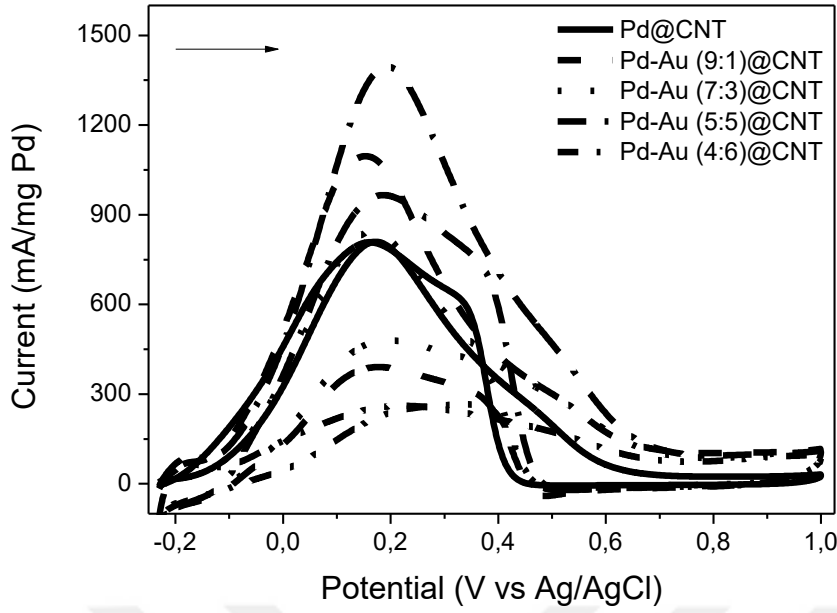
Şekil 11: Pd katalizör üzerinde empedans ölçümleri.

#### 4.2.2. Pd-Au katalizörlerin elektrokimyasal sonuçları

0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1.0 M HCOOH çözeltileri içinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 12 ve Şekil 13’de verilmiştir. Bu voltamogramlara göre 5:5 oranında hazırlanan Pd-Au katalizörlerinin elektrokimyasal yüzey alanı hem de formik asit elektro oksitlenme aktivitesi diğer Pd-Au katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanından ve formik asit elektro oksitlenme aktivitesinden yüksek olduğu gözlenmiştir.

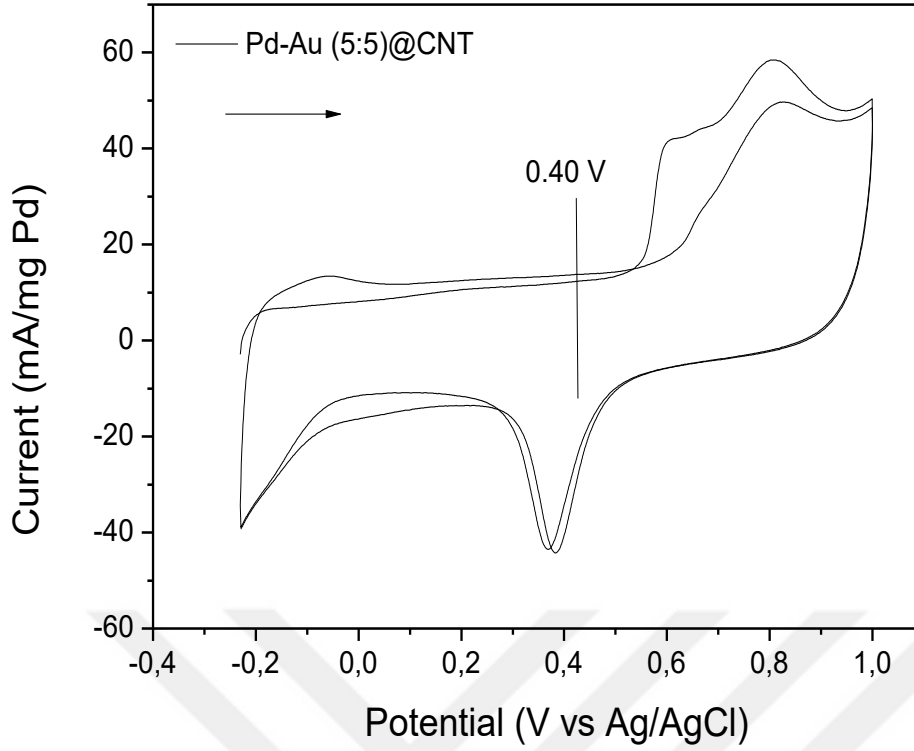


Şekil 12: Pd-Au katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 13: Pd-Au katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

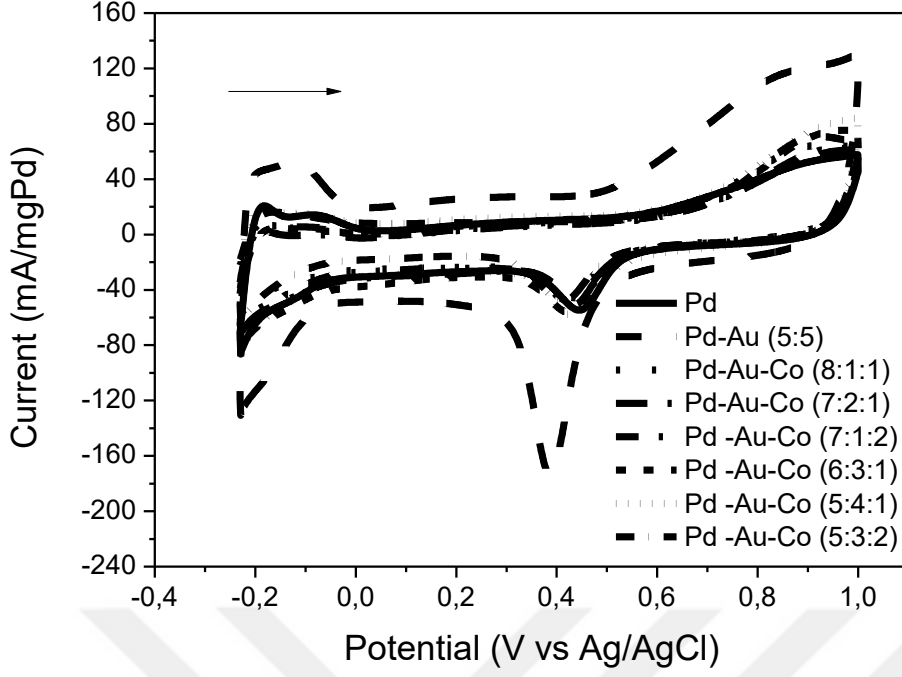
Daha öncede bahsettiğimiz gibi formik asitin elektrokatalitik oksidasyonu sırasında da kısa sürede CO oluşmaktadır. Pd-Au metalinin CO zehirlenmesi ölçümü CO sıyırma voltametriyi yardımı ile yapılmıştır. Burada amacımız Au yapılarının, paladyum metalinin CO ile zehirlenmesine karşı direncini artırıp arttırmadığının incelenmesidir. Şekil 14’de verildiği üzere yapıya Au katıldığında etkin Pd metalinin sağladığı bağıl akım değerinin çok fazla etkilenmeden sabitlendiği gözlemlenmiştir. Pd katalizöründe CO’ın oksitlenmeye başladığı potansiyel olan onset potansiyelinin 0.48 V’dur. Pd-Au katalizörde onset potansiyeli 0.40 V’dur. Onset potansiyelinin Pd katalizörde daha negatife kayması CO’ın Pd-Au yüzeyindeki direncinin Pd yüzeyindekinden daha az olması olarak düşünülebilir. Bu deney Au yapısının Pd metalinin yüzeyine yapışan CO için süpürücü bir etki gösterdiğini ve bu sayede de etkinliğini arttırdığını göstermektedir.



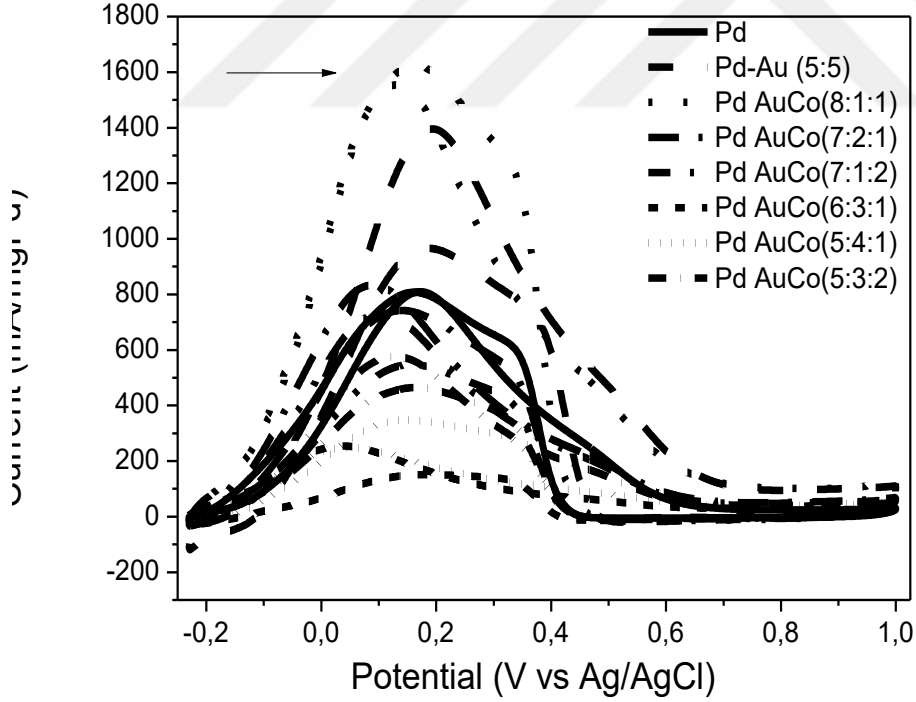
Şekil 14: Pd-Au katalizörün 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde CO sıyırma voltametri ölçümleri.

#### 4.2.3. Pd-Au-Co katalizörlerin elektrokimyasal sonuçları

0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +1.0 M HCOOH çözeltileri içerisinde kaydedilen dönüşümlü voltomogramlar şekil 15 ve 16'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre PdAuCo (8:1:1) oranlarında sentezlenen katalizörün formik asit elektrositlenme aktivitesi Pd-Au ve Pd ve diğer PdAuCo katalizörlere göre yüksektir. Bu katalizör çok iyi bir performans sergilemektedir. İleriki bölümlerde anlatıldığı gibi ayrıca bu katalizör çok iyi bir yakıt pili performansı da sergilemektedir.

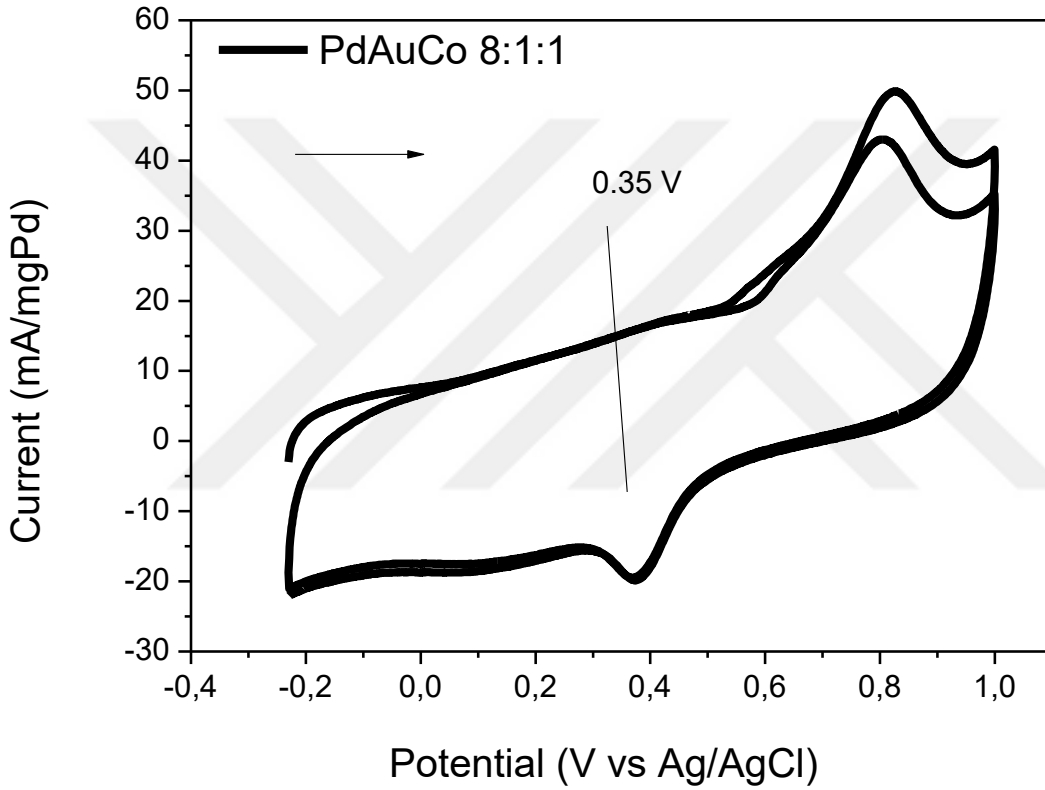


Şekil 15: PdAuCo katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.



Şekil 16: Pd-Au-Co katalizörlerle modifiye edilen elektrotlar için 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar .

Pd-Au-Co metalinin CO zehirlenmesi ölçümü CO sıyırma voltametrisi yardımı ile yapılmıştır. Burada amacımız Co yapılarının Pd-Au katalizörü için CO ile zehirlenmesine karşı direncini artırıp arttırmadığının incelenmesidir. Şekil 17 'de verildiği üzere yapıya Co katıldığında onset potansiyeli 0.35 V olarak belirlenmiştir. Bu değer Pd için ölçülen 0.48 V ve Pd-Au için ölçülen 0.40 V değerleri ile karşılaştırınca en düşük değere sahiptir. Bu düşük potansiyel Co yapısının Pd-Au metalinin yüzeyine yapışan CO için süpürücü bir etki gösterdiğini ve bu sayede de etkinliğini arttırdığını göstermektedir.



Şekil 17: Pd-Au-Co katalizörün 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisindeki CO sıyırma voltametrisi ölçümleri.

Bu tez çalışmasında özetle 216 adet katalizör sentezlenmiş ve formik asit oksitlenme katalizörlerinin aktivitelerinin araştırılmıştır. Çalışma kapsamında metal miktarlarının aktiviteye etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak metal miktarının aktivite üzerinde önemli olduğu görülmüştür. Pd-Au (50:50) katalizörünün formik asit oksitlenmesinde 90:10, 70:30 ve 40:60 oranları ile karşılaştırıldığında daha iyi aktivite göstermiştir. Pd-Au-Co (80:10:10)

katalizörleri 70:20:10, 70:10:20, 60:30:10, 50:40:10, 50:30:20 katalizörlerinden daha iyi aktivite göstermiştir.



## 5. KAYNAKLAR

- Adzic, R. R., ve N. M. Markovic, 1979, Reflectance study of cation adsorption on oxide layers of gold and platinum-Electrodes: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **102**: 263-270.
- Adzic, R. R., ve N. M. Markovic, 1982, Structural effects in electrocatalysis - Oxygen and hydrogen-Peroxide reduction on single-Crystal gold electrodes and the effects of lead ad-atoms: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **138**: 443-447.
- Adzic, R. R., N. M. Markovic, ve V. B. Vesovic, 1984, Structural effects in electrocatalysis - Oxygen reduction on the au(100) single-crystal electrode: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **165**:105-120.
- Akiyama, H., C. Moise, T. Yamanaka, K. Jacobi, ve T. Matsushima, 1997, Selective modification of reaction sites for carbon monoxide oxidation on a platinum (113) surface: *Chemical Physics Letters*, **272**:219-224.
- Amadelli, R., N. Markovic, R. Adzic, ve E. Yeager, 1983, Oxygen reduction on electrode surfaces modified by underpotential deposited species - thallium on gold: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **159**: 391-412.
- Anderson, A. B., 2002a, O<sub>2</sub> reduction ve CO oxidation at the Pt-electrolyte interface. The role of H<sub>2</sub>O ve OH adsorption bond strengths: *Electrochimica Acta*, **47**:3759-3763.
- Anderson, A. B., 2002b, Theory at the electrochemical interface: reversible potentials and potential-dependent activation energies: *4th International Conference on Electrocatalysis from Theory to Industrial Applications*, s. 3743-3749.
- Arbizzani, C., S. Beninati, F. Soavi, A. Varzi, and M. Mastragostino, 2008, Supported PtRu on mesoporous carbons for direct methanol fuel cells: *Journal of Power Sources*, **185**: 615-620.
- Armor, J. N., 1999, Striving for catalytically green processes in the 21st century: *Applied Catalysis a-General*, **189**: 153-162.
- Armor, J. N., 2000, Energy efficiency ve the environment - Opportunities for catalysis: *Applied Catalysis a-General*, **194**: 3-11.
- Bai, Y. X., J. J. Wu, X. P. Qiu, J. S. Wang, W. T. Zhu, ve L. Q. Chen, 2006, Preparation and performance of carbon supported platinum-tin catalyst for direct methanol fuel cell by reverse micelle method: *Acta Chimica Sinica*, **64**: 527-531.

- Bergamaski, K., A. L. N. Pinheiro, E. Teixeira-Neto, ve F. C. Nart, 2006, Nanoparticle size effects on methanol electrochemical oxidation on carbon supported platinum catalysts: *Journal of Physical Chemistry B*, **110**: 19271-19279.
- Bourane, A., ve D. Bianchi, 2001, Oxidation of CO on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: From the surface elementary steps to light-off tests I. Kinetic study of the oxidation of the linear CO species: *Journal of Catalysis*, **202**: 34-44.
- Bourane, A., ve D. Bianchi, 2002a, Oxidation of CO on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: From the surface elementary steps to lighting-off tests - II. Kinetic study of the oxidation of adsorbed CO species using mass spectroscopy: *Journal of Catalysis*, **209**: 114-125.
- Bourane, A., ve D. Bianchi, 2002b, Oxidation of CO on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: From the surface elementary steps to lighting-off tests - III. Experimental and kinetic model for lights-off tests in excess CO: *Journal of Catalysis*, **209**: 126-134.
- Bourane, A., ve D. Bianchi, 2003a, Heats of adsorption of the linear CO species on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using infrared spectroscopy: impact of the Pt dispersion: *Journal of Catalysis*, **218**: 447-452.
- Bourane, A., ve D. Bianchi, 2003b, Oxidation of CO on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: from the surface elementary steps to light-off tests IV. Kinetic study of the reduction by CO of strongly adsorbed oxygen species: *Journal of Catalysis*, **220**: 3-12.
- Bourane, A., ve D. Bianchi, 2004, Oxidation of CO on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: from the surface elementary steps to light-off tests - V. Experimental and kinetic model for light-off tests in excess of O<sub>2</sub>: *Journal of Catalysis*, **222**: 499-510.
- Bourane, A., S. Derrouiche, ve D. Bianchi, 2004, Impact of Pt dispersion on the elementary steps of CO oxidation by O<sub>2</sub> over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: *Journal of Catalysis*, **228**: 288-297.
- Bourane, A., O. Dulaurent, ve D. Bianchi, 2000a, Comparison of the coverage of the linear CO species on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> measured under adsorption equilibrium conditions by using FTIR and mass spectroscopy: *Journal of Catalysis*, **195**: 406-411.
- Bourane, A., O. Dulaurent, ve D. Bianchi, 2000b, Heats of adsorption of linear and multibound adsorbed CO species on a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using in Situ infrared spectroscopy under adsorption equilibrium: *Journal of Catalysis*, **196**: 115-125.
- Carmo, M., T. Roepke, F. Scheiba, C. Roth, S. Moeller, H. Fuess, J. G. R. Poco, ve M. Linardi, 2009, The use of a dynamic hydrogen electrode as an electrochemical tool to evaluate plasma activated carbon as electrocatalyst support for direct methanol fuel cell: *Materials Research Bulletin*, **44**: 51-56.

- Coloma, F., A. SepulvedaEscribano, J. L. G. Fierro, ve F. RodriguezReinoso, 1996, Crotonaldehyde hydrogenation over bimetallic Pt-Sn catalysts supported on pregraphitized carbon black. *Effect of the preparation method: Applied Catalysis a-General*, **148**:63-80.
- Cooper, J. S., M. K. Jeon, ve P. J. McGinn, 2008, Combinatorial screening of ternary Pt-Ni-Cr catalysts for methanol electro-oxidation: *Electrochemistry Communications*, **10**:1545-1547.
- Cortright, R. D., ve J. A. Dumesic, 1995, Effects of potassium on silica-supported Pt and Pt/Sn catalysts for isobutane dehydrogenation: *Journal of Catalysis*, **157**:576-583.
- Denis, M. C., M. Lefevre, D. Guay, ve J. P. Dodelet, 2008, Pt-Ru catalysts prepared by high energy ball-milling for PEMFC and DMFC: *Influence of the synthesis conditions: Electrochimica Acta*, **53**:5142-5154.
- Elsarrag, E., 2008, Experimental study of using fuel cells in dwellings for energy saving lighting and other low power applications: *International Journal of Hydrogen Energy*, **33**: 4427-4432.
- Faguy, P. W., N. Markovic, R. R. Adzic, C. A. Fierro, ve E. B. Yeager, 1990, A study of bisulfate adsorption on Pt(111) single-crystal electrodes using insitu fourier-transform infrared-spectroscopy: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **289**: 245-262.
- Ferrin, P., A. U. Nilekar, J. Greeley, M. Mavrikakis, ve J. Rossmeisl, 2008, Reactivity descriptors for direct methanol fuel cell anode catalysts: *Surface Science*, **602**: 3424-3431.
- Gan, L., R. T. Lv, H. D. Du, B. H. Li, ve F. Y. Kang, 2009, High loading of Pt-Ru nanocatalysts by pentagon defects introduced in a bamboo-shaped carbon nanotube support for high performance anode of direct methanol fuel cells: *Electrochemistry Communications*, **11**:355-358.
- Gasteiger, H. A., N. Markovic, P. N. Ross, ve E. J. Cairns, 1993, Methanol electrooxidation on well-characterized Pt-Rn alloys: *Journal of Physical Chemistry*, **97**:12020-12029.
- Gasteiger, H. A., N. Markovic, P. N. Ross, ve E. J. Cairns, 1994, Co Electrooxidation on well-Characterized Pt-Ru alloys: *Journal of Physical Chemistry*, **98**:617-625.
- Gasteiger, H. A., N. M. Markovic, ve P. N. Ross, 1995a, Electrooxidation of co and h-2/co mixtures on a well-characterized Pt<sub>3</sub>sn electrode surface: *Journal of Physical Chemistry*, **99**: 8945-8949.

- Gasteiger, H. A., N. M. Markovic, ve P. N. Ross, 1995b, H<sub>2</sub> And Co electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, And Pt-Ru .1. Rotating-Disk electrode studies of the pure gases including temperature effects: **Journal of Physical Chemistry**, **99**:8290-8301.
- Gasteiger, H. A., N. M. Markovic, ve P. N. Ross, 1995c, H<sub>2</sub> And Co electrooxidation on well-characterized Pt, Ru, And Pt-Ru .2. Rotating disk electrode studies of Co/H<sub>2</sub> mixtures at 62-Degrees-C: **Journal of Physical Chemistry**, **99**:16757-16767.
- Geng, D. S., ve G. X. Lu, 2007, Size effect of gold nanoparticles on the electrocatalytic oxidation of carbon monoxide in alkaline solution: **Journal of Nanoparticle Research**, **9**:1145-1151.
- Grantscharova-Anderson, E., ve A. B. Anderson, 1999, The prewave in CO oxidation over roughened and Sn alloyed Pt surfaces: possible structure and electronic causes: **Electrochimica Acta**, **44**:4543-4550.
- Hernandez-Fernandez, P., S. Rojas, P. Ocon, A. de Frutos, J. M. Figueroa, P. Terreros, M. A. Pena, ve J. L. G. Fierro, 2008, Relevance of the nature of bimetallic PtAu nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in the presence of methanol: **Journal of Power Sources**, **177**: 9-16.
- Hsu, C., C. Huang, Y. Hao, ve F. Liu, 2013, Impact of surface roughness of Au core in Au/Pd core shell nanoparticles toward formic acid oxidation - Experiment and simulation: **Journal of Power Sources**, **243**:343-349.
- Ilicic, A. B., D. P. Wilkinson, K. Fatih, ve F. Girard, 2008, high fuel concentration direct-Liquid fuel cell with a redox couple cathode: **Journal of the Electrochemical Society**, **155**: B1322-B1327.
- Jeon, M. K., ve P. J. McGinn, 2009, Improvement of methanol electro-oxidation activity of PtRu/C and PtNiCr/C catalysts by anodic treatment: **Journal of Power Sources**, **188**:427-432.
- Jung, C., C. M. Sanchez-Sanchez, C.-L. Lin, J. Rodriguez-Lopez, ve A. J. Bard, 2009, electrocatalytic activity of Pd-Co bimetallic mixtures for formic acid oxidation studied by scanning electrochemical microscopy: **Analytical Chemistry**, **81**:7003-7008.
- Kardash, D., C. Korzeniewski, ve N. Markovic, 2001, Effects of thermal activation on the oxidation pathways of methanol at bulk Pt-Ru alloy electrodes: **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **500**:518-523.
- Kiraly, Z., A. Mastalir, A. Csaszar, H. Demir, D. Uner, ve G. H. Findenegg, 2007, Liquid chromatography as a novel method for determination of the dispersion of supported Pd particles: **Journal of Catalysis**, **245**:267-271.

- Kivrak, H., A. Mastalir, Z. Kiraly, ve D. Uner, 2009, Determination of the dispersion of supported Pt particles by gas-phase and liquid-phase measurements: *Catalysis Communications*, **10**:1002-1005.
- Lamy, C., S. Rousseau, E. M. Belgsir, C. Coutanceau, ve J. M. Leger, 2003, Recent progress in the direct ethanol fuel cell: *development of new platinum-tin electrocatalysts: 54th Annual ISE Meeting*, s. 3901-3908.
- Lebedeva, N. P., M. T. M. Koper, J. M. Feliu, ve R. A. van Santen, 2001, Mechanism and kinetics of the electrochemical CO adlayer oxidation on Pt(111): *International Conference on Electrified Interfaces*, s. 242-251.
- Lebedeva, N. P., M. T. M. Koper, J. M. Feliu, ve R. A. van Santen, 2002a, Role of crystalline defects in electrocatalysis: Mechanism and kinetics of CO adlayer oxidation on stepped platinum electrodes: *Journal of Physical Chemistry B*, **106**:12938-12947.
- Lebedeva, N. P., M. T. M. Koper, E. Herrero, J. M. Feliu, ve R. A. van Santen, 2000, CO oxidation on stepped Pt[n(111) x (111)] electrodes: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **487**:37-44.
- Lebedeva, N. P., A. Rodes, J. M. Feliu, M. T. M. Koper, ve R. A. van Santen, 2002b, Role of crystalline defects in electrocatalysis: CO adsorption and oxidation on stepped platinum electrodes as studied by in situ infrared spectroscopy: *Journal of Physical Chemistry B*, **106**:9863-9872.
- Li, G. C., ve P. G. Pickup, 2007, Decoration of carbon-supported Pt catalysts with Sn to promote electro-oxidation of ethanol: *Journal of Power Sources*, **173**:121-129.
- Li, J., Y. Liang, Q. Liao, X. Zhu, ve X. Tian, 2009, Comparison of the electrocatalytic performance of PtRu nanoparticles supported on multi-walled carbon nanotubes with different lengths and diameters: *Electrochimica Acta*, **54**: 1277-1285.
- Liang, Z. X., T. S. Zhao, ve J. B. Xu, 2008, Stabilization of the platinum-ruthenium electrocatalyst against the dissolution of ruthenium with the incorporation of gold: *Journal of Power Sources*, **185**: 166-170.
- Marinkovic, N. S., N. M. Markovic, ve R. R. Adzic, 1992, Hydrogen adsorption on single-Crystal platinum-Electrodes in alkaline-solutions: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **330**:433-452.
- Markovic, N., M. Hanson, G. McDougall, ve E. Yeager, 1986, The effects of anions on hydrogen electrosorption on platinum single-Crystal electrodes: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **214**:555-566.

- Markovic, N., ve P. N. Ross, 1992, The effect of specific adsorption of ions and underpotential deposition of copper on the electrooxidation of methanol on platinum single-Crystal surfaces: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **330**:499-520.
- Markovic, N., ve P. N. Ross, 1993, Oscillatory behavior in the electrochemical oxidation of formic-Acid on Pt(100): *Journal of Physical Chemistry*, **97**:9771-9778.
- Markovic, N. M., ve R. R. Adzic, 1984, Two-Dimensional electro-Crystallization of thallium oxide on the single-Crystal gold surfaces: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **163**:437-443.
- Markovic, N. M., R. R. Adzic, B. D. Cahan, ve E. B. Yeager, 1994, Structural effects in electrocatalysis - Oxygen reduction on platinum low-Index single-Crystal surfaces in perchloric-Acid solutions: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **377**:249-259.
- Markovic, N. M., R. R. Adzic, ve V. B. Vesovic, 1984, Structural effects in electrocatalysis - Oxygen reduction on the gold single-Crystal electrodes with (110) and (111) orientations: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **165**:121-133.
- Markovic, N. M., M. L. Avramovic, N. S. Marinkovic, ve R. R. Adzic, 1991a, Structural effects in electrocatalysis - Ethylene-Glycol oxidation on platinum single-Crystal surfaces: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **312**:115-130.
- Markovic, N. M., H. A. Gasteiger, B. N. Grgur, ve P. N. Ross, 1999, Oxygen reduction reaction on Pt(111): effects of bromide: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **467**:157-163.
- Markovic, N. M., H. A. Gasteiger, ve N. Philip, 1996, Oxygen reduction on platinum low-index single-crystal surfaces in alkaline solution: Rotating ring disk(Pt(hkl)) studies: *Journal of Physical Chemistry*, **100**:6715-6721.
- Markovic, N. M., H. A. Gasteiger, ve P. N. Ross, 1995, Oxygen reduction on platinum low-Index single-Crystal surfaces in sulfuric-acid-solution - rotating ring-Pt(Hkl) Disk Studies: *Journal of Physical Chemistry*, **99**: 3411-3415.
- Markovic, N. M., N. S. Marinkovic, ve R. R. Adzic, 1991b, Electrosorption of hydrogen and sulfuric-acid anions on single-crystal platinum stepped surfaces .2. The [110] Zone: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **314**:289-306.
- Markovic, N. M., T. J. Schmidt, V. Stamenkovic, ve R. P.N., 2001, Fuel Cells, s. 105.
- Matsushima, T., H. Akiyama, A. Lesar, H. Sugimura, G. E. D. Torre, T. Yamanaka, ve Y. Ohno, 1996, Identification and switchover of reaction sites in CO oxidation on Pt(113) and (112): *10th TOYOTA Conference on Atomic Molecular and Electronic Dynamic Processes on Solid Surfaces*, s. 24-33.

- Neri, G., C. Milone, S. Galvagno, A. P. J. Pijpers, ve J. Schwank, 2002, Characterization of Pt-Sn/carbon hydrogenation catalysts: *Applied Catalysis a-General*, **227**:105-115.
- Pan, Y. H., R. M. Zhang, ve S. L. Blair, 2009, Anode poisoning study in direct formic acid fuel cells: *Electrochemical and Solid State Letters*, **12**: B23-B26.
- Park, G. S., C. Pak, Y. S. Chung, J. R. Kim, W. S. Jeon, Y. H. Lee, K. Kim, H. Chang, ve D. Seung, 2006, Decomposition of Pt-Ru anode catalysts in direct methanol fuel cells: *10th ULM ElectroChemical Conference*, s. 484-489.
- Popovic, K., A. Tripkovic, N. Markovic, ve R. R. Adzic, 1990, Structural effects in electrocatalysis - oxidation of glucose on single-crystal platinum-electrodes: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **295**:79-94.
- Popovic, K. D., N. M. Markovic, A. V. Tripkovic, ve R. R. Adzic, 1991, Structural effects in electrocatalysis - oxidation of d-glucose on single-crystal platinum-electrodes in alkaline-solution: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **313**:181-199.
- Purgato, F. L. S., P. Olivi, J. M. Leger, A. R. de Andrade, G. Tremiliosi, E. R. Gonzalez, C. Lamy, ve K. B. Kokoh, 2009, Activity of platinum-tin catalysts prepared by the Pechini-Adams method for the electrooxidation of ethanol: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **628**, p. 81-89.
- Rand, D. A. J., ve R. M. Dell, 2004, The hydrogen economy: a threat or an opportunity for lead-acid batteries?: *9th European Lead Battery Conference*, s. 568-578.
- Rolison, D. R., 2003, Catalytic nanoarchitectures - The importance of nothing and the unimportance of periodicity: *Science*, **299**:1698-1701.
- Rousseau, S., C. Coutanceau, C. Lamy, ve J. M. Leger, 2006, Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes: *Journal of Power Sources*, **158**:18-24.
- Sano, M., Y. Ohno, T. Yamanaka, T. Matsushima, E. B. Quinay, ve K. Jacobi, 1998, Hot-atom mechanism in photodesorption of molecular oxygen from a stepped platinum (113) surface: *Journal of Chemical Physics*, **108**:10231-10238.
- Saravanan, C., B. D. Dunietz, N. M. Markovic, G. A. Somorjai, P. N. Ross, ve M. Head-Gordon, 2003, Electro-oxidation of CO on Pt-based electrodes simulated by electronic structure calculations: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **554**: 459-465.
- Schmidt, T. J., B. N. Grgur, N. M. Markovic, ve P. N. Rose, 2001a, Oscillatory behavior in the electrochemical oxidation of formic acid on Pt(100): rotation and temperature effects: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **500**:36-43.

- Schmidt, T. J., P. N. Ross, ve N. M. Markovic, 2001b, Temperature dependent surface electrochemistry on Pt single crystals in alkaline electrolytes Part 2. The hydrogen evolution/oxidation reaction: *International Conference on Electrified Interfaces*, s. 252-260.
- Scibioh, M. A., S. K. Kim, E. A. Cho, T. H. Lim, S. A. Hong, ve H. Y. Ha, 2008, Pt-CeO<sub>2</sub>/C anode catalyst for direct methanol fuel cells: *Applied Catalysis B-Environmental*, **84**: 773-782.
- Scott, K., E. Yu, G. Vlachogiannopoulos, M. Shivare, ve N. Duteanu, 2008, Performance of a direct methanol alkaline membrane fuel cell: *Journal of Power Sources*, **175**: 452-457.
- Sen Gupta, S., S. S. Mahapatra, ve J. Datta, 2003, A potential anode material for the direct alcohol fuel cell: *8th Grove Fuel Cell Symposium*, s. 169-174.
- Shibamine, M., A. Yamada, M. Umeda, ve S. Tanaka, 2008, Alcohol electrooxidation at Pt-Ru sputter-deposited electrode: *Electrical Engineering in Japan*, **163**:14-21.
- Shukla, A. K., M. K. Ravikumar, ve K. S. Gandhi, 1996, Direct methanol fuel cells for vehicular applications: *3rd Indo-German Seminar on Modern Aspects of Electrochemistry*, s. 117-122.
- Silva, D. F., A. Oliveira, E. S. Pino, M. Linardi, ve E. V. Spinace, 2007, PtRu/C electrocatalysts prepared using gamma-irradiation: *Journal of Power Sources*, **170**: 303-307.
- Singh, R. N., A. Singh, ve Anindita, 2009, Electrocatalytic activity of binary and ternary composite films of Pd, MWCNT and Ni, Part II: Methanol electrooxidation in 1 M KOH: *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**:2052-2057.
- Skelton, D. C., R. G. Tobin, D. K. Lambert, C. L. DiMaggio, ve G. B. Fisher, 1999, Oxidation of CO on gold-covered Pt(335): *Journal of Physical Chemistry B*, **103**:964-971.
- Spinace, E., A. O. Neto, ve M. Linardi, 2004, Electro-oxidation of methanol and ethanol using PtRu/C electrocatalysts prepared by spontaneous deposition of platinum on carbon-supported ruthenium nanoparticles: *Journal of Power Sources*, **129**: 121-126.
- Spinace, E. V., A. O. Neto, ve M. Linardi, 2003, Electro-oxidation of ethanol on PtRu/C electrocatalysts prepared from (eta-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)(Cl)Pt(mu Cl)(2)Ru(Cl)(eta(3),eta(3)-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>): *Journal of Power Sources*, **124**:426-431.
- Stamenkovic, V., N. M. Markovic, ve P. N. Ross, 2001, Structure-relationships in electrocatalysis: oxygen reduction and hydrogen oxidation reactions on Pt(111) and

- Pt(100) in solutions containing chloride ions: *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **500**, p. 44-51.
- Takahashi, M., T. Mori, A. Vinu, D. R. Ou, H. Kobayashi, ve J. Drennan, 2008, Development of high quality Pt-CeO<sub>2</sub> electrodes supported on carbon black for direct methanol fuel cell applications: *Advances in Applied Ceramics*, **107**:57-63.
- van Neer, F., ve A. Blik, 1998, The feedback mechanism in self-oscillations for CO oxidation over EUROPT-3: *3rd International Conference on Unsteady State Processes in Catalysis*, s. 4483-4499.
- Weisz, B., ve Z. Kiraly, 2003, Size-selective synthesis of cubooctahedral palladium particles mediated by metallomicelles: *Langmuir*, **19**: 4817-4824.
- Weng, K. W., Y. L. Chen, Y. C. Chen, ve T. N. Lin, 2007, Electrical enhancement of direct methanol fuel cells by metal-plasma ion implantation Pt-Ru/C multilayer catalysts: *6th International Conference on Nanoscience and Technology*, s. 821-826.
- Wu, G., L. Li, ve B. Q. Xu, 2004, Effect of electrochemical polarization of PtRu/C catalysts on methanol electrooxidation: *Electrochimica Acta*, **50**: 1-10.
- Yamanaka, T., Y. Inoue, ve T. Matsushima, 1999, Hot-atom mechanism and reaction sites in photoinduced carbon monoxide oxidation on a stepped platinum (113) surface: *Journal of Chemical Physics*, **110**:2597-2605.
- Yamanaka, T., C. Moise, ve T. Matsushima, 1997, Reaction site switching in carbon monoxide oxidation on platinum (113): A spatial distribution study of desorbing product: *Journal of Chemical Physics*, **107**: 8138-8146.
- Yang, C. C., S. J. Chiu, K. T. Lee, W. C. Chien, C. T. Lin, ve C. A. Huang, 2008, Study of poly(vinyl alcohol)/titanium oxide composite polymer membranes and their application on alkaline direct alcohol fuel cell: *Journal of Power Sources*, **184**: 44-51.
- Yeh, T. K., C. H. Tsai, ve M. T. Wu, 2009, The effect of oxygen pretreatment on the morphological and electrochemical characteristics of a direct methanol fuel cell anode of different structures: *Materials Chemistry and Physics*, **114**: 199-203.
- Yoo, E., T. Okada, T. Kizuka, ve J. Nakamura, 2008, Effect of carbon substrate materials as a Pt-Ru catalyst support on the performance of direct methanol fuel cells: *Journal of Power Sources*, **180**: 221-226.
- Yuan, H. P., D. J. Guo, X. P. Qiu, W. T. Zhu, ve L. Q. Chen, 2009, Influence of metal oxides on Pt catalysts for methanol electrooxidation using electrochemical impedance spectroscopy: *Journal of Power Sources*, **188**: 8-13.

- Zhao, L. Z., S. J. Hu, Q. Ru, W. S. Li, X. H. Hou, R. H. Zeng, ve D. S. Lu, 2007, Effects of graphite on electrochemical performance of Sn/C composite thin film anodes: *Meeting of the International-Battery-Material-Association*, s. 481-484.
- Zhou, C. M., H. J. Wang, J. H. Liang, F. Peng, H. Yu, ve J. Yang, 2008, Effects of RuO<sub>2</sub> content in Pt/RuO<sub>2</sub>/CNTs nanocatalyst on the electrocatalytic oxidation performance of methanol: *14th International Congress on Catalysis*, s. 1093-1098.
- Zhu, M. Y., G. Q. Sun, ve Q. Xin, 2009, Effect of alloying degree in PtSn catalyst on the catalytic behavior for ethanol electro-oxidation: *Electrochimica Acta*, **54**: 1511-1518.
- Zou, W. Q., ve R. D. Gonzalez, 1991, The preparation of silica supported Pd catalysts - The effect of pretreatment variables on particle-size: *5th Trilateral United-States / Japan / China Symp on Catalysis*, s. 73-86.



## ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında İstanbul'da doğdu.

İncirtepe İlköğretim Okulunu (2005), Fatih Sultan Mehmet Lisesini (2009), Yüzüncü Yıl Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesini (2014) bitirmiştir. Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Entitüsünde (2014) Yüksek lisans eğitime başlamıştır.

Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (2012), Van Atık Su Arıtma Tesisinde (2013) staj yaptı.

2015 yılından beri Kimya Mühendisliği yapmaktadır.



**YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ  
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU**

**Tarih:** 09/03/2017

Tez Başlığı / Konusu:

**FORMİK ASİT ELEKTROYÜKSELGENMESİ İÇİN HAZIRLANAN KARBON NANOTÜP  
DESTEKLİ CoAuPd NANOKATALİZÖRLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 41 sayfalık kısmına ilişkin, 09/03/2017 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 1 (bir) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

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

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

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

09/03/2017

Adı Soyadı: Dilan ATBAŞ

Öğrenci No: 149101109

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği

Programı:

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

**DANIŞMAN ONAYI  
UYGUNDUR**



Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

**ENSTİTÜ ONAYI  
UYGUNDUR**

  
Prof. Dr. Suat ŞENSOY  
Enstitü Müdürü