

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

**YÜKSEK AKTİVİTEYE SAHİP CNT DESTEKLİ Pd-Zn KATALİZÖRÜNÜN
FORMİK ASİT ELEKTROOKSİTLENME AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Yonca YILMAZ
DANIŞMAN: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK
II. DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR

VAN-2020

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

**YÜKSEK AKTİVİTEYE SAHİP CNT DESTEKLİ Pd-Zn KATALİZÖRÜNÜN
FORMİK ASİT ELEKTROOKSİTLENME AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Yonca YILMAZ
DANIŞMAN: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK
II. DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR

VAN 2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK ve Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR danışmanlığında, Yonca YILMAZ tarafından sunulan “**Yüksek Aktiviteye Sahip CNT Destekli Pd-Zn Katalizörünün Formik Asit Elektrooksitleme Aktivitesinin İncelenmesi**” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliđi'nin ilgili hükümleri gereğince 11/12/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

İmza:

Üye: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Duygu ALPARSLAN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

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

Yonca YILMAZ



ÖZET

YÜKSEK AKTİVİTEYE SAHİP CNT DESTEKLİ Pd-Zn KATALİZÖRÜNÜN FORMİK ASİT ELEKTROOKSİTLENME AKTİVİTESİNİN İNCELENMESİ

YILMAZ, Yonca

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

II. Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR

Aralık 2020, 91 sayfa

Yakıt pilleri kesintisiz çalışabilmesi, zararlı atık oluşturmaması, kaynağını doğadan alması ve yüksek enerji verimi gibi avantajlarından dolayı araştırmacılar için popüler bir alandır. Yakıt pilleri için anot hücrelerinde kullanılan katalizörlerin yüksek güç ve düşük maliyetli olması istenilen ve üzerinde çalışılan konudur. Bu tez çalışmasında karbon nanotüp destekli Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörleri NaBH₄ indirgeme yöntemi yardımıyla sentezlenip formik asit elektrokoksasyonu için optimum operasyon koşulları ve performansları araştırılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin performansını incelemek için döngülü voltametre (CV), kronoampermetri (CA) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörler geçirimli elektron mikroskobu (TEM), X-ışını kırınım yöntemi (XRD), X-ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Endüktif olarak eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile karakterize edilmiştir. CA ölçüm ile çalışma elektrodu kullanılarak kare dalga etki oluşturulmuş elde edilen akım yoğunluğunda meydana gelen değişimler yardımıyla elektrokimyasal ölçüm sisteminin dinamik modellenmesi oluşturulmuştur. Bunun için MATLAB programındaki Sistem Tanımlama araç kutusuna işlenip auto regressive moving average exogenous (ARMAX), auto regressive exogenous (ARX), Box-Jenkins (BJ) ve output error (OE) model katsayıları bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: CNT, Dinamik modelleme, Formik asit elektrokoksasyonu, NaBH₄, Pd, Zn.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF FORMIC ACID ELECTROOXIDATION ACTIVITY OF HIGH ACTIVITY CNT SUPPORTED Pd-Zn CATALYST

YILMAZ, Yonca

M. Sc., Thesis, Chemical Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

II. Supervisor: Assist. Prof. Dr. Adnan ALDEMİR

December 2020, 91 pages

Fuel cells are a popular field for researchers due to their advantages such as uninterrupted operation, not creating harmful waste, taking their source from nature and high energy efficiency. High power and low cost of catalysts used in the anode for fuel cells are desired and studied. In this thesis study, carbon nanotube supported Pd / CNT and PdZn/CNT catalysts were synthesized with the help of NaBH₄ reduction method and optimum operating conditions and performances for formic acid electrooxidation were investigated. Cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques were used to examine the performance of the prepared catalysts. The synthesized catalysts were characterized by transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction method (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). A square wave effect was created using CA measurement and a working electrode, and dynamic modeling of the electrochemical measurement system was created with the help of changes in current density. For this, the model coefficients of auto regressive moving average exogenous (ARMAX), auto regressive exogenous (ARX), Box-Jenkins (BJ) and output error (OE) were found by processing them in the System Definition toolbox in the MATLAB program.

Keywords: CNT, Dynamic modeling, Formic acid electrooxidation, NaBH₄, Pd, Zn.



ÖN SÖZ

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana verdiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli ve danışman hoca statüsünü hakkıyla yerine getiren Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK'a teşekkürü bir borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum.

Yine çalışmamda konu, kaynak ve yöntem açısından bana sürekli yardımda bulunarak yol gösteren ve gelecekteki hayatında çok başarılı olacağına inandığım, karşılaştığım güçlükler karşısında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, değerli hocam Arş. Gör. Berdan ULAŞ'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmada yer alan modelleme kısmında tecrübelerinden yararlandığım Dr. Öğr. Üyesi Adnan ALDEMİR'e teşekkürlerimi sunarım.

Özellikle deneysel çalışmalarım sırasında bana yardım ve desteklerini eksik etmeyen laboratuvar arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

2020

Yonca YILMAZ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Yakıt Pili	1
1.1.1. Önemi ve özellikleri	1
1.1.2. Yakıt pilinin bileşenleri	2
1.1.3. Yakıt pilinin çalışma prensibi	3
1.1.4. Yakıt pili çeşitleri	3
1.1.4.1. Fosforik asit yakıt pili	4
1.1.4.2. Eriyik karbonatlı yakıt pili	5
1.1.4.3. Katı oksitli yakıt pili.....	6
1.1.4.4. Alkali yakıt pili.....	7
1.1.4.5. Proton değişim membranlı yakıt pili.....	7
1.1.4.6. Doğrudan metanol yakıt pili.....	8
1.1.4.7. Doğrudan etanol yakıt pili.....	8
1.1.4.8. Doğrudan etilen glikol yakıt pili	9
1.1.4.9. Doğrudan hidrazin yakıt pili	9
1.1.4.10. Doğrudan formik asit yakıt pili	10
1.1.4.10.1. Formik asit elektrooksidasyonu	11
1.2. Tez Kapsamında Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler, Cihazlar ve Aletler ...	11
1.2.1. Elektrokimyasal Hücreler	11
1.2.2. Çalışma elektrotu	12
1.2.3. Karşıt elektrot	13
1.2.4. Referans elektrot.....	13
1.3. Deneysel Yöntemler	14
1.3.1. Elektrotların elektrokimyasal ölçümleri	14
1.3.1.1. Dönüşümlü voltametre (CV) tekniği.....	14
1.3.2. Kronoampermetre (CA) tekniği.....	15

1.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği	17
1.4. Elektrokimyasal Ölçüm Sisteminin Dinamik Modellemesi	19
1.5. Tez Kapsamında Kullanılan Fiziksel Karakterizasyon Yöntemleri.....	19
1.5.1. X-Işını Kırınımı Difraktometresi (XRD) Tekniği	19
1.5.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	21
1.5.3. Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM).....	22
1.5.4. Sistemlerin Dinamik Modellemesi	23
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	35
3.1. Cihazlar ve Kimyasallar.....	35
3.2. PdZn Katalizörlerinin Sentezi.....	35
3.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu	36
3.4. Elektrokimyasal Ölçümler	37
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	39
4.1. Karakterizasyon Sonuçları	39
4.2. Elektrokimyasal Sonuçlar	43
4.3. Elektrokimyasal Ölçüm Sisteminin Dinamik Modelleme Sonuçları.....	51
4.3.1. ARX model simülasyon sonuçları	52
4.3.2. ARMAX model simülasyon sonuçları	53
4.3.3. OE model simülasyon sonuçları	53
4.3.4. BJ model simülasyon sonuçları	54
5. SONUÇLAR.....	59
KAYNAKLAR.....	61
ÖZGEÇMİŞ.....	69

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri.....	6
Çizelge 6.1. Pd ₉₀ Zn ₁₀ /CNT katalizörünün ICP-MS sonuçları.....	43
Çizelge 6.2. Sentezlenen katalizörlerin olası kimyasal durumları.....	46
Çizelge 6.3. Katalizörler için elde edilen ARX modelleri.....	56
Çizelge 6.4. Katalizörler için elde edilen ARMAX modelleri.....	57
Çizelge 6.5. Katalizörler için elde edilen OE modelleri.....	58
Çizelge 6.6. Katalizörler için elde edilen BJ modelleri.....	59
Çizelge 6.7. Pd/CNT katalizörü için oluşturulan dinamik modellerin simülasyon sonuçları.....	60
Çizelge 6.8. PdZn/CNT katalizörü için oluşturulan dinamik modellerin simülasyon sonuçları	61

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. DFAYP'nin çalışma prensibi	11
Şekil 1.2. Elektrokimyasal ölçüm düzeneği.....	13
Şekil 1.3. Çalışma elektrotu görseli.....	14
Şekil 1.4. Karşıt elektrot görseli.....	14
Şekil 1.5. Referans elektrot görseli.....	15
Şekil 1.6. Dönüşümlü voltmetre tekniğiyle elektroda uygulanan potansiyel ve elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	16
Şekil 1.7. Kronoamperometride potansiyel–zaman (a) ve akım-zaman (b) ilişkisi.....	17
Şekil 1.8. Metal/çözelti ara yüzeyi	19
Şekil 1.9. Laue yöntemi.....	21
Şekil 1.10. Bragg eşitliği.....	22
Şekil 3.1. Katalizörlerin ultrasonik banyoda karıştırılması.....	38
Şekil 3.2. Çalışma elektrotu üzerine modifiye edilen katalizörler.....	40
Şekil 4.1. PdZn/CNT katalizörünün XRD desenini	41
Şekil 4.2. PdZn/CNT için TEM görüntüleri sonuçları.....	42
Şekil 4.3. Pd/CNT için a) genel spektrum, b) C1s ve c) Pd 3d kısmi tarama sonuçları.....	44
Şekil 4.4. Pd ₉₀ Zn ₁₀ /CNT için a) genel spektrum, b) C1s, c) Pd 3d ve d) Zn 2p kısmi tarama sonuçları.....	45
Şekil 4.5. Pd /CNT katalizörü modifiye edilen elektrot için 0,5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	46
Şekil 4.6. Farklı metal yükleme oranlarındaki PdZn/CNT katalizörlerinin modifiye edilen elektrot yüzeyleri için a) 0,5 M H ₂ SO ₄ ve b) 0,5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	48

Şekil	Sayfa
Şekil 4.7. PdZn katalizörlerinin 0.4 V potansiyeldeki empedans eğrileri.....	49
Şekil 4.8. PdZn katalizörlerinin 0.3 V potansiyeldeki empedans eğrileri.....	50
Şekil 4.9. PdZn katalizörlerinin 0.2 V potansiyeldeki empedans eğrileri.....	50
Şekil 4.10. Pd-Zn katalizörlerinin 0.1 V potansiyeldeki empedans eğrileri.....	51
Şekil 4.11. Pd-Zn/CNT katalizörlerinin modifiye edilen elektrot için 0,5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde aynı potansiyel ve elektro katalitik aktivite değeri üzerinden dönüşümlü voltamogramlar.....	52
Şekil 4.12. Pd-Zn/CNT katalizörlerinin modifiye edilen elektrot için 0,5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde aynı potansiyel ve elektro katalitik aktivite değeri üzerinden dönüşümlü voltamogramlar	53
Şekil 4.13. Hazırlanan katalizörlerin dinamik modelleme için akım yoğunluğu ölçüm sonuçları.....	54
Şekil 4.14. Hazırlanan katalizörlerin ARX model simülasyon sonuçları.....	56
Şekil 4.15. Hazırlanan katalizörlerin ARMAX model simülasyon sonuçları.....	57
Şekil 4.16. Hazırlanan katalizörlerin OE model simülasyon sonuçları.....	58
Şekil 4.17. Hazırlanan katalizörlerin BJ model simülasyon sonuçları.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler

Açıklama

CO ₂	Karbondioksit
CO ₃ ⁻²	Karbonat
H ₂ O	Su
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
HCOOH	Formik asit
NaOH	Sodyum hidroksit
K ₂ PdCl ₄	Potasyum tetraklorür(II) paladyum
H ₂	Hidrojen
KOH	Potasyumhidroksit
O ₂	Oksijen
NaBH ₄	Sodyum borhidrür
NH ₃	Amonyak
Pd	Paladyum
OH ⁻	Hidroksil
µL	Mikrolitre
°C	Santigrat derece
mg	Miligram
mL	Mililitre
Zn	Çinko
ZnCl ₂	Çinko (II) klorür

Kısaltmalar

Açıklama

ARX	Autoregressive Exogenous
ARMEX	Autoregressive Moving Average
BJ	Box-Jenkins
CNT	Karbon Nanotüp
CV	Döngüsel Voltametri
CA	Kronoamperometri
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
EKYP	Erimiş Karbonatlı Yakıt Pili
EIS	Elektrokimyasal Empedans
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Pili
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
KOYP	Katı Oksitli Yakıt Pili
OE	Output Error
PDMYP	Proton Değişimli Membran Yakıt Pili
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi

XRD
XPS

X Işını Kırınımı Spektroskopisi
X-ray Fotoelektron Spektroskopisi



1.GİRİŞ

1.1. Yakıt Pili

1.1.1. Önemi ve özellikleri

Her yıl dünyamızda enerji ihtiyacı büyük oranda artmaktadır. Buna paralel olarak yoğun olarak tüketilen fosil yakıt rezervleri de hızla azalmaktadır. Bugünkü enerji tüketim hızı ve koşulları göz önüne alındığında en pozitif yaklaşımda bile 2030 yılına girildiğinde petrol rezervlerinin büyük ölçüde tükeneceği öngörülmektedir (Rahman ve ark., 2014). Fosil yakıtlarının kullanımı yoğun hava kirliliğinin yanı sıra ciddi mali zarara yol açan doğal afetleri de tetiklediği görülmektedir. Fosil yakıtlarının yanması esnasında CO₂ ve CO gazları ortaya çıkmaktadır (Steinberg, 1999). Bunun yanı sıra yakıt içerisinde eser miktarda bulunan elementler yanma sıcaklığında oksijenle birleşerek SO_x, PbO, NO_x gibi çevre ve insan hayatı için zararlı olan bileşikler oluşturmaktadırlar (Kuroki ve ark., 1997). Bu bileşikler atmosfere salınmakta ve giderek artmaktadır. Fotosentez, çürüme gibi doğal dönüşümler birikimi engellese de yakıt olarak da fosil yakıtlarının fazla kullanımı daha fazla atmosferde birikmesine neden olmaktadır. Atmosferde biriken bu gazlar güneş ve yer arasında doğal olmayan bir katman meydana getirmektedir. Bu da insan ve bitki yaşamı üzerinde olumsuz etkiye neden olmaktadır (Michaels, 1990). Sera etkisi olarak bilinen bu etki gerek doğa tahribatında gerekse insan sağlığındaki olumsuz etkilerinden dolayı üzerinde durulan bir konudur. Son yıllarda yenilenebilir enerji kaynaklarını alanında çalışmalar ve araştırmalar yapılarak fosil yakıt yerine alternatif olarak kullanılacak enerji kaynakları belirleyip, sera etkisinin azalması için ciddi çalışmalar yapılmaktadır.

Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artması ve bununla beraber teknoloji alanındaki büyük gelişmeler insanoğlunun ciddi şekilde enerjiye bağlı hale getirmekte buna bağlı olarak da yeryüzünde enerji tüketim hızı artmaktadır. Enerji ihtiyacının büyük bir kısmı hala fosil yakıtlarından karşılanmaktadır. Fosil yakıtların yenilenebilir olmaması, tüketimlerinin bir sonucu olarak atmosferdeki zararlı gaz emisyonlarını arttırmaları, insanoğlunun her geçen gün enerji ihtiyacının artması neticesinde enerji sorununun kaçınılmaz olması ve doğanın kirlenmesini engelleyecek sürekli enerji kaynaklarının araştırılmasıyla birlikte yakıt pilleri alanı alternatif enerji dönüşüm sistemleri çalışmalarıyla ön plana çıkmaktadır.

Elektrik enerjisi elde edilmesi geleneksel sistemlerde üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada ısı enerjisi yakıtın yanmasıyla elde edilmektedir. Üretilen ısı ikinci aşamada mekanik enerjiye dönüştürülmektedir. Üçüncü ve son aşamada elde edilen mekanik enerji elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Bu kademelerin hepsinde gerçekleşen dönüşümlerde enerji kaybı söz konusudur. Isı enerjisinin mekanik enerjiye dönüştürüldüğü ikinci aşamanın verimi oldukça düşüktür. Geleneksel sistem için en modern ve gelişmiş sistemde bile % 40 oranında bir verimden bahsedilmektedir (Chel ve Kaushik, 2018).

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır (Borup ve ark., 2020). Enerji dönüşümü için geleneksel sistemlerden ayrı olarak dönüşüm basamaklarına ihtiyaç duymadan yakıt içerisindeki kimyasal enerjiyi %80 gibi yüksek bir verimle elektrik enerjisine dönüştürebilmektedir (Sun ve ark., 2019). Söz konusu bu dönüşümde çevre kirliliği ya hiç olmaz ya da eser miktarda atmosfere bırakılır (Letafat ve ark., 2020). Hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı durumlarda su atık olarak oluşurken fosil yakıtların kullanımı sırasında oluşan zehirli gazlara nazaran çok düşüktür. Yakıt pilleri CO₂ emisyonunun oranını oldukça azaltırken, partikül madde bazında kükürt dioksiti ve azot dioksiti sifıra indirir (Razmjoo ve ark., 2020). Ayrıca yakıt pilleri mekanik herhangi bir aksam içermediğinden gürültü kirliliğine de neden olmamaktadır (Inal ve Deniz, 2020). Mekanik aksam içermemelerinin bir diğer olumlu tarafı yıpranma ve aşınma sorunlarının olmaması ve bu yıpranmalar sonucu ortaya çıkan partikül maddeler oldukça azdır. Yakıt pili sistemleri oldukça basit ve kolaylıkla birçok alanda kullanım için pratiktir. Teorik açıdan söz konusu sisteme yakıt beslendikçe, bakım ve onarım gerektirmeksizin sürekli elektrik üretebilme olanağına sahiptirler.

1.1.2. Yakıt pilinin bileşenleri

Yakıt pilinin yapısı genel olarak (Ozden ve ark., 2020):

- ✓ Negatif elektrot kısmı olan anot,
- ✓ Pozitif elektrot kısmını içeren ve bu iki elektrot arasında kalan kısım olan katot,
- ✓ Elektrolitten (değişim zarı) oluşmaktadır.

İki ince elektrot arasına yakıt pillerinde elektrolit konulur. Burada katot elektrotu oksijen anot elektrotu ise yakıt elektrotu olarak adlandırılır. Yakıt pilinde elektrolit

olarak; katı oksitli, fosforik asitli, proton değişim membranlı (PEM), KOH, ergimiş karbonatlı, ve polimer gibi elektrolitler kullanılabilir (Inal ve Deniz, 2020). Elektrolit seçiminde göz önünde bulundurulması gereken unsurlar genel olarak; pilin çalışma basıncı, çalışma sıcaklığı, safsızlıklar ve reaktanların cinsi gibi sıralanabilir (Lin ve ark., 2020). Burada hidrofob ve gözenekli/gözeneksiz elektrotlar kullanılabilir (Gajewski ve Béguin, 2020). Burada elektrotları ekonomik ve küçük hacimde tutmak için değerli katalizörlerle aktifleştirilmiş karbon yapılar kullanılır.

1.1.3. Yakıt pilinin çalışma prensibi

Yakıt pili geleneksel fosil yakıtların aksine ara basamak kullanmadan kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üretir. Bu olay gerçekleşirken yan ürün olarak su ve ısı açığa çıkar. Şekil 1.1’de bir yakıt pilinin çalışma ilkesi gösterilmiştir. Yakıt pili iki tarafında bulunan elektrotlarla bağlantılı olan bir elektrolitten meydana gelir. Burada hidrojen yakıtı anota sürekli olarak beslenirken oksidan veya havadaki oksijen ise katoda beslenir. Yakıt olarak kullanılan hidrojen anot tarafında iyonlara ayrışır. Pozitif ya da negatif olarak ayrışan iyonlardan sadece pozitif olanlar aradaki elektolit zardan geçerek anottan katoda doğru ilerler (Li ve ark., 2019). Elektrolit zar aynı zamanda elektronlar için yalıtıcı görevi görür. Elektrolit sisteminin tekrardan diğer tarafta birleşmesi sistemi kararlı duruma ulaştırır.

Serbest halde dolanan elektronlar harici bir elektronik devre yardımıyla katot tarafına doğru ilerlerler. Negatif ve pozitif iyonlar katot kısmında tekrardan birleşerek bazı ara ürünler oluştururlar. Katot ve anotta gerçekleşen söz konusu reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Truc ve ark., 2018);



1.1.4. Yakıt pili çeşitleri

Yakıt pilleri düşük ve yüksek sıcaklık olarak çalışma sıcaklık aralığı göz önünde bulundurularak iki grupta sınıflandırılabilir. Ancak günümüz çalışmalarında çalışma sıcaklığından daha çok yakıt pillerinin elektrolit kısmını oluşturan ana malzemenin tipine göre farklı başlıklar altına ayrılır. Bu çeşitlilik çalışma prensibinin temelini etkilemez,

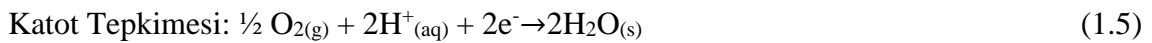
fakat verimlilikleri uygulama alanları ve çalışma koşullarının farklılaşmasına neden olur. Çizelge 1.1’de yakıt pili çeşitleri ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri (Wang ve Jiang, 2017; Esfe ve Afrand, 2020)

Yakıt Pili	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Elektriksel Verim	Yakıt/Oksitleyici
Alkali	Potasyum Hidroksit çözeltisi	25°C-250°C	% 60-70	H ₂ /O ₂
PEM	Proton iletken elektrolit membran	25°C - 80°C	% 40	60% H ₂ /O ₂ , hava
Direkt Metanol	Polimer iletken membran	25°C - 130°C	% 20-30	CH ₃ OH/O ₂ , hava
Fosforik Asit	Sıvı fosforik asit	160°C -220°C	% 55	Doğalgaz, biyogaz, H ₂ /O ₂ , hava
Erimiş Karbonat	Alkali karbonatlar	620°C -660°C	% 65	Doğalgaz, biyogaz,kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava
Katı Oksit	Erimiş alkali metal karışımı	800°C -1000°C	% 60-65	Doğalgaz, biyogaz,kömür gazı, H ₂ /O ₂ , hava

1.1.4.1. Fosforik asit yakıt pili

Fosforik asit yakıt pillerinde (FAYP) fosforik asit (H₃PO₄) elektrolit olarak kullanılır. FAYP’ın çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 190°C’dir ve yakıt olarak hidrojen kullanılır (Wang ve ark., 2017). Yakıt oksidasyonun gerçekleştiği yer olan anota, proton ve elektron elde etmek için beslenir. Burada fosforik asit elektroliti protonları katota taşır. Elektronlar ise katota dış devreden geçerek sistemin elektrik üretmesini sağlar. Oksijen ya da hava katota gönderilerek indirgeme reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanır. Katot ve anotta gerçekleşen yarı tepkimeler aşağıda gösterilmiştir (Breeze, 2017).

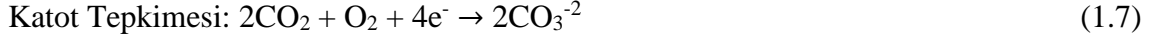


Fosforik asit yakıt pilleri bazı özelliklerinden dolayı ticarileşme açısından umut vaat etmektedir. Bu özellikler düşük sıcaklıkta işlenebilir olması, elektrolit maliyetinin ucuz olması ve devamlılığıdır. Fakat burada değinilmesi gereken önemli konulardan biri FAYP'lerin güç yoğunluğu konusudur. Çünkü günümüzde geliştirilen bir FAYP, içten yanmalı motorla kıyaslandığında 10-100 kat daha düşük güç yoğunluğu gösterir (Fuller ve Gallagher, 2008). FAYP'de katalizör dışında kullanılan diğer bileşenler karbon ve grafitten oluşmaktadır. FAYP de elektrolit boyunca gerçekleşen gaz geçişi en önemli dezavantajdır. Ek olarak elektrolitin kuruması ve taşması diğer negatif etkilerdir. Fosforik asit elektrolitin; düşük sıcaklıkta düşük iyonik iletkenlik, yüksek asit konsantrasyonlarında düşük oksijen çözünürlüğü ve nispeten yüksek donma noktası gibi istenmeyen özellikleri vardır (Behling, 2013; Breeze, 2017). Aynı zamanda FAYP'nin sabit bir konsantrasyonda sürekliliği söz konusudur. Asidin daha derişik olması, iyonik iletkenliği azaltırken, iyonlaşmayı arttırmak adına çalışma sıcaklığının yükseltilmesi gereksinimlerine neden olur. Giriş gazının nem seviyesini arttırdıkça söz konusu asitin konsantrasyonu azaltılabilir. Fakat bu yöntemin uygulanması ortaya çıkan fazla sudan dolayı oksijen reaktif katalizör alanını daraltıp hücre performansını negatif yönde etkiler (Eapen ve ark., 2016).

1.1.4.2. Eriyik karbonatlı yakıt pili

Eriyik karbonatlı yakıt pilleri (EKYP) G.H.J. Broers ve J.A.A. Ketelaar tarafından 1960 yılında geliştirilmiş elektrolit olarak alkali karbonat tuzlarının kullanıldığı ve yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri çeşididir. Oda sıcaklığında katı olan bu alkali metal karbonatlar sıcaklığın artmasıyla iyon iletme özellikleri de artar. EKYP elektrik verimi ortalama olarak %55-65 ve işletme sıcaklığı 650°C'dir. Burada karbon monoksit, etanol, kömür ve atıklardan elde edilmiş sentez gazı, propan, doğal gaz, gazlaştırılmış biyokütle ve biyogaz yakıt olarak kullanılabilir. EKYP ile ilgili olarak günümüzde önemli gelişmeler kaydedilmiş olsa da, çalışma prensibi aynı kalmıştır. Bu yakıt pilinde iyonlar katottan anota aktarılırken hidrojen ile reaksiyona girerek reaksiyon sonucu su, karbondioksit ve elektronları oluşturur. Elektronların dış devreden katota iletilmesi sonucu elektrik üretilir. Anotta üretilen karbon dioksit, dış devre ile katota iletilir. Katotta oksijen ile elektronlar tepkimeye girerek karbonat iyonlarının oluşmasını sağlar.

EKYP'de gerçekleşen tepkimeler gösterilmiştir (Cassir ve ark., 2013; Cassir ve ark., 2016; Breeze, 2017).



EKYP'ler maliyet açısından diğer söz konusu teknolojilerle yarışabilir olması ve yüksek performans gösterebilmesi, yakıt pilleri arasında potansiyel bir teknoloji olarak nitelendirilir. Bu yakıt pilinde harici dönüştürücüye ihtiyaç duyulmaması en önemli avantajdır. Aynı zamanda diğer düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerine kıyasla daha yüksek karbon monoksit toleransı gösterir. Burada Ni katalizörü yüksek verimde çalışabilir. Ayrıca Ni ve Pt düşük maliyetleri de bu tip yakıt pilinin önemli avantajlarından. Fakat EKYP'nin en önemli dezavantajı sıcaklığın yükselmesiyle Ni elektrotunun korozyona uğrama riski olması, bundan kaynaklı olarak da cihazın servis ömrünün kısalmasıdır (Peattie ve ark., 1965; McPhail ve ark., 2008; Behling, 2013).

1.1.4.3. Katı oksitli yakıt pili

Katı oksit yakıt pilleri (KOYP) elektrolit olarak katı seramik kullanan ve 800-1000°C yüksek sıcaklıklarda çalışan bir yakıt pili çeşididir. Bu yakıt pilini oluşturan en önemli kısımlar yoğun bir elektrolit, gözenekli anot ve katottur. Oksidasyon reaksiyonu diğer yakıt pillerinde olduğu gibi anotta gerçekleşir. Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucunda oksijen iyonları katotta oluşur. Oluşan oksijen iyonları elektrolit yardımıyla anottaki hidrojenle birleşerek su açığa çıkarır. Bu reaksiyon gerçekleşirken anottan katota dış devre ile elektron akışı gerçekleşerek elektrik üretilir. KOYP'de gerçekleşen reaksiyonlar gösterilmektedir (Ghassemi ve ark., 2020; Huan ve ark., 2020; Kaur ve ark., 2020).

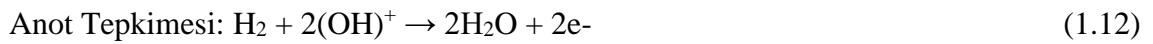


KOYP'nin çalışma sıcaklığı yüksek olduğundan yakıt olarak hidrojenin yanı sıra hidrokarbonlar da doğrudan kullanılabilir. Ayrıca yüksek çalışma aralığının bir diğer

avantajı da pahalı katalizörlere gerek duymamasıdır. Buna ek olarak yakıt içerisinde bulunan safsızlıklara karşı toleransın fazla olması ve reaksiyon kinetiğinin hızlı olması da sayılabilir. KOYP'lerin büyük avantajı olan yüksek çalışma sıcaklığının dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar; kullanılacak malzemelerin çalışma sıcaklığına karşın dayanıklı olması, üretim maliyetlerinin artması, yakıt pili ömrünün kısılması ve dayanıklılığın azalması verilebilir. Söz konusu dezavantajlar bu yakıt pilinin ticarileşmesini büyük ölçüde engellemektedir. Bu yüzden günümüz çalışmalarında KOYP'lerin düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi üzerinde durulmaktadır. Çalışma sıcaklığı düştükçe iyonik iletkenliğin de önemli ölçüde düşmesi bu çalışmaların temelini oluşturmaktadır (Breeze, 2017; Brunaccini, 2020; Chen, 2020; Ghassemi ve ark., 2020; Lenser ve ark., 2020).

1.1.4.4. Alkali yakıt pili

Bu yakıt pili çeşidinde potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi elektrolit olarak kullanılır. Ayrıca çalışma sıcaklığı 50-200 °C aralığındadır. Alkalın yakıt pili karbon kirliliğine duyarlı olduğu için oksidan olarak oksijen ve saf hidrojen gerektirir. Bu sistemin verimliliği % 40-80 civarındadır. Alkalın yakıt pilinin dezavantajı saf olarak sisteme eklenmesi gereken hidrojen ve oksijenin arıtım maliyetinin çok yüksek olması verilebilir. Alkalın yakıt pilinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda gösterilmektedir (Behling, 2013; Breeze, 2017).



1.1.4.5. Proton değişim membranlı yakıt pili

Bu yakıt pili; polimer elektrolit yakıt pili adıyla da bilinir. Proton değişimli yakıt pili (PDMYP) alanında lider bir tür olarak gösterilir. PDMYP de membran olarak su bazlı asidik polimer tercih edilir. Ayrıca göreceli olarak düşük sıcaklıklarda çalışır. Katalizör olarak değerli metal tercih edilmesi ve düşük sıcaklıktan dolayı saf hidrojen kullanılır. Bu yakıt pili çalışılan sıcaklık aralığına göre iki sınıfta incelenebilir. Bunlar yüksek sıcaklıklı proton değişimli yakıt pili (YSPDMYP) ve düşük sıcaklıklı proton değişimli membran

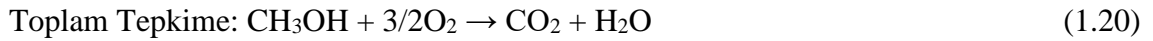
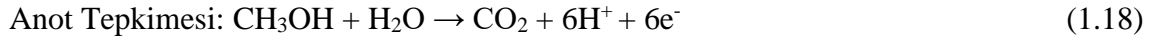
yakıt pildir (DSPDMYP). Yüksek sıcaklıklı proton değişimli yakıt pili 110-180°C aralığında çalışırken, elektriksel verimi %50-60 arasında, düşük sıcaklıklı proton değişimli membran yakıt pili 60-80°C’de çalışırken elektriksel verimi %40-60 arasındadır. PDMYP’lerin genel olarak çalışma prensibi; anota hidrojen gönderilir ve burada katalizör yüzeyinde proton ve elektronlara ayrılır. Dış devre aracılığıyla iletilen elektron elektrik üretirken, protonlarda membrandan katoda geçer. Katotta ayrılan elektron ve protonlar oksijenle birleşerek suyu oluşturur. PDMYP’nin toplam reaksiyon denklemi de aşağıda verilmiştir (Zhu ve ark., 2015; Pollet ve ark., 2016; Breeze, 2017):



Bazı doğrudan sıvı beslemeli proton değişimli yakıt pilleri aşağıda incelenmiştir.

1.1.4.6. Doğrudan metanol yakıt pili

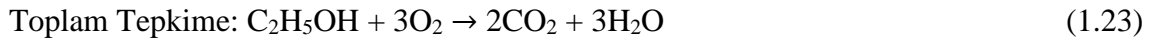
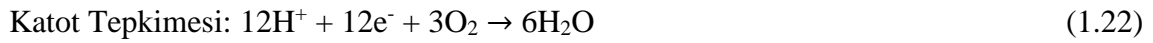
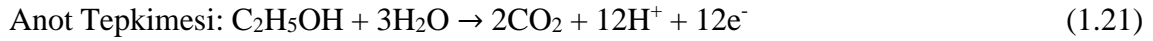
Bu yakıt pilinde katı polimer membran elektrolit olarak kullanılır ve 60-200°C sıcaklık aralığında çalışılır. Burada metanol sisteme doğrudan beslenmektedir. Sisteme normal koşullarda su ve metanol karışımı gönderilir. Havadaki oksijende sisteme oksidan olarak gönderilir. Doğrudan metanol yakıt pilinde verimlilik oranı %40’dır. Metanol yakıt pilinde gerçekleşen tepkimeler aşağıda verilmiştir (Burhan ve ark., 2021).



1.1.4.7. Doğrudan etanol yakıt pili

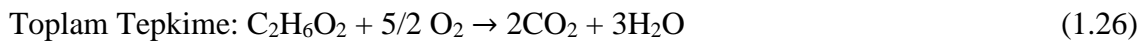
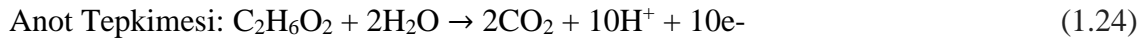
Doğrudan etanol yakıt hücrelerinde (DEYH) etanol sisteme direk olarak eklenmektedir. Bu yakıt pilinde toksik olan metanolün dezavantajından dolayı etanol tercih edilir. Ayrıca etanolün tedarik zincirinde kolayca temin edilebilmesi de avantajlarından biridir. Etanolün hidrojen yoğunluğunun fazla olması ve metanolden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması da tercih edilme oranını artırır. Bu yakıt pilinde

anotta Fe, Co, Ni karışımları ve katotta Ni, Fe veya Co elementleri kullanılır. Çalışma sıcaklığı olarak 25°C oda sıcaklığı tercih edilir. Yakıt olan etanol hidrojen iyonları, karbondioksit ve elektronlar üretecek biçimde anotta yükseltgenmektedir. Hidrojen iyonları dış devreden gelen elektronlarla beraber anotta oksijenle birleşerek su oluştururlar. Doğrudan etanol yakıt hücrelerinin (DEYH) anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki gibidir (Almeida ve De Andrade, 2013; Cermenek ve ark., 2019; Burhan ve ark., 2021);



1.1.4.8. Doğrudan etilen glikol yakıt pili

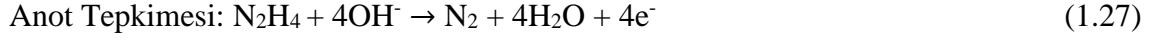
Doğrudan etilen-glikol yakıt hücrelerinde; etilen glikolün bol ve kolay bulunması, enerji yoğunluğu, kolay taşınabilirliği, zehirli olmaması gibi avantajlarından dolayı yakıt pilleri için uygun bir kaynaktır. Otomobil endüstrisinde etilen glikol antifriz olarak kullanılır. Ayrıca yakıt pili uygulamalarında, yüksek buhar basıncına sahip olmasından kaynaklı avantajlar söz konusudur. Yüksek buhar basıncı sayesinde buharlaşma minimum gerçekleşeceği için yakıt kaybı da minimum olur. Doğrudan etilen-glikol yakıt hücrelerinin anot ve katot reaksiyonları aşağıdaki gibidir (Pinto, 2018; Daş ve ark., 2021);



1.1.4.9. Doğrudan hidrazin yakıt pili

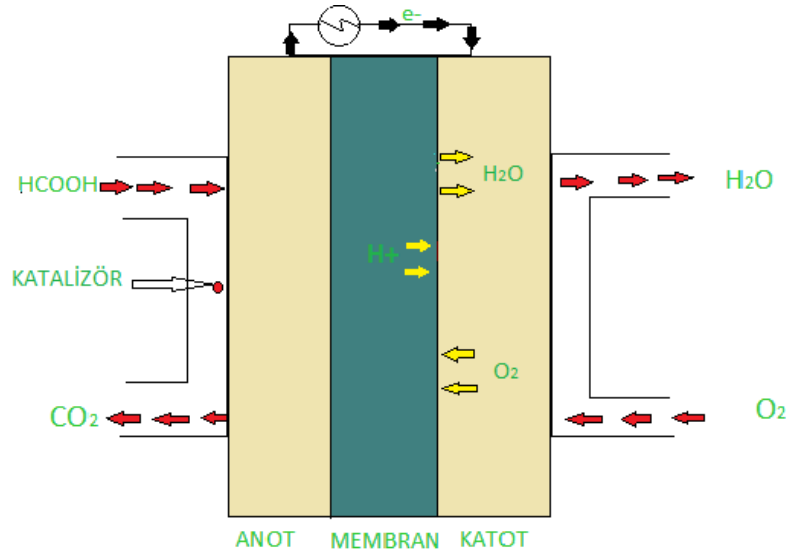
Hidrazin geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir, yakıt olarak kullanılması en önemli uygulama alanıdır. Depolanabilme ve taşınabilme başlıca avantajıdır. 115°C ile yüksek bir kaynama noktasına sahiptir. Bunların yanında oldukça pahalı ve toksiktir. Fakat uygun depolama şartlarıyla hidrazinin toksikliği yönetilebilir. Doğrudan hidrazin yakıt pillerinde (DHYP), sahip olduğu bazı özelliklerinden dolayı hidrazin yakıt olarak kullanılır. Bu özellikler; elektrooksidasyon olayı sonucu CO₂ oluşmaz, yapısında karbon atomu bulundurmadığı için elektrokatalizörlerin zehirlenmesine neden olan yapılar

meydana gelmez, yaklaşık 1.56 V ile teorik elektromotor kuvveti yüksektir bundan dolayı güç yoğunluğu da yüksektir. Bir DHYP'nin anotunda ve katotunda gerçekleşen tepkimeler aşağıdaki gibidir (Akay ve Kadioğlu, 2021; Tamašauskaitė ve ark., 2021);

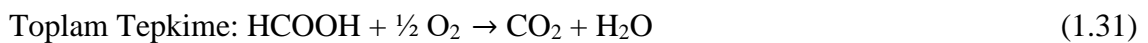
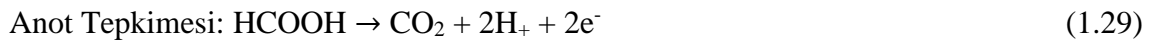


1.1.4.10. Doğrudan formik asit yakıt pili

Doğrudan formik asit yakıt pillerinde (DFAYP), formik asit yakıt olarak kullanılır. Formik asit yakıt piline ön işleme tabii tutulmadan beslenir. Diğer yakıt pillerine çalışma prensibi açısından benzerlik göstermektedir. DFAYP de formik asit oksidasyonu sonucu anotta su ve karbondioksit oluşur. Hidrojen iyonları oksijenle birleşerek katotta suyu oluşturur. Şekil 1.1'de DFAYP'nin çalışma prensibi gösterilmektedir. DFAYP'nin anot ve katot reaksiyonları da aşağıda gösterilmiştir (Pinto, 2018; Ulas ve Kivrak, 2021);



Şekil 1.1. DFAYP'nin çalışma prensibi.



Hidrojen ve metanol yakıt pillerine kıyasla doğrudan formik asit yakıt pili daha yüksek elektromotor kuvvetine sahiptir. Depolanma olarak hidrojenen daha avantajlıdır.

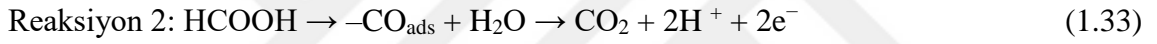
Özellikle oda sıcaklığında sıvı olması, kullanım durumunda düşük sıcaklık ya da yüksek basıncını gerekli kılmaz. Bütün bunların yanında DFAYP'nin dezavantajları da vardır. Bu dezavantajlar; formik asitin membrandan geçişi, kütle transfer limitasyonu ve katalizörün karbonlu bileşikler tarafından zehirlenmesi olarak söylenebilir (Pinto, 2018).

1.1.4.10.1. Formik asit elektrooksidasyonu

Formik asit oksidasyon mekanizmasında; ilk reaksiyonda yan ürün olarak CO meydana gelmeden dehidrojenasyon reaksiyonu yoluyla meydana gelir (Liu ve ark., 2019).



İkinci reaksiyonda ise dehidrasyon yoluyla tepkime gerçekleştiği için yan ürün olarak adsorbe edilmiş CO meydana gelir (Li ve ark., 2020).



İkinci reaksiyonda adsorbe edilerek oluşan yan ürün CO, son ürün olarak gaz haldeki CO₂'ye oksitlenir. DFAYP'de katalizör zehirlenmesini önlemek ve hücre verimini yükseltmek için istenilen reaksiyon türü dehidrojenasyondur. Burada formik asit oksidasyonunda tercih edilen anot katalizörü reaksiyonu dehidrojenasyon reaksiyonuna yönlendirmede etkilidir (Er ve ark., 2020; Teng ve ark., 2020).

Formik asidin elektrooksidasyonu ile alakalı olarak literatürde çok fazla anot katalizörü rapor edilmiştir. Rapor edilen katalizörlerin büyük çoğunluğu Pd ve Pt temelli katalizörlerdir. Pd temelli katalizörlerde birçok araştırmacı tarafından elektrooksidasyonun dehidrojenasyon yoluyla gerçekleştiği, bundan dolayı katalizör zehirlenmesinin engellenebileceği vurgulanmıştır (Ortiz-Ortega ve ark., 2014; Yao ve ark., 2015). Bu konudaki detaylı bir literatür, literatür taraması bölümünde verilecektir.

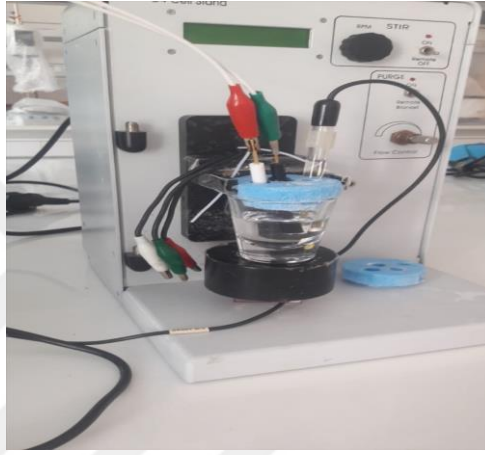
1.2. Tez Kapsamında Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler, Cihazlar ve Aletler

1.2.1. Elektrokimyasal hücreler

Elektrokimyasal hücreler; spontene gerçekleşen redoks tepkimeleri sonucu ortaya çıkan enerjiyi elektrik akımına çeviren cihazlardır. Sistemi analizi gerçekleştirecek

katalizör, karşıt, referans ve çalışma elektrotu, kullanılan yakıt ve sistemin bağlandığı potentiostat cihazı tamamlar (Allen ve Larry, 2001).

Elektrokimyasal reaksiyonlar için iki ve üç elektrotlu hücreler söz konusudur. İki elektrotlu hücrede redoks tepkimesinin potansiyelinin belirlenememe dezavantajı vardır. Aynı zamanda sistemde potansiyel kontrollü elektroliz de söz konusu değildir. Bundan dolayıdır ki üç elektrotlu hücreler genelde tercih edilir. Burada çalışma elektrodunun potansiyeli referans elektroda göre belirlenir ve deney boyunca elektrot potansiyeli bilinen bir değerde sabit kalır.



Şekil 1.2. Elektrokimyasal ölçüm düzeneği.

1.2.2. Çalışma elektrotu

Bu çalışmada sentezlenen katalizörün elektrot yüzeyinde tutturulmasının yanı sıra, iyon geçişine imkan veren katalizör ve elektrot arasında etkileşime imkan veren nafion çözeltisi kullanılmıştır. Çalışma elektrotu analitik derişiminin zamanla değişiminin potansiyeli doğrusal biçimde değişen elektrotur (Allen ve Larry, 2001).

Çalışma elektrotunun yüzeyine modifiye etmek amacıyla hazırlanacak olan katalizör çamuru; numune kabı içerisine 1 ml nafion çözeltisi ve 3 mg PdZn katalizörü eklenerek ultrasonik su banyosunda 10 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizör çamurundan 3 µl alınıp camsı karbon elektrotun yüzeyine damlatılarak 5 dakika boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakıldı.



Şekil 1.3. Çalışma elektrotu görseli.

1.2.3. Karşıt elektrot

Karşıt elektrot tekrar indirgenmesi için dış devreden gelen elektrotların elektrolit sıvısına iletilmesini sağladığı için çalışma elektrotu kadar önem arz etmektedir. Elektrokimyasal ölçümlerde karşıt elektrotla mevcut sistem içerisindeki akımın en iyi şekilde iletilmesi amaçlandığı için genellikle iletkenliği yüksek olan altın ve platin gibi metaller tercih edilir (Allen ve Larry, 2001). Bu çalışmada platin tel kullanılmıştır.



Şekil 1.4. Karşıt elektrot görseli.

1.2.4. Referans elektrot

Referans elektrotun sabit bir potansiyeli olduğu için içerisine daldırıldığı çözeltilerden etkilenmez. Bu sayede sentezlenip sisteme elektrot halinde ilave edilen çözeltilerdeki iyonların aktiviteleri tayin edilebilir. Referans elektrotların hücre içerisinde gerçekleşen reaksiyonla bir ilgisi olmadığı için; çözeltiliyle karışmamalı, çabuk

yıpranmamalı ve kararlı olmalıdır. Genellikle kullanılan referans elektrotlar Hg/HgCl₂ (Kalomel) Elektrot, Ag/AgCl (Gümüş) Elektrot (0.01 M) ve Standart (Normal) Hidrojen Elektrot (SHE=NHE)'dur. Referans elektrot AgCl ve KCl yönünden doygun bir çözelti içerisinde korunan gümüş bazlı bir elektrottur (Allen ve Larry, 2001). Bu deneyde Ag/AgCl referans elektrotu kullanılmıştır.



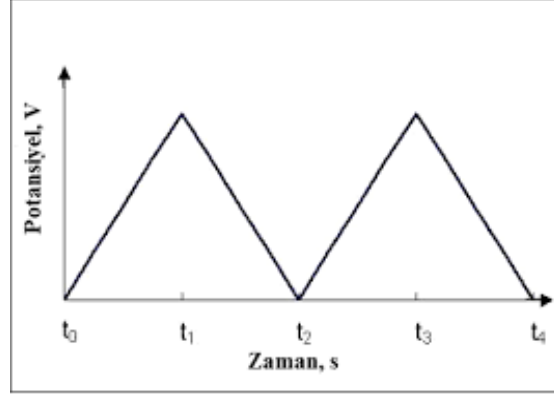
Şekil 1.5. Referans elektrot görseli.

1.3. Deneysel Yöntemler

1.3.1. Elektrotların elektrokimyasal ölçümleri

1.3.1.1. Dönüşümlü voltametre (CV) tekniği

Elektrokimyasal deney ölçümlerinde dönüşümlü voltametri kullanılan en yaygın yöntemdir. Bu teknikte potansiyel taraması ileri yönde belirli bir değere ulaştıktan sonra doğrusal olarak azalacak şekilde ters yöne ilerler. Bu teknik sayesinde katalizörün redoks tepkimelerinin yanı sıra anodik ve katodik akımları hakkında da bilgi verir. Potansiyelin zaman ile değişmesi tarama hızını ifade eder. Katalizör için potansiyel tarama hızı sabit olacağı gibi değişkende olabilir. Tarama hızı döngüsü bir kez ya da birden fazla alınabilir. Dönüşümlü voltametre tekniğiyle elde edilen eğriye dönüşümlü voltagram denir. Şekil 1.6 de dönüşümlü voltametre tekniğiyle elektroda uygulanan potansiyel ve elde edilen akım-potansiyel eğrisi görülmektedir (Kissinger ve Heineman, 1983).



Şekil 1.6. Dönüşümlü voltametre tekniğiyle elektroda uygulanan potansiyel ve elde edilen akım-potansiyel eğrisi.

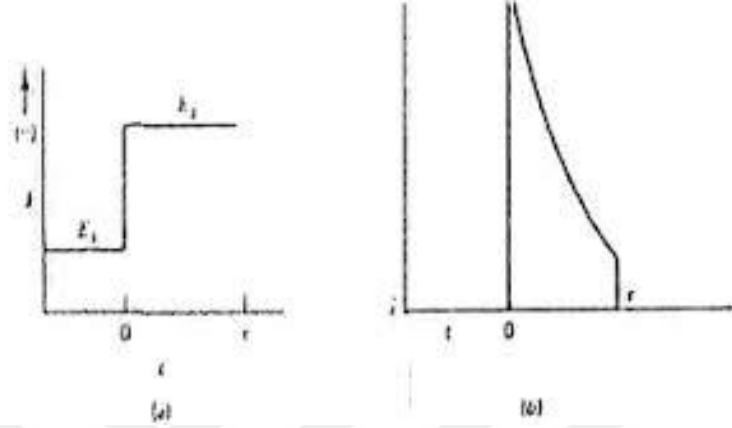
İleri yönde tarama esnasında oluşan bir ürün, ters yönde tekrar reaktife dönüşebilir. İleri yöndeki taramada indirgenme söz konusuysa ters yöndeki taramada yükseltgenme olur. Döngüsel voltametri söz konusu grafik akımın potansiyele karşı gösterdiği değişimdir. Tarama hızı 10 mV/s'den başlayarak birkaç yüz mV/s'ye kadar değişebilir. Ancak çok yüksek tarama hızlarında alınan ölçümlerde çift tabaka yüklenmesi sorunu ortaya çıkar (Nicholson, 1965; Mabbott, 1983).

Dönüşümlü voltametri yönteminde, tarama hızı-pik akımı değişiminden yararlanılarak difüzyon ve adsorpsiyon elektrot reaksiyonları ile paralel devam eden kimyasal reaksiyonlar incelenebilir. Üstelik tarama yönünün tersine devam etmesiyle söz konusu reaksiyonun mekanizması ve kinetik verileri hakkında fikir sahibi olunabilir. Dönüşümlü voltametri yönteminde elde edilen dönüşümlü voltagramın, tarama hızı ile değişmesi, elektrot ile çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen olaylar zinciri hakkında bilgi verir. Buna örnek olarak söz konusu elektrokimyasal olaya paralel gerçekleşen bir kimyasal olay, elektrokimyasal olaydan önce ya da sonra gerçekleşip gerçekleşmediğini farklı tarama hızlarından elde edilen voltagramlar incelenerek anlaşılabilir. Aynı zamanda voltagramın şekil; gerçekleşen kimyasal olayın yapısından kaynaklı komplikasyonlara, tersinir ise derecesine, elektrokimyasal deneyin hız ve denge sabitlerinden önemli ölçüde etkilenecek son şeklini verir (Heinze, 1984; Rusling ve Suib, 1994; Marken ve ark., 2010).

1.3.2. Kronoampermetre (CA) tekniği

Kronoampermetre tekniği, çalışma elektrotunun sistemde faradayik bir reaksiyona denk olmayan E1 potansiyelinden, elektronların aktarım hızının daha yüksek olduğu E2 potansiyeline ani olarak değiştirilmesiyle akım-zaman ilişkisinin

incelenmesine dayanan bir yöntemdir. Kronoampermetre tekniğinde akım-zaman ilişkisi üzerinde durulur ve sistemdeki kütle transfer olayı sadece difüzyon yoluyla gerçekleşir. Şekil 1.7 da verilen grafik kronoampermetride potansiyel–zaman (a) ve akım-zaman (b) ilişkisidir (Aoki ve ark., 1985; Westbroek, 2005).



Şekil 1.7. Kronoampermetride potansiyel–zaman (a) ve akım-zaman (b) ilişkisi.

Kronoampermetri tekniğinde E2 potansiyelinin akım hızının sabit tutulması Cottrell eşitliği ile verilir. Cottrell eşitliği;

$$I(t) = (n.F.A.D^{1/2}) / (\pi^{1/2}.t^{1/2}) = k. t^{-1/2}$$

Bu formülde;

I: akım (A)

n: transfer olan elektron sayısı,

A: elektrot yüzey alanı,

F: Faraday sabiti,

D: difüzyon katsayısı,

C: O (yükseltgen) türünün derişimi ve

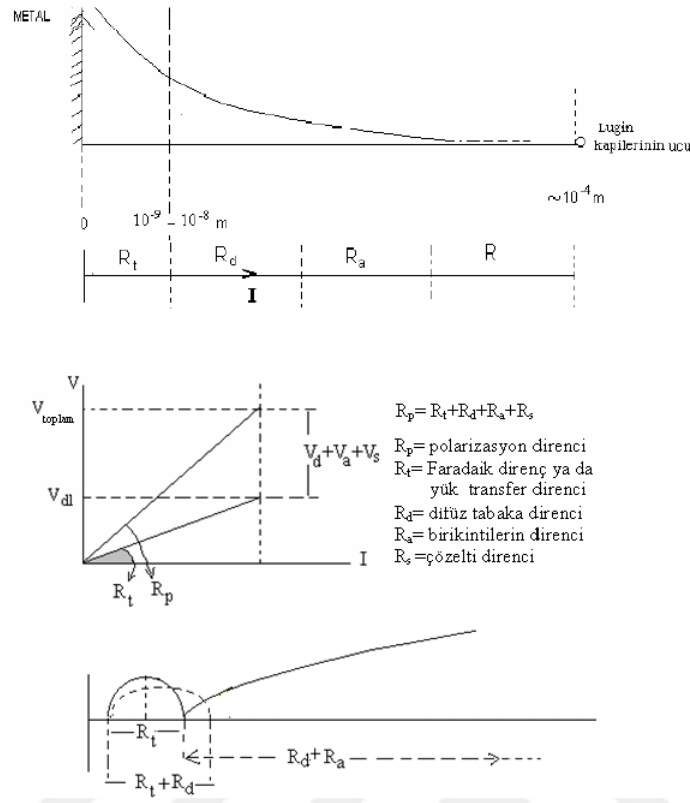
t: zaman (s)'dir.

Cottrell eşitliğinde görüldüğü gibi akım $t^{-1/2}$ ile doğru orantılı olarak değişir. Bu değerler grafiğe geçirilirse orjinden geçen bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun eğimi sayesinde difüzyon katsayısı ile çalışma elektrotunun gerçek alanı hesaplanabilir. Kronoampermetri yöntemi kullanılarak; elektron aktarımının gerçekleştiği reaksiyonun hız sabiti bulunabilir, elektrotun reaksiyon mekanizması belirlenebilir, elektron aktarım basamağına paralel ilerleyen bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir ve elektrotta

bir adsorpsiyon olayının söz konusu olup olmadığı belirlenebilir (Choudhary ve ark., 2017; Lamsal ve Beauchemin, 2020).

1.3.3. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) tekniği

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) yöntemi, frekans değişimleri uygulanarak gerçekleştirildiği için spektroskopi ismini alsa da temelde elektrokimyasal bir yöntemdir. Piller, korozyon, sensörler, yarı iletken elektrotlar, biyolojik sistemler ve modifiye edilmiş yüzeylerin karakterize edilmesinde kullanılır. Bu yöntemin en önemli avantajı sisteme gönderilen düşük genlikli AC potansiyelidir. Düşük genlikli olması sistemin denge durumunu etkilemez böylece modifiye edilmiş yüzeylerin zarar görmesi söz konusu değildir. İmpedans kavramı aynı zamanda bir devrede ki direncin özelliklerini de taşır. Direncin olduğu elektrokimyasal hücrelerde ayrıca frekanstan etklenen diğer devre elemanları bulunur. Devre elemanlarının aksine direnç frekanstan etkilenmez. İmpedans direnci kapsasa da frekansla değişimi söz konusudur. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi, elektrokimyasal sistemi genel olarak bir elektrik devresine benzetir, sistemde yer alan bütün elektrotları ve çözeltiyi kapsayan bir elektrik devresi çizerek simülasyon tekniği yardımıyla devrede yer alan tüm parçaların direnç başta olmak üzere bütün özelliklerinin bulunmasını sağlar (Napporn ve ark., 2018).



Şekil 1.8. Metal/çözelti ara yüzeyi.

Bu teknik ile metalin yüzeyine etki eden küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısında fazla değişikliğe neden olmadan metalin direnci ve yüzey yapısı ile alakalı daha doğru sonuçlar vereceği düşünülür. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi kullanılarak bulunan direnç polarizasyon direnci olup, aynı zamanda yük transfer direnci, yüzeydeki film direnci ve iyon difüzyonuna karşı ortaya çıkan dirençler hakkında bilgi edinilebilmektedir (Sacco, 2017).

Metal/çözelti ara yüzeyi Şekil 1.8’deki gibi temsil edilebilir. Bu yüzey ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalden $1e-8$ m uzaklıktadır. Metal ve çözelti arasında elektron transferi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyinde birikinti söz konusu olan sistemlerde OHP ve difüzyonun gerçekleştiği tabaka birbirinden ayıramamakta ve yarım elips oluşmaktadır. Burada bahsedilen direnç yük transfer direnci ve OHP ve Luggin kapileri arasında meydana gelen difüz tabaka direncini de kapsayan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Kısaca $R_p = (R_t + R_d)$ olmalıdır. Burada polarizasyon direncinin bir kısmını yük transfer direnci sağlamaktadır (Letardi, 2000; Itagaki ve ark., 2006; García-González ve Fernández Abedul, 2020).

1.4. Elektrokimyasal Ölçüm Sisteminin Dinamik Modellemesi

NaBH₄ indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal ölçümlerinin yapıldığı sistem üzerinden dinamik modelleme çalışmaları da yapılmıştır. Katalizörün formik asit elektrooksitleme aktivitesi CA ölçümleri ile belirlenmiştir. Burada dinamik hal deneyleri için sisteme kare dalga etki verilerek elektrokimyasal ölçümler alınmıştır. Sistem üzerine belirli zamanlarda çalışma elektrotunu daldırıp çıkararak kare dalga etki oluşturup akım yoğunluğunun değişimi takip edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümde akım yoğunluğunun zamanla değişmesiyle sisteme kaydedilen değerler MATLAB R2014b programındaki auto regressive moving average exogenous (ARMAX), auto regressive exogenous (ARX), Box-Jenkins (BJ), output error (OE) model katsayıları MATLAB ‘Sistem Tanımlama’ araç kutusu sayesinde belirlenmiştir (Söderström ve Stoica, 1982; Harvey ve Todd, 1983; Spliid, 1983; Louzazni ve ark., 2020). MATLAB programı yardımıyla belirlenen ARMAX, ARX, BJ ve OE model katsayıları ile hazır hale getirilen simülasyon sonuçlarıyla kıyaslanmıştır. Modellerin performansı elde edilen sonuçlara göre aşağıdaki denklem yardımıyla bulunmuştur.

$$\text{Uygunluk Değeri (\%)} = \frac{1 - \text{norm}(Q_s - Q_e)}{\text{norm}(Q_e - \bar{Q}_e)} * 100$$

$$V = \det\left(\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N \varepsilon(t, QN)(\varepsilon(t, QN))^t\right)$$

$$\text{Son Tahmin Hata Değeri} = V \left(\frac{1 + \frac{d}{N}}{1 - \frac{d}{N}} \right)$$

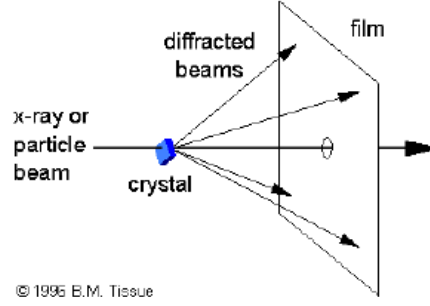
$$\text{Ortalama Hata Karesi} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (|y_{\text{tahmin edilen}} - y_{\text{deneysel ölçülen}}|)^2$$

1.5. Tez Kapsamında Kullanılan Fiziksel Karakterizasyon Yöntemleri

1.5.1. X-ışını kırınımı difraktometresi (XRD) tekniği

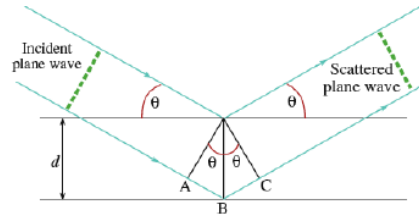
Bragg denkleminde tek kristal yöntemi (Laue yöntemi) en önemli uygulamalardan biridir. Laue yönteminde izole edilmiş polikristal topluluğundan küçük olmayan bir kristal tanesi numune olarak kullanılabilir. Bir polikristalin kristal kütlelerinin büyüklüğüyle alakalı tek sorun; elde edilen desenin sadece tek bir kristale ait olması istenen durumsa küçük olmamasıdır. Laue yöntemi denilen bu teknikte tek kristal üzerine X-ışınları demeti düşürülür. X-ışınlarında kırınıma uğrayan bölüm bragg eşitliğini

sağlayarak, düzenek üzerinde Laue noktaları dedektör olarak kullanılan fotoğraf filmi üzerinde oluşturulur. Şekil 1.9 de Laue yöntemi gösterilmiştir (Hammond ve Hammond, 2001; Stanjek ve Häusler, 2004; Holder ve Schaak, 2019).



Şekil 1.9. de Laue yöntemi (Smallman ve Ngan, 2014).

Görselde görülen kesintisiz bir kaynaktan çıkan sürekli spektrumun kristalde kırılmasına yer verilmiştir. θ açısı sabit ve kristalin tüm düzlemlerinde aynıdır. Burada her bir düzlem, Bragg eşitliğini mümkün kılan bir dalga boyu seçer. Bu yöntemde önemli bir diğer uygulama ise toz difraksiyon tekniğidir (Debye-Scherrer yöntemi) (Muniz ve ark., 2016). Toz difraksiyon tekniğinde incelenecek olan kristal, 200 mesh altı tanecik büyüklüğüne sahip olacak biçimde monokromatik X-ışınları demeti içine yerleştirilir. Toz tanecikleri ortama gelen X-ışınları demetine yönelmiş ufak bir kristaldir. Ayrıca toz numune; üzerine yönlendirilen X-ışını demeti ile temas ettiğinde Bragg eşitliğini mümkün kılan tanecik sayısı olabildiğince fazlaşmış olur. Difraksiyon tekniğinde kullanılan cihaz Debye-Scherrer kamerası olarak isimlendirilir (Waseda ve ark., 2011; Epp, 2016).



Şekil 1.10. Bragg eşitliği (Bashir ve Liu, 2015).

Burada;

n : kırınım mertebesi,

λ : dalga boyu,

d ; düzlemler arası mesafe,

θ : Bragg açısını temsil etmektedir.

2.d. $\sin\theta=n\lambda$

İlk düzlem üzerinde yansıyan dalgalar dikkate alındığında, dağılan dalgaların aynı fazda olduğu doğrultu yansıma kuralıyla ($\beta = \beta'$) verilir.

Bir sonraki adımda d uzaklığındaki ardışık iki düzlemden bulunan atomlardan saçılan dalgalar dikkate alındığında söz konusu iki dalga arasındaki mesafe farkı $2d\sin\beta$ olur. İki düzlem arasındaki kırılan dalga fazlarının aynı olabilmesi için mesafe farkı λ dalga boyunun tam katları olmalıdır.

$2d \sin\beta = n\lambda$ formülasyonu Bragg yasasını vermektedir. Burada $n=1,2,3,4 \dots$ tam sayısı kırınım maksimumun derecesini ifade eder. Deneylerin büyük çoğunluğunda $n > 1$ olan maksimumlar $n=1$ maksimumundan çok zayıftır. Buda $n = 1$ 'i önemli kılmaktadır. Bragg yansıması $n\lambda \leq 2d$ koşuluyla meydana gelir. Ancak bu koşul görünür ışık dalga boyu ile sağlanamadığından X-ışınları kullanılmaktadır (Moroz, 2011; Iwashita, 2016).

1.5.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

Maddenin yüzeyi hakkında elektron uyarılmasıyla bilgi alma prensibine göre hareket eden tekniklerin tümüne denir. XPS tekniği diğer elektron spektroskopisi içeren teknikler gibi Einstein'ın fotoelektrik olayını temel alır. Bu olayı kısaca anlatmak gerekirse belli enerjiyle uyarılan ve kinetik enerjisi bilinen elektronun, bağlanma enerjisinin de bulunabileceği prensibine dayanmaktadır (Konno, 2016; Shard, 2020).

Karakteristik bağlanma enerjileri, iç kabuk elektronları ile orbitallerde bulunmaktadır. Bağlanma enerjisi; atom türüne, komşu atomların özelliklerine ve orbital türüne göre farklılık gösterir. Burada XPS'in kimyasal analizi yardımıyla yüzeyden koparılan elektronların bağlanma enerjilerinin hesaplanmasına dayanmaktadır.

XPS analizinde fotonun enerjisinde bir kısım elektronu koparmak için kullanılırken bir kısmı ise kopan elektrona kinetik enerji kazandırır. Kazanılan bu enerji sistemdeki elektron enerji analizörü sayesinde ölçülür.

Her bir elementin bağlanma enerjisi kendine özgü olduğu için yüzeyde yer alan atomların nitel tayini için kullanılır. Ayrıca bağlanma enerjisi atomun yer aldığı yere göre değişeceğinden belirli bir kayma söz konusu olur. Bu kaymalar her bir element için tablolardan bulunup kimyasal kayma değerleri nitel analizinde kullanılabilir (Konno, 2016).

XPS yönteminde ışın kaynağı olarak Mg ve Al hedefli X-ışını tüpleri kullanılır. Burada elementlerin yaydığı $K\alpha$ hatları keskin olduğu için sistem içerisinde monokromatör kullanılmaz. Ayrıca Al veya Be pencere yardımıyla tüpten yayılan $K\beta$ hatları ile zemin ışıması yüksek ölçüde engellenir. Bu yöntemde kinetik enerji ölçümü baz alındığından numune ile dedektör arasında ikinci bir ayırma gücü yüksek analizör koyulur. XPS tekniğinde elektron çoğaltıcılar dedektör olarak kullanılır. Çoğaltıcılar burada yüzeye çarpan elektronların daha fazla yüzeylerden elektron fırlatmasını sağlar. Bu elektronlar başka yüzeye yönlendirilip birden fazla yüzeyde tekrarlanmasıyla hassaslık kazanır. İncelenmesi istenen örnek hem enerji analizörüne hem de ışın kaynağına çok yakın bir şekilde konumlandırılır. Böylelikle örnekle etkileşen elektron sayısının artmasının yanında kopan elektronların ciddi bir kısmının enerji analizörüne iletilmesini sağlar (Brundle, 1992).

1.5.3. Geçirimli elektron mikroskobu (TEM)

Geçirimli elektron mikroskobu, hem kırınım teknikleri hem de görüntüleme tekniklerini beraber kullanarak nanopartiküllerin kristal yapılarının ve morfolojik incelemesini sağlayan bir karakterizasyon yöntemidir (Grimley ve LeBeau, 2019).

TEM'in çalışma prensibinde cihazın tepe noktasında yer alan bir elektron tabancası yüksek enerjili elektron yayarak il basamakta toplayıcı mercekte geçmesini sağlar. Bu mercekte elektron demetinin odaklanmasında görev yapar. Daha sonra toplayıcı aralığından geçen elektron demetinin minimum sapması sağlanır. Odaklanmış bir halde olan elektron demeti örneğe çarpar, burada bir kısım elektron örnekten geçer. Daha sonra iz düşüm merceğinden geçip gözleme ekranına çarpar. Burada kısmi olarak karanlık ve aydınlık bölgeler meydana gelir. Karanlık bölgeler elektron akışının az, aydınlık bölgeler ise fazla olduğunu gösterir (Woods ve Stirling, 2019).

Örnek üzerine odaklanmış bir halde olan ışın demeti sayesinde elektronun ciddi bir kısmı örnekten geçmektedir. Bu elektronlar düzenlerine göre olur. Esnek saçılan elektronlar, saçılmamış elektronlar ve inelastik saçılan elektronlar olmak üzere ayrılır. Esnek saçılan elektron örnek atomla etkileşmesine rağmen enerji kaybı meydana gelmez. Bragg kırınımında uyarılan atomlarda kırınımlar söz konusudur. Böylelikle örneğin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olunur. Saçılmayan elektronlar ise örnekle etkileşime girmezler. Bu elektronlar örnek inceyse fazla kalırsa az miktarda olur. Böylelikle az

geçen yerler karanlık fazla geçen yerler aydınlık olur. İnelastik saçılmada elektronlar, örnek atomla etkileşime girdiğinde enerji kaybı oluşur. Bu kayıp etkileşime girdiği her element için farklıdır. Bu da analizi gerçekleştirilen örneğin belirli alanı hakkında bilgi verir (Bonnamy ve Oberlin, 2016; Tang ve Yang, 2017; Walther, 2017).

1.5.4. Sistemlerin dinamik modellenmesi

Kimyasal prosesleri modellemek için fizik yasaları ve kütle-enerji denklikleri bazı koşullarda yetersiz kalır. Bu gibi durumlarda sistem tanımlama yöntemi kullanılır. Sistemi tanıma adına, dinamik bir etki (kare dalga, basamak, PRBS, sinüsoidal vb) verilmesi ve belirli zaman aralıklarıyla alınan çıkış değişkeni çıktılarında yararlanarak sistemin davranışını modelleme ile değişkenlerini belirlemeye çalışmaktır.

Sistem modelleri

Sistem çıktısı $y(t)$ ve sistem girdisi $u(t)$ kesikli bir zaman aralığında alınır ve burada zaman simgesi (t) olarak tam sayı değerini ifade eder. Sessiz olma sistem cevabı $x(t)$ ve $u(t)$ doğrusal bir fark ile formülasyonu aşağıdaki fonksiyon gibi gösterilebilir.

$$y(t) + a_1x(t-1) + \dots + a_nx(t-n_a) = b_0u(t) + b_1u(t-1) + \dots + b_nu(t-n_b) \quad (1.34)$$

$x(t)$ burada gürültü içermeyen çıkış değerleridir. Geriye kaydırma operatörü q^{-1} tanımlanırsa,

$$q^{-1}y(t)=x(t^{-1}) \quad (1.35)$$

Eşitlik 1.34'te verilen fark modeli formülasyonu kesikli zaman iletim fonksiyonu ile ifade edilirse;

$$y(t)= B/A u(t) \quad (1.36)$$

Burada A ve B q^{-1} ifadelerinin polinomları şeklinde verilmektedir.

$$A(q^{-1}) = 1 + aq^{-1} + \dots + a^nq^{-nb} \quad (1.37)$$

$$B(q^{-1}) = b + bq^{-1} + \dots + b^nq^{-nb} \quad (1.38)$$

Sistemin kökleri olan A ve B polinomları ayrıca sistemin sıfırlarıdır. A polinomunun köklerinden biri bile, birim çemberin dışına çıkarsa sistemin kararlı olmadığı sonucuna varılır. Aynı şekilde B polinomunun köklerinden herhangi biri, birim çemberin dışına çıkarsa minimum olmayan faz sistemi olarak adlandırılır.

Sinyal modelleri

I. Tanımlı (deterministik) sinyaller:

Matematiksel bağıntı ile ifade edilen, tekrarlanabilen ve tekrarlandığında her defasında aynı sonucu veren sinyallerdir. Tanımlı sinyaller farklı şekillerde oluşabilir.

- a) Sabit offset: Sinyallerin en basitidir. Offset olan bir sistem 1.39’de verilen eşitlik gibi tanımlanabilir.

$$s(t) = d \quad (1.39)$$

d offset sabiti olarak verilmiştir. Kontrol sistemlerinde offset integral işlemi yok edilebilir geri beslemeli bir sistem ise

- b) Zamanla değişen offset: Kısaca sabit offsetin genelleştirilmiş halidir. Burada offseti zamana bağlı polinom şeklinde ifade edilmesi mümkündür. Bu durumda $s(t)$;

$$s(t) = R(t) = r_0 + r_1t + \dots + r_d t^d \quad (1.40)$$

$R(t)$, A değerine bölünerek, istenilen sonuç elde edilir. Böylece

$$s(t) = R(t)/A \quad (1.41)$$

formülasyonu elde edilir.

- c) Ölçülebilir Sinyal: herhangi bir ölçülebilir kaynaktan alınan sinyal $v(t)$, kesikli zaman aktarım fonksiyonu olara aşağıdaki gibi ifade edilebilir,

$$s(t) = D/Av(t) \quad (1.42)$$

Burada A ve D ifadeleri polinomları şeklinde verilmektedir,

$$D = d_0 + d_1q^{-1} + \dots + d_{nd}q^{-nd} \quad (1.43)$$

$$A = 1 + a^1q^{-1} + \dots + a_{na}q^{-an}$$

II. Random (gelişigüzel) sinyaller:

Durgun gelişigüzel sinyal kaynağını ifade etmek için kararlı transfer fonksiyonu modelin kullanılmasıdır.

$$s(t) = C/Ae(t) \quad (1.45)$$

$$C = 1 + c_1q^{-1} + c_2q^{-2} + \dots + c_{nc}q^{-nc} \quad (1.46)$$

ARMA (Auto Regressive Moving Average) olarak adlandırılan bu model 1.45 denkleminde rastgele zamanla değişen ofset düzensizliklerini göstermek için yetersizdir. Rastgele gürültü modeli, $s(t)$ 'ye artış verilerek bu sorun giderilmeye çalışılır.

$$s(t) = s(t-1) + C/Ae(t) \quad (1.47)$$

$$s(t) = C/A\Delta e(t) \quad (1.48)$$

$\Delta = 1 - q^{-1}$ burada fark işlemcisidir. Δ ifadesi burada gürültü modeli içerisine konulmuş integral ifadesini temsil eder. ARIMA (Auto Regressive Integrated Moving Average) burada elde edilir.

C'yi 1 olarak aldığımızda kolay çözümlerde $e(t)$ 'ye beyaz gürültü 1 den farklı değer olarak aldığımızda $e(t)$ 'ye renkli gürültü denir.

III. Toplam sinyal modeli: Rastgele, ölçülebilir ve tanımlı düzensizlikler toplanarak daha kapsamlı sinyal eldesi mümkündür.

Eşitlik 1.41, 1.42 ve 1.48'nin birleştirilmesiyle aşağıda eşitlik 1.49 ile toplam sinyal elde edilebilir.

$$s(t) = (R(t) + D.v(t) + C.e(t))/A \quad (1.49)$$

Sistem ve Sinyal Modellerinin Birleştirilmesi

Birçok kontrol işlemi için Eşitlik c^0 uygun bir denklemdir. Sinyal modeli ve sistem modelinin birleştirilmesi sonucu proses çıktısı elde edilir.

$$y(t) = x(t)+s(t) \quad (1.50)$$

$$y(t) = (B.u(t-1)+R(t)+D.v(t)+C.e(t))/A \quad (1.51)$$

Verilen bu terimler genelde aynı modelde çok nadir bulunurlar. Yukarıda verilen tüm ifadeler kısaca açıklanacak olursa;

- i. Sabit offset kontrol sistemleri çok sık görülmekte olup prosesin doğasından veya ölçüm cihazlarından oluşabilir.
- ii. sistem çıktısını etkileyen $v(t)$ faktörü kontrol altına alınamasa da ileri beslemeli kontrol sistemiyle bertaraf edilebilir.
- iii. sistemin ölçülebilen çıktısını etkileyen tüm rastgele olan düzensizlikler $e(t)$ ile ifade edilir.
- iii. madde dikkate alınarak aşağıdaki denklik elde edilmektedir.

$$Y(t) = (B.u(t-1)+C.e(t))/A \quad (1.52)$$

ARMA tipi modele bir kontrol girdisi katılarak bu model oluşturulmaktadır. Bu modele ARMAX (Auto Regressive Moving Average with eXogenous) modeli denir.

$$A(q^{-1})y(t) = B(q^{-1})u(t)+C(q^{-1})e(t) \quad (1.53)$$

$$y(t)+a_1y(t-1)+\dots+a_ny(t-na)=b_0u(t-1)+\dots+b_nu(t-nb)+e^1(t)+c_1e(t-1)+\dots+c_nce(t-nc) \quad (1.54)$$

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Tezin bu bölümünde doğrudan formik asit yakıt pilleri için anot katalizör olarak kullanılan çeşitli Pd bazlı katalizörler ve performansları verilmiştir. Özellikle Pd'nin ikinci metaller ile alaşımlarının yer aldığı çalışmalara dikkat çekilmiştir. Çünkü bimetalik katalizörler için sinerjik etkinin varlığı hissettirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca destek malzemelerinin önemi de bu bölümde vurgulanmıştır.

Zhu ve ark. DFAYP için Pd bazlı anot katalizörlerin davranışlarını, kuru hava ve sıfır geri basınç ile farklı konsantrasyon ve yüksek voltaj şartlarında rapor etmişlerdir ve 250 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaşıldığını rapor etmişlerdir. Araştırmacılar, Pd katalizörlü membran düzeneğinin (MEA) stabiliteside değerlendirilmiştir. Belirli zaman aralığında performansta düşüş olduğu bildirilmiştir. DFAFC'lerde meydana gelen güç kaybı için yakıt pilinin anoduna uygulanan pozitif potansiyelle telafi edileceği belirtilmiştir (Zhu ve ark., 2005).

Morales-Acosta ve ark. tarafından yürütülen bu çalışmada Pd ve Pd-Co katalizörlerini düşük konsantrasyonlu H₂SO₄ sulu çözeltisinde formik asit elektrokoksasyonu açısından incelemişlerdir. Araştırmacılar katalizörleri çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) üstünde emdirme sentez yöntemi kullanarak hazırlanmıştır. Nanotüplerin spreylendirme tekniği ile sentezlendiği, ayrıca Pd ve Pd-Co katalizörlerinin 4 nm civarındaki partikül boyutu ve yüksek homojen dağılımı gösterdiği bildirilmiştir. Elektrokatalitik, morfoloji ve kompozisyon özellikleri taramalı elektron mikroskobu-enerji dağıtıcı XRD, TEM, CV ve XPS ile incelenmiştir. Amperometrik çalışmalar sonucunda PdCo/MWCNTs katalizörü akım yoğunluğu Pd/MWCNTs katalizörünün akım yoğunluğunun 3 katı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca FAE PdCo/MWCNTs elektrokatalizörünün pik başlangıç potansiyeli Pd/MWCNT'lere göre 50 mV oranında negatif bir kayma olduğu rapor edilmiştir ve bu verinin artan elektrokimyasal aktiviteye işaret ettiği vurgulanmıştır (Morales-Acosta ve ark., 2010).

Zhang ve ark., Pd – Au katalizörlerini farklı atomik molar oranlarda karbon destekli sentezleyip, tetrahidrofur (THF) içeren ve içermeyen çözeltilerde incelemişlerdir. Araştırmacılar HRTEM ve XRD ölçümlerinin sonuçlarına dayanarak, Pd-Au/C katalizörünün alaşım derecesinin H₂O-tetrahidrofur varlığında hazırlanan Pd-Au/C katalizöründen oldukça düşük olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Pd-Au/C

katalizörünün hazırlanması aşamasında THF'nin varlığını gösteren karışım çözeltisinde Pd-Au nanopartiküllerinin alaşımlama oranını arttırılabileceği rapor edilmiştir. Bunun yanı sıra FAE elektrokimyasal ölçümlerde, Pd – Au/C katalizörünün elektrokatalitik aktivite sonuçlarının Pd – Au nanopartiküllerinin alaşımlama derecesine yüksek oranda bağlı olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar düşük alaşımlı PdAu/C katalizörünün yüksek alaşımlı PdAu / C katalizörüne oranla FAE daha düşük bir stabilite ve elektrokatalitik aktivite gösterdiğini, bu durumu FAE sırasında dehidrasyon yolunun olası baskılanmasına ve CO toleransının arttırılmasına atfetmişlerdir (Zhang ve ark., 2011).

Li ve ark. Vulcan XC-72R karbon destek maddesi üzerine koruyucu ajan olmaksızın yüksek oranda dağılmış olan Pd nanopartikülleri hazırlamışlardır. Yüzey aktif madde içermeyen Pd/C yüksek metal yüklü katalizör için; Pd(OH)₂'nin çökmesini ve Pd nanopartiküllerinin aglomerasyonunun önlenmesini kontrol altında tutmak için ortama NH₃ türleri verilmiştir ve polyol işleminin modifiye edildiği rapor edilmiştir. Hazırlanan partiküllerin ortalama partikül boyutu TEM ve XRD teknikleri kullanılarak 3.0 nm olarak bildirilmiştir ve bu partiküllerin homojen bir şekilde dağıldığı rapor edilmiştir. Pd/C katalizörünün aktivitesi, CV kullanılarak belirlenmiştir ve partikül boyutunun azaltılması ve Pd nanopartiküllerinin karbon yüzeyindeki iyi dispersiyonu ile katalitik aktivitenin yüksek oranda arttığı belirtilmiştir (Li ve ark., 2007).

Dai ve ark. DFAYP yüzey zehirlenmesine karşı dayanıklı ve yüksek aktiviteli katalizörler geliştirmenin zorluklarını bildirmişlerdir. Araştırmacılar çalışmalarında galvanik bir değiştirme işlemiyle Cu-Pd nanopartikülleri oluşturduklarını belirtmişlerdir. Çalışmada yüzeyde Cu'nun elektrokimyasal seçici çözünmesi ile Pd miktarı fazla olan Cu-Pd nanopartiküllerinin meydana geldiği rapor edilmiştir. Meydana gelen bu nanopartiküller, saf halde bulunan Pd nanopartiküllerine göre yüzey zehirlenmesine karşı daha dirençli ve FAE aktivitelerinde çok yüksek olduğu vurgulanmıştır (Dai ve Zou, 2011).

Kang ve ark. FAO reaksiyonu için karbon siyahı üzerine Pd-Fe katalizörünü hazırlayıp incelemişlerdir. Bu çalışmada Pd-Fe sentezlenen katalizörü Pd ve Fe metalleri arasında ki alaşım derecesinin yüksek olmasından kaynaklı, Pd yapısal modifikasyonların ve d-bant merkezinin küçülmesini sağlayan, saf Pd katalizörlerinden büyük ölçüde daha yüksek dayanıklılık ve katalitik aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir. Pd-Fe katalizörünün CO oksidasyon yöntemleri, CV, CA, XRD ve XPS kullanılarak katalizörün

katalitik özellikleri analiz edilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi hesaplaması geliştirilen katalizörlerin FAO reaksiyon aktivitesini teyit ettiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar bu çalışmanın DFAFC'de sıralı bir metaller arası Pd-Fe katalizörü ile alakalı ilk çalışma olduğunu belirtmişlerdir (Kang ve ark., 2020).

Larsen ve ark. DFAYP'de, Pd bazlı katalizörlerin performansı iyileştirdiğini ayrıca maliyetinin Pt bazlı katalizörlerden düşük olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmada hem karbon destekli hem de destek maddesi kullanılmayan Pd tabanlı katalizörleri inceleyip elde ettikleri elektrokimyasal sonuçları, çalışan bir yakıt hücresiyle karşılaştırdıklarını belirtmişlerdir. Araştırmacılar hazırladıkları PdAu/C katalizörü ile 30°C'de 750 mA potansiyelde, 260 mW/cm² güç yoğunluğuna ulaştığını rapor etmişlerdir. Ayrıca karbon destek maddesi ve altın gibi metallerin de katalizörlere eklenmesiyle, Pd bazlı katalizörlerin performanslarının iyileştiği vurgulanmıştır (Larsen ve ark., 2006).

Zhang ve ark. NaBH₄ indirgeme reaksiyonuyla üç boyutlu (3D) ağ yapısı benzeri Pd – Co alaşımları sentezlemişlerdir, 25°C' de Pd-Co alaşımının 3D boyutlu yapısının üretim ve oluşum mekanizmalarını araştırmışlardır. Bu çalışmada Pd–Co katalizörlerinin yapısı, morfolojisi, bileşimi ve boyutu TEM, SEM, enerji dağıtıcı spektroskopi (EDS), seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED), XPS ve XRD ile karakterize edilmiştir. Araştırmacılar bu çalışmalarında PdCo katalizörünün FAO reaksiyonu için CO sıyırma voltametri, CA ve CV teknikleriyle; tek bileşenli Pd nanopartiküllü katalizörlere göre daha iyi elektrokimyasal stabiliteye, daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye ve CO zehirlenmesine karşı büyük bir direnç göstermesini, 3D yapısı ve alaşım özelliği ile sağlandığı rapor edilmiştir (Zhang ve ark., 2013).

Mazumder ve ark. katalitik FAE için monodispers Co-Pd nanopartikülleri hazırlamışlardır. Nanopartiküllerin bileşimleri (Co₁₀Pd₉₀ ila Co₆₀Pd₄₀) ve boyutları (5-12 nm) metal tuzu konsantrasyonu, ısıtma hızı ya da metal molar oranları ile kontrol edildiği belirtilmiştir. HCOOH oksidasyonu için 8 nm CoPd nanopartiküllerin basit bir etanol yıkamasıyla aktivite edildiği açıklanmıştır. Katalizörlerin 2 M HCOOH ve 0.1 M HClO₄ çözeltisindeki katalitik aktivite sıralamaları Co₅₀Pd₅₀> Co₆₀Pd₄₀> Co₁₀Pd₉₀> Pd olarak rapor edilmiştir. Katalitik aktivitesi en yüksek olan Co₅₀Pd₅₀ NP'ler, 0.4 V potansiyeldeki maksimum akım yoğunluğunun 774 A/g Pd değerine ulaştığı açıklanmıştır. Araştırmacılar karşılaştırma yapmak için ticari Pd katalizörünün 0,75 V potansiyelde 254

A/g Pd'lik maksimum akım yoğunluğu gösterdiği rapor edilmiştir (Mazumder ve ark., 2012).

Yang ve ark. Pd partiküllerini orta diazonyum tuzları üretmek için sodyum nitrit kullanılarak %96 sülfürik asit ve 4-aminobenzen-sülfonik asit karışımı içinde işlevselleştirilmiş MWCNT'lere yüklemişlerdir. Pd/f-MWCNTs katalizörlerinin kristallliği ve partikül boyutu HRTEM, XRD ve EDS ölçümleriyle karakterize edildiği rapor edilmiştir. Pd/f-MWCNTs katalizörlerinin elektrokatalitik özellikleri formik asit oksidasyonu için 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde LSV ve CV yardımıyla incelendiği belirtilmiştir. Araştırmacılar çalışmanın sonucunda parçacık boyutunun küçük olması (3,8 nm) ve MWCNT'lerin yüzeyine Pd metalinin yüklenmesiyle, f-MWCNT destekli katalizörlerin sudaki çözünürlüğü ve dispersiyondan dolayı katalitik aktivitelerinin yüksek ölçüde arttığı rapor edilmiştir. MWCNT destekli katalizörler sulu çözelti içerisinde benzen-sülfonik grup ile işlevselleştirilip, hidrojen katyonuyla etkileştirildiğinde formik asit reaktif ara ürünlerin oksidasyonunun artışına katkıda bulunduğu rapor edilmiştir. Sonuç olarak araştırmacılar Pd yüklü f-MWCNT (Pd / f-MWCNT) kompozitlerinin FAO'da kullanılmasının elektrokatalitik aktiviteyi yüksek ölçüde arttırdığını rapor etmişlerdir (Yang ve ark., 2008).

Whang ve ark. kompleks yapıcı ajan olarak sodyum sitrat kullanılarak organik kolloid yöntemiyle formik asit anot oksidasyonu için araştırılmak üzere Pd₄Co₂Ir/C ve Pd₂Co/C katalizörlerini hazırlamışlardır. Pd₄Co₂Ir/C ve Pd₂Co/C katalizörlerinin performansı ticari Pt/C ve Pd/C katalizörlerinden daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Pd₄Co₂Ir/C ve Pd₂Co/C katalizörlerinin formik asitteki anodik pik potansiyellerinde sırasıyla 50 mV ve 140 mV negatif kayma rapor edilmiştir. Pd₄Co₂Ir/C katalizörü için 0,05 V potansiyelde 13,7 mA/cm² akım yoğunluğuna ulaşıldığı belirtilmiştir. Bu değer ticari Pt ve Pd / C katalizöründen çok daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Alaşım halindeki katalizörler, 3-5 nm çapında nano-yapılandırılarak, geçirimli elektron mikroskopu (TEM) ve X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleriyle karbon üzerine homojen dağıtıldığı bildirilmiştir. Formik asit yakıt hücresinde Pd₄Co₂Ir/C katalizörünün iyi kararlılık ve yüksek aktivite göstererek iyi bir potansiyel anot katalizör adayı olduğu vurgulanmıştır (Wang ve ark., 2008).

Liu ve ark. vulcan XC-72 karbon destekli Pd ve Pt nanopartiküllerini mikrodalga destekli bir poliyol yöntemi ile sentezlemişlerdir. Pt/C ve Pd/C katalizörlerinin XRD ve

TEM kullanılarak karakterize edildiği belirtilmiştir. Pt ve Pd nanopartiküllerinin karbon üzerinde homojen dağılım göstermesinin yanı sıra 5 nm partikül boyutuna sahip olduğu rapor edilmiştir. Katalizörler sırasıyla Pt ve Pd'nin (1 1 0), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemleri üzerine endekslenmiş kırınım pikleri sergilediği belirtilmiştir. CV ve CA yöntemleri kullanılarak FAE' nun incelendiği belirtilmiştir. Araştırmacılar sonuç olarak FAE' nda Pd/C katalizörünün Pt/C katalizöründen oldukça yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Pd/C katalizörünün oda sıcaklığında 120 mW/cm² güç yoğunluğuna sahip olduğu rapor edilmiştir (Liu ve ark., 2006).

Yu ve Pickup yürüttükleri çalışmada DFAYP için Pd anot katalizörünü kullandıklarını rapor etmiştir. FAE işlemindeki Pd/C katalizörü deaktivasyon mekanizmasının, elektrokimyasal sıyırma voltametri kullanılarak incelendiği belirtilmiştir. Anot zehirlenmesinin sıyırma özellikleri, adsorbe edilmiş CO zehirlenmesiyle benzer etki gösterdiği belirtilmiştir. Bundan dolayı DFAFC'lerde kademeli adsorbe edilmiş CO birikiminin, Pd'nin deaktivasyonuna yol açtığı rapor edilmiştir (Yu ve Pickup, 2009).

Zhou ve ark. FAE için 9 ila 40 nm partikül boyutuna sahip Pd katalizörleri sentezlemişlerdir ve bunların fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini CV, XPS ve CA kullanarak incelemişlerdir. 9 ve 11 nm partikül boyutuna sahip katalizörlerin en aktif katalizörler olduğu CV ve CA ölçümleri ile belirlenmiştir. Pd katalizörlerinin farklı partikül boyutlarının elektronik yapısı ile direkt ilişkili olduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar çalışmalarının özgünlüğünü desteksiz katalizörler ile ilgili yapılan bir çalışma olmadığını öne sürerek savunmuşlardır. Heterojen katalizin mekanik değerlendirmelere ve yoğunluk fonksiyonel teorisine dayanarak, meydana gelen kaymaların Pd temelli katalizör yüzeyinde COOH ara adsorpsiyonunda oluşan bağların zayıflamasıyla ilişkili olduğu vurgulanmaktadır. Burada yapılan formik asit oksidasyon ölçümlerde, Pd'nin farklı katalitik aktivitesi sergileme nedeninin partikül boyutu olduğu vurgulanmıştır. Çalışma sonucunda d-bandı kaymalarında merkezin önemi vurgulanıp merkezi katalitik reaktiviteyle ilişkilendiren teorisinin önemi vurgulanmıştır (Zhou ve ark., 2006).

Çağlar ve ark. formik asit elektrooksidasyonu için karbon nanotüp (CNT) destekli Pd₅₀V₅₀, Pd₅₀Co₅₀, Pd₅₀Zn₅₀ ve Pd₅₀Mn₅₀ katalizörlerini NaBH₄ indirgeme yöntemiyle sentezlemiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonunda TEM, XPS, XRD ve

Endüktif Olarak Birleştirilmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) kullanıldığı belirtilmiştir. XRD sonuçları değerlendirildiğinde ikinci metal yüklenmesiyle elde edilen kırınım piklerinde kaymalar rapor edilmiştir. TEM verilerinden, Pd ve Co'nun homojen bir dağılım gösterdiği belirtilmiştir. ICP sonuçlarından Pd₅₀Co₅₀/CNT katalizörünün Pd₄₃Co₅₇/CNT olarak sentezlendiği rapor edilmiştir. Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀Co₅₀/CNT katalizörlerinin XPS verilerine dayanarak katalizör sentezinde kullanılan metal atomlarının temel hallerinde olduğu belirlenmiştir. Katalizörlerin FAEO stabilite ve aktivitesi CA ve CV yardımıyla incelendiği belirtilmiştir. Pd₅₀Co₅₀/CNT katalizörünün spesifik aktivite ve kütle aktivitesinin sırayla 6.89 mA/cm² ve 649,69 mA/mg Pd olduğu belirtilmiştir. DFAYP performansı 18°C, 30°C ve 60°C sıcaklıklarında 0.5 V potansiyelde 5.71, 6.87 ve 2.43 mA/cm² olarak rapor edilmiştir (Çağlar ve ark., 2019).

Chang ve ark. FAO'nda Pd'un stabilite ve aktivitesini önemli ölçüde arttırmak için nikel fosfiti (Ni₂P) eş katalizör olarak kullandıkları rapor edilmiştir. XPS karakterize yöntemi kullanılarak Pd ve Ni₂P arasında kuvvetli bir elektronik etkileşim olduğu belirtilmiştir. DFAFC Pd – Ni₂P anot katalizörünü, ticari bir Pd anot katalizöründen 3,5 kat daha fazla olan 550 mW/cm²'lik yüksek bir güç yoğunluğu gösterdiği rapor edilmiştir (Chang ve ark., 2014).

Morgan ve ark. Pd ile modifiye edilmiş karbon nanotüp katalizörü kullanılarak FAE için performansını incelemişlerdir. Pd ile modifiye edilmiş karbon nanotüp katalizörü, 0.3 V'de 0.18 mA/cm² akım gösterdiği kaydedilirken, ticari Pd siyahı katalizörünün 0.082 mA/cm² akım gösterdiği rapor edilmiştir. Buna ek olarak aynı koşullarda 12 saatlik bir kronoamperometri ölçümleri ile sentezlenen Pd katalizörünün elektrokatalitik aktivitesinin 3,5 kat daha yüksek ve daha kararlı olduğu belirtilmiştir. Son 8,5 saat baz alındığında Pd modifiye edilmiş karbon nanotüp katalizörünün akım kaybının %36, ticari Pd siyahı katalizörünün akım kaybının ise %90 olduğu belirtilmiştir. 12 M HCOOH içerisinde 0.02 ila 1.45 V arasında 300 döngüden sonra Pd modifiye edilmiş karbon nanotüp sadece % 33'lük kayıp gösterdiği belirtilirken, aynı koşullarda ticari Pd siyahı katalizörü % 60'luk bir bozunma gösterdiği rapor edilmiştir (Morgan ve ark., 2011).

Ulaş ve ark. FAE için karbon destekli Pd, PdAg ve PdAgNi (Pd/C, PdAg/C ve PdAgNi/C) katalizörlerini NaBH₄ indirgeme yöntemi kullanarak hazırladığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar hazırladıkları katalizörleri TEM, XRD, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XPS ve endüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS)

yöntemleri kullanılarak karakterize edildiği rapor edilmiştir. Ayrıca CA, CV, EIS ve lineer süpürme voltametri (LSV) yardımıyla katalizörlerin stabilite ve aktivitesinin incelendiği belirtilmiştir. Bimetalik elektrokatalizörler arasında Pd₅₀Ag₅₀/C elektrokatalizörü en iyi katalitik aktiviteyi gösterirken, tüm elektrokatalizörler arasında en iyi performansı Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C elektrokatalizörünün gösterdiği rapor edilmiştir. Pd/C katalizörüne göre maksimum akım yoğunluğu (0.675 mAcm⁻²) yaklaşık 1.92 kat daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin elektrokatalitik aktivitesi ve kararlılığı EIS, LSV ve CA sonuçlarına bakıldığında CV sonuçlarıyla iyi bir uyum gösterdiği rapor edilmiştir (Ulas ve ark., 2018).

Ulaş ve ark. bu çalışmada CNT destekli PdNi (Pd_xNi_{100-x}/CNT) katalizörlerinin optimum Pd: Ni molar oranını incelediklerini belirtmişlerdir. Pd₄₀Ni₆₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT ve Pd₉₀Ni₁₀/CNT katalizörlerinin NaBH₄ indirgeme yöntemi ile sentezlendiği belirtilmiştir. Bu katalizörleri; TEM, XRD, ICP-MS ve N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemleri kullanılarak incelemişlerdir. Araştırmacılar karakterizasyon sonuçlarına göre katalizörlerin istenen molar bileşimde sentezlendiğini belirtmişlerdir. Pd₉₀Ni₁₀/CNT katalizörü 613,9 mA/mg Pd ve 2,32 mA / cm² ile en yüksek kütle ve spesifik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Pd₉₀Ni₁₀/CNT katalizörü sırasıyla Pd/CNT, Pd₄₀Ni₆₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₇₀Ni₃₀/CNT katalizörlerinden yaklaşık olarak 3.4, 11.1, 2.3 ve 3.6 kat daha yüksek spesifik aktiviteye sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca Pd₉₀Ni₁₀/CNT katalizörü uzun vadeli kararlılığı ve en düşük yük transfer direncini (R_{ct}) gösterdiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar ayrıca FAE'ye yönelik Pd_xNi_{100-x}/CNT katalizörlerinin atomik molar bileşiminin optimizasyonunu bildiren ilk çalışma olduğunu rapor etmişlerdir (Ulas ve ark., 2019).

Ulaş ve ark. Pt, PtAu ve PdPtAu CNT katalizörlerini NaBH₄ indirgeme yöntemi ile sentezlediklerini belirtmişlerdir. Bu katalizörlerin FAE için; LSV, CA, CV ve EIS yöntemleri kullanılarak elektrokatalitik aktivitesini incelemişlerdir. Ayrıca bu katalizörler N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD ve sıcaklık programlı indirgeme (TPR) teknikleri kullanılarak karakterize ettiklerini belirtmişlerdir. Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT katalizörü 36.8 mAcm⁻² ile en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiği rapor edilmiştir. Bu çalışmada Ulaş ve ark. PdPtAu katalizör sistemi için Pd metal oran optimizasyonunun önemini belirten ilk çalışma olduğunu belirtmişlerdir (Ulas ve ark., 2020).

Rapor edilen bu çalışmalardan Pd üzerine eklenen ikinci metalin CO zehirlenme toleransını arttırdığı sonucuna varılmıştır. İkinci metal ekleme stratejisi hem CO zehirlenmesini azaltmıştır hem de bu yolla aktivite ve kararlılığı arttırmıştır. Metal kompozisyonlarının önemi de bu çalışmalarda vurgulanmıştır. Aynı metal sistemlerinin değişen metal kompozisyonlarının çok farklı sonuçlara evrildiği bu çalışmalardan görülmüştür. Rapor edilen bu çalışmalar ışığında mevcut tez çalışmasının kapsamı belirlenmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Cihazlar ve Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda, elektrokimyasal ölçümler için CHI 660E potentiostat cihazı kullanılmıştır. Fiziksel elektrot çapı 3 mm olan camsı karbon elektrot çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot (3 M KCl) ve karşıt elektrot olarak da Pt tel kullanılmıştır.

Ayrıca formik asit, K_2PdCl_4 , $ZnCl_2$ ve H_2SO_4 gibi kimyasallar Sigma-Aldrich MERCK firmasından TÜBİTAK projesi (Proje No: 114M156) ve YYU BAP projesinin (Proje No: FBA-2016-5214) desteği ile temin edilmiştir. Elektrotların, XRD ve SEM ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma için kullanılan bütün kimyasallar, Sigma Aldrich'ten temin edilmiş olup, analitik saflığa sahiptir.

3.2. PdZn Katalizörlerinin Sentezi

Bu çalışmada farklı yüzdelerle sahip %10'luk Pd metali katalizörler, %10'luk Zn/CNT katalizörü ve %10'luk PdZn/CNT katalizörleri $NaBH_4$ indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Çalışmada monometalik Pd/CNT ve PdZn/CNT sentezi için öncelikle yüzdelik oranları baz alınarak hesaplanan miktarları tartılıp saf su içerisine ilave edildi. Daha sonra erlenin içerisine destek maddesi olarak kullanılan CNT maddesi eklendi. Bu çözelti 2 saat boyunca 10'ar dakika boyunca karıştırıcı ve ultrasonik su banyosunda karıştırıldı. Belirli miktarda saf su içerisinde çözünen $NaBH_4$ 2 saat sonunda çözeltiye enjektör yardımıyla damlatılarak ilave edildi. Daha sonra 1 saat boyunca tekrar karıştırıcı ve ultrasonik su banyosunda 10'ar dakika boyunca karıştırılmasına devam edildi. Süre bitiminde katalizörler saf su ile yıkanıp etüvde kurutuldu. Bu işlemler sonunda Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörleri sentezlendi. Pd/CNT katalizörleri, katalizörleri %0.5 Pd/CNT, %1 Pd/CNT, %3 Pd/CNT, %5 Pd/CNT, %7 Pd/CNT, %10 Pd/CNT ve %20 Pd/CNT metal yükleme oranlarında sentezlendi. Bunun yanı sıra %30 PdZn/CNT katalizörünü hazırlamak için hesaplanan miktarda K_2PdCl_4 tuzu ve $ZnCl_2$ tuzu tartılarak 10 ml ultra saf su içerisine destek maddesi CNT ile birlikte eklendi. 2 saat manyetik karıştırıcı ve ultrasonik banyoda, sonrasında $NaBH_4$ ilave edilmesi ve en

sonunda tekrar 1 saat boyunca karıştırılması, monometalik katalizör sentezinde uygulanan basamaklarla aynıdır.



Şekil 3.1. Katalizörlerin ultrasonik banyoda karıştırılması.

3.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Elde edilen katalizörler Rigaku Ultima-IV model X-ışını Difraktometresi (XRD), K-Alpha Surface Analysis model X-ray Fotoelektron Spektroskopisi(XPS), JEOL marka JEM 2100F model Geçirimli Elektron Mikroskobu (TEM) ve Perkin Elmer DRC II model İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak Orta Doğu Teknik Üniversitesinde (ODTÜ) karakterize edilmiştir.

ICP-MS analizine başlanmadan önce sistemin temizlenmesi için helyum gazı 45 dakika boyunca sistemden geçirilir. Sistem; 1 L/dk yardımcı gaz, 15 L/dk plazma gaz, 1.45 kPa taşıyıcı gaz, 1 L/dk seyreltme gazı ve 1 L/dk taşıyıcı gaz basıncı olarak ayarlanıp daha sonra aktifleştirildi. Sistemin aktifleşmesinden sonra sapmasını tespit etmek için çeşitli testler yapıldı. Analiz esnasında stok çözeltiler yardımıyla hazırlanan standart çözeltiler okutulup sistemin kalibrasyon eğrileri kontrol edildi (standartların referans aralığı, 0-10-25-50-100- 250-500 ppb). Numunedeki element konsantrasyonlarının belirlenmesini kalibrasyon eğrilerini kontrolü ile analiz devam ettirilerek sağlandı.

X-ışını Kırınım yöntemi (XRD), kendine özgü atomik dizilimlere sahip her bir kristal fazın X-ışınlarını belirli bir karakteristik düzen içerisinde kırma temeline dayanır. XRD ölçümleri Rigaku Ultima-IV model X-ışını Difraktometresi kullanılarak yapılmıştır. Cihaz içerisinde yüksek çözünürlükte Grafit Monokromatörü, monokromatize X-ışını elde edilmesinde kullanılır. Rigaku Ultima-IV XRD cihazında bulunan çapraz ışın optik mekanizması (CBO), herhangi bir yeni ayar ya da düzenleme gereksinimi olmadan, odak ışın geometrisinde çalışabilmesini sağlar. Ölçümler standart

olarak $\Theta/2\Theta$ ($2\Theta=2-90^\circ$ aralığında) alınmasına karşın, 2Θ tarama yöntemi ve sabit bir grazing açısı (GIXD-minimum $0,1^\circ$) ile oldukça hassas ölçümler yapılabilmektedir.

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), malzemelerin kristal yapılarını ve mikro yapısal incelenmesini beraber sağlayabilen kırınım ve görüntüleme tekniklerinin birlikte kullanılmasına olanak sağlayan bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. TEM yöntemi yardımıyla nanokristallerin kalitesi, şekli, atom dizilişi, kristal büyüklüğü hakkında bilgi elde edilmiştir. Katalizörlerin boyut ve büyüklüğü 200 kV'lık bir TEM cihazıyla incelenmiştir.

X-ray Fotoelektron Spektroskopisi (XPS), sentezlenen katalizörlerin kimyasal durumlarını belirlemek ve metalleri indirgeme başarısını ölçebilmek için kullanılan karakterizasyon cihazıdır.

3.4. Elektrokimyasal Ölçümler

Elektrokimyasal ölçümler için CHI 660E cihazı kullanılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot, referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin tel kullanılmıştır. Çalışma elektrotu her elektrokimyasal ölçümden önce $0,05 \mu\text{m}$ tanecik boyutuna sahip alümina tozu ile yüzeyi bir önceki çalışmadan kalan katalizörlerden sıyırılması sağlanmıştır. Daha sonra yüzeyi saf su ile yıkanıp kuruması beklendikten sonra kullanılmıştır. Çalışma elektrotunu modifiye etmek için sentezlenen katalizörlerden 3 mg tartılıp 1 ml Nafion çözeltisi ilave edilerek ultrasonik su banyosu yardımıyla 10 dakika boyunca çözülmesi sağlandı. Elde edilen katalizör çamurları çapı 3 mm olan çalışma elektrotu üzerine damlatılarak oda sıcaklığında kuruması sağlandı. Hazırlanan katalizör çamuru ile elektrot yüzeyi kaplandıktan sonra oda sıcaklığında kuruması sağlandı. Elektrot elektrokimyasal işlemlerde kullanılmak için elektrokimyasal hücreye daldırıldı. Farklı elektrokimyasal teknikler kullanarak katalizörlerin elektrokimyasal ölçümleri alındı. Bu teknikler arasında dönüşümlü voltametri (CV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ve kronoamperometri (CA) teknikleri bulunmaktadır. Her katalizör ve teknik için $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ M HCOOH}$ çözeltisi kullanıldı. CV ölçümleri için ($-0.23 \text{ V} - 1 \text{ V}$) potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. CA için 1000 s süre boyunca akım eğrileri gözlenmiştir. EIS ölçümlerinde $0.1-0.4 \text{ V}$ aralığında ölçümler gerçekleştirilmiştir.



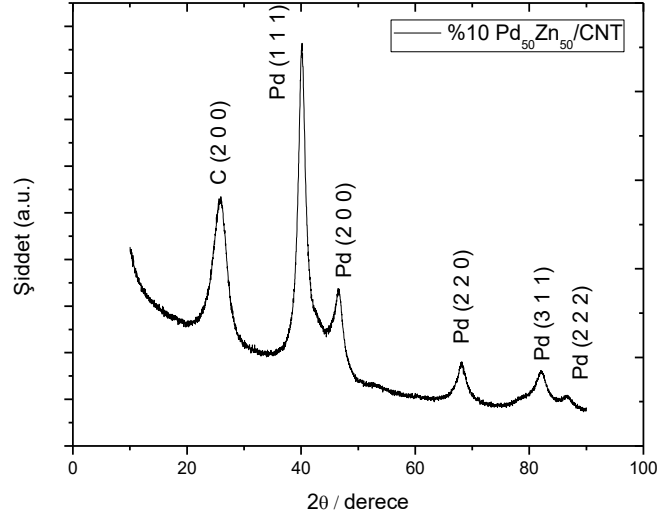
Şekil 3.2. Çalışma elektrotu üzerine modifiye edilen katalizörler.



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

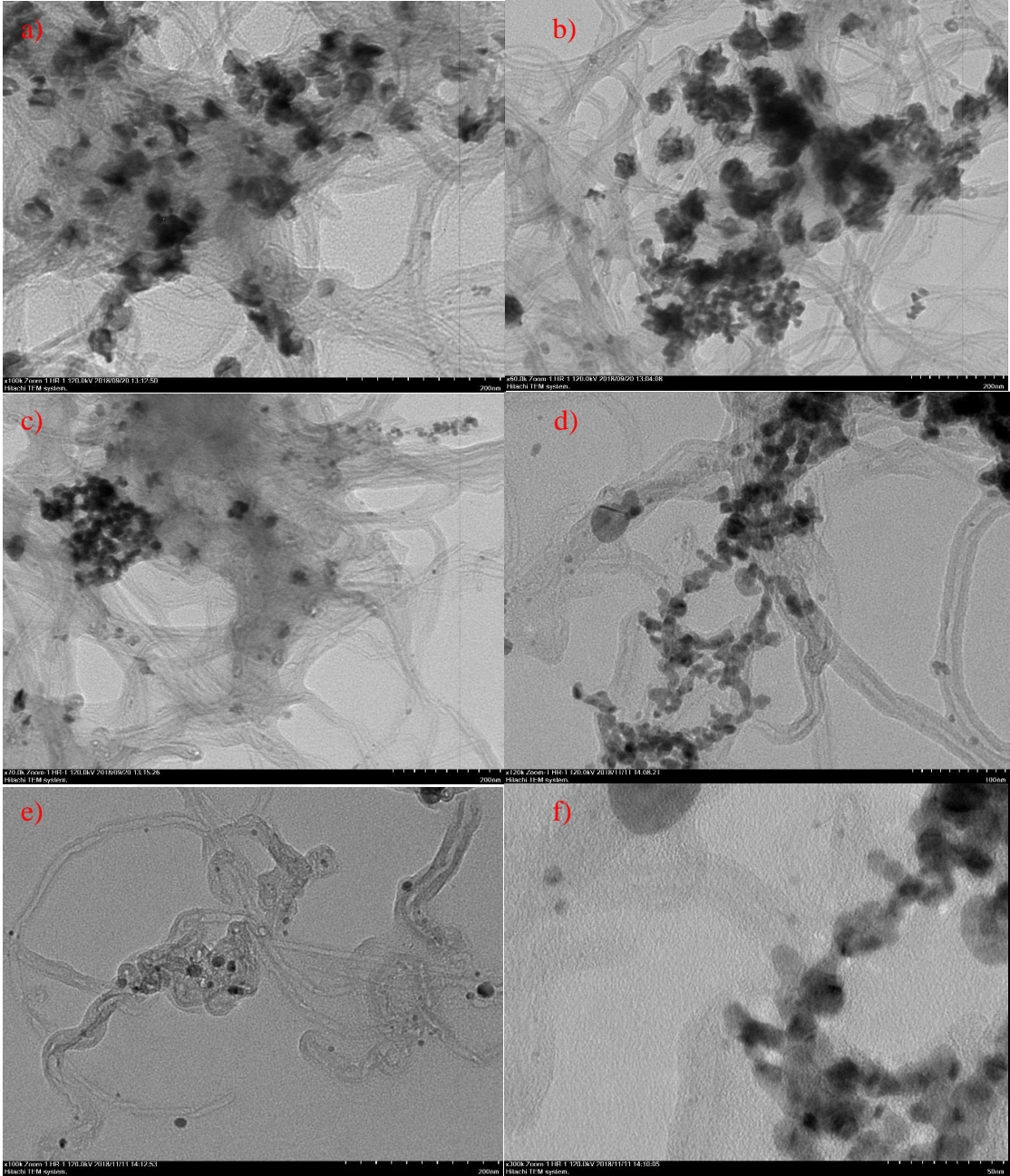
4.1. Karakterizasyon Sonuçları

Sentezlenen Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünü karakterize etmek için XRD, XPS ve ICP-MS ve TEM yöntemleri kullanılmıştır. Şekil 4.1, PdZn/CNT katalizörünün XRD desenini göstermektedir. Söz konusu difraksiyon deseninde 25,8°, 40,3°, 46,7°, 68,4°, 82,4° ve 86,8° 2 theta açılarında pikler gözlemlenmiştir. Bu pikler C (0 0 2), Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0), Pd (3 1 1) ve Pd (2 2 2) yüzeylerinde kırılma gerçekleştiğine işaret etmektedir. Elde edilen pikler içerisinde Zn'ye ait bir pik gözlemlenmemiştir. Çünkü molar kompozisyon olarak Zn çok küçük miktarda kullanılmıştır ve Zn'nin, Pd'nin kafes yapısı içine girmesidir. Pd'nin kafes yapısına giren Zn, Pd'nin difraksiyon piklerinde kaymalara neden olmuştur. Ulaş ve ark. tarafından yapılan çalışmada bu durumun Zn'nin, Pd'nin elektronik durumunu değiştirmesi ile açıklanmıştır (Ulaş ve ark.Caglar, 2018). Ayrıca Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünün kristal boyutları Scherer denklemi kullanılarak 6.45 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1. PdZn/CNT katalizörünün XRD desenini.

Şekil 4.2' de PdZn/CNT'nin TEM görüntüleri gösterilmiştir. TEM fotoğraflarından, nanopartiküllerin CNT üzerinde yer yer aglomere olduğu görülmüştür. Şekil 4.2a'da bu durum gözlemlenmezken, özellikle Şekil 4.2b ve 4.2c'de aglomerasyon saptanmıştır. Şekil 4.2d, 4.2e ve 4.2f'den nanopartiküllerin CNT'nin iç duvarına tutunduğu görülmektedir.



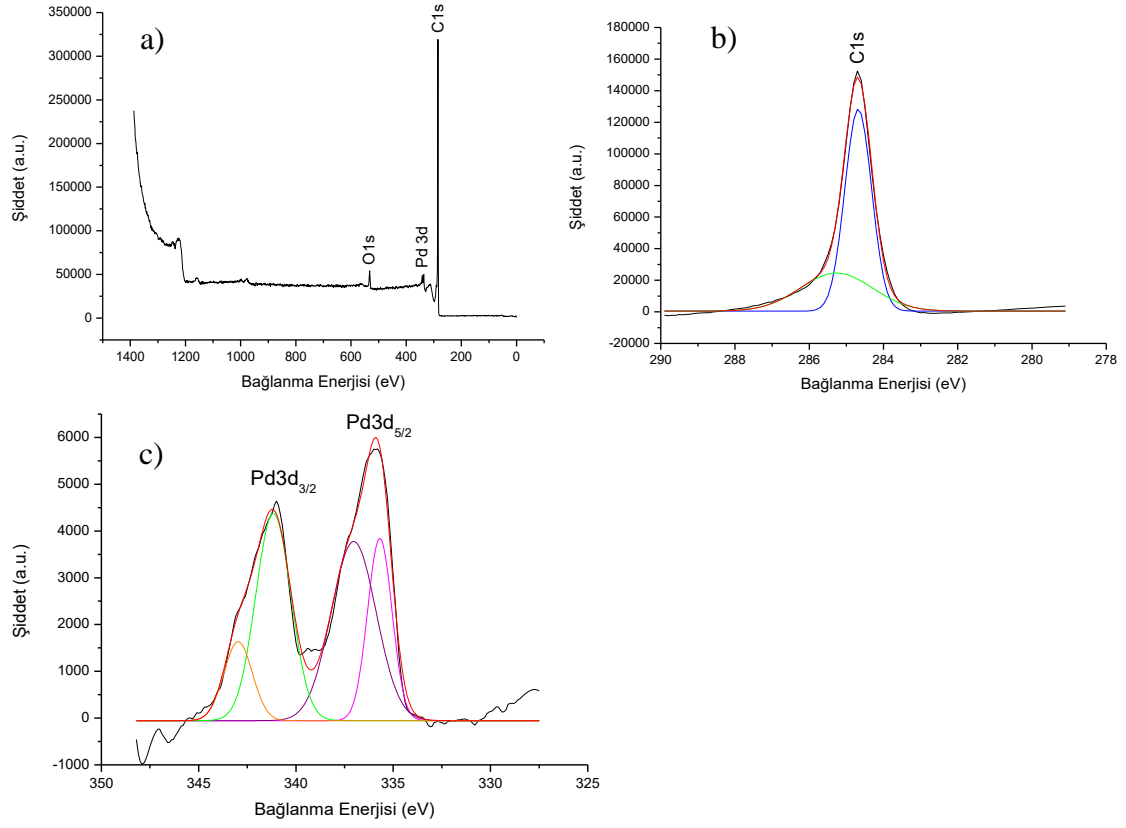
Şekil 4.2. PdZn/CNT için TEM görüntüleri sonuçları.

Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünün atomik molar kompozisyonları ICP-MS analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.1’ de özetlenmiştir. Buna göre Pd:Zn oranı 91.3:8.7 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünün hedeflenen oranlara çok yakın molar kompozisyonlarda sentezlendiğini ve sentezin oldukça başarılı olduğunu göstermektedir.

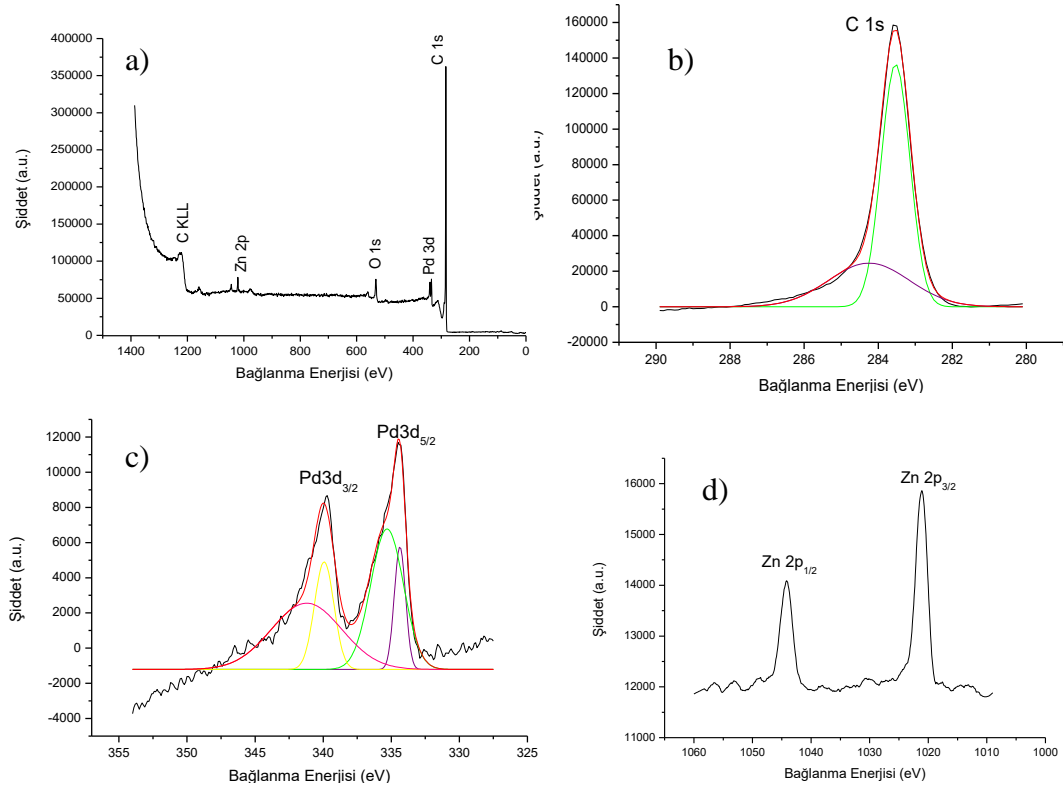
Çizelge 4.1. Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünün ICP-MS sonuçları

<i>Numune Adı</i>	<i>Pd Konsantrasyonu (ppb)</i>	<i>Zn Konsantrasyonu (ppb)</i>
<i>Pd₉₀Zn₁₀/CNT</i>	131175198.617	12540109.955
	% 1.25	% 13.12

Sentezlenen katalizörlerin kimyasal durumlarını belirlemek ve sentezin başarısını ölçebilmek için XPS analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen piklerin altında kalan diğer pikleri açığa çıkarmak için Origin yazılımı ile dekonvülyasyon işlemi uygulanmıştır. XPS verileri 283,4 eV'deki C1s piki baz alınarak düzenlenmiştir. Şekil 4.3'de Pd/CNT'ye ait genel spektrum, Pd 3d ve C 1s kısmi taramaları verilmiştir. Şekil 4.3a'dan katalizör yapısında Pd, karbon ve oksijen olduğu açıkça görülmektedir. Şekil 4.3b'de ise C 1s pikinin denkonvüle hali gösterilmiştir. Buradan da görüldüğü üzere 285,3 ve 283,4 eV bağlanma enerjilerinde olmak üzere iki pik elde edilmiştir ve bu pikler sırasıyla C-O ve C-C bağına atfedilmektedir (Xiao ve ark., 2017). Şekil 4.3c'de ise Pd/CNT'nin Pd 3d kısmi taramasına ait XPS grafiği verilmiştir. Burada, Pd 3d_{3/2} ve Pd 3d_{5/2} pikleri açıkça görülmektedir. Bu piklerin denkonvülyasyonu sonucunda katalizör yapısındaki Pd'nin elementel Pd ve PdO formunda bulunduğu görülmektedir (Çizelge 4.2). Çizelge 4.2'de, Pd/CNT için Pd'nin %60.3 oranında elementel durumda olduğu görülmektedir. Şekil 4.4'de ise Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünün XPS grafikleri verilmiştir. Şekil 4.4a'dan görüldüğü üzere Pd₉₀Zn₁₀/CNT'nin genel spektrumunda Pd/CNT'ninkine ek olarak Zn 2p pikleri de karşımıza çıkmaktadır. Dekonvüle edilmiş C 1s pikinden ise Pd/CNT ile benzer sonuçlar edilmiştir. Yani gözlemlenen pikler C-O ve C-C varlığına işaret etmektedir. 339.2 ve 341.2 eV bağlanma enerjilerindeki pikler ise sırasıyla Pd⁰ ve PdO'ya bağlanmaktadır. Pd 3d_{5/2} pikinin denkonvülyasyonu sonrasında 335.4 ve 337.3 eV bağlanma enerjilerinde ortaya çıkan pikler ise sırasıyla Pd⁰ ve PdO'ya atfedilmiştir. Zn 2p piklerinin çok keskin olmasından dolayı dekonvülyasyona gerek duyulmamıştır ve elde edilen Zn 2p_{1/2} ve Zn 2p_{3/2} piklerinin olduğu gibi elementel Zn'ye işaret ettiği vurgulanmıştır. Bütün XPS grafiklerindeki pik lokasyonları ve şiddete bağlı olası kimyasal durumlar Çizelge 4.2' de özetlenmiştir.



Şekil 4.3. Pd/CNT için a) genel spektrum, b) C 1s ve c) Pd 3d kısmi tarama sonuçları



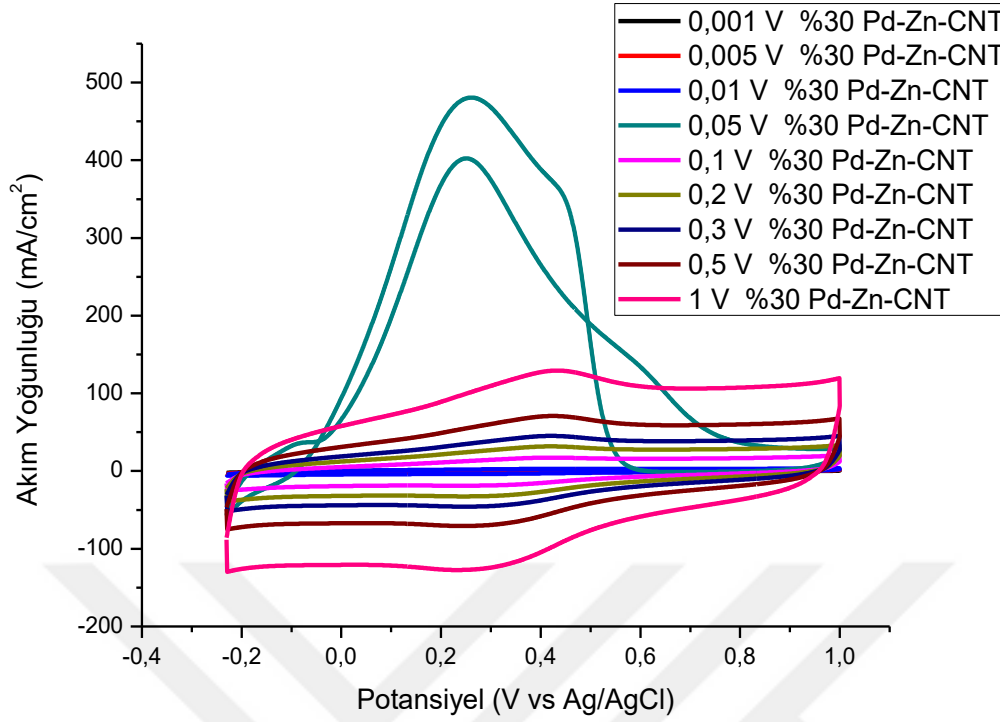
Şekil 4.4. Pd₉₀Zn₁₀/CNT için a) genel spektrum, b) C 1s, c) Pd 3d ve d) Zn 2p kısmi tarama sonuçları.

Çizelge 4.2. Sentezlenen katalizörlerin olası kimyasal durumları

Katalizör	Tür	Bağlanma Enerjisi (Ev)	Olası Kimyasal Durum	Bağıl Şiddet (%)
Pd/CNT	Pd 3d _{3/2}	339.1	Pd ⁰	32.1
		341.0	PdO	12.0
	Pd 3d _{5/2}	335.7	Pd ⁰	28.2
		337.0	PdO	27.7
Pd ₉₀ Zn ₁₀ /CNT	Pd 3d _{3/2}	339.2	Pd ⁰	24.2
		341.2	PdO	12.9
	Pd 3d _{5/2}	335.4	Pd ⁰	28.8
		337.3	PdO	34.1
	Zn 2p _{1/2}	1044.2	Zn ⁰	47.0
	Zn 2p _{3/2}	1021.1	Zn ⁰	53.0

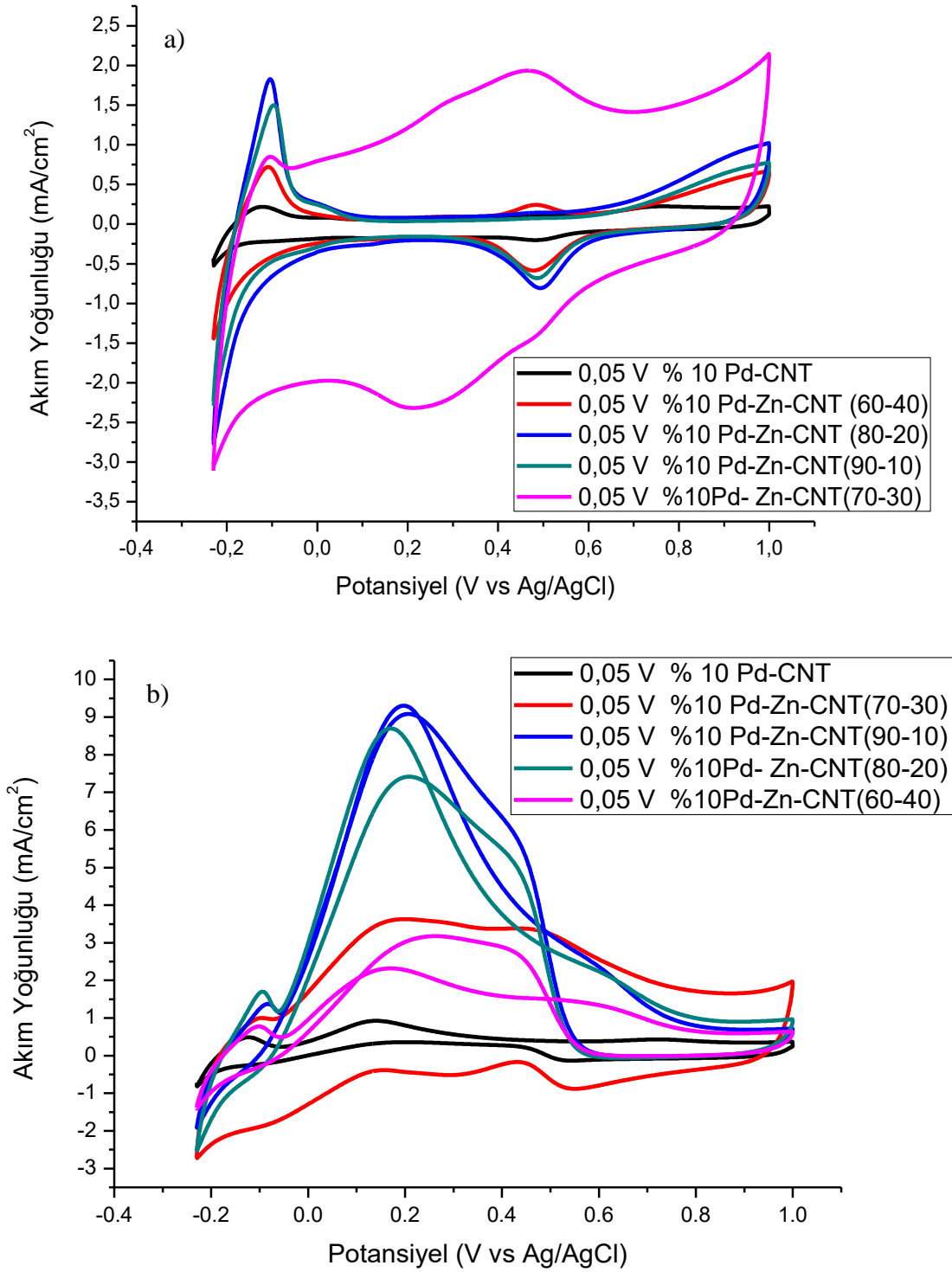
4.2. Elektrokimyasal Sonuçlar

Şekil 4.5, CNT destekli PdZn alaşım katalizörünün farklı tarama hızlarındaki formik asit elektrooksidasyonu etkinliğini göstermektedir. Bu alaşım katalizörlerinde en yüksek kütleli aktivite değerine 0,05 V/s tarama hızında ulaşılmıştır. Diğer potansiyel aralıklarda formik asidin elektrooksidasyonunun neredeyse hiç gerçekleşmediği saptanmıştır. Optimum tarama hızının belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirilen CV ölçümlerinde %30'luk katalizörler kullanılmıştır. Çünkü voltammogramlarda belirgin piklerin görülmesi hedeflenmiştir. Bu yüzden tez kapsamındaki diğer elektrokimyasal ölçümler 0,05 V/s tarama hızında alınacaktır.



Şekil 4.5. Pd/CNT katalizörü modifiye edilen elektrot için 0,5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde farklı potansiyel aralıklarıyla elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

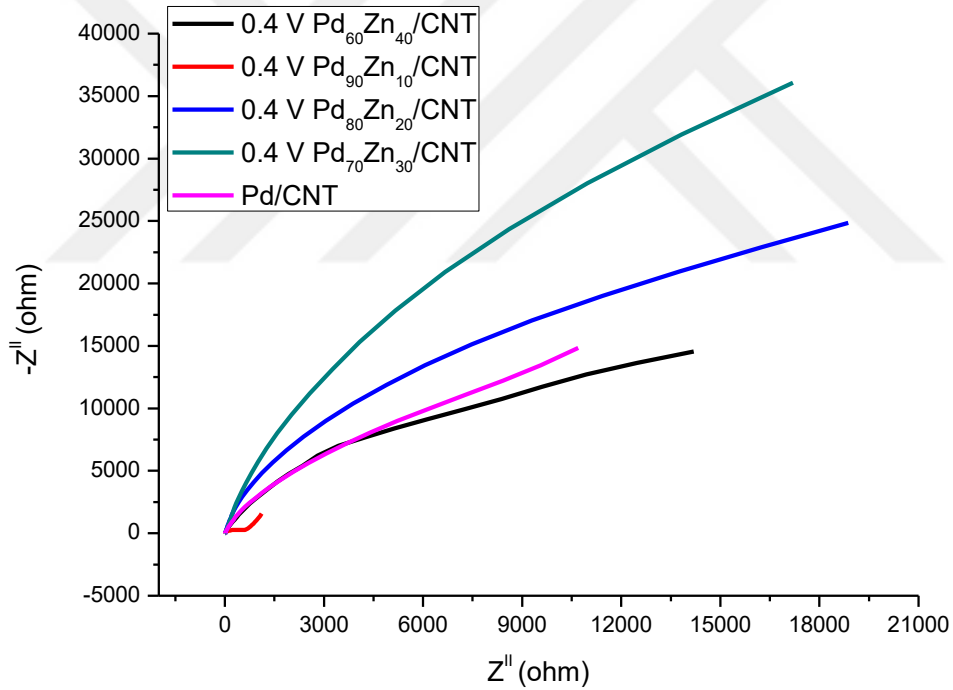
Farklı oranlarda metal yüklemesi yapılarak sentezlenen PdZn/CNT katalizörleri 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltileri içerisindeki davranışları, döngüsel voltametre tekniği kullanılarak belirlenmiş olup, Şekil 4.6'da grafikler verilmiştir. Şekil 4.6a'dan, Pd/CNT katalizörü haricindeki bütün katalizörlerin tipik bir hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon bölgesine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca Pd₈₀Zn₂₀/CNT, Pd₆₀Zn₄₀/CNT ve Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörlerinin çift tabakalı bölgeye sahip olduğu açıkça görülmektedir. Çift tabakalı bölge faradaik proseslerin gerçekleşmediği bölge olarak da bilinir. Pd₈₀Zn₂₀/CNT, Pd₆₀Zn₄₀/CNT, Pd₇₀Zn₃₀/CNT ve Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörleri ileri taramada 0.5 V potansiyelde “double layer region” diye adlandırılan bölgede anodik bir pik vermişlerdir. Bu pik katalizör yüzeyindeki ve özellikle Pd'den kaynaklı bir yükseltgenme pikidir. Bu katalizörler geri taramada yine 0.5 V'de ise PdO indirgeme piklerine sahiptir. Ayrıca Şekil 4.6a'dan görüldüğü üzere en yüksek elektrokimyasal yüzey alanına Pd₇₀Zn₃₀/CNT katalizörü sahip iken, kalan bütün katalizörlerin elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanları Pd/CNT'den daha yüksektir.



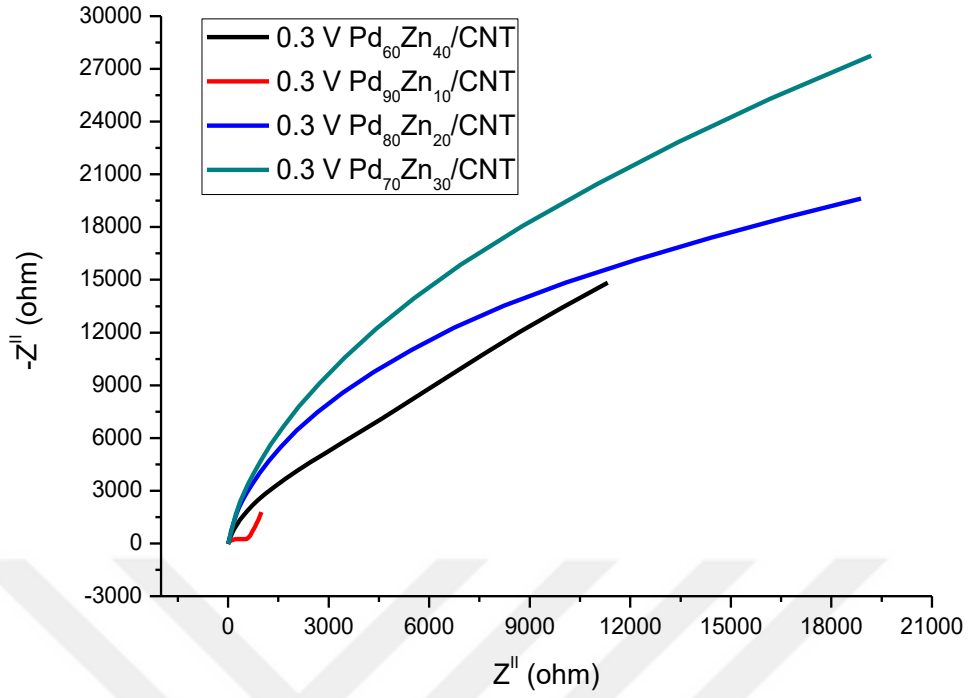
Şekil 4.6. Farklı metal yükleme oranlarındaki PdZn/CNT katalizörlerinin modifiye edilen elektrot yüzeyleri için a) 0,5 M H₂SO₄ ve b) 0,5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.

Şekil 4.6a' da %10 Pd/CNT, %10 PdZn/CNT(90-10), %10 PdZn/CNT(80-20), %10 PdZn/CNT(70-30), %10 PdZn/CNT(60-40) katalizörlerinin 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde, Şekil 4.5b' de 0,5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki döngüsel

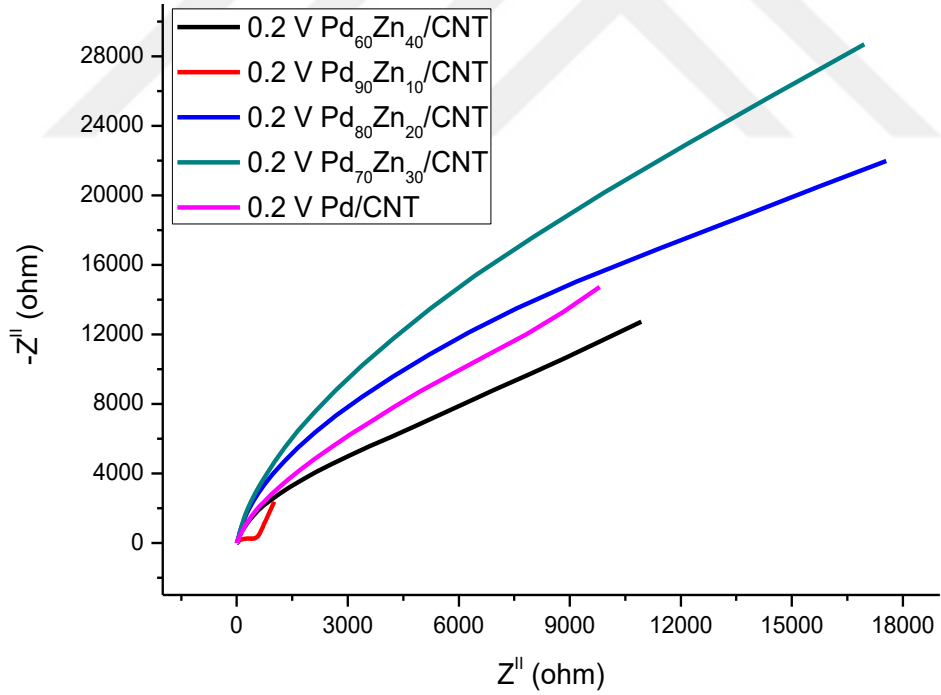
voltammogramları gösterilmiştir. Şekil 4.6a'dan hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon bölgesinin net bir şekilde görüldüğü ayrıca literatürdeki trendlerle paralel ilerlediği görülmektedir. Şekil 4.6a'dan açıkça görüldüğü gibi %10 PdZn/CNT(90-10) katalizörü diğer katalizörlere kıyasla daha yüksek formik asit elektrooksidasyon aktivite değerine sahip olmasının yanı sıra, spesifik aktivite değeri ise 9.05 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Burada %10 Pd metali yüklemesiyle hazırlanan PdZn/CNT(90-10) katalizörünün voltammogramında $0,05 \text{ V}$ 'de görülen pik CO zehirlenmesi olduğuna işaret etmektedir. Burada %10 Pd/CNT katalizörüne eklenen Zn metalinin, spesifik aktiviteyi Pd/CNT katalizörüne göre yaklaşık olarak 9.77 kat arttırdığı tespit edilmiştir. Elektrokatalitik aktivitenin böyle belirgin ve net bir şekilde artması Pd ve Zn metallerinin sinerjik etkisinden kaynaklandığına atfedilmektedir (Fathirad ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2018).



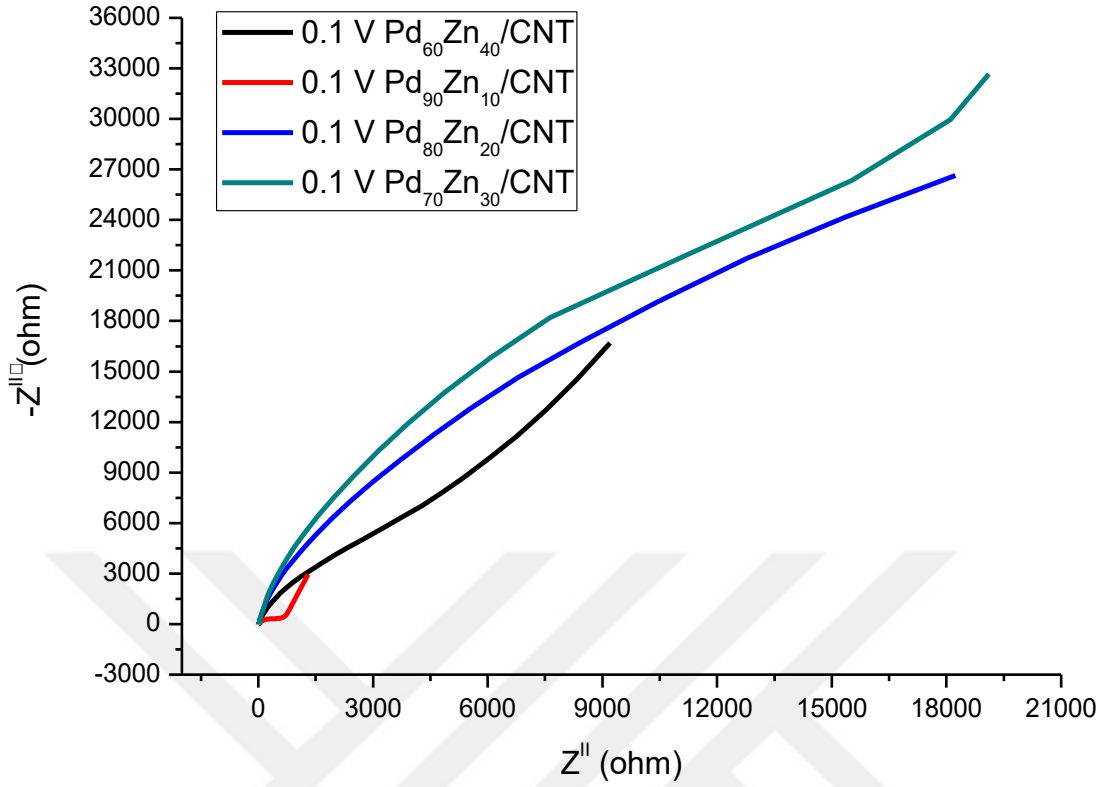
Şekil 4.7. PdZn katalizörlerinin 0.4 V potansiyeldeki empedans eğrileri.



Şekil 4.8. PdZn katalizörlerinin 0.3 V potansiyeldeki empedans eğrileri.



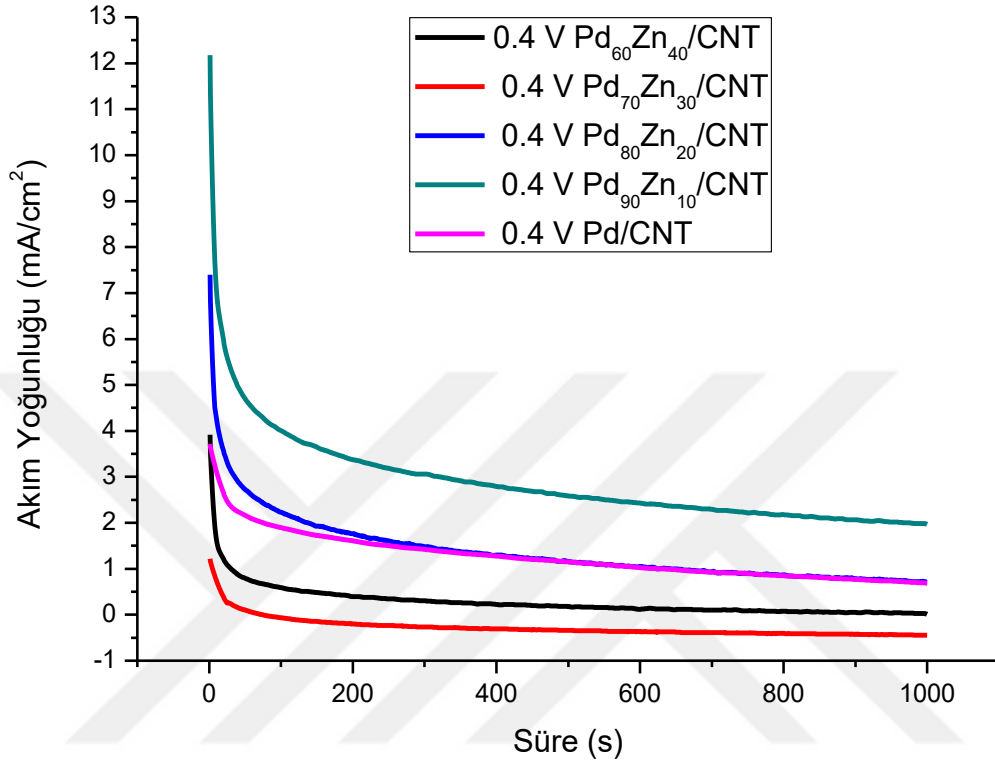
Şekil 4.9. PdZn katalizörlerinin 0.2 V potansiyeldeki empedans eğrileri.



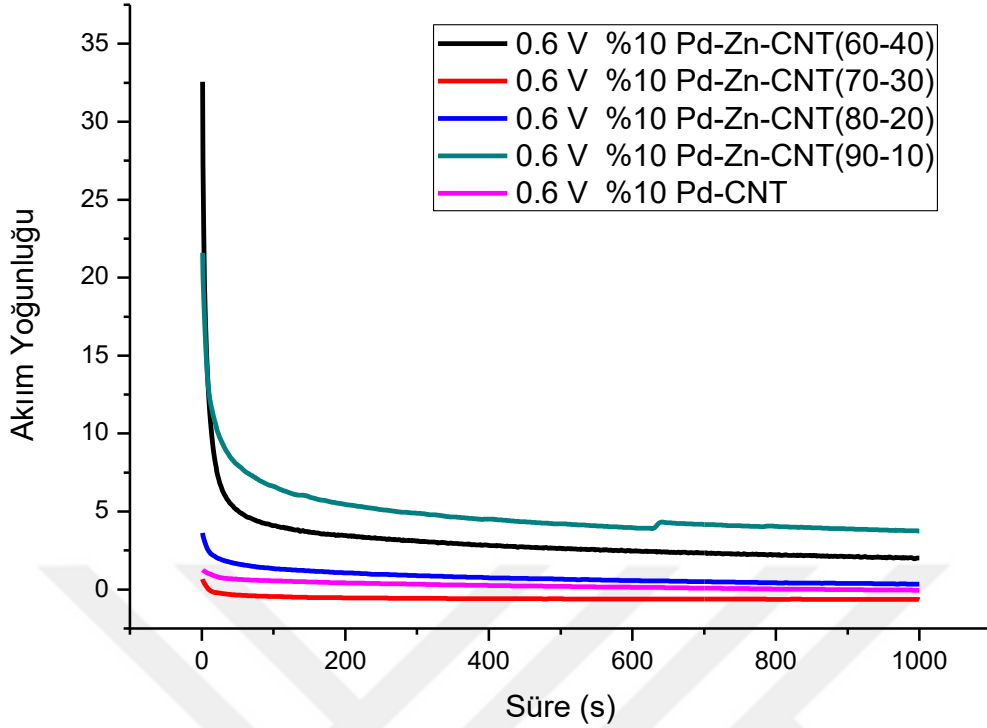
Şekil 4.10. PdZn katalizörlerinin 0.1 V potansiyeldeki empedans eğrileri.

Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da Pd₉₀Zn₁₀/CNT, Pd₈₀Zn₂₀/CNT, Pd₇₀Zn₃₀/CNT, Pd₆₀Zn₄₀/CNT ve Pd/CNT katalizörlerinin 0.1, 0.2, 0.3 ve 0.4 V potansiyeldeki empedans sonuçları verilmiştir ve söz konusu katalizörlerin değişen potansiyellerdeki elektrokimyasal davranışları rapor edilmiştir. Elektrokimyasal empedans spektroskopisinde elde edilen yarım çemberlerin çapı ve elektrokimyasal aktivite arasında bir korelasyon bulunmaktadır. Bu yarım çemberlerin çapı arttıkça elektrokimyasal yük transfer direnci artmaktadır. Artan yük transfer direnci daha az yükün transfer edilmesi ile sonuçlanır ve elektrokimyasal aktivite azalır. Başka bir deyişle elde edilen eğrilerin çapı azaldıkça elektrokimyasal aktivite artar. Buna göre bütün potansiyellerdeki empedans profilleri, Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünün en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi gösterdiğine işaret etmektedir. Genellikle, uygulanan potansiyelin artması ile elde edilen EIS profilinin yarıçapı azalır ve potansiyel arttırılmaya devam ettikçe yarıçapın arttığı gözlemlenir (Wang ve ark., 2004). Bahsedilen bu trend söz konusu çalışmaya uygulanacak olursa, 0.3 V potansiyele kadar artan potansiyelle birlikte yarım çember çapı artmıştır ve bu değerden sonra literatürle uyumlu olarak yarım çemberin çapı azalmaya başlamıştır. EIS sonuçlarına göre en yüksek

elektrokatalitik aktiviteyi Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörü göstermiştir ve bu sonuçlar CV sonuçları ile paralellik göstermektedir.



Şekil 4.11. Pd-Zn/CNT katalizörlerinin modifiye edilen elektrot için 0,5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde aynı potansiyel ve elektro katalitik aktivite değeri üzerinden dönüşümlü voltamogramlar.

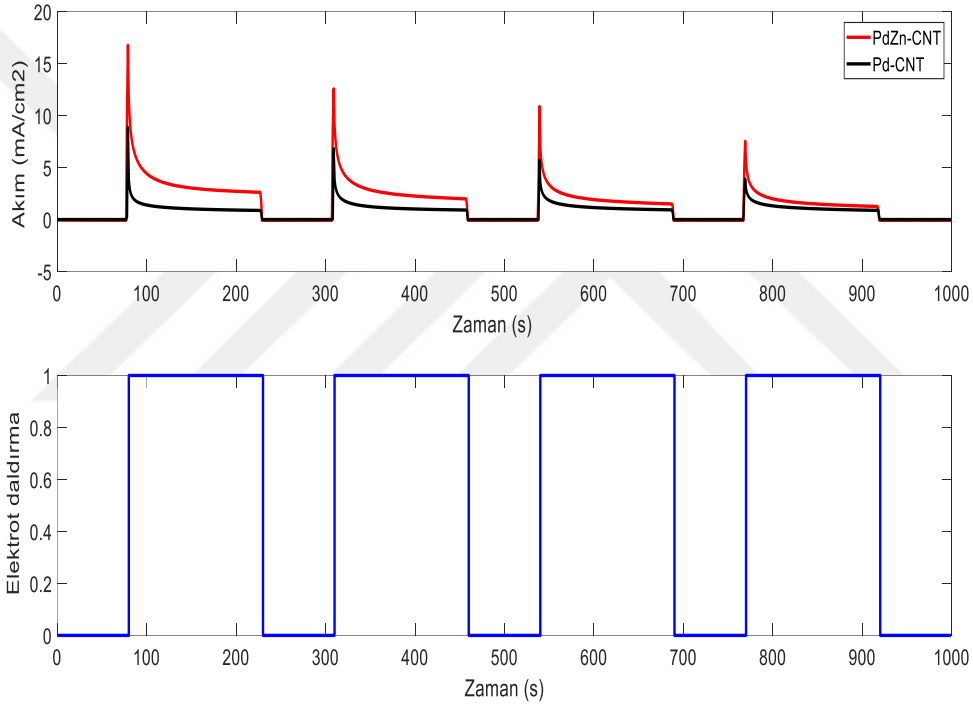


Şekil 4.12. Pd-Zn/CNT katalizörlerinin modifiye edilen elektrot için 0,5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde aynı potansiyel ve elektro katalitik aktivite değeri üzerinden dönüşümlü voltamogramlar.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.12; Pd/CNT, Pd₉₀Zn₁₀/CNT, Pd₈₀Zn₂₀/CNT, Pd₇₀Zn₃₀/CNT ve Pd₆₀Zn₄₀/CNT katalizörlerinin sırasıyla 0.1 V ve 0.2 V potansiyeldeki kronoamperometrik ölçüm sonuçlarını göstermektedir. CA ölçümleri sadece 0.1 V ve 0.2 V potansiyellerinde alınmıştır, çünkü formik asit dehidrojenasyonuna işaret eden pik daha önce de bahsedildiği gibi 0.2 V civarında gözlemlenmektedir. CA çalışmaları ise CV’de elde edilen dehidrojenasyon piki çevresinde gerçekleştirilmiştir. 0.1 V potansiyelde elde edilen kronoamperometrik eğrilerden en yüksek akım yoğunluğuna Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörü ile ulaşıldığı görülmektedir. Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörü başlangıç akım düşüşü yüksek olmasına rağmen 1000 saniye boyunca kararlılığını koruduğu görülmektedir. Pd₈₀Zn₂₀/CNT katalizörü de Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünün davranışına yakın bir profil sergilemiştir. Bu katalizörün başlangıç akım düşüşü Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörüne göre daha düşüktür. Pd₈₀Zn₂₀/CNT için çizilen bu olumlu tablo, akım yoğunluğunun Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörüne göre bariz bir şekilde daha düşük olduğu görülmektedir. Pd₇₀Zn₃₀/CNT ve Pd₆₀Zn₄₀/CNT katalizörleri ise 0.1 V potansiyelde en düşük akım yoğunluğuna sahip katalizörlerdir. Bu iki katalizörün kararlılığının diğerlerine göre daha düşük olması CV sonuçlarından da açıklanabilir. CV sonuçlarından bu iki katalizörün CO

zehirlenmesine uğradığı açıkça görülmüştür. Bu açıdan CV ve CA sonuçları paralellik göstermektedir. 0.2 V potansiyeldeki CA sonuçları da 0.1 V potansiyeldeki sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. 0.2 V potansiyelde de en yüksek akım yoğunluğuna Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörü ile ulaşılmıştır. Bu sonuçlardan Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünün her iki potansiyelde de bu çalışma kapsamındaki en yüksek kararlılığı gösterdiği sonucuna varılabilir. Ayrıca, CA sonuçlarının CV ve EIS sonuçları ile harmoni içerisinde olduğu söylenebilir.

4.3. Elektrokimyasal Ölçüm Sisteminin Dinamik Modelleme Sonuçları



Şekil 4.13. Katalizörlerin dinamik modelleme için akım yoğunluğu ölçüm sonuçları.

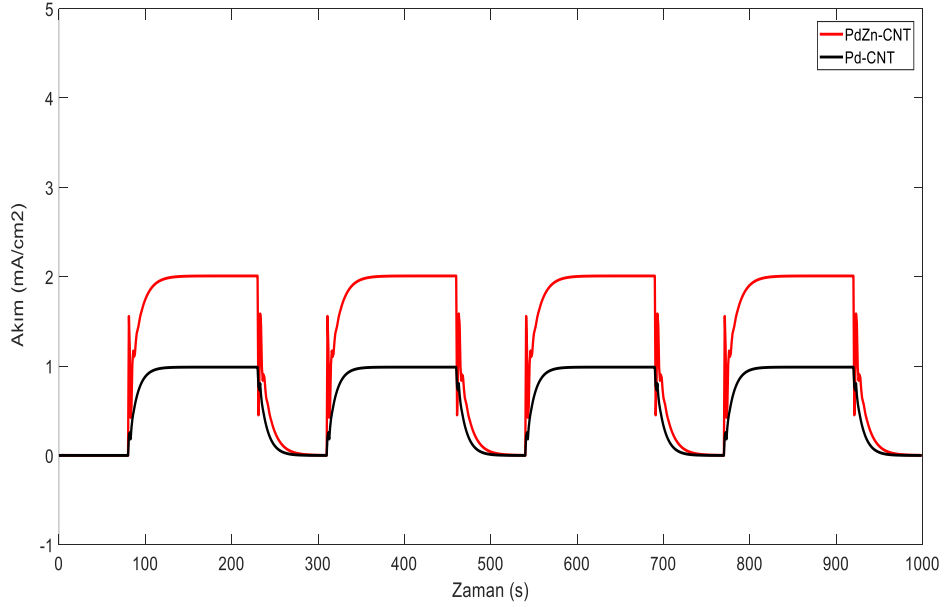
Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörleri, NaBH₄ indirgeme yöntemi ile hazırlanarak elektrokimyasal ölçümlerin yapıldığı üç elektrotlu sistem üzerinde dinamik modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Formik asit çözeltisinde kronoamperometri (CA) yöntemi kullanılarak katalizörlerin elektrooksitleme aktivitesi incelenmiştir. Dinamik hal deneyleri için 1000s boyunca sisteme kare dalga etki verilerek elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir. Formik asit çözeltisine çalışma elektrotunun belirli aralıklarla daldırılıp çıkartılmasıyla kare dalga etki oluşturulup akım yoğunluğunun değişimi gözlenmiştir. Elde edilen akım yoğunluğunun zamanla değişimini içeren veriler

MATLAB R2014b programındaki autoregressive moving average exogenous (ARMAX), autoregressive exogenous (ARX), Box-Jenkins (BJ) ve output error (OE) model verileri MATLAB ‘Sistem Tanımlama’ araç kutusu ile belirlenmiştir. Dinamik modelleme için hazırlanan katalizörlerin elde edilen akım yoğunlukları içeren ölçüm sonuçları Şekil 4.13’ de gösterilmiştir. Burada PdZn/CNT katalizörü ile en yüksek akım yoğunluğu 15,315 mA/cm² ve Pd/CNT katalizörü ile en yüksek akım yoğunluğu 12,838 mA/cm² olarak elde edilmiştir.

4.3.1. ARX model simülasyon sonuçları

Çizelge 4.3. Katalizörler için elde edilen ARX modelleri

Katalizör	ARX model
	$A(q)y(t) = B(q)u(t) + e(t)$
Pd/CNT	$1 - 0.5961q^{-1} - 0.09489q^{-2} - 0.06812q^{-3} - 0.07357q^{-4} = (0.2163q^{-1} - 0.08894q^{-2} - 0.1184q^{-3} + 0.1563q^{-4})u(t) + e(t)$
PdZn/CNT	$1 - 1.337q^{-1} + 0.8588q^{-2} - 0.5434q^{-3} + 0.1048q^{-4} = (1.557q^{-1} - 2.435q^{-2} + 1.028q^{-3} + 0.01686q^{-4})u(t) + e(t)$

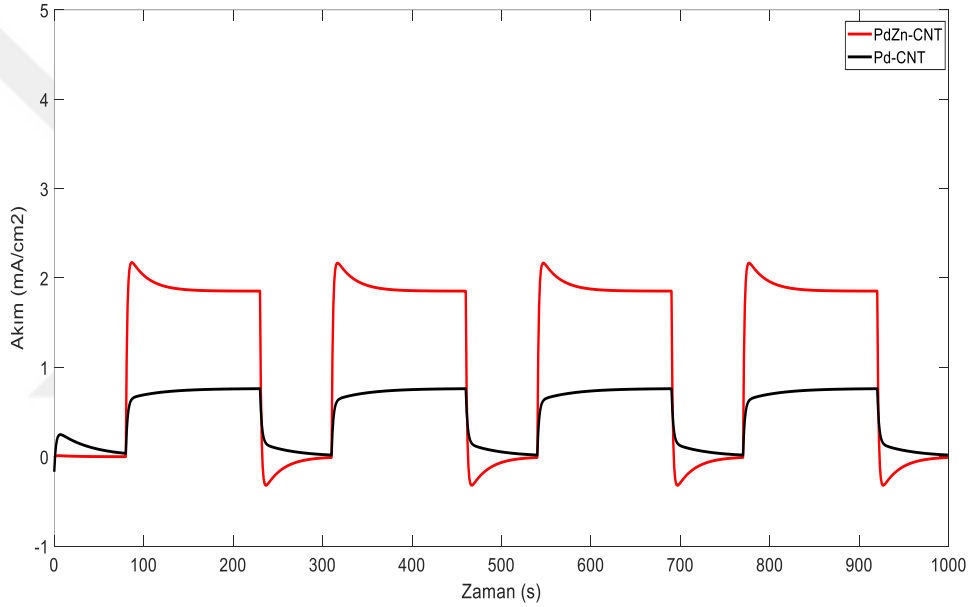


Şekil 4.14. Hazırlanan katalizörlerin ARX model simülasyon sonuçları.

4.3.2.ARMAR model simülasyon sonuçları

Çizelge 4.4. Katalizörler için elde edilen ARMAX modelleri

Katalizör	ARMAR model
	$A(q)y(t) = B(q)u(t) + C(q)e(t)$
Pd/CNT	$(1 - 1.569q^{-1} + 0.58q^{-2})y(t) = (0.2486q^{-1} - 0.2405q^{-2})u(t) + (1 - 0.9808q^{-1} + 0.09567q^{-2})e(t)$
PdZn/CNT	$(1 - 1.458q^{-1} + 0.4825q^{-2})y(t) = (1.127q^{-1} - 1.083q^{-2})u(t) + (1 - 0.1516q^{-1} - 0.5388q^{-2})e(t)$

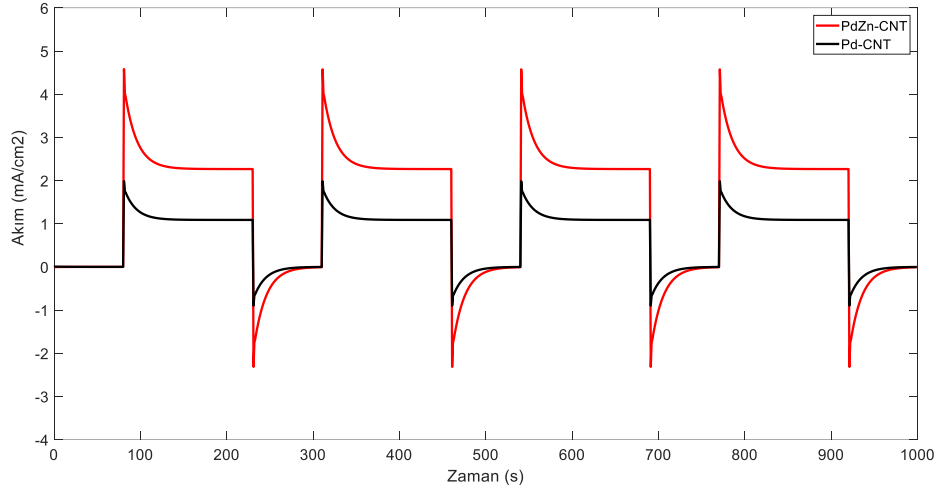


Şekil 4.15. Hazırlanan katalizörlerin ARMAX model simülasyon sonuçları.

4.3.3.OE model simülasyon sonuçları

Çizelge 4.5. Katalizörler için elde edilen OE modelleri

Katalizör	OE model
	$y(t) = [B(q)/F(q)]u(t) + e(t)$
Pd/CNT	$y(t) = [1.986q^{-1} - 1.9q^{-2}/1 - 0.8402q^{-1} - 0.08112q^{-2}] + e(t)$
PdZn/CNT	$y(t) = [4.583q^{-1} - 4.412q^{-2}/1 - 0.8403q^{-1} - 0.08424q^{-2}] + e(t)$

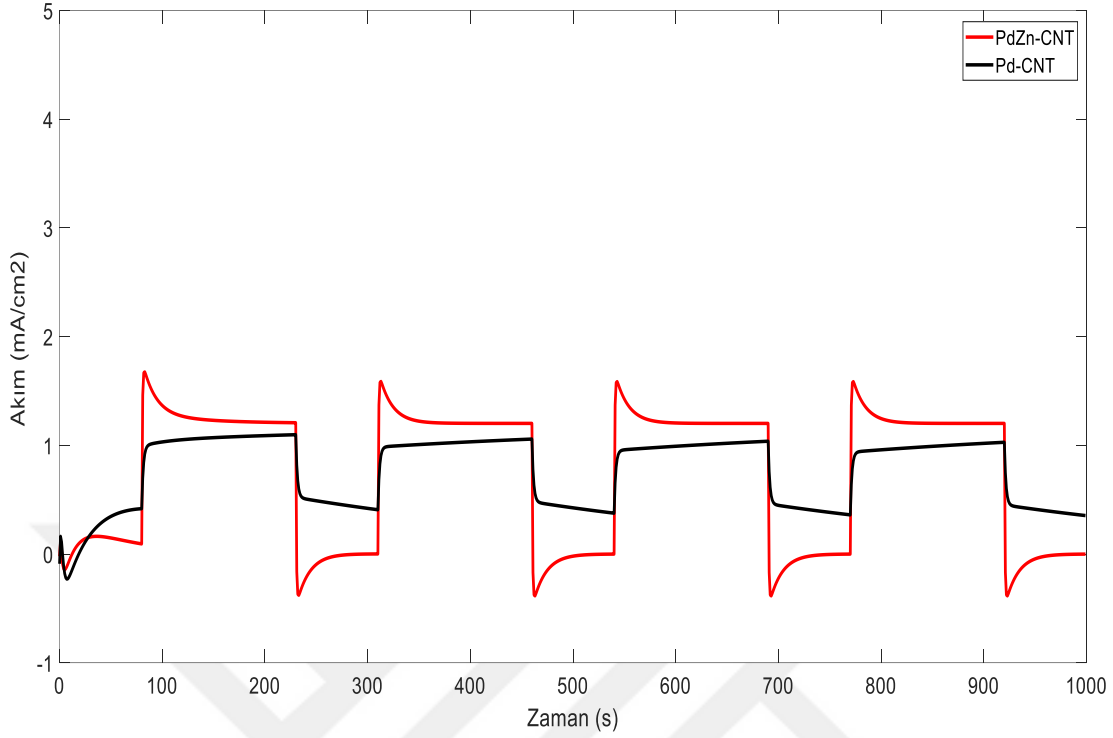


Şekil 4.16. Hazırlanan katalizörlerin OE model simülasyon sonuçları.

4.3.4.BJ model simülasyon sonuçları

Çizelge 4.6. Katalizörler için elde edilen BJ modelleri

BJ model	
Katalizör	
	$y(t) = [B(q)/F(q)]u(t) + [C(q)/D(q)]e(t)$
Pd/CNT	$y(t) = [0.2794q^{-1} - 0.2776q^{-2}/1 - 1.516q^{-1} + 0.517q^{-2}]u(t) + [1 - 0.9193q^{-1} + 0.06792q^{-2}/1 - 1.505q^{-1} + 0.5222q^{-2}]e(t)$
PdZn/CNT	$y(t) = [1.371q^{-1} - 1.294q^{-2}/1 - 1.095q^{-1} + 0.1588q^{-2}]u(t) + [1 - 0.226q^{-1} - 0.5825q^{-2}/1 - 1.552q^{-1} + 0.5602q^{-2}]e(t)$



Şekil 4.17. Hazırlanan katalizörlerin BJ model simülasyon sonuçları.

Sentezlenen Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörlerin formik asit elektrokimyasal ölçüm değerleri yardımıyla geliştirilmesiyle ARX, ARMAX, OE ve BJ modelleri sonuçları Şekil 4.14, Şekil 4.15, Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Bu şekillerle ilintili olarak MATLAB programı yardımıyla çizelgeler hazırlanmıştır. ARX ve ARMAX model simülasyonu için elde edilen sonuçlar incelendiğinde Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörleri kararlı davranış göstermelerinin yanı sıra PdZn/CNT katalizörünün Pd/CNT katalizöre göre daha yüksek akım yoğunluğu göstermiştir. OE simülasyonu incelendiğinde diğer simülasyon modellerine göre başlangıçta bir pik verdikten sonra daha yüksek akım yoğunluğu gösterdiği görülmüştür. ARX, ARMAX, OE ve BJ model simülasyonları için ortak olan PdZn/CNT katalizörünün akım yoğunluğu Pd/CNT katalizöründen daha yüksektir. Ayrıca her dört modelde de katalizörler kararlı davranış göstermişlerdir. Burada kullanılan dört farklı simülasyon veri sonuçlarına göre en yüksek akım yoğunlukları ARX model için $2,1 \text{ mA/cm}^2$, ARMAX model için $2,4 \text{ mA/cm}^2$, OE model için $2,2 \text{ mA/cm}^2$ ve BJ model için $1,4 \text{ mA/cm}^2$ olarak belirlenmiştir. Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörleri için sonuçlar kıyaslandığında akım yoğunluğu en yüksek ve kararlı davranış ARMAX model ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.7. Pd/CNT katalizörü için oluşturulan dinamik modellerin simülasyon sonuçları

Model Adı	Uygunluk Değeri (%)	Son Tahmin Hata Değeri	Ortalama Hata Karesi
ARX	40.86	0.1779	0.1736
ARMAX	45.01	0.1748	0.1727
OE	26.06	0.7825	0.7803
BJ	40.66	0.1749	0.1722

Çizelge 4.8. PdZn/CNT katalizörü için oluşturulan dinamik modellerin simülasyon sonuçları

Model Adı	Uygunluk Değeri (%)	Son Tahmin Hata Değeri	Ortalama Hata Karesi
ARX	67.12	0.3452	0.3371
ARMAX	69.14	0.3308	0.3367
OE	29.94	1.7182	1.7053
BJ	67.31	0.3985	0.3932

Sentezlenen Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörlerin formik asit ortamındaki elektro yükseltgenme sonuçları kıyaslandığında Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörlerinin akım yoğunlukları kullanılarak MATLAB ortamında ARX, ARMAX, OE ve BJ modellerinin performansları son tahmin hata değeri, yüzde uygunluk değeri ve ortalama hata karesi değerleri ile kıyaslanmıştır. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’de Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörleri ARX, ARMAX, OE ve BJ modellerinin son tahmin hata değeri, yüzde uygunluk değeri ve ortalama hata karesi değerleri gösterilmiştir. Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8’e göre en yüksek performans değerleri ARMAX model ile elde edilmiş ve ARX, ARMAX, BJ modellerin tüm performans değerlerinin OE modele göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörleri için oluşturulan dinamik modellerin performans değerleri incelendiğinde ARMAX modelin en yüksek ve OE modelin en düşük değerlere sahip olduğu görülmüştür. Bu modellerin % uygunluk değerleri incelendiğinde ARMAX modelin en yüksek ve OE modelin en düşük değerlere

sahip olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8'deki hata değerleri değerlendirildiğinde ARMAX modelin en düşük ve OE modelin en yüksek hata değerlerine sahip olduğu görülmüştür. ARX ve BJ modellerine bakıldığında son tahmin hata değerleri OE modelin son tahmin hata değerinden düşük olduğu görülmüştür. Bu modellerin ortalama hata karesi değerlerine bakıldığında en düşük ARMAX modelinde ve en yüksek OE modelinde olduğu görülmüştür. ARMAX, ARX ve BJ modelleri OE modele göre oldukça düşük ortalama hata karesi değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Pd/CNT ve PdZn/CNT katalizörleri yardımıyla elektrokimyasal ölçüm sistemi kullanılarak sisteminin dinamik modellerine göre PdZn/CNT katalizörü en yüksek uygunluk değerini % 69.14 değeri ile ARMAX modelinde ve en düşük uygunluk değeri % 29.94 ile OE modelinde elde edilmiştir. Pd/CNT katalizörü ele alındığında en yüksek uygunluk değerini % 45.01 değeri ile ARMAX modelinde ve en düşük uygunluk değeri % 26.06 ile OE modelinde elde edilmiştir. Son tahmin hata değerleri değerlendirildiğinde 0,1748 değeri Pd/CNT katalizörü ile ARMAX modelin en düşük ve 1,7182 değeri PdZn/CNT katalizörü ile OE modelin en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür. Dinamik modellerin ortalama hata karesi verileri incelendiğinde 0,1722 ile en düşük değer BJ modelinde Pd/CNT katalizörü, 1,7053 değeri ile PdZn/CNT katalizöründe elde edilmiştir. Akım yoğunluğu değerleri karşılaştırıldığında bimetalik katalizörün monometalik katalizöre göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörlerin dinamik modelleme sonuçları göz önüne alındığında formik asit elektroyükseltgenme sistemi için en iyi modelin ARMAX model olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında simülasyon sonuçlarına göre elde edilen performans verilerine göre ARMAX ve ARX modelin değerlerinin birbirine yakın olduğu ve OE modelin en düşük performans gösterdiği anlaşılmıştır.



5. SONUÇLAR

Yürütülen tez kapsamında değişen oranlarda PdZn/CNT katalizörleri sentezlenmiştir ve önemli sonuçlar aşağıda maddeler halinde vurgulanmıştır.

**Sentezlenen katalizörlerin ICP-MS sonuçlarına göre istenen molar kompozisyonlar ve elde edilen molar kompozisyonlarının birbirine çok yakın olduğu görülmüştür.

**XRD analizinden yüzey merkezli kübik Pd'ye ait kırınım pikleri net bir şekilde tespit edilmiştir. Zn pikleri ise gözlemlenmemiştir.

**Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünün XPS analizleri sonucunda, katalizör sistemindeki Pd'nin ağırlıklı olarak elementel formda olduğu görülmüştür. Ama bunun yanı sıra PdO'nun da yapıda bulunduğu vurgulanmıştır. Yapıdaki Zn ise tamamen elementel formdadır. Benzer bulgular Pd/CNT için de geçerlidir.

**TEM fotoğrafları, Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörünün yer yer topaklaştığını göstermektedir. Ama nanopartiküller nispeten iyi bir dağılım göstermiştir.

**CV sonuçlarından en yüksek elektrokatalitik aktivite Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörü ile ulaşıldığı görülmektedir.

**EIS sonuçları, en düşük yük transfer direncine Pd₉₀Zn₁₀/CNT'nin sahip olduğunu göstermektedir.

**CA sonuçlarına göre, Pd₉₀Zn₁₀/CNT katalizörü en iyi kararlılığı göstermiştir.

PdZn katalizörlerinin formik asit elektrokatalitik sistemindeki uygunluk değerleri

**ARMAX modeli için en yüksek ve OE modeli için ise en düşük değerlerde olduğu görülmüştür.

**Son tahmin hata değerlerinin ARMAX modelinde en düşük ve OE modelinde ise en yüksek değere ulaştığı belirlenmiştir.

**Bu sonuçlara göre sentezlenen monometalik ve bimetalik katalizörlerin formik asit elektrokatalitik sistemini temsil eden en iyi dinamik modelin ARMAX model olduğu belirlenmiştir.



KAYNAKLAR

- Akay, R. G., Kadioğlu, T., 2021. *Chapter 9 - Introduction to Inorganic Fuel Based Direct Liquid Fuel Cells*. Academic Press, 191-201.
- Allen, J. B., Larry, R. F. 2001. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* John Wiley & Sons,
- Almeida, T. d. S., De Andrade, A. R., 2013. *Chapter 15 - New Trends in Direct Ethanol Fuel Cells*. Elsevier, Amsterdam. 429-452.
- Aoki, K., Honda, K., Tokuda, K., Matsuda, H. 1985. Voltammetry at microcylinder electrodes: Part II. Chronoamperometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **186 (1-2)**: 79-86.
- Bashir, S., Liu, J., 2015. *Chapter 3 - Nanocharacterization*. Elsevier, Amsterdam. 117-180.
- Behling, N. H., 2013. *Chapter 3 - History of Alkaline Fuel Cells*. Elsevier, 37-51.
- Behling, N. H., 2013. *Chapter 5 - History of Molten Carbonate Fuel Cells*. Elsevier, 137-221.
- Behling, N. H., 2013. *Chapter 4 - History of Phosphoric Acid Fuel Cells*. Elsevier, 53-135.
- Bonnamy, S., Oberlin, A., 2016. *Chapter 4 - Transmission Electron Microscopy*. Butterworth-Heinemann, 45-70.
- Borup, R. L., Kusoglu, A., Neyerlin, K. C., Mukundan, R., Ahluwalia, R. K., Cullen, D. A., More, K. L., Weber, A. Z., Myers, D. J. 2020. Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability. *Current Opinion in Electrochemistry*, **21** 192-200.
- Breeze, P., 2017. *Chapter 5 - The Phosphoric Acid Fuel Cell*. Academic Press, 45-51.
- Breeze, P., 2017. *Chapter 3 - The Alkaline Fuel Cell*. Academic Press, 23-32.
- Breeze, P., 2017. *Chapter 1 - An Introduction to Fuel Cells*. Academic Press, 1-10.
- Breeze, P., 2017. *Chapter 6 - The Molten Carbonate Fuel Cell*. Academic Press, 53-62.
- Breeze, P., 2017. *Chapter 7 - The Solid Oxide Fuel Cell*. Academic Press, 63-73.
- Breeze, P., 2017. *Chapter 4 - The Proton Exchange Membrane Fuel Cell*. Academic Press, 33-43.
- Brunaccini, G., 2020. *Chapter 8 - Solid Oxide Fuel Cell Systems*. Academic Press, 251-293.
- Brundle, C. R., 1992. *5.1 - XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Butterworth-Heinemann, Boston. 282-299.
- Burhan, H., Cellat, K., Yılmaz, G., Şen, F., 2021. *Chapter 3 - Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs)*. Academic Press, 71-94.
- Burhan, H., Yılmaz, M., Cellat, K., Zeytun, A., Yılmaz, G., Şen, F., 2021. *Chapter 4 - Direct Ethanol Fuel Cells (DEFCs)*. Academic Press, 95-113.
- Caglar, A., Ulas, B., Cogenli, M. S., Yurtcan, A. B., Kivrak, H. 2019. Synthesis and characterization of Co, Zn, Mn, V modified Pd formic acid fuel cell anode catalysts. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **850 (2)**: 113402.
- Cassir, M., Meléndez-Ceballos, A., Ringuedé, A., Lair, V., 2016. *3 - Molten Carbonate Fuel Cells*. Woodhead Publishing, Oxford. 71-87.
- Cassir, M., Ringuedé, A., Lair, V., 2013. *17 - Molten Carbonates from Fuel Cells to New Energy Devices*. Elsevier, Oxford. 355-371.

- Cermenek, B., Ranninger, J., Hacker, V., 2019. **Chapter 15 - Alkaline Direct Ethanol Fuel Cell**. Elsevier, 383-405.
- Chang, J., Feng, L., Liu, C., Xing, W., Hu, X. 2014. An Effective Pd–Ni₂P/C Anode Catalyst for Direct Formic Acid Fuel Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, **53** (1): 122-126.
- Chel, A., Kaushik, G. 2018. Renewable energy technologies for sustainable development of energy efficient building. *Alexandria Engineering Journal*, **57** (2): 655-669.
- Chen, W., 2020. **Chapter 4 - Engineering Solid Oxide Fuel Cell Materials**. Academic Press, 131-160.
- Choudhary, Y. S., Jothi, L., Nageswaran, G., 2017. **Chapter 2 - Electrochemical Characterization**. Elsevier, 19-54.
- Dai, L., Zou, S. 2011. Enhanced formic acid oxidation on Cu–Pd nanoparticles. *Journal of Power Sources*, **196** (22): 9369-9372.
- Daş, E., Urgan, H., Yurtcan, A. B., Fıçıcılar, B., 2021. **Chapter 12 - Other Possible Fuels and Possible Use of Blended Fuels in Fuel Cells**. Academic Press, 249-273.
- Eapen, D. E., Suseendiran, S. R., Rengaswamy, R., 2016. **2 - Phosphoric acid fuel cells**. Woodhead Publishing, Oxford. 57-70.
- Epp, J., 2016. **X-ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization**. Elsevier, 81-124.
- Er, O. F., Caglar, A., Ulas, B., Kivrak, H., Kivrak, A. 2020. Novel carbon nanotube supported Co@Ag@Pd formic acid electrooxidation catalysts prepared via sodium borohydride sequential reduction method. *Materials Chemistry and Physics*, **241** (3): 122422.
- Esfe, M. H., Afrand, M. 2020. A review on fuel cell types and the application of nanofluid in their cooling. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **140** (4): 1633-1654.
- Fathirad, F., Afzali, D., Mostafavi, A. 2016. Bimetallic Pd–Zn nanoalloys supported on Vulcan XC-72R carbon as anode catalysts for oxidation process in formic acid fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (30): 13220-13226.
- Fuller, T. F., Gallagher, K. G., 2008. **6 - Phosphoric Acid Fuel Cells**. Woodhead Publishing, 209-247.
- Gajewski, P., Béguin, F. 2020. Hydrogel–Polymer Electrolyte for Electrochemical Capacitors with High Volumetric Energy and Life Span. *ChemSusChem*, **13** (7): 1876-1881.
- García-González, R., Fernández Abedul, M. T., 2020. **Chapter 12 - Electrochemical Impedance Spectroscopy for Characterization of Electrode Surfaces: Carbon Nanotubes on Gold Electrodes**. Elsevier, 119-126.
- Ghassemi, M., Kamvar, M., Steinberger-Wilckens, R., 2020. **Chapter 3 - Solid Oxide Fuel Cells in Hybrid Systems**. Academic Press, 47-74.
- Ghassemi, M., Kamvar, M., Steinberger-Wilckens, R., 2020. **Chapter 2 - Classification of Solid Oxide Fuel Cells**. Academic Press, 17-46.
- Grimley, E. D., LeBeau, J. M., 2019. **Chapter 7.2 - Transmission Electron Microscopy (STEM and TEM)**. Woodhead Publishing, 317-340.
- Hammond, C., Hammond, C. 2001. **The Basics of Crystallography and Diffraction** Oxford, 120-250.

- Harvey, A. C., Todd, P. 1983. Forecasting economic time series with structural and Box-Jenkins models: A case study. *Journal of Business & Economic Statistics*, **1** (4): 299-307.
- Heinze, J. 1984. Cyclic voltammetry—"electrochemical spectroscopy". New analytical methods (25). *Angewandte Chemie International Edition in English*, **23** (11): 831-847.
- Holder, C. F., Schaak, R. E., *Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials*. 2019, ACS Publications.
- Huan, D., Shi, N., Xie, Y., Li, X., Wang, W., Xue, S., Peng, R., Lu, Y., 2020. **Chapter 8 - Cathode Materials for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells**. Elsevier, 263-314.
- Inal, O. B., Deniz, C. 2020. Assessment of fuel cell types for ships: Based on multi-criteria decision analysis. *Journal of Cleaner Production*, **265** (4): 121734.
- Inal, O. B., Deniz, C. 2020. Assessment of fuel cell types for ships: Based on multi-criteria decision analysis. *Journal of Cleaner Production*, **265** (0): 121734.
- Itagaki, M., Araki, H., Watanabe, K., Katayama, H., Noda, K., 2006. *Electrochemical Impedance of Thin Rust Film Fabricated Artificially*. Elsevier Science, Amsterdam. 317-323.
- Iwashita, N., 2016. *X-ray Powder Diffraction*. Elsevier, 7-25.
- Kang, Y. S., Choi, D., Cho, J., Park, H.-Y., Lee, K.-S., Ahn, M., Jang, I., Park, T., Ham, H. C., Yoo, S. J. 2020. Highly Active and Durable Ordered Intermetallic PdFe Electrocatalyst for Formic Acid Electrooxidation Reaction. *ACS Applied Energy Materials*, **3** (5): 4226-4237.
- Kaur, M., Kaur, G., Kumar, V., 2020. **Chapter 1 - Understanding Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells**. Elsevier, 1-32.
- Kissinger, P. T., Heineman, W. R. 1983. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, **60** (9): 702.
- Konno, H., 2016. **Chapter 8 - X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Butterworth-Heinemann, 153-171.
- Kuroki, T., Tanaka, Y., Hokudoh, T., Yabuki, K. 1997. Heat resistance properties of poly (p-phenylene-2, 6-benzobisoxazole) fiber. *Journal of Applied Polymer Science*, **65** (5): 1031-1036.
- Lamsal, R. P., Beauchemin, D., 2020. **Chapter 11 - Electrochemical Techniques**. Elsevier, Amsterdam. 533-559.
- Larsen, R., Ha, S., Zakzeski, J., Masel, R. I. 2006. Unusually active palladium-based catalysts for the electrooxidation of formic acid. *Journal of Power Sources*, **157** (1): 78-84.
- Lenser, C., Udomsilp, D., Menzler, N. H., Holtappels, P., Fujisaki, T., Kwati, L., Matsumoto, H., Sabato, A. G., Smeacetto, F., Chrysanthou, A., Molin, S., 2020. **9 - Solid Oxide Fuel and Electrolysis Cells**. Elsevier, 387-547.
- Letafat, A., Rafiei, M., Sheikh, M., Afshari-Igder, M., Banaei, M., Boudjadar, J., Khooban, M. H. 2020. Simultaneous energy management and optimal components sizing of a zero-emission ferry boat. *Journal of Energy Storage*, **28** (3): 101215.
- Letardi, P., 2000. *Electrochemical Impedance Measurements in The Conservation of Metals*. Elsevier Science B.V., Amsterdam. 15-39.

- Li, C., Liu, Y., Xu, B., Ma, Z. 2019. Finite time thermodynamic optimization of an irreversible proton exchange membrane fuel cell for vehicle use. *Processes*, **7 (7)**: 419.
- Li, F., Xue, Q., Ma, G., Li, S., Hu, M., Yao, H., Wang, X., Chen, Y. 2020. Formic acid decomposition-inhibited intermetallic Pd₃Sn₂ nanonetworks for efficient formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*, **450 (0)**: 227615.
- Li, H., Sun, G., Jiang, Q., Zhu, M., Sun, S., Xin, Q. 2007. Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation. *Electrochemistry Communications*, **9 (6)**: 1410-1415.
- Lin, X., Zhou, G., Liu, J., Yu, J., Effat, M. B., Wu, J., Ciucci, F. 2020. Rechargeable Battery Electrolytes Capable of Operating over Wide Temperature Windows and Delivering High Safety. *Advanced Energy Materials*, **10 (43)**: 2001235.
- Liu, X., Bu, Y., Cheng, T., Gao, W., Jiang, Q. 2019. Flower-like carbon supported Pd–Ni bimetal nanoparticles catalyst for formic acid electrooxidation. *Electrochimica Acta*, **324 (4)**: 134816.
- Liu, Z., Hong, L., Tham, M. P., Lim, T. H., Jiang, H. 2006. Nanostructured Pt/C and Pd/C catalysts for direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, **161 (2)**: 831-835.
- Louzazni, M., Mosalam, H., Khouya, A., Amechnoue, K. 2020. A non-linear auto-regressive exogenous method to forecast the photovoltaic power output. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, **38 (1)**: 100670.
- Mabbott, G. A. 1983. An Introduction to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, **60 (9)**: 697.
- Marken, F., Neudeck, A., Bond, A. M., 2010. *Cyclic Voltammetry*. Springer, 57-106.
- Mazumder, V., Chi, M., Mankin, M. N., Liu, Y., Metin, Ö., Sun, D., More, K. L., Sun, S. 2012. A Facile Synthesis of MPd (M = Co, Cu) Nanoparticles and Their Catalysis for Formic Acid Oxidation. *Nano Letters*, **12 (2)**: 1102-1106.
- McPhail, S., Simonetti, E., Moreno, A., Bove, R., 2008. *7 - Molten Carbonate Fuel Cells*. Woodhead Publishing, 248-279.
- Michaels, P. J. 1990. The greenhouse effect and global change: review and reappraisal. *International Journal of Environmental Studies*, **36 (1-2)**: 55-71.
- Morales-Acosta, D., Ledesma-Garcia, J., Godinez, L. A., Rodríguez, H. G., Álvarez-Contreras, L., Arriaga, L. G. 2010. Development of Pd and Pd–Co catalysts supported on multi-walled carbon nanotubes for formic acid oxidation. *Journal of Power Sources*, **195 (2)**: 461-465.
- Morgan, R. D., Salehi-khojin, A., Masel, R. I. 2011. Superior Formic Acid Oxidation Using Carbon Nanotube-Supported Palladium Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, **115 (39)**: 19413-19418.
- Moroz, E. M. 2011. X-Ray diffraction structure diagnostics of nanomaterials. *Russian Chemical Reviews*, **80 (4)**: 293.
- Muniz, F. T. L., Miranda, M. A. R., Morilla dos Santos, C., Sasaki, J. M. 2016. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances*, **72 (3)**: 385-390.
- Napporn, T. W., Holade, Y., Kokoh, B., Mitsushima, S., Mayer, K., Eichberger, B., Hacker, V., 2018. *Chapter 9 - Electrochemical Measurement Methods and Characterization on the Cell Level*. Elsevier, 175-214.
- Nicholson, R. S. 1965. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical chemistry*, **37 (11)**: 1351-1355.

- Ortiz-Ortega, E., Carrera-Cerritos, R., Arjona, N., Guerra-Balcázar, M., Cuevas-Muñiz, F. M., Arriaga, L. G., Ledesma-García, J. 2014. Pd Nanostructures with High Tolerance to CO Poisoning in the Formic Acid Electrooxidation Reaction. *Procedia Chemistry*, **12** 9-18.
- Ozden, A., Shahgaldi, S., Zhao, J., Li, X., Hamdullahpur, F. 2020. Degradations in porous components of a proton exchange membrane fuel cell under freeze-thaw cycles: Morphology and microstructure effects. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45** (5): 3618-3631.
- Peattie, C. G., Trachtenberg, I., Truitt, J. K., 1965. *Performance Of A Molten Carbonate Fuel Cell And Battery System*. Pergamon, 683-688.
- Pinto, A., 2018. **5 - Other Fuels for Direct Fuel Cells (DFCs)**. Academic Press, 157-207.
- Pollet, B. G., Franco, A. A., Su, H., Liang, H., Pasupathi, S., 2016. **1 - Proton Exchange Membrane Fuel Cells**. Woodhead Publishing, Oxford. 3-56.
- Rahman, M. M., Mostafiz, S. B., Paatero, J. V., Lahdelma, R. 2014. Extension of energy crops on surplus agricultural lands: A potentially viable option in developing countries while fossil fuel reserves are diminishing. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **29** (1): 108-119.
- Razmjoo, A., Kaigutha, L. G., Rad, M. V., Marzband, M., Davarpanah, A., Denai, M. 2020. A Technical analysis investigating energy sustainability utilizing reliable renewable energy sources to reduce CO₂ emissions in a high potential area. *Renewable Energy*, **164** (1): 46-57.
- Rusling, J. F., Suib, S. L. 1994. Characterizing materials with cyclic voltammetry. *Advanced Materials*, **6** (12): 922-930.
- Sacco, A. 2017. Electrochemical impedance spectroscopy: Fundamentals and application in dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **79** (1): 814-829.
- Shard, A. G., 2020. **Chapter 4.3.1 - X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Elsevier, 349-371.
- Smallman, R. E., Ngan, A. H. W., 2014. **Chapter 5 - Characterization and Analysis**. Butterworth-Heinemann, Oxford. 159-250.
- Söderström, T., Stoica, P. 1982. Some properties of the output error method. *Automatica*, **18** (1): 93-99.
- Spliid, H. 1983. A fast estimation method for the vector autoregressive moving average model with exogenous variables. *Journal of the American Statistical Association*, **78** (384): 843-849.
- Stanjek, H., Häusler, W. 2004. Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interactions*, **154** (1-4): 107-119.
- Steinberg, M. 1999. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. *International Journal of Hydrogen Energy*, **24** (8): 771-777.
- Sun, L., Jin, Y., Pan, L., Shen, J., Lee, K. Y. 2019. Efficiency analysis and control of a grid-connected PEM fuel cell in distributed generation. *Energy Conversion and Management*, **195** (1): 587-596.
- Tamašauskaitė, L., Šimkūnaitė, D., Nacys, A., Balčiūnaitė, A., Zabielaitytė, A., Norkus, E., 2021. **Chapter 11 - Direct Hydrazine Fuel Cells (DHFCs)**. Academic Press, 233-248.
- Tang, C. Y., Yang, Z., 2017. **Chapter 8 - Transmission Electron Microscopy (TEM)**. Elsevier, 145-159.

- Teng, Z., Li, M., Li, Z., Liu, Z., Fu, G., Tang, Y. 2020. Facile synthesis of channel-rich ultrathin palladium-silver nanosheets for highly efficient formic acid electrooxidation. *Materials Today Energy*, **34** (3): 100596.
- Truc, N. T., Ito, S., Fushinobu, K. 2018. Numerical and experimental investigation on the reactant gas crossover in a PEM fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **127** (1): 447-456.
- Ulas, B., Caglar, A., Kivrak, A., Aktas, N., Kivrak, H. 2020. Tailoring the metallic composition of Pd, Pt, and Au containing novel trimetallic catalysts to achieve enhanced formic acid electrooxidation activity. *Ionics*, **26** (6): 3109-3121.
- Ulas, B., Caglar, A., Kivrak, H. 2019. Determination of optimum Pd:Ni ratio for Pd_xNi_{100-x}/CNTs formic acid electrooxidation catalysts synthesized via sodium borohydride reduction method. *International Journal of Energy Research*, **43** (8): 3436-3445.
- Ulas, B., Caglar, A., Sahin, O., Kivrak, H. 2018. Composition dependent activity of PdAgNi alloy catalysts for formic acid electrooxidation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **532** (2): 47-57.
- Ulas, B., Kivrak, H. D., 2021. *Chapter 7 - Direct Formic Acid and Formate Fuel Cells (DF(A)FCs)*. Academic Press, 149-176.
- Walther, T., 2017. *Chapter 4 - Transmission Electron Microscopy of Nanostructures*. Elsevier, 105-134.
- Wang, H.-S., Chang, C.-P., Huang, Y.-J., Su, Y.-C., Tseng, F.-G. 2017. A high-yield and ultra-low-temperature methanol reformer integratable with phosphoric acid fuel cell (PAFC). *Energy*, **133** (2): 1142-1152.
- Wang, R., Liao, S., Ji, S. 2008. High performance Pd-based catalysts for oxidation of formic acid. *Journal of Power Sources*, **180** (1): 205-208.
- Wang, S., Jiang, S. P. 2017. Prospects of fuel cell technologies. *National Science Review*, **4** (2): 163-166.
- Wang, X., Hu, J.-M., Hsing, I. M. 2004. Electrochemical investigation of formic acid electro-oxidation and its crossover through a Nafion® membrane. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **562** (1): 73-80.
- Waseda, Y., Matsubara, E., Shinoda, K. 2011. *X-ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems* Springer Science & Business Media,
- Westbroek, P., 2005. *2 - Electrochemical Methods*. Woodhead Publishing, 37-69.
- Woods, A. E., Stirling, J. W., 2019. *21 - Transmission Electron Microscopy*. Elsevier, 434-475.
- Xiao, S., Xu, P., Peng, Q., Chen, J., Huang, J., Wang, F., Noor, N. 2017. Layer-by-layer assembly of polyelectrolyte multilayer onto PET fabric for highly tunable dyeing with water soluble dyestuffs. *Polymers*, **9** (12): 735.
- Yang, S., Zhang, X., Mi, H., Ye, X. 2008. Pd nanoparticles supported on functionalized multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) and electrooxidation for formic acid. *Journal of Power Sources*, **175** (1): 26-32.
- Yao, S., Li, G., Liu, C., Xing, W. 2015. Enhanced catalytic performance of carbon supported palladium nanoparticles by in-situ synthesis for formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*, **284** (2): 355-360.
- Yu, X., Pickup, P. G. 2009. Mechanistic study of the deactivation of carbon supported Pd during formic acid oxidation. *Electrochemistry Communications*, **11** (10): 2012-2014.

- Zhang, G., Wang, Y., Wang, X., Chen, Y., Zhou, Y., Tang, Y., Lu, L., Bao, J., Lu, T. 2011. Preparation of Pd–Au/C catalysts with different alloying degree and their electrocatalytic performance for formic acid oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **102** (3): 614-619.
- Zhang, L., Wan, L., Ma, Y., Chen, Y., Zhou, Y., Tang, Y., Lu, T. 2013. Crystalline palladium–cobalt alloy nanoassemblies with enhanced activity and stability for the formic acid oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, **138-139** (2): 229-235.
- Zhang, X., Fan, H., Zheng, J., Duan, S., Huang, Y., Cui, Y., Wang, R. 2018. Pd–Zn nanocrystals for highly efficient formic acid oxidation. *Catalysis Science & Technology*, **8** (18): 4757-4765.
- Zhou, W. P., Lewera, A., Larsen, R., Masel, R. I., Bagus, P. S., Wieckowski, A. 2006. Size Effects in Electronic and Catalytic Properties of Unsupported Palladium Nanoparticles in Electrooxidation of Formic Acid. *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** (27): 13393-13398.
- Zhu, H., Huang, Y.-X., Zhang, S., Sun, S., 2015. *Chapter 10 - Tailoring Nanoparticle Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Elsevier, Amsterdam. 275-300.
- Zhu, Y., Khan, Z., Masel, R. I. 2005. The behavior of palladium catalysts in direct formic acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, **139** (1): 15-20.



ÖZ GEÇMİŞ

1994 yılında Muş'ta doğdu. İlk, orta ve lise eğitimlerini Tekirdağ'da tamamladı. 2012 yılında girdiği Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans eğitimine başladı.





T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 26/11/2020

Tez Başlığı / Konusu:

Yüksek aktiviteye sahip CNT destekli Pd-Zn katalizörünün formik asit elektrooksitlenme aktivitesinin incelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam **52** sayfalık kısmına ilişkin, **26/11/2020** tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı **% 10 (yüzde on)** dur.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

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

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

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

Yonca YILMAZ
26/11/2020

Adı Soyadı: Yonca YILMAZ

Öğrenci No: 179101002

Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Programı: Kimya Mühendisliği/Yüksek Lisans

Statüsü: Y. Lisans Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR

Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR

(Unvan, Ad Soyad, İmza)