

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞRUDAN GLİSEROL YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT
KATALİZÖRÜ GELİŞTİRME**

KÜBRANUR AĞTOPRAK

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN GLİSEROL YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT
KATALİZÖRÜ GELİŞTİRME

KÜBRANUR AĞTOPRAK

Dr.Öğr.Üyesi Ramiz Gültekin AKAY
Danışman, Kocaeli Üniv.

.....

Prof.Dr. Ayşe Nilgün AKIN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Prof.Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
Jüri Üyesi, Atatürk Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 17.01.2022

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmanın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsek etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçülere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bir üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☐ Bu tez/proje çalışmasının bir herhangi bir aşaması hiçbir kurum /kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☒ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler Kocaeli BAP Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2020-2040 no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....
(İmza)

Kübranur AĞTOPRAK

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamının veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin /Projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izni alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yüksek Öğretim Kurulu tarafından yayınlanan **“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sistemi'nde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☒ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....
(İmza)

Kübranur AĞTOPRAK

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen ve değerli görüşleriyle bana katkı sağlayan danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin Akay’a,

Bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan ve çalışmalarım konusunda ilham kaynağım olan değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Nilgün Akın’a,

Tez çalışmalarım kapsamında bana yardımcı olan değerli hocalarım Arş. Gör. Dr. M. Efgan Kibar ve Arş. Gör. Orhan Özcan’a

Laboratuvar çalışmalarımda beni motive eden ve her türlü destek sağlayan ekip arkadaşlarım Ceyda Elif Meydan, Enis Ödek, Merve Doğan Özcan, Anıl Can Türkmen, Tuncay Kadioğlu’na teşekkürlerimi sunarım.

Eğitimim boyunca beni yalnız bırakmayan ve aldığım kararlarda her zaman yanımda olan sevgili aileme teşekkür ederim.

Bu proje Kocaeli BAP Koordinasyon Birimi tarafından FYL-2020-2040 nolu proje koduyla desteklenmiştir. Katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca annem Yurdagül Ağtoprak’a sonsuz teşekkür ederim.

Ocak-2022

Kübranur AĞTOPRAK

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ.....	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISATLIMALAR DİZİNİ.....	viii
ÖZET	ix
ABSTRACT	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Yakıt Pilleri.....	4
2.1.1. Yakıt Pili Çalışma Prensibi	4
2.1.2. Yakıt Pili Türleri	7
2.2. Doğrudan Sıvı Yakıt Pilleri	11
2.2.1. Doğrudan Gliserol Yakıt Pilleri	13
2.2.2. Doğrudan Gliserol Yakıt Pili Katalizörleri	14
2.2.3. Pd-Cu Alaşım Katalizörleri.....	14
2.3. Yakıt Pili Katalizörleri Üretim Yöntemi	16
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	22
3.1. Kullanılan Kimyasallar	22
3.2. Deneysel Sistem.....	22
3.2.1. Katalizör Hazırlama Sistemi	22
3.2.2. Katalizörlerin Fiziksel Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	25
3.2.3. Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar	27
3.3. Deneysel Yöntem.....	29
3.3.1. Mikrodalga Destekli Modifiye Poliol Yöntemiyle PdCu/C Katalizörü Sentezi	29
3.3.2. Hazırlanan Katalizörlerin Fiziksel Karakterizasyonları.....	30
3.3.3. Hazırlanan Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	32
4.1. Fiziksel Karakterizasyonlar	32
4.1.1. pH Etkisinin İncelenmesi	33
4.1.2. Süre Etkisinin İncelenmesi.....	37
4.1.3. Metal Oranının İncelenmesi	40
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar	42
4.2.1. pH Etkisinin ve Süre Etkisinin Birlikte İncelenmesi	43
4.2.3. Metal Oranının İncelenmesi	52
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	57
5.1. Sonuçlar	57
5.2. Öneriler	58
KAYNAKLAR.....	59
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yakıt pili çalışma prensibi	5
Şekil 2.2. Doğrudan gliserol yakıt pili şeması	13
Şekil 2.3. EG'nin CO ₂ 'ye kademeli oksidasyonu	19
Şekil 3.1. Katalizör üretim süreçleri a) Karbon b) Paladyum c) Bakır çözeltileri.....	23
Şekil 3.2. Arçelik marka MD674 model ev tipi mikrodalga fırın.....	23
Şekil 3.3. Mikrodalga fırın parçaları 1.Kapak kilit sistemi 2. Ön kapak camı 3. Döner destek 4.Kontrol panosu 5.Mikrodalga yönlendiricisi 6.Döner cam tepsi 7. Kapı açma tuşu 8.Şaft.....	24
Şekil 3.4. Vakum pompası ve filtrasyon seti	25
Şekil 3.5. Memmert marka etüv.....	25
Şekil 3.6. Rikagu MiniFlexII marka XRD cihazı	26
Şekil 3.7. Perkin Elmer Optima 4300DV	26
Şekil 3.8. Ultra High-Resolution TEM sistemi (JEOL JEM-2100)	27
Şekil 3.9. Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat, Gamry RDE710 döner disk elektrot (RDE)	28
Şekil 3.10. Elektrotlar ve Dr.Bob's Cell	28
Şekil 3.11. Mettler 39 Toledo marka pH metre cihazı.....	30
Şekil 4.1. Farklı pH değerlerinde 150 saniyede 700 W gücünde hazırlanan PdCu/C elektrokatalizörlerinin XRD grafiği	33
Şekil 4.2. Reaksiyon ortamı pH:9 olan ve 150 saniyede üretilen PdCu/C elektrokatalizörünün HR-TEM sonucu.....	36
Şekil 4.3. Reaksiyon ortamı pH:9 olan ve 150 saniyede üretilen PdCu/C elektrokatalizörünün TEM-EDS sonucu.	36
Şekil 4.4. Farklı sürelerde pH 9 değerinde 700 W gücünde hazırlanan PdCu/C elektrokatalizörlerinin XRD grafiği.....	37
Şekil 4.5. PdCu/C, Pd/C, Cu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin XRD grafiği.....	40
Şekil 4.6. Literatürden alıntılanan Pd/C ve PdCu/C katalizörünün 1 M KOH elektrolit çözeltisinde 30 mV/s tarama hızında ECSA grafiği.....	44
Şekil 4.7. Farklı reaksiyon sürelerine sahip ve pH:9'da PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında ECSA grafiği.....	45
Şekil 4.8. Farklı reaksiyon sürelerine sahip pH:10'da PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında ECSA grafiği.....	45
Şekil 4.9. Farklı reaksiyon sürelerine sahip pH:11'de PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında ECSA grafiği.....	46
Şekil 4.10. Literatürden alıntılanan Pd ve PdCu katalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C ₃ H ₈ O ₃ elektrolit çözeltisinde CV grafiği.....	47
Şekil 4.11. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C ₃ H ₈ O ₃ elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında CV grafiği	48
Şekil 4.12. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C ₃ H ₈ O ₃ elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında CV grafiği	48

Şekil 4.13. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C ₃ H ₈ O ₃ elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında CV grafiği	49
Şekil 4.14. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C ₃ H ₈ O ₃ elektrolit çözeltisinde 1000 saniye -0,4V'de CA grafiği	50
Şekil 4.15. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C ₃ H ₈ O ₃ elektrolit çözeltisinde 1000 saniye -0,4V'de CA grafiği	51
Şekil 4.16. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C ₃ H ₈ O ₃ elektrolit çözeltisinde 1000 saniye -0,4V'de CA grafiği	51
Şekil 4.17. Farklı oranlara sahip PdCu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında ECSA grafiği	52
Şekil 4.18. Farklı oranlara sahip PdCu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C ₃ H ₈ O ₃ elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında CV grafiği	54
Şekil 4.19. Farklı oranlara sahip PdCu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C ₃ H ₈ O ₃ elektrolit çözeltisinde 1000 saniye -0,4V'de CA grafiği	55

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Halihazırda geliştirilen yakıt pili türleri, özellikleri ve uygulamaları	9
Tablo 2.2. Yakıt pil türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar	10
Tablo 2.3. Alkali ve asit yakıt pillerinin karşılaştırılması	10
Tablo 2.4. Literatürde gliserol elektrooksidasyon reaksiyonu (GOR) için yapılan çalışmalar	15
Tablo 3.1. Tez çalışmaları kapsamında kullanılan kimyasallar	22
Tablo 4.1. Pd/C ve PdCu/C elektrokatalizörlerinin kristal yapı özellikleri	35
Tablo 4.2. Pd/C ve PdCu/C elektrokatalizörlerinin kristal yapı özellikleri	39
Tablo 4.3. Elektrokatalizörlerin ICP-OES sonuçları.....	39
Tablo 4.4. PdCu/C, Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin kristal yapı özellikleri	42
Tablo 4.5. Farklı pH değerlerine ve reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin ECSA sonuçları	46
Tablo 4.6. Farklı pH ve reaksiyon sürelerinde üretilen PdCu/C elektrokatalizörlerinin CV sonuçları.....	49
Tablo 4.7. Farklı oranlara sahip PdCu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin ECSA sonuçları	53
Tablo 4.8. Farklı oranlara sahip PdCu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin CV sonuçları.....	54

SİMGELER VE KISATLMALAR DİZİNİ

W	:Watt, Güç birimi
L	:Litre
°C	:Santigrad derece
kg	:Kilogram
A	:Amper
M	:Molarite, (mol/L)
V	:Voltaj
j	:Akım Yoğunluğu, (A/cm^2)
e ⁻	:Elektron

Kısaltmalar

DGYP	:Doğrudan Gliserol Yakıt Pili
XRD	:X-ray Diffractrometry (X-ışını Difraktometresi)
TEM	:Transmission Electron Microscopy (Geçirimli Elektron Mikroskobu)
DAYP	:Doğrudan Alkali Yakıt Pili
AYP	:Alkali Yakıt Pili
ADMYP	:Anyon Değişim Membranlı Yakıt Pili
PEMYP	:Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
PDMYP	:Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili
DEYP	:Doğrudan Etanol Yakıt Pili
GOR	:Gliserol Elektrooksidasyon Reaksiyonu
GCE	:Glassy Carbon Electrode (Cam Karbon Elektrot)
GLY	:Gliserol
RDE	:Rotating Disc Electrode (Döner Disk Elektrot)
CV	:Cyclic Voltametry (Döngüsel Voltametri)
ECSA	:Electrochemical Surface Area (Elektrokimyasal Yüzel Alanı)
CA	:Chronoamperometry (Kronoamperometri)
Ağ.	:Ağırlıkça
MWCNT	:Multi-walled Carbon Nano Tube (Çoklu Duvarlı Karbon Nano Tüp)
CNF	:Carbon Nanofiber (Karbon Nano Fiber)

DOĞRUDAN GLİSEROL YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT KATALİZÖRÜ GELİŞTİRME

ÖZET

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yakıt pilleri, elektriğin şebekeden bağımsız ve verimli üretilmesi için en önemli teknolojilerdir. Ucuz ve kolay bulunan gliserol, yakıt olarak önemli bir alternatiftir. Yakıt pillerindeki en önemli sorunlardan biri, reaksiyonu hızlandıran katalizörlerin performansı ve maliyetidir. Bu çalışmada, karbon (C) destekli PdCu bimetallik katalizörler, gliserol elektrokoksiasyon (GOR) aktivitelerini araştırmak için mikrodalga destekli modifiye poliol yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Bu katalizörler, X-ışını kırınımı (XRD), Endüktif olarak birleştirilmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve Transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak karakterize edildi. Ayrıca, bu katalizörün GOR aktivitesi ve stabilitesi, döngüsel voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) kullanılarak incelendi. PdCu/C katalizörü 36,02 mA/cm² ile en yüksek spesifik ve kütle aktivitesini gösterdi.

Anahtar Kelimeler: Anot Katalizörü, Doğrudan Gliserol Yakıt Pili, Gliserol Elektrokoksiasyonu, Mikrodalga Destekli Modifiye Poliol, PdCu/C Elektrokatalizörü.

DEVELOPMENT OF ANODE CATALYST FOR DIRECT GLYCEROL FUEL CELL

ABSTRACT

Fuel cells converting chemical energy to electrical energy are the most important technologies for producing electricity independent of the grid and efficient. Cheap and easily found glycerol is an important alternative as a fuel. One of the most important problems in fuel cells is the performance and cost of the catalysts, which make the reaction faster. In this study, carbon (C) supported PdCu bimetallic catalysts are prepared by using via microwave assisted polyol method to investigate their glycerol electrooxidation (GOR) activities. These catalysts are characterized by using X-ray diffraction (XRD), Inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES) and Transmission electron microscopy (TEM). In addition, GOR activity and stability of this catalyst are examined by using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). PdCu/C indicated the highest specific and mass activity with 36.02 mA/cm².

Keywords: Anode Catalyst, Direct Glycerol Fuel Cell, Glycerol Electrooxidation, Microwave Assisted Modified Polyol, PdCu/C Electrocatalyst.

1. GİRİŞ

Enerji, eski çağlardan beri insanoğlunun temel talebidir. Dünyanın çoğu yeri için enerji kaynakları sınırlı olduğu için insanlar onu aramaya başlamış ve hatta uzun süre birbirleriyle mücadele etmiştir. Bugün bu yarışma halen devam ediyor (Güvenatam, 2010). Enerji tüketimi (veya termodinamik açıdan doğru olması için yararlı enerji) modern dünyada günlük bir gereklilik haline geldi ve yaşam kalitesindeki gelişmeler, gelişmekte olan ülkelerin sanayileşmesi ve dünya nüfusunun artmasıyla birlikte dramatik bir şekilde arttı. Dünya çapında ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bir kısmı fosil yakıtların yakılmasıyla karşılanmaktadır. Bu kaynaklar, Sanayi Devrimi'nden bu yana giderek daha fazla güvenilen modern yaşamın önemli ve ayrılmaz bir parçası haline geldi. Bu aşırı enerji tüketiminin çevre üzerinde önemli bir olumsuz etkiye sahip olduğu ve tüm yaşam formları için artan sağlık riskleri ve küresel iklim değişikliği tehdidi ile sonuçlandığı uzun zamandır kabul edilmiştir. Azalan fosil yakıt rezervi aynı zamanda uluslararası gerilimleri yoğunlaştırıyor, ulusal güvenliği dönüştürüyor ve yüksek enflasyona neden oluyor. Yakıt pili teknolojisi, modern uygarlığımızın olağanüstü enerji ihtiyaçlarını karşılama ve enerji tüketiminin istenmeyen etkilerini azaltma potansiyeline sahiptir (Li, 2006).

Bugün dünya enerji talebinin yaklaşık % 80'ini karşılayan fosil yakıtların sürekli kullanımıyla ilgili iki temel sorun var. İlk sorun, miktar olarak sınırlı olmaları ve er ya da geç tükenecek olmalarıdır. Petrol şirketlerinin tahminlerine göre, en uygun şekilde kullanılabilir fosil yakıtlar olan petrol ve doğalgaz üretimi 2015-2020 yılları arasında zirve yapacak ve ardından düşmeye başlayacak. Bu, 2015 yılı civarında başlayarak, akışkan yakıt talebi ve üretimi arasında bir boşluk olacağı anlamına geliyor. İkinci sorun, fosil yakıtların ciddi çevre sorunlarına neden olmasıdır. Dünya çapındaki çevresel zararın yılda yaklaşık beş trilyon doları bulduğu tahmin edilmektedir. 1970'lerin başlarında Hidrojen Enerji Sistemi, birbiriyle bağlantılı bu iki küresel soruna bir çözüm olarak önerilmişti (Barbir, 2005).

Tipik bir yakıt pili sisteminin geliştirilmesinin arkasındaki fikir, bu enerji ihtiyaçları için alternatif bir çözüm bulmaktır. Bu nedenle, hidrojen enerjisi ve yakıt pili teknolojisi, petrol zengini ülkelere karşı bir seçim olarak düşünülebilir. İnsan enerji tüketimindeki keskin artış nedeniyle fosil enerji kaynaklarının hızla tükenmesini düşünen bilim insanı,

Ar-Ge çalışmalarını savunma sanayi ve özel sektörde hidrojen enerjisi kullanımına yoğunlaştırdı (Güvenatam, 2010).

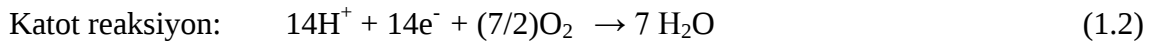
1839'da William Grove, hidrojen ve oksijenden elektrik üretmek için su elektrolizini tersine çevirerek yakıt pillerinin temel çalışma prensibini keşfetti. Keşfettiği ilke bugün değişmeden kaldı. Yakıt pili, yakıt ve oksidan sağlandığı sürece kimyasal enerjiyi sürekli olarak elektrik enerjisine (ve biraz da ısıya) dönüştüren elektrokimyasal bir cihazdır. Bu nedenle yakıt pilleri, hem güç üretim sürecinin elektrokimyasal doğasını paylaştıkları pillerle hem de (pillerin aksine) sürekli olarak bir tür yakıt tüketerek çalışacak motorlarla benzerlikler taşır. Yine de analogilerin bittiği yer burasıdır. Motorlardan veya akülerden farklı olarak, bir yakıt pilinin yeniden şarj edilmesi gerekmez, sessiz ve verimli çalışır ayrıca yakıt olarak hidrojen kullanıldığında yalnızca güç ve içme suyu üretir. Dolayısıyla sıfır emisyonlu bir motordur. Elektrokimyasal güç üretim sürecinin termodinamik açıdan en çarpıcı farkı, termodinamik motorlar Carnot verimi ile sınırlıyken yakıt pilleri sınırlı değildir (Hoogers, 2003). Bu nedenle kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesinde son yıllarda bir kısmı ticarileştirilmiş olan ve en çok çalışılan alternatif ve yenilenebilir enerji üretim yöntemlerinden biri olan temiz, verimli ve esnek enerji dönüştürücüler olarak yakıt pilleri öne çıkmıştır.

Yakıt pili teknolojisinin araştırma ve geliştirme hızı, kısmen kentsel hava kalitesini iyileştirme ve CO₂ emisyonlarını azaltma arzusuyla son 20 yılda keskin bir şekilde artmıştır (Rees ve Compton, 2011).

Dünya çapında artan biyodizel miktarı, pazara ihtiyaçtan fazla gliserol girmesine neden oluyor. Gliserol, ilaç, kozmetik ve gıda endüstrilerinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, mevcut üretim oranı, bu endüstrilerin ihtiyaç duyduğu kapasiteleri zaten aşmaktadır (Quintero ve diğ., 2017). Bu nedenle, bu çalışmada biyodizel yan ürünü olarak gliserol, doğrudan gliserol yakıt pili uygulamaları için değerlendirilecektir.

Ucuz ve kolay bulunan gliserol, yakıt olarak önemli bir alternatiftir. Yakıt pillerindeki en önemli sorunlardan biri, reaksiyonu hızlandıran katalizörlerin performansı ve maliyetidir. Alternatif olarak, daha az maliyetli metal tozlarından üretilen katalizörlerin kullanımı bu tez kapsamında araştırılacaktır.

Literatürde gliserolün elektro-oksidasyonu üzerine incelenen anot katalizörleri, Pt, Pd, Au, Cu, Zn metallerinden oluşan ve farklı destek materyalleri ile desteklenen katalizörlerdir (Quintero ve diğ., 2017; Zhang ve diğ., 2013). Bu çalışmada elde edilen bilgiler ışığında Direkt Gliserol Yakıt Pili (DGYP) uygulamalarında kullanılacak düşük maliyetli, yüksek güç yoğunluklu, yüksek aktif yüzey alanlı katalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmektedir. Gliserolün yakıt pili reaksiyonları Denklem (1.1), (1.2) ve (1.3)'teki gibidir;



Bazı yakıtların ve gliserolün teorik enerji yoğunlukları;

- Metanol: 4820 Wh/L
- Etanol: 6280 Wh/L
- Gliserol: 6400 Wh/L
- Etilen Glikol: 5800 Wh/L (Soloveichik, 2014).

Bu tez kapsamında gliserolü yakıt olarak kullanan doğrudan gliserol yakıt pilleri (DGYP) için Pt'e nazaran daha az maliyetli katalizörler hazırlanıp DGYP anot katalizörü olarak aktivitesi araştırılması ve gliserol elektro-oksidasyonu üzerindeki etkilerinin incelenmesi hedeflenmektedir. Bu hedefe ulaşabilmek için literatürde gelinen nokta ışığında ve tamamen özgün olan Pd ve Cu metalleri üzerine çalışma yapılacak olup karbon destek materyali ile desteklenip mikrodalga destekli modifiye poliol yöntemi ile anot katalizörü olarak üretilmesi ve geliştirilmesi planlanmaktadır. Yapılacak çalışmada katalizörün fiziksel karakterizasyon çalışmaları XRD, TEM cihazlarıyla yapılacak olup morfolojik yapısına bakılacaktır. Elektrokimyasal analizleri ise elektrokimyasal iş istasyonu cihazı ile yapılacak olup aktifliklerine, yüzey alanlarına bakılacaktır.

2.GENEL BİLGİLER

2.1.Yakıt Pilleri

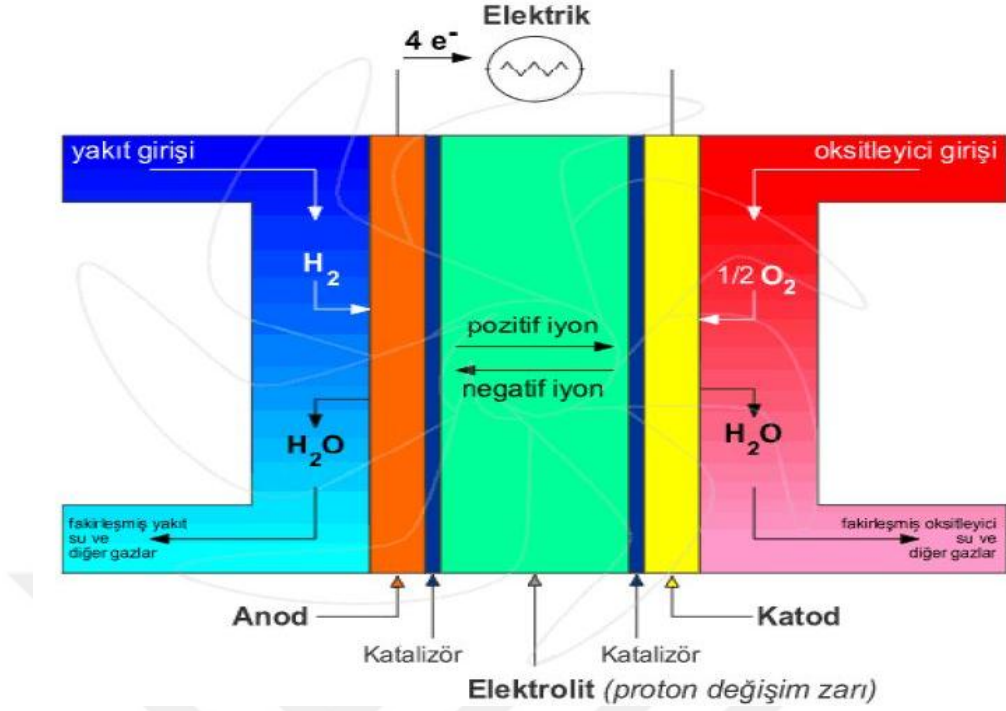
Yakıt pilleri, reaksiyonun kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır (Okur, 2012).

Yakıt pilleri, enerji dönüşümü ve güç üretimi için çevre dostu cihazlardır ve sıfır emisyonlu güç kaynağı olarak en umut verici adaylardan biridir. Bu nedenle, genellikle geleceğin ileri enerji teknolojilerinden biri olarak kabul edilirler. Gerçekte, yakıt pilleri insanoğlunun bildiği en eski enerji dönüştürme cihazlarından biridir, ancak pratik uygulamalar için geliştirilmeleri ve konuşlandırılmaları diğer rekabetçi teknolojilerin, özellikle de buhar türbini ve içten yanmalı motor gibi ısı motorlarının çok gerisinde kalmaktadır. Günümüzde, fosil yakıtların yanmasını kullanan ısı motorları, Sanayi Devrimi'nden bu yana giderek daha fazla güvenilen modern uygarlığın vazgeçilmez ve ayrılmaz bir parçası haline geldi. Fosil yakıtların yakılmasına neredeyse özel olan bu bağımlılık, SO_x , NO_x , CO ve partiküller dahil olmak üzere kirletici emisyonlar nedeniyle ciddi yerel hava kirliliğine neden olmuştur. Bu, dünyanın birçok kentsel bölgesinde yaşayan milyonlarca insanın sağlığı için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle bu tehditleri sıfıra indirgeyen yakıt pilleri, enerji güvenliği, ekonomik büyüme ve çevresel sürdürülebilirlik için tüm bu gereksinimleri karşılayan en umut verici ve potansiyel enerji teknolojilerinden biri olarak tanımlanmıştır (Li, 2006).

2.1.1. Yakıt Pili Çalışma Prensibi

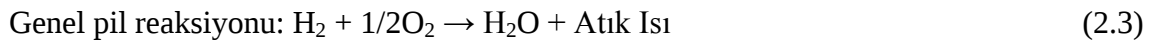
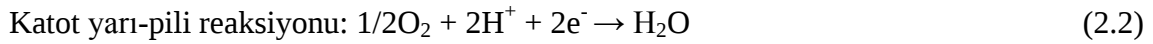
Bir yakıt pilinin temel fiziksel yapısı, iki yüzünde gözenekli anot ve katotla temas halindeki elektrolit tabakasını içermektedir. Yakıt pilinin reaksiyon girdisi ve ürün gazlarıyla birlikte görüldüğü bir şeması Şekil 2.1'de gösterilmektedir. Aynı şekilde iyonların yakıt pili üzerinden akış yönleri de gösterilmektedir (Okur, 2012).

Yakıt pilinde gaz yakıt anoda (negatif elektrot), oksitleyici (yani oksijen/hava) katoda (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt pilinde yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı (doğru akım) ve ısı oluşmaktadır. Katotta protonlar oksijenle birleşip, kullanılan yakıtın cinsine göre yalnızca su buharı veya su buharı ve CO_2 üretir (Okur, 2012).



Şekil 2.1. Yakıt pili çalışma prensibi(URL-1)

Bir hidrojen yakıt pili temel reaksiyonu aşağıdaki Denklem (2.1), (2.2), (2.3)'te verilmiştir(Li, 2006).;



Sistemin en dikkati çeken noktalarından biri suyun üretildiği ve uzaklaştırıldığı yere bağlı olarak transfer edilen iyonun cinsi ve taşıma yönünün farklı olmasıdır. İyon pozitif ya da negatif iyon olabilir. Bu da iyonun hem negatif hem de pozitif yük taşıyabileceği anlamına gelmektedir. Yakıt veya oksitleyici gazlar anot ya da katottan karşılıklı olarak elektrolitten geçerler, ve yakıtın elektrokimyasal oksitlenmesi ve oksitleyicinin elektrokimyasal indirgenmesi ile elektrik enerjisi üretilmektedir. Hidrojen gazı uygun katalizörler kullanıldığında çok çabuk reaksiyona girdiğinden uygulamaların birçoğunda yakıt olarak hidrojen gazı kullanılmaktadır. Benzer şekilde, kolay ve ekonomik olarak havadan elde edilebilmesi ve kapalı çevrelerde tekrar kolayca depolanabilmesi nedeniyle en çok kullanılan oksitleyici oksijendir. Reaksiyon girdileri, elektrolit ve

katalizörler arasında gözenekli elektrot bölgesinde bir ara yüzey oluşmaktadır. Bu ara yüzeyin yapısı özellikle elektroliti sıvı olan yakıt pillerinde, yakıt pilinin elektrokimyasal performansında kritik bir rol oynamaktadır. Bu tip yakıt pillerinde, reaksiyon gazları gözenekli elektrodun bir kısmını da ıslatan ince elektrolit tabakasından difüzyonla geçmekte ve uygun olan elektrot yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyona girmektedir (Okur, 2012).

Yakıt pillerinin diğer enerji sistemlerine göre avantajları sırasıyla aşağıda sıralanmıştır;

- Yakıt pili termal enerji sistemlerine göre daha yüksek verimle çalışır. Termal sistemlerden elektrik üretiminde sistemin verimi "Carnot Çevrimi Kriterleri"nden etkilenirken, yakıt pili sistemlerinde bu etkileşim yoktur. Termal sistemlerde elektrik üretimindeki verim %35-40'ı geçemezken, yakıt pili sistemlerinde %70'e yakın verimle çalışılmaktadır.
- Yakıt pilinde meydana gelen emisyon miktarı, diğer yakıtlara göre ihmal edilecek kadar azdır. Yan ürün olarak bir tek su oluşmaktadır. Yakıt pillerinde CO, NO_x, yanmamış hidrokarbonlar, ve kirlетici diğer maddeler oluşmazken, oksitleyici olarak hava kullanıldığında ihmal edilecek kadar az miktarda azot oksitler, hidrokarbonlar kullanıldığında ise çok düşük miktarda CO₂ oluşur. Günümüzde çevre kirliliği ve insan sağlığı için birçok yasal kısıtlamaların uygulandığı bu zamanda, diğer teknolojilerde maliyeti çok fazla arttırmaktayken, bu sistemin çevre dostu olması çok değerli bir alternatif yakıt olmasına neden olmaktadır.
- Hareketli aksamın bulunmadığı yakıt pillerinde sistem, gürültü kirliliği oluşturmamaktadır.
- Yakıt pillerinde kullanılabilecek yakıt sayısı çok fazla olduğundan, fosil ve alternatif yakıtların kullanımının kolaylığı nedeniyle çok farklı alanlarda kullanılabilmektedir.
- Yakıt pilleri istenilen büyüklükte ve kapasitede üretilebilir. Basit bir yapıya sahiptirler. Büyüklüklerine göre 10 W'tan 4.5 kW'a kadar olan bir güç yelpazesine sahiptirler. Boyutları bir el çantasında taşınabilecek kadar küçük veya buzdolabı kadar büyük olabilmektedir.
- Modülerdirler. Gerekli görülen her yerde kullanılabilir ve yerleştirilebilirler.
- Yakıt pili sistemlerinde yan ürün olarak oluşan atık ısı geri kazanılabilir.
- Yakıt pilleri dayanıklı ve güvenli sistemlerdir.

- Yakıt pili dezavantajları ise şöyle sıralanabilir;
- Yakıt pili kullanımı, çok fazla bilgi ve ileri teknoloji gerektiren bir sistemdir.
- Diğer sistemlerden daha pahalı bir sistemdir.
- Uygulamalarının tam verimle gerçekleşmesi için uzun zamana ve çok paraya ihtiyaç vardır (URL-2).

2.1.2. Yakıt Pili Türleri

Geliştirilmekte olan bir çok yakıt pili türü vardır. Bunlar kullandığı yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pilinin dışında veya içinde işlenişi, elektrolit tipi, işletim sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi vb. gibi çok değişik şekilde sınıflandırılabilir. Yakıt pillerinin en yaygın sınıflandırması pilin içinde kullanılan elektrolitin tipine göre yapılan sınıflandırmadır. Bu sınıflandırmaya göre 5 tür yakıt pili bulunmaktadır (Okur, 2012). Bunlar;

- Alkali Yakıt Pili (AYP)
- Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)
- Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)
- Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)

Bu tezde üzerine çalışılacak doğrudan gliserol yakıt pili ise doğrudan yakıt beslenmesi nedeniyle DGYP, alkali sıvı yakıt beslenmesi ve elektrolit özelliği nedeniyle AYP, anot özelliği ve anyon değişim membranı kullanılmasından dolayı ADMYP özellikleri taşıyan farklı ve yeni bir yakıt pili türüdür.

Alkalın yakıt pillerinde (AYP), yüksek sıcaklıkta çalışma koşulları (250°C) için elektrolit olarak konsantre (ağırlıkça %85) KOH ve daha düşük sıcaklıkta çalışma koşulları (<120°C) için daha az konsantre (ağırlıkça %35-50) KOH kullanılır. Elektrolit bir matriste (genellikle asbest) tutulur ve çok çeşitli elektrokatalizörler (Ni, Ag, metal oksitler ve asil metaller gibi) kullanılabilir. Bu yakıt pili, yakıtta veya oksidanda bulunan CO₂'ye tolerans göstermez. Alkalın yakıt pilleri, 1960'lardan beri uzay programında (Apollo ve Uzay Mekiği) kullanılmaktadır (Barbir, 2005).

Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMYP) veya proton değişim membranlı yakıt pili (PDMYP), elektrolit olarak ince ($\leq 50\mu\text{m}$) bir proton iletken polimer membran (perfluonosülfonatlı asit polimer gibi) kullanır. Katalizör tipik olarak yaklaşık 0.3 mg/cm^2 'lik yüklemelere sahip karbon üzerinde desteklenen platindir veya hidrojen beslemesi çok az miktarda CO içeriyorsa, Pt-Ru alaşımları kullanılır. Çalışma sıcaklığı tipik olarak 60 ile 80°C arasındadır. PEM yakıt pilleri, sadece otomotiv uygulamaları için değil, aynı zamanda küçük ölçekli dağıtılmış sabit güç üretimi ve taşınabilir güç uygulamaları içinde ciddi bir adaydır (Barbir, 2005).

Fosforik asit yakıt pilleri (FAYP), elektrolit olarak konsantre fosforik asit ($\sim 100\%$) kullanır. Asidi tutmak için kullanılan matris genellikle SiC'dir ve hem anot hem de katottaki elektrokatalizör platindir. Çalışma sıcaklığı tipik olarak 150 ile 220°C arasındadır. Fosforik asit pilleri, sabit elektrik üretimi (UTC Yakıt Pilleri) için hali hazırda içerik paketlerinde (200kW) yarı ticari olarak mevcuttur. Tüm dünyada yüzlerce ünite kurulmuştur (Barbir, 2005).

Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP), LiAlO_2 seramik matrisinde tutulan alkali (Li, Na, K) karbonatların bir kombinasyonundan oluşan elektrolite sahiptir. Çalışma sıcaklıkları, karbonatların yüksek iletkenliğe sahip erimiş bir tuz oluşturduğu ve karbonat iyonlarının iyonik iletim sağladığı 600 ile 700°C arasındadır. Bu kadar yüksek çalışma sıcaklıklarında, asil metal katalizörleri tipik olarak gerekli değildir. Bu yakıt pilleri, sabit güç üretimi için ticari öncesi tanıtım aşamasındadır (Barbir, 2005).

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP), katı, gözeneksiz bir metal oksit, genellikle Y_2O_3 ile stabilize edilmiş ZrO_2 (YSZ) kullanır. Bu piller, oksijen iyonları tarafından iyonik iletimin gerçekleştiğı 800 ile 1000°C 'de çalışır. EKYP'e benzer şekilde, bu yakıt pilleri, otomobillerde taşınabilir güç ve yardımcı güç için daha küçük üniteler geliştirilmesine rağmen, sabit güç üretimi için ticari öncesi tanıtım aşamasındadır (Barbir, 2005). Ticari yakıt pilli türleri, özellikleri ve uygulamaları Tablo 2.1'de belirtilmiştir.

Tablo 2.1. Halihazırda geliştirilen yakıt pili türleri, özellikleri ve uygulamaları (Hoogers, 2003).

Yakıt Pili Türü	Elektrolit	Yük Taşıyıcı	Operasyon Sıcaklığı	Yakıt	Elektrik Verimlilik (Sistem)	Güç Aralığı / Uygulama
AYP	KOH	OH^-	60–120°C	Saf H_2	% 35–55	<5 kW, uygun pazarlar (askeri, uzay)
PEMYP	Katı polimer (Nafion gibi)	H^+	50–100°C	Saf H_2 (CO_2 'yi tolere eder)	%35-45	Otomotiv, CHP (5–250 kW), taşınabilir
PAYP	Fosforik asit	H^+	~220°C	Saf H_2 (CO_2 'yi tolere eder, yaklaşık % 1 CO)	%40	CHP (200 kW)
EKYP	Lityum ve potasyum karbonat	CO_3^{2-}	~650°C	H_2 , CO, CH_4 , diğer hidrokarbonlar (CO_2 'yi tolere eder)	>%50	200 kW– MW aralığı, CHP ve bağımsız
KOYP	Katı oksit elektrolit (itriya, zirkonya)	O^{2-}	~1000°C	H_2 , CO, CH_4 , diğer hidrokarbonlar (CO_2 'yi tolere eder)	>%50	2 kW–MW aralığı, CHP ve bağımsız

Yakıt pili türüne bağlı gerçekleşen bazı reaksiyonlar Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Yakıt pil türüne bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonlar

Yakıt Pili	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu
AYP	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PEYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
FAYP	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
EKYP	$H_2 + CO_3^{-2} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{-2}$
KOYP	$H_2 + O^{-2} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{-2}$

Bu tezde çalışılan ve alkali yakıt pili grubunda olan doğrudan gliserol yakıt pilinde asit yakıt pillerine kıyasla anyon değişim membranları (ADM) kullanılır. Asit yakıt pillerinde ise proton değişim membranları (PDM) kullanılır. Asit yakıt pillerinin alkali yakıt pilleri ile kıyaslaması Tablo 2.3’te verilmiştir.

Tablo 2.3. Alkali ve asit yakıt pillerinin karşılaştırılması(Ong ve diğ., 2017).

Yakıt Tipi	Elektrolit Tipi	Avantaj	Dezavantaj
Asit YP	Proton Değişim Membran	Yüksek güç yoğ. Hızlı başlama Atıklara karşı daha az hassas Yüksek iyon iletkenliği	Yüksek yakıt geçişi Değerli katalizör, yüksek maliyet
Alkali YP	KOH, Anyon Değişim Membran	Düşük maliyetli değersiz katalizör kullanımı Düşük yakıt geçişi O ₂ azaltma reaksiyonu daha iyi performans gösterir. Elektriksel verim %60-70	Karbonatlar oluşuyor Atık maddeye hassas(CO ₂ ile kolayca zehirlenir). Düşük iyon iletkenliği.

Gliserol yakıt pillerini daha iyi anlamak ve üzerinde neden çalışıldığını görmek için proton değişim membran (PDM) ve anyon değişim membran (ADM) arasındaki farklılıkları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz;

Proton değişim membranı;

- H^+ iyonunu iletirler. (elektronları iletirse pilde kısa devre olur).
- Verim %40-50 arasındadır.
- Kullanım alanları çoğunlukla taşıtlar ve cep telefonlarıdır.
- Nafion® en çok kullanılanı. (Ticari, DuPont), ($< 80-90^{\circ}C$).
- Polibenzimidazol (PBI) bir diğeridir. (Celanese ve PEMEAS), ($220^{\circ}C$ alışma koşullarına kadar çıkabilirler).
- Proton geçirgen özellikte olmalı,
- Su, yakıt, oksijen ve havadaki gazları geçirmemeli,
- Mekanik dayanımı yüksek olmalı,
- Isıl ve kimyasal direnci yüksek olmalıdır.
- Su ile tam doğunlukta yüksek iyonik iletkenliğe ulaşılır
- Asidik yakıt pilleridirler (URL-3).

Anyon değişim membranı;

- Kullanılan elektrolit KOH. Elektrolitteki taşıyıcı OH^- iyonudur.
- Çalışma sıcaklığı $25^{\circ}C-250^{\circ}C$.
- Elektriksel verim %60-70'dir.
- Genellikle sıvı yakıt pilleri için uygundur.
- G yğunlukları 35-105 W/kg dır.
- Uzay çalışmalarında uygulanabilir.
- Alkali yakıt pilleridir. Bu sistemde çalışmanın avantajı geliştirilmiş reaksiyon kinetikleri ve az maliyetli katalizör kullanımıdır (URL-4).

2.2. Doğrudan Sıvı Yakıt Pilleri

Doğrudan sıvı yakıt pillerinin diğer pillere göre avantajları vardır. Bunlar;

- Yüksek enerji yğunluğu
- Basit yapıları
- Küçük yakıt kartuşları
- Anında şarj olmaları

– Depolama ve taşıma kolaylığına sahiptirler.

Sıvı yakıt olarak metanol ve etanol'ün yanında glikoller ve asitler de kullanılır. Ana problem yüksek maliyette katalizörlerdir. Doğrudan sıvı yakıt pillerinde uzun süreli dayanıklılık halen kanıtlanamamıştır. Performansı arttırmak için yakıt geçişi, katot taşması, yan ürünlerin üretimi, yakıt güvenliği ve dayanıklılık çözümlenmelidir (Ong ve diğ., 2017).

Ticari olarak doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) ve doğrudan etanol yakıt pili (DEYP) var ama diğer doğrudan sıvı yakıt pili (DSYP) tipleri halen araştırma aşamasındadır. Bunlardan birisi doğrudan gliserol yakıt pilidir (DGYP).

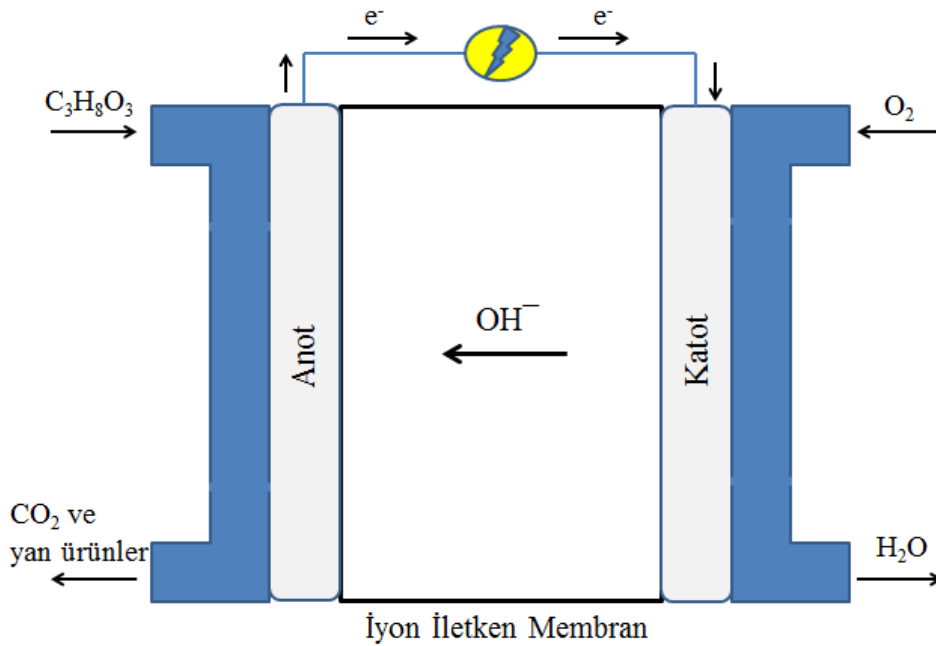
DSYP, hidrojen beslemeli polimer elektrolit membranlı yakıt pillerine (PEMYP) kıyasla avantajlıdır. PEMYP otomobil endüstrisi gibi birçok uygulamada iyi performans gösteren öncü bir yakıt pilidir. Hidrojen yakıtının yüksek basınç altında depolanması, yanıcı oluşu ve taşıma-depolama problemi PEMYP için büyük sorundur (Ong ve diğ., 2017). DSYP'ler, sıvı yakıtları nedeniyle ve yakıtın kolay kullanımı nedeniyle alternatif bir yakıt pilidir. Doğrudan sıvı yakıt pilleri (DSYP), birkaç yüz watt (W) ile 3 kW arasında güçler verir ve askeri amaçlı özel uygulamalar ve yüksek güç çıkışı gerektiren uzun çalışma süreleri gerektiren cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi teknolojik ürünlerde kullanılır (Wee, 2007; Winter ve Brodd, 2004). DSYP, elektrik güç kaynağı olmadan çalışabilirler. Lityum iyon pillerine kıyasla. Sıvı yakıtlar genellikle yaklaşık 600 Wh/kg olan lityum iyon pillerden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir (Kamarudin ve diğ., 2009). Sıvı yakıt DSYP'de doğrudan anoda beslenir. Oksidasyonun gerçekleştiği sırada indirgenme reaksiyonu için katoda hava ve O₂ gazı gönderilir. İyonlar elektrolitten geçer ve elektronlar harici bir devre üzerinden geçer. Kısaca anotda oksidasyon, katotda indirgenme olup iyonlar elektrolitten elektronlar devreden geçer. Yakıtın eksik oksidasyonu nedeniyle anotda her zaman yan ürünler olacaktır. Katotda atık ürün çoğunlukla su olacaktır (Scott ve Wing, 2012). Otomobil endüstrisi için DSYP'leri araç aküsü ve bisiklet lambalarında uygulanabilir. Doğrudan hidrazin yakıt pilli (DHYP) araçlarda kullanımı PEMYP'lerine göre daha az maliyetlidir. Anot katalizörleri olarak Ni, Co, Ag metalleri kullanılıyor. DSYP taşınabilirler. Ev aleti (DEYP), tıbbi ekipman (DMYP, ısıtma cihazı olarak), otomobil (DHYP, DEYP,

DFAYP), gıda endüstrisi, telekominikasyon (DMYP) gibi alanlarda kullanılır (Ong ve diğ., 2017).

Doğrudan sıvı yakıt pilleri de yakıt tipine göre ayrılır. Metanol, etanol yanında formik asit, dimetil eter, hidrazin, amonyak-boran, sodyum borhidrid gibi alkolsüz yakıtlarda kullanılabilir (Ong ve diğ., 2017).

2.2.1. Doğrudan Gliserol Yakıt Pilleri

Gliserol, biyodizel üretiminde ana yan üründür. 2020 yılına kadar gliserol üretiminin talepten altı kat daha fazla olacağı öngörülmüştür. Atık gliserolün yakıt pilleri gibi uygun uygulamalarda kullanılması arzu edilir. Biyodizel endüstrisinde bir atık ürün olarak kabul edildiğinden, fiyatı genellikle çok düşüktür (Christoph ve diğ., 2006; Van, 2005). Şekil 2.2’de doğrudan gliserol yakıt pilinin temel çalışma prensibi gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Doğrudan gliserol yakıt pili şeması

Gliserol’ün düşük fiyatı, yakıt pilinin maliyetini azaltabilir ve bu da başarılı bir şekilde ticarileştirildikten sonra daha ekonomik olarak uygulanabilir olmasını sağlar (Zhang ve diğ., 2013). Toksik olmayan, uçucu olmayan, yanıcı olmayan, biyolojik olarak yenilenebilir ve ucuz olan gliserolün doğası, yakıt pili sistemleri için potansiyel olarak

umut verici bir yakıt olmasını sağlar. Aynı zamanda 6.4 kWh L⁻¹'lik yüksek teorik enerji yoğunluğuna sahiptir (Zhang ve diğ., 2012). DGYP' ler, araştırılan en yeni Doğrudan Alkalın Yakıt Pili (DAYP) türlerinden biri olarak kabul edilmiştir ve şu anda halen araştırma aşamasındadır (Ong ve diğ., 2017). DGYP 'lerin 200 mA/cm² akım yoğunluğunda yaklaşık 45 mW/cm² yüksek güç yoğunluğuna ulaşabildikleri bildirilmiştir (Han ve diğ., 2014). DGYP'ler için Pt, Pd ve Au gibi farklı anot katalizörleri üzerinde çalışılmış olup iyi sonuçlar elde edilmiştir (Ong ve diğ., 2017).

2.2.2. Doğrudan Gliserol Yakıt Pili Katalizörleri

Fabian Munoz vd. araştırmasında, burada bir Pd₈₇Cu₁₃/C elektrokatalizörünün iki önemli özelliğini göstermişlerdir ve üç polialkolün elektrokimyasal oksidasyonu için alkali ortamda Pd/C'den daha verimli bir katalizör olduğunu göstermişlerdir: etilen glikol, propilen glikol ve gliserol. İlk olarak, elektrokimyasal oksidasyon hızının Pd₈₇Cu₁₃/C'de Pd/C'ye göre 4 kat daha hızlı olduğu üç elektrotlu bir elektrokimyasal pilde etilen glikol ve propilen glikolün daha verimli davranışını rapor etmişlerdir. Gliserol'de elektrokimyasal pilde oksidasyon hızının 3 kat daha hızlı olduğunu söylemişlerdir. Oksidasyon hızındaki bu artışın elektronik ve bifonksiyonel etkilerin bir kombinasyonundan kaynaklandığını bildirdiler. İkincisi, verimlilik kazanımlarının elektrokimyasal pildekinden daha küçük olmasına rağmen, çalışan bir alkalın doğrudan sıvı yakıt pilinde Pd₈₇Cu₁₃/C katalizörünün Pd/C'den daha verimli olduğunu bulmuşlardır. Yakıt pili testi sırasında, anot katalizörü PdCu/C olduğunda, bir propilen glikol yakıt pilinin maksimum güç yoğunluğunun Pd/C'ye kıyasla %86 daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Gliserol ve etilen glikol yakıt pillerinin maksimum güç yoğunluklarının sırasıyla %75 ve %32 arttığını bildirmişlerdir. Bu polialkol moleküllerinin yenilenebilir kaynaklardan yapılabildikleri ve doğrudan alkalın sıvı yakıt pillerinde güç üretmek için kullanılabildikleri için büyük ilgi gördüğünü bildirdiler (Munoz ve diğ., 2015).

2.2.3. Pd-Cu Alaşım Katalizörleri

Tablo 2.4'te literatürde gliserol elektrooksidasyon reaksiyonu (GOR) üzerine yapılan çalışmalar gösterilmektedir.

Tablo 2.4. Literatürde gliserol elektrooksidasyon reaksiyonu (GOR) için yapılan çalışmalar.

Katalizör	Reaksiyon Ortamı	Tarama Hızı (mVs ⁻¹)	Elektrot	Akım yoğunluğu	Ref.
PtCu/C	0,5 M Gly + 0,5 M KOH	10	Karbon kumaş	33,5mA/mgmetal	Çağlar ve diğ., 2021
PdCu/C	3 M Gly + 0,3 M KOH	50	GCE (3.0 mm)	1,39 mA/cm ²	Maya ve diğ., 2014
Pd siyahı	0,5 M Gly + 0,5 M KOH	50	GCE (3.0 mm)	9,8 mA/cm ²	Chen ve diğ., 2018
Pt ₁ Au ₉ /C	0,1 M Gly + 0,1 M KOH	20	GCE	10,9 mA/cm ²	Lertthahan ve diğ., 2017
Pt@Pd NCs	0,5 M Gly + 0,5 M KOH	50	GCE (3.0 mm)	28,4 mA/cm ²	Li ve diğ., 2018)
Pd/C	0,5 M Gly + 1 M KOH	1	GCE	20,9 mA/cm ²	Zhang ve diğ., 2013
PtAg/CNT	0,1 M Gly + 1 M KOH	50	GCE	8,53 mA/μPd	Qi ve diğ., 2016
Pd/CNT	0,1 M Gly + 1 M KOH	50	GCE	2,4 mA/μPd	Qi ve diğ., 2016
PdCu/C	1 M Gly + 1 M KOH	30	gold disk elektrot	1,85 mA/cm ²	Munoz ve diğ., 2015
Pd/C	1 M Gly + 1 M KOH	30	gold disk elektrot	1,31 mA/cm ²	Munoz ve diğ., 2015
PdCu/C	0,5 M Gly + 0,5 M KOH	50	GCE (5.0 mm)	36,015 mA/cm ²	Bu çalışma
Pd/C ticari	0,5 M Gly + 0,5 M KOH	50	GCE (5.0 mm)	10,235 mA/cm ²	Bu çalışma
Pd/C	0,5 M Gly + 0,5 M KOH	50	GCE (5.0 mm)	8,565 mA/cm ²	Bu çalışma

Maya-Cornejo vd. tarafından yayınlanan makalede, PdCu/C (XC-72) elektrokatalizörü, reaksiyon ortamı olarak etilen glikol, yüzey aktif madde olarak polivinilpirolidon ve indirgeyici madde olarak sodyum borohidrit kullanarak bir kimyasal indirgeme yöntemiyle sentezlemişlerdir. Destek olarak Vulcan karbonu (XC-72) kullanmışlar ve bunu PdCu sentez prosedürü aracılığıyla eklemişlerdir; ayrıca karşılaştırma için Pd ticari (Pd/C, %20 ETEK) kullanmışlardır. Elektrolit olarak üç konsantrasyon (3, 1, ve

0,1 M) ve 0.3 M KOH kullanarak etilen glikol ve gliserol oksidasyonları için döngüsel voltametri deneyleri ile PdCu/C ve Pd/C'nin elektrokatalitik aktivitesini değerlendirdiler. Bu deneylerin, Pd/C'den en az 3 kat daha yüksek değerlere sahip elektrokoksasyon reaksiyonları ile bağlantılı akım yoğunlukları aracılığıyla ticari Pd ile karşılaştırdıklarında PdCu'nun üstün performans gösterdiğini bildirdiler (Cornejo ve diğ., 2014).

Behmenyar ve Akın'ın çalışmasında, doğrudan sodyum borhidrür yakıt pilleri için düşük maliyetli ve yüksek aktiviteli oksidasyon katalizörlerinin geliştirilmesini amaçlamışlardır. Bu kapsamda poliol yöntemi kullanılarak nano boyutlu karbon destekli PdCu katalizörlerini hazırlamışlardır. Sonuçların, karbonun PdCu'yu desteklediğini gösterdiğini bildirdiler. Bimetalik katalizörlerin, BH₄'ün doğrudan oksidasyonu için karbon destekli saf nano boyutlu Pd katalizöründen çok daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu söylediler. Özellikle, Pd₅₀Cu₅₀/C katalizörü, hazırlanan tüm katalizörler arasında en yüksek katalitik aktiviteyi sunmuş ve DBYP, anot katalizörü olarak Pd₅₀Cu₅₀/C'nin kullanılmasını önerdiler. Katot katalizörü olarak en iyi performansı Pt/C'nin verdiğini ve 60°C'de 223 mA/cm² akım yoğunluğunda 98 mW/cm² maksimum güç yoğunluğuna ulaştıklarını söylediler (Behmenyar ve Akın., 2014).

2.3. Yakıt Pili Katalizörleri Üretim Yöntemi

Katalizör üretimi için kullanılan deneysel yöntemler ve teknikler özellikle önemlidir. Çünkü kimyasal bileşim tek başına aktiviteyi belirlemek için yeterli değildir. Yüzey alanı, gözenek boyutu, parçacık boyutu ve parçacık yapısının fiziksel özellikleri de etkilidir. Bu oranlar büyük ölçüde hazırlama prosedürü ile belirlenir. Başlangıç olarak, tüm materyalin katalizörü oluşturduğu komponentler ile aktif bileşenin geniş bir yüzey alanına sahip bir destek veya taşıyıcı üzerinde dağıldığı bileşenler arasında bir ayrım yapılmalıdır. Birinci tür katalizör genellikle çökeltme, jel oluşumu veya bileşenlerin basit bir şekilde karıştırılmasıyla yapılır. Çökeltme, katı malzemenin gözenekli bir biçimde elde edilmesi için bir yöntem sağlar. İstenen bileşenlerin çözeltilerine bir çökeltici madde eklenmesinden oluşur. Yıkama, kurutma ve genellikle kalsinasyon ve aktivasyon (veya ön-muamele) işlemin sonraki adımlarıdır. Sulu çözeltilerin konsantrasyonu, sıcaklık ve kurutma ve kalsine etme aşamalarının süresi gibi değişkenler, nihai ürünün yüzey alanını, gözenek yapısını ve içsel aktivitesini

etkileyebilir. Bu, katalizörlerin yeniden üretilmesindeki zorluğu gösterir ve test edilmiş reçeteleri dikkatle takip etmenin gerekliliğini gösterir. Kirlilik görevi görebilecek tüm safsızlık izlerini gidermek için yıkama adımı özellikle önemlidir (Smith, 1970).

2.3.1. Poliol Yöntemi

Poliol yöntemi katalizör hazırlama aşamasında önemli reçete yöntemlerindendir.

Son on yıl boyunca, iyi kontrol edilen boyut ve şekillerde nanomalzemelerin geliştirilmesinde olağanüstü araştırmalar yapılmıştır. Kimyasal doğası ve kristal yapısının yanı sıra, nanometre boyutundaki katıların morfolojisi, fizikokimyasal özellikleri bu gelişmede önemli rol oynamıştır. Bununla birlikte, çözelti içinde NP'leri sentezlemek için çeşitli yöntemler arasında, "poliol yöntemi" en önemlilerinden biridir (Fievet ve diğ., 2018).

Geleneksel indirgeme yöntemiyle üretilen yöntemlere nazaran poliol prosesi metal tuzlarını indirgeyici özelliği ile de öne çıkmaktadır.

İndirgeme ajanlarının tümü ile birlikte, polialkoller veya polioller, "poliol işlemi" ile birlikte, metal nanoparçacıkların hazırlanması için çok yararlı bir bileşik sınıfı olarak literatürde yerini almıştır (Fievet ve diğ., 2018). Bu terim ilk olarak 80'lerin sonlarında Fiévet, Lagier and Figlarz tarafından poliollerdeki oksitlerinden, hidroksitlerinden veya tuzlarından nanoparçacıklı metaller elde etmek için sıvı fazlı bir sentez yolunu belirtmek için kullanılmıştır (Fiévet ve diğ., 1985; Figlarz ve diğ., 1984). Poliol prosesinde sıvı organik bileşik, 1,2-dioller ve eter glikoller dahil bir poliol, hem katı öncünün çözücüsü hem de indirgeyici ajan olarak işlev görür. İndirgeme yeteneğinin yanı sıra, poliol ortamı başka birçok avantaj sunmuştur. Bunlar:

- Yüksek kaynama noktası, nispeten yüksek sıcaklıkta sentezlere izin vererek iyi kristalleşmiş malzemelerin elde edilmesini sağlar.
- İndirgeyici ortam, ortamda kaldıkları sürece hazırlanmış metal parçacıkları oksidasyondan korur.
- Birleşmeyi en aza indiren parçacık yüzeyinin yanı sıra metal öncülerini koordine etme yeteneği.

- Ortamın yüksek viskozitesi, kontrollü yapılar ve morfolojiler ile sonuçlanan partikül büyümesi için difüzyon kontrollü bir düzeni destekler (Nguyen, 2013).

Fiévet, Lagier ve Figlarz'ın öncü çalışmalarında, poliollerin değerli metallerin, bakırın ve ayrıca kobalt veya nikel gibi daha elektropozitif metallerin iyonlarını sıfır değerli duruma indirgediğini bulduklarını bildirmişlerdir (Fiévet ve diğ., 1985; Figlarz ve diğ., 1984). Poliollerin olağanüstü özellikleri metal sentezi endüstrisinin ilgisini çekmiştir. Gerçekte, poliöl işleminin özellikle çok uygun olduğunu bulmuşlardır, çünkü sonrasında ısıtılma işlemine tabi tutulmadan kristal yapıya malzemeler elde edilmiştir, bu nedenle enerji tüketimini sınırlamanın yanı sıra ayarlanabilir parçacık boyutu, şekli ve boyut dağılımına izin verdiği ispatlanmıştır (Fie'vet ve diğ., 2018).

"Poliöl işleminde" poliöl, bir diöl, esas olarak etilen glikol ve türevleri gibi bir 1,2-diöl, di-, tri-, tetra- ve poli(etilen glikole kadar) anlamına gelir. Bunlar sırasıyla EG, DEG, TEG, TTEG ve PEG olarak ve ayrıca propandiol, bütandiol, pentandiol, vb.'nin farklı izomerleri olarak kısaltılır. Gliserol (GLY), pentaeritritol ve karbonhidratlar gibi ikiden fazla hidroksil grubuna sahip bileşikler de polioller olarak kabul edilir. Poliollerde birkaç OH grubunun varlığı, yüksek kaynama noktaları ve viskoziteler sağlar. Bu aynı zamanda onlara, boyutlarını ve şekillerini kontrol etme açısından NP'lerin sentezine büyük ölçüde katkıda bulunan indirgeme ve koordinasyon özellikleri gibi ilginç özellikler de verir (Fie'vet ve diğ., 2018).

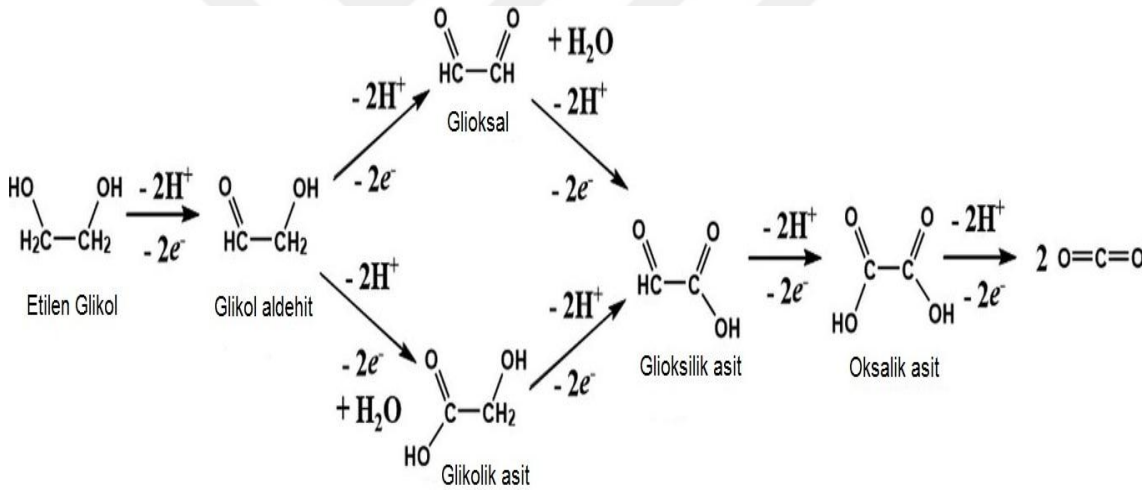
Metal parçacıkların tipik bir poliöl sentezinde, reaksiyon sırasındaki farklı adımlar tanımlanmıştır;

- Oda sıcaklığında veya ısıtma aşaması sırasında meydana gelen metal öncünün çözünmesi,
- Bir katyon rezervuarı olarak işlev gören bir ara fazın olası oluşumu,
- Monomer türlerinden çekirdeklenme aşaması,
- Metal parçacıkların oluşumuna yol açan büyüme adımı.

Önemli bir aşama, metal öncünün indirgendiği redoks işlemidir ve bu, poliölün esasına dayanır. Oksidasyon ürünlerinin analizi, bu süreç hakkında değerli bilgiler verebilir. Üzerinde pek durulmayan araştırılması gereken önemli bir konudur. Bazen poliölün

indirgeme gücü yeterince büyük değildir ve ek bir indirgeme maddesi eklenir. Diğer durumlarda, poliol seçilen metal tuzunu tek başına indirgeyebilmesine rağmen yardımcı bir indirgeyici kullanılır (Fie'vet ve diğ., 2018). Bu tez kapsamında poliol yöntemi indirgeme için tek başına yeterli olmadığından dolayı güçlü bir indirgeyici ajan olan sodyum borhidrür (NaBH_4) kullanılmıştır.

Poliol reaksiyonundan kaynaklanan oksidasyon ürünlerinin araştırılması, muhtemelen bir metalden diğerine ve bir poliolden diğerine farklılık gösteren reaksiyon mekanizmalarının deşifre edilmesi için kilit öneme sahiptir. Etilen Glikol (EG), bu işlemde kullanılan en popüler polioldür ve oksidasyon ürünleri iyi bilinmektedir (Yue ve diğ., 2012; Gonzalez ve diğ., 1998). Şekil 2.3'te ayrıntılı olarak açıklandığı gibi, ilk iki elektronlu bir işlem yoluyla glikolaldehit ve ardından nihai CO_2 ürününe yol açan farklı iki elektronlu oksidasyon aşamaları görülmektedir.



Şekil 2.3. EG'nin CO_2 'ye kademeli oksidasyonu (Livshits ve diğ., 2008).

Etilen glikolün oksidasyonu ile aldehitler oluşur. Ancak oluşan aldehitler kararlı değildirler ve kolayca glikolik ve oksalik asite oksitlenirler. Bu oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan elektronlar ile metal iyonları indirgenir. Metallerin indirgenmesi için gereken elektronların çoğu etilen glikolün glikolik asite oksidasyonu sonucu sağlanmaktadır. Alkali çözeltilerde glikolik asit glikolat formundadır ve iyi bir stabilizatör olduğu düşünülmektedir. Karboksil gruplarının yardımı ile kolloidal çözeltilerde şelat oluşturarak stabilizasyonu sağlar (Behmenyar, 2015).

Ayrıca poliol prosesinde metal tuzları, sıcaklık, reaksiyon süresi ve pH katalizör hazırlamada katalizör boyutu ve homojenliği açısından önemli rol oynar.

Behmenyar'ın sunduğu literatür araştırmasına göre ortam pH'ı arttıkça sentezlenen metal parçacıkların boyutunun küçüldüğü bildirmiştir. Yüksek pH değerlerinde glikolik asit glikolat formundadır ve glikolik asite göre daha iyi bir stabilizatör olduğunu söylemiştir. Bu nedenle yüksek pH değerlerinde daha küçük parçacıklar elde etmiştir (Behmenyar, 2015).

Poliol yönteminin diğer yöntemlere göre avantajları aşağıda verilmiştir;

- Poliol yöntemi basit bir sistemle başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilen ve düşük maliyetli bir sentez yöntemidir.
- Kullanılan poliol hem çözücü hem de indirgenme ajanı olarak davrandığı için ekstra indirgenme ajanı kullanmaya gerek yoktur.
- Toksik olmayan indirgenme ajanı kullanıldığı için yeşil teknolojidir.
- Herhangi bir stabilizatör kullanımına gerek yoktur.
- Elde edilen katalizörler genellikle nano boyutlu, küresel şekilde, homojen ve dar bir tane boyut dağılımına sahiptirler.
- Katalizör sentez çalışmaları diğer katalizör üretim yöntemlerine göre nisbeten daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.
- Yöntem nano boyutlu monometalik katalizörlerin yanı sıra ikili yada üçlü alaşımların üretilmesine imkan tanır.
- Katalizörün birim kütlelerinin yüzey alanı kaybı olmaksızın yüksek yüklemelerde katalizör hazırlanabilir. Destekli değerli metaller, destekli değerli metal ve geçiş metallerinin bimetalik alaşımları ve desteksiz değerli metallerin(Pt, Ru, Rh vb.) nano parçacıklarının hazırlanmasında kullanılır.
- Sıcaklık, pH vb. hazırlama koşulları ayarlanarak parçacıkların boyut ve şekilleri kontrol edilebilir
- Farklı yapıda destek malzemeleri kullanılarak destekli katalizörler hazırlanabilir.
- Poliol yöntemi büyük miktarlarda numune hazırlanmasına imkan tanır
- Poliol yöntemiyle nanokristal metalik filmler farklı yüzeyler üzerinde oluşturulabilir.

- Poliol prosesi ile hazırlanan partiküller yüzeyde adsorbe olmuş poliol molekülleri ile çevrili olduğundan oksidasyona karşı dayanıklıdır (Behmenyar, 2015).

2.3.2. Mikrodalga Destekli Poliol Yöntemi

Mikrodalga destekli sentez, çok küçük parçacık boyutu dağılımına ve homojen dağılıma sahip NP'ler üretmek için hızlı, kolay ve enerji tasarrufu sağlayan bir yöntem olarak kullanılır (Mathe ve diğ., 2014; Wang ve Wang, 2011; Hsieh ve diğ., 2012; Zheng ve diğ., 2012). Mikrodalga destekli poliol yöntemi, poliol yönteminin ve mikrodalga destekli sentezin avantajlarını birleştirir. Ve metal iyonları, mikrodalga ve etilen glikolün etkileşimi nedeniyle birkaç dakika içinde metalik hallerine indirgenebilir, bu da dar boyut dağılımına, küçük parçacık boyutuna ve iyi dağılıma sahip parçacıklar üretir. Bu nedenle mikrodalga destekli yöntem ile poliol yöntemini birleştirerek yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip katalizörler hazırlamak umut verici bir yöntemdir (Hu ve diğ., 2016).

Mikrodalga destekli poliol yöntemi diğer yöntemlere göre daha avantajlıdır. Mikrodalga cihazının içindeki magnetron adı verilen malzeme mikrodalgalar üretir ve fırın duvarları bu enerjiyi doğrudan reaksiyon kabına yansıtır. Reaksiyon kabındaki moleküllerde meydana gelen titreşimlerle ısı üretilir. Böylece reaksiyon kabı döner ve homojen bir sıcaklık dağılımına ulaşır (Bekler, 2019). Bu katalizör yapısı için de önemlidir. Böylece daha homojen, küçük partikül boyutlarına sahip ve gliserol üzerinde yüksek aktiviteye sahip katalizörler üretmek mümkündür. Aynı zamanda umut verici bir yöntemdir. Ayrıca mikrodalga yönteminde poliol çözültisi olarak Etilen Glikol kullanılmasının sebebi kayıp tanjantı ile ilgilidir. Diğer çözültilere göre daha uygundur.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmaları kapsamında kullanılan kimyasallar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Tez çalışmaları kapsamında kullanılan kimyasallar

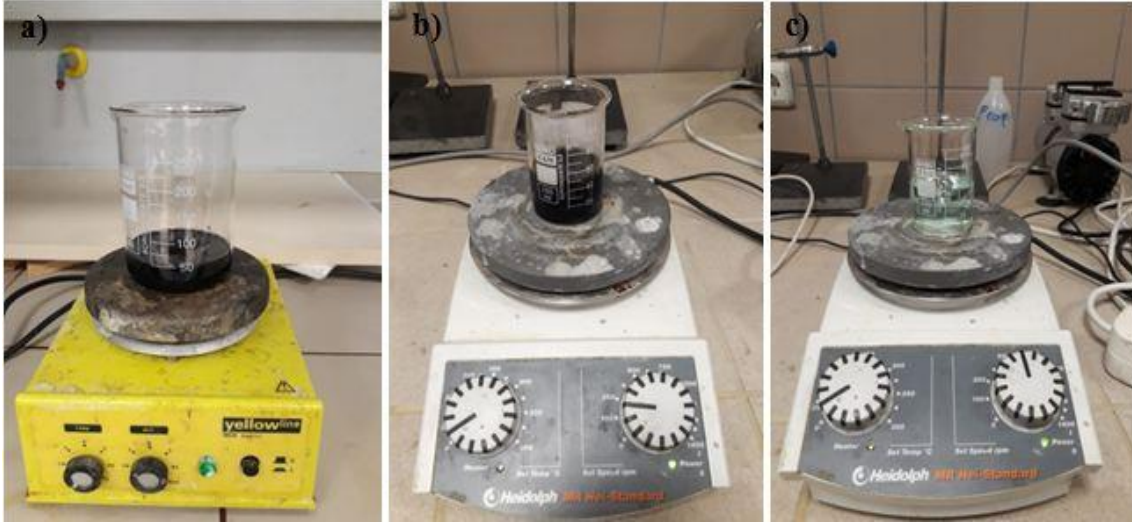
Kimyasal	Formül	Firma	Saflık
Paladyum Asetat	$\text{PdII}(\text{OAc})_2$	Merck	%47 Pd
Bakır Klorür	CuCl_2	Merck	
Karbon	C	Cabot Vulcan XC-72	
Etilen Glikol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Merck	%99,0
Sodyum Hidroksit	NaOH	Merck	%99,0
Sodyum Bor Hidrür	NaBH_4	Merck	%98,0
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck	%99,9
Nafyon D-521	$\text{C}_9\text{HF}_{17}\text{O}_5\text{S}$	Alfa Aesar	Ağırlıkça %5
Gliserol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Tekkim	%99,5
Karbon Destekli Ticari Paladyum	Pd/C	Fuel Cell Store	Ağırlıkça %20 Pd

3.2. Deneysel Sistem

3.2.1. Katalizör Hazırlama Sistemi

PdCu/C elektrokatalizörleri hazırlanırken Şekil 3.1’de gösterildiği gibi IKA Yellowline ve Heidolph marka manyetik karıştırıcılar ve Boru Cam marka 250 mL ve 100 mL beherler kullanılmıştır.

Şekil 3.1’de gösterildiği gibi katalizör üretim süreçlerinin ilk adımı olan metal tozları ve karbon ayrı ayrı etilen glikol çözeltisi içerisinde karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Katalizör üretim süreçleri a) Karbon b) Paladyum c) Bakır çözeltileri

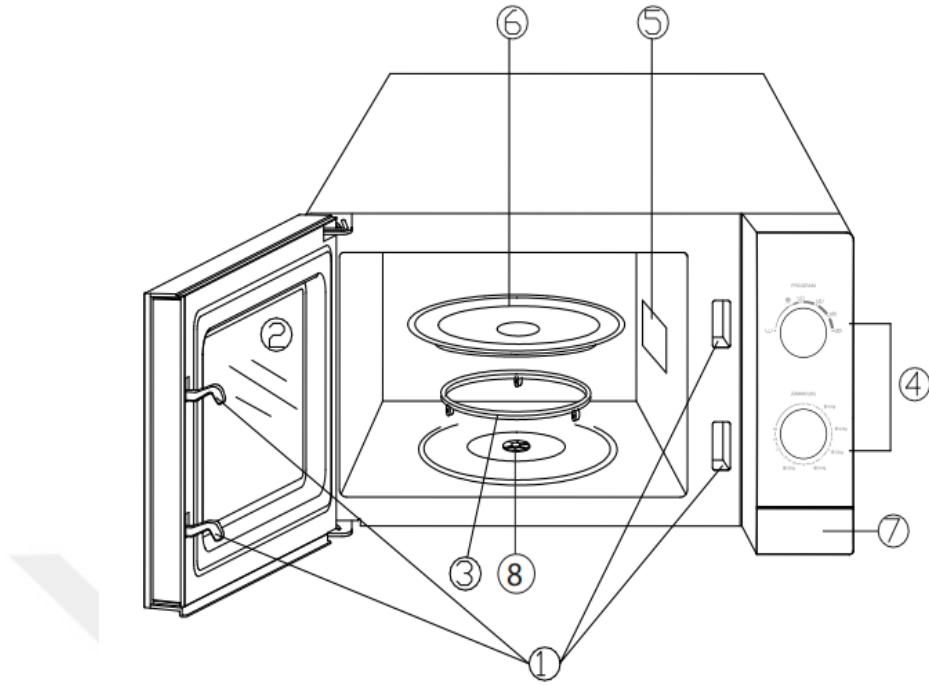
Mikrodalga ile poliol çözeltisi olarak kullanılan etilen glikol mükemmel bir uyum içerisindedir. Bu nedenle reaksiyon ortamını destekleyici olarak mikrodalga reaktör seçilmiştir.

Elektrokatalizörlerin hazırlanmasında kullanılan Arçelik marka MD674 model ev tipi mikrodalga fırın Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Arçelik marka MD674 model ev tipi mikrodalga fırın

Mikrodalga fırının teknik bileşenleri Şekil 3.3’te gösterilmiştir.

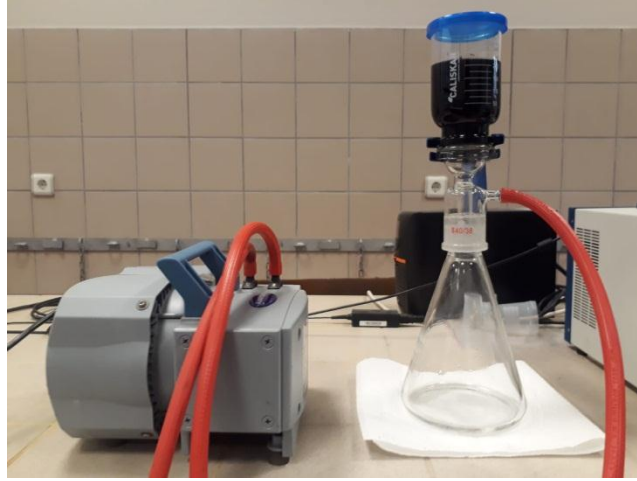


Şekil 3.3. Mikrodalga fırın parçaları 1.Kapak kilit sistemi 2. Ön kapak camı 3. Döner destek 4.Kontrol panosu 5.Mikrodalga yönlendiricisi 6.Döner cam tepsi 7. Kapı açma tuşu 8.Şaft

Mikrodalga fırın içinde bulunan magnetron isimli cihaz mikrodalga üretir ve fırın duvarları oluşan bu mikrodalga enerjisini doğrudan reaksiyon kabına yansıtır. Reaksiyon kabındaki moleküllerde meydana gelen titreşimler sayesinde ısı üretilmiş olur. Döner desteğin altında bulunan şaft ise döner desteğin üzerindeki reaksiyon kabının dönerek homojen bir sıcaklık dağılımına ulaşmasını sağlamaktadır.

Mikrodalga üzerinde bulunan kontrol paneli sayesinde de istenilen güç seviyesi ve reaksiyon süresi ayarlanabilmektedir. Çıkış gücü 700 W, toplam gücü 1200 W olan Arçelik Marka MD674 model ev tipi mikrodalga fırında 700, 600, 460, 350, buz çözme ve 120W olmak üzere 6 güç seviyesi bulunmaktadır (Bekler, 2019). Çözelti ortamının sıcaklığı reaksiyonu takiben infrared termometre ile ölçülmüştür.

Katalizör kekini elde ettiğimiz süzme işlemi ise Çalışkan marka vakum filtrasyon seti ve Albar marka Vacuubrand ME 2C NT model vakum pompası Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Süzme kağıdı olarak 0,05 µm gözenekliliğe sahip MF-Millipore marka membran filtre kağıdı kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Vakum pompası ve filtrasyon seti

Süzme ve yıkamadan sonra oluşan nemli katalizör keki Şekil 3.5’te gösterilen Memmert marka UN 55 model etüvde kurutuldu. Nihai olarak nano boyutlu PdCu/C katalizörleri elde edildi.



Şekil 3.5. Memmert marka etüv

3.2.2. Katalizörlerin Fiziksel Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

X-ışını Kırınımı (XRD) katalizör uygulamalarında katı maddelerin nitel analizi ve kristal yapılarının aydınlatılmasında kullanılan bir analiz yöntemidir. XRD analizinin temeli, kristalinlerin her biri kendine özgü bir kristal yapıya sahiptir ve bu yapılar X-ışını kırınım yönteminde, X-ışınlarının yansıtılmasıyla birlikte öz yapısal bir kırınım dokusu oluşturmaya dayanır. Katalizörlerin XRD analizleri Kocaeli Üniversitesi AYARGEM (Alternatif Yakıtlar Araştırma ve Geliştirme Merkezi) laboratuvarında

Rikagu marka MiniFlexII model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. XRD cihazı şekil 3.6’da gösterilmektedir.



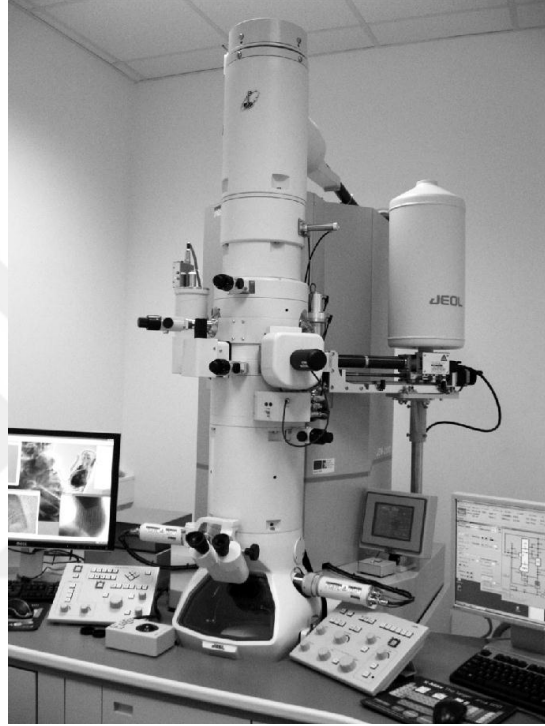
şekil 3.6. Rikagu MiniFlexII marka XRD cihazı

Analiz yöntemlerinden bir diğeri ise indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometre (ICP-OES)’dir. Bu yöntemle katalizördeki mevcut metallerin miktarları belirlenir. Katalizör içindeki atom ve iyonların uyarılmasında indüktif eşleşmiş plazma kullanılır. Uyarılan atom ve iyonlar farklı dalga boylarında ışıma yapar. Her elementin kendine özgü dalga boylarında ışımaları vardır. Analiz sonucu belirlenen dalga boylarından katalizörde mevcut metallerin miktarları tespit edilir. ICP-OES analizi şekil 3.7’de gösterilen Perkin Elmer Optima 4300DV cihazla yapıldı.



şekil 3.7. Perkin Elmer Optima 4300DV

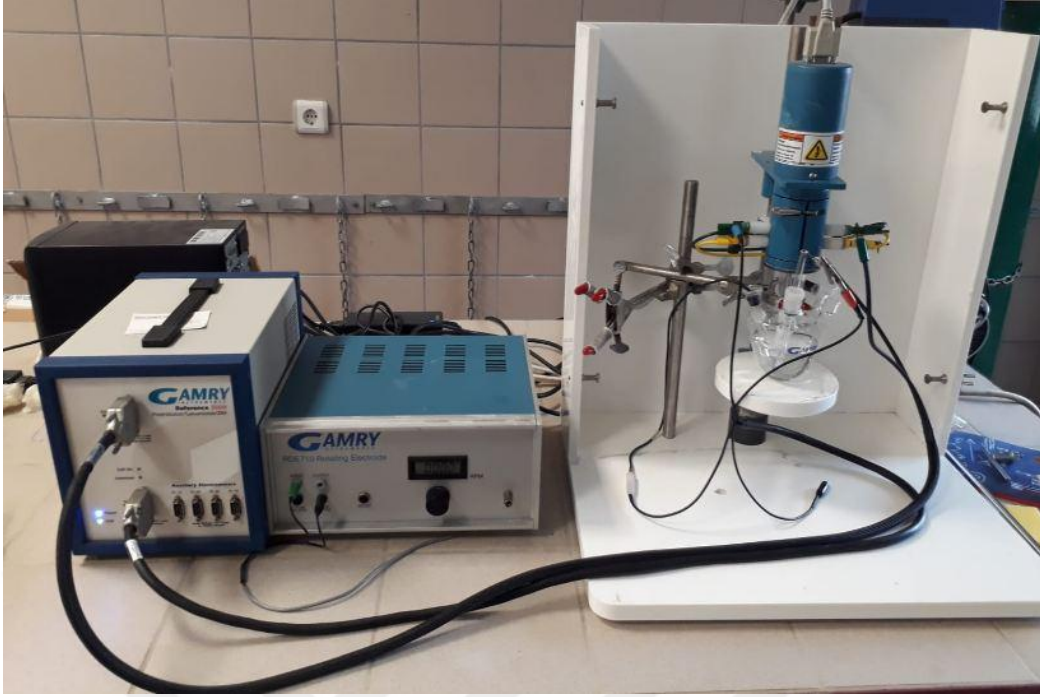
TEM (Transmission Electron Microscopy), malzemenin yapısı ve morfolojisi hakkında bilgi verir. Yüksek enerjili elektronlar ince bir örnek içinden geçirilir ve görüntülemeler gerçekleştirilir. Bu fotoğraflar büyütülerek farklı boyutlarda ve farklı haritalama teknikleriyle malzeme üzerindeki görüntülenmeler elde edilir. Bu görüntülerden malzemenin boyutu ve şekli hakkında bilgi sahibi olunur. TEM analizleri Şekil 3.8’de gösterilen Ultra High-Resolution TEM sistemi (JEOL JEM-2100) ile yapılmıştır.



Şekil 3.8. Ultra High-Resolution TEM sistemi (JEOL JEM-2100)

3.2.3. Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

Reference 3000™, pil, kapasitör veya yakıt pili geliştirmenin yanı sıra daha yüksek akımlar gerektiren genel elektrokimyasal ölçümler için önerilen yüksek performanslı bir potansiyostat/galvanostat/ZRA’dır. Hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları Şekil 3.9’da gösterilen Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat, Gamry RDE710 döner disk elektrot (RDE) ve standart 3 elektrotlu Bob’s Cell ile yapılmıştır. Elektrokimyasal analizler için referans elektrot olarak doygun KCl çözeltisi içinde Ag/AgCl elektrot, karşıt elektrot (counter) için Pt tel ve çalışma (working) elektrodu olarak elektrokatalizörün üzerine kaplandığı döner disk elektrot (RDE) kullanılmıştır.



Şekil 3.9. Gamry Reference 3000 Potansiyostat/Galvanostat, Gamry RDE710 döner disk elektrot (RDE)

Karakterizasyon çalışmalarında kullanılan çalışma elektrodu RDE (5 mm ϕ), karşıt elektrot (Pt tel), referans elektrot (doygun KCl çözeltisi içinde Ag/AgCl) ve Dr. Bob's Cell Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. Elektrotlar ve Dr.Bob's Cell

3.3. Deneysel Yöntem

3.3.1. Mikrodalga Destekli Modifiye Poliol Yöntemiyle PdCu/C Katalizörü Sentezi

Mikrodalga destekli modifiye poliol yöntemiyle sentezlenen PdCu/C katalizörünün incelenen parametreleri aşağıdaki gibidir;

- pH değeri: 9, 10 ve 11
- Mikrodalga gücü: 700W
- Reaksiyon süresi: 120 saniye (140 °C), 150 saniye (155 °C), 180 saniye (163 °C)
- Alaşımdaki kütlece Pd:Cu oranı: 1:1, 1:0 ve 0:1.

Ağırlıkça %20'lik PdCu/C (1:1) katalizörünü hazırlamak için;

- 0,165 g paladyum asetat ($\text{PdII}(\text{OAc})_2$) ve 0,0988 g bakır klorür tuzu (CuCl_2) ayrı ayrı 50 mL etilen glikol (EG) içinde 30 dk manyetik karıştırılarak çözüldü.
- 0,5 g karbon (Vulcan XC-72R) 50 mL etilen glikol içinde 30 dk boyunca manyetik karıştırılarak çözüldü.
- Hepsi karbon kabında birleştirilip 1M NaOH ile pH ayarlandı. pH ölçümleri Mettler 39 Toledo marka pH metre ile yapılmıştır.
- Karışıma 60 mL EG içinde çözülmüş NaBH_4 (0,5521 g) eklendi.
- Ardından mikrodalga altında 700 W gücünde ve belirlenen saniyelerde reaksiyon gerçekleşti. Reaktör olarak ev tipi Arçelik marka MD674 model mikrodalga fırın kullanılmıştır. Reaksiyon süresi kronometre ile ölçülmüş ve reaksiyonun hemen ardından çıkış sıcaklığı CEM marka infrared termometre ile ölçülmüştür.
- 1 gün boyunca buz banyosunda bekletilip, süzme, yıkama ve kurutma (80 °C, 18h) gerçekleştirildi. Buz banyosunda yaşlandırılmış olan katalizör vakum pompa yardımıyla süzme setinde süzme kağıdı olarak 0,05 μm gözenekliliğe sahip MF-Millipore marka membran filtre kağıdı ile süzölmüştür.
- Membran üzerinde kalan katalizör keki 150 mL saf su ile yıkandı ve tekrar süzöldü. Bu işlem 2 defa gerçekleştirildi. Kurutma işlemi Memmert marka etüv ile yapıldı. Şekil 3.11'de elektrokatalizör hazırlama aşamasında kullanılan Mettler 39 Toledo marka pH metre cihazı gösterildi.



Şekil 3.11. Mettler 39 Toledo marka pH metre cihazı

3.3.2. Hazırlanan Katalizörlerin Fiziksel Karakterizasyonları

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapılarının aydınlatılması, kristalin boyutu ve latis (kafes) parametreleri hesabı için X-ışını Kırınım analizi (XRD) yapıldı. X-ışını Kırınım analizi (XRD), Cu Ka ($\lambda = 0.154$ nm) radyasyon kaynağı ile donatılmış bir Rigaku Miniflexs II difraktometresi kullanılarak hazırlanan elektrokatalizörlerin yapısını ve morfolojisini anlamak için gerçekleştirildi. XRD desenleri, $2^\circ/\text{sn}$ 'lik bir tarama hızı ile $2\theta = 10-80^\circ$ tarama açıları arasında kaydedildi.

Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Kimyasal Analiz Laboratuvar'ında ICP-OES analizi hizmet alımı olarak yaptırılmıştır

TEM analizleri, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji ve Araştırma Merkezi'nde (İLTEK) hizmet alımı olarak yaptırılmıştır.

3.3.3. Hazırlanan Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları

Dönüşümlü voltametri (CV) için belirlenen katalizör mürekkebi hazırlama ve kaplama reçeteleri 3 farklı yöntemle denenmiştir ve şu şekildedir;

Birinci yöntem: 10 mg katalizör ve 1 mL etanol çözeltisi küçük şişe içinde ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca karıştırıldı. 8 μL (4 μL -2 kere, oda sıcaklığında kurutma)

katalizör mürekkebi ardından 4 μL nafyon çözeltisi mikropipet yardımıyla RDE (döner disk elektrot) üzerine kaplanarak 80°C’de etüv içerisinde kurutmaya bırakılmıştır.

İkinci yöntem: 10 mg katalizör, 0,75 mL su ve 0,25 mL nafyon çözeltisi küçük şişe içinde ultrasonik banyoda 30 dakika boyunca karıştırıldı. 10 μL katalizör mürekkebi mikropipet yardımıyla RDE (döner disk elektrot) üzerine kaplanarak 80°C’de etüv içerisinde 45 dk kurutmaya bırakılmıştır.

Üçüncü yöntem ise: 4 mg katalizör, 0,2 mL su ve 0,2 mL etanol 15 dk ultrasonik banyo ardından RDE üzerine 10 μL (2 μL -5 kere) ardından 3 μL nafyon 25°C’de kurutmaya bırakılmıştır.

Nafyon çözeltisinin kullanılma sebebi katalizörün iletkenliğini sağlaması içindir. Çözeltiler hazırlanırken önce su ardından nafyon çözeltisi eklenir. Bunun sebebi katalizörü yakmamaktır. Kaplamanın iyi olması tüm elektrokimyasal karakterizasyon çalışmalarını etkiler. Bu nedenle yapılan kaplama reçeteleri arasından en iyi yöntem hem kaplama hem de en iyi sonuç veren ikinci yöntem olarak belirlenmiştir. RDE kurutmadan önce ve sonra ECSA (elektrokimyasal yüzey alanı) analizi için tartılmıştır. Kurutma tamamlandıktan sonra elektrokimyasal analizin gerçekleştirileceği sistem bağlantısı yapılmış ve analizler gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal analiz için sistem bağlantısının adım adım yapılışı;

- Analizler Dr. Bob’s Cell’de yapılmıştır. Elektrolit çözeltisi (100mL) bu hücreye eklendi. RDE sistem içerisine oturtuldu. Döner disk elektrot (RDE) şafta takılmıştır. Şafta potansiyostatın yeşil (working) ve mavi (working sense) kabloları bağlandı.
- Karşıt elektrot ise Dr. Bob’s Cell içerisine yerleştirildi ve ucuna potansiyostatın kırmızı (counter) ve turuncu (counter sense) kabloları krokodil ile tutturulmuştur. Referans elektrotuda hücre içerisine yerleştirilip potansiyostatın beyaz (reference) kablosu elektroda bağlanmıştır.

Dönüşümlü voltametri (CV) analizleri 50 mV/s çekim hızında -0,6 V ile 0,6 V arasında tarama yapıldı. RDE dönüş hızı 850 rpm’de tutuldu. Elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA) analizi ise aynı şartlarda yapıldı. Kronoamperometri (CA) analizleri ise 850 rpm RDE dönüş hızında, -0,4 V uygulanarak 1000 saniyede ölçümler alınarak yapıldı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışma kapsamında yöntem olarak mikrodalga destekli modifiye poliol ile üretilen PdCu/C elektrokatalizörleri sentezlenmiştir. Literatürde gelinen nokta ışığında PdCu/C elektrokatalizörleri ilk kez bu tez çalışmasında mikrodalga destekli modifiye poliol yöntemi ile hazırlanıp gliserol oksidasyonu üzerine analizleri yapılmıştır. Parametre olarak pH, sıcaklık ve metal oranları incelenip fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapıldı.

4.1. Fiziksel Karakterizasyonlar

XRD analizi yapılan elektrokatalizörlerin ortalama kristalit boyutu, Denklem (4.1)'de gösterilen Debye Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanır (Doğan ve diğ., 2021).

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.1)$$

D = nanometre (nm) cinsinden ortalama kristalit boyutudur

λ = X-ışınının dalga boyu (0,154056 nm)

B = maksimum yarı pik genişliğinin (FWHM) radyan cinsinden değeridir

θ (111) = tepe noktasının açısıdır (Doğan ve diğ., 2021).

Ayrıca hazırlanan elektrokatalizörlerin kristal kafes (lattice) parametreleri Denklem (4.2)'de verilen Bragg denklemi kullanılarak belirlendi.

$$a = \frac{\sqrt{2}\lambda K_{a1}}{\sin \theta} \quad (4.2)$$

a = lattice (kafes) parametresi

λK_{a1} = 0.154056 X-ışını demetinin dalga boyudur,

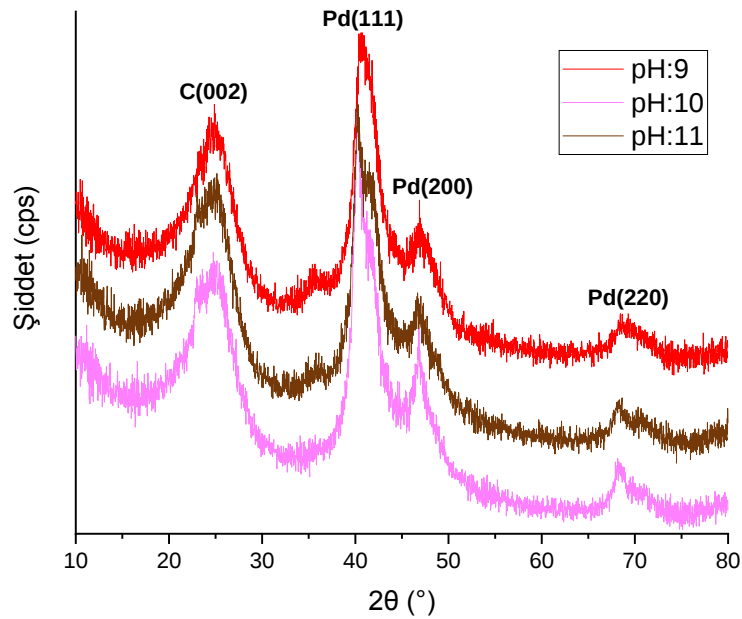
θ = maksimum kırınım zirvesindeki açıdır (220) (Doğan ve diğ., 2021).

Pd, Cu ve karbonun (C) literatürdeki XRD desenleri incelendiğinde; $2\theta = 24,8^\circ$ civarında geniş bir pik görülmektedir. Bu pik destek malzemesi olarak kullanılan

karbon (Vulcan XC-72) (002) düzlemine ait piki (JCPDS 75-1621) temsil etmektedir. Pd/C katalizörü için, $2\theta = 40,1^\circ$, $46,7^\circ$ ve $68,2^\circ$ 'de konumlanan diğer üç tepe noktası, yüzey merkezli kübik (fcc) Pd'nin (111), (200) ve (220) düzlemlerine endekslenebilir, bu da standart Pd piklerini (JCPDS 88-2335) temsil etmektedir. Ayrıca, Cu/C katalizörünün üç tepe noktası yüzey merkezli kübik (fcc) Cu $2\theta = 43,24^\circ$, $50,4^\circ$ ve $73,8^\circ$ sırasıyla (111), (200) ve (220) düzlemlerine ait pikleri (JCPDS 03-1005) temsil etmektedir (Duan ve diğ., 2015).

4.1.1. pH Etkisinin İncelenmesi

Sentezlenen elektrokatalizörlerin morfolojisini incelemek için XRD analizi yapılmıştır. Poliol yöntemi katalizörlerin tanecik boyutunu önemli ölçüde etkiler. Hem kristalin boyutu hem de alaşım yapısı hakkında bilgi almak için farklı pH değerlerindeki katalizörlerin davranışları bu kısımda incelendi. Şekil 4.1'de 9, 10 ve 11 pH değerlerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 150 saniyede 700 W mikrodalga gücünde X-ışını kırınım analizi (XRD) sonucu elde edilen grafikleri gösterilmektedir. Mikrodalga gücü olarak en yüksek güç değeri seçilmesi hem tanecik boyutu hem de alaşım yapısının iyi oluşması açısından önemlidir. Kullanılan reaktörün çıkış gücü en fazla 700 W olarak ayarlandığından dolayı çıkılabilecek en yüksek güç değeri bu olmuştur.



Şekil 4.1. Farklı pH değerlerinde 150 saniyede 700 W gücünde hazırlanan PdCu/C elektrokatalizörlerinin XRD grafiği

XRD sonuçlarında $2\theta = 24,8^\circ$ civarında gözlenen pik karbonun yüzey merkezli kübik yapısından kaynaklanıyor ve C (002) düzlemini temsil etmektedir (Duan ve diğ., 2015).

Alaşımların yapısını ve kristalit boyutunu incelemek amacıyla pH:9, 10 ve 11 ortamında üretilen elektrokatalizörlerin Pd(111) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla $40,92^\circ$, $40,25^\circ$ ve $40,65^\circ$ 'dir. Bu değerler standart Pd (111) pikini (JCPDS 88-2335) karşılayan $40,1^\circ$ değerinden büyüktür. Üretilen elektrokatalizörler standart Pd(111) $40,1^\circ$ ve standart Cu (111) $43,24^\circ$ (JCPDS 03-1005) pikleri arasında kalmış ve pozitif kayma göstermiştir. Buradaki pozitif kayma Pd ve Cu alaşımlarının oluştuğunu ispatlamaktadır. Buna ek olarak alaşımların yapısını oluşturmak amacıyla Cu elementinin Pd kafesine girdiğini doğrulamaktadır. pH:10 ve pH:11'de üretilen katalizörlerinin 2θ değerleri pH:9 katalizöründen daha düşük olması ve Cu piklerine daha az yaklaşması sebebiyle reaksiyon ortamı 9 olan katalizörde istenilen sonuçların elde edildiği gözlemlenmektedir.

Pd(200) düzleminin pikleri incelendiğinde pH:9, 10 ve 11 ortamında üretilen elektrokatalizörlerin Pd(200) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla $47,4^\circ$, $46,68^\circ$ ve $46,7^\circ$ 'dir. Bu değerler standart Pd(200) pikinin $46,7^\circ$ düzlemine yakın özellikler göstermişlerdir. Cu(200) piki $50,4^\circ$ düzlemine daha yakın olan pH:9 katalizörü yine diğer katalizörlere göre daha iyi alaşımların yapısı özelliği göstermiştir.

Pd(220) düzleminin pikleri incelendiğinde pH:9, 10 ve 11 ortamında üretilen elektrokatalizörlerin Pd(220) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla $68,80^\circ$, $68,50^\circ$ ve $69,21^\circ$ 'dir. Bu değerler standart Pd(220) pikinin $68,2^\circ$ düzlemine yakın özellikler göstermişlerdir.

Elektrokatalizörlerin kristalit boyutu, Denklem (4.1)'de gösterilen Debye Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

pH:9, 10 ve 11'de hazırlanan PdCu/C elektrokatalizörlerinin kristalit boyutu Pd(111) tepe noktasına göre sırasıyla 2,85 nm, 12,63 nm ve 2,14 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca pH:10 reaksiyon ortamında üretilen elektrokatalizörün tanecik boyutu pH:9 ve pH:11 ortamlarına göre daha büyük hesaplanmıştır. Sonuç olarak pH:10 ortamında hazırlanan elektrokatalizör istenilen tanecik boyutuna uymamaktadır. Kafes

parametreleri ise Denklem (4.2) kullanılarak sırasıyla 0,386 nm, 0,387 nm ve 0,384 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bunların Angstrom (Å) olarak değerleri sırasıyla 3,86 Å, 3,87 Å ve 3,84 Å'dur.

Bu değerler Pd metalinin kafes parametresi olan 3,89 Å ile uyumlu olarak bulunmuştur (Duan ve diğ., 2015).

Pd/C ve PdCu/C elektrokatalizörlerinin kristal yapı özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

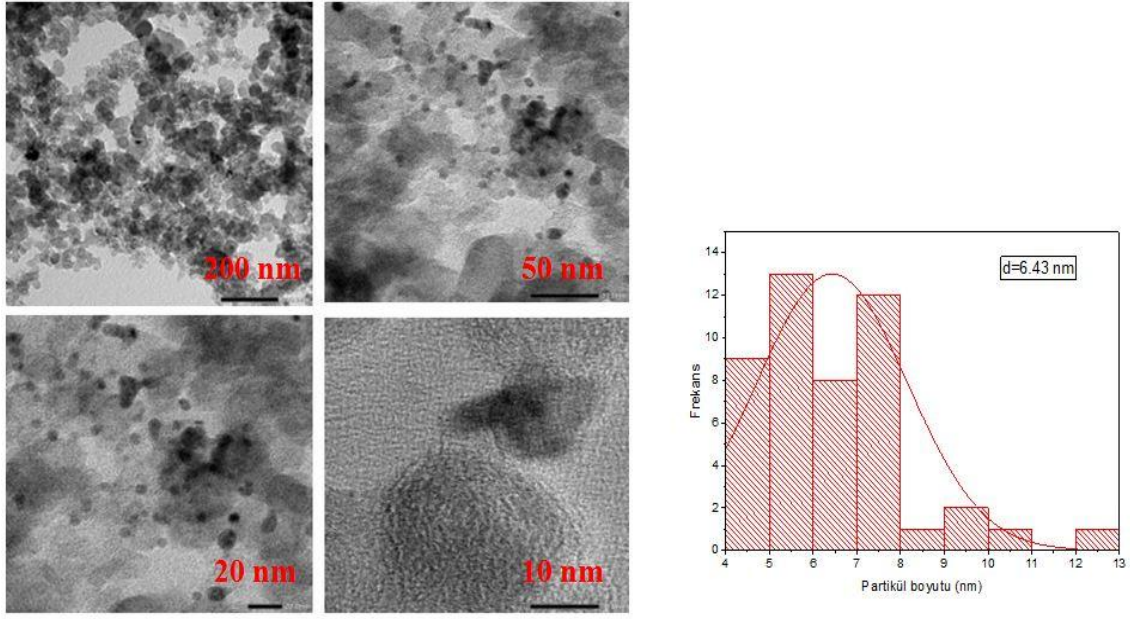
Tablo 4.1. Pd/C ve PdCu/C elektrokatalizörlerinin kristal yapı özellikleri

Elektrokatalizör	Pd 2θ (111) / °	Kristalit boyutu / nm	Pd 2θ (220) / °	Kafes parametresi / nm	Referans
Pd/C	40,1	16,4	68,2	0,389	Duan ve diğ., 2015
pH: 9 (150s)	40,92	2,85	68,80	0,386	Bu çalışma
pH: 10 (150s)	40,25	12,63	68,50	0,387	Bu çalışma
pH: 11 (150s)	40,65	2,14	69,21	0,384	Bu çalışma

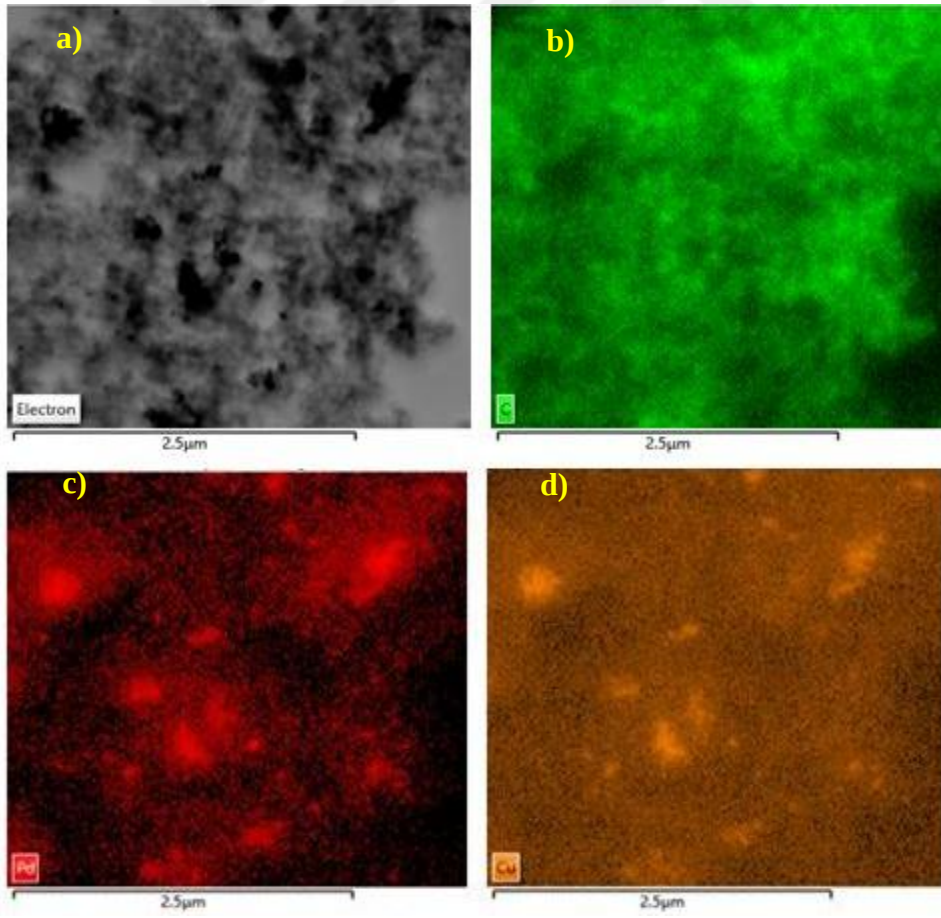
Hazırlanan katalizörlerin TEM sonuçlarından yüzey yapısı daha ayrıntılı incelenip görülebilir.

Ayrıca XRD'den hesaplanan kristalit boyutudur. TEM analizi ile tanecik boyutu hesaplanır. Bu nedenle XRD ve TEM analizi arasında boyut farkı çıkması beklenen bir durumdur.

Şekil 4.2'de pH:9 reaksiyon ortamında ve 150 saniye mikrodalga süresinde üretilen PdCu/C elektrokatalizörünün 200 nm, 50 nm, 20 nm ve 10 nm'de yüksek çözünürlüklü TEM sonuçları verilmektedir. Şekil 4.3'de ise aynı katalizörün a)PdCu/C, b)CKa1_2, c) PdLa1 ve d)CuKa1 katalizörünün ve metallerin 2,5 µm'de TEM-EDS haritalama sonuçları verilmektedir.



Şekil 4.2. Reaksiyon ortamı pH:9 olan ve 150 saniyede üretilen PdCu/C elektrokatalizörünün HR-TEM sonucu



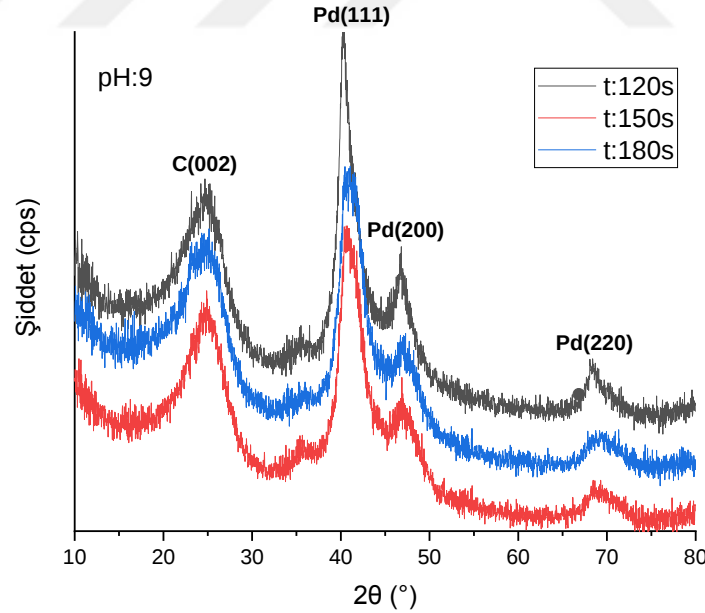
Şekil 4.3. Reaksiyon ortamı pH:9 olan ve 150 saniyede üretilen PdCu/C elektrokatalizörünün TEM-EDS sonucu.

Şekil 4.2 incelendiğinde elektrokatalizörün yapısı küresel bir şekilde olup alaşım yapısı iyi bir şekilde görülmektedir. Ayrıca nanopartiküllerin karbon desteği üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Elektrokatalizörün tanecik boyutu yaklaşık 6,43 nm olarak bulunmuştur.

Şekil 4.3’de görüldüğü gibi haritalanan bölgede Pd ve Cu metalleri homojen bir dağılım göstermektedir. Pd ve Cu metalleri destek malzemesi yüzeyinde aynı bölgelerde yer almaktadır. Bu durum PdCu/C elektrokatalizörü hazırlamak için seçilen yöntemin uygun olduğunu göstermektedir.

4.1.2. Süre Etkisinin İncelenmesi

Hem kristalin boyutu hem de alaşım yapısı hakkında bilgi almak için farklı mikrodalga sürelerinde elektrokatalizörlerin davranışları bu kısımda incelendi. Şekil 4.4’de t:120s, 150s ve 180s değerlerinde olan PdCu/C elektrokatalizörlerinin pH değeri 9 olan ve 700 W mikrodalga gücünde X-ışını kırınım analizi (XRD) sonucu elde edilen grafikleri gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Farklı sürelerde pH 9 değerinde 700 W gücünde hazırlanan PdCu/C elektrokatalizörlerinin XRD grafiği

XRD sonucunda gözlemlenen $2\theta = 24,8^\circ$ civarındaki pik karbonun yüzey merkezli kübik (fcc) yapısına atanır ve C (002) düzlemini temsil etmektedir (Duan ve diğ., 2015).

Kristalit boyutunu ve alaşım yapısını aydınlatmak amacıyla reaksiyon zamanı olarak t:120, 150 ve 180 saniyelerde üretilen elektrokatalizörlerin Pd(111) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla $40,40^\circ$, $40,92^\circ$ ve $40,97^\circ$ 'dir. Bu değerler standart Pd (111) pikini (JCPDS 88-2335) karşılayan $40,1^\circ$ değerinden büyüktür. Üretilen elektrokatalizörler standart Pd(111) $40,1^\circ$ ve standart Cu (111) $43,24^\circ$ (JCPDS 03-1005) pikleri arasında kalmış ve pozitif kayma göstermiştir. Buradaki pozitif kayma Pd ve Cu alaşım yapısının olduğunu ispatlamaktadır. Buna ek olarak alaşım yapısını oluşturmak amacıyla Cu elementinin Pd kafesine girdiğini doğrulamaktadır.

Pd(200) düzleminin pikleri incelendiğinde t: 120, 150 ve 180 saniyelerde üretilen elektrokatalizörlerin Pd(200) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla $46,87^\circ$, $47,40^\circ$ ve $47,20^\circ$ 'dir. Bu değerler standart Pd(200) pikinin $46,7^\circ$ düzlemine yakın özellikler göstermişlerdir. Ayrıca katalizörler Cu(200) piki $50,4^\circ$ düzlemine de olan pozitif kayma ile alaşım yapısını doğrulamıştır. 2θ değeri t:120 ve 180 saniyedeki katalizöre kıyasla daha yüksek olması ve Cu piklerine daha fazla yaklaşması sebebiyle reaksiyon süresi 150 saniye olan katalizörde istenilen alaşım yapısı sonuçlarının elde edildiği gözlemlendi.

Pd(220) düzleminin pikleri incelendiğinde t: 120, 150 ve 180 saniyelerde üretilen elektrokatalizörlerin Pd(220) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla $68,53^\circ$, $68,80^\circ$ ve $69,17^\circ$ 'dir. Bu değerler standart Pd(220) pikinin $68,2^\circ$ düzlemine yakın özellikler göstermişlerdir.

Elektrokatalizörlerin kristalit boyutu, Denklem (4.1)'de gösterilen Debye Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. t:120, 150 ve 180 saniyelerde hazırlanan PdCu/C elektrokatalizörlerinin kristalit boyutu Pd(111) tepe noktasına göre sırasıyla 3,83 nm, 2,85 nm ve 2,96 nm olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak pH:9 150 saniyede hazırlanan katalizör en düşük kristalit boyutuna sahip olduğundan dolayı en iyi katalizör özelliğini göstermiştir. Kafes parametreleri ise Denklem (4.2) kullanılarak sırasıyla 0,387 nm, 0,386 nm ve 0,384 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bunların Angstrom (Å) olarak değerleri sırasıyla 3,87 Å, 3,86 Å ve 3,84 Å'dur.

Bu değerler Pd metalinin kafes parametresi olan 3,89 Å ile uyumlu olarak bulunmuştur (Duan ve diğ., 2015).

Pd/C ve PdCu/C elektrokatalizörlerinin kristal yapı özellikleri Tablo 4.2’de gösterilmiştir.

Tablo 4.2. Pd/C ve PdCu/C elektrokatalizörlerinin kristal yapı özellikleri

Elektrokatalizör	Pd 2θ (111) / °	Kristalit boyutu / nm	Pd 2θ (220) / °	Kafes parametresi / nm	Referans
Pd/C	40,1	16,4	68,2	0,389	Duan ve diğ., 2015
t: 120s (pH:9)	40,40	3,83	68,53	0,387	Bu çalışma
t: 150s (pH:9)	40,92	2,85	68,80	0,386	Bu çalışma
t: 180s (pH:9)	40,97	2,96	69,17	0,384	Bu çalışma

Elektrokatalizörlerin teorik olarak hedeflenen metal yüklemelerine uyumlu olup olmadığı hakkında bilgi sahibi olmak için ICP-OES analizi yaptırıldı. Tablo 4.3’te pH:9’da ve 700W mikrodalga gücünde t:150s değerinde Pd/C elektrokatalizörünün ve t:120, 150s ve 180s değerlerinde olan PdCu/C elektrokatalizörlerinin ICP-OES sonuçları verilmiştir.

Pd/C, t:120s, t:150s ve t:180s elektrokatalizörlerinin toplam metal yüklemeleri (ağırlıkça %) sırasıyla 19,7, 21,2, 21,3 ve 20,3 olarak bulunmuştur. PdCu/C t:120s, 150s ve 180s’de üretilen elektrokatalizörlerinde Pd ve Cu metallerinin hesaplanan atom oranları sırasıyla 1,292, 1,122 ve 1,239 olarak bulunmuştur. Sonuçlar teorik olarak hedeflenen oranları doğrulamıştır.

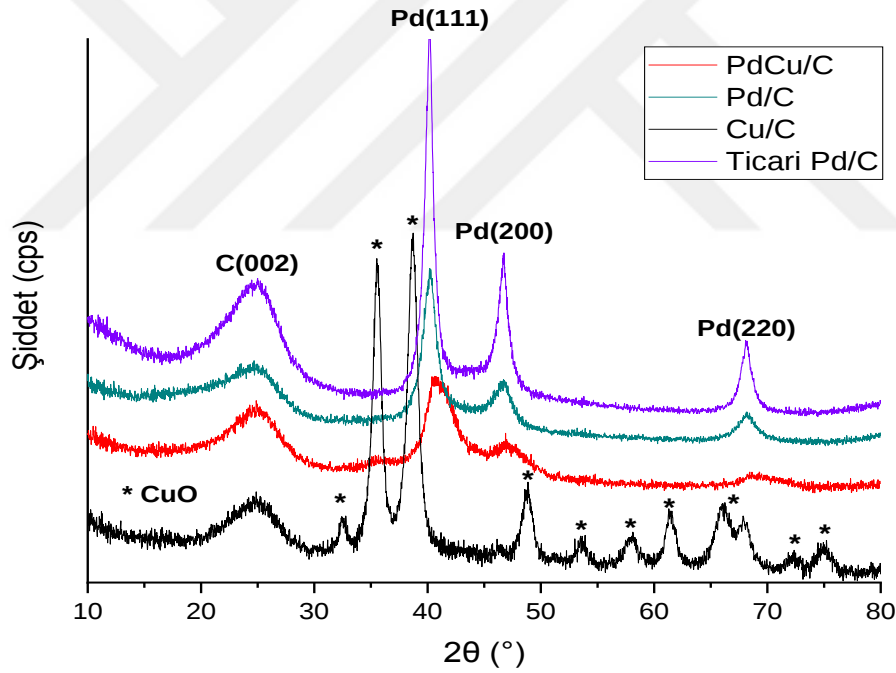
Tablo 4.3. Elektrokatalizörlerin ICP-OES sonuçları

Elektrokatalizör	Pd /ağ. %	Cu /ağ. %	Toplam metal / ağ. %	Pd:Cu atom oranı
Pd/C	19,7	-	19,7	-
t:120s (pH:9)	14,5	6,7	21,2	1,292
t:150s (pH:9)	13,9	7,4	21,3	1,122
t:180s (pH:9)	13,7	6,6	20,3	1,239

4.1.3. Metal Oranının İncelenmesi

Bu kısımda hem üretilen elektrokatalizörler hem de karşılaştırmak amacıyla ticari Pd/C katalizörü hakkında bilgi verilmiştir. Bir diğer amaç ise monometalik ve bimetalik olarak katalizör davranışlarını X-ışını kırınım analizi (XRD) üzerinde açıklamak ve alaşım yapısı olarak daha derine inmektir. Bu nedenle elektrokatalizörlerin davranışları bu kısımda incelendi.

Şekil 4.5'te en iyi sonucun elde edildiği bimetalik olan pH:9 reaksiyon ortamında t:150 saniye mikrodalga süresinde 700 W mikrodalga gücünde PdCu/C elektrokatalizörü ve monometalik olan pH: 9 ve t:150 saniye 700 W mikrodalga gücünde hazırlanan Pd/C, Cu/C elektrokatalizörleri ve buna ek olarak ticari Pd/C katalizörünün X-ışını kırınım analizi (XRD) üzerinde yapıları aydınlatılıp karşılaştırmaları yapılmıştır.



Şekil 4.5. PdCu/C, Pd/C, Cu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin XRD grafiği

XRD sonuçlarında $2\theta = 24,8^\circ$ civarında gözlenen pik karbonun yüzey merkezli kübik yapısından kaynaklanıyor ve C (002) düzlemini temsil etmektedir (Duan ve diğ., 2015).

Bimetalik ve monometalik katalizörlerin karşılaştırmasını yapmak ve kristalit boyutunu incelemek amacıyla bu tez kapsamında üretilen PdCu/C, Pd/C elektrokatalizörlerinin ve

ticari Pd/C katalizörünün Pd(111) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla $40,92^\circ$, $40,19^\circ$ ve $40,10^\circ$ 'dir. Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin değerleri standart Pd (111) pikini (JCPDS 88-2335) karşılayan $40,1^\circ$ değerine uymaktadır. PdCu/C alaşım yapısı gösterdiği için standart Cu (111) $43,24^\circ$ (JCPDS 03-1005) pikine doğru pozitif kayma göstermiştir. Buradaki pozitif kayma Pd ve Cu alaşım yapısının oluştuğunu ispatlamaktadır. Ayrıca Cu elementinin Pd kafesine girdiğini doğrulamaktadır.

Cu(111) pikinin 2θ değeri $38,64^\circ$ olarak bulunmuştur. Bu pik literatürdeki Cu (111) $43,24^\circ$ (JCPDS 03-1005) pikini karşılamamaktadır. Bunun nedeni poliol yöntemindeki üretimden kaynaklanmaktadır. Monometalik Cu/C katalizörü için poliol yöntemi ile üretimde oksit formları oluşumu gözlemlenmiştir. Ayrıca gürültülü pikler amorf yapının baskın olduğunu ve kristal yapının daha az olduğunu ifade etmektedir. Cu/C katalizöründe zaten alaşım yapısı olmadığı bilindiği için bu piklerin gözlemlenmesi beklenen bir durumdur.

Cu/C için literatürde benzer yapılar Duan ve arkadaşlarının çalışmasında da gözlemlenmiştir(Duan ve diğ., 2015).

Pd(200) düzleminin pikleri incelendiğinde PdCu/C, Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerin Pd(200) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla $47,4^\circ$, $46,64^\circ$ ve $46,75^\circ$ 'dir. Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin değerleri standart Pd(200) pikinin $46,7^\circ$ düzlemine uyumlu özellikler göstermiştir. Cu(200) piki $50,4^\circ$ (JCPDS 03-1005) düzlemine daha yakın olan PdCu/C katalizörü alaşım yapısı gösterdiğinden dolayı pozitif yöne kayma göstermiştir. Bu durum halihazırda beklenen bir sonuçtur.

Pd(220) düzleminin pikleri incelendiğinde PdCu/C, Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerin Pd(220) piklerinin 2θ değerleri sırasıyla $68,80^\circ$, $68,10^\circ$ ve $68,09^\circ$ 'dir. Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin değerleri standart Pd(220) pikinin $68,2^\circ$ düzlemine uyumlu özellikler göstermişlerdir. Cu(220) piki $73,8^\circ$ (JCPDS 03-1005) düzlemine daha yakın olan PdCu/C katalizörü alaşım yapısı gösterdiğinden dolayı pozitif yöne kayma göstermiştir. Bu durum beklenen sonucu ispatlamıştır.

Cu/C'da gözlemlenen diğer kırınım zirveleri ise; $32,45^\circ$, $35,59^\circ$, $48,77^\circ$, $53,49^\circ$, $58,01^\circ$, $61,37^\circ$, $66,11^\circ$, $72,20^\circ$, $74,89^\circ$ 'dir. Bu değerler sırasıyla (110), (002), (2,0,-2), (020),

(202), (1,1,-3), (022), (3,1,-2) ve (004) düzlemlerine uyum sağlamaktadır. Ayrıca bu değerler yapılan faz taraması sonucunda CuO pikini (Kod Numarası 9016326) karşılamaktadır.

Elektrokatalizörlerin kristalit boyutu, Denklem (4.1)'de gösterilen Debye Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır. PdCu/C, Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin kristalit boyutu Pd(111) tepe noktasına göre sırasıyla 2,85 nm, 6,27 nm ve 9,98 nm olarak hesaplanmıştır. Bimetalik PdCu/C katalizörü monometalıklere göre daha düşük kristalit boyutu göstermiştir. Bu durum bimetalik katalizörlerin monometalik katalizörlere göre daha iyi ve istenilen kristalit boyutuna ulaşıldığını göstermektedir. Kafes parametreleri ise denklem (4.2) kullanılarak PdCu/C, Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörleri için sırasıyla 0,386 nm, 0,389 nm ve 0,389 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca bunların Angstrom (Å) olarak değerleri sırasıyla 3,86 Å, 3,89 Å, ve 3,89 Å'dur.

Pd bazlı elektrokatalizörler için Pd metalinin kafes parametresi olan 3,89 Å ile uyumlu olarak bulunmuştur (Duan ve diğ., 2015). PdCu/C, Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin kristal yapı özellikleri Tablo 4.4'te gösterilmiştir.

Tablo 4.4. PdCu/C, Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin kristal yapı özellikleri

Elektrokatalizör	Pd 2θ (111) / °	Kristalit boyutu / nm	Pd 2θ (220) / °	Kafes parametresi / nm	Referans
PdCu/C	40,92	2,85	68,8	0,386	Bu çalışma
Pd/C	40,19	6,27	68,10	0,389	Bu çalışma
Ticari Pd/C	40,10	9,98	68,09	0,389	Ticari

4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

Sentezlenen elektrokatalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA), dönüşümlü voltametri (CV) ve kromoamperometre (CA) analizleriyle incelenmiştir.

Elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ESCA) analizinde katalizörlerin aktif yüzey alanları Denklem (4.3)'te verilen formül ile hesaplanır. Bulunan sonuç elektrokatalizörün ne kadar aktif olduğunu ve yüzey alanının ne kadar büyüklükte olduğunu gösterir.

$$ECSA = \frac{Q}{(0,405 \times m_{kat})} \quad (4.3)$$

Q; PdO indirgenmesinin tepe alanını entegre ederek bulunan kulombik yüküdür (mC),

m_{kat}; Elektrot üzerindeki katalizör yükleme miktarıdır(mg),

0,405; PdO tek tabakasının indirgenmesi için gereken yükü temsil eder(mC/cm²)(Doğan ve diğ., 2021).

Dönüşümlü voltametri (CV) analizleri ise, belli voltaj aralıklarında elektrokatalizörün yakıtta olan elektrooksidasyon davranışını verir. Söz konusu yakıt gliserol olduğundan dolayı alkali ortamda yapılan CV analizlerinde voltaja karşı akım yoğunluğu değerleri elde edilir ve gliserol elektrooksidasyonu (GOR) hakkında bilgi sahibi olunur.

Kronoamperometri (CA) analizi, üzerinde çalışılan elektrotta ani bir potansiyel gönderilerek zamana karşı akım yoğunluğunun ölçüldüğü bir analiz çeşitidir. Burada elektrotta ani potansiyel uygulanmasının sebebi katalizörün ne kadar dayanıklı olduğunu ölçmek içindir.

4.2.1. pH Etkisinin ve Süre Etkisinin Birlikte İncelenmesi

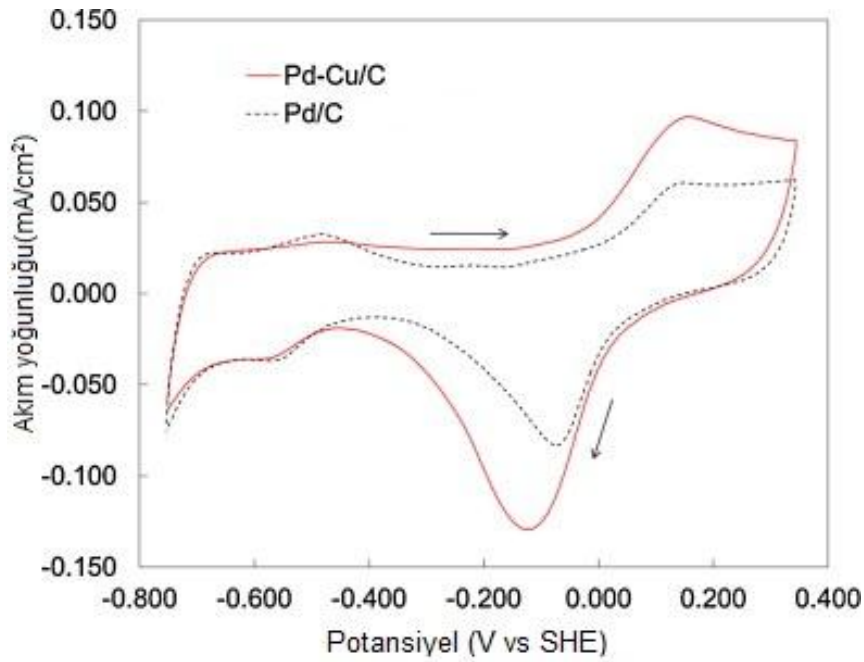
Bu kısımda farklı pH değerlerine sahip ve farklı sürelerde üretilen PdCu/C elektrokatalizörleri incelenmiştir.

Analizler için çözelti molariteleri ayarlanırken literatürden elde edinilen bilgiler ışığında çalışmalar yapıldı. Jing ve arkadaşlarının yayınladıkları makalede, Gliserol elektrooksidasyonu reaksiyonu (GOR) tepe akım yoğunluğunun, KOH konsantrasyonu arttıkça arttığı, tepe potansiyelinin negatif olarak kaydığı, bu da daha yüksek KOH konsantrasyonunun GOR kinetiğine katkıda bulunduğunu gösterdiğini söylemişlerdir. Gliserol konsantrasyonu yükseldikçe, GOR tepe akım yoğunluğu arttığını bildirdiler. 1,0 M gliserol konsantrasyonundan sonra oksidasyon akımı yoğunluğunda bir azalma

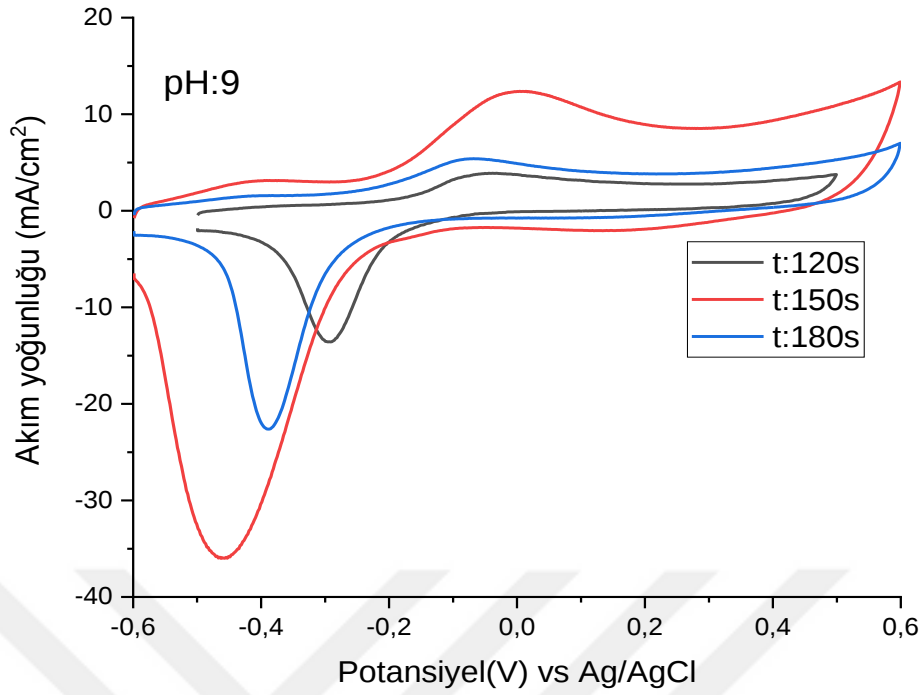
gözlemlemişlerdir. GOR tepe potansiyelleri, gliserol konsantrasyonunun artmasıyla sürekli bir pozitif kaymaya sahip olduğunu ispatlamışlardır. Bu sonuçlar, fazla gliserolün hazırladıkları Pd ve Cu bazlı elektrokatalizör yüzeyinde adsorpsiyonunun OH^- adsorpsiyonunu engellediği ve böylece yetersiz (OH^-) adsorpsiyon kapsamına neden olduğu ve bu da tepe akımının düşmesine ve potansiyelin kaymasına neden olduğunu belirtmişlerdir(Jing ve diğ., 2017).

Literatürden yola çıkarak üretilen elektrokatalizörlerin çözelti ortamını yapılan deneylerinde etkili olduğunu düşünerek 0,5 M KOH + 0,5 M gliserol elektrolit çözeltisi ortamında yapılması en uygun ortam olarak bulunmuştur.

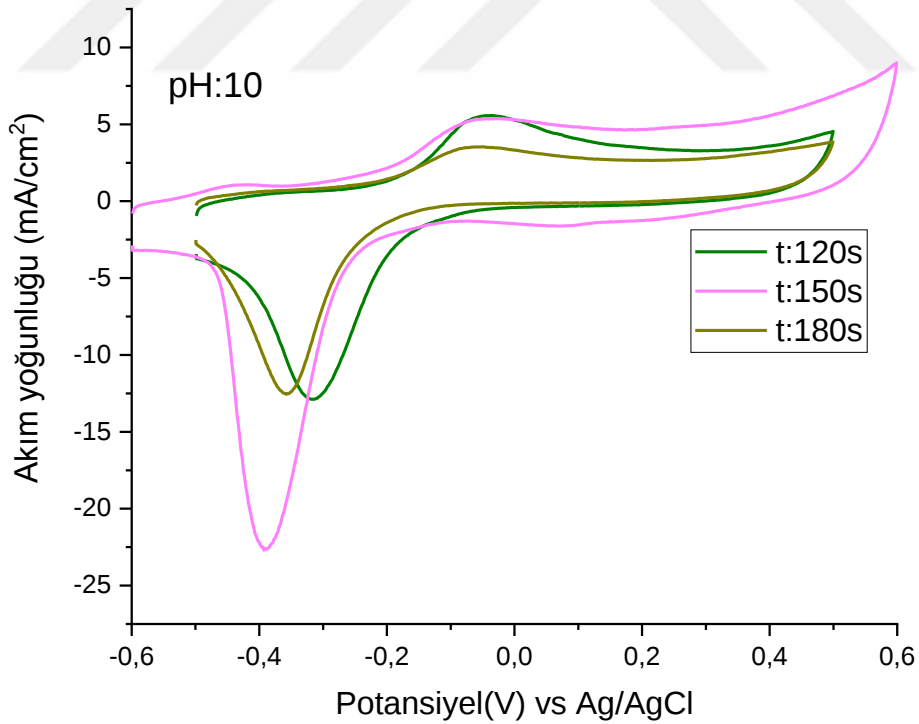
İlk olarak elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA) analizleri yapılmıştır. Aşağıdaki grafiklerde Şekil 4.6’da literatürden alıntılanan Pd/C ve PdCu/C katalizörlerinin alkali ortamda ECSA grafiğini vermektedir. Buna ek olarak, 700 W mikrodalga gücünde Şekil 4.7’de pH:9 reaksiyon ortamında t:120, 150 ve 180 saniyede Şekil 4.8’de pH:10 reaksiyon ortamında t:120, 150 ve 180 saniyede Şekil 4.9’da pH:11 reaksiyon ortamında t:120, 150 ve 180 saniyede üretilen PdCu/C elektrokatalizörlerinin ECSA grafikleri verilmiştir. Analizler 0,5 M KOH elektrolit çözeltisinde sürekli N_2 geçirilerek 50 mV/s tarama hızında yapılmıştır.



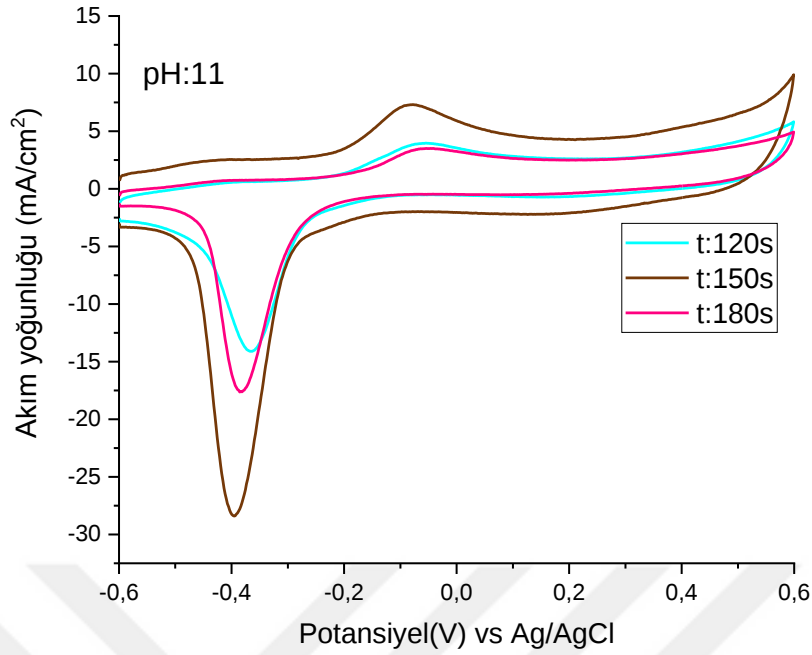
Şekil 4.6. Literatürden alıntılanan Pd/C ve PdCu/C katalizörünün 1 M KOH elektrolit çözeltisinde 30 mV/s tarama hızında ECSA grafiği(Noborikawa ve diğ.,2014).



Şekil 4.7. Farklı reaksiyon sürelerine sahip ve pH:9'da PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında ECSA grafiği



Şekil 4.8. Farklı reaksiyon sürelerine sahip pH:10'da PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında ECSA grafiği



Şekil 4.9. Farklı reaksiyon sürelerine sahip pH:11’de PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında ECSA grafiği

Tablo 4.5’te 700 W mikrodalga gücünde pH:9, 10 ve 11 reaksiyon ortamında t:120, 150 ve 180 saniyede üretilen PdCu/C elektrokatalizörlerinin ECSA sonuçları gösterilmektedir. Çalışma elektrodu üzerine metal ağırlığı olarak 0,5 mg katalizör yüklenmiştir. Bu sonuçlar Denklem (4.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

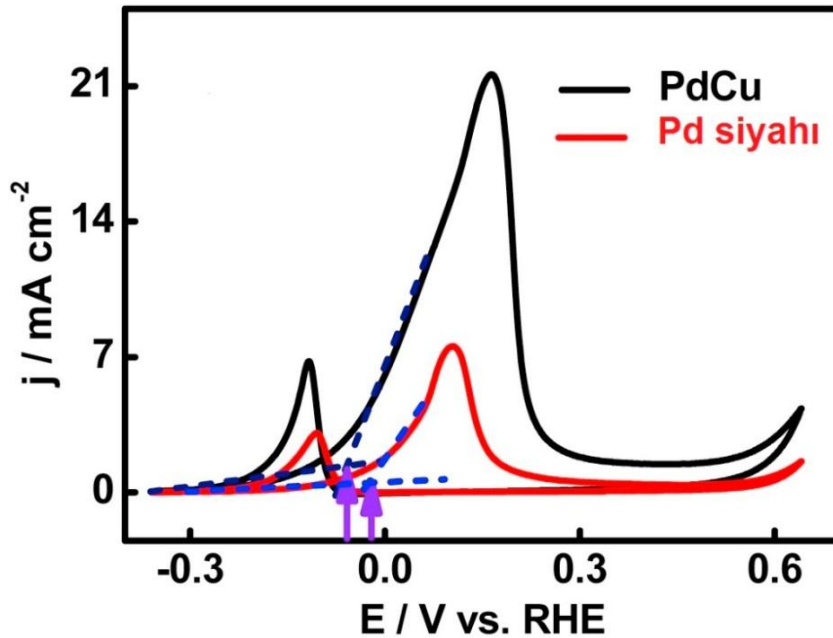
Tablo 4.5. Farklı pH değerlerine ve reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin ECSA sonuçları

Elektrokatalizör	ECSA (cm ² /mg)	ECSA (cm ² /mg)	ECSA (cm ² /mg)
	(120s)	(150s)	(180s)
pH:9	30,10	140,89	48,13
pH:10	37,50	55,85	33,06
pH:11	31,14	60,64	35,83

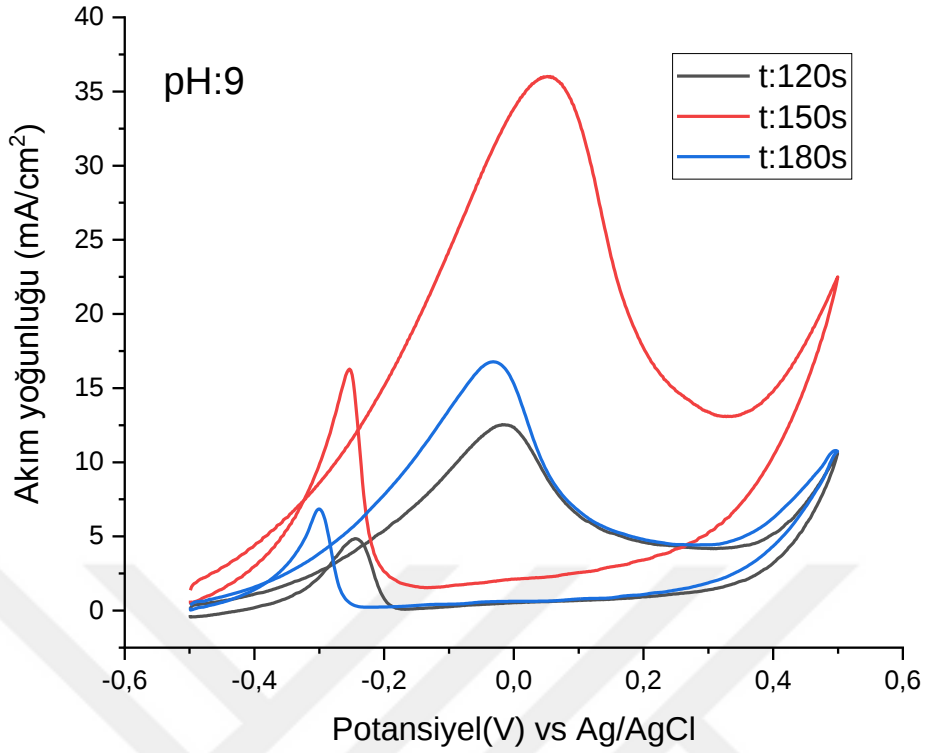
Pd bazlı katalizörlerin aktif yüzey alanı, ilk PdO tek tabakasının indirgenmesinden elde edilen elektrik yükü ile tahmin edilmiştir(Doğan ve diğ., 2021). Burada katalizörün ileri yönde verdiği tarama ve taramanın voltaja bağlı tepe akım noktası önemlidir. CV bazlı analizlerde istenilen durum tepe akım noktasının en yüksek olduğu ve voltajın en düşük

olduğu durumdur. ECSA grafiklerinde de görüldüğü gibi bütün katalizörler aynı trendi yakalamıştır. Literatürdeki Pd/C katalizörü ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Paladyum üzerinde ileri yönde hidroksil adsorpsiyonunun ve geri yönde desorpsiyonunun tipik davranışı, tüm elektrokatalizörler için açık bir şekilde gözlemlenebilir. Ayrıca, reaksiyon ortamı pH:9 olan ve 150 saniyede üretilen PdCu/C katalizörünün ECSA eğrisi dikkate alındığında, Tablo 4.4'te görüldüğü gibi PdO indirgemesine karşılık gelen yaklaşık $-0,4$ V 'de tepe en iyi tepe alanına sahiptir. Bu durum pH:9 reaksiyon ortamında ve 150 saniyede üretilen PdCu/C katalizörünün hem alaşım yapısı hem de boyutu olarak incelendiğinde XRD sonuçları ile uyumludur.

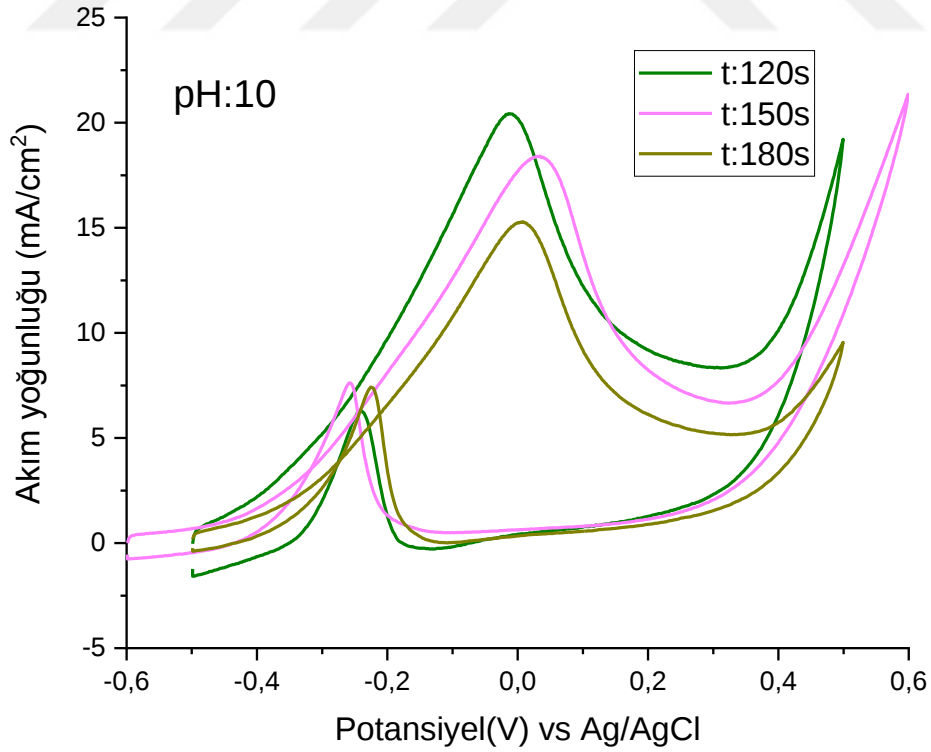
Dönüşümlü voltametri (CV) analizleri ise $0,5$ M KOH + $0,5$ M Gliserol ($C_3H_8O_3$) elektrolit çözeltisinde sürekli N_2 geçirilerek 50 mV/s tarama hızında yapılmıştır. Aşağıdaki grafiklerde Şekil 4.10'da literatürden alıntılanan Pd ve PdCu katalizörlerinin alkali ortamda CV grafiğini vermektedir. 700 W mikrodalga gücünde Şekil 4.11'de pH:9 reaksiyon ortamında t:120, 150 ve 180 saniyede Şekil 4.12'de pH:10 reaksiyon ortamında t:120, 150 ve 180 saniyede Şekil 4.13'te pH:11 reaksiyon ortamında t:120, 150 ve 180 saniyede üretilen PdCu/C elektrokatalizörlerinin CV grafikleri verilmiştir.



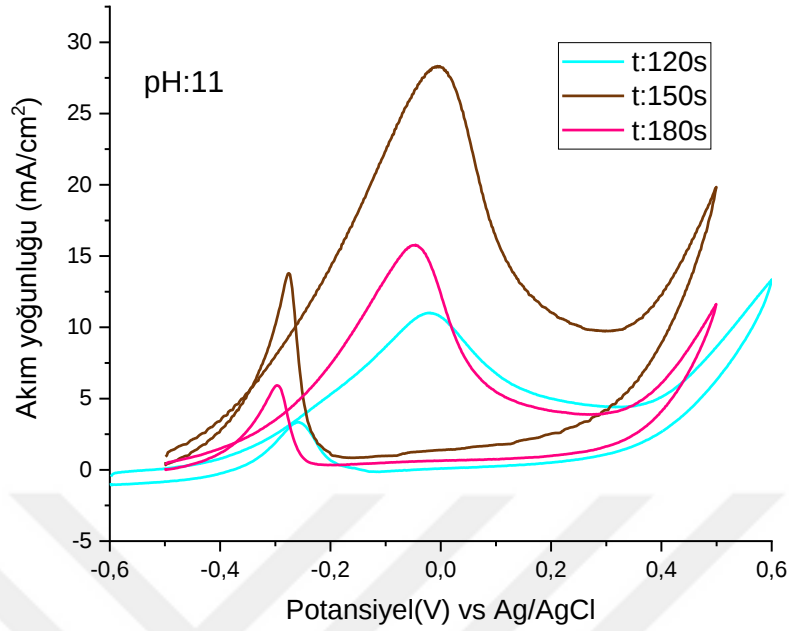
Şekil 4.10. Literatürden alıntılanan Pd ve PdCu katalizörlerinin $0,5$ M KOH + $0,5$ M $C_3H_8O_3$ elektrolit çözeltisinde CV grafiği(Wang ve diğ., 2017).



Şekil 4.11. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C₃H₈O₃ elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında CV grafiği



Şekil 4.12. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C₃H₈O₃ elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında CV grafiği



Şekil 4.13. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C₃H₈O₃ elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında CV grafiği

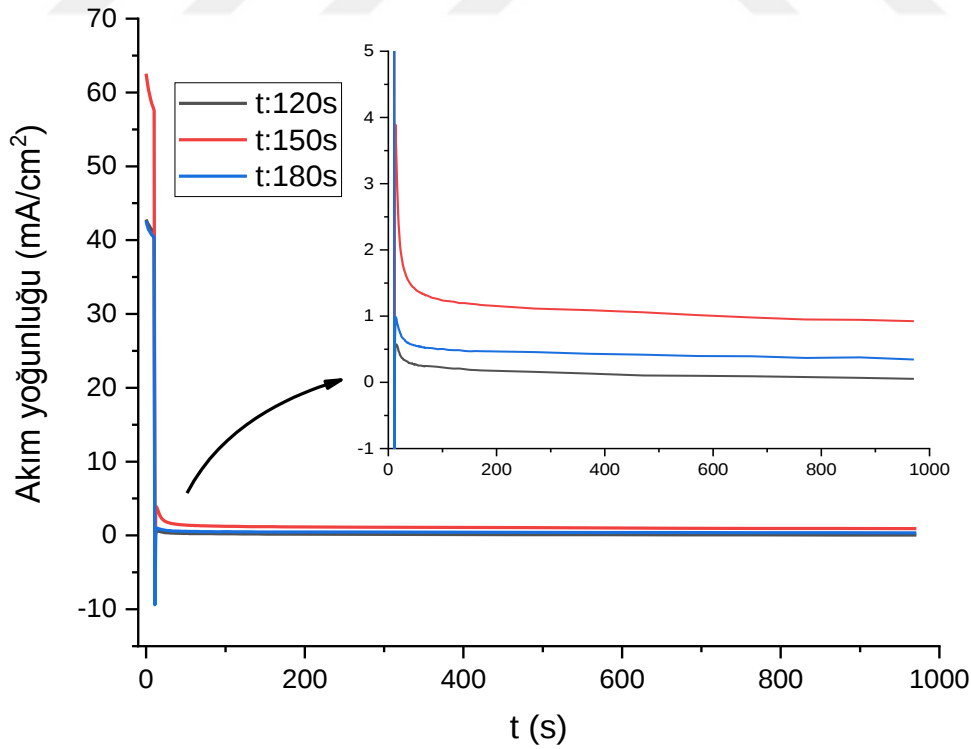
Tablo 4.6'da 700 W mikrodalga gücünde farklı pH ve reaksiyon sürelerinde üretilen PdCu/C elektrokatalizörlerinin CV sonuçlarından elde edilen akım yoğunlukları (mA/cm²) gösterilmektedir.

Tablo 4.6. Farklı pH ve reaksiyon sürelerinde üretilen PdCu/C elektrokatalizörlerinin CV sonuçları

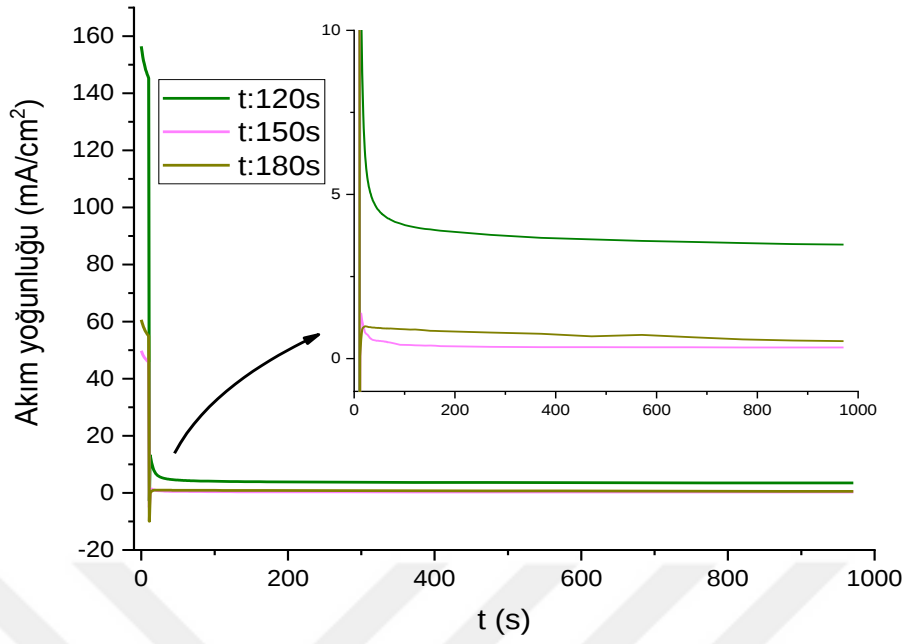
Elektrokatalizör	j (mA/cm ²) (120s)	j (mA/cm ²) (150s)	j (mA/cm ²) (180s)
pH:9	12,54	36,02	16,77
pH:10	20,40	18,38	15,28
pH:11	11,02	28,30	15,78

Grafiklerdeki dönüşümlü voltametri (CV) analizleri incelendiğinde elektrokatalizörlerin gliserol elektrooksidasyon reaksiyonu (GOR) için literatürdeki sonuçla birebir aynı trendi yakaladığı açıkça görülmektedir. İleri taramada bir oksidasyon tepe noktası ve geri taramada bir indirgeme tepe noktası görülmektedir. Oksidasyon zirvesi, gliserol elektrooksidasyon reaksiyonu (GOR) için çok önemli olan

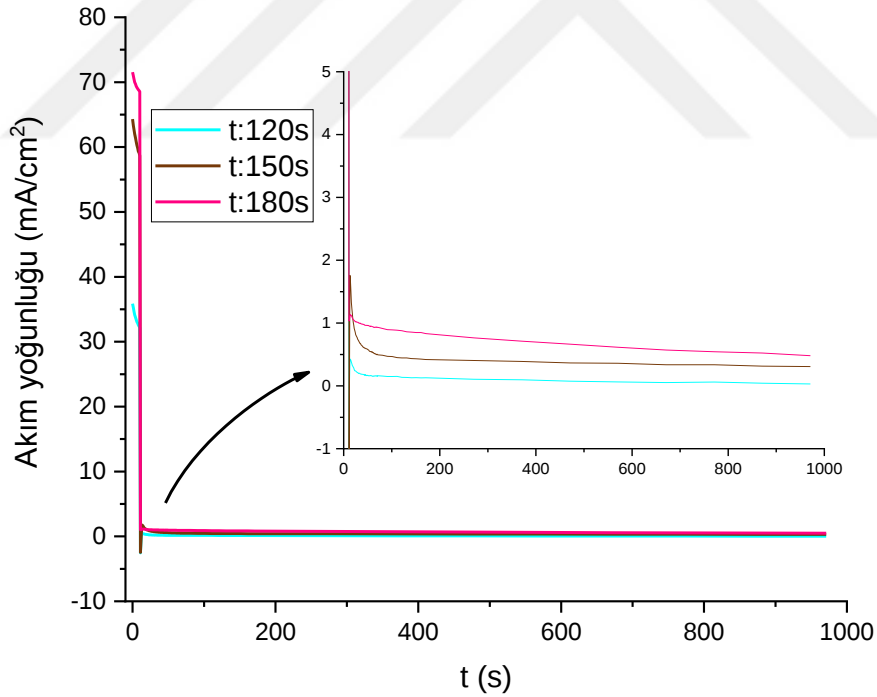
katalitik aktif yüzeylerinde Pd-OHads oluşumu ile ilgilidir(Jing ve diğ., 2017). Reaksiyon ortamı pH:9 ve 150 saniyede üretilen elektrokatalizör diğer elektrokatalizörlere göre oksidasyon tepe akım yoğunluğu olarak çok daha yüksek sonuç vermiştir. Bunun sebebi reaksiyon ortamı pH:9 olan katalizör en uygun ortamı sağlamıştır. 120 saniye zaman olarak yetersiz gelmiştir. 180 saniyede reaksiyon kabındaki çözelti kaynamaya başlamıştır. Bu nedenle 150 saniyede üretilen katalizör en yüksek oksidasyon tepe akım yoğunluğu vermiştir ve en uygun süre olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar fiziksel analizler ile de uyuşmaktadır. Ayrıca bu elektrokatalizörün ileri taramadaki oksidasyonda gösterdiği potansiyel yaklaşık 0,052 V ve geri taramadaki indirgeme piki -0,253 V olarak bulunmuştur. Kronoamperometri (CA) analizi ise, 0,5 M KOH + 0,5 M Gliserol ($C_3H_8O_3$) elektrolit çözeltisinde sürekli N_2 geçirilerek 50 mV/s tarama hızında 1000 saniyede -0,4 V uygulanarak yapılmıştır. Aşağıdaki grafiklerde 700 W mikrodalga gücünde Şekil 4.14'de pH:9 reaksiyon ortamında t:120, 150 ve 180 saniyede Şekil 4.15'te pH:10 reaksiyon ortamında t:120, 150 ve 180 saniyede Şekil 4.16'da pH:11 reaksiyon ortamında t:120, 150 ve 180 saniyede üretilen PdCu/C elektrokatalizörlerinin CA grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.14. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M $C_3H_8O_3$ elektrolit çözeltisinde 1000 saniye -0,4V'de CA grafiği



Şekil 4.15. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C₃H₈O₃ elektrolit çözeltisinde 1000 saniye -0,4V’de CA grafiği



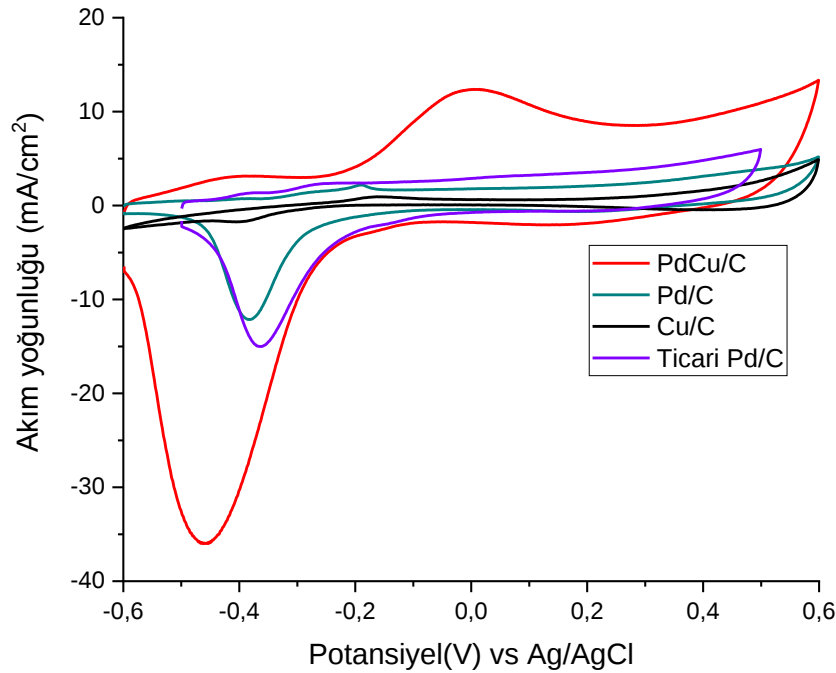
Şekil 4.16. Farklı reaksiyon sürelerine sahip PdCu/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M C₃H₈O₃ elektrolit çözeltisinde 1000 saniye -0,4V’de CA grafiği

Kronoamperometri (CA) grafikleri incelendiğinde, başlangıçta alınan akım yoğunlukları reaksiyon ortamı pH:9 olan ve reaksiyon süresi 120s, 150s ve 180 saniyedeki

elektrokatalizörler için sırasıyla 42,81 mA/cm², 62,55 mA/cm² ve 42,59 mA/cm² olarak; reaksiyon ortamı pH:10 olan ve reaksiyon süresi 120s, 150s ve 180 saniyedeki elektrokatalizörler için sırasıyla 156,45 mA/cm², 49,8 mA/cm² ve 60,65 mA/cm² olarak; reaksiyon ortamı pH:11 olan ve reaksiyon süresi 120s, 150s ve 180 saniyedeki elektrokatalizörler için sırasıyla 35,87 mA/cm², 64,3 mA/cm² ve 71,55 mA/cm² olarak bulunmuştur. Zaman geçtikçe katalizörlerin hepsinde çok fazla düşüş gözlemlenmiştir.

4.2.3. Metal Oranının İncelenmesi

Bu kısımda hem fiziksel hem de elektrokimyasal olarak en iyi sonuçların elde edildiği 700 W mikrodalga gücünde pH:9 ortamında ve 150 saniyede üretilen PdCu/C (1:1) elektrokatalizörü ve aynı şartlarda üretilen PdCu/C (1:0), PdCu/C (0:1) elektrokatalizörleri ve karşılaştırma yapmak amacıyla ticari Pd/C katalizörü incelenmiştir. Elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA) analizleri yapılmıştır. Şekil 4.17’de 700 W mikrodalga gücünde pH:9 reaksiyon ortamında ve 150 saniyede üretilen PdCu/C (1:1), PdCu/C (1:0), PdCu/C (0:1) elektrokatalizörlerinin ve ticari Pd/C katalizörünün ECSA grafikleri verilmiştir. Analizler 0,5 M KOH elektrolit çözeltisinde sürekli N₂ geçirilerek 50 mV/s tarama hızında yapılmıştır.



Şekil 4.17. Farklı oranlara sahip PdCu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında ECSA grafiği

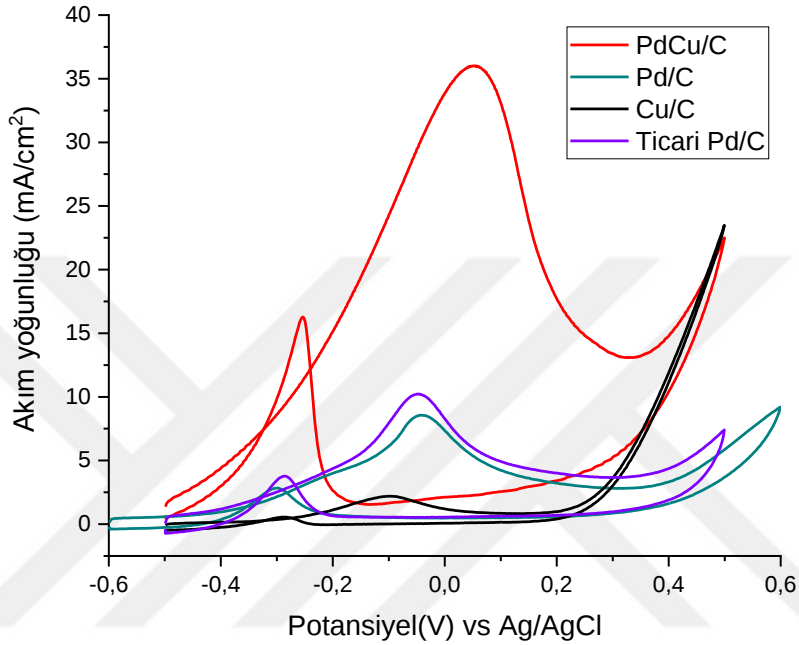
Tablo 4.7’de 700 W mikrodalga gücünde pH:9 reaksiyon ortamında ve 150 saniyede üretilen PdCu/C (1:1) ve PdCu/C (1:0) elektrokatalizörlerinin ve ticari Pd/C katalizörünün ECSA sonuçları gösterilmektedir. Çalışma elektrodu üzerine metal ağırlığı olarak 0,5 mg katalizör yüklenmiştir. Bu sonuçlar Denklem (4.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.7. Farklı oranlara sahip PdCu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin ECSA sonuçları

Elektrokatalizör	ECSA (cm²/mg)
PdCu/C	140,89
Pd/C	26,85
Ticari Pd/C	36,55

Pd bazlı katalizörlerin aktif yüzey alanı, ilk PdO tek tabakasının indirgenmesinden elde edilen elektrik yükü ile tahmin edilmiştir(Doğan ve diğ., 2021). ECSA grafiklerinde de görüldüğü gibi bütün katalizörler aynı trendi yakalamıştır. Fakat elektrokimyasal aktif yüzey alanları incelendiğinde aynı trendi göstermemektedirler. Cu/C elektrokatalizörünün grafiğine bakılarak incelendiğinde elektrokimyasal aktif yüzey alanı üzerine etkisi çok az denecek kadar bulunmuştur. Bunun sebebi hem monometalik olması hem de Cu metalinin tek başına aktivite üzerinde etkili olmamasından kaynaklanmıştır. Pd/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörleri incelendiğinde Pd metalinin Cu metale göre aktivite olarak daha iyi olduğu görülmektedir. PdCu/C elektrokatalizörü hem yüzey alanı hem de aktivite açısından diğer katalizörlere göre en iyi sonucu vermiştir. Bunun sebebi Pd ve Cu metallerinin birlikte iyi alaşım oluşturması ve bir araya gelince iyi sonuçlar verdiğini ispatlamıştır. Paladyum üzerinde ileri yönde ve geri yönde tipik davranışı, tüm elektrokatalizörler için açık bir şekilde gözlemlenebilir. Ayrıca, PdCu/C elektrokatalizörünün ECSA eğrisi dikkate alındığında, Tablo 4.6’da görüldüğü gibi PdO indirgemesine karşılık gelen yaklaşık - 0,4 V 'de tepe en iyi tepe alanına sahiptir. Bu durum pH:9 reaksiyon ortamında ve 150 saniyede üretilen bimetalik PdCu/C katalizörünün hem alaşım yapısı hem de boyutu olarak incelendiğinde XRD sonuçları ile uyumludur.

Dönüşümlü voltametri (CV) analizleri ise 0,5 M KOH + 0,5 M Gliserol ($C_3H_8O_3$) elektrolit çözeltisinde sürekli N_2 geçirilerek 50 mV/s tarama hızında yapılmıştır. Şekil 4.18’de 700 W mikrodalga gücünde pH:9 reaksiyon ortamında ve 150 saniyede üretilen PdCu/C (1:1), PdCu/C (1:0), PdCu/C (0:1) elektrokatalizörlerinin ve ticari Pd/C katalizörünün CV grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.18. Farklı oranlara sahip PdCu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M $C_3H_8O_3$ elektrolit çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında CV grafiği

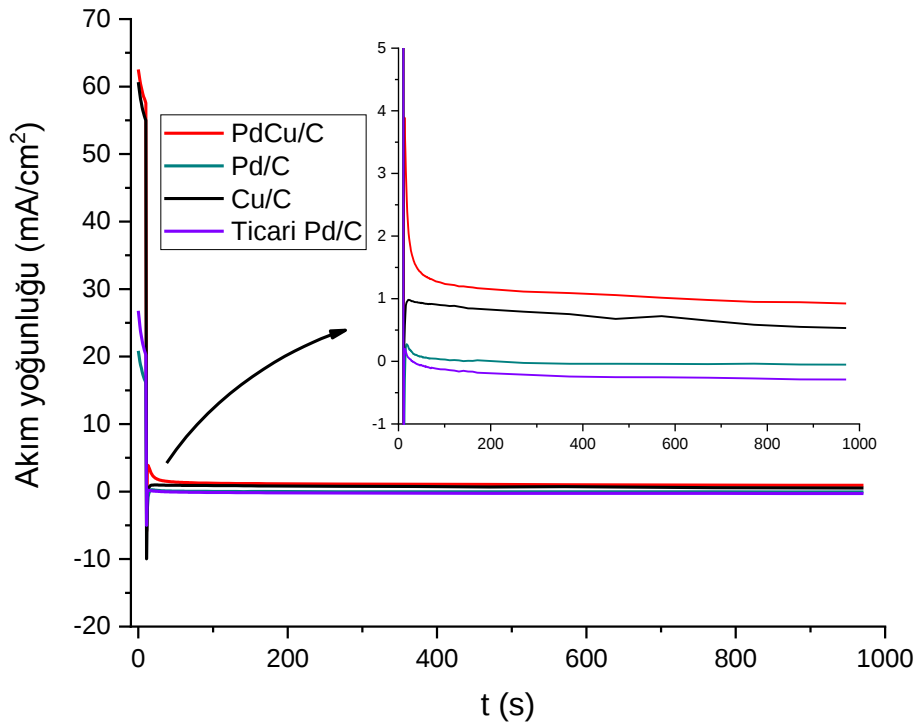
Tablo 4.8’de 700 W mikrodalga gücünde farklı oranlarda üretilen PdCu/C elektrokatalizörlerinin ve ticari Pd/C katalizörünün CV sonuçlarından elde edilen akım yoğunlukları (mA/cm^2) gösterilmektedir.

Tablo 4.8. Farklı oranlara sahip PdCu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin CV sonuçları

Elektrokatalizör	j (mA/cm^2)
PdCu/C	36,02
Pd/C	8,56
Cu/C	2,19
Ticari Pd/C	10,23

Grafiklerdeki dönüşümlü voltametri (CV) analizleri incelendiğinde elektrokatalizörlerin gliserol elektrooksidasyon reaksiyonu (GOR) için literatürdeki sonuçla birebir aynı trendi yakaladığı açıkça görülmektedir. İleri taramada bir oksidasyon tepe noktası ve geri taramada bir indirgeme tepe noktası görülmektedir. Bimetalik PdCu/C elektrokatalizörü diğer monometalik (Pd/C, Cu/C ve ticari Pd/C) elektrokatalizörlere göre oksidasyon tepe akım yoğunluğu olarak çok daha yüksek sonuç vermiştir. Bunun sebebi bimetalik yapıların monometalik yapılara göre daha iyi olduğunu ve alaşım katalizörlerin daha yüksek aktivitede sonuçlar verdiğini göstermektedir. Bu sonuçlar fiziksel analizler ile de uyusmaktadır. Ayrıca PdCu/C elektrokatalizörün ileri taramadaki oksidasyonda gösterdiği potansiyel yaklaşık 0,052 V ve geri taramadaki indirgeme piki -0,253 V olarak bulunmuştur.

Kronoamperometri (CA) analizi ise, 0,5 M KOH + 0,5 M Gliserol ($C_3H_8O_3$) elektrolit çözeltisinde sürekli N_2 geçirilerek 50 mV/s tarama hızında 1000 saniyede -0,4 V uygulanarak yapılmıştır. Şekil 4.19'da 700 W mikrodalga gücünde pH:9 reaksiyon ortamında ve 150 saniyede üretilen PdCu/C (1:1), PdCu/C (1:0), PdCu/C (0:1) elektrokatalizörlerinin ve ticari Pd/C katalizörünün CA grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.19. Farklı oranlara sahip PdCu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörlerinin 0,5 M KOH + 0,5 M $C_3H_8O_3$ elektrolit çözeltisinde 1000 saniye -0,4V'de CA grafiği

Kronoamperometri (CA) grafiđi incelendiđinde, bařlangıřta alınan akım yođunlukları PdCu/C, Pd/C, Cu/C ve ticari Pd/C elektrokatalizörleri için sırasıyla 62,55 mA/cm², 20,86 mA/cm², 69,25 mA/cm² ve 26,78 mA/cm² olarak bulunmuřtur. Zaman geřitke katalizörlerin hepsinde řok fazla dűřűř gözlemlenmiřtir. Ayrıntılı grafik incelendiđinde her ne kadar bařlangıřtaki Cu/C akım yođunluđu diđerlerinden yüksek olsa da ani dűřűřten sonra zaman geřitke diđer katalizörlerden en kűtu sonucu veren elektrokatalizör olmuřtur. Ayrıca yine ayrıntılı grafikten görűldűđu gibi PdCu/C elektrokatalizörü en iyi stabiliteyi veren katalizör olarak bulunmuřtur. Bu durum PdCu/C katalizörünün bimetalik yani alařım yapısından kaynaklanmaktadır. Kronoamperometri sonuřlarından görűldűđu gibi bimetalik yapılı katalizörler monometalik katalizörlere göre daha iyi stabilite vermiřlerdir (Munoz ve diđ., 2015).

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Fosil yakıtların tükenmesinden yola çıkarak alternatif teknolojilerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Literatürde yapılan araştırmalar sonucunda yakıt pilleri bu amaca uygun teknolojiler olarak gösterilmektedir.

Artan biyodizel miktarı her yıl pazara fazla gliserolün girmesine neden oluyor. Bu nedenle, bu çalışmada biyodizel yan ürünü olarak gliserol, doğrudan gliserol yakıt pili uygulamaları için değerlendirilmiştir. Gliserol elektrooksidasyon reaksiyon davranışı incelenmiştir. Ucuz ve kolay bulunan gliserol, yakıt olarak önemli bir alternatiftir. Yakıt pillerindeki en önemli sorunlardan biri, reaksiyonu hızlandıran katalizörlerin performansı ve maliyetidir. Alternatif olarak, daha az maliyetli metal tozlarından üretilen, katalitik aktivitesi yüksek ve yakıt pillerinin ticarileşmesi adımına büyük destek sağlayacak PdCu/C katalizörleri bu tez kapsamında araştırılmıştır.

PdCu/C elektrokatalizörleri mikrodalga destekli modifiye poliol yöntemiyle üretilmiştir. İncelenen parametreler ise pH, süre ve farklı metal oranlarıdır. Fiziksel ve elektrokimyasal analizleri yapılmıştır.

Fiziksel analiz sonuçlarına göre; XRD analizinden elde edilen bulgulara, 700 W mikrodalga gücünde pH:9 reaksiyon ortamında 150 saniyede üretilen katalizör alaşım olarak iyi sonuç vermiştir. Alaşım yapısı diğer üretilen elektrokatalizörlere kıyasla iyi sonuç vermiştir. Kristalit boyutu 2,85 nm'dir. TEM analizinde ise bu sonuçlar XRD ile uyumlu bulunmuştur. Homojen bir şekilde dağılım gözlemlenmiştir. Tanecik boyutu ise 6,43 nm olarak bulunmuştur. Elektrokatalizörlerin teorik olarak hedeflenen metal yüklemelerine uyumlu olup olmadığı hakkında bilgi sahibi olmak için ICP-OES analizi yaptırıldı. Bu analizde ise, sonuçlar teorik olarak hedeflenen oranları doğrulamıştır.

Elektrokimyasal analiz sonuçlarına göre; ESCA analizinden elde edilen bulgulara, en yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanına yine pH:9 ve 150 saniyede üretilen PdCu/C elektrokatalizörü sahiptir. Bu katalizörün ECSA değeri 140,89 cm²/mg olarak bulunmuştur. Ayrıca ticari Pd/C katalizöründen 3,85 kat daha iyi aktivite göstermiştir. CV analiz sonuçlarında ise gliserol elektrooksidasyonunda (GOR) 36,02 mA/cm² akım

yoğunluğuna sahiptir ve ticari Pd/C katalizöründen 3,52 kat daha iyi sonuç vermiştir. CA analizleri incelendiğinde ise yine bu elektrokatalizör ile stabilite olarak ticari Pd/C katalizöründen daha iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Ek olarak alaşım (bimetalik) yapıları katalizörler monometalik katalizörlere kıyasla en iyi sonuçların elde edildiği yapılar olarak saptanmıştır. Nihai olarak PdCu/C alaşım katalizörleri gliserol elektrokoksidasyonu ve doğrudan gliserol yakıt pilleri kullanımı için umut vadetmektedir. Bu tez gelecekte yapılacak çalışmalar için hem yöntem özgünlüğü hem de PdCu/C alaşım katalizörlerinin kullanımı açısından yararlı olacaktır.

5.2. Öneriler

Yapılan geniş kapsamlı araştırma ve deneylerden elde edilen bilgiler ışığında PdCu/C elektrokatalizörleri üzerine daha ayrıntılı çalışmalar yapılabilir. Bunlardan biri farklı yakıtlar için hem elektrokoksidasyon hem de yakıt pili testleri gibi çalışmalar olabilir. Ayrıca, gliserol için yan ürün analizi önerilen bir durumdur.

Kullanılan reaktör 700 W güce kadar çıkabildiğinden dolayı çıkış gücü bu değere ayarlanabilmiştir. Mikrodalga süresi bu değer üzerinde çalışılırsa daha iyi sonuçlar elde edilebilir. Ayrıca mikrodalga içerisindeki reaksiyon sıcaklığı çıkış sıcaklığı olarak infrared marka termometre ile ölçülmüştür. Mikrodalga reaktörde içerisindeki sıcaklığı gösteren dijital ekran olması önerilen özelliklerden biridir. Bu nedenle reaktör seçimini yaparken yüksek güç ayarlı ve ayrıca iç sıcaklığı gösteren dijital ekranın olması önerilen bir durumdur.

Ek olarak, üretim reçetesi hazırlanırken başlangıçta yapılan küçük çaplı deneylerde elde edilen sonuçlara göre PdCo/C alaşım katalizörü gliserol elektrokoksidasyonunda iyi aktivite göstermiştir. Bu nedenle Pd ve Co alaşımları gliserol için umut vadeci sonuçlar vermektedir.

Bu katalizörler için farklı destek malzemeleri ile yüzey alanı değiştirilerek daha iyi aktivitede katalizörler elde edilebilir. Örneğin; grafen, çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT), karbon nanofiber (CNF) ve bunların türevleri gibi destek malzemeleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Barbir F. (2005). PEM Fuel Cells Theory And Practice, USA.
- Behmenyar G, Akın A. N. (2014). Investigation of Carbon Supported Pd-Cu Nanoparticles As Anode Catalysts For Direct Borohydride Fuel Cell. *J Power Sources* 249, 239–246. DOI/10.1016/J.jpowsour.2013.10.063.
- Behmenyar G. (2015). Düşük Sıcaklık Yakıt Pilleri İçin Pd-Cu/C Katalizörünün Geliştirilmesi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 398887.
- Bekler E. (2019). Doğrudan Sodyum Borhidrür Yakıt Pili İçin Mikrodalga Işıma Altında Poliol Yöntemiyle Pd-Co/C Katalizörünün Sentezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 612403.
- Caglar, B., El Hassan, Y., Basak, O., & Hepbasli, A. (2021). Electrooxidation of Glycerol On Monometallic And Bimetallic Catalysts-Containing Porous Carbon Cloth Electrodes In An Alkaline Medium. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(8), 084506.
- Chen, S. S., Yang, Z. Z., Wang, A. J., Fang, K. M., & Feng, J. J. (2018). Facile Synthesis of Bimetallic Gold-Palladium Nanocrystals As Effective And Durable Advanced Catalysts For Improved Electrocatalytic Performances of Ethylene Glycol And Glycerol Oxidation. *Journal of Colloid And Interface Science*, 509, 10-17.
- Christoph, R., Schmidt, B., Steinberner, U., Dilla, W., & Karinen, R. (2006). Glycerol, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Cornejo M. And Arjona N. And Guerra-Balcázarb M. And Álvarez-C. L. And Ledesmagarcíab J. And Arriagaa L.G. (2014). Synthesis of Pd-Cu Bimetallic Electrocatalyst For Ethylene Glycol And Glycerol Oxidations in Alkaline Media, *Procedia Chemistry*, 12, 19 – 26.
- Doğan Özcan, M., Akay, R. G., Çelik, C., & Akın, A. N. (2021). Preparation And Characterization of Bimetallic Pd–Zn Nanoparticles On Carbon For Borohydride Electrooxidation. *Reaction Kinetics, Mechanisms And Catalysis*, 134(1), 163-177.
- Duan, D., You, X., Liang, J., Liu, S., & Wang, Y. (2015). Carbon Supported Cu-Pd Nanoparticles As Anode Catalyst For Direct Borohydride-Hydrogen Peroxide Fuel Cells. *Electrochimica Acta*, 176, 1126-1135.
- F. Fievet, J.-P. Lagier, B. (1985). Beaudouin And M. Figlarz, Reactivity of Solids, *Materials Science Monographs* 28A, Elsevier, Amsterdam, 555–556.

- F. Fie'Vet., S. Ammar-Merah., R. Brayner., F. Chau., M. Giraud., F. Mammeri., J. Peron., J.-Y. Piquemal., L. Sicarda And Viaub G. (2018). The Polyol Process: A Unique Method For Easy Access To Metal Nanoparticles With Tailored Sizes, Shapes And Compositions. *Chemical Society Reviews* 47, 5187.
- Güvenatam B. (2010). Development of Different Carbon Supports For Proton Exchange Membrane Fuel Cell Electrocatalysts, Master Thesis, Middle East Technical University, The Graduate School of Natural And Applied Sciences, Ankara, 269041.
- H. Yue, Y. Zhao, X. Ma And Gong J. (2012). *Chem. Soc. Rev.*, 41, 4218–4244.
- Han, X., Chadderdon, D. J., Qi, J., Xin, L., Li, W., & Zhou, W. (2014). Numerical Analysis of Anion-Exchange Membrane Direct Glycerol Fuel Cells Under Steady State And Dynamic Operations. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(34), 19767-19779.
- Hoogers G., *Fuel Cell Technology Handbook*, Taylor & Francis Group, LLC, New York, 1, 2003.
- Hsieh, C. T., Chen, W. Y., Chen, I. L., & Roy, A. K. (2012). Deposition And Activity Stability of Pt–Co Catalysts On Carbon Nanotube-Based Electrodes Prepared By Microwave-Assisted Synthesis. *Journal of Power Sources*, 199, 94-102.
- Hu, Y., Zhu, A., Zhang, Q., & Liu, Q. (2016). Preparation of Pt/C Core–Shell Catalyst With Polyol Method For Alcohol Oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(26), 11359-11368.
- Kamarudin, S. K., Achmad, F., & Daud, W. R. W. (2009). Overview On The Application of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) For Portable Electronic Devices. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(16), 6902-6916.
- Karimzadeh, M., Niknam, K., Manouchehri, N., & Tarokh, D. (2018). A Green Route For The Cross-Coupling of Azide Anions With Aryl Halides Under Both Base And Ligand-Free Conditions: Exceptional Performance of A Cu₂O–Cu–C Nanocomposite. *RSC Advances*, 8(45), 25785-25793.
- Lertthahan, P., Yongprapat, S., Therdthianwong, A., & Therdthianwong, S. (2017). Pt-Modified Au/C Catalysts For Direct Glycerol Electro-Oxidation in an Alkaline Medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(14), 9202-9209.
- Li X. (2006). *Principles of Fuel Cells*, Taylor & Francis Group, LLC, New York.
- Li, D. N., He, Y. M., Feng, J. J., Zhang, Q. L., Zhang, L., Wu, L., & Wang, A. J. (2018). Facile Synthesis of Prickly Platinum-Palladium Core-Shell Nanocrystals And Their Boosted Electrocatalytic Activity Towards Polyhydric Alcohols Oxidation And Hydrogen Evolution. *Journal of Colloid And Interface Science*, 516, 476-483.

- M. Figlarz, F. Fie'Vet And J.-P. Lagier, EP0113281A1, *University Paris VII*, 1984.
- M. J. Gonzalez, C. T. Hable And M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 9881–9890.
- Mathe, N. R., Scriba, M. R., & Coville, N. J. (2014). Methanol Oxidation Reaction Activity of Microwave-Irradiated And Heat-Treated Pt/Co And Pt/Ni Nano-Electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(33), 18871-18881.
- Maya-Cornejo, J., Arjona, N., Guerra-Balcázar, M., Álvarez-Contreras, L., Ledesma-García, J., & Arriaga, L. G. (2014). Synthesis of Pd-Cu Bimetallic Electrocatalyst For Ethylene Glycol And Glycerol Oxidations In Alkaline Media. *Procedia Chemistry*, 12, 19-26.
- Munoz, F., Hua, C., Kwong, T., Tran, L., Nguyen, T. Q., & Haan, J. L. (2015). Palladium–Copper Electrocatalyst For The Promotion of The Electrochemical Oxidation of Polyalcohol Fuels in The Alkaline Direct Alcohol Fuel Cell. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174, 323-328.
- Noborikawa, J., Lau, J., Ta, J., Hu, S., Scudiero, L., Derakhshan, S., ... & Haan, J. L. (2014). Palladium-Copper Electrocatalyst For Promotion of Oxidation of Formate And Ethanol in Alkaline Media. *Electrochimica Acta*, 137, 654-660.
- Okur O., Doğrudan Sodyum Borhidrüllü Yakıt Pili Anot Ve Katot Elektrokatalizörünün Sentezi ve Karakterizasyonu, Hacettepe Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 2012.
- Ong, B.C. And Kamarudin S.K. And Basri S., 2017. Direct Liquid Fuel Cells: A Review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 10142-10157.
- Qi, J., Benipal, N., Liang, C., & Li, W. (2016). PdAg/CNT Catalyzed Alcohol Oxidation Reaction For High-Performance Anion Exchange Membrane Direct Alcohol Fuel Cell (Alcohol=Methanol, Ethanol, Ethylene Glycol And Glycerol). *Applied Catalysis B: Environmental*, 199, 494-503.
- Quintero Pulido DF. And Ten Kortenaar MV. And Hurink JL. And Smit GJM., 2017. A Practical Approach in Glycerol Oxidation for The Development of a Glycerol Fuel Cell. *Trends Green Chem.* 2017, 3:1.
- Rees NV, Compton RG. Sustainable Energy: A Review of Formic Acid Electrochemical Fuel Cells. *J Solid State Electrochem* 2011;15:2095-100.
- Scott, K., & Xing, L. (2012). Direct Methanol Fuel Cells. In *Advances in Chemical Engineering* (Vol. 41, Pp. 145-196). Academic Press.
- Smith J.M. (1970). *Chemical Engineering Kinetics*, Second Edition, USA.

- Soloveichik, G. L. (2014). Liquid Fuel Cells. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 5(1), 1399-1418.
- Nguyen, T. D. (2013). From formation mechanisms to synthetic methods toward shape-controlled oxide nanoparticles. *Nanoscale*, 5(20), 9455-9482.
- URL-1: <http://uskudar.biz/m%C3%bchendishane/makaleler/yak%c4%b1t-%C3%bccresi.html>, (Ziyaret Tarihi: 25 Ocak 2021).
- URL-2: <https://docplayer.biz.tr/28865600-yakit-pilleri-makale-kimya-muh-merve-cetinkaya-doc-dr-filiz-karaosmanoglu.html>, (Ziyaret Tarihi: 2 Aralık 2021).
- URL-3: <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/protondegisim.htm>, (Ziyaret Tarihi: 28 Ocak 2021).
- URL-4: challenge.tubitak.gov.tr, (Ziyaret Tarihi: 27 Kasım 2021).
- V. Livshits, M. Philosoph And E. Peled, *J. Power Sources*, 2008, 178, 687–691.
- Van Gerpen, J. (2005). Biodiesel Processing And Production. *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1097-1107.
- Wang, R., Jiang, L. Y., Feng, J. J., Liu, W. D., Yuan, J., & Wang, A. J. (2017). One-Pot Solvothermal Synthesis of Pdcu Nanocrystals With Enhanced Electrocatalytic Activity Toward Glycerol Oxidation and Hydrogen Evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(10), 6695-6704.
- Wang, S., & Wang, X. (2011). Microwave-Assisted One-Pot Synthesis of Metal/Metal Oxide Nanoparticles on Graphene and Their Electrochemical Applications. *Electrochimica Acta*, 56(9), 3338-3344.
- Wang, W., Jing, W., Sheng, L., Chai, D., Kang, Y., & Lei, Z. (2017). Pd3Cu Coupling With Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon To Boost Performance in Glycerol Oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 538, 123-130.
- Wee, J. H. (2007). A Feasibility Study On Direct Methanol Fuel Cells For Laptop Computers Based On A Cost Comparison With Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, 173(1), 424-436.
- Winter, M., & Brodd, R. J. (2004). What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?. *Chemical Reviews*, 104(10), 4245-4270.
- Zhang, Z., Xin, L., & Li, W. (2012). Supported Gold Nanoparticles As Anode Catalyst For Anion-Exchange Membrane-Direct Glycerol Fuel Cell (AEM-DGFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(11), 9393-9401.

Zhang, Z., Xin, L., Qi, J., Chadderdon, D. J., & Li, W. (2013). Supported Pt, Pd And Au Nanoparticle Anode Catalysts For Anion-Exchange Membrane Fuel Cells With Glycerol And Crude Glycerol Fuels. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136, 29-39.

Zheng, J., Fu, R., Tian, T., Wang, X., & Ma, J. (2012). Effect of The Microwave Thermal Treatment Condition On Pt-Fe/C Alloy Catalyst Performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(17), 12994-13000.



KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Ağtoprak K., Akay R. G., Akın A. N., Özcan D. M. (2021). Doğrudan Gliserol Yakıt Pilleri için Karbon Destekli PdCu Katalizörünün Sentezi Ve Karakterizasyonu, *Uluslararası Akademik Araştırmalar Kongresi (ICAR)*, Ankara, 23-25 Ağustos.

Ağtoprak K., Akay R. G., Akın A. N., Özcan D. M. (2021). Investigation of Glycerol Electrooxidation Activity of Carbon Supported PdCu Catalyst, *National Catalysis Conference 8 - NCC-8*, Ankara, 9-11, June.



ÖZGEÇMİŞ

İlkokul ve lise eğitimini Kocaeli’de tamamlamıştır. Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2018 yılında mezun olmuştur. 2019 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başlamıştır.

