



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT HÜCRE
KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Sibel UYGUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ekim-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Sibel UYGUN tarafından hazırlanan “DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT HÜCRE KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ” adlı tez çalışması 28/10/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

Danışman

Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

Üye

Doç. Dr. Mustafa Esen MARTI

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 211016008 numaralı proje ile desteklenmiştir.
Bu tez çalışması TÜBİTAK 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Sibel UYGUN

Tarih: 24.11.2021

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞRUDAN BORHİDRÜR YAKIT HÜCRE KATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Sibel UYGUN

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

2021, 64 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN
Doç. Dr. Mustafa Esen MARTİ
Doç. Dr. Salih Zeki BAŞ

Artan dünya nüfusu ile birlikte enerji tüketimi de gün geçtikçe hızla artmaktadır. Fosil yakıt kullanımının çevreye verdiği zarar büyük bir sorun olarak görülmektedir. Bu sorunların çoğu temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları kullanılarak hafifletilebilir. Temiz bir enerji kaynağı olarak hidrojen, en uygun alternatif enerji kaynaklarından biridir. Hidrojen yakıt hücreleri, etkili enerji üretiminde başarılıdır. Yakıt olarak borhidrür kullanan yakıt pilleri, yüksek potansiyel ve güç yoğunluğu nedeniyle tercih edilmektedir.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, doğrudan sodyum borhidrür yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere karbon nanotüp (CNT) destekli Pt temelli bimetalik ve monometalik katalizörler NaBH_4 indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Farklı mol oranlarında sentezlenen bimetalik PtAu (50:50)/CNT, PtAu (70:30)/CNT, PtAu (90:10)/CNT ve PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT, Au/CNT, Cu/CNT, Pt/CNT, Ir/CNT katalizörlerinin borhidrür elektroyükseltgenme reaksiyonu için aktiviteleri voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. PtCu (70:30)/CNT bimetalik katalizörü borhidrür yükseltgenme reaksiyonu için daha yüksek aktivite göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Bimetalik katalizörler, borhidrür elektroyükseltgenmesi, karbon nanotüpler, platin, sodyum borhidrür

ABSTRACT

MS THESIS

DEVELOPMENT OF THE DIRECT BOROHYDRIDE FUEL CELL CATALYSTS

Sibel UYGUN

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

2021, 64 Pages

Jury

**Assoc. Prof. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN
Assoc. Prof. Dr. Mustafa Esen MARTİ
Assoc. Prof. Dr. Salih Zeki BAŞ**

With the increasing world population, energy consumption is increasing day by day. The damage caused by the use of fossil fuels to the environment is seen as a major problem. Many of these problems can be alleviated by using clean and renewable energy sources. As a clean energy source, hydrogen is one of the most suitable alternative energy sources. Hydrogen fuel cells are successful in producing efficient energy. Fuel cells using borohydride as fuel are preferred because of their high potential and power density

In this master thesis, carbon nanotube (CNT) supported Pt-based bimetallic and monometallic catalysts were synthesized by NaBH₄ reduction method to be used directly in sodium borohydride fuel cells. The activities of bimetallic PtAu (50:50)/CNT, PtAu (70:30)/CNT, PtAu (90:10)/CNT and PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT, Au/CNT, Cu/CNT, Pt/CNT, Ir/CNT catalysts synthesized in different mole ratios for the borohydride (BH₄⁻) electrooxidation reaction were investigated by voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy methods. PtCu (70:30)/CNT bimetallic catalyst showed higher activity for borohydride oxidation reaction.

Keywords: Bimetallic catalysts, borohydride electrooxidation, carbon nanotubes, platinum, sodium borohydride

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitim hayatım boyunca bana her konuda bilgi ve tecrübelerini aktarıp olaylara farklı perspektiflerden bakmamı sağlayan, akademik hayatımda daima yoluma ışık tutan değerli danışmanım Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen kıymetli aileme teşekkür ederim.

Laboratuvar arkadaşım Doktora öğrencisi Burak YAPICI'ya ve değerli arkadaşım Arş. Gör. Sinem ALTINIŞIK'a vermiş olduğu desteklerden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmama sağladıkları finansal destekten dolayı Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim.

2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Yüksek Lisans Burs Programı kapsamında vermiş oldukları destekten dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Sibel UYGUN
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Hidrojen Enerjisi	4
1.2. Yakıt Hücreleri	5
1.3. Yakıt Hücresi Çeşitleri	6
1.3.1. Proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PDMYH).....	7
1.3.2. Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH)	7
1.3.3. Alkali yakıt hücreleri (AYH)	8
1.3.4. Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH).....	8
1.3.5. Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH).....	8
1.4. Doğrudan Borhidrür Yakıt Hücreleri (DBHYH).....	9
1.5. Sodyum Borhidrür ve Genel Özellikleri	10
1.6. Doğrudan Borhidrür Yakıt Hücreleri Anot Katalizörleri	11
1.7. Katalizör Sentez Yöntemleri	12
1.7.1. Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme yöntemi	12
1.7.2. Kolloidal yöntem	13
1.7.3. Sol-jel yöntemi	13
1.7.4. Emdirme yöntemi.....	14
1.7.5. Mikroemülsiyon yöntemi	14
1.7.6. Glikotermal sentez yöntemi	15
1.8. Katalizör Sentezinde Kullanılan Destek Maddeleri.....	16
1.8.1. Karbon temelli destek malzemeleri	16
1.8.1.1. Karbon nanotüpler.....	17
1.8.1.2. Elmas	17
1.8.1.3. Grafit	18
1.8.1.4. Grafen.....	18
1.8.2. Karbon temelli olmayan destek malzemeleri.....	19
1.9. Elektrokimyasal Karakterizasyonu	19
1.9.1. Dönüşümlü voltametri	20
1.9.2. Doğrusal taramalı voltametri	21
1.9.3. Kronoamperometri	22
1.9.4. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi	23
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	26
3. MATERYAL ve YÖNTEM	32

3.1. Kullanılan Cihaz Türleri	32
3.2. Kullanılan Kimyasallar	32
3.3. Kullanılan Elektrot Türleri.....	32
3.4. Kullanılan Elektrokimyasal Sistem.....	32
3.5. Katalizörlerin Hazırlanması	33
3.6. Elektrotların Modifikasyonu	34
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
4.1. Dönüşümlü Voltametri.....	35
4.2.1. NaOH derişimi etkisi	39
4.2.2. NaBH ₄ derişimi etkisi	40
4.2.3. Tarama hızı etkisi.....	43
4.3. Kronoamperometri	48
4.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi	49
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	54
KAYNAKÇA.....	55

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Hidrojen vektörü: kaynaklar, üretim seçenekleri, depolama seçenekleri ve nihai kullanımları

Şekil 1.2. Yakıt hücresi

Şekil 1.3. Dönüşümlü voltametrde zamana karşı ileri ve geri yönde potansiyel taraması

Şekil 1.4. Doğrusal taramalı voltametrde uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi (t_0 =başlangıç zamanı, t_d = potansiyelin değişim zamanı)

Şekil 1.5. Tek adımlı kronoamperometri için A) uyarı sinyali, B) konsantrasyon profili, C) cevap sinyali

Şekil 1.6. EIS verilerinin farklı diyagramlarda gösterimi a) Nyquist diyagramı b) Bode diyagramı c) Faz açısı diyagramı

Şekil 1.7. Nyquist diyagramı ve eşdeğer devresi

Şekil 3.1. Deney düzeneği

Şekil 4.1. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için 2,0 M NaOH + 0,02M NaBH₄ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogram, 40 mV/s

Şekil 4.2. PtAu (70:30)/CNT, PtAu (50:50)/CNT, PtAu (90:10)/CNT modifiye GCE'lerin 0,02 M NaBH₄ + 2,0 M NaOH çözeltisinde BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için dönüşümlü voltamogramlar, 40 mV/s

Şekil 4.3. A) PtAu (70:30)/CNT B) PtCu (70:30)/CNT C) PtIr (70:30)/CNT D) Pt/CNT E) Au/CNT F) Cu/CNT G) Ir/CNT modifiye GCE'nin 2,0 M NaOH ve 2,0 M NaOH + 0,02 M NaBH₄ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları, tarama hızı: 40 mV/s

Şekil 4.4. Pt/CNT, Ir/CNT, Au/CNT, Cu/CNT, PtAu (70:30)/CNT, PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için 2,0 M NaOH + 0,02 M NaBH₄ çözeltisinde kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar, 40 mV/s

Şekil 4.5. A) PtAu (70:30)/CNT B) PtCu (70:30)/CNT C) PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile 1,0-3,0 M NaOH + 0,02 M NaBH₄ çözeltilerinde BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar, 40mV/s

Şekil 4.6. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,01-0,20 M NaBH₄ çözeltilerinde BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar, 40 mV/s

Şekil 4.7. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için NaBH_4 derişimine karşı pik akım grafiğı

Şekil 4.8. PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,01-0,20 M NaBH_4 çözeltilerinde BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar, 40 mV/s

Şekil 4.9. PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için NaBH_4 derişimine karşı pik akımı grafiğı

Şekil 4.10. PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,01-0,20 M NaBH_4 çözeltilerinde BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar, 40 mV/s

Şekil 4.11. PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için NaBH_4 derişimi-akım grafiğı

Şekil 4.12. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH_4 çözeltisinde 20-100 mV/s tarama hızlarında BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar

Şekil 4.13. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için potansiyel tarama hızı kareköküne karşı pik akımı grafiğı

Şekil 4.14. PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH_4 çözeltisinde 20-100 mV/s tarama hızlarında BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar

Şekil 4.15. PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için potansiyel tarama hızı kareköküne karşı pik akımı grafiğı

Şekil 4.16. PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH_4 çözeltisinde 20-100 mV/s tarama hızlarında BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar

Şekil 4.17. PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için potansiyel tarama hızı kareköküne karşı pik akımı grafiğı

Şekil 4.18. PtAu (70:30)/CNT, PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT, Pt/CNT, Cu/CNT, Au/CNT, Ir/CNT modifiye GCE'lerle 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH_4 çözeltisinde -0,3 V'da kaydedilen kronoamperomogramlar

Şekil 4.19. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE'lerin 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH_4 çözeltisinde -0,1 V ile -0,4 V arasında potansiyel uygulanarak kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 4.20. PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE'lerin 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde -0,1 V ile -0,4 V arasında potansiyel uygulanarak kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 4.21. PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE'lerin 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde -0,1 V ile -0,4 V arasında potansiyel uygulanarak kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 4.22. PtAu (70:30)/CNT, PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE'lerin 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde -0,4 V potansiyel uygulanarak kaydedilen Nyquist diyagramları



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

i : Akım
Au: Altın
Cu: Bakır
 BH_4^- : Borhidrür iyonu
 R_s : Çözelti direnci
C : Derişim
D : Difüzyon katsayısı
 R_{ct} : Elektrolit/çözelti ara yüzeyindeki yük transfer direnci
n : Elektron sayısı
F : Faraday sabiti
 θ : Gelen ışın ile düzlem arasındaki açı
 λ : Gelen ışının dalga boyu
n : Kırınım sayısını gösteren sabit
d : Kristal düzlemler arasındaki mesafe
mV : Milivolt
Pt : Platin
E : Potansiyel
 C_{dl} : Sabit faz elemanı
k : Scherrer Sabiti
 $NaBH_4$: Sodyum borhidrür
 E° : Standart potansiyel
V : Volt
A : Yüzey alanı
t : Zaman

Kısaltmalar

GCE : Camsı karbon elektrot
SWCNT : Tek duvarlı karbon nanotüp
DWCNT: Çift duvarlı karbon nanotüpler
MWCNT: Çok duvarlı karbon nanotüpler
DBHYH : Doğrudan borhidrür yakıt hücresi
DMYH : Doğrudan metanol yakıt hücresi
EKYH : Erimiş karbonat yakıt hücresi
CNT : Karbon nanotüp
KOYH : Katı oksit yakıt hücresi
PEMYH : Polimer elektrolit membran yakıt hücresi

1. GİRİŞ

Fosil yakıtların kullanımı nedeniyle dünya çapında meydana gelen tahrip edici değişiklikler, tüm dünyada temiz ve etkili yenilenebilir enerji sistemlerinin geliştirilmesi için etkili çözümlerin bulunması konusunda önemli bir adım teşkil etmektedir (Yang ve ark., 2009). Fosil yakıtları destekleyen mevcut enerji sistemi, küresel iklim değişikliğinin ve yerel hava kirliliğinin ana nedeni olarak belirlenmiştir (Retnamma ve ark., 2011). Küresel iklim değişikliği ve yerel hava kirliliği; ekolojik kirlilik, sera etkisi, asit yağmuru ve ozondaki delikler gibi kritik sorunlara neden olur. Sonuç olarak, enerji ile çevre arasında önemli bir ilişki vardır. Bu nedenle temiz, sürdürülebilir enerji teknolojilerinin araştırılması çok önemli bir konudur (Ren ve ark., 2020).

Enerji için H_2 kullanan yakıt hücrelerinin önemli çevresel faydaları vardır (Retnamma ve ark., 2011). Yakıt hücreleri enerji açısından verimli, temiz, sessiz ve güvenli sistemlerdir. Piller gibi yakıt hücresi de kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe çeviren elektrokimyasal bir enerji aracıdır ve bir ısı motoru gibi yakıt hücresi de yakıt ve oksitleyici sağlandığı sürece elektrik üretir (Boyacı San ve ark., 2016). Elektrikli araçlarda, sabit enerji santrallerinde ve hareketli cihazlarda kullanılabilirler (Amin ve ark., 2012). Yakıt hücreleri arasında, yakıt olarak hidrojen kullanan proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH), yüksek performans ve sıfır emisyon nedeniyle gün geçtikçe ilgi görmektedir. Buna ek olarak, hidrojenin depolanması ve taşınması ile ilgili konular temel sınırlandırmaları takip etmektedir. Bu nedenle, metanol ve borhidrür gibi alternatif sıvı yakıtlar daha fazla ilgi çekmektedir.

Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH) ile karşılaştırıldığında, doğrudan borhidrür yakıt hücresi (DBHYH) yalnızca yakıt depolama ve nakliye sorunlarından kaçınmakla kalmaz, aynı zamanda DMYH'deki CO zehirlenmesi sorununu da önler (Yin ve ark., 2019). Doğrudan bir anot yakıtı olarak borhidrür sulu çözeltisini kullanan doğrudan borhidrür yakıt hücrelerinin hareketli güç kaynakları oldukça etkilidir (Liu ve ark., 2014). Borhidrürler, üstün hidrojen içeriğine sahip bileşiklerdir. Örneğin, $NaBH_4$ ağırlıkça %10,6 hidrojen içerir. Teorik enerji yoğunluğu bakımından sodyum borhidrür (9,3 Wh/g) metanolden (6,1 Wh/g) 1,5 kat daha yüksektir (Li ve ark., 2005). Sodyum borhidrür; yüksek enerji yoğunluğu (9,3 Wh/g), yüksek kapasitesi (5669 Ah/kg) ve birçok metalik yüzeyde daha hızlı anot kinetiği sağlaması nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Örneğin, $NaBH_4$ reaksiyonu platinde hızlı ancak altın için yavaştır (Liu ve ark., 2012). Doğrudan borhidrür yakıt hücresinin birçok avantajı vardır. Bunlar;

hidrojen depolama sorunlarını ortadan kaldırır, sıvı yakıtı güvenli bir şekilde kullanır, katot tarafına düşük yakıt geçişine sahiptir ve yüksek teorik hücre voltajına (1,64 V) sahiptir. Ayrıca DBHYH'de yakıt olarak kullanılan sodyum borhidrür çözeltisi bor madenlerinden üretildiği ve Türkiye toplam bor rezervinin % 70'ine sahip olduğundan dolayı Türkiye için özellikle önemlidir (Çelik ve ark., 2010). Öte yandan, DBHYH'nin güvenli bir enerji kaynağı haline gelmesi için hala geliştirilmesi gereken önemli sorunlar vardır. Geliştirilmesi gereken sorunlar arasında; hidrolizi azaltarak borhidrür elektroyükseltgenmesinin tamamını destekleyerek NaBH_4 kullanımını arttırabilen seçici bir elektrokatalizör geliştirilmesi, borhidrür yükseltgenmesine karşı etkili olmayan bir katot katalizörü tasarlamak ve küçültülmüş reaktan geçişli güvenli bir anyonik membranın geliştirilmesi yer alır (Zhiani ve Mohammadi, 2016).

DBHYH'nin elektrokimyasal reaksiyonları alkali bir ortamda gerçekleşir çünkü borhidrür iyonları asidik ortamda kimyasal olarak kararlı değildir (Ma ve Sahai, 2018). Alkali çözelti ortamında borhidrür iyonları (BH_4^-) yükseltgenerek $8 e^-$ açığa çıkarır (Santos ve Sequeira, 2010) ve elektrot reaksiyonları ile hücre reaksiyonu şu şekilde tanımlanabilir:



Yüksek sulu alkali ortamda $E^0_{\text{anot}} = -1,24 \text{ V}$ 'ye karşı SHE (Fessi ve ark.), $E^0_{\text{katot}} = 0,40 \text{ V}$ 'ye karşılık SHE ve $E^0_{\text{hücre}} = 1,64 \text{ V}$ olarak hesaplanmıştır (Demirci, 2007).

Elektrokatalizör, kontrollü hidrojen üretim hızı için DBHYH'nin en önemli kısımlarından biridir (Peña-Alonso ve ark., 2007). Bu sebeple, çeşitli metaller (soy metaller, geçiş metalleri ve alaşımları) DBHYH anot katalizörleri olarak çalışılmaktadır (Wang ve ark., 2010, Geng ve ark., 2010). Özellikle; Pt, Pd, Ni, Au, Ag, Cu, Ir, Os gibi metallerin borhidrür oksidasyonu için oldukça aktif olduğu bilinmektedir. Özellikle Pt ve Ni diğer metallere göre daha fazla ilgi çeken metallerdir ve birçok araştırmacı tarafından DBHYH için anot katalizörü olarak gösterilmiştir. Borhidrür iyonu, Pt metal yüzeyinde güçlü elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştirebilir (Wang ve ark., 2010). Platinin borhidrür yükseltgenmesi için yüksek katalitik aktivite ve belirli koşullar altında hidrolizi için düşük aktivite gösterdiği ve borhidrür türü başına yaklaşık $8 e^-$ açığa çıkardığı bilinmektedir (Nagle ve Rohan, 2011). Pt, hızlı elektrot kinetiği ve yüksek kararlılığı sebebiyle yakıt hücreleri için en aktif katalizörlerden biri olarak kabul edilmektedir. Bununla birlikte, platinin pahalı olması katalizörlerin toplam maliyetini

büyük ölçüde arttırmaktadır (Oliveira ve ark., 2018). Kullanılan Pt miktarını azaltma amacıyla, Pt uygun fiyatlı diğer geçiş metalleriyle (örneğin Cu, Ir, Au, Ni, Co ve Fe) alaşımlanabilir (Jing ve ark., 2015). Yapılan çalışmalarda bimetalik katalizörlerin monometalik Pt katalizöründen üstün özellikler gösterdiği bilinmektedir. Bimetalik katalizörler, monometalik katalizörler ile karşılaştırıldığında daha yüksek aktivite ve kararlılık göstermektedir (Wang ve ark., 2010). Gyenge ve ark., (Gyenge ve ark., 2006) saf Pt yerine Pt-Au alaşımı kullanarak borhidrür yükseltgenmesi için daha negatif potansiyellerde daha yüksek pik akımları elde etmişlerdir. Öte yandan, Pt-Ir ve Pt-Ni gibi bimetalik katalizörler de DBHYH için kullanılan katalizörler arasındadır (Gyenge ve ark., 2006).

Paladyum ve platin gibi geçiş metallerinin yüksek maliyeti nedeniyle elektrokatalizör olarak bu soy metallerden homojen bir katman kullanılması tercih edilmez. En iyi elektrokatalizör performansını elde etmek için minimum miktarda katalitik metal kullanmak gerekir. Bu sebeple küçük miktarlarda katalitik metal kullanımı ile yüksek elektrokatalitik performanslar elde etmek için destek malzemeleri üzerine araştırmalar geliştirilmiştir. Destek malzemelerine örnek olarak; karbon temelli destek malzemeleri (Vulcan XC-72 karbon siyahı, grafen, tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler), çift duvarlı karbon nanotüpler (DWCNT'ler), çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler), karbon nanofiberler (CNF'ler) ve karbon mezo gözenekli malzemeler), diğer destek malzemeleri (örneğin; metal nitrürler, karbürler, elektronik olarak iletken polimerler, sülfoksitler ve iletken metal oksitler ve diğerleri) verilebilir (dos Santos ve ark., 2017).

Katalizör destek malzemeleri için gerekli özellikler; yüksek özgül yüzey alanı, kuru ve nemli hava koşullarında düşük sıcaklıklarda düşük yanma reaktivitesi, yakıt hücresi koşullarında denendiğinde yüksek elektrokimyasal kararlılık, yüksek proton ve elektronik iletkenlik, reaksiyon ortamındaki korozyona direnç ve düşük fiyattır. Destek malzemesinin seçimi ve özelliklerinin elektrokatalizörlerin performansı üzerinde önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir (Oliveira ve ark., 2018). Karbon nanotüpler (CNT) çok yüksek elektriksel ve termal iletkenliklere, geniş yüzey/yığın oranlarına ve yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahiptir (Morales-Lara ve ark., 2019). CNT'ler, her iki ucu da kapalı olan silindirlerle yapılmış grafit katmanlardan oluşur. CNT'ler, katalizör destekleri olarak hareket etmelerine izin veren 10-50 nm'lik bir dış çap, yaklaşık 3-15 nm'lik bir iç çap ve yaklaşık 10-50 mm'lik bir uzunluğun tipik özelliklerini taşır, bu da Pt nanopartiküllerin dağıtılması için uygundur (Samad ve ark., 2018).

Bu çalışmada, karbon nanotüp (CNT) destekli bimetalik nanokatalizörler NaBH_4 indirgeme yöntemi ile farklı atomik oranlarda olacak şekilde sentezlenmiştir. Farklı mol oranlarında sentezlenen PtAu (50:50)/CNT, PtAu (70:30)/CNT, PtAu (90:10)/CNT bimetalik katalizörleri ile PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT bimetalik nanokatalizörlerinin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleriyle yapılmıştır.

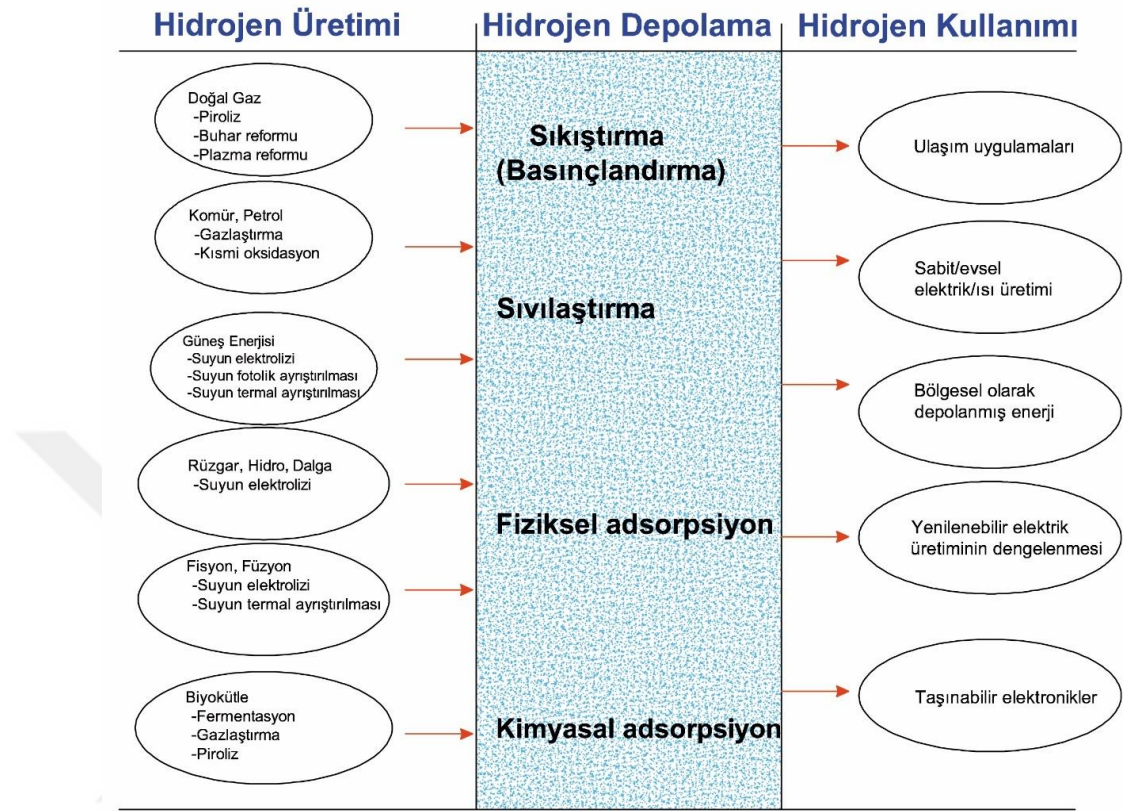
1.1. Hidrojen Enerjisi

Hidrojen (H_2), dünyamızda temel olarak su ve organik bileşiklerde bulunan ve evrende en bol bulunan elementtir. Yanıcı bir gaz olmakla birlikte renksiz, kokusuz, bir elektron ve bir protondan oluşan en hafif ve en basit elementtir. Hidrojenin atom ağırlığı 1,00794 atomik kütle birimi olup 1,008'e yuvarlanmıştır (Dawood ve ark., 2020).

Hidrojenin geleceğin ekonomisi için düşük maliyetli ve temiz bir yakıt olduğu büyük ölçüde kanıtlanmıştır. Hidrojen, yüksek enerji içeriğine (ısı ve ısıtma değeri) sahip olmakla birlikte sürdürülebilir, toksik olmayan ve petrol, doğal gaz veya kömürün aksine bir enerji taşıyıcı olarak kullanılabilen, egzoz ürünü olarak su açığa çıkaran çevreye duyarlı temiz bir enerji türüdür. Hidrojen hem hidro, rüzgar, dalga, güneş, biyokütle ve jeotermal enerji kaynakları gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından hem de kömür, doğal gaz ve nükleer enerji kaynakları gibi yenilenemez kaynaklardan üretilir (Abe ve ark., 2019). Türkiye güneş, rüzgar, hidrojen ve jeotermal enerji gibi bol miktarda yenilenebilir enerji kaynaklarına sahiptir. Yenilenebilir enerji sadece ithal edilen yakıtlara olan bağımlılığı azaltmakla kalmaz, aynı zamanda Türkiye'nin enerji güvenliğini de artırır (Apak ve ark., 2017).

Hidrojen; yakıt olarak depolanabilir ve taşımacılıkta, yakıt hücreleri kullanan enerji üretim sistemlerinde, içten yanmalı motorlarda veya türbinlerde kullanılabilir (Abe ve ark., 2019). Hidrojenin depolanması, hidrojenin yakıt olarak kullanılmasında önemli bir sorundur. Bu sorunun sebebi ise hidrojenin çevre koşullarında (298 K ve atmosferik basınç) $0,089 \text{ kg/m}^3$ 'lük düşük hacimsel enerji yoğunluğuna sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, hacimsel enerji yoğunluğunu artırmak, en uygun hidrojen depolamasını kolaylaştırmak için gerekli bir adımdır. Hidrojen depolama işlemlerini kolaylaştırmak için uygulanan bazı işlemlere sıkıştırma, sıvılaştırma ve hidrojenin sıvılarda ve katı malzemelerde depolanması örnek

gösterilebilir. Şekil 1.1’de bazı hidrojen üretim ve depolama işlemleri ile hidrojen kullanım alanları gösterilmektedir (Abdin ve ark., 2020).



Şekil 1.1. Hidrojen vektörü: kaynaklar, üretim seçenekleri, depolama seçenekleri ve nihai kullanımları

1.2. Yakıt Hücreleri

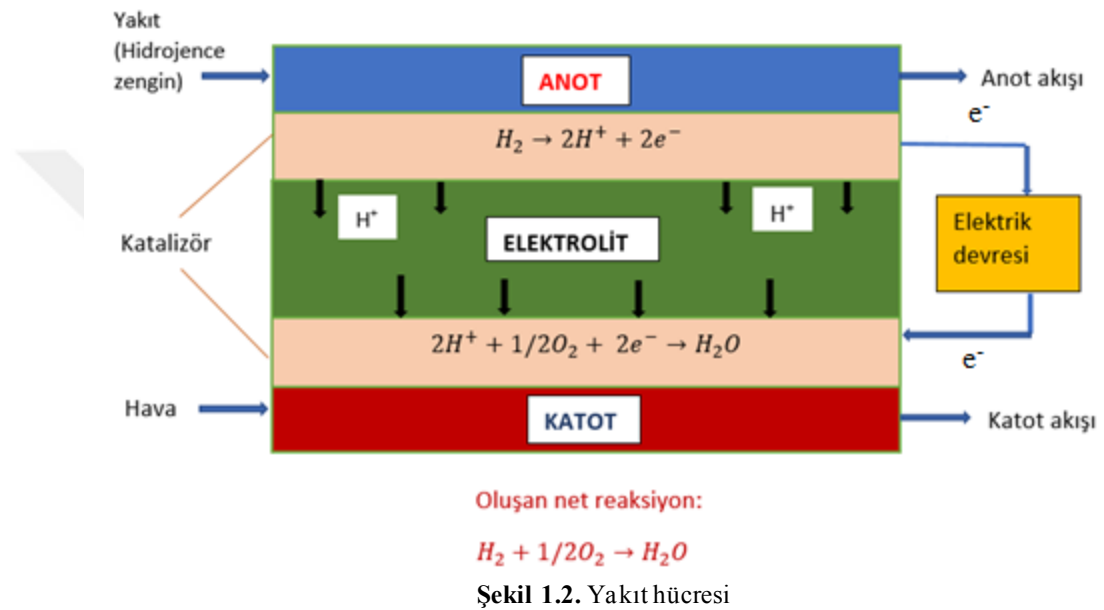
Yakıt hücreleri, kimyasal enerjiyi yüksek verimle doğrudan elektriğe dönüştüren, atık olarak su ve ısı açığa çıkaran çevre dostu cihazlardır. Bu nedenle geleceğin alternatif enerji üretimi için en güçlü adaylar arasında yer almaktadır (Li ve ark., 2005; Hosseini ve Abdolmaleki, 2013; Arshad ve ark., 2019). Yakıt hücreleri elektriği biriktirmez, yakıttan doğrudan elektrik oluşturur. Yakıt hücresinin çalışması için yakıt (hidrojence zengin madde) ve oksidana (oksijence zengin madde) ihtiyaç vardır (Siwal ve ark., 2019). Hidrojen ve oksijen arasında aşağıdaki elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelir:



Burada H_2 (g) ve O_2 (g), yakıt hücresi sisteminin temelini tanımlamak için sırasıyla bir yakıt ve oksidan olarak seçilir. Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren tüm

bileşenler tek bir birim hücrede birleşmiştir. Elektrolit, pozitif elektrot (katot) ve negatif elektrot (anot) ile temas halindedir (Arshad ve ark., 2019).

Bir yakıt hücresinin çalışma prensibi, oksijen ve hidrojen arasındaki elektrokimyasal reaksiyon sonucu elektrik üretmesi nedeniyle bir pile benzer. Pil, içinde enerji depolar ve bittikten sonra pil atılmalıdır veya harici bir güç kaynağı ile şarj edilebilir. Bir yakıt hücresi, geleneksel motorların aksine hiçbir yanma söz konusu olmamasına rağmen, kimyasal enerji desteğiyle uzun süre çalışabilir.



Yakıt hücresi Şekil 1.2’de görüldüğü üzere, dışarıdan sağlanan yakıt (anot tarafı) ve oksitleyici (katot tarafı) ile bunların bir elektrolit ortamı içerisinde reaksiyona girmesi ile elektrik üretir. Bu reaksiyon bir katalizör etkisi ile gerçekleşmektedir. Reaksiyona giren yakıt, elektron ve pozitif yüklü iyonlara (anyon) ayrılır. Elektrolitik madde anyonların katoda geçişine izin verir fakat elektron geçişine izin vermez. Bu nedenle elektronlar bir elektronik devre üzerinden akmaya zorlanır (Jaiswal ve ark., 2019).

1.3. Yakıt Hücresi Çeşitleri

Yakıt hücresi çeşitleri genellikle kullanılan elektrolite (Alaswad ve ark., 2016), yakıt ve çalışma parametrelerinin seçimine göre sınıflandırılır. Yakıt hücreleri çeşitlerinin teknolojisi hala geliştirilme aşamasındadır (Pachauri ve Chauhan, 2015). Elektrik enerjisi üretmek için altı farklı tipte yakıt hücresi kullanılır. Bunlar; proton değişim membranlı yakıt hücresi (PDMYH), katı oksit yakıt hücresi (KOYH), alkali

yakıt hücresi (AYH), doğrudan metanol yakıt hücresi (DMYH), fosforik asit yakıt hücresi (FAYH) ve erimiş karbonat yakıt hücresi (EKYH)'dir.

1.3.1. Proton değişim membranlı yakıt hücreleri (PDMYH)

Son yıllarda PDMYH hem akademik hem de endüstriler çalışmalarda yoğun ilgi görmektedir. PDMYH ana bileşenler olarak anot, katot ve proton değişim membranından oluşur. Burada hidrojen, anot tarafından yakıt olarak beslenir ve katot katmanında yükseltgenir ve yan ürün olarak su açığa çıkar (Mohideen ve ark., 2020). PDMYH'ler, 1962'de Dupont de Nemours tarafından geliştirilen özellikle Nafion® gibi yüksek verimli polimer membranlar sayesinde büyük ölçüde araştırılmış ve test edilmiştir. Nafion®, sülfonik asit yan grupları taşıyan perflorlu bir kopolimerdir. Yüksek iyonik iletkenlik, kimyasal direnç ve kararlılık sergiler (Couture ve ark., 2011). PDMYH'ler protonları iletmek için kullanılan katı iyon değişim membranına sahip olduğundan dolayı hidrojen korozyonu ve gaz geçiş etkileri en aza indirilmiş olur. Çalışma sıcaklığı aralığı 60 °C– 100 °C'dir ve yaklaşık %35– 45 verimle çalışırlar (Pachauri ve Chauhan, 2015).

1.3.2. Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH)

Katı oksit yakıt hücresi, oksijen ve hidrojenin reaksiyona girme eğilimini kullanarak yakıtlardaki kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir cihazdır (Jaiswal ve ark., 2019). KOYH'de PDMYH gibi özellikle Amerika Birleşik Devletleri, Japonya ve Avrupa'da geniş çapta araştırılmıştır. Çalışma sıcaklıkları oldukça yüksek olmasına rağmen (800–1000 °C), enerji açısından en verimli yakıt hücrelerinden biridir. Genellikle sabit cihazlar için kullanılırlar. Yakıt hücresinden çıkarken aşırı derecede sıcak olan su, elektrik üretmek üzere jeneratörleri çalıştırmak için türbinlerden geçer. Çalışma sıcaklığı aralığının yüksek olmasından dolayı yakıt hücresi bileşenlerinin yüksek termal kararlılığa sahip olması gerekir (Couture ve ark., 2011). KOYH'lerde, anot ve katot arasına katı elektrolit yerleştirilir. Katot tarafında oksijen, elektrolit boyunca hareket eden oksijen iyonlarına dönüşmek için dış yükten gelen elektronlarla reaksiyona girer. Anot tarafında yakıt, dış elektrik devresinden geçen elektronları serbest bırakmak için gelen oksijen iyonları tarafından oksitlenir. Dış elektrik devresindeki yük geçişi, elektrolit içindeki iyonik akım geçişi ile dengelenir. Elektrotlar arasındaki potansiyel fark, elektronların dış devreden geçmesini sağlar. KOYH'nin anot, katot ve elektrolit olmak üzere üç ana bileşeni vardır ve bu bileşenler

arasında elektrolit, iyonik iletimin gerçekleştirilmesinde çok önemli bir rol oynar (Jaiswal ve ark., 2019).

1.3.3. Alkali yakıt hücreleri (AYH)

Alkali yakıt hücreleri, sıvı elektrolit olarak derişik potasyum hidroksit (Stankovich ve ark.) çözeltisi kullanan en eski yakıt hücreleridir. İlk olarak Reid tarafından tanımlanmış ve 1950'lerden beri uzay programları için geliştirilmiştir (Couture ve ark., 2011). Alkali yakıt hücreleri 100–250 °C arasında çalışır. Bu yakıt hücresi türü, diğer yakıt hücrelerine kıyasla hidrojen ve oksijen reaktanları ile birlikte mükemmel performansa sahiptir. Bu tür yakıt hücrelerinin dezavantajı CO₂ ve CO'ya duyarlılığıdır (Pachauri ve Chauhan, 2015). Elektrolit olarak potasyum hidroksit çözeltisinin kullanılması, yüksek alkalinite nedeniyle bazı sorunlar ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca, hidrojenle karbondioksit varlığından kaynaklanan karbonatlaşma olayı nedeniyle yakıt hücresinin verimi azalmaktadır. Oluşan potasyum karbonat elektrotlara yerleşerek elektrotları daha az iletken hale getirir. Alkali yakıt hücreleri elektrolitinden dolayı kısa kullanım ömrü olmasına rağmen, PDMYH'lere benzer verim için Pt ve Pd gibi soy metal kullanımına gerek yoktur. Bu nedenle, daha ucuz metallerin kullanılması ulaşım uygulamalarında yakıt hücrelerinin geleceğı için önemli bir faktör olarak görölmektedir (Couture ve ark., 2011).

1.3.4. Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMYH)

Doğrudan metanol yakıt hücreleri, taşınabilir elektronik cihazlar için umut verici bir güç kaynağı olarak kabul edilse de ticari uygulamalarda üstesinden gelinmesi gereken birkaç teknik sorun vardır. Sorunlardan biri yakıt hücresinin kararlılığıdır. DMYH'lerin kararlılığını çeşitli bozunma faktörleri etkiler. Bu nedenle, yakıt hücrelerinin ömrünü uzatmak için bu bozunma süreçlerini anlamak önemlidir (Yang ve ark., 2018). DMYH'nin yapısı, katı polimer elektrolit membranının etrafında iki gözenekli elektrokatalitik elektrotun bir bileşimidir. DMYH'nin çalışma sıcaklığı aralığı 60–200 °C'dir. DMYH, ulaşım ve taşınabilir güç kaynakları dahil olmak üzere bir dizi uygulama için gelecek vadede bir güç kaynağıdır (Pachauri ve Chauhan, 2015).

1.3.5. Fosforik asit yakıt hücreleri (FAYH)

Fosforik asit yakıt hücresinde çalışma sıcaklığı yaklaşık 150–200 °C ve güç aralığı 200 kW–10 MW'dir. Fosforik asit yakıt hücrelerinin düşük çalışma sıcaklığında

çalışması bir avantaj olsa da pahalı katalizörlerin kullanılması, maliyetli olması ve fosforik asitin katılma eğiliminde olması gibi bazı dezavantajları vardır (Couture ve ark., 2011).

1.4. Doğrudan Borhidrür Yakıt Hücreleri (DBHYH)

Son yıllarda, yüksek teorik hücre voltajı ve güç yoğunluğu nedeniyle DBHYH'lere yoğun bir ilgi olmuştur. DBHYH'ler, hidrojen depolama sorunlarını ortadan kaldırdıkları ve sıvı yakıt kullanımı nedeniyle güvenle kullanılabildikleri için taşınabilir uygulamalar için iyi adaylardır (Boyacı San ve ark., 2014).

Doğrudan borhidrür yakıt hücresi (Martins ve ark., 2017), borhidrür iyonunda (BH_4^-) depolanan kimyasal enerjiyi ve oksidantı redoks işlemleriyle doğrudan elektriğe dönüştüren bir cihazdır. Genellikle bir DBHYH'de, yakıt olarak alkali olan sodyum borhidrür ($NaBH_4$) çözeltisi ve oksidant olarak oksijen veya hidrojen peroksit kullanılır (Liu ve ark., 2012). Yakıt olarak kullanılan sodyum borhidrür ($NaBH_4$), kararlı ve toksik olmayan bir maddedir. Ayrıca yüksek enerji yoğunluğu ($9,3 \text{ Wh g}^{-1}$), düşük elektrot potansiyelinde borhidrür iyonu başına $8 e^-$ açığa çıkarması ve aynı zamanda birim yakıt miktarı başına yüksek bir güç çıkışı üretmesi gibi avantajlara sahip olması sodyum borhidrürü ön plana çıkarmaktadır. Bir DBHYH'de $NaBH_4$ çözeltisi, yakıt olarak doğrudan yakıt hücresinin anot kısmına beslenir. DBHYH'nin katot bölümünde oksidant olarak oksijen, hava veya hidrojen peroksit kullanılır. Elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan tek yan ürün, herhangi bir kirlilik olmaksızın kolayca $NaBH_4$ 'e dönüştürülebilen ve toksik olmayan sodyum metaborattır ($NaBO_2$) (Boyacı San ve ark., 2014).

Doğrudan borhidrür yakıt hücreleri, sürdürülebilir güç kaynakları geliştirme alanında şu anda yoğun bir araştırma kapsamındadır. Yaklaşık olarak 600-1000 W sa kg^{-1} hedef değerleri, lityum iyon pillerin enerji yoğunluğunun 5-6 katıdır (Nagle ve Rohan, 2011). DBHYH'lerin, güç kaynağı olarak yüksek performans sağlamasına rağmen, çözülmesi gereken birkaç sorunu vardır. Bu sorunlar; çalışma sırasında anotta hidrojen oluşumu ve $NaBO_2$ (Sodyum metaborat) birikimidir (Liu ve ark., 2012).

DBHYH'ler yüksek açık devre voltajları, düşük çalışma sıcaklıkları ve yüksek güç yoğunlukları ile karakterize edilir. Bu özellikler, çevre dostu reaksiyon yan ürünleriyle birlikte DBHYH'lere büyük ilgi uyandırmıştır. DBHYH'lerin hücre güç yoğunluğu ve şarj verimliliği, anot katalizörü seçiminden büyük ölçüde etkilenir. DBHYH'lerin en çekici yönlerinden biri, BH_4^- iyonlarının Ni ve Pd gibi geçiş metalleri

üzerinde ve ayrıca hidrojen depolaması için kullanılan birçok yaygın alaşım üzerinde yükseltgenebilme kolaylığıdır. Diğer faktörlerin yanı sıra elektrot ve destek malzemeleri, reaktan konsantrasyonları, anottaki PTFE/Nafyon bağlayıcı içeriği, çalışma koşulları, yakıt pH'ı, difüzyon tabakası özellikleri, membran, elektrot yapısı ve hücre/yığın tasarımı DBFYH'lerin güç yoğunluğunu ve verimliliğini etkiler (Shah ve ark., 2013).

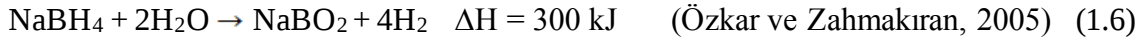
1.5. Sodyum Borhidrür ve Genel Özellikleri

Hidrojenin hafif ve yanıcı bir gaz olması sebebiyle depolanması ve tedariği sırasında güvenlik ve verimlilikle ilgili sorunlar bulunmaktadır. Bu durum, alternatif yakıt arayışına yol açmıştır. Yakıt hücrelerinde kullanılan yakıtta olması gereken temel gereksinimler; yakıtın hazır olması, güvenli ve kolay taşınması, negatif potansiyelde hızla yükseltgenmesi, yakıt hücresi anoduna konsantre bir biçimde sunulması ve büyük bir enerji ve güç çıkışı/birim ağırlık vermesidir (de Leon ve ark., 2006). Sodyum borhidrür (NaBH_4) potansiyel hidrojen depolama malzemesi olarak yoğun ilgi görmektedir (Muir ve Yao, 2011).

Sodyum borhidrüre dayalı yeni bir hidrojen enerjisi dönüştürme teknolojisi geçtiğimiz birkaç on yılda ortaya çıkmıştır. Sodyum borhidrür, hidrojen depolama malzemesi olarak, metal hidrürlere kıyasla daha yüksek gravimetrik hidrojen kapasitesine sahiptir. Ayrıca sodyum borhidrür, sıkıştırılmış ve sıvılaştırılmış hidrojenden daha yüksek hacimsel hidrojen kapasitesine sahip olması nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Borhidrür, yakıt olarak gaz halindeki hidrojenin kullanımıyla karşılaştırıldığında daha yüksek elektrokimyasal potansiyel ve aktivite sağlayarak DBHYH'de anot yakıtı olarak kullanılabilir. NaBH_4 kuru havada karardır ve diğer birçok hidrojen depolama yöntemine göre kullanımı kolaydır (Liu ve Li, 2009).

Sodyum borhidrür indirgeyici madde olarak bilinir ve organik kimyada sıklıkla kullanılır. Endüstride, ilaç üretiminde özel bir indirgeme maddesi ve kağıt üretiminde ise bir ağartma maddesidir. Aynı zamanda enerji/hidrojen taşıyıcısı olarak da bilinmektedir (Demirci ve Miele, 2009). Sodyum borhidrür sulu alkali çözeltilerde karardır, uygun katalizör varlığında suda hidroliz olarak hidrojen gazı açığa çıkarır. Bu şekilde, yakıt hücreleri için güvenli bir şekilde hidrojen üretilebilir. NaBH_4 çözeltilerinden katalitik olarak H_2 üretmenin birçok avantajı vardır: NaBH_4 çözeltileri yanmaz, reaksiyon ürünleri çevreye zarar vermez, H_2 oluşum hızı kolayca kontrol edilir, reaksiyon yan ürünü NaBO_2 geri dönüştürülebilir, düşük sıcaklıklarda bile H_2

üretilebilir ve böylelikle hidrojen üretmenin güvenli ve pratik bir yolunu sağlar. Uygun katalizör varlığında NaBH_4 'ün hidrolizi sonucunda, hidrojen gazı ve suda çözünebilen NaBO_2 açığa çıkar. Bu üstün özellikler sayesinde, yakıt hücreleri için güvenli bir şekilde hidrojen üretilebilir.



Borhidrürler, yüksek hidrojen içerikli bileşikler grubudur. Borhidrür iyonu yükseltgenmesi şu anda yakıt hücreleri için alternatif bir anot reaksiyonu olarak düşük termodinamik potansiyele sahip olması ($E^0 = -1,24 \text{ V}$ vs SHE), yüksek teorik hücre potansiyeli ($1,64 \text{ V}$ oksidan olarak O_2), yüksek özgül kapasite ($5,7 \text{ Ah g}^{-1}$), yüksek enerji yoğunluğu ($1,64 \text{ V'de } 9,3 \text{ Wh g}^{-1}$) ve CO zehirlenmesinin olmaması gibi özelliklere sahip olmasından dolayı büyük ilgi görmektedir (Briega-Martos ve ark., 2015).

1.6. Doğrudan Borhidrür Yakıt Hücreleri Anot Katalizörleri

Elektrokatalizörler, DBHYH'deki temel bileşenlerden biridir. Son yıllarda, farklı metaller anot katalizörleri olarak incelenmiştir (Wang ve ark., 2010) ve yakıt hücresi sisteminde borhidrürün verimli bir şekilde yükseltgenme reaksiyonunu sağlayabilen uygun bir anot katalizörünün bulunması önemli bir konudur. Soy metaller, geçiş metalleri, hidrojen depolama alaşımları ve bimetalik katalizörler gibi birçok katalizör DBHYH için anot katalizörleri olarak değerlendirilmektedir (Geng ve ark., 2010).

Değerli metaller veya geçiş metalleri gibi katı hal katalizörlerinin ve bunların tuzlarının, hidroliz reaksiyonunu kontrollü bir şekilde hızlandırmada oldukça verimli olduğu bulunmuştur. Karbon üzerinde desteklenen Pt ve Pd gibi soy metal katalizörleri, metal oksit üzerinde desteklenen PtRu, anyon değişim reçinesi üzerinde desteklenen Ru, Ru nanokümeleri ve Ru destekli sülfatlı zirkonya geçmişte hidrojen üretim oranını artırmak için kullanılmıştır. Fakat bu tür katalizörler, maliyet ve bulunabilirlikleri dikkate alındığında endüstriyel uygulamalar için uygun görünmemektedir (Patel ve ark., 2009).

Borhidrür iyonlarının doğrudan yükseltgenme reaksiyonu için altın ve gümüş kullanıldığında yükseltgenme reaksiyonu sırasında yaklaşık $8 e^-$ açığa çıkmaktadır. Pt, Ag veya Au gibi metaller diğer malzemelerle alaşımlandığında DBHYH'nin performansını artırdığı bilinmektedir. Saf Pt yerine bir Pt-Au alaşımı kullanıldığında

borhidrür yükseltgenmesi için pik akımlarının arttığı ve daha negatif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir (Merino-Jimenez ve ark., 2014). Bimetalik katalizörlerin, monometalik katalizörler ile karşılaştırıldığında daha yüksek aktivite ve kararlılığa sahip olduğu son zamanlarda yapılan çalışmalarla gösterilmektedir (Wang ve ark., 2010).

Literatürde DBHYH anot katalizörleri için ortak bir karakterizasyon yöntemi olmadığından, iki farklı araştırma ekibi tarafından potansiyel DBHYH anot malzemesi olarak önerilen iki farklı katalizörü karşılaştırmak son derece zordur. Bu sorun, DBHYH teknolojisinin küresel gelişimine engel olmaktadır. Literatür taramasına ve deneysel bulgulara dayanarak, DBHYH anodu için uygun katalizörlerin araştırılmasıyla birlikte DBHYH sistemi ile ilgili farklı yönlerin açığa çıkarılması için çalışılmaktadır (Olu ve ark., 2016).

1.7. Katalizör Sentez Yöntemleri

Katalizörler, kimyasal üretimindeki kataliz sürecinde önemli rol oynar. Bu nedenle katalizörler, kimya endüstrileri için büyük öneme sahiptir. Katalizör sistemlerinin homojen ve heterojen katalizörler olmak üzere iki çeşidi vardır. Homojen katalizörler oldukça verimlidir ancak oldukça pahalı ve karmaşık olan geri kazanımı ve yeniden kullanımı başlıca dezavantajlarıdır. Homojen katalizörlerin sahip olduğu dezavantajlar nedeniyle, araştırmalar genellikle heterojen katalizörler üzerinde yürütülmektedir (Khoja ve ark., 2021). Katalizörlerin yüksek performans sergilemeleri için genel olarak sahip olması gereken bazı özellikler vardır. Bu özellikler; geniş yüzey alanına sahip olması, yüksek seçicilik ve aktiviteye sahip olması, kullanılan destek malzemeleri ile uyumlu olması ve düşük maliyete sahip olmasıdır. Birçok katalizör üretim yöntemi bulunmakla birlikte en yaygın kullanılan katalizör üretim yöntemleri bu bölümde bahsedilecektir.

1.7.1. Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme yöntemi

Platin ve platin temelli nanokatalizörler, düşük sıcaklıklarda kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenebilmektedir. Bu sentez yönteminin kullanımı birkaç on yıl öncesine dayanmaktadır. Bu yöntemin avantajı, düşük sıcaklıklarda katalizörlerin sentezlenebilmesidir. Destekli ve desteksiz katalizörler sentezlenebilir ve işlem prensip olarak oldukça basittir. İşlem, platin tuzu çözeltisine indirgeme maddesinin eklenmesini içerir. Bimetalik katalizörler, iki metal tuzunun, örneğin Pt- ve Ru- tuzlarının bir

çözeltilisinin birlikte çökeltilmesiyle yapılabilir. İdeal olarak, kullanılan ilk tuz metalik duruma indirgenir ve çözeltide çöker. Daha sonra süzülür ve yıkanır. İndirgeme maddesi olarak sodyum borhidrür yaygın olarak kullanılmaktadır. Son ürünler, genellikle 300 °C'de H₂'de indirgenen PtRu alaşım tozlarıdır. Yapılan son çalışmalar bu kadar yüksek sıcaklığın PtRu alaşım oluşumu ve tam indirgeme için gerekli olmadığı gösterilmektedir (Deraz, 2018).

1.7.2. Kolloidal yöntem

Nanokatalizör üretiminde kullanılan kolloidal yöntem, kimyasal çöktürme yöntemine benzerdir. Kolloidal yöntemin avantajı ise katalizörlerin boyut kontrolüne izin veren ve katalizör parçacıklarının aglomerasyonunu önleyen kaplama maddesi içermesidir. Katalizör üzerine adsorplanan herhangi bir molekül, kaplama maddesi olarak hareket etme potansiyeline sahiptir. Deneysel prosedür; metal kaynağı, indirgeme maddesi ve kaplama maddesini bir araya getirmek ve karıştırmak üzerine kuruludur. Bimetalik ve diğer kolloidal katalizörler birlikte indirgeme ile hazırlanabilir. İndirgeyici madde H₂ gazı ise, tipik olarak çözelti içinde kabarcıklanma meydana getirir. Destekli katalizörleri sentezlemek için karışıma katalizör partiküllerinin oluşumundan önce veya sonra karbon destek malzemesi eklenir. Hızlı bir indirgeme maddesi kullanılırsa, reaksiyonlar 30 dakikadan daha kısa sürede tamamlanabilir. Bunun aksine, oda sıcaklığında H₂ gazı gibi yavaş indirgeme maddeleri kullanılırsa daha uzun reaksiyon süreleri gerektirir ve genellikle gece boyunca veya en az 12 saat reaksiyona girmelerine izin verilir (Bock, 2008).

1.7.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel tekniği, sıvı (jel) içinde partiküllerin yarı katı süspansiyonunu oluşturmak için askıda kalan partiküllerin sıvı çözeltilisinin oluşturulmasıyla başlar, sonrasında bu çözelti kireçlenir ve katı veya toz mezogözenek ile sonuçlanır. Sol-jel tekniğinin dört farklı adımı vardır:

- i. Jelin oluşumu,
- ii. Jel özelliklerinin iyileştirilmesi için yaşlandırma,
- iii. Çözücüyü jelden çıkarmak için kurutma,
- iv. Katının fiziksel ve kimyasal özelliklerini kalıcı olarak değiştirmek için kalsinasyon.

Yaşlandırma ve kalsinasyon adımları; zaman, sıcaklık, ısıtma hızı ve gözenek sıvısı bileşimi gibi deneysel parametreleri kontrol ederek gözenek boyutu dağılımının ve hacminin kontrolüne izin verir (Fessi ve ark., 2010). Metalik nanokatalizörler, çeşitli yöntemlerle mezogözenekli yapıya dahil edilebilir. Önceden hazırlanmış nanopartiküller, partiküllerin sol-jel karışımına eklenmesiyle mezogözenekli katılara dahil edilebilir veya partiküller mikroemülsiyonlarla oluşturulmuşsa mikroemülsiyon önceden oluşturulmuş mezogözenekli yapıya katılabilirler. Bu yöntemin dezavantajı, katalitik nanopartiküllerin gözeneklere yakın olmaktan çok yapının içine gömülebilmesidir. Parçacıklar gözeneklerin yakınında bulunmazsa, reaktanlar için erişilebilir durumda olmayacak ve bu nedenle verimli katalizörler elde edilemeyecektir (Lee ve Yoo, 2014).

1.7.4. Emdirme yöntemi

Hazırlama kolaylığı nedeniyle emdirme yöntemi katalizörleri imal etmek için en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Yüksek yüzey alanlı karbon siyahı, sulu bir çözelti içinde karıştırılarak katalizör öncüleri ile emdirilebilir. Bir substratı emdirmenin diğer yöntemleri, katalizör öncüsünü içeren çözeltinin bir substrat üzerine biriktirilmesini ve havayla kurumaya bırakılmasını içerir. Emdirme aşamasını takiben, katalizör öncüsünü metalik durumuna getirmek için indirgeme aşaması gereklidir (Perego, 1997). Emdirme aşamasından sonra indirgeme gerçekleştiğinden dolayı kullanılan desteğin yapısı partikül boyutunun kontrol edilmesinde önemli bir rol oynar. Yaygın sıvı faz indirgeme maddeleri $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, NaBH_4 , $\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_5$, N_2H_4 ve formik asittir. Hidrojen ise gaz fazı indirgeme maddesi olarak kullanılmaktadır (Hutchings, 2004).

1.7.5. Mikroemülsiyon yöntemi

Nanokristallerin sentezi için mikroemülsiyonların veya ters misellerin kullanımı uzun bir süredir araştırılmakta olan bir konudur. Yarı iletken, metal ve alaşım nanokristallerin sentezi için mikroemülsiyon teknikleri kullanılmaktadır. Özellikle Cu ve Ag nanokristallerinin üretimi konusunda çok çalışma vardır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, potansiyel yakıt hücresi katalizörlerinin kullanımı ve bunların elektrokimyasal karakterizasyonu için Pt ve PtRu nanopartiküllerinin sentezi de sıklıkla çalışılan konular arasında yer almaktadır. Yüksek su konsantrasyonlarında emülsiyon, sürekli bir su fazında yüzey aktif maddelerle çevrili küçük yağ damlacıklarından oluşur

ve bunun tersi olarak yüksek yağ konsantrasyonlarında emülsiyon, sürekli bir yağ fazında yüzey aktif maddelerle çevrili küçük su damlacıklarından oluşur (Lee ve Yoo, 2014).

Metal öncüllerinin çoğu inorganik tuzlar olduğundan, yağda değil suda çözünürler. Bu nedenle, yüksek yağ konsantrasyonlarına ve düşük su konsantrasyonlarına sahip emülsiyonlar neredeyse tamamen kullanılır. Ters miseller, yüzey aktif madde ile kararlılığa getirilmiş yağdaki su damlacıklarıdır. Yaygın olarak kullanılan yüzey aktif madde sodyum 2 bis (2 etilheksil) sülfosüksinat (Na(AOT)). Katalizör nanopartiküllerini elde etmek için metal tuzu, mikroemülsiyon sistemine indirgeme maddesi olarak eklenerek indirgenir. Diğer bir yaklaşım, indirgeme maddesi içeren mikroemülsiyon sistemini, metal tuzu içeren mikroemülsiyon sistemi ile karıştırmaktır. Nanokatalizörler oluşturulduktan sonra, mikroemülsiyona destek maddesi ile birlikte tetrahidrofuran (THF) gibi bir çözücü eklenerek yapılan bir destek üzerine biriktirilebilir. Çözücü yüzey aktif maddesi ve partiküller birleşerek destek üzerine adsorbe olur. Mikroemülsiyon yöntemiyle katalizör sentezi, pahalı yüzey aktif maddeler ve yağlara ihtiyaç duyulduğu için maliyetlidir. Ayrıca, hem yüzey aktif maddeler hem de yağlar olumsuz çevresel etkiye sahip olabilir (Bock, 2008).

1.7.6. Glikotermal sentez yöntemi

Glikotermal sentez, özellikle mikrodalga ısıtma uygulandığında katalitik materyallerin hazırlanması için oldukça etkili bir yöntemdir. Bu alanda yapılan araştırmalar; bu yöntemin kısa sentez süresi, daha iyi verimle faz saflığı, homojenlik ve yüksek tekrarlanabilirlik gibi birçok avantajına işaret etmektedir. Reaksiyon ortamı olarak çeşitli glikoller kullanılabilir ve elde edilen materyallerin özellikleri üzerinde etkisi olan farklı reaksiyon parametreleri (sıcaklık, basınç, zaman ve diğerleri) uygulanabilir. Sonuç olarak, katalizör veya katalizör desteği olarak kullanılabilen, iyi kontrol edilen özelliklere sahip nanomateriyalleri hazırlamak için doğrudan ve etkili tek aşamalı bir yol sağlar. Spinel yapı $ZnAl_2O_4$ gibi metal oksitler, yüksek termal ve kimyasal kararlılığa, yüksek mekanik direnç ve iyi bir metal dispersiyon kapasitesi gibi özelliklerinden dolayı katalitik açıdan ilgi çekici malzemelerdir. Seramik, sol-jel veya birlikte çökeltme yöntemi gibi geleneksel yöntemlerle hazırlanan çinko alüminatın temel dezavantajı, $\gamma-Al_2O_3$ veya SiO_2 gibi geleneksel desteklerle karşılaştırıldığında düşük yüzey alanıdır (Walerczyk ve ark., 2010).

1.8. Katalizör Sentezinde Kullanılan Destek Maddeleri

Elektrokatalizör olarak kullanılan bazı değerli metallerin (altın, gümüş, platin, paladyum vb.) yüksek maliyeti nedeniyle bu metallerin homojen bir katmanını kullanmak mümkün değildir. Bu nedenle, daha küçük miktarlarda katalitik metaller kullanarak üstün elektrokatalitik performanslar elde etmek için destek malzemeleri üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca destek maddelerinin ilavesi sonucunda üstün özellikli elektrokatalizörler üretmek de mümkündür.

Destek malzemesi seçiminde dikkat edilmesi gereken hususlar:

- İnert olmalı,
- Mekanik özellikleri iyi olmalı (aşınma direnci, sertlik ve basınç dayanımı vb.),
- Reaksiyon koşulları altında kararlı olmalı ve tekrar kullanılabilmeli,
- Yüzey alanı (yüksek yüzey alanı her zaman olmamakla birlikte genellikle arzu edilir),
- Gözeneklilik,
- Düşük maliyet (Perego, 1997).

Destek malzemelerinin gruplandırılması temelde karbon kaynaklı destek malzemeleri ve karbon kaynaklı olmayan diğer destek malzemeleri şeklindedir.

1.8.1. Karbon temelli destek malzemeleri

Karbon, birçok farklı formda ve çeşitli mikro dokularda bulunabilmesi açısından tüm kimyasal elementler arasında ayrı bir yere sahiptir. Karbonun çeşitli morfolojilere sahip olması, onu çok çeşitli elektrokimyasal uygulamalarda kullanılabilen etkili bir malzeme haline getirir. Karbon destek malzemesi ile platin (Pt) arasındaki etkileşim, Pt/C'nin elektrokatalitik özelliklerinde etkili bir rol oynar. Bu etkileşim, uygun fonksiyonel gruplar ve Pt/C arayüzünde daha iyi kimyasal bağlantılar oluşturmak için karbon destek malzemesi yüzeyini değiştirerek geliştirilebilir. İdeal ve aktif bir elektrokatalizör üretmek için, uygun özelliklere sahip (yüksek yüzey alanı, yüksek iletkenlik vb.) bir karbon desteği düşünülmelidir (Samad ve ark., 2018).

Yakıt pillerinde kullanımları için karbon desteğinin sahip olması gereken ideal özellikler; yüksek seviyede katalizör dağılımı için yüksek özgül yüzey alanı, reaktan ve yan ürünlerin yeterli difüzyonu için uygun gözenek yapısı, elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında elektron transferini kolaylaştırmak için yüksek elektriksel iletkenlik, katalizör nanopartikülleri ile karbon destek arasında iyi bir etkileşim için uygun yüzey kimyası ve

yüksek korozyon direncidir. Bu gerekliliklerin dışında, destekler düşük maliyetli malzemeler olmalı ve katalizör ömrünün sonunda metal geri dönüşüm sürecine izin vermelidir (Lázaro ve Pardo, 2011).

1.8.1.1. Karbon nanotüpler

Karbon nanotüpler, her iki ucu da kapalı grafit katmanlardan oluşan silindirlere oluşur. Boru şeklindeki yapısı onları farklı karbon biçimleri arasında benzersiz kılar. Ayrıca, yüksek yüzey alanı, mükemmel elektronik iletkenliği, yüksek kimyasal kararlılık gibi özellikleri nedeniyle yakıt hücrelerinde katalizör desteği için alternatif malzeme olarak kullanılabilirler (Antolini, 2009; Morales-Lara ve ark., 2019).

Karbon nanotüplerin birçok türü vardır; silindirlere sarılmış tek grafen tabakalarından oluşmuş yapı olan tek duvarlı karbon nanotüpler (SWCNT'ler), çift duvarlı karbon nanotüpler (DWNT'ler), bir silindire sarılmış eş eksenli olarak düzenlenmiş birkaç grafen tabakasından oluşan çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler), karbon nanofiberler (CNF'ler), içi boş yapıları MWNT/CNF'ler, bambu yapıları MWNT/CNF'ler. Karbon nanotüpler, 10-50 nm'lik dış çap, yaklaşık 3-15 nm'lik iç çap ve yaklaşık 10-50 µm'lik bir uzunluğa sahip olmasından dolayı, Pt nanopartiküllerinin homojen dağılımını sağlar (Samad ve ark., 2018).

Karbon nanotüpler için, çaplar ve karbon tabakalarının sayısı genellikle elektrokatalizörün performansında önemli rol oynarlar. Tek duvarlı karbon nanotüpler genellikle 0,4-3,0 nm aralığında çaplara sahipken, çok duvarlı karbon nanotüpler 1,4 ile 100 nm aralığındadır. Teorik olarak spesifik yüzey alanı açısından tek duvarlı karbon nanotüpler, çok duvarlı karbon nanotüplerden daha üstün özellik sergiler çünkü çap ne kadar küçükse yüzey alanı o kadar yüksek olur ve bu da katalizör nanopartiküllerinin daha iyi dağılımını sağlayabilir. Wu vd. (2007) yapmış oldukları çalışmada, tek duvarlı karbon nanotüpler tarafından desteklenen Pt'nin çok duvarlı karbon nanotüpler tarafından desteklenen Pt'ye kıyasla metanol oksidasyonu için daha üstün performans sergilediğini bildirmiştir (Stankovich ve ark., 2007).

1.8.1.2. Elmas

Dört güçlü kovalent bağ oluşturmak için her atomun sp^3 bağını kullandığı kübik kristal yapıya sahip karbona elmas denir. Elmasın sertliğine ve yüksek erime noktasına bu bağlar katkıda bulunur. Elmas, toz ve ince film formlarında fiziksel ve elektrokimyasal olarak incelenmiş ve karakterize edilmiştir (La-Torre-Riveros ve ark.,

2012). Nano boyuttaki elmasın, yakıt hücrelerinde sağlam ve kimyasal olarak kararlı bir katalizör destek malzemesi olması için umut verici bir malzeme olduğu bulunmuştur. Elmas, gaz fazında kimyasal buhar biriktirme ve düşük maliyetli üretim yoluyla istenen özellikleri elde etmek için kolay optimizasyonu nedeniyle katalizör desteği olarak büyük ilgi görmüştür. Ek olarak elmas, yüksek konsantrasyonlarda bor ile desteklendiğinde metal benzeri iletkenlik kazanıp kimyasal inertliği ve korozyon direncinden dolayı ideal bir elektrot malzemesi olarak sonuçlanır (Samad ve ark., 2018).

1.8.1.3. Grafit

Grafit, kristalin bir karbon şeklidir ve standart koşullarda karbon formunun en kararlı olanıdır. Yarı metal olarak kabul edilir ve mükemmel iletkenliği nedeniyle genellikle elektrot substratları üzerinde iletken filmler hazırlamak için kullanılır. Nano ölçekli grafitler, grafit nanofiber (GNF'ler), grafit alt mikron parçacıkları (GSP'ler), grafit nanotabakalar (GNS'ler) ve grafit nanoküreler (GNB'ler) yakıt hücrelerinde dayanıklı katalizör destekleri olarak kullanılmaktadır. Grafit nanofiberler, Vulcan XC-72'ye göre daha yüksek korozyon direnci sergiler ve Pt'nin grafit nanofiber korozyonu üzerindeki katalitik etkisi, Vulcan XC-72'ye kıyasla önemli ölçüde azdır. Grafit nanofiber desteği, ticari Vulcan XC-72'ye kıyasla dayanıklılık testlerinde daha az Pt yüzey alanı kaybı göstermiştir. Bu durum, GNF'nin PEMFC'lerde Vulcan XC-72'den daha dayanıklı bir katalizör desteği olduğunu göstermiştir (Samad ve ark., 2018).

1.8.1.4. Grafen

Grafen, karbon atomlarının altıgen şeklinde dizildiği (bal peteği şeklinde) karbon atomlarının tek katmanlarından oluşan iki boyutlu (2D) bir kristaldir. Yüksek kristal özellik ve elektronik iletkenliğe sahip olmasından dolayı son zamanlarda oldukça rağbet gören bir malzeme olmuştur. Ayrıca evrendeki bilinen en ince ve şimdiye kadar ölçülen en güçlü malzemedir (Chen ve ark., 2010).

Grafenin düzlemsel durumuna ek olarak, tek duvarlı karbon nanotüp içine yuvarlanabilir veya üç boyutlu grafitte istiflenebilir. Yakın zamanda yüksek yüzey alanları, yüksek iletkenlikleri, benzersiz grafitli taban düzlem yapıları ve potansiyel düşük üretim maliyetleri göz önüne alındığında grafen nanolevhalar, düşük sıcaklıkta yakıt hücresi katalizörleri için kullanılan destek malzemesi olarak araştırılmaktadır. Destek malzemesi olarak grafen levhalar kullanılarak, diğer karbon destekler kullanılarak elde edilen parçacık boyutundan daha düşük, çok küçük metal parçacık

boyutu elde edilir. Grafen nano levhaların katalizör desteği olarak kullanımı sonucu daha yüksek ve daha homojen bir metal dağılımı oluşur, bu da elektrokatalitik aktiviteyi artırır. Grafen nanolevha destekli katalizörlerin yüzey alanı genellikle diğer karbon destekleri üzerinde desteklenen katalizörlerin yüzey alanından daha yüksek olduğundan, bunların tüm kimyasal reaksiyonlar için aktivitelerinin daha yüksek olduğu bilinmektedir (Antolini, 2012).

1.8.2. Karbon temelli olmayan destek malzemeleri

Yakıt pillerinde kullanım için katalizör destek maddeleri araştırmaları, karbon malzemelerin yanı sıra; metal nitrürler, karbürler, elektronik olarak iletken polimerler, sülfoksitler ve iletken metal oksitler üzerine de çalışmalar yapılmaktadır. TiN, asidik bir ortamda yüksek elektrik iletkenliğine ve korozyon direncine sahiptir; BN, kararlılık, termal eylemsizlik ve termal iletkenlik gibi uygun termal özelliklere sahiptir; Mo₂N, etanol dönüştürme için mükemmel özellikler sergilediği bulunmuştur. Bor karbür (B₄C), silisyum karbür (Peña-Alonso ve ark.), titanyum karbür (TiC) ve tungsten karbür (WC), destek malzemesi olarak keşfedilen bazı karbürlerdir. İletken metal oksitler, yakıt hücrelerinde uygulama için karbon nano yapılardan sonra en çok incelenen desteklerdir. Genellikle bu malzemeler iyi iletkenliğe, homojen katalitik metal dağılımına, termal ve kimyasal kararlılığa, mekanik mukavemete ve yüksek yüzey alanına sahiptir. TiO₂, SnO₂, CeO₂, NiO, WO₃, ZrO₂, RuO₂, SiO₂, In₂O₃ gibi çok çeşitli metal oksitlerden oluşan destek malzemeleri vardır (dos Santos ve ark., 2017).

1.9. Elektrokimyasal Karakterizasyonu

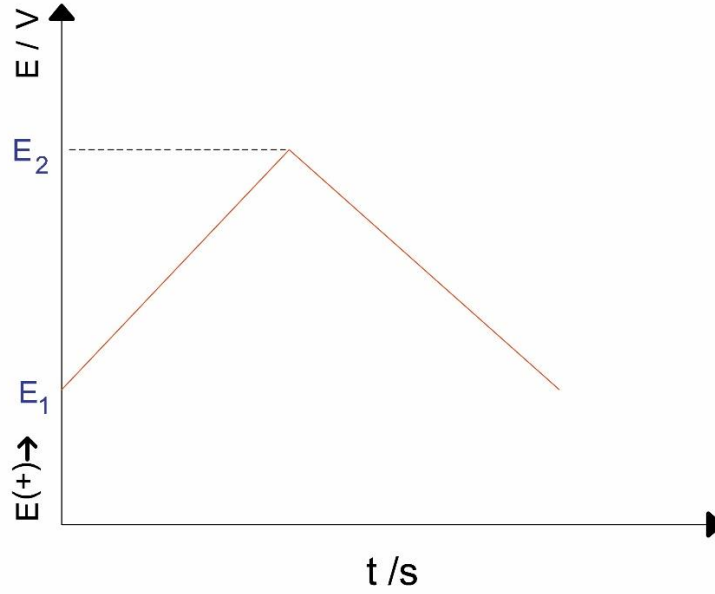
Katalizörlerin elektrokimyasal özellikleri, bir potansiyostat tarafından kontrol edilen referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrotu olmak üzere üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede incelenir. Mevcut çeşitli elektrokimyasal teknikler arasında en yaygın olarak kullanılan teknikler; voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisidir.

Voltametri, ölçümler esnasında devreden akımın geçmesi sebebiyle dinamik bir elektrokimyasal teknik olarak kabul edilir. Çalışma elektroduna uygulanan potansiyel (E) değiştirilirken devredeki akım (i) ölçülür (i-E eğrisi, voltamogram). Voltametride akım, çalışma elektrotu üzerinde maddelerin indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucunda oluşur. İndirgenmeden dolayı oluşan akıma katodik akım, yükseltgenmeden dolayı oluşan akıma anodik akım denir. Voltametrik deneyler için genellikle üç

elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılmaktadır. Çalışma elektrotu yüzeyinde, analit konsantrasyonu ile ilgili olabilen elektrokimyasal prosesler yer alır. Çalışma elektrotu, hassas ölçümlere izin veren iletken bir yüzeyden oluşmalıdır. Çoğunlukla bu yüzeyler, karbon temelli veya metalik malzemelerden oluşmaktadır. Referans elektrot, sabit bir potansiyele sahiptir, böylece referans elektrot ve çalışma elektrotu arasında sabit fark oluşturulabilir. Genellikle referans elektrot olarak, gümüş/gümüş klorür/doymuş potasyum klorür elektrotu kullanılır. Aralarındaki direnci azaltmak için her iki elektrotu olabildiğince yakın yerleştirmek önemlidir. İki elektrot konfigürasyonu kullanılabilmesine rağmen, akımlar yüksek olduğunda üçüncü bir elektrot olan karşıt elektrot dahil edilir. Daha sonra akım, çalışma elektrotu ve karşıt elektrot arasından geçer ve bu akım ölçülür. Akım çalışma elektrotu ve referans elektrot arasından geçmediğinden dolayı, potansiyel sabit kalır. Karşıt elektrot olarak platin tel yaygın olarak kullanılır ancak daha düşük maliyetli birçok farklı iletken malzeme de kullanılabilir (örneğin, paslanmaz çelik). Karşıt elektrot, akım geçişini sınırlamayacak kadar yüksek bir alana sahip olmalıdır. Elektrokimyasal hücrenin tamamı yalnızca elektrotları değil, aynı zamanda elektrotların daldırıldıkları çözeltiyi de kapsar. Çözelti içindeki yükler, iyonlar tarafından taşınır. Bu nedenle, devreyi kapatmak için hem elektriksel hem de iyonik iletme ihtiyacı vardır. Voltametrde deneyleri göç ve taşınımın ihmal edilebilir olduğu koşullar altında gerçekleştirerek kütle transferi difüzyonla sınırlandırılabilir (de los Santos Álvarez ve Fernández Abedul, 2020).

1.9.1. Dönüşümlü voltametri

Dönüşümlü voltametri, elektrokimyadaki en kullanışlı tekniklerden biridir. Katalizörlerin elektrokimyasal cevabı, katalizörlerin elektrolit ile etkileşimi ve katalizörlerin katalitik aktivitesi gibi katalizörler ve elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında kalitatif bilgileri hızlı bir şekilde sağlayabilir (Li ve Thomas, 2020). Bu teknik, redoks süreçlerinin termodinamiği ve heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiğinin yanı sıra, seri reaksiyonlar veya adsorpsiyon süreçleri hakkında önemli bilgiler sağlar. Dönüşümlü voltametrde ileri yöndeki potansiyel (E_1) taraması belli bir gerilim değerine ulaştıktan sonra yine doğrusal olarak azalacak biçimde geri çevrilirse (E_2), Şekil 1.3'de gösterildiği gibi üçgen bir potansiyel döngüsü oluşur. Bu yöntemin adı dönüşümlü voltametri olur (Hoyos-Arbelaez ve ark., 2017).

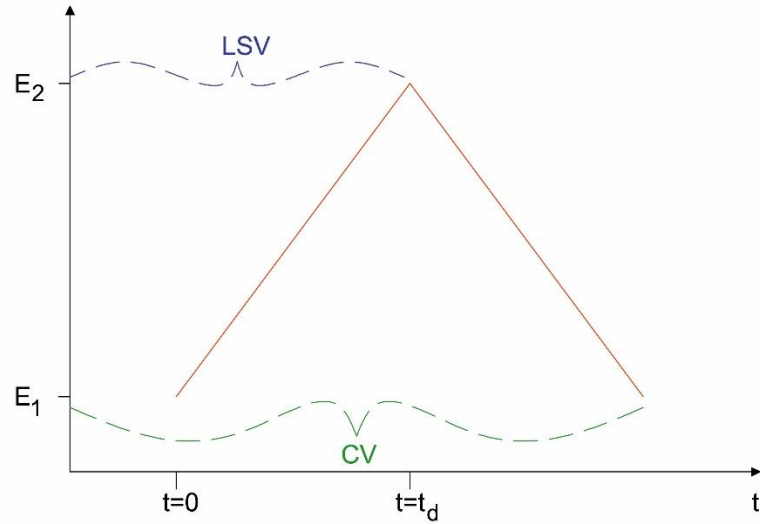


Şekil 1.3. Dönüşümlü voltametrinde zamana karşı ileri ve geri yönde potansiyel taraması

Dönüşümlü voltametrinin temel kullanım alanları; reaksiyon mekanizmaları çalışmaları, adsorpsiyon süreçleri çalışmaları, kantitatif uygulamalar, reaksiyon ürünlerinin kararlılığı, redoks reaksiyonlarında ara ürünlerin varlığının belirlenmesi, reaksiyon kinetiği, bir reaksiyonun tersinirliği ve elektron transfer kinetiği sayılabilir (Hoyos-Arbelaez ve ark., 2017).

1.9.2. Doğrusal taramalı voltametri

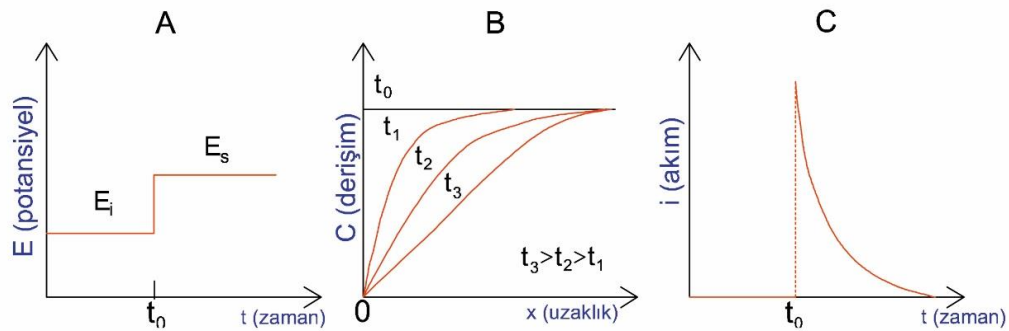
Doğrusal taramalı voltametri, küçük potansiyel artışla akımı toplayabilir ve doğrudan bir akım-potansiyel (i - E) eğrisi elde edebilir. Ayrıca akım-potansiyel eğrisi üzerindeki farklı elektrokimyasal reaksiyonların görsel olarak tanınması, piklerin gözlemlenmesiyle mümkün olur. Doğrusal taramalı voltametrinde potansiyel, pozitif yönde veya negatif yönde sabit bir oranda (V/s) doğrusal olarak taranır (Şekil 1.4); potansiyel tarama yönü belirli bir potansiyelde tersine çevrildiğinde bu duruma dönüşümlü voltametri adı verilir. Dönüşümlü voltametri, araştırılan potansiyel aralığında meydana gelen olası elektrokimyasal reaksiyonları hızlı bir şekilde tanımlamak için sık kullanılan bir tekniktir.



Şekil 1.4. Doğrusal taramalı voltametri de uygulanan potansiyelin zamanla değişmesi (t_0 =başlangıç zamanı, t_d =potansiyelin değişim zamanı)

1.9.3. Kronoamperometri

Akım-zaman (i-t) eğrisinin kaydedildiği kronoamperometri yöntemi, potansiyel bir tarama gerekli olmadığından diğer elektrokimyasal karakterizasyonlara kıyasla son derece basit bir yöntemdir. Kronoamperometri tekniği; aktarılan elektron sayısının, elektrot yüzey alanlarının, difüzyon katsayılarının, birleştirilmiş kimyasal reaksiyonların hız sabitlerinin veya bir elektrot yüzeyine adsorbe edilen malzeme konsantrasyonunun ölçülmesi için kullanılabilir. Kronoamperometri, potansiyel bir taramanın yapıldığı voltametrimin aksine, potansiyelin kademeli olarak uygulandığı elektroanalitik bir tekniktir. Potansiyel, bir değerden başka bir değere kademelendirilir ve üretilen akım ölçülür. Daha sonra, başlangıç potansiyeli E_i 'den, son potansiyel değeri E_s 'ye kadar kademeli bir potansiyel uygulanır. Deney bu potansiyelde biterse, tek adımlı kronoamperometri (Şekil 1.5), ancak potansiyel farklı bir değere hareket ederse, bu çift adımlı kronoamperometridir (Núñez-Bajo ve Fernández Abedul, 2020).



Şekil 1.5. Tek adımlı kronoamperometri için A) uyarı sinyali, B) konsantrasyon profili, C) cevap sinyali

Kronoamperometri tekniği, zamana karşı kaydedilen akımın ölçümünü ifade eder. İleri potansiyel (E_i) adımı için geçerli zaman cevap sinyali, Cottrell denklemi ile düzlemsel bir elektrot ve doğrusal difüzyon için açıklanmıştır:

$$i = \frac{nFACD^{1/2}}{n^{1/2}t^{1/2}} = Kt^{-1/2} \quad (1.7)$$

Akım zamanın kare köküyle ters orantılıdır. F, Faraday sabitini, n, içerilen elektron sayısını, A, elektrodun yüzey alanını (cm^2), c, yığın konsantrasyonunu, D, difüzyon katsayısını (cm^2/s), t, zamanı, i, akımı ifade eder (Núñez-Bajo ve Fernández Abedul, 2020).

1.9.4. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), incelenen sistemlerin (arayüzler, elektrokimyasal reaksiyonlar, türlerin taşınması vb.) fizikokimyasal özellikleri hakkında yararlı bilgiler elde etmek için kullanılan etkili bir elektrokimyasal tekniktir. Elektrokimyasal impedans tekniğinde, analizi yapılan numuneye alternatif akım uygulanır ve ardından cevabın analizi yapılır. Analiz genellikle frekans alanında gerçekleştirilir ancak ölçümler bazen zaman alanında da yapılır ve ardından Fourier frekans alanına dönüştürülür. EIS, iyonik iletimin güçlü bir şekilde baskın olduğu malzemelerin ölçümlerini ve analizini içerir. Bu tür malzemelere örnek olarak; katı ve sıvı elektrolitler, erimiş tuzlar, iyonik olarak iletken camlar, iletken polimerler ve stokiometrik olmayan iyonik bağlı tek kristaller verilebilir. Bu tür malzemelerde iletim, iyon boşluklarının ve ara kısımların hareketinden kaynaklanır. EIS ayrıca yakıt hücreleri, şarj edilebilir piller ve korozyon çalışmalarında da sıklıkla kullanılan bir tekniktir (Macdonald, 1992).

EIS'nin çok sayıda uygulama alanı vardır. Bunlar:

- Arayüzey süreçleri: elektrotlardaki redoks reaksiyonları, adsorpsiyon ve elektrosorpsiyon, redoks işlemleri ile birleştirilmiş çözeltideki homojen reaksiyonların kinetiği, zorlanmış kütle transferi.
- Geometrik etkiler: doğrusal, küresel, silindirik kütle aktarımı, çözelti direncinin belirlenmesi, gözenekli elektrotlar.

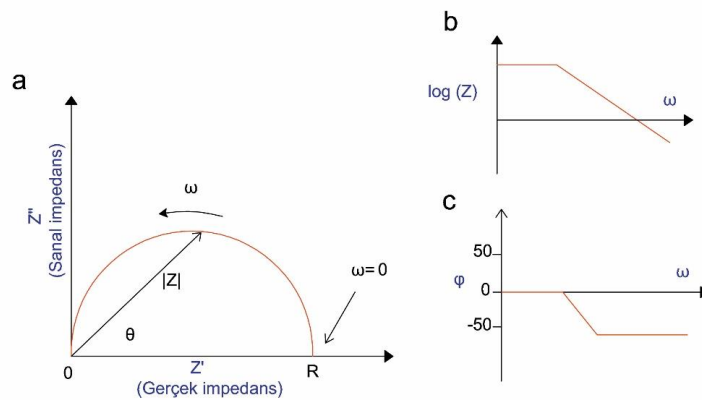
- Güç kaynakları (piller, yakıt hücreleri, süperkapasitörler, membranlar), korozyon, kaplamalar ve boyalar, elektrokatalitik reaksiyonlar, iletken polimerler, biyolojik membranlar, sensörler, yarı iletkenler vd. (Lasia, 2014).

İmpedansın frekansla değişimi, başta Bode ve Nyquist grafikleri olmak üzere farklı şekillerde görüntülenebilir. Nyquist grafiği ve Bode grafiği, Şekil 1.6'da gösterildiği gibi impedans ölçümünü temsil etmek için yaygın olarak kullanılır. Nyquist grafiğinde, impedansın gerçek kısmı x ekseninde temsil edilir ve sanal kısmı ise y ekseninde gösterilir. Nyquist grafiğindeki her nokta, bir frekanstaki impedansa karşılık gelir. Nyquist grafiğindeki en büyük sınırlamalardan biri, frekansın basitçe grafiğe bakılarak belirlenememesidir. Bu sınırlama, impedansın x ekseninde logaritmik frekansla çizildiği ve hem impedansın mutlak değerinin hem de faz açısının y ekseninde çizildiği Bode grafiğinde aşılmıştır. EIS verileri genellikle Şekil 1.7'deki gibi eşdeğer bir elektrik devresi modeline uydurulur ve EIS verilerinin elektrik devresi ile uyumuna bakılır. EIS deney verileri ile eşdeğer elektrik devre modelinin birbirlerine uyması sonucunda, mekanizma ve yüzey özellikleri hakkında bilgi sağlanır. Modeldeki devre elemanlarının çoğu dirençler, indüktörler ve kapasitörler gibi ortak elektriksel elemanlardır. Bu tür ideal dirençlerin, indüktörlerin ve kapasitörlerin impedans cevabı aşağıdaki denklemlerde verilmiştir (Ramaraja P Ramasamy, 2013).

$$Z_R = R \quad (1.8)$$

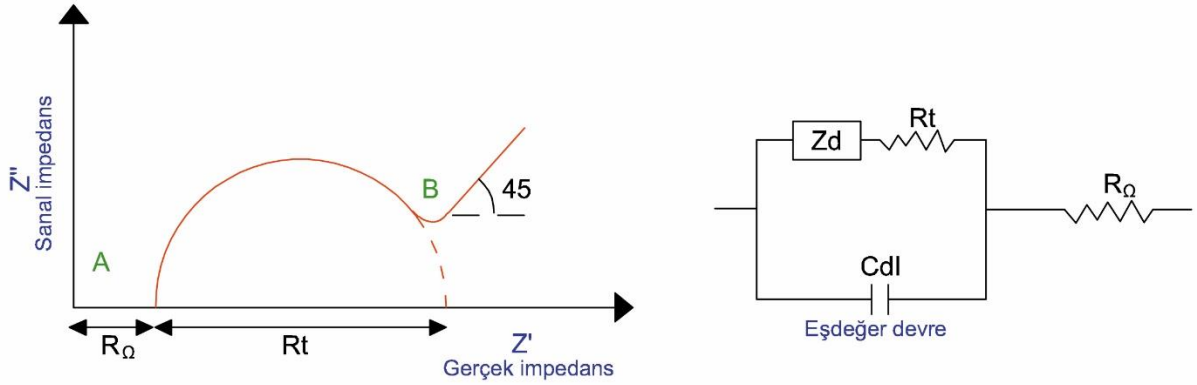
$$Z_L = j\omega L \quad (1.9)$$

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C} \quad (1.10)$$



Şekil 1.6. EIS verilerinin farklı diyagramlarda gösterimi a) Nyquist diyagramı b) Bode diyagramı c) Faz açısı diyagramı

İmpedans ölçümleri, genellikle gerçek Z' ve sanal Z'' impedanslar veya impedans modülü olarak sayısal sonuçlar üretir. İmpedans modülü $|Z|$, açısal frekans ω , elektrot veya hücre impedansı Z , faz açısı θ , saf direnç R ile ifade edilir.



Şekil 1.7. Nyquist diyagramı ve eşdeğer devresi.

Yüksek frekans bölgesi A (MHz-KHz), düşük frekans bölgesi B (Hz-μHz), ohmik rezistans R_Ω , yük transfer direnci R_t , difüzyon impedans Z_d , çift katmanlı kapasitans C_{dl} ile ifade edilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatür çalışmalarına bakıldığında farklı sentez yöntemleriyle farklı özelliklere sahip katalizörlerin borhidrür yakıt hücrelerinde anot katalizörü olarak kullanıldığını görülmektedir.

Hosseini ve ark. yaptıkları çalışmada gözenekli bakır-nikel (Cu/Ni/AuNi) nanoyapılı katalizörünü bir alkali altın çözeltisinde Cu/Ni/ZnNi'nin galvanik değiştirme reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Cu/Ni/AuNi elektrot üzerinde BH_4^- anyonunun elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonunu dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri ve EIS teknikleri kullanarak incelenmişlerdir. Dönüşümlü voltametri ölçümleri doğrultusunda, Cu/Ni/AuNi elektrotta (31 mA cm^{-2}) borhidrür yükseltgenme reaksiyonu için akım yoğunluklarının, Au elektrodu için gözlemlenen ($5,2 \text{ mA cm}^{-2}$) daha büyük olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, EIS ölçümlerinin sonuçlarında, kronoamperometri ve kronopotansiyometri çalışmalarında da borhidrür elektroyükseltgenme reaksiyonu için Cu/Ni/AuNi katalizörünün yüksek elektrokatalitik aktivite ve stabilite gösterdiğini bulmuşlardır (Hosseini ve ark., 2013).

Liu ve ark. yaptıkları çalışmada nanogözenekli karbon (NPC) destekli platin anot katalizörünü (Pt/NPC) modifiye edilen NaBH_4 indirgeme yöntemi ile hazırlamışlardır. Doğrudan borhidrür yakıt hücresinde anot katalizörü olarak Pt/NPC elektrokatalizörünü kullandıklarında, akım yoğunluğunu ve maksimum güç yoğunluğunu sırasıyla 120 mA cm^{-2} ve $54,34 \text{ mW cm}^{-2}$, Pt/XC-72 elektrokatalizörünü kullandıklarında ise sırasıyla 78 mA cm^{-2} ve $34,13 \text{ mW cm}^{-2}$ olarak bulmuşlardır. (Liu ve ark., 2014).

Yin ve ark. amorf nikel-bor-bakır (NiB/C ve NiBCu_x/C) nanoparçacıklarını kimyasal indirgeme ile hazırlamışlardır. Borhidrür oksidasyonunun elektrokatalitik aktivitesi için Cu ilavesinin etkisini incelemişlerdir. NiB/C veya NiBCu_x/C katalizörünün elektrokatalitik aktivitesini dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile araştırmışlardır. Borhidrür yükseltgenme reaksiyonu için NiBCu_x/C nanoparçacıklarının NiB/C 'den daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu ve NiBCu_x/C nanoparçacıklarının borhidrür yükseltgenme akımının Cu içeriğindeki artışla başlangıçta arttığını ve ardından azaldığını bulmuşlardır. Ayrıca, Cu ilavesinin sodyum borhidrür adsorpsiyonuna elverişli olduğu ve böylece borhidrür için elektro-yükseltgenme aktivitesini iyileştirdiğini öne sürmüşlerdir (Yin ve ark., 2019).

Behmenyar ve Akın yaptıkları çalışmada farklı bileşimlere sahip karbon destekli paladyum (Pd) ve bimetalik paladyum-bakır Pd-Cu nanoparçacıklarını modifiye poliol yöntemiyle hazırlamışlardır. Karbon destekli Pd-Cu bimetalik katalizörlerin, borhidrürün doğrudan yükseltgenme reaksiyonu için karbon destekli saf nano boyutlu Pd katalizöründen çok daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu ve özellikle Pd₅₀Cu₅₀/C katalizörünün hazırlanan katalizörler arasında en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiğini bulmuşlardır. Doğrudan borhidrür yakıt hücresinde anot katalizörü olarak Pd₅₀Cu₅₀/C ve katot katalizörü olarak Pt/C kullanıldığında 60 °C'de 223 mA cm⁻² akım yoğunluğunda maksimum güç yoğunluğunu 98 mW cm⁻² olarak bulmuşlardır (Behmenyar ve Akın, 2014).

Uzundurukan ve ark. yaptıkları çalışmada farklı doğrudan sıvı beslemeli sodyum borhidrür/hidrojen peroksit yakıt hücresi performansını araştırmak için karbon nanotüp-grafen (CNT-G) destekli PtAu, Au ve Pt katalizörlerini mikrodalga destekli sentez yöntemiyle hazırlamışlardır. PtAu/CNT-G, Au/CNT-G ve Pt/CNT-G katalizörlerini hazırlamak için kimyasal indirgeme sentez yöntemini kullanmışlardır. Katalizörlerin elektrokatalitik aktivitesini dönüşümlü voltametri analizi ile araştırıp, Au/CNT-G ve PtAu/CNT-G katalizörlerinin doğrudan borhidrür elektroyükseltgenmesi için daha yüksek elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır (Uzundurukan ve ark., 2021).

Yi ve ark. yaptıkları çalışmada karbon destekli altın-bakır (Au-Cu/C) bimetalik nanopartikülleri, modifiye NaBH₄ indirgeme yöntemiyle hazırlamışlardır. Au-Cu/C katalizörlerinin elektrokatalitik aktivitelerini dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri ve yakıt hücresi deneyleri ile araştırmışlardır. Au-Cu/C katalizörlerinin, BH₄⁻ doğrudan yükseltgenme reaksiyonu için Au/C katalizöründen çok daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Özellikle, Au₆₇Cu₃₃/C katalizörünün, hazırlanan tüm katalizörler arasında BH₄⁻ elektroyükseltgenme reaksiyonu için en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiğini bulmuşlardır. Doğrudan borhidrür yakıt hücresinde anot katalizörü olarak Au₆₇Cu₃₃/C ve katot katalizörü olarak Au/C kullanıp, 20 °C ve 69,5 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 51.8mW cm⁻² maksimum güç yoğunluğunu elde etmişlerdir (Yi ve ark., 2011).

Atwan ve ark. yaptıkları çalışmada Bönneinan tekniğiyle hazırladıkları kolloidal gümüş ve gümüş alaşımlarını (Ag-Pt, Ag-Au, Ag-Ir ve Ag-Pd), dönüşümlü voltametri, kronoamperometri, kronopotansiyometri ve dönen disk elektrot voltametrisi tekniklerini kullanarak sodyum borhidrür yükseltgenme reaksiyonu için anot katalizörleri olarak aktivitelerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal analizler doğrultusunda; en negatif

oksidasyon potansiyeline sahip katalizörün Ag–Pt olduğunu belirlemişlerdir. Kronoamperometri sonuçlarından, kararlılığı en yüksek katalizörün Ag–Pt, ardından Ag–Ir, Ag–Au ve Ag–Pd'nin olduğunu bulmuşlardır (Atwan ve ark., 2007).

Hansu ve ark. yaptıkları çalışmada karbon nanotüp destekli kobalt-bizmut (Co, Bi, CoBi ve CoBi/CNT) katalizörlerini birlikte çöktürme yöntemi ve NaBH_4 indirgeme yöntemi ile hazırlamışlardır. Sodyum borhidrür elektroyükseltgenme reaksiyonunu, dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri ile incelemişlerdir. Yapılan tüm elektrokimyasal ölçüm sonuçlarının CoBi/CNT katalizörünün kararlılığı ve elektrokatalitik aktivitesi açısından uyum içinde olduğunu göstermişlerdir. Dönüşümlü voltametri ile ölçülen NaBH_4 elektroyükseltgenme aktivitelerinin, %10 CoBi(95:5)/CNT katalizörünün elektrokatalitik aktivitesinin Co ve CoBi (95:5) katalizörlerinden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır (Hansu ve ark., 2020).

Pei ve ark. yaptıkları çalışmada Vulcan XC-72R karbonu üzerinde desteklenen altın-kobalt (Au-Co) alaşımlarını, ters mikroemülsiyon yöntemi ile hazırlamışlardır. Destekli Au-Co alaşım katalizörlerinin, BH_4^- anyonunun doğrudan oksidasyonu için saf nano boyutlu Au katalizöründen daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Özellikle $\text{Au}_{45}\text{Co}_{55}/\text{C}$ katalizörünün, hazırlanan tüm Au-Co alaşım katalizörleri arasında en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiğini bulmuşlardır. Doğrudan borhidrür yakıt hücresinde anot katalizörü olarak $\text{Au}_{45}\text{Co}_{55}/\text{C}$ katalizörünü kullanarak 25°C ve 85 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda $66,5\text{ mW cm}^{-2}$ 'lik bir güç yoğunluğu elde etmişlerdir (Pei ve ark., 2010).

Duan ve ark. yaptıkları çalışmada doğrudan borhidrür yakıt hücresi anot katalizörleri için karbon destekli Pd, Cu-Pd ve Cu nanoparçacıklarını, indirgeme maddesi olarak NaBH_4 ve dağıtma maddesi olarak PVP ile sulu çözeltide ardışık bir indirgeme yöntemiyle hazırlamışlardır. Cu-Pd/C katalizörlerinin BH_4^- elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonu için alkali çözeltide Pd/C'den daha yüksek bir elektrokimyasal katalitik aktivite sergilediğini, özellikle de $\text{Cu}_1\text{Pd}_1/\text{C}$ katalizörünün borhidrürün yükseltgenme reaksiyonuna karşı en yüksek elektrokatalitik aktivite sunduğunu ve $39,8\text{ mW cm}^{-2}$ 'lik güç yoğunluğunun meydana geldiğini bulmuşlardır (Duan ve ark., 2015).

Jing ve ark. yaptıkları çalışmada farklı platin-bakır (Pt/Cu) molar oranlarına sahip $\text{Pt}_x\text{Cu}/\text{NPC}$ elektrokatalizörlerini, NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanmışlardır ve doğrudan borhidrür yakıt hücreleri için anot katalizörü olarak kullanılmışlardır. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu için dönüşümlü voltametri,

kronoamperometri tekniklerini kullanmışlardır. Hazırladıkları tüm Pt_xCu/NPC elektrokatalizörleri arasında, Pt_2Cu/NPC 'nin hazırlanan diğer katalizörlere kıyasla en iyi elektrokatalitik performansı gösterdiğini bulmuşlardır (Jing ve ark., 2015).

Yi ve ark. yaptıkları çalışmada karbon destekli platin-çinko bimetalik nanoparçacık elektrokatalizörleri ($Pt-Zn/C$), modifiye edilmiş $NaBH_4$ indirgeme yöntemi ile hazırlamışlar ve doğrudan borhidrür-hidrojen peroksit yakıt hücresinde anot katalizörleri olarak kullanmışlardır. $Pt-Zn/C$ katalizörlerinin, BH_4^- anyonunun doğrudan oksidasyonu için Pt/C katalizöründen çok daha yüksek katalitik aktivite ve kararlılık sergilediğini bulmuşlardır. Ayrıca farklı bileşimlere sahip çeşitli $Pt-Zn$ katalizörleri arasında BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren katalizörün $Pt_{67}Zn_{33}/C$ katalizörü olduğunu bulmuşlardır (Yi ve ark., 2015).

Šljukić ve ark. yaptıkları çalışmada sodyum borhidrürün elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonunu alkali ortamda farklı bileşimlerde hazırlanan platin-disprozyum ($Pt-Dy$) alaşımlarını kullanarak dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve kronopotansiyometri gibi farklı elektrokimyasal teknikler kullanarak farklı sıcaklıklarda ($25-55\text{ }^{\circ}C$) incelemişlerdir. Çalışılan tüm sıcaklıklar için $Pt_{0.4}Dy_{0.6}$ alaşım elektrotunun $Pt_{0.5}Dy_{0.5}$ alaşım elektrodundan daha yüksek anodik akım yoğunlukları gösterdiğini bulmuşlardır (Šljukić ve ark., 2014).

Yi ve ark. yaptıkları çalışmada karbon destekli platin-kobalt nanoparçacık katalizörlerini ($Pt-Co/C$), oda sıcaklığında modifiye $NaBH_4$ indirgeme yöntemiyle hazırlamışlar ve doğrudan borhidrür-hidrojen peroksit yakıt hücresi için anot katalizörü olarak araştırmışlardır. Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri ve yakıt hücresi testleri sonucunda $Pt-Co/C$ katalizörünün, Pt/C katalizörüne kıyasla daha mükemmel performans gösterdiğini, özellikle $Pt_{67}Co_{33}/C$ katalizörünün, hazırlanan tüm katalizörler arasında BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için en yüksek katalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. Doğrudan borhidrür yakıt hücresinde anot katalizörü olarak $Pt_{67}Co_{33}/C$ ve katot katalizörü olarak Pt/C kullanılarak $25\text{ }^{\circ}C$ 'de $79,7\text{ mW cm}^{-2}$ kadar yüksek maksimum güç yoğunluğunu elde etmişlerdir (Yi ve ark., 2012).

Nagle ve ark. yaptıkları çalışmada nanogözenekli altın elektrotları, Ag 'nin $Au_{0.18}Ag_{0.82}$ alaşımından seçici olarak ayrıştırılmasıyla film ve tel dizisi biçiminde üretmişlerdir. Borhidrür yükseltgenme reaksiyonunu nanogözenekli altın elektrotta dönüşümlü voltametri ile çalışmışlardır. Başlangıç potansiyeli değerinin, nanogözenekli altın elektrotta borhidrür yükseltgenme reaksiyonu için, Au disk elektrotta gözlenenden daha fazla negatif potansiyele kaydığını ve daha yüksek akım değerlerinin elde

edildiğini bulmuşlardır. Nanogözenekli altın, doğrudan borhidrür yakıt hücrelerinde kullanım için altın nanopartikül bazlı katalizörlere etkili bir alternatif sunduğu ve ayrıca bir karbon desteğine olan ihtiyacı ortadan kaldırdığı göstermişlerdir (Nagle ve Rohan, 2011).

Liu ve ark. yaptıkları çalışmada grafen destekli Pt nanopartikülleri, etilen glikol indirgeme yöntemi ile hazırlamışlardır. Dönüşümlü voltametri, kronoamperometri gibi elektrokimyasal ölçümler sonucunda Pt/G elektrotları, Pt/C nanoparçacıklarına kıyasla daha yüksek elektrokimyasal yüzey alanı ve borhidrür yükseltgenme reaksiyonuna karşı üstün elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca, Pt/G nanokompozitini, 298 K'de doğrudan borhidrür yakıt hücresinde anot elektrokatalizörü olarak kullanmışlar ve maksimum güç yoğunluğunu 42 mW cm^{-2} olarak bulmuşlardır (Liu ve ark., 2012).

Martins ve ark. yaptıkları çalışmada, indirgenmiş grafen oksit üzerine farklı bimetalik paladyum alaşım nanopartiküllerini (PdFe / rGO, PdAg / rGO ve PdAu / rGO) dağıtarak alkali ortamda oksijen indirgenme reaksiyonu ve borhidrür yükseltgenme reaksiyonu için PdM alaşım katalizörlerinin aktivitelerini farklı elektrokimyasal yöntemlerle (dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, kronoamperometri) incelemişlerdir. PdAu/rGO modifiye elektrodun hem oksijen indirgeme reaksiyonu hem de borhidrür yükseltgenme reaksiyonu için yüksek akım yoğunluklarına sahip olduğunu bulmuşlardır (Martins ve ark., 2017).

Zhiani ve Mohammadi yaptıkları çalışmada, doğrudan borhidrür yakıt hücresinde kullanılmak üzere oldukça yüksek performansa sahip Pd ile karbon destekli yeni bir nikel-kobalt (Ni-Co/C) anot katalizörü üretip, ağırlıkça %10 Pt/C anot katalizörü ile karşılaştırmasını yapmışlardır. Her iki katalizörün aktivitesini ve zehirlenme toleransını, yarı hücrede elektrokimyasal tekniklerle araştırmışlardır. Sonuçların, Pd ile destekli Ni-Co/C alaşım katalizörünün borhidrür yükseltgenme reaksiyonunda ağırlıkça Pt/C'ye kıyasla daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır (Zhiani ve Mohammadi, 2016).

Wang ve ark. yaptıkları çalışmada borhidrür indirgeme yöntemi ile sentezledikleri farklı mol oranlarına sahip karbon destekli Pt, Ni ve PtNi'yi sodyum borhidrür yakıt pilleri için anot katalizörü olarak kullanmışlardır. Dönüşümlü voltametri sonuçları doğrultusunda, farklı mol oranlarına sahip PtNi/C katalizörleri arasında PtNi (7:3)/C katalizörünün en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır. Amperometrik akım-zaman eğrileri testlerinin sonuçları doğrultusunda, kararlı hal akım

yoğunluğunun alaşım katalizörleri arasında PtNi (7:3)/C için en yüksek olduğunu göstermişlerdir (Wang ve ark., 2010).

Santos ve ark. yaptıkları çalışmada Pt ve Pt-RE intermetalik alaşımlarının (Pt-Ho, Pt-Sm ve Pt-Ce) elektron alış veriş sayılarını incelemiş ve bunun sonucunda; Pt-RE alaşımları için bulunan elektron alışveriş sayısı, n , BH_4^- anyonu başına 1,4–2,0 aralığında olduğu ve bu değerin Pt için deneysel olarak elde edilen ve literatürde bildirilen ($2,5 < n < 3,1$) elektron alış veriş değerinden daha düşük olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca, yük aktarımı için standart heterojen hız sabitlerini hesaplayıp, platin-holmiyum (Pt-Ho) alaşımının en iyi yükseltgenme kinetiğine sahip alaşım olduğunu bulmuşlardır. Dönüşümlü voltametri ve kronopotansiyometrik analizler sonucunda Pt-RE elektrotlarının, monometalik Pt elektrokatalizörüne kıyasla BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için üstün bir performans göstermediğini bulmuşlardır. Pt alaşımlarından Pt-Ho, BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu bulmuşlardır (Santos ve ark., 2011).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihaz Türleri

Elektrokimyasal ölçümler CHI660E potansiyostat cihazı kullanılarak yapılmıştır. Elektrotların temizlenmesi ve katalizörler karışımlarının hazırlanması için Branson 1510-MTH ultrasonik banyo kullanılmıştır. Karıştırma işlemleri için ise Scilogex MS-H-S manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Elektrolit çözeltisi hazırlanırken sodyum hidroksit (NaOH) ve ultra saf su kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun temizlenmesi için etanol (C_2H_5OH) ve parlatılmasında ise alümina tozu (Al_2O_3) kullanılmıştır. Katalizör hazırlama işlemlerinde ise $AuCl_2$, $CuCl_2$, $IrCl_3$ sodyum borhidrür ($NaBH_4$), Nafion® 117 çözeltisi ve karbon nanotüp (CNT) kullanılmıştır.

3.3. Kullanılan Elektrot Türleri

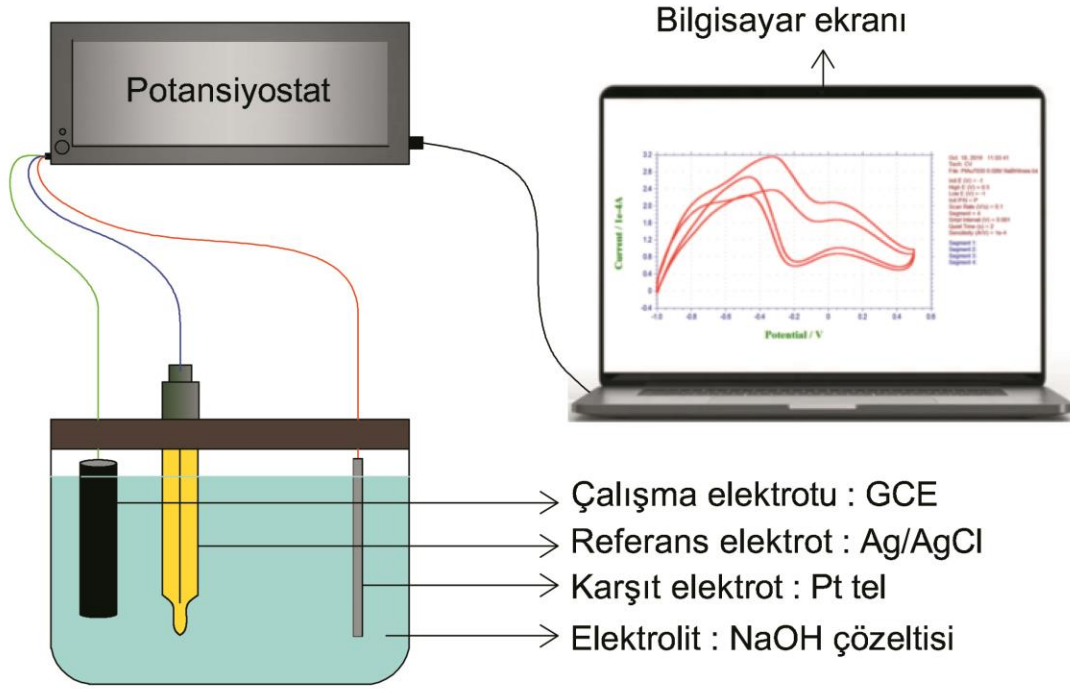
Elektrokimyasal ölçümler sırasında kullanılan elektrotlar aşağıdaki gibidir:

- Çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot (GCE),
- Referans elektrot olarak Ag/AgCl
- Karşıt elektrot olarak Pt tel kullanılmıştır.

Çalışma elektrotu yüzeyi her çalışmadan önce alümina tozu ve etanol ile temizlenmiştir.

3.4. Kullanılan Elektrokimyasal Sistem

Elektrokimyasal çalışmalar, bilgisayara bağlı potansiyostat ve üç elektrotlu elektrokimyasal hücre ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Deney düzeneği

3.5. Katalizörlerin Hazırlanması

Pt temelli katalizörler hazırlanırken katı destek malzemesi olan karbon nanotüpün (CNT) kütlece %10'u kadar Pt içeren Pt tuzundan alınıp 10 mL su içerisinde çözülmüştür. Daha sonra Pt-M (M: Au, Ir, Cu) katalizörler farklı Pt:M atomik oranlarda hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin hazırlanmasında NaBH_4 indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Pt ve M tuzları ayrı ayrı 10 mL su içerisinde çözülüp, iki çözelti karıştırılıp, üzerine CNT destek malzemesi eklenmiştir. Pt ve M mol miktarlarının optimum mol miktarına denk gelen miktarda NaBH_4 eklenerek 60 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karışım süzülüp, yıkanıp, vakumlu etüvde kurutulmuştur. Farklı oranlarda hazırlanan Pt-M nanokatalizörleri CNT üzerinde NaBH_4 indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Metal sistemini oluşturan metallerin (Pt, M) tuzları su içerisinde çözüldükten sonra bu karışıma karbon nanotüp eklenmiştir. Katalizörler hazırlanırken genellikle 0,1 g CNT destek malzemesi kullanılarak katalizör hazırlanmıştır. Sonra su içinde hazırlanmış olan NaBH_4 çözeltisi bu karışıma damla damla ilave edilmiştir. Oluşan çözelti yaklaşık 4 saat süre ile karıştırılarak metallerin indirgenmesi sağlanmıştır. Son olarak çözelti süzülüp, 100 °C vakumlu fırında kurutulmuştur.

3.6. Elektrotların Modifikasyonu

Sentezlenen katalizörlerden 1,5 mg alınarak üzerine 0,5 mL nafyon çözeltisi ilave edildikten sonra 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Elde edilen karışımdan mikropipet yardımı ile 3 μ L alınarak çalışma elektrotu yüzeyine kaplanıp oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Kuruduktan sonra NaOH çözeltisi içeren üç elektrotlu hücrede elektrokimyasal ölçümler gerçekleştirilmiştir.



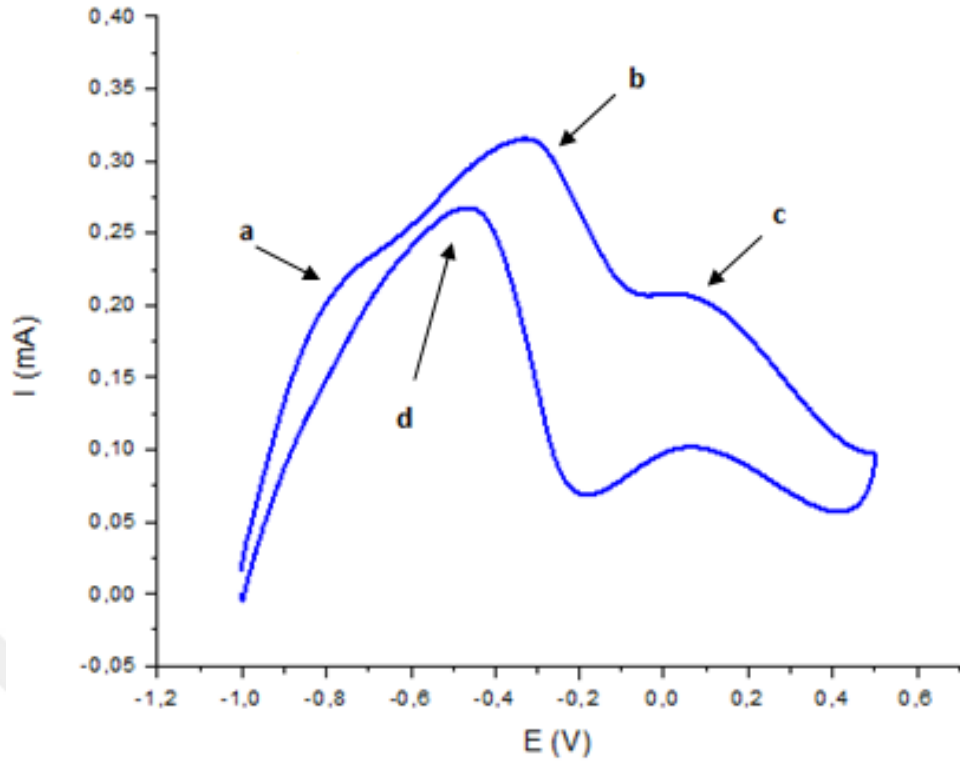
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Platin temelli farklı bimetalik katalizörlerle ve monometalik nanokatalizörlerle modifiye edilen camı karbon elektrotlar ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu voltametri, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi gibi elektrokimyasal yöntemler kullanılarak incelenmiştir. İlk olarak katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri voltametri yöntemi ile incelenmiştir. Daha sonra yüksek katalitik aktiviteye sahip bimetalik katalizörlerin kararlılıkları kronoamperometri yöntemi ile incelenmiştir. Son olarak elektrokatalitik aktivite Pt temelli bimetalik katalizör yüzeyleri için elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemiyle de incelenmiştir.

4.1. Dönüşümlü Voltametri

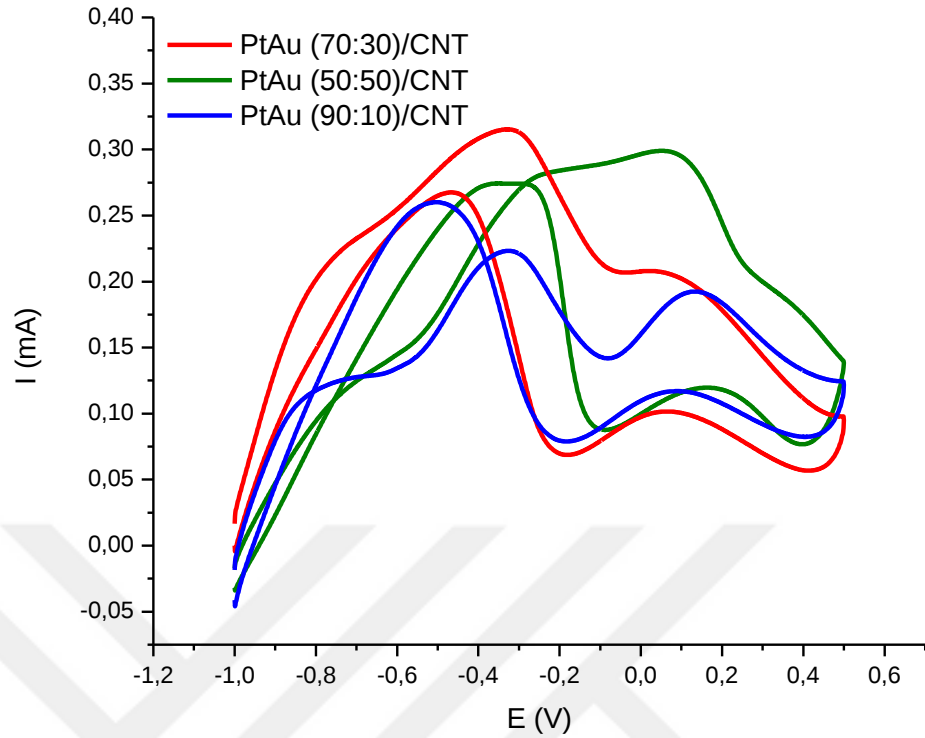
Dönüşümlü voltametri tekniği ile ileri ve geri yönde potansiyel taraması yapılarak elde edilen piklerin hangi türlere ait olabileceği, reaksiyon ara ürünlerinin tanımlanması ve katalizör aktivitelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

İlk olarak -1,0– 0,5 V potansiyel aralığında 40 mV/s tarama hızında PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.1). İleri yöndeki taramada -0,3 V'daki anodik pikin (b) BH_4^- elektroyükseltgenmesine, -0,8 V'da oluşan anodik pikin (a) BH_4^- 'ün kısmi hidrolizi sırasında açığa çıkan H_2 gazının yükseltgenmesine, 0,1 V'da oluşan anodik pikin (c) elektrot yüzeyinde gerçekleşen BH_4^- elektroyükseltgenmesi sırasında ara ürün olarak oluşan metaborat iyonlarının elektroyükseltgenmesine ve geri tarama sırasında oluşan anodik pikin (d) ise reaksiyon ara ürünü olan BH_3OH^- elektroyükseltgenmesine ait olduğu düşünülmektedir.



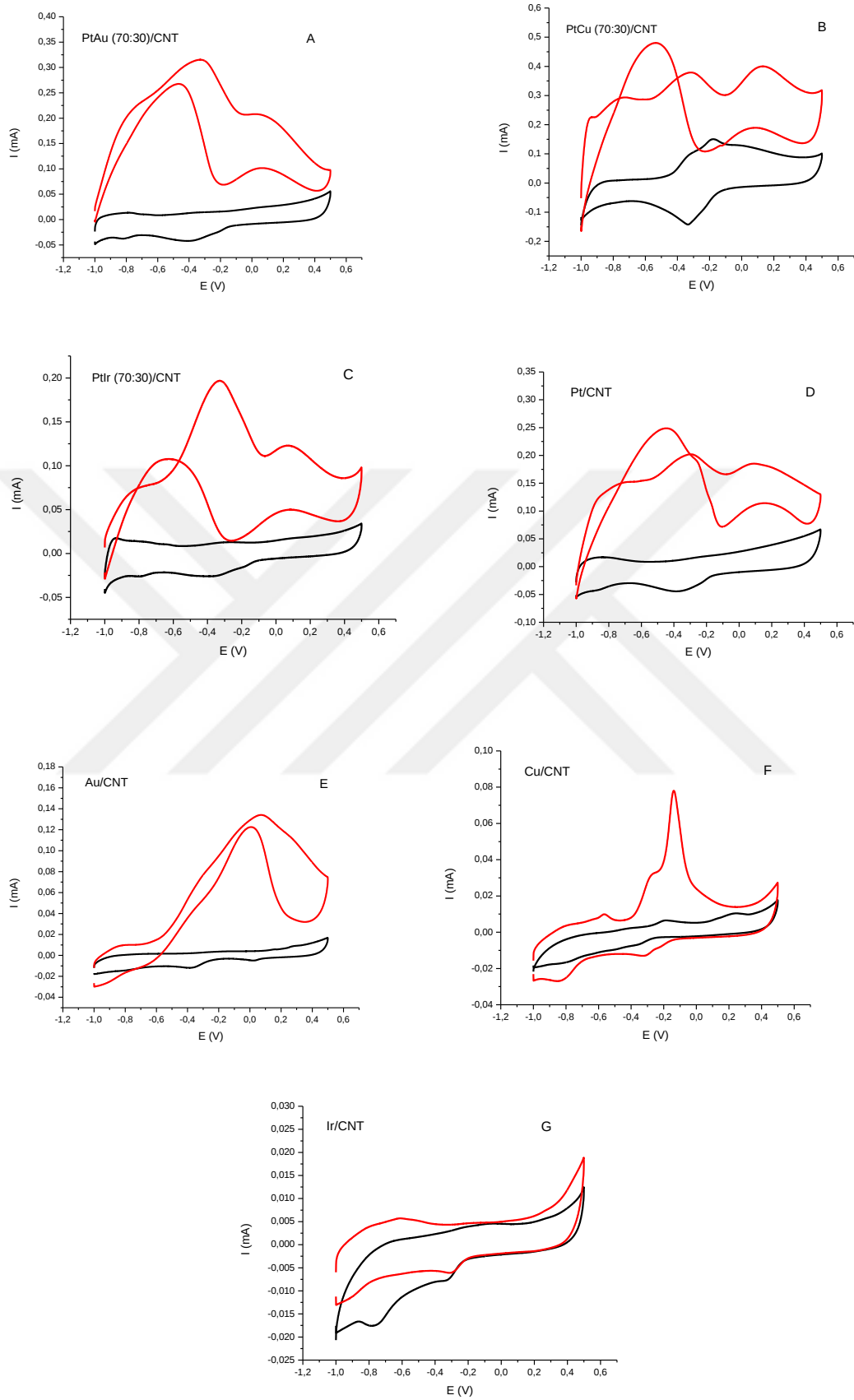
Şekil 4.1. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için 2,0 M NaOH + 0,02M NaBH_4 çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogram, 40 mV/s

Farklı mol oranına sahip PtAu (PtAu (70:30)/CNT, PtAu (50:50)/CNT, PtAu (90:10)/CNT) bimetalik katalizörler ve monometalik (Pt/CNT, Au/CNT) katalizörler ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için katalizörlerin aktivitelerinin incelenmesinde dönüşümlü voltametri tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla, -1,0 ile 0,5 V potansiyel aralığında 40 mV/s tarama hızında bimetalik ve monometalik katalizör modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,02 M NaBH_4 çözeltisinde dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.2). Bu voltamogramlar incelendiğinde -0,3 V civarındaki BH_4^- elektroyükseltgenme pikine ait akım cevabının PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE için en yüksek olduğu gözlenmiştir.



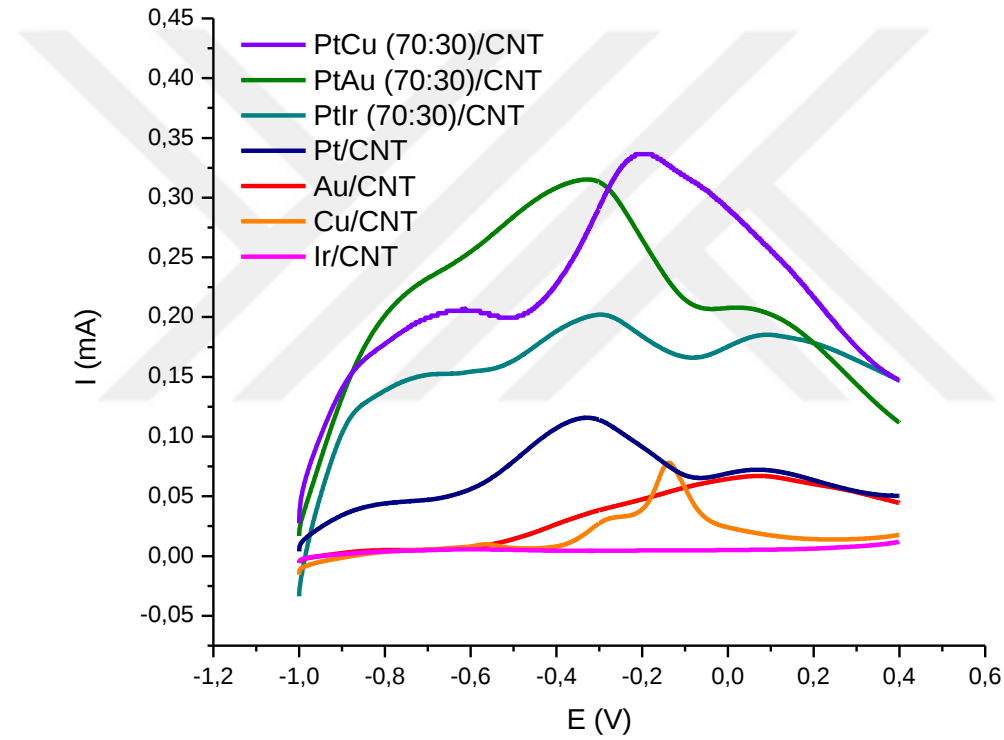
Şekil 4.2. PtAu (70:30)/CNT, PtAu (50:50)/CNT, PtAu (90:10)/CNT modifiye GCE'lerin 0,02 M NaBH₄ + 2,0 M NaOH çözeltisinde BH₄⁻ elektroyükseltgenme reaksiyonu için dönüşümlü voltamogramlar, 40 mV/s

BH₄⁻ elektroyükseltgenme reaksiyonu için en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip katalizör PtAu (70:30)/CNT olduğu gözlemlendikten sonra aynı mol oranına sahip farklı bimetalik katalizörlerle (PtCu (70:30)/CNT ve PtIr (70:30)/CNT) ve bu bimetalik katalizörleri oluşturan farklı metallerle hazırlanan monometalik katalizörlerle (Pt/CNT, Au/CNT, Cu/CNT, Ir/CNT) modifiye edilen GCE ile BH₄⁻ elektroyükseltgenme reaksiyonu için elektrokatalitik aktiviteler incelenmiştir. Bu amaçla, PtAu (70:30)/CNT, PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT, Pt/CNT, Au/CNT, Cu/CNT, Ir/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH çözeltisinde ve 2,0 M NaOH+0,02 M NaBH₄ çözeltisinde dönüşümlü voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.3). Hazırlanan katalizörlerin BH₄⁻ elektroyükseltgenme reaksiyonunu katalizlediği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3. A) PtAu (70:30)/CNT B) PtCu (70:30)/CNT C) PtIr (70:30)/CNT D) Pt/CNT E) Au/CNT F) Cu/CNT G) Ir/CNT modifiye GCE'nin 2,0 M NaOH ve 2,0 M NaOH + 0,02 M NaBH₄ çözeltisinde kaydedilen dönüşümlü voltamogramları, tarama hızı: 40 mV/s

Farklı bimetalik katalizörlerle (PtCu (70:30)/CNT, PtAu (70:30)/CNT ve PtIr (70:30)/CNT) ve bu bimetalik katalizörleri oluşturan farklı metallerle hazırlanan monometalik katalizörlerle (Pt/CNT, Au/CNT, Cu/CNT ve Ir/CNT) modifiye edilen GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu doğrusal taramalı voltametri ile incelenmiştir. Bu amaçla, bimetalik ve monometalik katalizörlerle modifiye GCE ile 2,0 M NaOH+0,02 M NaBH₄ çözeltisinde -1,0 – 0,5 V potansiyel aralığında 40 mV/s tarama hızında doğrusal taramalı voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.4). BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için akım cevapları incelendiğinde en yüksek akım cevabının PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile gözlenmiştir.

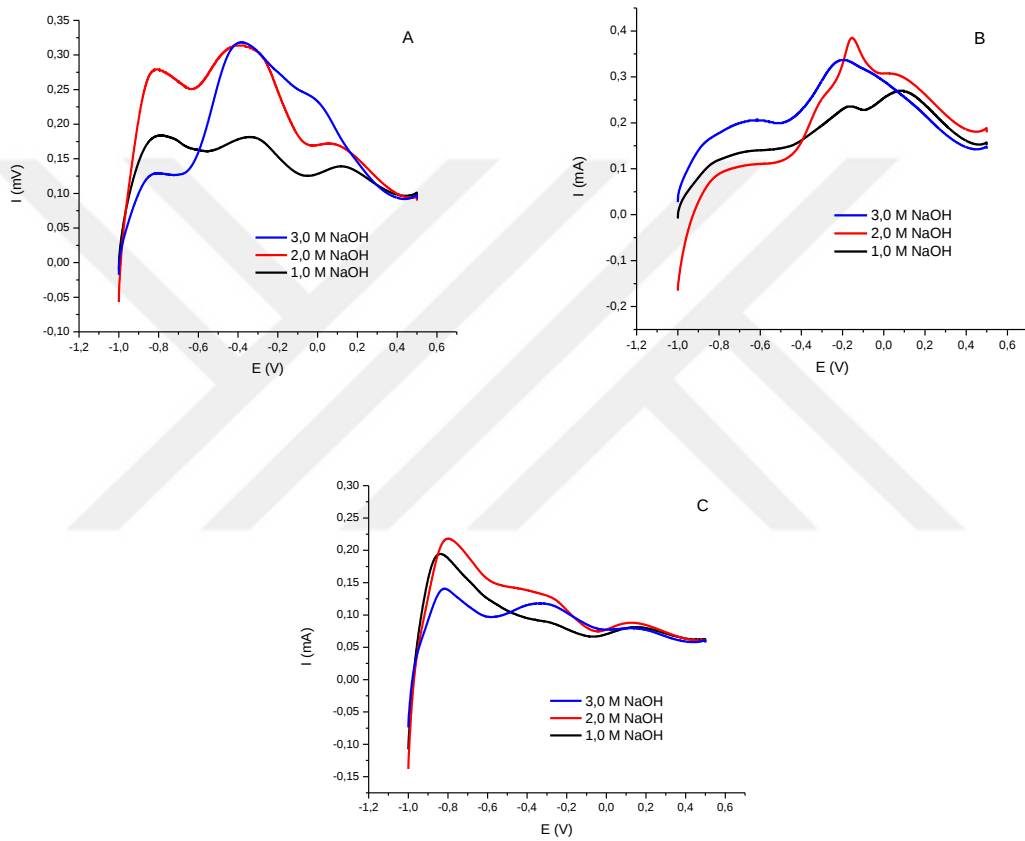


Şekil 4.4. Pt/CNT, Ir/CNT, Au/CNT, Cu/CNT, PtAu (70:30)/CNT, PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için 2,0 M NaOH + 0,02 M NaBH₄ çözeltisinde kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar, 40 mV/s

4.2.1. NaOH derişimi etkisi

Farklı derişimlerde (1,0;2,0;3,0 M) NaOH ve 0,02 M NaBH₄ içeren çözeltilerde PtM (M: Au, Cu, Ir) bimetalik katalizörlerle modifiye edilen GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonunun incelenmesi amacıyla doğrusal taramalı

voltamogramlar (Şekil 4.5) kaydedilmiştir. NaOH derişiminin artması ile birlikte BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonuna ait cevap akımının arttığı gözlemlenmiştir. Fakat yüksek NaOH derişiminin katalitik performansın artmasına katkısı olmadığı gözlemlenmiştir. Yüksek derişimlerde akımın kısmen azaldığı görülmüştür. Optimum NaOH derişimi olarak 2,0 M NaOH çözeltisi belirlenmiştir. Çalışmanın bundan sonraki aşamalarında 2,0 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır.

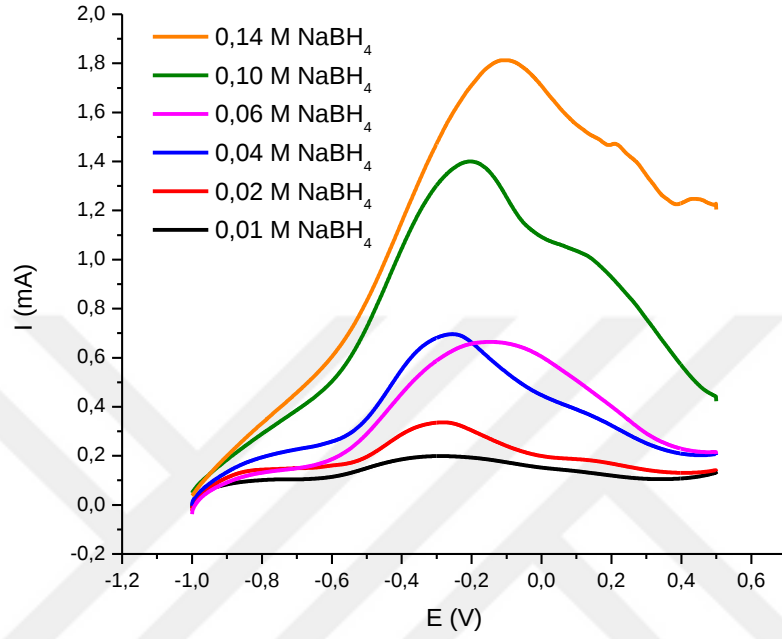


Şekil 4.5. A) PtAu (70:30)/CNT B) PtCu (70:30)/CNT C) PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile 1,0-3,0 M NaOH + 0,02 M NaBH_4 çözeltilerinde BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar, 40mV/s

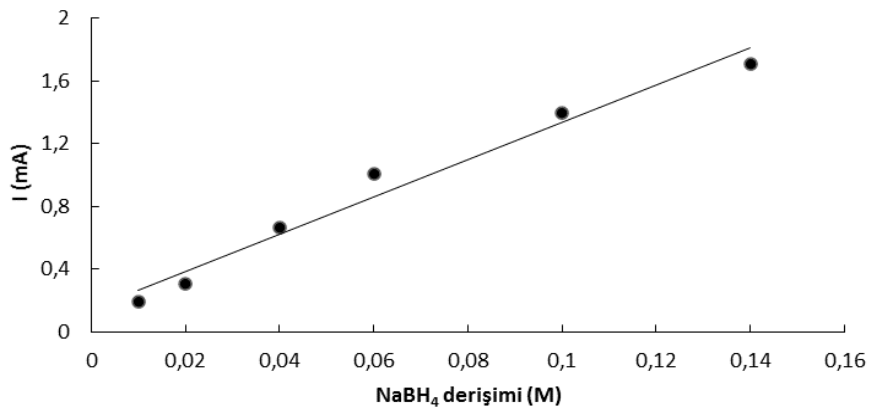
4.2.2. NaBH_4 derişimi etkisi

PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH çözeltisine farklı derişimlerde (0,01-0,14 M) NaBH_4 çözeltisi eklenerek BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için doğrusal taramalı voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.6). NaBH_4 derişiminin 0,01 M'dan 0,14 M artmasıyla birlikte BH_4^- elektroyükseltgenme pik akımda 0,13 mA'den 1,82 mA'e doğrusal bir artış olduğu (Şekil 4.7) gözlenmiştir.

Artan NaBH_4 derişimi ile pik potansiyellerinin daha pozitif potansiyellere kaydığı ve yüksek NaBH_4 derişimlerinde BH_4^- hidrolizi sonucu elektrot yüzeyinde gaz kabarcıklarının oluşumu gözlenmiştir.



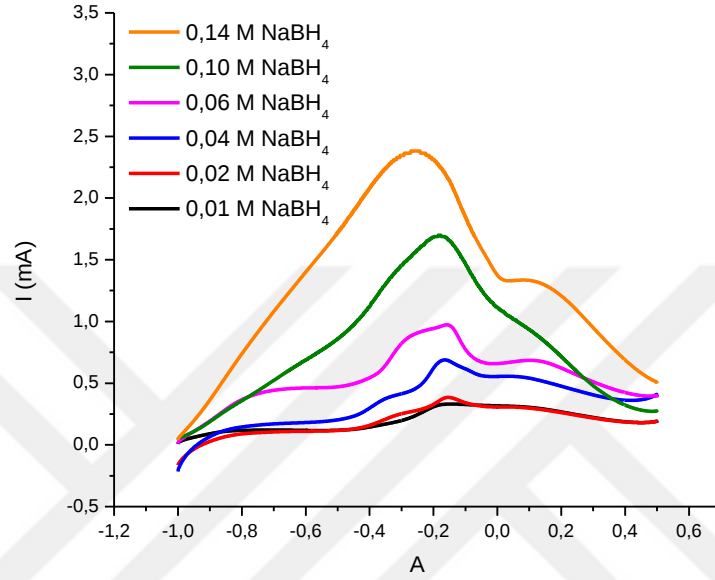
Şekil 4.6. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,01-0,20 M NaBH_4 çözeltilerinde BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar, 40 mV/s



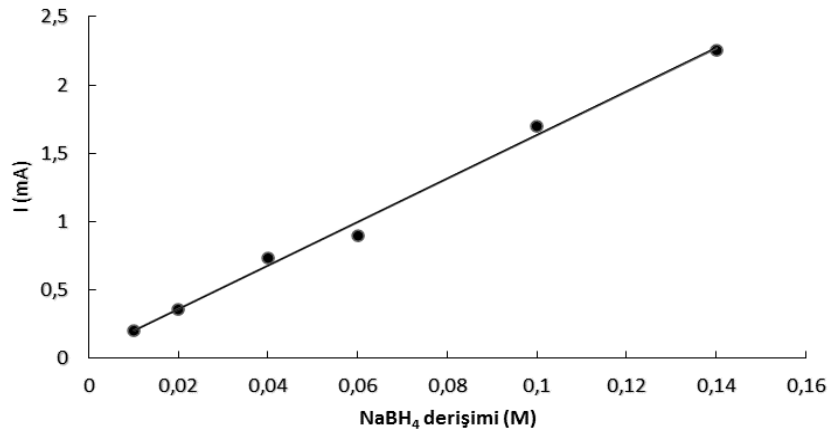
Şekil 4.7. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için NaBH_4 derişimine karşı pik akım grafiğı

PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH çözeltilisine farklı derişimlerde (0,01-0,14 M) NaBH_4 çözeltilisi eklenerek BH_4^- elektroyükseltgenme

reaksiyonu için doğrusal taramalı voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.8). NaBH_4 derişiminin 0,01 M'dan 0,14 M artmasıyla birlikte BH_4^- elektroyükseltgenme pik akımda 0,2 mA'den 2,3 mA'e doğrusal bir artış olduğu (Şekil 4.9) gözlenmiştir. Artan NaBH_4 derişimi ile pik potansiyellerinin daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir.



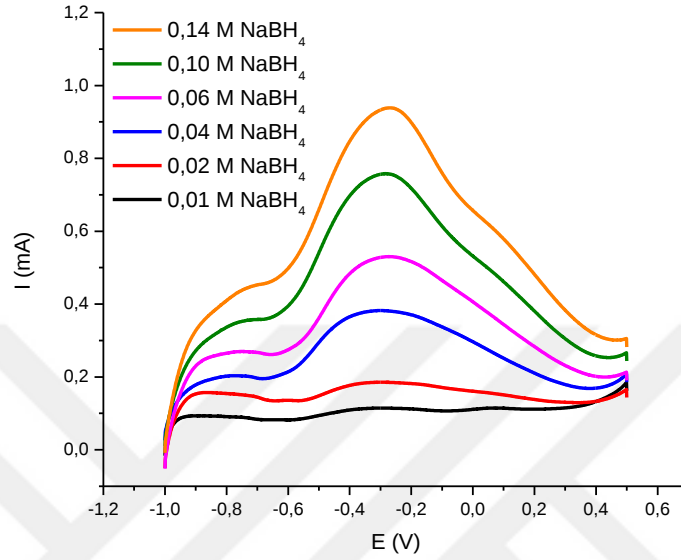
Şekil 4.8. PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,01-0,20 M NaBH_4 çözeltilerinde BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar, 40 mV/s



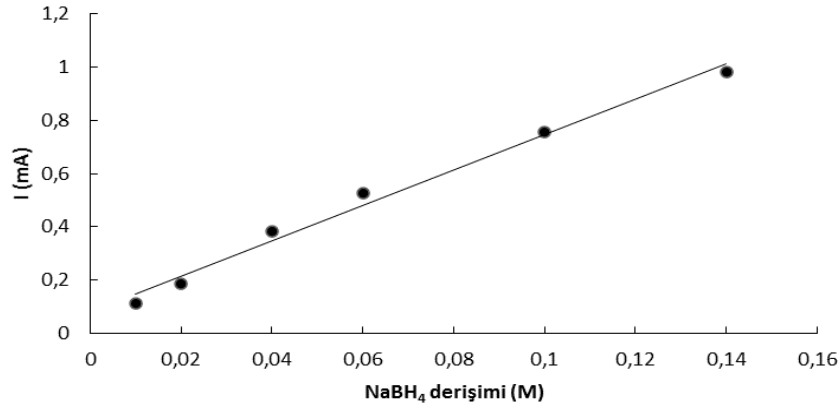
Şekil 4.9. PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için NaBH_4 derişimine karşı pik akımı grafiği

PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH çözeltilisine farklı derişimlerde (0,01-0,14 M) NaBH_4 çözeltilisi eklenerek BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için

doğrusal taramalı voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.10). NaBH_4 derişiminin 0,01 M'dan 0,14 M artmasıyla birlikte BH_4^- elektroyükseltgenme pik akımda 0,08 mA'den 0,95 mA'e doğrusal bir artış olduğu (Şekil 4.11) gözlenmiştir. Artan NaBH_4 derişimi ile pik potansiyellerinin daha pozitif potansiyellere kaydığı gözlenmiştir.



Şekil 4.10. PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,01-0,20 M NaBH_4 çözeltilerinde BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı volta mogramları, 40 mV/s

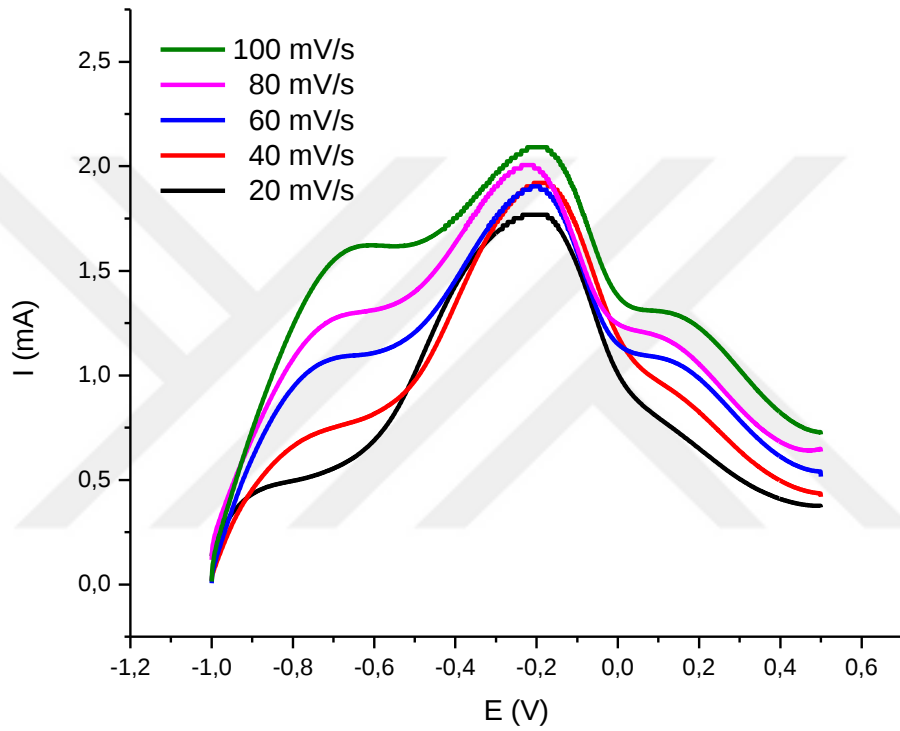


Şekil 4.11. PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için NaBH_4 derişimi-akım grafiği

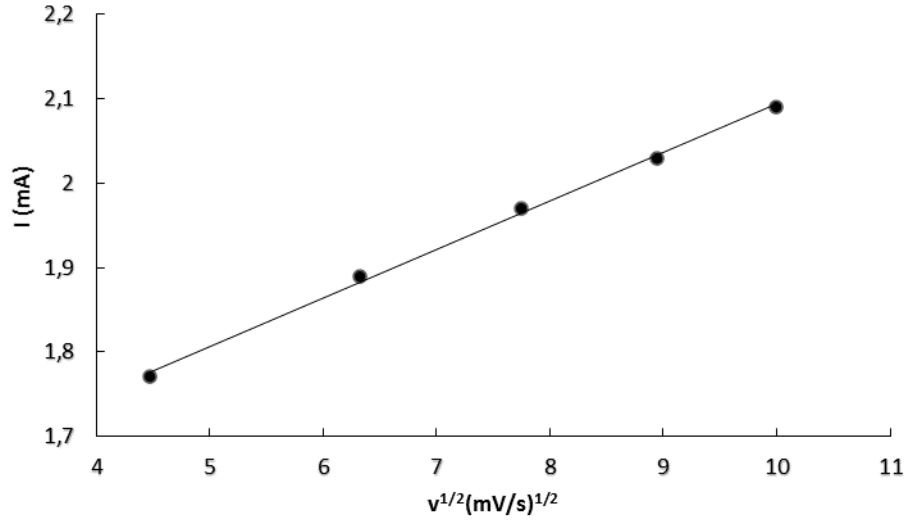
4.2.3. Tarama hızı etkisi

PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için potansiyel tarama hızının etkisini incelemek amacıyla 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH_4 çözeltilisinde 20 ile 100 mV/s aralığındaki potansiyel tarama hızlarında doğrusal taramalı

voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.12). Bu voltamogramlar incelendiğinde potansiyel tarama hızının artmasıyla birlikte BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için pik akımlarının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca tarama hızının kareköküne karşılık pik akımları grafiğinin (Şekil 4.13) doğrusal olduğu görülmüştür. Bu sonuç PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.

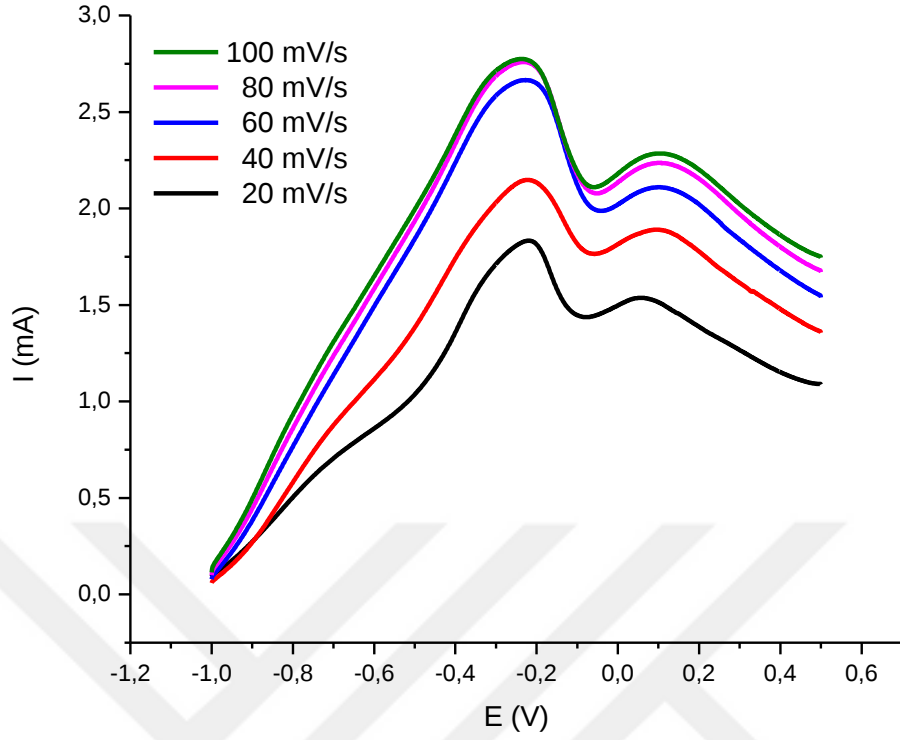


Şekil 4.12. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde 20-100 mV/s tarama hızlarında BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar

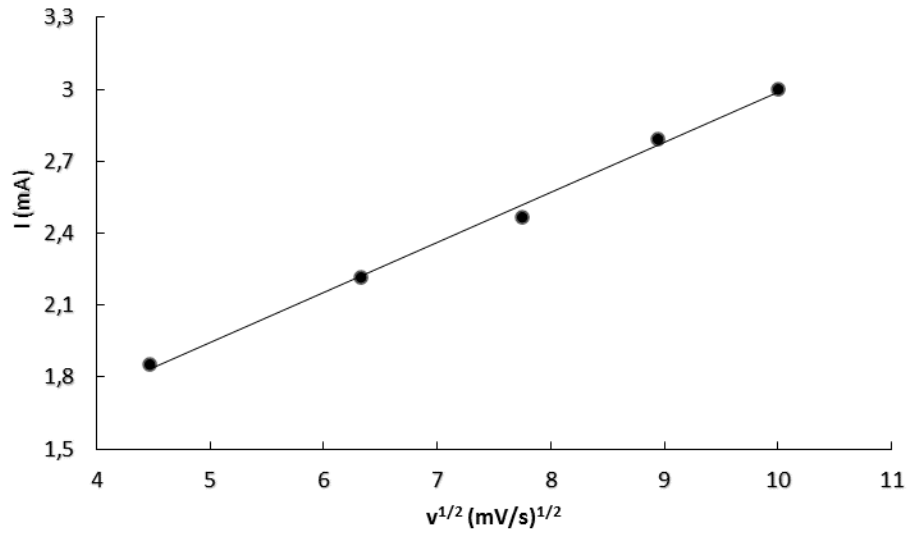


Şekil 4.13. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için potansiyel tarama hızı kareköküne karşı pik akımı grafiği

PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için potansiyel tarama hızının etkisini incelemek amacıyla 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde 20 ile 100 mV/s aralığındaki potansiyel tarama hızlarında doğrusal taramalı voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.14). Bu voltamogramlar incelendiğinde potansiyel tarama hızının artmasıyla birlikte BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için pik akımlarının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca tarama hızının kareköküne karşılık pik akımları grafiğinin (Şekil 4.15) doğrusal olduğu görülmüştür. Bu sonuç PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.

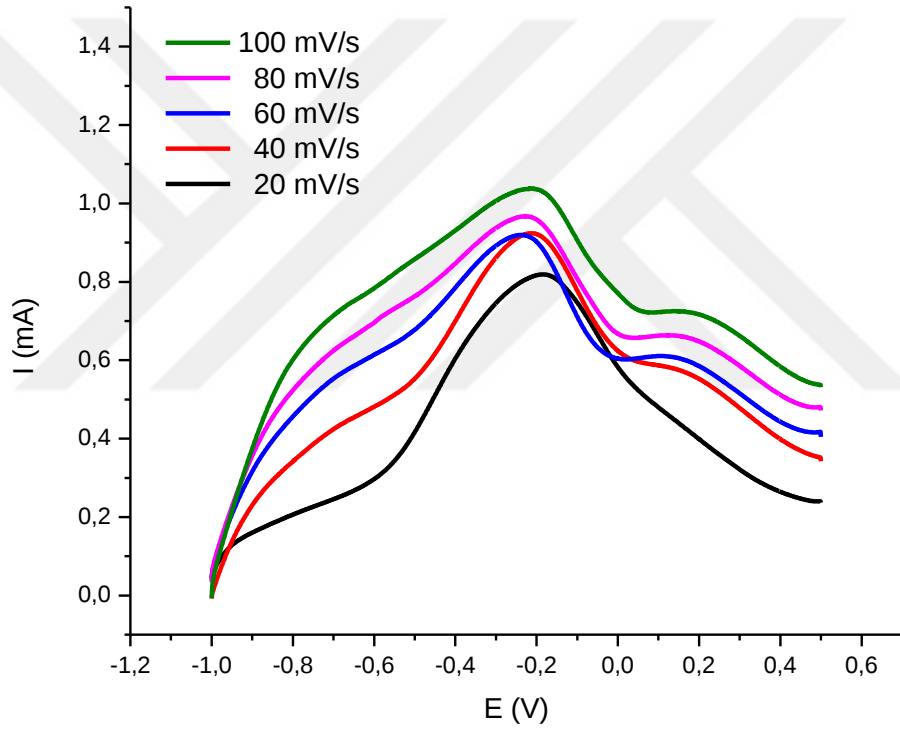


Şekil 4.14. PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde 20-100 mV/s tarama hızlarında BH₄⁻ elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar

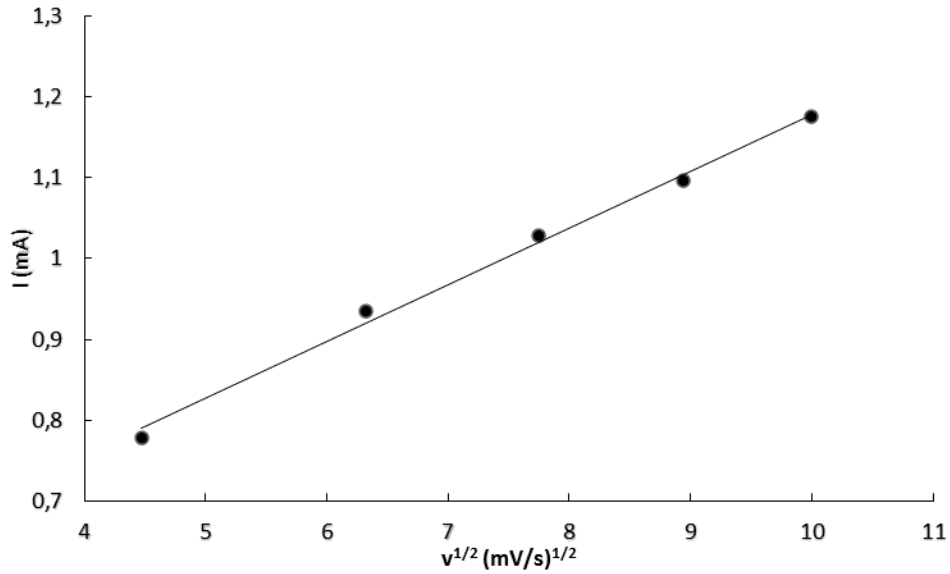


Şekil 4.15. PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH₄⁻ elektroyükseltgenme reaksiyonu için potansiyel tarama hızı kareköküne karşı pik akımı grafiği

PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için potansiyel tarama hızının etkisini incelemek amacıyla 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH_4 çözeltisinde 20 ile 100 mV/s aralığındaki potansiyel tarama hızlarında doğrusal taramalı voltamogramlar kaydedilmiştir (Şekil 4.16). Bu voltamogramlar incelendiğinde potansiyel tarama hızının artmasıyla birlikte BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için pik akımlarının arttığı gözlenmiştir. Ayrıca tarama hızının kareköküne karşılık pik akımları grafiğinin (Şekil 4.17) doğrusal olduğu görülmüştür. Bu sonuç PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir.



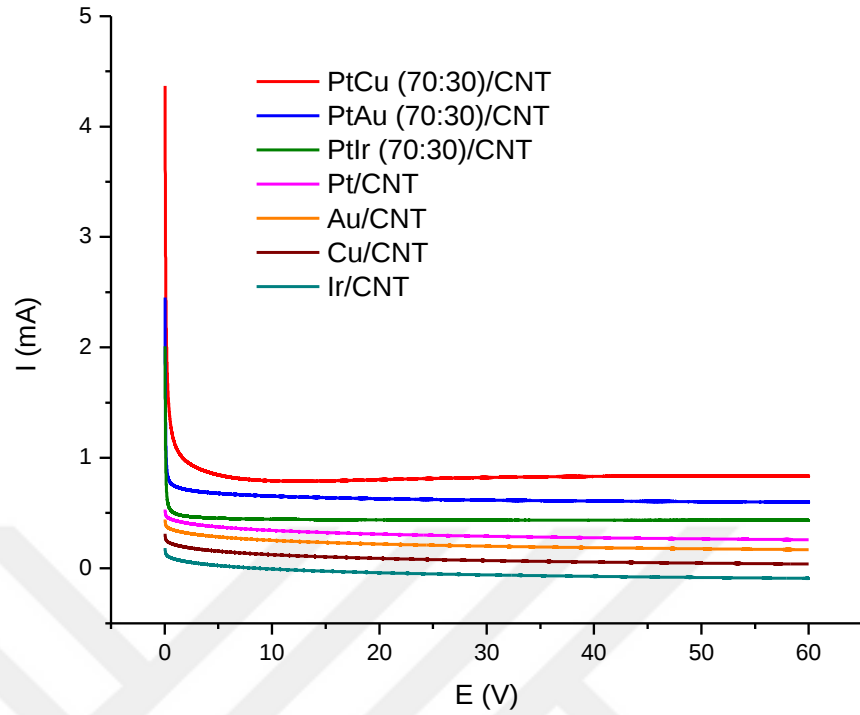
Şekil 4.16. PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH_4 çözeltisinde 20-100 mV/s tarama hızlarında BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için kaydedilen doğrusal taramalı voltamogramlar



Şekil 4.17. PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için potansiyel tarama hızı kareköküne karşı pik akımı grafiği

4.3. Kronoamperometri

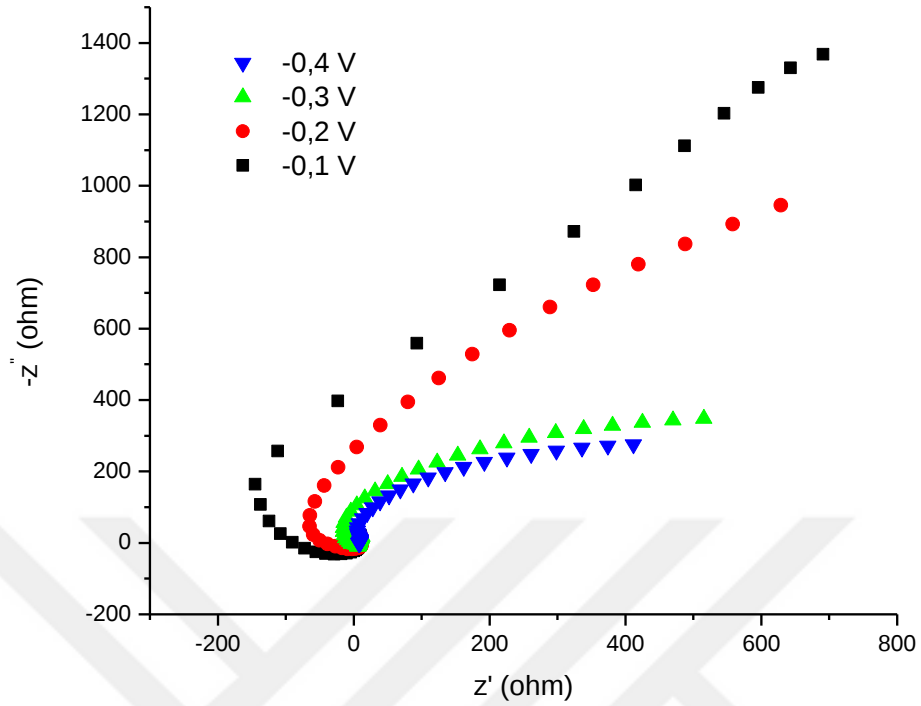
BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için doğrusal taramalı voltametri ile belirlenen aktivitesi en yüksek PtCu (70:30) bimetallik katalizörü ile PtAu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT bimetallik katalizörleri ve Pt/CNT, Cu/CNT, Au/CNT, Ir/CNT monometallik katalizörlerin aktivitelerini kıyaslamak ve katalizörlerin çalışma kararlılığını karakterize etmek için kronoamperometri ölçümleri yapılmıştır. Kronoamperometrik çalışmalar, Ag/AgCl, KCl'ye karşı -0,3 V'da sabit potansiyel uygulayarak 60 s boyunca 2,0 M NaOH içeren 0,14 M $NaBH_4$ çözeltisi içinde gerçekleştirildi. Şekil 4.18'de gösterildiği gibi, ilk saniyelerde her katalizörün spesifik akım değerlerinde keskin bir düşüş olur, ilk 10 s içinde yalancı kararlı durum değerine ulaşılır. Yalancı kararlı durum sonrasında daha uzun süreler için hafif bir düşüş olur. Alkali çözelti içerisindeki PtCu (70:30)/CNT bimetallik katalizörünün diğer katalizörlere kıyasla BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için en yüksek akım değerini verip, üstün kararlılık sergilediği belirlenmiştir.



Şekil 4.18. PtAu (70:30)/CNT, PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT, Pt/CNT, Cu/CNT, Au/CNT, Ir/CNT modifiye GCE'lerle 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde -0,3 V'da kaydedilen kronoamperogramlar

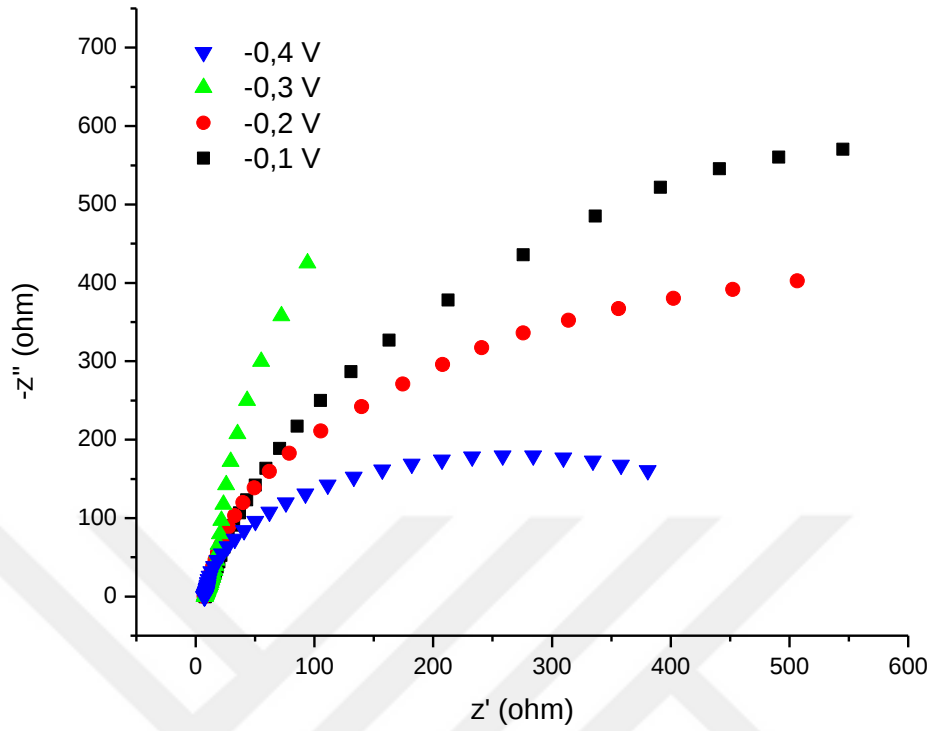
4.4. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile PtAu (70:30)/CNT, PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE'ler ile BH₄⁻ elektroyükseltgenme reaksiyonunun kinetiği incelenmiştir. Şekil 4.19'da farklı potansiyellerde (-0,1 V ile -0,4 V aralığında) 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE ile kaydedilmiş Nyquist grafiği verilmiştir. Nyquist eğrileri incelendiğinde yarım daire çaplarının farklı potansiyellerde değiştiği ve daha negatif potansiyellerde eğrilerin çapının düştüğü gözlenmiştir.



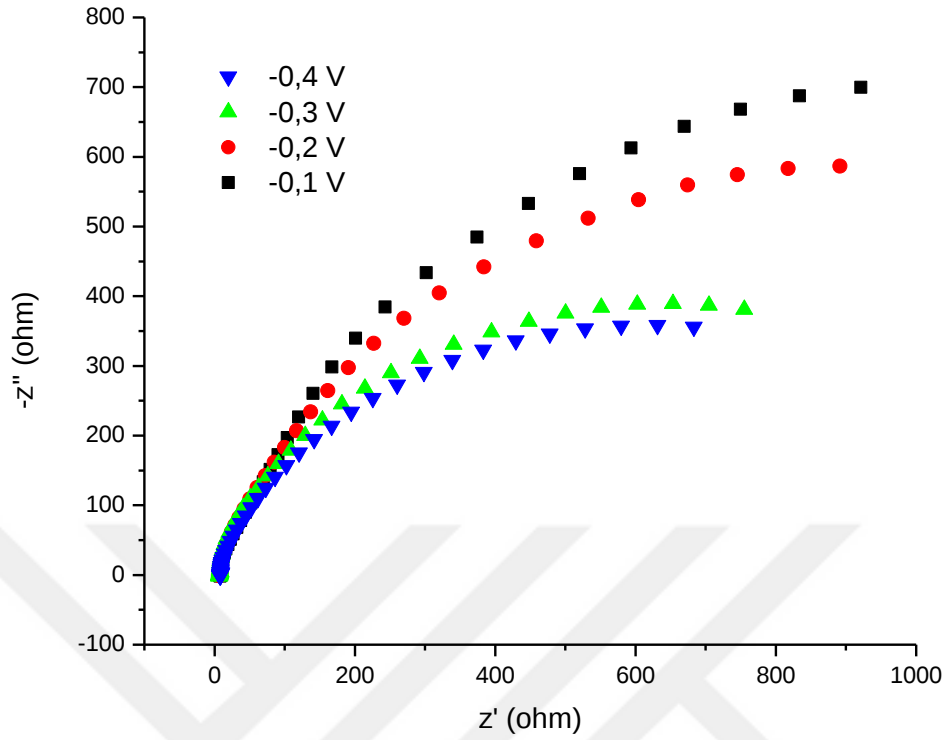
Şekil 4.19. PtAu (70:30)/CNT modifiye GCE'lerin 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde -0,1 V ile -0,4 V arasında potansiyel uygulanarak kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 4.20'de farklı potansiyeller uygulanarak (-0,1 V ile -0,4 V aralığında) 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE ile kaydedilmiş Nyquist grafiği verilmiştir. Nyquist eğrileri incelendiğinde yarım daire çaplarının farklı potansiyel uygulaması ile değiştiği ve daha negatif potansiyelerde çapların düştüğü gözlenmiştir.



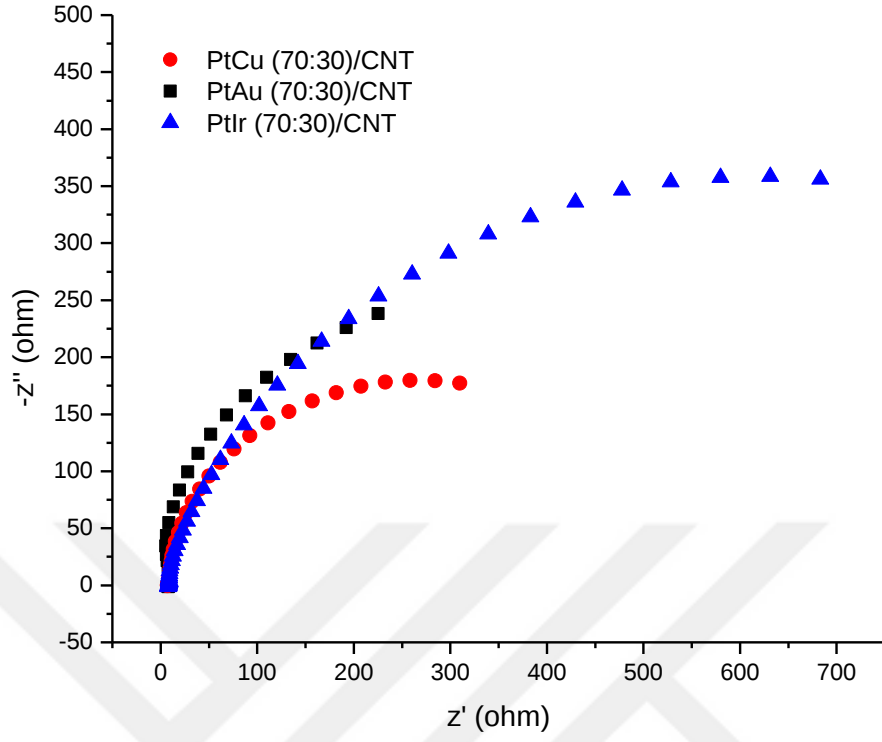
Şekil 4.20. PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE'lerin 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde -0,1 V ile -0,4 V arasında potansiyel uygulanarak kaydedilen Nyquist diyagramları

Şekil 4.21'de -0,1 V ile -0,4 V aralığında farklı potansiyeller uygulanarak 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile kaydedilen Nyquist grafikleri gösterilmektedir. Nyquist eğrileri incelendiğinde yarım daire çaplarının farklı potansiyel uygulaması ile değiştiği ve daha negatif potansiyelerde çapların düştüğü gözlenmiştir.



Şekil 4.21. PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE'lerin 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde -0,1 V ile -0,4 V arasında potansiyel uygulanarak kaydedilen Nyquist diyagramları

PtAu (70:30)/CNT, PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE ile -0,4 V potansiyel uygulanarak gerçekleştirilen impedans spektroskopisi çalışmaları sonucunda elde edilen Nyquist grafiği (Şekil 4.22) incelendiğinde yarım dairelerin çaplarının farklı katalizörler için değiştiği ve en düşük çapa sahip olan elektrodun PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE olduğu gözlenmiştir. Bu sonuç, NaBH₄ elektroyükseltgenme reaksiyonunun PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE'de daha hızlı ve kolay gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.22. PtAu (70:30)/CNT, PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT modifiye GCE'lerin 2,0 M NaOH + 0,14 M NaBH₄ çözeltisinde -0,4 V potansiyel uygulanarak kaydedilen Nyquist diyagramları

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, NaBH_4 indirgeme yöntemi ile bimetalik ve monometalik katalizörler destek malzemesi olarak CNT kullanılarak sentezlenmiştir. İlk olarak PtAu bimetalik elektrokatalizörler farklı mol oranlarında (PtAu (50:50)/CNT, PtAu (70:30)/CNT, PtAu (90:10)/CNT) sentezlenmiştir. Daha sonra farklı bimetalik katalizörler (PtCu (70:30)/CNT, PtIr (70:30)/CNT) ve bu katalizörleri oluşturan monometalik katalizörler (Pt/CNT, %10 Cu/CNT, Ir/CNT, Au/CNT) aynı yöntem ile sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için aktiviteleri incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerle modifiye edilen GCE ile dönüşümlü voltametri, doğrusal taramalı voltametri, elektrokimyasal impedans spektroskopisi teknikleri kullanılarak BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonu için elektrokimyasal aktiviteler incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri ile yapılan elektrokimyasal karakterizasyon sonuçlarına göre en yüksek aktiviteye sahip katalizörün PtCu (70:30)/CNT katalizörü olduğu belirlenmiştir. BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonunu etkileyen bazı deneysel parametreler; potansiyel tarama hızı, yakıt derişimi ve elektrolit derişimi incelenmiştir. Potansiyel tarama hızının BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonuna etkisi incelendiğinde, potansiyel tarama hızı arttıkça ileri ve geri yöndeki anodik pik akımlarının arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, tarama hızlarının kareköküne karşı anodik pik akımı grafiği çizildiğinde grafiklerin doğrusal olduğu görülmüştür. Çizilen grafiğin doğrusal olması, PtCu (70:30)/CNT ile modifiye edilmiş GCE’de BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Yakıt derişimi etkisi incelendiğinde, NaBH_4 derişimi arttıkça ileri yöndeki pik akımının belirli bir derişime kadar arttığı ve pik potansiyelinde pozitif yöne doğru kayma olduğu gözlemlenmiştir. Elektrolit derişimi etkisi incelendiğinde, yüksek NaOH derişiminin BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonunu arttırmaya yönelik bir etkisinin olmadığı gözlenmiş ve elektrolit derişimi olarak 2,0 M NaOH belirlenmiştir. Kronoamperometri tekniği ile PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE’nin diğer katalizörlere göre kararlılığının en yüksek katalizör olduğu bulunmuştur. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi çalışmaları sonucunda elde edilen Nyquist eğrileri incelenerek PtCu (70:30)/CNT modifiye GCE’nin BH_4^- elektroyükseltgenme reaksiyonunu için katalitik aktivitesinin diğer katalizörlerle kıyaslandığında oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. PtCu (70:30)/CNT elektrokatalizörlerinin doğrudan sodyum borhidrür yakıt hücreleri için anot katalizörü olarak kullanılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKÇA

- Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W. ve Khalilpour, K. R., 2020, Hydrogen as an energy vector, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 120.
- Abe, J. O., Popoola, A. P. I., Ajenifuja, E. ve Popoola, O. M., 2019, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (29), 15072-15086.
- Alaswad, A., Baroutaji, A., Achour, H., Carton, J., Al Makky, A. ve Olabi, A. G., 2016, Developments in fuel cell technologies in the transport sector, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (37), 16499-16508.
- Amin, R. S., Abdel Hameed, R. M., El-Khatib, K. M., El-Abd, H. ve Souaya, E. R., 2012, Effect of preparation conditions on the performance of nano Pt–CuO/C electrocatalysts for methanol electro-oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (24), 18870-18881.
- Antolini, E., 2009, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 88 (1-2), 1-24.
- Antolini, E., 2012, Graphene as a new carbon support for low-temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 123-124, 52-68.
- Apak, S., Atay, E. ve Tuncer, G., 2017, Renewable hydrogen energy and energy efficiency in Turkey in the 21st century, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (4), 2446-2452.
- Arshad, A., Ali, H. M., Habib, A., Bashir, M. A., Jabbal, M. ve Yan, Y., 2019, Energy and exergy analysis of fuel cells: A review, *Thermal Science and Engineering Progress*, 9, 308-321.
- Atwan, M. H., Northwood, D. O. ve Gyenge, E. L., 2007, Evaluation of colloidal Ag and Ag-alloys as anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (15), 3116-3125.
- Behmenyar, G. ve Akın, A. N., 2014, Investigation of carbon supported Pd–Cu nanoparticles as anode catalysts for direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 249, 239-246.
- Bluhm, H., 2011, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for in situ characterization of thin film growth, In: *In Situ Characterization of Thin Film Growth*, Eds, p. 75-98.
- Bock, C., Halvorsen, H. ve MacDougall, 2008, Catalyst Synthesis Techniques, In: *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Eds: Springer, p. 447–485.

- Boyacı San, F. G., Okur, O., İyigün Karadağ, Ç., Isik-Gulsac, I. ve Okumuş, E., 2014, Evaluation of operating conditions on DBFC (direct borohydride fuel cell) performance with PtRu anode catalyst by response surface method, *Energy*, 71, 160-169.
- Boyacı San, F. G., İyigün Karadağ, Ç., Okur, O. ve Okumuş, E., 2016, Optimization of the catalyst loading for the direct borohydride fuel cell, *Energy*, 114, 214-224.
- Briega-Martos, V., Herrero, E. ve Feliu, J. M., 2015, Borohydride electro-oxidation on Pt single crystal electrodes, *Electrochemistry Communications*, 51, 144-147.
- Bunaciu, A. A., Udristioiu, E. G. ve Aboul-Enein, H. Y., 2015, X-ray diffraction: instrumentation and applications, *Crit Rev Anal Chem*, 45 (4), 289-299.
- Celik, C., San, F. G. B. ve Sarac, H. I., 2010, Influences of sodium borohydride concentration on direct borohydride fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, 195 (9), 2599-2603.
- Chen, D., Tang, L. ve Li, J., 2010, Graphene-based materials in electrochemistry, *Chem Soc Rev*, 39 (8), 3157-3180.
- Clausen, B. S., Topsøe, H. ve Frahm, R., 1998, Application of Combined X-Ray Diffraction and Absorption Techniques for in Situ Catalyst Characterization, In, Eds, p. 315-344.
- Couture, G., Alaaeddine, A., Boschet, F. ve Ameduri, B., 2011, Polymeric materials as anion-exchange membranes for alkaline fuel cells, *Progress in Polymer Science*, 36 (11), 1521-1557.
- Dawood, F., Anda, M. ve Shafiullah, G. M., 2020, Hydrogen production for energy: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (7), 3847-3869.
- de Leon, C. P., Walsh, F. C., Pletcher, D., Browning, D. J. ve Lakeman, J. B., 2006, Direct borohydride fuel cells, *Journal of Power Sources*, 155 (2), 172-181.
- de los Santos Álvarez, N. ve Fernández Abedul, M. T., 2020, Determination of ascorbic acid in dietary supplements by cyclic voltammetry, In: Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis, Eds, p. 13-23.
- Demirci, U. B., 2007, Direct borohydride fuel cell: Main issues met by the membrane-electrodes-assembly and potential solutions, *Journal of Power Sources*, 172 (2), 676-687.
- Demirci, U. B. ve Miele, P., 2009, Sodium tetrahydroborate as energy/hydrogen carrier, its history, *Comptes Rendus Chimie*, 12 (9), 943-950.
- Deraz, M. N., 2018, The comparative jurisprudence of catalysts preparation methods: I. precipitation and impregnation methods, *Journal of Industrial and Environmental Chemistry*, 2 (1), 19-21.

- Dobbelaere, T., Vereecken, P. M. ve Detavernier, C., 2017, A USB-controlled potentiostat/galvanostat for thin-film battery characterization, *HardwareX*, 2, 34-49.
- dos Santos, M. C., Parreira, L. S., De Moura Souza, F., Camargo Junior, J. ve Gentil, T., 2017, Fuel Cells: Hydrogen and Ethanol Technologies, In: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Eds, p.
- Duan, D., You, X., Liang, J., Liu, S. ve Wang, Y., 2015, Carbon supported Cu-Pd nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cells, *Electrochimica Acta*, 176, 1126-1135.
- Fasanya, O. O., Atta, A. Y., Myint, M. T. Z., Dutta, J. ve Jibril, B. Y., 2021, Effects of synthesis methods on performance of CuZn/MCM-41 catalysts in methanol steam reforming, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (5), 3539-3553.
- Fessi, S., Ghorbel, A. ve Rives, A., 2010, Sol-gel synthesis combined with solid exchange method, a new alternative process to prepare improved Pd/ZrO₂-Al₂O₃-SiO₂ catalysts, In: Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts - Proceedings of the 10th International Symposium, Louvain-la-Neuve, Belgium, July 11-15, 2010, Eds, p. 797-800.
- Geng, X., Zhang, H., Ma, Y. ve Zhong, H., 2010, Borohydride electrochemical oxidation on carbon-supported Pt-modified Au nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 195 (6), 1583-1588.
- Gyenge, E. d., Atwan, M. ve Northwood, D., 2006, Electrocatalysis of Borohydride Oxidation on Colloidal Pt and Pt-Alloys (Pt-Ir, Pt-Ni, and Pt-Au) and Application for Direct Borohydride Fuel Cell Anodes, *Journal of the Electrochemical Society*, 153 (1).
- Hansu, T. A., Caglar, A., Sahin, O. ve Kivrak, H., 2020, Hydrolysis and electrooxidation of sodium borohydride on novel CNT supported CoBi fuel cell catalyst, *Materials Chemistry and Physics*, 239.
- Hosseini, M. G. ve Abdolmaleki, M., 2013, Synthesis and characterization of porous nanostructured Ni/PdNi electrode towards electrooxidation of borohydride, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (13), 5449-5456.
- Hosseini, M. G., Abdolmaleki, M. ve Nasirpouri, F., 2013, Investigation of the porous nanostructured Cu/Ni/AuNi electrode for sodium borohydride electrooxidation, *Electrochimica Acta*, 114, 215-222.
- Hoyos-Arbelaez, J., Vazquez, M. ve Contreras-Calderon, J., 2017, Electrochemical methods as a tool for determining the antioxidant capacity of food and beverages: A review, *Food Chem*, 221, 1371-1381.
- Hutchings, G. J. v. V., J. C., 2004, Heterogeneous catalyst preparation, p. 215-258.

- Inkson, B. J., 2016, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, In: *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Eds, p. 17-43.
- Jaiswal, N., Tanwar, K., Suman, R., Kumar, D., Upadhyay, S. ve Parkash, O., 2019, A brief review on ceria based solid electrolytes for solid oxide fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 781, 984-1005.
- Jing, L., Zhao, Q., Chen, S., Yi, L., Wang, X. ve Wei, W., 2015, Nanoporous carbon supported platinum-copper nanocomposites as anode catalysts for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell, *Electrochimica Acta*, 171, 96-104.
- Khalafi, L., Rafiee, M., 2017, Cyclic voltammetry, In: *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, Eds: Wang, Z., 1: John Wiley & Sons, Inc, p. 1-42.
- Khoja, A. H., Mazhar, A., Saleem, F., Mehran, M. T., Naqvi, S. R., Anwar, M., Shakir, S., Saidina Amin, N. A. ve Sajid, M. B., 2021, Recent developments in catalyst synthesis using DBD plasma for reforming applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (29), 15367-15388.
- La-Torre-Riveros, L., Guzman-Blas, R., Mendez-Torres, A. E., Prelas, M., Tryk, D. A. ve Cabrera, C. R., 2012, Diamond nanoparticles as a support for Pt and PtRu catalysts for direct methanol fuel cells, *ACS Appl Mater Interfaces*, 4 (2), 1134-1147.
- Lasia, A., 2014, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer Science, New York, 1-5.
- Lázaro, M. J., Calvillo, L., Celorrio, V., ve Pardo, J. I., Perathoner, S., Moliner, R., 2011, Study and application of carbon black Vulcan XC-2R in polymeric electrolyte fuel cells, *Nova Science*: 2-5.
- Lee, D. W. ve Yoo, B. R., 2014, Advanced metal oxide (supported) catalysts: Synthesis and applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (6), 3947-3959.
- Leofanti, G., Tozzola, G., Padovan, M., Petrini, G., Bordiga, S., Zecchina, A., 1997, Catalyst characterization: characterization techniques, *Catalysis Today*, 34, 307-327.
- Li, S. ve Thomas, A., 2020, Emerged carbon nanomaterials from metal-organic precursors for electrochemical catalysis in energy conversion, In: *Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage*, Eds, p. 393-423.
- Li, Z. P., Liu, B. H., Arai, K. ve Suda, S., 2005, Development of the direct borohydride fuel cell, *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, 648-652.
- Liu, B. H. ve Li, Z. P., 2009, Current status and progress of direct borohydride fuel cell technology development, *Journal of Power Sources*, 187 (2), 291-297.

- Liu, J., Wang, H., Wu, C., Zhao, Q., Wang, X. ve Yi, L., 2014, Preparation and characterization of nanoporous carbon-supported platinum as anode electrocatalyst for direct borohydride fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (12), 6729-6736.
- Liu, X., Yi, L., Wang, X., Su, J., Song, Y. ve Liu, J., 2012, Graphene supported platinum nanoparticles as anode electrocatalyst for direct borohydride fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (23), 17984-17991.
- Ma, J. ve Sahai, Y., 2018, Direct Borohydride Fuel Cells—Current Status, Issues, and Future Directions, In, Eds, p. 249-283.
- Macdonald, J. R., 1992, Impedance Spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*, 20, 289-305.
- Mallakpour, S. ve Azimi, F., 2020, Spectroscopic characterization techniques for layered double hydroxide polymer nanocomposites, In: Layered Double Hydroxide Polymer Nanocomposites, Eds, p. 231-280.
- Martins, M., Šljukić, B., Metin, Ö., Sevim, M., Sequeira, C. A. C., Şener, T. ve Santos, D. M. F., 2017, Bimetallic PdM (M = Fe, Ag, Au) alloy nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as catalysts for direct borohydride fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 718, 204-214.
- Merino-Jimenez, I., Janik, M. J., Ponce de Leon, C. ve Walsh, F. C., 2014, Pd–Ir alloy as an anode material for borohydride oxidation, *Journal of Power Sources*, 269, 498-508.
- Mohideen, M. M., Liu, Y. ve Ramakrishna, S., 2020, Recent progress of carbon dots and carbon nanotubes applied in oxygen reduction reaction of fuel cell for transportation, *Applied Energy*, 257.
- Morales-Lara, F., Abdelkader-Fernández, V. K., Melguizo, M., Turco, A., Mazzotta, E., Domingo-García, M., López-Garzón, F. J. ve Pérez-Mendoza, M., 2019, Ultra-small metal nanoparticles supported on carbon nanotubes through surface chelation and hydrogen plasma reduction for methanol electro-oxidation, *Journal of Materials Chemistry A*, 7 (42), 24502-24514.
- Muir, S. S. ve Yao, X., 2011, Progress in sodium borohydride as a hydrogen storage material: Development of hydrolysis catalysts and reaction systems, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (10), 5983-5997.
- Nagle, L. C. ve Rohan, J. F., 2011, Nanoporous gold anode catalyst for direct borohydride fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (16), 10319-10326.
- Núñez-Bajo, E. ve Fernández Abedul, M. T., 2020, Chronoamperometric determination of ascorbic acid on paper-based devices, In: Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis, Eds, p. 75-83.

- Oliveira, R. C. P., Milikić, J., Daş, E., Yurtcan, A. B., Santos, D. M. F. ve Šljukić, B., 2018, Platinum/polypyrrole-carbon electrocatalysts for direct borohydride-peroxide fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental*, 238, 454-464.
- Olu, P.-Y., Job, N. ve Chatenet, M., 2016, Evaluation of anode (electro)catalytic materials for the direct borohydride fuel cell: Methods and benchmarks, *Journal of Power Sources*, 327, 235-257.
- Özkar, S. ve Zahmakıran, M., 2005, Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst, *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, 728-731.
- Pachauri, R. K. ve Chauhan, Y. K., 2015, A study, analysis and power management schemes for fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, 1301-1319.
- Patel, N., Fernandes, R. ve Miotello, A., 2009, Hydrogen generation by hydrolysis of NaBH₄ with efficient Co-P-B catalyst: A kinetic study, *Journal of Power Sources*, 188 (2), 411-420.
- Pei, F., Wang, Y., Wang, X., He, P., Chen, Q., Wang, X., Wang, H., Yi, L. ve Guo, J., 2010, Performance of supported Au-Co alloy as the anode catalyst of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (15), 8136-8142.
- Peña-Alonso, R., Sicurelli, A., Callone, E., Carturan, G. ve Raj, R., 2007, A picoscale catalyst for hydrogen generation from NaBH₄ for fuel cells, *Journal of Power Sources*, 165 (1), 315-323.
- Perego, C., Villa P., 1997, Catalyst preparation methods, *Catalysis Today*, 34, 281-305.
- Perego, G., 1998, Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques, *Catalysis Today*, 41, 251-259.
- Ramaraja P Ramasamy, N. S., 2013, Electrochemical Impedance Spectroscopy for Microbial Fuel Cell Characterization, *Journal of Microbial & Biochemical Technology*.
- Ren, X., Lv, Q., Liu, L., Liu, B., Wang, Y., Liu, A. ve Wu, G., 2020, Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells, *Sustainable Energy & Fuels*, 4 (1), 15-30.
- Retnamma, R., Novais, A. Q. ve Rangel, C. M., 2011, Kinetics of hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen production in fuel cell applications: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (16), 9772-9790.
- Samad, S., Loh, K. S., Wong, W. Y., Lee, T. K., Sunarso, J., Chong, S. T. ve Wan Daud, W. R., 2018, Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (16), 7823-7854.

- Santos, D. M. F. ve Sequeira, C. A. C., 2010, Cyclic voltammetry investigation of borohydride oxidation at a gold electrode, *Electrochimica Acta*, 55 (22), 6775-6781.
- Santos, D. M. F., Saturnino, P. G., Macciò, D., Saccone, A. ve Sequeira, C. A. C., 2011, Platinum-rare earth intermetallic alloys as anode electrocatalysts for borohydride oxidation, *Catalysis Today*, 170 (1), 134-140.
- Shah, A. A., Singh, R., Ponce de León, C., Wills, R. G. ve Walsh, F. C., 2013, Mathematical modelling of direct borohydride fuel cells, *Journal of Power Sources*, 221, 157-171.
- Siwal, S. S., Thakur, S., Zhang, Q. B. ve Thakur, V. K., 2019, Electrocatalysts for electrooxidation of direct alcohol fuel cell: chemistry and applications, *Materials Today Chemistry*, 14.
- Šljukić, B., Milikić, J., Santos, D. M. F., Sequeira, C. A. C., Macciò, D. ve Saccone, A., 2014, Electrocatalytic performance of Pt–Dy alloys for direct borohydride fuel cells, *Journal of Power Sources*, 272, 335-343.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T. ve Ruoff, R. S., 2007, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45 (7), 1558-1565.
- Su, D., 2017, Advanced electron microscopy characterization of nanomaterials for catalysis, *Green Energy & Environment*, 2 (2), 70-83.
- Uzundurukan, A., Akça, E. S., Budak, Y. ve Devrim, Y., 2021, Carbon nanotube-graphene supported bimetallic electrocatalyst for direct borohydride hydrogen peroxide fuel cells, *Renewable Energy*, 172, 1351-1364.
- Walerczyk, W., Zawadzki, M. ve Okal, J., 2010, Glycothermal synthesis as a method of obtaining high surface area supports for noble metal catalysts, In: Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts - Proceedings of the 10th International Symposium, Louvain-la-Neuve, Belgium, July 11-15, 2010, Eds, p. 675-679.
- Wang, G.-j., Gao, Y.-z., Wang, Z.-b., Du, C.-y., Wang, J.-j. ve Yin, G.-p., 2010, Investigation of PtNi/C anode electrocatalysts for direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 195 (1), 185-189.
- Yahia, L. H. ve Mireles, L. K., 2017, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF SIMS), In: Characterization of Polymeric Biomaterials, Eds, p. 83-97.
- Yang, J. Q., Liu, B. H. ve Wu, S., 2009, Carbon-supported Pd catalysts: Influences of nanostructure on their catalytic performances for borohydride electrochemical oxidation, *Journal of Power Sources*, 194 (2), 824-829.

- Yang, S.-R., Kim, S.-K., Jung, D.-H., Kim, T., Kim, H.-S. ve Peck, D.-H., 2018, Effects of ethanol in methanol fuel on the performance of membrane electrode assemblies for direct methanol fuel cells, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66, 100-106.
- Yi, L., Song, Y., Liu, X., Wang, X., Zou, G., He, P. ve Yi, W., 2011, High activity of Au–Cu/C electrocatalyst as anodic catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (24), 15775-15782.
- Yi, L., Liu, L., Liu, X., Wang, X., Yi, W., He, P. ve Wang, X., 2012, Carbon-supported Pt–Co nanoparticles as anode catalyst for direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell: Electrocatalysis and fuel cell performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (17), 12650-12658.
- Yi, L., Wei, W., Zhao, C., Yang, C., Tian, L., Liu, J. ve Wang, X., 2015, Electrochemical oxidation of sodium borohydride on carbon supported Pt-Zn nanoparticle bimetallic catalyst and its implications to direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell, *Electrochimica Acta*, 158, 209-218.
- Yin, X., Wang, Q., Duan, D., Liu, S. ve Wang, Y., 2019, Amorphous NiB alloy decorated by Cu as the anode catalyst for a direct borohydride fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (21), 10971-10981.
- Zhiani, M. ve Mohammadi, I., 2016, Performance study of passive and active direct borohydride fuel cell employing a commercial Pd decorated Ni–Co/C anode catalyst, *Fuel*, 166, 517-525.