

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MODEL KATALİZÖR YÜZEYLERDE GERÇEKLEŞEN KATALİTİK
REAKSİYONLARIN VE YÜZEY ELEKTRONİK YAPILARININ
KAPSAMLI ÇALIŞILMASI

ALİ ŞEMS AHSEN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE

2014

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK ve FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MODEL KATALİZÖR YÜZEYLERDE
GERÇEKLEŞEN KATALİTİK
REAKSİYONLARIN VE YÜZEY ELEKTRONİK
YAPILARININ KAPSAMLI ÇALIŞILMASI

ALİ ŞEMS AHSEN
DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DOÇ. DR. OSMAN ÖZTÜRK

GEBZE

2014



**GEBZE YÜKSEK
TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/01/2014. tarih ve .2014/06 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 20/02/2014 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Ali Şems AHSEN'in tez çalışması Fizik Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK

ÜYE

: Prof. Dr. Necati ECEVİT

ÜYE

: Doç. Dr. Bayram ÜNAL

ÜYE

: Prof. Dr. Zafer Ziya ÖZTÜRK

ÜYE

: Doç. Dr. Savaş BERBER

ONAY

GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Nano boyutlara kadar inmiş olan katalizör çalışmalarındaki sonuçlar sadece teknolojik alanda sınırlı kalmamakta, gündelik hayatımızı dahi etkilemektedir. Bu sayede kimyasal enerji çevrimcilerinden (yakıt hücreleri gibi) otomotiv sanayine, gaz sensörlerinden askeri uygulamalara, ilaç üretimine ve daha pek çok kimyasal proseste verim artışları elde edilmektedir. Bu çalışma kapsamında bugüne kadar yakıt hücrelerinde genellikle katalizör olarak kullanılan Pt yerine daha ucuz ve verimli bimetallik heterojen katalizörler üzerinde çalışılmıştır. Özellikle Pt ile farklı geçiş metal yapıların başarılı heterokatalizör sonuçlar verdiği bilinmekte fakat katalizörlerdeki verim artışının geometri, morfoloji veya elektronik yapıdan hangisine bağlı olduğu tam anlamıyla aydınlatılamadığı anlaşılmaktadır. Bu amaçla çalışma kapsamında ultra yüksek vakum (UHV) şartlarında reaktif olmayan $\text{TiO}_2(110)$ kristali üzerine Pt-Co yapıları çalışılmıştır. Pt-Co bimetallik katalizörün elektronik yapısına etki eden faktörler X-ışını ve ultraviyole fotoelektron spektroskopisi (XPS, UPS) gibi teknikler kullanılarak ortaya konmaya çalışılmış ve oluşan metalik kümelerin morfolojileri taramalı tünelleme mikroskopu (STM) ile incelenmiştir. Sadece Pt ile Co'nun elektronik etkileşimi değil bunun yanında altlığın ve diğer parametrelerin etkisi saptanmaya çalışılmıştır. Ayrıca bu etkileşimin metanol moleküllerini katalize ederken izlediği reaksiyon yolundaki değişim sıcaklık programlı salınım (TPD) tekniği ile ortaya konmuştur. Bimetallik katalitik yüzeylerin elektrokimyasal testleri gerçekleştirilirken yakıt hücresi testleri ile de Pt:Co oranlaması, kaplama gücü gibi parametreler optimize edilirken ara katman olarak kullanılan Ti'un etkisi ortaya konmuştur. Optimizasyon çalışması sonrası yakıt hücresi için hazırlanan Ti destekli Pt:Co 1:3 oranlı elektrotların elektro kimyasal aktif yüzey alanı saf Pt numunesine kıyasla 3.7 kat arttırılmış ve bu sayede Amerikan Enerji Bakanlığının 2020 hedeflerinin çok ilerisinde bir değer elde edilmiştir. Bu yöndeki çalışmaların devamı ile ileride daha etkin seçici ve yüksek performanslı ve daha kabul edilebilir maliyette heterojen katalizörlerin geliştirilmesine imkân sağlanacaktır.

Anahtar Kelimeler: Heterokatalizör, Yakıt Hücresi, XPS, UPS, TPD, STM, Pt, Co, Bimetallik Küme.

SUMMARY

Nowadays the catalyst works are focused on the nano sized materials and their results are not limited to the technological development but also affect our daily life. Thanks to catalysis the performance of chemical processes in many different fields such as chemical energy conversion (e.g. fuel cells), automobile industry, gas sensors, military applications, drug production are increased. Pt is the mostly used material as a catalyst in fuel cells and the aim of this work is to develop new bimetallic heterogeneous catalyst materials that are cheaper and more efficient than Pt. Especially Pt-Co structures give pretty good results as heterogeneous catalyst materials in fuel cell applications. Using Pt together with Co in fuel cells not only decreases its cost but also increases its performance, and thus decreases total cost significantly. Production of low cost catalytic surfaces without performance loss is still an important topic for researches. In this study the catalytic surfaces consisting of Pt and Pt-Co investigated properly which are grown on TiO₂ (110) crystal surface in UHV conditions. Pt-Co bimetallic surfaces are investigated using XPS and UPS to understand their electronic structure depending on temperature. The metallic clusters are also monitored using STM and their compositions are investigated using LEIS. Beside this, the effects of the substrate on the clusters and other parameters, such as heat, are also investigated. The changes of the reaction pathway during the decomposition of methanol molecule on different Pt-Co surfaces are investigated using the TPD technique. In addition, the effect of Ti sublayer on the cell performance is also observed. Optimization of such parameters increases the electrochemical active surface area (EASA) almost 3.7 times compared to the pure Pt sample which is quite good compared U.S. Department of Energy Hydrogen and Fuel Cell Program. The studies to understand the catalyst structure give rise to the development of catalysis that are more selective and have higher performance with low cost.

Key Words: Hetero catalyst, Fuel Cell, XPS, UPS, TPD, STM Pt, Co, Bimetallic Cluster.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışması boyunca gerek deney sistemlerin kullanımında gerekse yurt dışı bağlantıları sayesinde her türlü maddi manevi desteği esirgemeyen danışmanım kıymetli hocam Doç. Dr. Osman ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca laboratuvar imkânlarını kullandığımız Prof. Dr. Ali ATA'ya, deneysel çalışmalarda hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen değerli çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Mustafa ERKOVAN'a, Melek TÜRKSOY'a, Yrd. Doç. Dr. Oğuz Kaan ÖZDEMİR'e, Aytekin UZUNOĞLU'na, Aydın HAŞİMOĞLU'na ve Baha SAKAR'a teşekkür etmek isterim.

Tez çalışmasının önemli bir kısmını kapsayan ve Amerika Birleşik Devletleri University of South Carolina'da Kimya ve Biyokimya bölümünde elindeki deneysel imkânlar ile tez çalışmama büyük destek sağlayan Prof. Dr. Donna A. CHEN ve laboratuvar arkadaşlarım Dr. Hui YAN ve Randima GALHENAGE'ya teşekkürü borç bilirim. Yine projemiz kapsamında özellikle elektrokimya bilgisiyle bana ve arkadaşlarıma destek olan Prof. Dr. Evelina SLAVCHEVA'ya ve tezimin yazım kontrol aşamasında yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Sibel ÖZTÜRK'e teşekkür ederim.

Bu doktora çalışmam öncesinde ve tez çalışması boyunca bana her türlü maddi ve manevi destek veren ve sabır gösteren eşim Dilara AHSEN, oğlum Ahmet Emre AHSEN, annem ve tezin her aşamasıyla yakından ilgilenen babama ve manevi desteğini her zaman hissettiğim dedem Dr. H. Hüseyin AHSEN'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	2
1.2. Katkısı ve İçeriği	2
2. DENEYSEL TEKNİKLER	6
2.1. Numune Hazırlama Teknikleri	6
2.1.1. Elektron Demeti Kaplama Tekniği	6
2.1.2. Sıçratma (Sputter) Tekniği	7
2.1.3. Manyetik Alanda Sıçratma Tekniği	10
2.1.4. Dengeli ve Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma Tekniği	14
2.1.5. Darbeli DC Sıçratma Tekniği	15
2.1.6. Reaktif Sıçratma Tekniği	16
2.2. Analitik Teknikler	17
2.2.1. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	17
2.2.2. X-Işını Kaynağı	25
2.2.3. Yüklü Parçacık Analizörü	26
2.2.4. Mor ötesi Fotoelektron Spektroskopisi (UPS)	27
2.2.5. Düşük Enerjili İyon Saçılma Tekniği (LEIS)	28
2.2.6. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)	30
2.2.7. Sıcaklık Programlı Desorpsiyon (Temperature Programmed Desorption)	34
2.2.8. Elektrokimyasal Karakterizasyon	38
2.2.8.1. Döngüsel Voltametri (Cyclic Voltammetry CV)	38

2.2.8.2. Katalizörün Kinetik Özelliklerinin Belirlenmesi (ORR Performansı)	42
2.3. Yakıt Hücreleri	44
2.3.1. PEM Yakıt Hücreleri	46
2.3.2. PEM Yakıt Hücresi Bileşenleri	47
3. İNCE FİLM PLATİN KATALİZÖRLER	53
3.1. Bimetalik İnce Film Platin Katalizörler	53
3.2. Yapısal Bilgiler	54
3.2.1. Platinin L1 ₀ ve L1 ₂ Fazlarının Yapısı	55
4. TiO ₂ (110) ALTLIK ÜSTÜNE Pt-Co ÇALIŞMASI	57
4.1. TiO ₂ (110) Altlık	57
4.1.1. Genel Bilgi	57
4.1.2. TiO ₂ (110) Yüzeyinin Hazırlanması	60
4.1.3. STM Sonuçları	61
4.1.4. LEIS Sonuçları	69
4.1.5. TPD Sonuçları	72
5. CAMSI KARBON ALTLIK ÜSTÜNE Pt-Co ÇALIŞILMASI	80
5.1. Pt-Co Alaşımlarının Hazırlanışı	80
5.2. Nanokatalizörlerin Yüzey Bileşiminin Tespiti	84
5.3. Nanokatalizör Yüzeylerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi	94
5.4. Nanokatalizör Yüzeylerin Elektrokimyasal Analizleri	100
5.4.1. Aktif Yüzey Alanının Belirlenmesi	100
5.4.2. Oksijen İndirgenme Reaksiyonu Kinetiği	105
6. KARBON KAĞIT ALTLIK ÜSTÜNE Pt, Pt-Co ve Ti DESTEKLİ Pt-Co ÇALIŞMALARI	112
6.1. Farklı Yükleme Miktarları için Pt Elektrot Sonuçları	112
6.1.1. Farklı Yükleme Miktarları için Döngüsel Voltametri Sonuçları	113
6.1.2. Farklı Yükleme Miktarları için Oksijen İndirgenme Reaksiyonu Sonuçları	115
6.2. Farklı Kaplama Güçleri için Pt Elektrot Sonuçları	118
6.3. Ti Ara Katmanın Katalitik Verime Olan Etkisi	121
6.3.1. Ti Arakatmanlı Katalitik Filmlerin XPS Sonuçları	121
6.3.2. Ti Arakatmanlı Katalitik Filmlerin Döngüsel Voltametri ve Döner Disk Elektrot Sonuçları	126

6.3.3. Ti Ara Katmanlı Katalitik Filmlerin PEM Yakıt Hücresi	
Sonuçları	132
6.4. Pt-Co Katalitik İnce Filmlerin Sonuçları	134
6.4.1. Karbon Kâğıt Altlık üstüne Pt-Co Yüzeylerin Döngüsel	
Voltametri ve Döner Disk Elektrot Sonuçları	135
6.5. Ti Destekli Pt-Co Katalitik İnce Filmlerin Sonuçları	140
6.5.1. Ti Destekli Pt-Co Yüzeylerin Döngüsel Voltametri ve Döner	
Disk Elektrot Sonuçları	140
7. SONUÇ	147
 KAYNAKLAR	 153
ÖZGEÇMİŞ	165

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
ρ	: Malzemenin yoğunluğu
ν	: Uyarıcı ışımının frekansı
φ	: Spektrometrenin iş fonksiyonu
λ_s	: Sökülen fotoelektronların elastik olmayan çarpışmaya kadar aldıkları ortalama yol
σ	: Atomik orbitalin fotoelektrik etki alanı
θ	: Fotonun aldığı yol ile dedekte edilen elektronun doğrultusu arasındaki açısı
ξ	: Azalma oranı
ϕ	: Efektif bariyer yüksekliği
ρ_s	: Numune yüzeyinin elektron yoğunluğu
ρ_t	: Tipin elektron yoğunluğu
θ_t	: Monolayer cinsinden kalınlık
τ	: İyonun belli bir mesafe alması için geçen süre
ω	: Gerilimin frekansı
β	: Isıtma hızı
ν	: Elektrolitin viskozitesi
A	: Gözlemlenen fotoelektronların geldiği örneğin alanı
ARUPS	: Açık kararlı mor ötesi Fotoelektron Spektroskopisi
AFC	: Alkalın Yakıt Hücresi
ASF	: Atomik Duyarlılık Faktörü
B	: Manyetik alan şiddeti
B_L	: Levich katsayısı
C_0	: Elektrolitin O_2 konsantrasyonu
C_f	: Filmdeki O_2 konsantrasyonu
CV	: Döngüsel Voltametri
D	: Elektrolitin difüzyon katsayısı
DC	: Doğru gerilim

DMFC	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
D_f	: O_2 gazının filmde yayılma katsayısı
E	: Elektrik alan şiddeti
E_0	: Yüzeyden saçılan iyonların ilk enerjileri
E_1	: Yüzeyden saçılan iyonların son enerjileri
E_b	: Numunenin Fermi seviyesine göre fotoelektronun bağlanma enerjisi
E_{des}	: Desorpsiyonun aktivasyon enerjisi
E_i	: Gelen iyonun kinetik enerjisi
E_k	: Fotoelektronun kinetik enerjisi
ESCA	: Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi
F	: Faraday sabiti
h	: Planck sabiti
HOR	: Hidrojen Yükseltgenme Reaksiyonu
i_d	: Elektrotun yüzeyinde dönmeden bağımsız olarak sabit kalan elektrolit sebebiyle gerçekleşen sınırlayıcı akım
i_f	: O_2 gazının difüzyonu sebebiyle gerçekleşen sınırlayıcı akım
IMFP	: İnelastik Ortalama Serbest Yol
J	: İyon akı yoğunluğu
j_i	: Gelen akım yoğunluğu
j_t	: Geçen akım yoğunluğu
k_{des}	: Desorpsiyon için reaksiyon hız sabiti
L	: Filmin kalınlığı
L_{Pt}	: Yükleme miktarı
LEIS	: Düşük Enerjili İyon Saçılımı
MCFC	: Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi
M_A	: Atomik ağırlık
M_i	: Gelen atom kütlesi
M_t	: Hedefteki atom kütlesi
ML	: Tek katman
n	: Desorpsiyon mertebesi
n_e	: Transfer olan elektron sayısı
NIST	: National Institute of Standards and Technology

ORR	: Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
PAFC	: Fosforik Asit Yakıt Hücresi
PEMFC	: Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücresi
Q_a	: Absorblanan yük yoğunluğu
Q_d	: Desorbsiyon yük yoğunluğu
QCM	: Kuvars Kristal Mikro Terazî
r	: Desorpsiyon hızı
R	: İdeal gaz sabiti
RDE	: Döner Disk Elektrot
RGÄ	: Artık Gaz Analizörü
RF	: Salınan gerilim
s	: Tünelleme akımı
S_s	: Kazınma hızı
S	: Tarama Hızı
SHE	: Standart Hidrojen Elektrodu
SOFC	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
STM	: Taramalı Tünelleme Mikroskobu
t	: Zaman
T_d	: Geçirgenlik katsayısı
T	: Numuneden yayınlanan elektronların dedeksiyon verimi
T_{max}	: Maksimum pik sıcaklığı
TPD	: Sıcaklık Programlı Salınım
U	: Hedef malzemenin süblimasyon ısısı
UHV	: Ultra Yüksek Vakum
UPS	: Mor ötesi Fotoelektron Spektroskopisi
W	: Elektrotun dönme hızı
XPD	: X-ışını Fotoelektron Difraksiyonu
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
v_d	: Desorpsiyonun eksponansiyel önündeki faktör

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: E-beam cihazının şematik gösterimi.	7
2.2: Düzlemsel diyot metodu ile sıçratma kaplama tekniğinin şematik gösterimi.	9
2.3: Dairesel-düzlemsel magnetron katodundaki manyetik alan yapısının a) yandan, b) üstten gösterimi.	12
2.4: S-gun tipi magnetronun yapısının şematik gösterimi.	13
2.5: Silindirik magnetron yapılarının şematik gösterimi a) silindirik post magnetron, b) hallow katot.	13
2.6: Dengeli a) ve dengesiz b) sıçratma yöntemi.	14
2.7: Bi-polar puls magnetron sputter tekniğinin çalışma döngüleri.	16
2.8: Foto absorbsiyon sonrası (solda) fotoelektron salınımı (sağda) Auger elektron salınımının şematik gösterimi.	19
2.9: Numune kalınlığına bağlı olarak fotoelektron şiddetinin azalımının gösterimi.	20
2.10: Kalın bir altlıktan ve altlık üstündeki ince filmde gelen fotoelektron şiddetinin değişiminin gösterimi.	21
2.11: a) X-ışını fotonu enerjisini bir elektrona transfer etmesi sonucu fotoemiyon oluşumu, b) (n-1) elektron durumundaki atomda üst enerji seviyesinden boşluk olan seviyeye elektron düşüşü ile reorganizasyon, c) düşük enerji seviyesine elektron geçişi sırasında X-ışını ve Auger elektronu salınımı.	23
2.12: X-ışını kaynağının yapısı.	25
2.13: XPS deney düzeneğinin şematik gösterimi.	27
2.14: LEIS deney sisteminde a) numune yüzeyine gelen ve saçılan iyonlar ve b) deney düzeneğinin şematik gösterimi.	30
2.15: Taramalı Tünelleme Mikroskopunun (STM) çalışmasının şematik gösterimi.	32
2.16: Tip ucunun yapısının STM görüntüsüne etkisi a) keskin uçlu tip, b) kör uçlu tip.	33
2.17: TPD deney sisteminin şematik görüntüsü.	35

2.18:	Dört kutuplu kütle spektrometresinin şematik görünümü.	37
2.19:	Döngüsel voltametri cihazı şematik gösterimi.	40
2.20:	Döngüsel voltametri eğrisi.	40
2.21:	Döngüsel voltametri deneyi sırasında oluşan reaksiyonlar.	41
2.22:	Döner disk elektrot polarizasyon eğrisi.	44
2.23:	Yakıt hücresi yapısı.	46
2.24:	PEM yakıt hücresinin iç yapısı.	48
2.25:	Gaz difüzyon tabakası ile membran arasındaki reaktif bölge.	50
2.26:	O ₂ indirgenme reaksiyonunu oluşturan alt reaksiyonlar.	52
3.1:	Pt-Co faz diyagramı.	55
3.2:	L1 ₂ ve L1 ₀ yapılarının şematik gösterimi. Siyah noktalar Pt beyaz noktalar Co atomunu temsil eder.	56
4.1:	Tek kristal TiO ₂ yüzeyler hakkında yıl başına düşen makale sayısı.	57
4.2:	Rutile ve anatase formların bulk yapısı. Rutile yapının tetragonal birim hücresinin boyutları a=b=4.587 Å, c=2.953 Å ve anatase yapının a=b=3.872 Å, c=9.502 Å. Oktahedral düzendeki Ti atomların bağ uzunlukları ve açıları gösterilmiştir. Sağ şekilde her bir oktahedranın birbiri ile bağlanması gösterilmiştir.	59
4.3:	TiO ₂ kristalinin Wulff çizimi kullanılarak elde edilen makroskopik boyutlardaki kararlı yüzeyleri.	59
4.4:	TiO ₂ (110) yüzeyinin STM görüntüsü (200 Å x 200 Å), UHV şartlarında kazınmış ve 1100K'de 10dk. boyunca tavllanmış, bazı noktasal kusurları göstermektedir. 'A' olarak gösterilen noktalar oksijen eksikliğine bağlıdır.	60
4.5:	TiO ₂ (110)-(1x1) yüzeyinin LEED resmi.	63
4.6:	Oda sıcaklığında (a) 0.13 ML Pt ve (b) 0.25 ML Pt kaplanmış yüzeylerin taramalı tünelleme mikroskobu (STM) görüntüleri. Tüm görüntüler 1000 x 1000 Å ² boyutlarındadır.	64
4.7:	Oda sıcaklığında kaplanmış 0.25 ML Pt a) tavlınmamış, b) 500K'de ve c) 800K'de birer dakikalık tavlamalardan sonraki STM görüntüleri. Tüm görüntüler 1000 x 1000 Å ² boyutlarındadır.	64
4.8:	Oda sıcaklığında a) 0.13 ML Co ve b) 0.25 ML Co kaplanmış yüzeylerin STM görüntüleri. Tüm görüntüler 1000 x 1000 Å ² boyutlarındadır.	65

- 4.9: Oda sıcaklığında kaplanmış 0.25 ML Co a) tavlammamış, b) 500 K'de ve c) 800 K'de birer dakikalık tavlamalardan sonraki STM görüntüleri. Tüm görüntüler 1000 x 1000 Å² boyutlarındadır. 65
- 4.10: TiO₂ (110) altlık üstüne oda sıcaklığında kaplanmış a) 0.13 ML Co; b) 0.13 ML Pt; c) 0.13 ML Co + 0.13 ML Pt ve d) 0.13 ML Pt + 0.13 ML Co yüzeylerin STM görüntüleri. Tüm görüntüler 1000 x 1000 Å² boyutlarındadır. 66
- 4.11: TiO₂ (110) altlık üstüne oda sıcaklığında kaplanmış a) 0.25 ML Pt; b) 0.06 ML Co + 0.19 ML Pt; c) 0.13 ML Co + 0.13 ML Pt; d) 0.19 ML Co + 0.06 ML Pt ve e) 0.25 ML Co yüzeylerin STM görüntüleri. Tüm görüntüler 1000 x 1000 Å² boyutlarındadır. 67
- 4.12: Tavlama sıcaklığının fonksiyonu olarak ortalama cluster yoğunlukları. Toplam metal kalınlığı 0.25 ML. 69
- 4.13: Farklı oranlardaki Pt-Co yüzeylerinin LEIS deneyleri sonucunda yüzeydeki % Co oranına karşılık kaplama sonucu bulk % Co oranı grafiğı. Tüm yüzeyler için toplam metal miktarı 0.25 ML'dır. Bimetalik clusterlar oluşturmak için Co önceden kaplanmış Pt clusterlar üstüne kaplanmış (kırmızı daireler) ve Pt önceden kaplanmış Co clusterlar üstüne kaplanmıştır (mavi kare). 70
- 4.14: TiO₂ altlık üstüne farklı sıcaklıklarda 1dk tavlammış saf Co, saf Pt ve Pt-Co clusterların LEIS grafiklerinin değışimi: a) normalize Co grafikleri; ve b) normalize Pt grafikleri. Grafikler 295 K'deki başlangıç değerlerine normalize edilmiştir. Pt oda sıcaklığında ve farklı oranlarda Co clusterlar üstüne kaplanmıştır. Toplam metal kalınlığı 0.25 ML'dır. 72
- 4.15: 100 K'de metanol adsorblanmış TiO₂ yüzeyinin sıcaklık kontrollü desorpsiyon (TPD) sonuçları. 73
- 4.16: TiO₂, 0.25 ML Co, %75 Co, %50 Co, %25 Co, 0.25 ML Pt yüzeylerinde metanol reaksiyonu sonucu hidrojen (2 amu) oluşumunun TPD sonuçları. 74
- 4.17: TiO₂, 0.25 ML Co, %75 Co, %50 Co, %25 Co, 0.25 ML Pt yüzeylerinde metanol reaksiyonu sonucu karbonmonoksit (28 amu) oluşumunun TPD sonuçları. 75

4.18:	TiO ₂ , 0.25 ML Co, %75 Co, %50 Co, %25 Co, 0.25 ML Pt yüzeylerinde metanol reaksiyonu sonucu metan (16 amu) oluşumunun TPD sonuçları.	76
4.19:	TiO ₂ , 0.25 ML Co, %75 Co, %50 Co, %25 Co, 0.25 ML Pt yüzeylerinde metanol reaksiyonu sonucu CH ₃ (15 amu) oluşumunun TPD sonuçları.	77
4.20:	TiO ₂ , 0.25 ML Co, %75 Co, %50 Co, %25 Co, 0.25 ML Pt yüzeylerinde metanol reaksiyonu sonucu su (18 amu) oluşumunun TPD sonuçları.	78
5.1:	Camsı Karbon altlık.	80
5.2:	Sputter, analiz ve yükleme odalarının bulunduğu vakum sisteminin şematik gösterimi.	82
5.3:	Sputter, analiz ve yükleme odalarının bulunduğu vakum sisteminin gerçek görüntüsü.	82
5.4:	Argon gazı ile platin hedef malzeme altında oluşturulmuş plazmanın görünümü.	83
5.5:	10 Å Pt kaplı GC karbon yüzeyin genel tarama XPS grafiği.	84
5.6:	Platin için alınmış hassas XPS taraması grafiği.	85
5.7:	Pt-Co kaplı GC karbon yüzeyin genel tarama XPS grafiği.	86
5.8:	Pt-Co kaplamasının a) Co 2p ve b) Pt 4f pikleri için hassas XPS taraması ve fit çalışması.	86
5.9:	Farklı sıcaklıkta hazırlanmış platin ince filmin hassas XPS taraması grafiği.	89
5.10:	Pt:Co 3:1 oranlaması için oda sıcaklığı, 300°C ve 500°C'de a) Pt 4f ve b) Co 2p pikleri için hassas XPS taraması.	90
5.11:	Pt:Co 1:1 oranlaması için oda sıcaklığı, 300°C ve 500°C'de a) Pt 4f ve b) Co 2p pikleri için hassas XPS taraması.	92
5.12:	Pt:Co 1:3 oranlaması için oda sıcaklığı, 300°C ve 500°C'de a) Pt 4f ve b) Co 2p pikleri için hassas XPS taraması.	93
5.13:	a) Pt-Co faz diyagramı ve b) L1 ₀ ve L1 ₂ yapılarının çizimi.	94
5.14:	Farklı kalınlıklardaki Pt ince filmlerin normalize edilmiş UPS grafikleri.	95

5.15:	10 μ g/cm ² Pt kaplı yüzeyin 20°C, 300°C ve 500°C'deki normalize edilmiş UPS grafiği.	96
5.16:	Pt:Co 3:1 oranında ince film kaplı yüzeyin 20°C, 300°C ve 500°C'deki normalize edilmiş UPS grafiği.	96
5.17:	Pt:Co 1:1 oranında ince film kaplı yüzeyin 20°C, 300°C ve 500°C'deki normalize edilmiş UPS grafiği.	97
5.18:	Pt:Co 1:3 oranında ince film kaplı yüzeyin 20°C, 300°C ve 500°C'deki normalize edilmiş UPS grafiği.	98
5.19:	Pt 103 Å ve 120 Å filmler ile Co 180 Å film için normalize edilmiş UPS grafiği.	99
5.20:	120 Å Pt ve 180 Å Co ile Pt:Co 1:1 oranının 200°C ve 300°C sıcaklıklarda hazırlanan örneklerin normalize UPS grafiği.	100
5.21:	120 Å Pt ve 180 Å Co ile Pt:Co 1:1 oranının 350°C, 400°C ve 500°C sıcaklıklarda hazırlanan örneklerin normalize UPS grafiği.	100
5.22:	Oda sıcaklığında farklı yükleme miktarlarında hazırlanan numunelerin 0.1 M HClO ₄ çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında polarizasyon eğrileri.	101
5.23:	Oda sıcaklığı, 300°C ve 500°C'de hazırlanmış Pt:Co (3:1) nano katalizörlerin polarizasyon eğrileri.	103
5.24:	Farklı yükleme miktarlarındaki Pt elektrodun farklı sıcaklıklarda döner disk elektrot sonuçları.	106
5.25:	10 μ gPt/cm ² Pt elektrodun farklı sıcaklıklarda döner disk elektrot sonuçları.	107
5.26:	3:1, 1:1 ve 1:3 oranlarındaki Pt:Co elektrodun oda sıcaklığında döner disk elektrot sonuçları.	110
5.27:	3:1, 1:1 ve 1:3 oranlarındaki Pt:Co elektrodun 300°C sıcaklığında döner disk elektrot sonuçları.	110
5.28:	3:1, 1:1 ve 1:3 oranlarındaki Pt:Co elektrodun 500°C sıcaklığında döner disk elektrot sonuçları.	111
6.1:	Karbon kâğıdı üzerine 66 μ g.cm ⁻² Pt katalizör bulunan numunenin a) SEM ve b) EDX görüntüleri.	113

6.2:	Farklı miktarlarda Pt içeren katalizör tabakalarının döngüsel voltametri deney sonuçları ($a = 10 \mu\text{g.cm}^{-2}$, $b = 14 \mu\text{g.cm}^{-2}$, $c = 22 \mu\text{g.cm}^{-2}$).	114
6.3:	$22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ yükleme miktarına sahip elektrotun farklı döndürme hızlarındaki polarizasyon eğrileri.	116
6.4:	Kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrileri ($a = 10 \mu\text{g.cm}^{-2}$, $b = 14 \mu\text{g.cm}^{-2}$, $c = 22 \mu\text{g.cm}^{-2}$).	117
6.5:	Farklı güçlerde hazırlanmış saf Pt kaplı numunelerin 60°C sıcaklıkta $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ ortamında 100 mV.s^{-1} tarama hızında döngüsel voltametri deney sonuçları.	119
6.6:	Farklı güçlerde hazırlanmış saf Pt kaplı numunelerin 30°C 'de, $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde, 1600 rpm 'de yapılan RDE deneyleri sonucu polarizasyon eğrileri.	120
6.7:	33 Å Ti ve $22 \mu\text{g/cm}^2 \text{ Pt}$ yüküne sahip yüzeyin geniş tarama XPS grafiği.	122
6.8:	I3/C1/Ti0 elektrotunun Pt $4f_{7/2}$ pikinin XPS grafiği: (bCV) hazırlandığı hali ile (aCV) CV deneyinden sonra ve (aRDE) RDE deneyinden sonra.	123
6.9:	I3/C1/Ti0 elektrotunun Pt $4f_{7/2}$ pikinin XPS grafiği: (bCV) CV deneyinden önce ve (aCV) CV deneyinden sonra.	124
6.10:	I3/C1/Ti12 elektrotunun Pt $4f_{7/2}$ pikinin XPS grafiği: (bCV) CV deneyinden önce ve (aCV) CV deneyinden sonra.	124
6.11:	I3/C1/Ti22 elektrotunun Pt $4f_{7/2}$ pikinin XPS grafiği: (bCV) CV deneyinden önce ve (aCV) CV deneyinden sonra.	125
6.12:	I3/C1/Ti32 elektrotunun Pt $4f_{7/2}$ pikinin XPS grafiği: (bCV) CV deneyinden önce ve (aCV) CV deneyinden sonra.	125
6.13:	I3/C1/Ti0 ve I3/C1/Ti33 numunelerinin normalize XPS spektrumları.	126
6.14:	60°C sıcaklıkta $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde 100 mV.s^{-1} tarama hızında elde edilen döngüsel voltametri sonuçları.	127
6.15:	I3/C1/Ti0 numunesinin a) döngüsel voltametri deneyinden önce b) döngüsel voltametri deneyinden sonra SEM görüntüleri ve EDX analizleri.	128

6.16:	I3/C1/Ti33 numunesinin a) döngüsel voltametri deneyinden önce b) döngüsel voltametri deneyinden sonra SEM görüntüleri ve EDX analizleri.	129
6.17:	30°C’de 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 1600 rpm döngüsel hızda saf Pt, 13 Å, 22 Å, 33 Å Ti ara katmanlı Pt katalitik yüzeylerin RDE polarizasyon grafikleri.	130
6.18:	I3/C1/Ti33 ile I3/C1/Ti0 numunelerinin Pt4f piklerinin XPS analizleri.	132
6.19:	Katotta 22 µgPt kaplı I3/C1/Ti33 ile anotta 22 µgPt kaplı I3/C1/Ti0’ın farklı sıcaklıklarda, %100 nemlilikte, H ₂ ve O ₂ 3 bar kısmi basınçlarında H ₂ /O ₂ PEMFC polarizasyon grafikleri.	133
6.20:	Katot olarak I3/C1/Ti0 üstüne 22 µg Pt yüklemesi ile I3/C1/Ti33 üstüne 22 µg Pt yüklemesi ve anot olarak I3/C1/Ti0 üstüne 22 µg Pt yüklemesi ile hazırlanan MEA’ların 80°C’de, %100 nemlilikte, H ₂ ve O ₂ 3 bar kısmi basınçlarında akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak hücre gerilimi ve güç yoğunluğu.	134
6.21:	0.5 M H ₂ SO ₄ ortamında, 100 mV.s ⁻¹ tarama hızında elde edilen farklı oranlarda Pt-Co içeren numunelere ait döngüsel voltametri eğrileri.	136
6.22:	30°C’de 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde 1600 rpm döngüsel hızda saf Pt ve farklı Pt:Co oranları için katalitik yüzeylerin RDE polarizasyon grafikleri.	137
6.23:	Farklı oranlardaki Pt-Co numuneleri için kütle aktivasyon polarizasyon eğrileri.	138
6.24:	Farklı oranlardaki Pt-Co elektro katalizörlerin 0.1 M KOH çözeltisindeki CV deneyleri.	139
6.25:	33 Å Ti ara katman içeren saf Pt ve farklı oranlardaki Pt-Co numunelerine ait döngüsel voltametri eğrileri.	141
6.26:	33 Å Ti ara katman içeren saf Pt ve farklı oranlardaki Pt-Co numunelerine ait RDE polarizasyon grafikleri.	142
6.27:	33 Å Ti ara katman içeren saf Pt ve farklı oranlardaki Pt-Co numunelerine ait kütle polarizasyon grafikleri.	143
6.28:	Saf Pt, Pt:Co 1:3, 33 Å Ti Pt:Co 1:3 katalizörlerine ait 70°C’de PEMFC polarizasyon grafikleri.	145

6.29: Saf Pt, Pt:Co 1:3, 33 Å Ti Pt:Co 1:3 katalizörlerine ait 70°C’de PEMFC güç eğrileri.

145

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
4.1: TiO ₂ yapının kristal özellikleri.	58
5.1: Farklı kalınlık ve oranlardaki Pt ve Pt-Co örneklerinin kaplama şartları ve fit sonuçları.	87
5.2: Farklı Pt yükleme miktarları ve sıcaklıklar için aktif yüzey alanları.	102
5.3: 10 µg/cm ² Pt yüklemeli Pt-Co katalizörlerinin ASA değerleri.	103
5.4: Saf Pt katalizörün kinetik ve kütle transfer sonuçları.	106
5.5: Farklı oranlarda ve sıcaklıklarda hazırlanmış elektrotların kinetik ve kütle transfer parametreleri.	109
6.1: Farklı kalınlıklardaki Pt katalizör tabakalarının aktif yüzey alanları.	114
6.2: Kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler.	117
6.3: Farklı güçlerde hazırlanan numunelerin elektrokimyasal aktif yüzey alanları ile değişim akım yoğunlukları.	119
6.4: Döngüsel voltametri deneyleri yardımıyla hesaplanan EASA (m ² .g _{Pt} ⁻¹) sonuçları.	128
6.5: Kütle transfer kayıpları çıkarılmış Tafel grafiklerinden hesaplanan kinetik parametreler.	131
6.6: Farklı Pt:Co oranları için elektrokatalizörlerin CV eğrilerinden hesaplanan aktif yüzey alanları.	136
6.7: 33 Å Titanyum arakatmana sahip farklı oranlardaki Pt-Co elektrokatalizörlerin CV eğrilerinden hesaplanan aktif yüzey alanlarının karşılaştırılması.	142

1. GİRİŞ

1820'lerden beri bilinen katalizörlerin önemi gün geçtikçe daha iyi anlaşılmakta ve buna paralel olarak kullanım alanları daha çok artmaktadır. Katalizörler reaksiyon hızının kontrolüne yardımcı olan, reaksiyon veriminin artırılmasında veya bazı zararlı ürünlerin zararsız hale getirilmesinde kullanılan malzemelerdir. Endüstriden gündelik hayatımıza hatta kullandığımız otomobillerin egzozlarına kadar pek çok alanda kullanılan katalizörlerin ne derece önemli oldukları anlaşıldıkça kullanım alanları da aynı hızda artmaktadır. Bir başka deyişle ticari olarak üretilen kimyasal ürünlerin yaklaşık %90'ında katalizör kullanılmaktadır [1]-[6].

Doğa, kendi ihtiyacı olan biyokatalizörleri enzimler olarak üretirken insanlar da değişen ihtiyaçlarına göre farklı tipte katalizörler geliştirmişlerdir. Son yıllarda ise insanlığın en önemli ihtiyaçlarından biri enerji olduğundan katalizörler bu alanda da kullanılmaya başlanmıştır. Diğer yandan petrol gibi bazı enerji kaynakları tükenme tehlikesi ile karşı karşıyadır. Bu sebepten eldeki tüm enerji kaynaklarını mümkün olduğunca verimli kullanmak ve kayıpları en aza indirmek için çalışmalar devam etmektedir. Bunun yanında araştırmacılar hem alternatif ve temiz enerji kaynaklarına yönelmişler hem de elde olan kaynakları daha verimli şekilde kullanmak için çalışmalara hız vermişlerdir. Yakıt hücreleri gibi yapılar bu amaçla tasarlanmış ve kullanılmıştır.

Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren dönüştürücüler olarak tanımlanmaktadır ve atıkları doğa için zararlı değildir. Çalışma şekillerine farklı tipleri bulunmaktadır ve genelde elektrot tiplerine göre sınıflandırılırlar. Günümüzde başlıcaları şunlardır [6]:

- Proton Değişim Zarlı Yakıt Hücresi (PEMFC)
- Alkalın Yakıt Hücresi (AFC)
- Fosforik Asit Yakıt Hücresi (PAFC)
- Erimiş Karbonat Yakıt Hücresi (MCFC)
- Katı Oksit Yakıt Hücresi (SOFC)
- Direk Metanol Yakıt Hücresi (DMFC)

Özellikle PEM ve DMFC tipi yakıt hücreleri hazırlanması kolay, hafif, katı elektrotlu, çalıştığı andan itibaren yüksek verimli ve diğer tiplere kıyasla düşük sıcaklıkta çalışan modellerdir. Bu yüzden yeni tip katalizörler kullanarak bu tip yakıt hücrelerinin verimini arttırmaya yönelik pek çok araştırma yapılmaktadır [7].

1.1. Tezin Amacı

Farklı yollarla elde edilen ince film katalitik yüzeylerin elementel oranına, morfolojisine ve altlık etkisine bağlı olarak aktivite değişimini gözlemek ve istenen özelliklerin kontrolü çalışmanın başlıca amacıdır. Numune hazırlamak için bugüne kadar tercih edilmiş diğer yöntemler yerine UHV (Ultra High Vacuum) şartlarında kullanılan *e-beam* ve MS (Magnetron Sputter) tekniği tercih edilmiş ve hazırlanan ultra ince katalitik yüzeyler çok daha kontrollü olarak elde edilebilmiştir. Böylelikle hem UHV ortamın getirdiği yüksek temizlik avantajı kullanılmıştır hem de *e-beam* ve MS tekniklerinin getirdiği kaplama hızının hassas olarak kontrol edilebilmesi, çok yavaş olması, uygulanan gücün ve film kalınlığının kaplama sırasında gözlemlenmesi gibi avantajlar kullanılmıştır. UHV şartlarında oluşturulan katalitik yüzeyler hava ile temas ettirilmeksizin farklı yöntemlerle analiz edilerek yüzeyin hiçbir dış etkene maruz kalmaksızın gerçek yapısı farklı teknikler kullanılarak analiz edilmiştir. Bu sayede üretilen katalitik yüzeylerin elementel orana ve morfolojik yapıya bağlı olarak yüzey elektronik yapılarındaki değişim ve bunun katalitik performansa olan etkisi gösterilmeye çalışılmıştır. Bunun yanında yakıt hücresi ortamındaki performansları da test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar gelecekte üretilecek katalizörlerin hangi yapıda daha etkin olacağı konusunda fikir verecektir.

1.2. Katkısı ve İçeriği

Platin ve altın gibi bazı soy metaller hem yakıt hücrelerinde hem de başka pek çok uygulamada katalizör olarak kullanılmaktadır. Bunun başlıca sebebi bu soy metallerin diğer elementlere göre daha az reaktif olmaları ve reaksiyonlardan etkilenmeden çıkmalarıdır. Böylece kayıplar da daha az olmakta ve tekrar tekrar kullanılabilir. Fakat soy metallerin yüksek maliyeti yakıt hücresinin maliyetini de arttırmaktadır. Bu problemi aşmak için araştırmalar fizik, kimya,

malzeme biliminin bilgi birikimlerini ve yeni teknolojik gelişmeleri kullanarak yeni tip malzemelerin sentezlenmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Katalizör mekanizmasında Pt kullanarak detaylı ve ender araştırmalar gerçekleştiren gruplardan biri olan Gabor A. Somorjai ve arkadaşları bu konuda pek çok ödül almıştır [8]. Günümüzde, en iyi seçici ve efektif katalizör proses uygulamaları endüstriyel üretim seçeneklerini yönlendirebilmektedir. Ancak, çoğunlukla değerli olan katalizör malzemelerin geri kazanılamaması ve hassas katalizör yüzey oluşturma pahalılığı enerji verimliliği ve maliyet dengesi konusunda sorun oluşturmaktadır [9], [10]. Örneğin yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılan soy metallerden olan platinin kullanım miktarını azaltarak daha verimli kullanmak için yapılan araştırmalar literatürde karşımıza çıkan araştırma konularındandır [11]. Amerikan Enerji Bakanlığı tarafından hedeflenen değerler 2015 yılı için 0.2 mg/cm^2 civarındadır [12]. Bu amaçla katalizör olarak kullanılan metallerin farklı tekniklerle sentezlenerek minimum malzemeyle maksimum verim elde etme çalışmalarına da sıklıkla karşılaşılmaktadır [13]-[15]. Buna ek olarak istenen reaksiyona en uygun katalizör formasyonunun bulunması için heterojen katalizör yaklaşımları içeren araştırmalara ve katalizörlerin geri kazanımı için çeşitli elektroliz çalışmalarına yoğunlaşmıştır [1]-[5]. Sonuçta hedef, nano katalizör yapılar ve yeni alaşım malzemeler kullanarak katalizör miktarını ve oluşan kayıpları en aza indirmek ve aynı zamanda katalitik verimi arttırmaktır.

Bimetalik veya alaşım katalitik yüzeylerin fiziksel ve kimyasal özellikleri bulk malzemedeki farklılıklar gösterebilir. Tek metalli homojen katalizörlerle kıyaslandığında heterojen katalizörler bazı reaksiyonlar için beklenenin dışında yüzey aktiviteleri ve seçicilikleri gösterebilir [9], [10], [16]. Yüzeydeki bu tip değişimler temelde reaksiyonlarda rol oynayan elektronlarla ilişkilidir. Yüzey elektronik yapısının kontrol edilebilmesi katalitik yüzeyin de istenen reaksiyonlardaki verim artışını sağlayacaktır. Birden fazla metalin birbirleriyle elektronik olarak etkileşiminin yanında altlık olarak kullanılan malzemenin elektronik yapısının ultra ince katalitik yüzeyin elektronik yapısına etkisi de yüzey elektronik yapısına etki eden faktörlerdendir. Bunun yanında film morfolojisi de yüzeyin katalitik verimini etkileyen bir diğer parametredir. Tüm bu parametrelerin kontrolü ile katalitik yüzeyin verimi kontrol edilebilir.

Diğer yandan nano metal temelli heterojen katalizörler diğer katalizörlere göre bir kaç özel avantaja sahiptir [16]. Sentezlenmeleri görece basit olmasından dolayı

endüstride büyük miktarlarda ve düşük maliyetlerde üretim yapılmasına imkân verebilmektedir. Tek metalli homojen katalizör parçacıklarına kıyasla heterojen nano parçacıklardan oluşan katalizör yüzeyler metal-metal bağlanmaları çok özel yüzey aktivitelerine ve selektif reaksiyonlara yol açabilmektedir [9], [10].

Heterojen katalizörlerde kıymetli metal olan Pt veya Au gibi bir metal ile birlikte daha az maliyetli fakat verimi fazlasıyla arttıran metaller tercih edilmektedir. Bunlardan bazıları kobalt, krom, iridyum, nikel ve demir gibi metallerdir. Özellikle Pt-Co yüzeyi daha çok yakıt hücresi uygulamalarında kullanılmıştır ve Co'nın katalitik verimi arttırdığı ortaya konmuştur. Fakat farklı metallerle olan alaşımlardaki verim artışının sebebi farklı parametrelere bağlı olsa da bu sebepleri tam olarak belirlemek henüz mümkün olmamıştır. Bu anlaşılabildiği takdirde Pt'in yerini tutabilecek çok daha etkin katalizörler ortaya konabilecektir ya da Pt'in verimi şimdikinin onlarca katına çıkarılarak maliyet çok düşük seviyelere getirilebilecektir.

Hetero katalitik yapılarda verimi arttırabilecek belli başlı sebepler yüzey morfolojisi, yüzeydeki elementlerin birbirleri ile etkileşimi ve altlık olarak seçilen malzemenin yüzeydeki filme olan etkisi şeklinde bilinmektedir. Ancak bu parametreleri incelemek ve kontrol altında tutabilmek oldukça zordur. Bu sebepten üzerinde çalışılan katalizör yüzeylerdeki parçacık yapısı, elementel oranı ve hangi altlık üzerine çalışıldığı çok hassas bir şekilde incelenmelidir.

Çalışmanın ilk etabında yakıt hücrelerinde gaz geçirgen tabaka olarak kullanılan karbon kâğıt tabakalar altlık olarak seçilmiştir. Karbon kâğıt altlıklar üstüne hazırlanan Pt ve Pt-Co ultra ince katalitik yüzeylerin yakıt hücresi test istasyonunda performans testleri gerçekleştirilerek ikili metalik yüzeylerin verime etkisinin gözlenmesi amaçlanmıştır. Aynı zamanda döngüsel voltametri (CV) ve döner disk elektrot (RDE) deneyleri ile de yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar hakkında bilgi almak hedeflenmiştir.

Bunun yanında katalitik yüzeye destek metalik ince film ara katmanın da dayanıklılık ve performansa etkisini ortaya koymak bir diğer amaçtır. Pt ve Pt-Co katalitik yüzeylerde Ti ara katman kullanılarak verimdeki ve dayanıklılıktaki değişim izlemek amacıyla hem yakıt hücresi deneyleri hem de CV ve RDE deneyleri yapılmıştır.

İkinci aşamada ise altlık olarak camısı karbon kullanılarak yine UHV şartlarında çalışan X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve ultraviyole fotoelektron spektroskopisi (UPS) yöntemleri yardımıyla katalitik yüzeydeki

metal-metal etkileşimi sonucu yüzey elementel oranı ve Fermi seviyesindeki değişimi daha net bir şekilde ortaya koymak hedeflenmiştir. Bu arada amaç camısı karbonun sağladığı yüksek sıcaklıklara dayanıklılık avantajı ile karbon kâğıt altlıkta incelenemeyen sıcaklığın yüzey yapısına ve elektronik yapıya etkisini de incelemektir. Böylece Pt ile Co arasında bir etkileşim varsa bu yüksek sıcaklıklarda daha net gözlemlenebilecektir. Buna ek olarak camısı karbon kullanılarak bu etkileşimler sadece vakum ortamında değil elektrokimyasal deneyler yardımıyla da açıklamak hedeflenmiştir.

Çalışmanın son bölümünde ise TiO_2 (110) kristal altlık üstüne Pt-Co ikili metalik kümelerin (cluster) oluşturduğu katalitik yüzeyin yapısı taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve düşük enerjili iyon saçılımı (LEIS) teknikleri ile incelenmesi hedeflenmiştir. Filmler kristal altlık üstünde *e-beam* tekniği ile çok hassas bir şekilde büyütülerek oluşan metal kümelerin oluşum yerleri, şekilleri ve yoğunluğu STM ile incelenmiştir. Yüzeydeki Pt:Co oranları LEIS tekniği ile incelenerek sıcaklığın etkisiyle oluşan yapısal değişiklikler açıklanmaya çalışılacaktır. Bunun yanında reaktif olmayan TiO_2 kristal altlık üzerinde büyütülen metalik katalitik yüzeylerin sıcaklık programlı salınım (TPD) deneyleri ile katalitik reaksiyon sırasında yüzeyde gerçekleşen reaksiyonları ve oluşan yeni molekülleri inceleyerek elektronik yapıdaki değişimin reaksiyon yoluna olan etkisini gözlemlemek hedeflenmiştir. Böylece elde edilen katalitik yüzeydeki elektronik ve morfolojik özellikler ile elektrokimyasal ve yakıt hücresi performansları karşılaştırılabilir.

2. DENEYSEL TEKNİKLER

2.1. Numune Hazırlama Teknikleri

Bu bölümde yapısal, elektronik ve katalitik özellikleri araştırılan ultra ince katalitik filmlerin hazırlanması için kullanılan kaplama sistemleri hakkında bilgi verilecektir. Bunlardan elektron demeti (e-beam) tekniği kullanılarak kristal altlık üstüne hazırlanan filmlerin yapısal özellikleri ve elektronik yapıları incelenmiştir. Diğer yandan sıçratma tekniği (magnetron sputtering) ile hazırlanan filmlerin ise kimyasal aktiviteleri ve yakıt hücresi performansları test edilmiş ve yüzey yapıları *e-beam* tekniği ile elde edilen yüzeyler ile karşılaştırılmıştır.

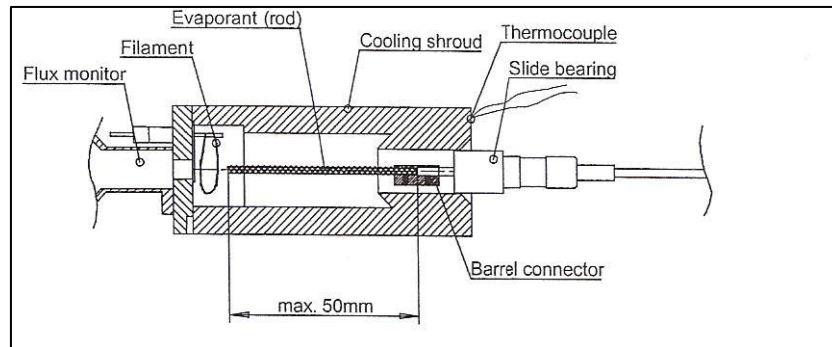
2.1.1. Elektron Demeti Kaplama Tekniği

Ultra yüksek vakum odalarında (UHV chamber) hedef malzemenin hassas bir şekilde kaplanması için kullanılan tekniklerden biri elektron demeti (e-beam) ile buharlaştırma tekniğidir. Bir çeşit fiziksel buharlaştırma tekniği olan *e-beam* tekniğinde anot olan hedef malzeme tungsten flamanın çok yakınına konumlandırılır ve flaman yardımıyla oluşturulan elektron demeti tarafından UHV şartlarında bombardıman edilir. Elektron demeti hedef malzemeyi ısıtarak atomların gaz fazına geçmesini sağlar. Cihazın ağız kısmındaki kapağı (shutter) açıldığı anda bu kısma yakın bir noktaya konumlandırılan görece daha soğuk olan altlık yüzeyinde birikmeye başlar. Elektron bombardımanının diğer yüzeylere zarar vermemesi ve sadece hedef malzemenin ısınması için ise tüm sistem su ile soğutulur. Bu sırada *e-beam*ın çıkışında bulunan akı görüntüleyicisi (flux monitor) yüzeye kaplanan filmin kalınlığı hakkında bir fikir vermektedir. *Flux monitor* kalibrasyonu ise daha önceden kuvars kristalli mikro terazi (QCM) kullanılarak yapılmalıdır. Çalışma boyunca kullanılan *chamber*larda farklı *e-beam* cihazları bulunsun da temel olarak *e-beam*ların çalışma prensipleri yukarıda bahsedildiği gibidir ve genel yapısı Şekil 2.1’de görülebilir [17].

Bu teknik ile yarıiletken endüstrisinde elektronik malzemeler, uzay ve havacılık endüstrisinde yüzeyleri aşındırıcı ortamlardan korumak için ısıtıcı veya kimyasal bariyerli kaplamalar, optikte absorblayıcı ve yansıtıcı yüzeyler elde etmek

gibi endüstride istenen altlık yüzeyleri modifiye ederek yeni özellikler kazandırmak için kullanılmaktadır. Kaplama sırasında altlığın sıcaklığı değiştirilerek film yapısındaki değişim izlenebilir. Hatta kullanılan *e-beam* kaynağı aynı anda birden fazla malzemeyi kaplama imkânı veriyorsa istenen oranda alaşım veya karışım filmler hazırlanabilir. Buna ek olarak kaplama sırasında sisteme istenen gazlar verilebilir ve örneğin oksitleme veya nitrürleme gibi işlemler istenen oranda ve yüksek hassasiyetle yapılabilir.

Bu teknik diğer kaplama teknikleri ile kıyaslandığında çok daha yavaş (0.10-0.04 ML/dk), kontrollü ve hassas kaplamalar gerçekleştirebilmektedir. Bu sebepten özellikle TiO_2 (110) kristal altlık üstüne yapılan çalışmalarda *e-beam* ile kaplama tekniği tercih edilmiştir. Bir diğer nokta ise diğer buharlaştırma tekniklerine kıyasla çok daha az malzeme kullanılmasıdır. Örneğin sistemimizde bulunan bir diğer teknik *magnetron sputtering* tekniği ile kıyaslanacak olursa sputtering tekniğinin ihtiyaç duyduğu hedef malzemeler 3 inch çapında ve en az 1-2 mm kalınlıktadır. Fakat *e-beam* için 1-2 mm çapında tel veya pota içine yerleştirilebilen kırık malzemeler yeterli olmaktadır. Bu tez çalışmasında Pt gibi kıymetli metaller kullanıldığından bunların kaplamasında malzeme kullanılmanın en aza çekilmesi de önem kazanmaktadır. Bu sayede *e-beam*, temel bilim çalışmaları için yeterli miktarda kaplama kalınlığı sağlarken malzeme israfını da en aza çekmiş olur.



Şekil 2.1: E-beam cihazının şematik gösterimi.

2.1.2. Sıçratma (Sputter) Tekniği

İnce film kaplama amacıyla kullanılan fiziksel buharlaştırma tekniklerinden bir diğeri ise sıçratma tekniğidir. *E-beam* tekniğinde olduğu gibi UHV şartlarında

kullanılan bu teknik hedef malzemenin iyonlar ile bombardıman edilmesi ve bu sayede yüzeyden sökülen parçacıkların altlık üstünde biriktirilerek ince film oluşturulması şeklinde özetlenebilir. Kaplama sırasında iyonlara uygulanan güç, plazma yoğunluğu ve altlığa uygulanan potansiyel altlık ile plazma arasındaki mesafe gibi parametrelerin film yapısına etki ettiği bilinmektedir. Diğer yandan kaplama sırasında farklı gazların değişen oranlarda kullanılmasıyla oksit veya nitrür ince filmler yapılabilir. Aynı anda birden fazla hedef malzeme kullanılarak da (co-sputtering) alaşım ince filmler elde etmek mümkündür. Bu teknik özellikle son birkaç on yıllık dönemde hem deneysel boyutta araştırılıp geliştirilirken hem de büyük ölçekli sanayi boyutlarında sıklıkla kullanılmaya başlanmıştır.

Son yıllarda özellikle farklı sektörlerde yüksek kalitede ince film kaplı yüzeylere olan ihtiyaç endüstriyel olarak sıçratma tekniğinin kullanımının artışıyla başlıca itici güç olmuştur. Diğer fiziksel buharlaştırma teknikleriyle kıyaslandığında benzer kalınlıklarda ve çok daha kaliteli kaplamalar üretebilen bu teknik sert, aşınmaya dayanımlı, düşük sürtünmeye sahip, istenen optik ve elektriksel özelliklere sahip yüzeyleri endüstriyel boyutlarda üretilmektedir.

Sıçratma tekniğinin kullanıla gelmiş farklı tipleri olmasına karşın bu çalışmada kullanılan DC, RF ve Pulsed DC *magnetron sputtering* metodlarından bahsedilecektir. Temel olarak sıçratma tekniği sisteme verilen enerji yüklü parçacığın momentumunun katı bir hedefe transferi ile hedeften atom veya moleküllerinin koparılması mantığına dayanır. Sıçratma işleminde hedef malzeme (kaplanacak malzemenin kaynağı) ve altlığın vakum *chambera* yerleştirilir ve 10^{-4} ile 10^{-7} torr mertebesinde vakumlanır. Hedef malzeme yani katot negatif voltaj kaynağına bağlanır ve altlık tam karşısına yerleştirilir. Soy bir gazın (genellikle argon) vakum *chambera* verilmesi sayesinde akkor deşarj (glow discharge) oluşturulur. Çalışma aralığı genellikle 20 ile 150 mtorr aralığındadır. Hedef malzemenin kazınma hızı şu şekilde verilebilir [18]:

$$R = 62.3 \frac{J S M_A}{\rho} \text{ Å/min} \quad (2.1)$$

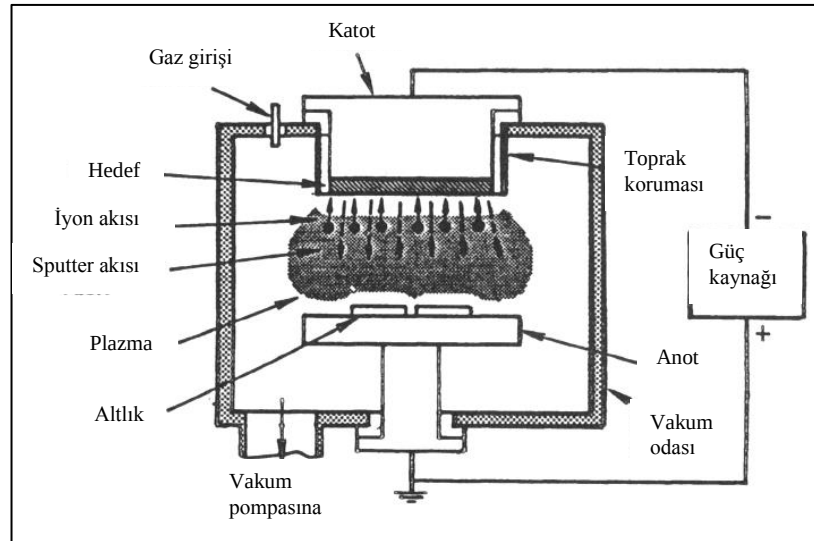
Burada J iyon akı yoğunluğu mA/cm^2 cinsinden, S kazınma hızı atom/iyon cinsinden, M_A atomik ağırlık gram cinsinden ve ρ hedef malzemenin yoğunluğu g/cm^3 cinsindendir. S_s hedef malzemenin kazınma hızıdır ve bu hız rastgele atomlar

bulunan hedef malzemenin yüzeyine dik olarak gelen iyon cinsinden şu şekilde ifade edilebilir [18]:

$$S_s = \text{sabit} \times \frac{M_i M_t}{(M_i + M_t)} \frac{E_i}{U} \text{ Atom/iyon} \quad (2.2)$$

Burada;

- M_i : gelen atom kütlesi
- M_t : hedefteki atom kütlesi
- E_i : gelen iyonun kinetik enerjisi
- U : hedef malzemenin süblimleşme ısısı.



Şekil 2.2: Düzlemsel diyet metodu ile sıçratma kaplama tekniğinin şematik gösterimi.

Sıçratma tekniklerinden en basit olanlarından biri düzlemsel diyet glow discharge tekniğidir. Şekil 2.2’de de görüldüğü gibi bu sistem katot yani hedef malzeme ve anodun tam karşı karşıya yerleşmesiyle oluşturulur [18]. Hedef genellikle su yardımıyla soğutulur ve iki farklı görevi vardır. Bunlardan biri kaplanacak malzemenin kaynağı olmak diğeri ise glow discharge için ikincil elektron sağlamaktır. Katot ve anot arası mesafe genelde 5-10 cm’dir.

Discharge akımı, uygulanan gerilim ile orantılı olarak artar ve bu da sıçratma kaplama hızını arttırır. Fakat discharge akımı ile uygulanan gerilim 100 eV üstüne

çıkıldığında gerilim ile doğru orantılı artmaz çünkü iyonizasyon kesit alanı artan elektron enerjisiyle azalır. Bunun yanında sabit gerilimde gaz basıncının arttırılmasıyla katottaki iyon yoğunluğu arttırılmış olur ve bu sayede sıçratma kaplama hızı arttırılabilir. Fakat sıçratma kaplama hızı yüksek gaz basınçlarında sıçratılan atomların gazla etkileşip saçılmasından dolayı azalmaya başlar.

Kaplama hızı esas olarak hedef malzemenin yüzeyindeki güç yoğunluğu, hedef malzemenin kazınan alanı, hedef ile altlık arası mesafe, hedef malzemenin cinsi ve gaz basıncına bağlıdır. Bu faktörlerden bazıları gaz basıncı ve güç yoğunluğu gibi birbirleri ile ilişkilidir. Bu yüzden en uygun çalışma şartları hedef malzemede kırılma, süblimasyon veya erime olmaksızın maksimum güç için parametrelerin elde edilmesiyle sağlanır. Soğutucunun akış kanallarının uygun bir şekilde dizaynı ile soğutma hızı arttırılarak ve hedef malzeme ile hedef arka tarafı arasındaki ısı iletkenlik arttırılarak uygulanabilecek en üst güç limiti arttırılabilir.

Düzlemsel diyot glow discharge tekniği basitliğinden ve hedef malzemenin üretiminin pek çok malzeme için kolaylığından dolayı yaygın olarak kullanılan bir teknik olmasına karşın bazı dezavantajları da vardır. Bunlar düşük kaplama hızı, altlığın ısınma sorunu ve görece düşük kaplama alanı olarak sayılabilir. Bu sorunlara karşı magnetron sıçratma tekniği geliştirilmiştir.

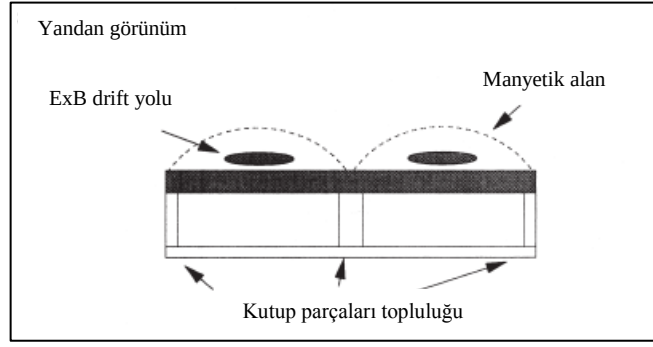
2.1.3. Manyetik Alanda Sıçratma Tekniği

“Magnetron” sözcüğü ilk olarak radar uygulamalarında mikrodalga güç üreten tüpleri tanımlamakta kullanılmıştır. Halen bu amaçla kullanılsa da mikrodalga plazma sistemi üreticileri plazma oluşturmak için “magnetron” güç kaynağı kullanacaklardır. Genel anlamda aynı bu tüplerdeki magnetron etkisi yardımıyla etkinliği arttırılmış sputter katodu yapılmıştır. Bu katotlar RF veya DC diyot modlarında çalışabilir [18], [19].

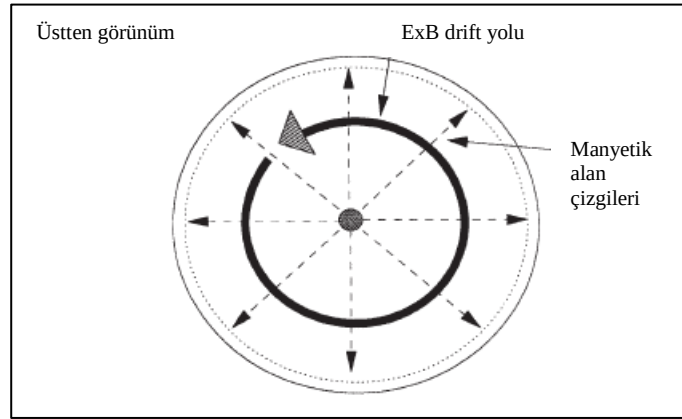
Magnetron sıçratma tekniğinde diyot tekniğine ek olarak hedefe yakın iyonizasyon verimini arttırmak için manyetik alandan istifade edilmektedir. Konvansiyonel düzlemsel diyot tekniğinde iyonlar hedefin görece uzağında oluşmaktadır ve iyonların *chamber* duvarı ile çarpışarak enerji kaybetme olasılığı yüksektir. Bunun yanında basınç düşürüldüğünde herhangi bir çarpışma yapmadan yüksek enerji ile anoda çarpan birincil elektronların sayısı artmaktadır. Böylece

iyonizasyon verimini azaltmaktadır. Bu elektron kayıplarından dolayı ikincil elektron emisyonu azalmakta buna bağı olarak iyonizasyon verimi düşmektedir ve 20 mtorr'un altındaki basınçlarda düzlemsel diyotlarda dischargeın devamı sağlanamamaktadır.

Magnetron sıçratma tekniğinde katot yüzeyine paralel uygulanan manyetik alan sayesinde elektron tuzağı oluşur ve elektronların hareketi katot etrafında sınırlı kalır ve hem elektrik (yüzey normaline) hem de manyetik alana dik hareket ederler. Bu $E \times B$ sürüklenme diye bilinir ve Hall etkisinin temelidir. Bu sürüklenme elektronların katot yüzeyine paralel manyetik alana 90° olacak şekilde hareket etmesini sağlar. Eğer bu manyetik alan uygun bir şekilde ayarlanırsa $E \times B$ sürüklenmesi kendi üstüne kapanır ve elektron akısının kapalı bir halka oluşması sağlanabilir (Şekil 2.3) [19]. Manyetik alan şiddeti birkaç yüz gauss mertebesinde ve bu yüzden plazma elektronlarını etkilerken iyonları etkileyemez. Bu alanda hapsolmuş elektronların herhangi bir gaz atomu ile çarpışmadan anoda veya duvarlarla çarpışıp yok olma olasılığı oldukça azalmıştır. Elektronlar kinetik enerjilerini ya diğer gaz atomları ile çarpışıp (iyonizasyon) ya da diğer elektronlarla çarpışarak (electron heating) şeklinde kaybederler ve bu sayede yoğun bir plazma ortamı oluşmuş olur. Bu iyonizasyon mekanizmasının yüksek verimi sayesinde 1 mtorr mertebesindeki çalışma basınçlarında bile düşük gerilimde yüksek akı yoğunluğuna yani yüksek kazıma hızına çıkılabilir. Örneğin 1 kW güçte DC diyet yapısında discharge akımı 10 kV'da 0.1 A olabilir. Ama magnetron sisteminde 1 kW güçte 300 V'da 3.3 A'e kadar çıkabilir [18], [19].



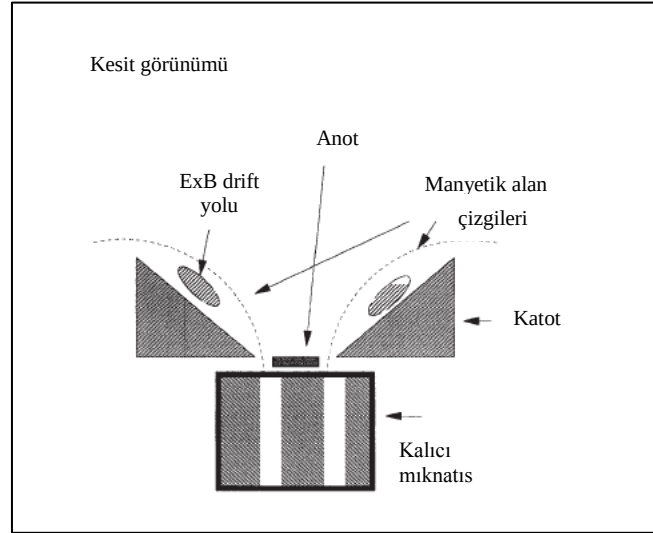
a)



b)

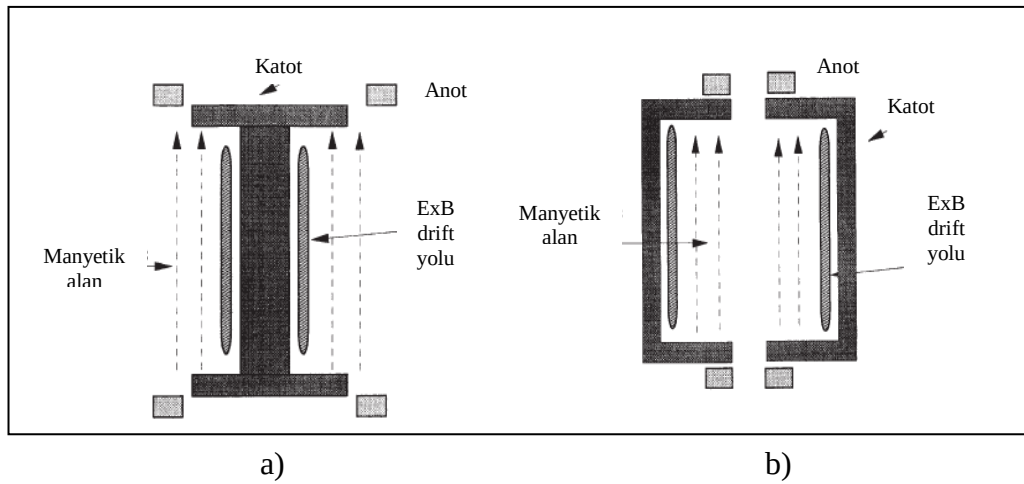
Şekil 2.3: Dairesel-düzlemsel magnetron katodundaki manyetik alan yapısının a) yandan, b) üstten gösterimi.

Magnetron sıçratma teknolojisi birçok fiziksel konfigürasyonda dizayn edilmiş olsa da silindirik (cylindrical) magnetron, “S-Gun” ve düzlemsel (planar) magnetron en sık karşılaşılanlarıdır. Fakat tüm bu tiplerde önemsenen tek kriter elektronlar için kapalı yol (closed-path) ExB sürüklenme halkasıdır (drift loop). En basit dizayn Şekil 2.4’te gösterilen dairesel, düzlemsel katot tipidir [19]. Bu yapı kolayca dikdörtgen katot tipine de uyarlanabilir. Diğer yandan tamamen düzlemsel bir geometri her zaman gerekli değildir. Sıklıkla kullanılan yapılardan biri olan S-Gun da karşımıza çıkmaktadır. Konik bir kesite sahip olan katot yüzeyi altlıkla belli bir açı yapacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu yapıda merkezdeki anot plazma potansiyelini ayarlamakta ve yüksek enerjili elektronların uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Bu sayede altlık daha az ısıya maruz kalmış olur [20].



Şekil 2.4: S-gun tipi magnetronun yapısının şematik gösterimi.

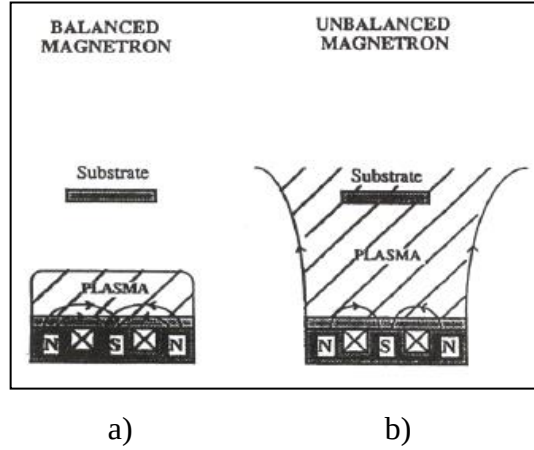
Bir diğer teknik olan silindirik magnetron tekniğinde katot olarak silindirik kutup başı veya tüp kullanılır ve geniş alanları homojen olarak kaplamada kullanılır. Yapısı Şekil 2.5'te görüldüğü gibi manyetik alan silindirin eksenini boyunca yönlenmiş ve ExB drift path silindir etrafındaki bir bant şeklinde içeride veya dışarıda oluşmaktadır. Bunlar silindirik katot veya hollow katot olarak adlandırılırlar. Hollow katot tekniği özellikle içine yerleştirilmiş tel veya fiberleri kaplamada kullanılır [18], [19].



Şekil 2.5: Silindirik magnetron yapılarının şematik gösterimi a) silindirik post magnetron, b) hallow katot.

2.1.4. Dengeli ve Dengesiz Manyetik Alanda Sıçratma Tekniği

Farklı geometrik yapılarıdaki magnetron katotlarının yanında kaplama sırasında bu katotlara uygulanan manyetik alanlar da diğer bir önemli noktadır. Bu noktada uygulanan iki tip manyetik alan yapısı dengeli (balanced) ve dengesiz (unbalanced) magnetronlar olarak karşımıza çıkmaktadır. Normal/dengeli (balanced) magnetronlarda manyetik alan elektronları altlık malzemenin etrafından uzak tutmaya yöneliktir. Dengeli magnetron mikro elektronik uygulamalarda kullanılmakta ve yüzeyde oluşan ince filmin yüksek enerjili parçacıklar tarafından bombalanmasına engel olmaktadır. Daha sert kaplamalar için oluşan filmin yüksek enerjili parçacıklar tarafından bombalanması gerekebilir. Bu durumda ayrı bir iyon kaynağı kullanılarak oluşturulan ikincil plazma ile altlık etrafında yüksek enerjili parçacıklar üretilebilir veya katodun etrafındaki manyetik alanın iç ve dış mıknatıs setleri arasında uygun şekilde değiştirilmesiyle plazmanın altlık bölgesine kadar genişlemesi sağlanabilir. Bu sayede pozitif yüklü altlık yüksek enerjili parçacıklar tarafından bombalanmış olur. Bu yapı dengesiz (unbalanced) magnetron olarak adlandırılır (Şekil 2.6) [18].



Şekil 2.6: Dengeli a) ve dengesiz b) sıçratma yöntemi.

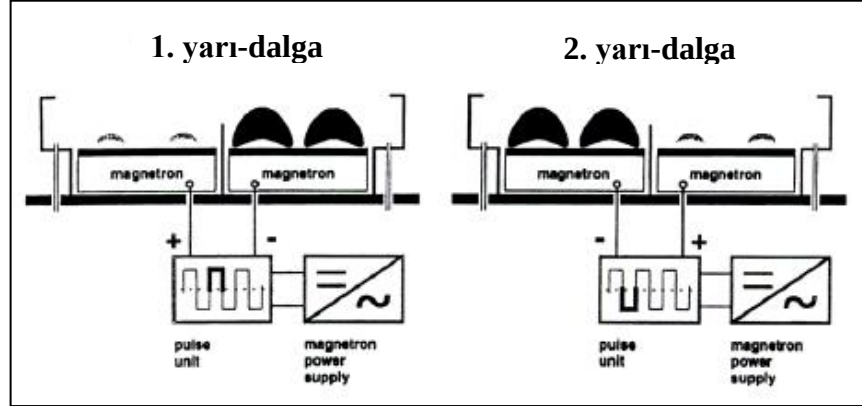
Dengeli ve dengesiz sıçratma yöntemlerinin geliştirilmesinin yanında hedef yüzeyinde oluşan yük birikmesinden dolayı DC teknik ile kaplanamayan yalıtkan malzemelerin kaplanmasında kullanılan RF sıçratma tekniği geliştirilmiştir. Bu teknikte kaplama sırasında uygulanan gerilimin frekansına (5-30 MHz) karşılık mobilite farkından dolayı iyonlar elektronlara kıyasla sanki hareketsizmiş gibi davranır. Elektronlar ile iyonlar arasındaki bu mobilite farkını ortadan kaldırmak için

RF üreticisine bağlı olan elektrota negatif gerilim uygulanarak yalıtkan olan elektrot üstünden net akım akmaması sağlanır. Bunun yanında elektrotun anot olarak davrandığı süre de çok kısadır ve RF döngüsü içinde genel olarak katot olarak davranır. RF sıçratmadaki yüksek frekans (genelde 13.56 MHz) nedeniyle elektrot katot olarak çalıştığı sırada iyonların büyük çoğunluğu hedef malzeme yüzeyinde toplanamamaktadır. Bu teknikte elektronlar yüksek frekanslarda salındığından iyonlaştırmak için yeterli enerji kazanabilmektedir ve çarpışma yapmadan kaybolan elektron sayısı en aza indirilebilmektedir. Bu sayede kaplamalar düzlemsel DC tekniğine kıyasla 5-15 mtorr gibi oldukça düşük basınçlarda yapılabilir. RF güç kaynağının karmaşıklığına karşı sadece yalıtkan malzemelerde değil iletken ve yarı iletkenlerde de sıklıkla kullanılmaktadır.

2.1.5. Darbeli DC Sıçratma Tekniği

RF tekniğinin yanında son geliştirilen bir teknik de puls frekans sıçratma (pulsed mid-frequency sputter deposition) tekniğidir. Bu tekniğin ortaya çıkmasında DC ve RF tekniklerinin her ikisinin de sahip olduğu bazı olumsuz özellikler sayılabilir. Örnek vermek gerekirse; DC tekniğinde, yüzeyde istenmeyen ark oluşması, yalıtkan katmandan dolayı elektrik potansiyelde kaymalar ve altlıkta düşük plazma yoğunluğu oluşması gibi problemlerden bahsedilebilir. RF kaynak kullanıldığında ise düşük kaplama hızı, güç kayıpları (reflected power), geniş alanlara uygulama sorunları, uygulanması gerekli yüksek gerilim ve yüksek parçacık enerjileri ile yüksek yatırım maliyeti sayılabilir. DC ve RF tekniklerine alternatif olarak frekans aralığı 10-100 kHz aralığında saçırma kaplama tekniği ortaya konmuştur (Şekil 2.7) [18]. Sinyal genişliği ve kutuplandırma (polarity) ayarlanabilmektedir. Uygulanan gerilim unipolar veya bipolar olabilir. Unipolar gerilimde negatif gerilim kesikli (off-time) uygulanırken bipolarlarda pozitif ve negatif gerilimler eşit (simetrik) veya asimetrik ya da kesikli uygulanabilir. Pozitif bias veya off-time sırasında elektronlar plazmadan yüzeye doğru hareket ederler ve negatif döngü sırasında yüzeyde oluşmuş yükleri nötrölize ederler. Bu sayede dielektrik hedef yüzeyinde ya da metalik hedef yüzeyinde oluşmuş dielektrik filmin üstünde herhangi bir ark oluşumu önlenmiş olur. Döngünün negatif kısmında ise yüksek enerjili iyonlar dielektrik filmi kazıyarak hedef malzeme yüzeyini metalik hale

getirmiş olurlar. Asimetrik durumda ise negatif atım, puls, (örneğin -350V) pozitif pulsdan (örneğin +100V) daha büyüktür. Gerilim döngüsünün de %80-90'lık kısmını negatif kısım oluşturur. Böylece RF tekniğine kıyasla yüzey daha fazla bombardımana maruz kalmış olur.



Şekil 2.7: Bi-polar puls magnetron sputter tekniğinin çalışma döngüleri.

Kaplanacak malzemenin yalıtkan oksit veya zayıf iletken olmasına bağlı olarak yüzey yüklerinin yüzeyden kolayca uzaklaşabileceğinden uygulanacak frekansın süresi ve atım şiddeti ayarlanması gerekir. Bu tip malzemeleri kaplamanın bir diğer yolu da kaplama sırasında oksit yüzeyler oluşturmaktır [18].

2.1.6. Reaktif Sıçratma Tekniği

Bilindiği gibi sıçratma tekniği atomistik bir işlemdir. Yani katottaki malzeme ister element isterse bileşik/karışım olsun hedeften koparılan parçacıkların çoğu molekül veya büyük kümeler yerine atomik boyutlardadır. Kopan bu parçacıkların katottan numune yüzeyine varana kadar kimyasal bir reaksiyona uğramaları düşük bir olasılık olsa da mümkündür. Yeni kaplanmış bir film yüzeyi de gaz atomları ile kimyasal olarak etkileşebilir ve yüzeyde bileşik oluşturabilir. Basit bir örnek olarak oksijen ortamında kaplanan alüminyum verilebilir. Oksijene karşı reaktif olan Al, metal atomları olarak kaplanırken film yüzeyinde oksit katmanı oluşturur. Bu durum reaktif sıçratma olarak adlandırılır.

Reaktif sıçratma tekniği genel olarak oksit ve nitrür filmlerin kaplanmasında kullanılmaktadır. Genel olarak iki tip kullanımı vardır. Birincisi katot olarak metal

kullanılması diğeri ise katodun oksit ve nitrür gibi kompozit bir yapıda olmasıdır. İkinci durum oksit gibi yüzeylerin yalıtkan özelliğinden dolayı biraz daha karmaşık bir yoldur ve RF güç kaynağı gerektirebilir. Hedef malzemenin fiziksel dayanımına bağlı olarak da kırılma veya çatlama ile karşılaşılabilir. Buna karşılık metal katot kullanılarak gerçekleştirilen reaktif sıçratma yüksek ve kontrollü kaplama hızı ve RF yerine DC güç kaynağı kullanabilme olasılığı ile daha çok dikkat çekmiştir. Diğer yandan kaplama sırasında metal katodun yüzeyinin kendisinin oksitlenmesi veya nitrülenmesi kaplama işleminin sonuçlarını etkilemektedir. Bilindiği gibi bu işlem sırasında Ar gibi soy bir gazın yanında O₂ veya N₂ gibi reaktif bir gaz aynı anda *chambera* verilir. İstenen özellikteki oksit filmin elde edilmesi için kullanılan sistemin kaplama basıncına bağlı olarak reaktif gazın akış hızı ayarlanmalıdır. Aşırı reaktif gaz kullanımı hem oluşan filmi hem de katot yüzeyini oksitleyebileceği gibi kaplama sonrası *chamberdan* uzaklaştırılması da ayrıca bir problem oluşturabilir. En doğru akış hızı ancak çeşitli defalar denemeler yapılarak elde edilebilir [19].

2.2. Analitik Teknikler

Çalışmalar sırasında altlık üzerinde oluşturulan ultra ince katalitik filmlerin elementel karakterizasyonu ve yüzey elektronik yapılarını incelemek amacıyla elektron spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Bunun yanında yüzeyin en üst katmanının yapısını incelemek için iyon spektroskopisi ve taramalı tünelleme mikroskobu (Scanning Tunneling Microscopy) teknikleri kullanılmış, yüzeyde oluşan reaksiyonların sıcaklığa bağlı olarak değişimi sıcaklık kontrollü salınım (Temperature Programmed Desorption) tekniği yardımı ile izlenmiştir.

2.2.1. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Bilinen pek çok yüzey karakterizasyon tekniği arasında X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ya da bir diğer adıyla kimyasal analiz için elektron spektroskopisi (ESCA) en yaygın olarak kullanılanıdır. XPS'in bir yüzey analiz tekniği olarak popülerliği bize sağladığı bilgilerin yoğunluğuna, incelenebilir numune çeşitliliğine ve sahip olduğu kuvvetli teorik alt yapıya dayanır [21].

Bir fotoemisyon spektroskopisi tekniği olan XPS fotoelektrik etkiyi temel olarak çalışır. Numune yüzeyi yeteri kadar küçük dalga boyuna sahip bir ışığa maruz bırakılarak yüzeyden elektronlar koparılır. Bu fotoelektronların sayısı ışığın şiddetine ve enerjisi ışığın dalga boyuna bağlıdır. İlk olarak 1887’de Hertz farkında olmadan fotoemisyon deneyini gerçekleştirmiş ve oluşan bir elektrik kıvılcımının bir ikincisini tetiklediğini fark etmiştir [22]. O dönemde Hertz bu durumun ilk kıvılcım sırasında oluşan mor ötesi ışınla ilgili olduğunu fark etmiş fakat tam olarak anlayamamıştır. Aslında bu durum henüz elektron keşfedilmediği için gayet normaldir. Fakat on yıl sonra Thomson, Hertz’in deneyinde oluşan ışımaya elektronların neden olduğunu fark etmiştir. Fotoemisyon olayı Einstein’ın 1905’te yayınladığı meşhur postulasında önemli yer tutmakta ve ışığın kuantize olduğunu kanıtlamaktadır. Deneyisel bir teknik olarak kullanılması ise yaklaşık yarım yüzyıl almıştır. 1950’lerde Siegbahn ve ekibi elektron spektrometresinin hassasiyetini arttırmış ve bunu bir X-ışını kaynağı ile birleştirmiştir. Bu tip cihazlar 1970’lerde ticari olarak piyasaya sürülmüş ve bu alanda yaptığı çalışmalardan dolayı Siegbahn 1981’de Nobel dl kazanmıştır [22].

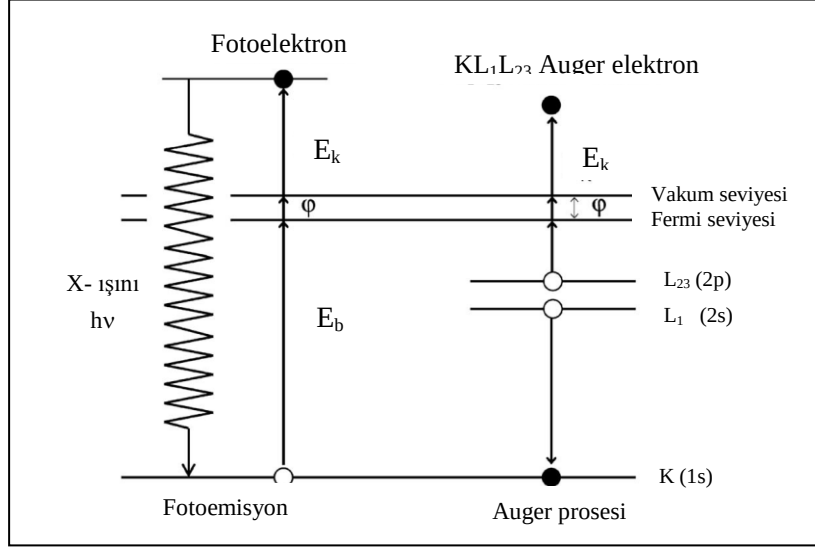
Günümüzde genel olarak XPS numune yüzeyinin elementel kompozisyonu, elementlerin oksidasyon durumları ve yüzeyde oluşan fazlar hakkında bilgiler vermektedir. Düzgün tabakalı yüzeyler ile çalışılırken kalınlık hassasiyetli bilgiler analizör ile numune arasındaki açıya bağlı olarak elde edilebilir. XPS ve bir sonraki kısımda anlatılacak olan mor ötesi fotoelektron spektroskopisi (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) teknikleri fotoelektrik etkiyi temel almıştır. Burada $h\nu$ enerjisine sahip foton bir atom tarafından soğurulur. Sonrasında ekirdek veya değerlilik seviyesinden ve bağlanma enerjisi E_b olan bir elektron belirli bir E_k kinetik enerjisiyle serbest hale gelir [22].

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (2.3)$$

Burada

- E_k fotoelektronun kinetik enerjisi
- h Planck sabiti
- ν uyaran ışımının frekansı
- E_b numunenin Fermi seviyesine göre fotoelektronun bağlanma enerjisi
- φ spektrometrenin iş fonksiyonudur.

Genelde X-ışını kaynağı olarak Mg K_{α} (1253.6 eV) veya Al K_{α} (1486.3 eV) kullanılır. Deney sırasında gelen fotoelektronların şiddeti $N(E)$ kinetik enerjinin fonksiyonu olarak ölçülür. XPS grafiği ise $N(E)$ karşı kinetik enerji E_k veya daha sıklıkla $N(E)$ karşı bağlanma enerjisi E_b şeklinde çizilir.



Şekil 2.8: Foto absorpsiyon sonrası (solda) fotoelektron salınımı (sağda) Auger elektron salınımının şematik gösterimi.

Şekil 2.8’de gösterildiği üzere spektrumda beklenen fotoelektron piklerinin dışında Auger elektronlarından kaynaklı piklere de rastlanır [22]. Her ne kadar Auger elektronlarının kinetik enerjileri X-ışını kaynağından bağımsız ve sabit olsa da bu pikler bağlanma enerjisi skalasında çizilir ve bu skalada fiziksel olarak bir anlam taşımazlar. Ancak farklı X-ışını kaynakları kullanıldığında ana piklerin yerleri sabit kalırken Auger piklerinde bağlanma enerjisi ekseninde kayma gösterirler ve bu yöntemle belirlenebilirler. Bazı durumlarda XPS pikleri ile de çakışabilirler ve dikkat edilmesi gereken bir durumdur [21].

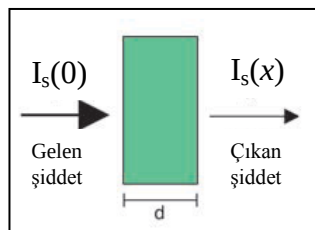
XPS deneyleri sonucunda elde edilen veriler farklı amaçlar doğrultusunda analiz edilebilir. Bunlardan bazıları kaplanan ince filmin altlık üstündeki kalınlığını saptamak, kaplanan filmin elementel oranlarını belirlemek veya yapısı bilinmeyen bir yüzeyin kimyasal analizini yapmak olabilir.

X-ışını katı içinde belirli bir derinliğe kadar rahatlıkla ilerleyebilirken aynı durum elektronlar için geçerli değildir. Örneğin 1 keV gücündeki X-ışını katı içinde yaklaşık 1000 nm derinliğe kadar ilerleyebilirken elektronların alabileceği mesafe

yaklaşık 10 nm'dir. Bu sebepten dolayı da XPS yüzey hassas bir teknik olarak değerlendirilebilir. Numunenin daha alt katmalarında oluşan elektronlar ise enerjilerinin büyük kısmını kaybederler ve yüzeye varıp detektöre gidecek kadar enerjileri kalmaz. Fakat bir elektron enerji kaybına uğradığı halde detektöre kadar gelebilir. Bu sinyal arka plan sinyali (background signal) olarak karşımıza çıkar. Diğer yandan madde içinde hareketinden dolayı hiç enerji kaybetmemiş elektronların sayısındaki azalma elektronun madde içinde geçmekte olduğu malzemenin birim kalınlığıyla bağlantılıdır. Katı içerisinde ne kadar seyahat ederse o kadar çok inelastik saçılmaya neden olur (Şekil 2.9) [21]. Dolayısıyla fotoelektronları temsil eden dalga fonksiyonu veya vakum içerisine ulaşan elektronların sayısında azalma gerçekleşir (photoemission-attenuation). Gerçekleşen bu azalma alışım yüzeyin ya da filmin yapısal ve elektronik özelliklerine göre çok iyi tanımlanabilen üstel bir fonksiyonla değiştiğinden dolayı büyütülen filmlerin kalınlıkların saptanmasında da kullanılmaktadır. Belli kinetik enerjili fotoelektronların film kalınlığına bağlı olarak değişen şiddetleri Beer kanunu ile ifade edilir.

$$I_s(x) = I_s(0)e^{-x/\lambda_s \cos\theta} \quad (2.4)$$

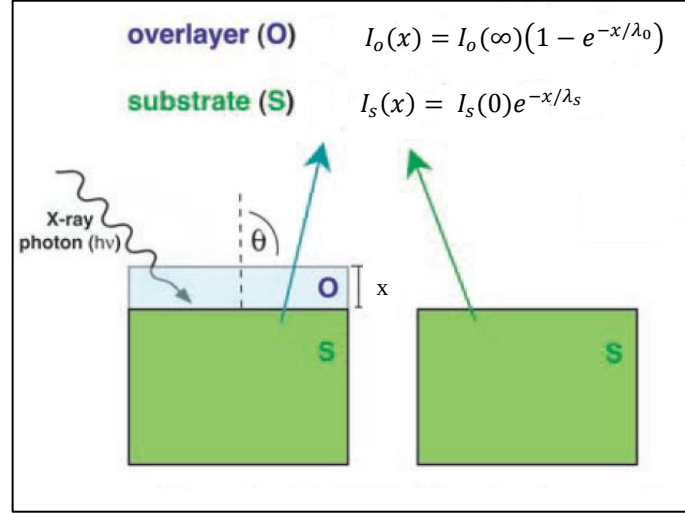
Eşitlik 2.4'teki inelastik ortalama serbest yol terimi (IMFP) λ_s sökülen fotoelektronların elastik olmayan çarpışmaya kadar aldıkları ortalama yolu göstermektedir. Bir diğer deyişle eğer kalınlık $x \gg \lambda_s$ ise $I_s(x) = I_s(0)$ olur [21].



Şekil 2.9: Numune kalınlığına bağlı olarak fotoelektron şiddetinin azalımının gösterimi.

IMFP hesabı TPP (Tanuma, Powell ve Penn) metoduyla yapılmaktadır. IMFP alttaş malzemenin üzerine kaplanan filmin içerisinde alttaş malzemedan sökülen fotoelektronların elastik olmayan çarpışmaya kadar aldıkları ortalama yol olarak tanımlanır. Alttaş malzemenin üzerine kaplanan her farklı film için bu değer

farklıdır. Çalışmalarımızda kullandığımız malzemeye ait IMFP hesapları için NIST (National Institute of Standards and Technology) tarafından geliştirilen “NIST Electron Inelastic Mean Free Path Database Version 1.1” kullanılmıştır. IMFP değerleri platin için 12.2 Å, kobalt için ise 14.4 Å olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2.10: Kalın bir altlıktan ve altlık üstündeki ince filmten gelen fotoelektron şiddetinin değişiminin gösterimi.

Analizör numune yüzeyine dik olarak konumlandırıldığında ise yüzeyden analizöre doğru gelen fotoelektronlar yüzey normaline paralel olacağından gelen fotoelektronların şiddeti Eşitlik 2.4'ten farklı olarak şu şekilde olur;

$$I_s(x) = I_s(0)e^{-x/\lambda_s} \quad (2.5)$$

Şekil 2.10 da görüldüğü üzere Eşitlik 2.5'teki $I_s(x)$ x kalınlığında kaplanmış filmten geçerek detektöre gelen fotoelektronların yoğunluğunu temsil etmektedir [21]. $I_s(0)$ ise üstünde film olmayan altlıktan gelen fotoelektronların şiddetini temsil etmektedir. Eşitlikte gösterilen λ_s alttaştan gelen fotoelektronların film için hesaplanabilen (ya da tabule edilmiş) inelastik ortalama serbest yolu temsil etmektedir. Buradaki Eşitlik 2.5 alttaştan gelen ve kaplanan filmin içerisinden geçen fotoelektronların azalmasına bağlı tanımlanmıştır. Fakat üst filmten gelen fotoelektronlara göre kalınlık hesabı bu sefer fotoelektronların artışına göre

$$I_o(x) = I_o(\infty)(1 - e^{-x/\lambda_o}) \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir.

Eşitlik 2.6'daki $I_o(x)$ x kalınlığında kaplanan filmde detektöre gelen fotoelektron yoğunluğunu temsil ederken, $I_o(\infty)$ ise alttaştan hiç bir fotoelektron sinyali alınmadığında ve $I_o(\infty)$ sinyalinin artık filmin artan kalınlığına göre artmadığı elektron şiddetini temsil eder. λ_o ise filmde gelen fotoelektronların kinetik enerjisinden filmin yapısına göre hesaplanan ortalama serbest yol sabitidir. Her iki eşitlik birlikte kullanılabilir. Bu durumda çok daha sağlıklı ve hassas kalınlık ölçülebilir. En son yazılan Eşitlik 2.6, Eşitlik 2.5'e bölüldüğünde Eşitlik 2.7 elde edilebilir.

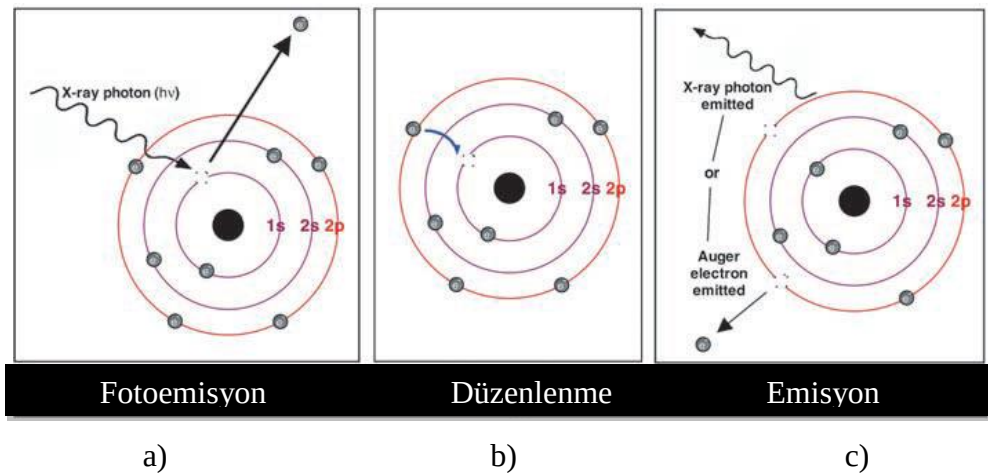
$$\frac{I_o(x)}{I_s(x)} = \frac{I_o(\infty)}{I_s(0)} \left(\frac{1 - e^{-x/\lambda_o}}{e^{-x/\lambda_s}} \right) \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.5 ve 2.6 yardımıyla bu çalışma sırasında kullanılan Pt ve Co elementlerinin kaplama hızları belirlenmiş ve istenen oranda kaplamalar yapılırken kullanılmıştır. Hazırlanan ince film katalitik yüzeylerin elementel yapısı yine XPS tekniği ile doğrulanıp yapıda hiçbir kirlilik olmadığından emin olunduktan sonra elde edilen grafikler yardımıyla yapıdaki elementlerin (Pt ve Co gibi) oranlaması için de XPS kullanılmıştır.

XPS ile incelenen yüzeydeki her bir elementin spektrumu kendine özgüdür. Bu spektrum iyi tanımlı kor-orbit enerji seviyelerinden gelen fotoelektronların oluşturduğu pik takımının spektrumudur. Her elementin kendine özgü oluşturduğu fotoelektron spektrumu parmak izi gibi olduğu için elementel analiz yapma imkânını verebilmektedir. Elde edilen fotoelektron spektrumundaki piklerin pozisyonları ve gösterdikleri diğer özellikler çok daha detaylı incelenmesiyle yüzeyi oluşturan atomların elektronik yapısı ve konu olan atomun çevresindeki kimyasal ve yapısal bilgiler de edinilebilir. İncelenen atomun bulunduğu ortamdaki herhangi bir yük dağılımındaki değişim ve/veya valans bandındaki elektron dağılımının kimyasal oluşumlardan dolayı değişim kor seviyelerden ve/veya valans bandından ayrılan fotoelektronların gördüğü potansiyelde değişime neden olacaktır. Yeni oluşan potansiyel ise kor seviyelerdeki elektronların fotoiyonizasyon sırasındaki bağlanma enerjilerinin değişimine neden olacaktır. Spektrumda gözlemlenen bağlanma enerjisi kimyasal kayma (chemical shift) olarak adlandırılır. Gözlemlenen bu kimyasal

kaymanın en pratik kullanımlarından biri de yüzey atomlarının oksidasyon hallerinin (oxidation states) tanımlanmasıdır.

Fotoiyonizasyon olayında tek parçacık gösterime göre açıklarken salınan elektronun başlangıç ve son dalga fonksiyonunu aynı kabul edelim. Son haldeki elektron konfigürasyondaki elektronun son durum dalga fonksiyonunun ilk durum fonksiyonuyla aynı olabilmesi içinde kor seviyesindeki iyonizasyon sonrası oluşan boşluğun haricindeki elektronların fotoiyonizasyon sonrası ve öncesinde aynı kalması gerekmektedir. Bundan dolayı da fotoelektron spektrumu sistemin başlangıç durum yoğunluğu gösterir. Çoklu elektron yaklaşımında ise her bir elektron birbiriyle kulomb ve değişim-etkileşmesi (exchange interaction) ile etkilenmektedir ve bundan dolayı N elektrona sahip bir sistemde fotoelektron salınımı sonrasında N-1 elektrona sahip uyarılmış bir sistem oluşur. Oluşan uyarılmış durumlar spektrumda ana kor-orbit piklere iştirak eden ek olarak uydu (satellite) pikler ya da oluşumlara neden olabilir. Bu oluşumlar özellikle yarı dolu kor-orbit seviyelerinde, geçiş metal ve oksit sistemlerde oluşma olasılığı çok daha fazladır. Oluşan bu tip özelliklerdeki pikler shake-up veya shake-off pikler olarak adlandırılmaktadır. N-1 elektrondan oluşan uyarılmış sistemin tekrar taban seviyeye yönelirken üst orbit seviyeden alt boşalan orbit seviyeye geçiş sırasında momentum korunumundan üst orbitten aynı zamanda salınan Auger elektronları fotoelektron spektrumunda daha geniş, kendine özgü Auger pikleri diğer pikler ile birlikte gözlemlenir (Şekil 2.11) [21].



Şekil 2.11: a) X-ışını fotonu enerjisini bir elektrona transfer etmesi sonucu fotoemisyon oluşumu, b) (n-1) elektron durumundaki atomda üst enerji seviyesinden boşluk olan seviyeye elektron düşüşü ile reorganizasyon, c) düşük enerji seviyesine elektron geçişi sırasında X-ışını ve Auger elektronu salınımı.

X-ışını fotoelektron spektroskopisinin tarihsel gelişiminden beri en belirgin uygulama şekli kimyasal analiz ya da kimyasal stokiyometrinin belirlenmesidir. Daha önce de belirtildiği gibi her elementin kor-orbit dağılımının parmak izi gibi benzersiz olması aynı şekilde fotoelektron spektrumun da her element için benzersiz olmasını sağlar. Bu sayede geliştirilen yüzeylerin kimyasal bileşenin birbirlerine göre bağlı konsantrasyonları kolayca belirlenebilir. XPS ölçümlerinin nicel olarak değerlendirilmesi için geliştirilen tekniklerde pik alan ve pik alanı ile birlikte elementin ilgili pikine ait tabule edilmiş atomik duyarlılık faktörü (ASF) ile birlikte kullanılır.

Homojen bir numuneden alınan spektrumdaki bir kor-orbite karşılık gelen pikin, saniyedeki fotoelektron sayısı aşağıdaki gibidir [23].

$$I = n.f.\sigma.\theta.\lambda.A.T \quad (2.8)$$

Buradaki n birim hacimdeki atom sayısı (cm^3 başına düşen atom sayısı), f ; X-ışını akısı ($\text{foton}/\text{cm}^2.\text{s}$), σ atomik orbitalin fotoelektrik etki alanı (cm^2), θ ; fotonun aldığı yol ile dedekte edilen elektronun doğrultusu arasındaki açısı, λ ; numune içerisindeki fotoelektronların ortalama serbest yolu, A ; gözlemlenen fotoelektronların geldiği örneğin alanı ve T ; numuneden yayınlanan elektronların dedeksiyon verimidir. Eşitlik 2.9'da birim hacimdeki elektron sayısı

$$n = I / f.\sigma.\theta.\lambda.A.T \quad (2.9)$$

olarak belirlenir. Eşitlik 2.9'da payda atomik duyarlılık faktörü (ASF) olarak tanımlanır. Eğer iki elementin her birinden kuvvetli bir çizgi göz önüne alırsak;

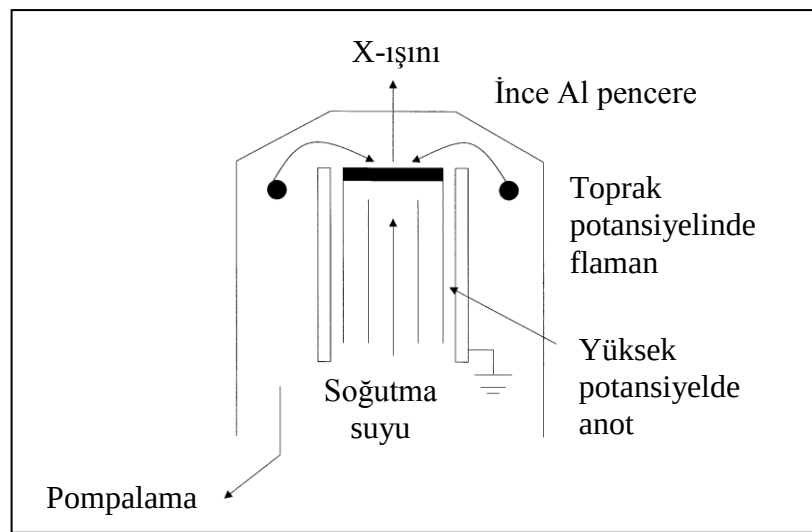
$$n_1/n_2 = (I_1/S_1)/(I_2/S_2) \quad (2.10)$$

Bu ifade tüm homojen örnekler için kullanılabilir. σ ve λ değerleri malzemeden malzemeye farklılar gösterse de σ_1/σ_2 ve λ_1/λ_2 oranları neredeyse sabittir. Bu nedenle herhangi bir spektrometrede her elemente ait ASF parametresi oluşturulabilir. ASF parametreleri yardımıyla bu çalışma kapsamında hazırlanan katalitik yüzeylerin elementel oranları hesaplanmıştır [23].

UHV şartlarında gerçekleştirilebilen XPS deneyleri için gerekli vakum sistemleri ve elemanları farklı kaynaklarda anlatılmaktadır. Diğer yandan XPS için ayrılan *chamber*ın UHV şartlarında olmasının bazı nedenleri vardır. Üretilen fotoelektronların yüzeyden çıktıktan sonra hiçbir gaz molekülü ile çarpışmadan analizöre ve oradan detektöre gidebilmesi gerekmektedir. Bunun yanında X-ışını kaynağı gibi bazı ekipmanlar vakum ortamında çalışabilmektedir ve incelenecek yüzeyin deney sırasında yapısı çevre etkisi ile değişmemelidir. İhtiyaç duyulan vakum seviyesi numune yüzeyinin reaktivitesi ile değişmekle birlikte 10^{-10} torr mertebesi birçok uygulama için tercih edilebilir.

2.2.2. X-Işını Kaynağı

X-ışını kaynaklarında verimi çok yüksek olmasa da Al veya Mg ya da her ikisi birden (multi-anode) anot olarak tercih edilir. Fotoelektron sinyalinin şiddetini arttırmak için kaynak ile numune arası mesafe en aza indirilir. Şekil 2.12’de gösterildiği gibi flamanın üretilen elektronlar ile artı yüksek gerilim uygulanan anot bombardıman edilir [24]. Anot elektriksel olarak izole edilmiştir ve soğutulur. Al pencere frenleme ışınımı (bremsstrahlung) minimize etmek amacıyla kullanılır. Bunun yanında kaynak içindeki basıncı azaltmak için ek pompalama gerekebilir [21], [22].



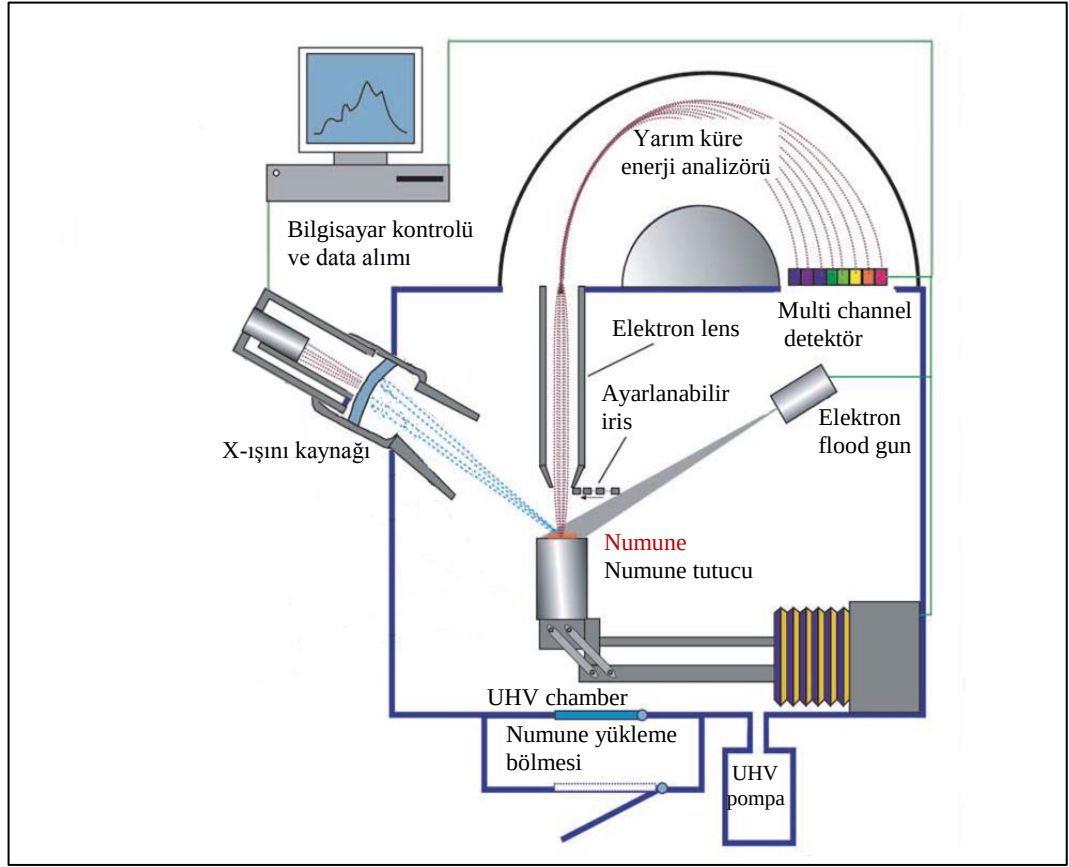
Şekil 2.12: X-ışını kaynağının yapısı.

2.2.3. Yüklü Parçacık Analizörü

X-ışını kaynağı ile üretilen fotoelektronların incelenebilmesi için analizöre ulaşmaları gerekir. Analizör üç ana yapıdan oluşur. Bunlar; toplayıcı lens, enerji analizörü ve detektördür [21], [25], [26].

Gelen fotoelektronları toplayan ve bir demet halinde analizöre yönlendiren toplayıcı lensler aynı zamanda gelen elektronları potansiyel uygulayarak yavaşlatmakta kullanılır. Buradan yarım küre enerji analizörüne giren elektronlar iç içe duran elektrostatik iki yarım küreden oluşmaktadır. İç ve dış yarım kürelere arasında ΔV potansiyel farkı olacak şekilde dış yarım küreye negatif iç yarım küreye pozitif potansiyel uygulanır. İki kürenin tam ortası $R_0=(R_1+R_2)/2$ ise merkez çizgidir ve *pass* enerji olarak bilinir. Bu enerji ile toplayıcı lenslerden analizöre gelen elektronlar yarım kürelerdeki potansiyeller yardımıyla saptırılırlar ve ancak istenen *pass* enerjideki elektronlar analizörün çıkışındaki detektöre ulaşır. Farklı detektör tipleri olmasına karşın bu çalışmada *channeltron* kullanılmış ve onun yardımıyla gelen elektronlar sayılmıştır.

Tüm analizör sistemi bilgisayar yardımı ile kumanda edilmektedir. Aynı analizör sistemi sadece elektronları değil iyonlar gibi diğer yüklü parçacıkları analiz etmekte de kullanılabilir. Şekil 2.13'te bilgisayar yardımıyla kontrol edilebilen X-ışını kaynağı ve analizör sisteminden oluşan XPS deney sistemi şematik olarak gösterilmiştir [21].



Şekil 2.13: XPS deney düzeneğinin şematik gösterimi.

XPS tekniği sadece burada anlatıldığı kadarıyla yüzey elementel karakterizasyonu ve film kalınlık kalibrasyonu dışında derinlik analizi (depth profiling) ve mapping gibi farklı amaçlar için de kullanılabilir. Ayrıca tek kristal yüzeylerin farklı açılarda taranmasıyla X-ışını fotoelektron difraksiyonu (XPD) gibi çok kuvvetli bir teknik olarak da kullanılabilir [21], [22], [24], [25].

2.2.4. Mor ötesi Fotoelektron Spektroskopisi (UPS)

Mor ötesi fotoelektron spektroskopisinde (UPS) XPS'ten farklı olarak X-ışını yerine mor ötesi ışık kaynağı kullanılır. En sık kullanılan kaynak helyum discharge lambasıdır. Bu sayede 21.2 eV'luk He I ve 40.8 eV'luk He II ışığı elde edilebilir. Bu düşük uyarma enerjilerinde fotoemisyon değerlilik elektronları ile sınırlıdır ve böylece metallerdeki, moleküllerdeki ve adsorblanan türlerdeki (species) bağlar incelenebilir. Yüzeyden kopan fotoelektronlar yine XPS deneylerinde kullanılan analizör ile analiz edilebilir.

Hem XPS tekniği ile hem de UPS tekniği ile tam olarak aynı şekilde olmasa da durum yoğunlukları gözlenebilir. XPS kullanılarak elde edilen fotoelektronlar değeriilik bandını 1 keV'un üstünde bir enerji ile terk ederler. UPS'te ise uyarma enerjisi 21 eV seviyesindedir ve elektronların kinetik enerjileri 5 ile 16 eV gibi düşük bir seviyededir. Bu durumda fotoelektronun son durumu (final state) metalin dolmamış (unoccupied) durum yoğunluğu seviyesindedir. Dolayısıyla UPS spektrumu dolu ve boş durum yoğunluklarının birleşiminden oluşur (Joint Density of States). Hızlandırıcı yardımıyla elde edilebilecek farklı foton enerjileri ile metalin gerçek durum yoğunluklarına yaklaşılabılır. Diğer yandan laboratuvar tipi XPS ile de gerçek durum yoğunlukları ortaya konabilir. Fakat X-ışını kaynağından dolayı fotoelektronlar daha geniş bir bant aralığına sahip olacaktır ve dolayısıyla daha düşük çözünürlükle gözlenebilirler [22]. İstendiğinde UPS kullanılarak tek kristal yüzeyin bant yapısı da elde edilebilir. Bunun için aç ı kararlı UPS (Angle-Resolved UPS, ARUPS) tekniği kullanılır. Örnek, azimutal ve polar yönde döndürölürken foton enerjisi sabit tutulur. Böylece foton enerjisinin yüzeye dik ve paralel bileşenleri değıştirilmiş olur [27].

2.2.5. Düşük Enerjili İyon Saçılımı (LEIS)

Gerçek anlamda sadece yüzeyi incelemek için en uygun teknik yüzeye belirli bir enerjiye sahip iyonlar göndermektir. Birkaç yüz elektronvoltluk enerjideki bir iyonun katı yüzeyine çarpması bir dizi çarpışma ve elektronik uyarıma sebep olur. Geri saçılan iyonların enerji spektrum analizi yüzeydeki atomların kütleleri ve onların geometrik düzenleri hakkında bilgi verir. Bu çalışmada düşük enerjili iyon saçılma tekniği kullanıldığından (LEIS) daha yüksek iyon enerjileri kullanılan Rutherford Backscattering (RBS) gibi diğer saçılma teknikleri ile ilgili detaylı bilgi verilmemiştir [21].

Düşük enerjili iyon saçılma tekniği (Low-Energy Ion Scattering) ya da diğer adıyla iyon saçılma spektroskopisi (Ion Scattering Spectroscopy) 0.1 – 10 keV enerji aralığındaki soy gaz iyonlarının numune yüzeyine gönderildiği yüzey hassas bir tekniktir. Gönderilen iyonlar yüzeyden saçıldıktan sonra daha önce bahsedilen yüklü parçacık analizörü yardımıyla analiz edilirler. Bu tekniğin diğer iyon saçırma tekniklerine kıyasla yüzey hassas olmasının bazı nedenleri vardır. LEIS tekniğinde

numune yüzeyine gelen He^+ , Ne^+ , Ar^+ gibi soy gaz iyonlarının iyon olarak geri saçılma olasılığı %5 civarındadır. Kabaca yapılan hesaplamalarda gelen iyonun metal yüzeyinden yine iyon olarak saçılma olasılığı örneğin 1 keV enerjiye sahip He^+ için %10, 1 keV enerjiye sahip Ne^+ iyonu için %5'tir [21]. Dolayısıyla saçılan iyonların büyük çoğunluğu en dış katmandan saçılmış (ya da katı içinde tekrar iyonize) olanlardır. Bir diğer nokta ise saçılan parçacıklar eğer nötr iseler yüklü olmadıklarından dolayı analizör tarafından toplanıp analiz edilemezler [22]. LEIS tekniği özellikle yapısal oran analizi ve bazı durumlarda metal alaşım için kullanılabilir. Fakat dikkat edilmesi gereken nokta iyon saçılma olasılığın izlenen yol ile de bağlantılı olduğudur. İyonun giderken ve saçılmadan sonra izlediği yoldaki elektron yoğunluğu da onun nötrleşme olasılığını etkilemektedir. Özellikle oksijen adsorplanmış yüzeylerde karşılaşılabılır. Yüzey normaline yakın bir geliş açısı tercih edilerek bu etki en aza indirilebilir [21]. Diğer yandan yüksek enerjili çarpışmalarda enerjiye bağlı olarak gelen iyon nötrle ve tekrardan iyonize olabilir [22]. Dolayısıyla soy gaz iyonlarının kaçma olasılığı deneyden önce tam bilinemez ve kantitatif analiz ancak iyi bir kalibrasyonla mümkün olur. Diğer bir çözüm ise nötr veya hem iyon hem de nötr parçacıkları aynı anda analiz etmektir. Bu durumda da yüzey hassasiyetinden kayıp oluşabilir.

Yüzeyden saçılan iyonların son enerjileri (E_1) analizör tarafından ölçülür ve ilk enerjileri (E_0) de bilindiğinden bu enerjilerin oranı aynı zamanda kinematik faktör olarak (K) adlandırılır.

$$\frac{E_1}{E_0} = K \quad (2.11)$$

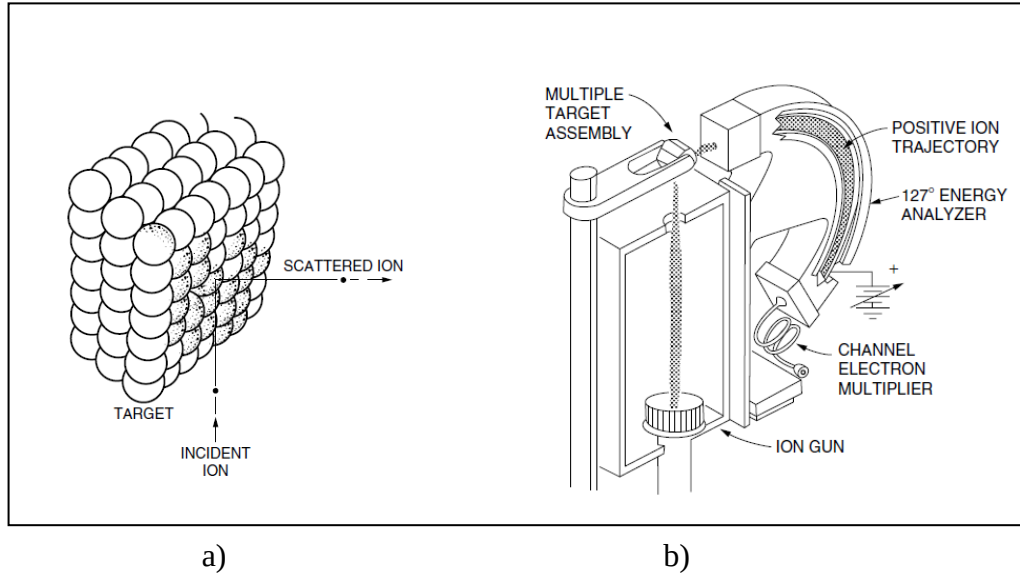
Aynı zamanda K faktörü şu şekilde tanımlanır;

$$K = \left(\frac{\cos\theta_1 \pm (A^2 - \sin^2\theta_1)^{1/2}}{1+A} \right)^2 \quad (2.12)$$

Burada $A=M_2/M_1$ yani yüzeydeki atomun kütesinin gelen iyon kütesine oranıdır. E_1 ölçülebilirse E_0 ve M_1 bilindiğinden M_2 kütesi hesaplanabilir [21].

LEIS deneyinde Şekil 2.14'da görüldüğü gibi tamamı UHV şartları altında çalışan bir düzeneğe oluşur [28]. Numune yüzeyine gönderilen belirli tip iyonlar yüzeyden saçılmasının ardından analiz edilerek yüzeyin en üst katmanının

incelenmesini sağlamış olur. Başlıca elemanlar ise iyon kaynağı, numune tutucu manipülatör ve daha önce de kullanılan analizör-detektör sistemidir. İyon kaynağının enerjisine ve yüzeye yollanan iyon cinsine bağlı olmakla birlikte 1 keV He^+ iyonu bir spektrum sırasında bir katmanın (monolayer) 10^{-3} kadarının kaldırır. Yapısal analiz için genellikle iki eksenle dönme hareketi yapabilen manipülatör tercih edilir. Eğer yüzey kompozisyon analizi yapılacaksa sabit bir geometride büyük geliş ve yansıma açıları olması daha uygundur. Ayrıca sıcaklık kontrolü de gerekebilir [21].



Şekil 2.14: LEIS deney sisteminde a) numune yüzeyine gelen ve saçılan iyonlar ve b) deney düzeneğinin şematik gösterimi.

2.2.6. Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM)

Taramalı tünelleme mikroskobu malzemenin yüzeyini atomik hassasiyette görüntüleme kapasitesine sahiptir. Uygun şartlarda sahip olduğu atom altı çözünürlük sayesinde yüzey elektronik yapısı ve hatta yüzeydeki her bir atom görüntülenebilir. Bu teknikte uç (tip) ile numune yüzeyi arasındaki akım ölçüldüğünden malzemenin elektriksel iletkenliği de önem kazanmaktadır. Yüzeye mümkün olduğunca yaklaştırılan fakat temas etmeden tarayan tipin uç kısmı ideal şartlarda tek bir atomdan oluşmalıdır. Tipin yüzeye birkaç nanometre mesafeye kadar yaklaştırılmasıyla dalga fonksiyonları çakışır ve elektron tip ile numune yüzeyi arasındaki bariyeri aşabilir. Genel olarak tip topraklanırken numuneye birkaç milivolt mertebesinde potansiyel uygulanır. Normalde elektrik iletimi iki metal

yüzeyin birbirine temas etmesiyle sağlanır. Fakat STM durumunda iki metal yüzeyi (tip ve numune) gerçek anlamda temas etmezler ve elektrik akımı oluşmaz. Gözlenen elektrik akımı tünelleme akımı olarak tanımlanır (Şekil 2.15) [27].

İlk olarak 1920'lerin başlarında kuantum mekanikte tünelleme teorisi geliştirildikten sonra Heinrich Rohrer ve asistanı Gerd Binnig 1979'un ortalarında STM konseptini ortaya koymuşlardır. Takip eden birkaç yıl titreşim izolasyonu ile üç ekseninde kaba ve hassas hareket problemlerini çözmekle geçmiştir. 1981'de ilk başarılı kalsiyum–iridyum–kalay yüzeyindeki tek atomlu basamakların görüntülenmesiyle elde edilmiştir. Yazılan makale hakemlerden birinin yeteri kadar ilginç olmadığı gerekçesiyle reddedilse de 1982'de çok bilinen Si (111)-(7x7) başarılı bir şekilde görüntülenmesi bilim dünyasının dikkatini çekmiştir. Bu çalışma ile Binnig ve Rohrer 1986'da Nobel Fizik ödülünü kazanmışlardır [29]. O zamandan beri dünyada pek çok STM geliştirilmiştir. Günümüzde ticari olarak hem hava şartlarında hem de UHV şartlarında çalışan modelleri bulunmakta ve de fizik, kimya, biyoloji ve malzeme mühendisliği gibi pek çok mühendislik dallarındaki uygulamalarda kullanılmaktadır [24].

Kuantum mekaniğinden bilinen bir elektronun V_0 potansiyeline sahip bir bariyeri tünelleme olasılığı hesabından elde edilen dalga fonksiyonu yardımıyla oluşacak akım yoğunluğu şu şekilde yazılabilir.

Gelen akım yoğunluğu j_i ve geçen akım yoğunluğu j_t olarak tanımlanırsa;

$$j_i = \frac{i\hbar}{m} \left(\psi_3^*(x) \frac{d\psi_3}{dx} - \psi_3(x) \frac{d\psi_3^*}{dx} \right) \quad (2.13)$$

$$j_i = \frac{i\hbar}{m} |D|^2$$

$$j_t = \frac{\hbar k}{m} \quad (2.14)$$

Yukarıdaki eşitlikler yardımı ve ψ_j dalga fonksiyonu $x=0$ ve $x=s$ durumları için çözülerek geçirgenlik katsayısı T_d şu şekilde ifade edilebilir;

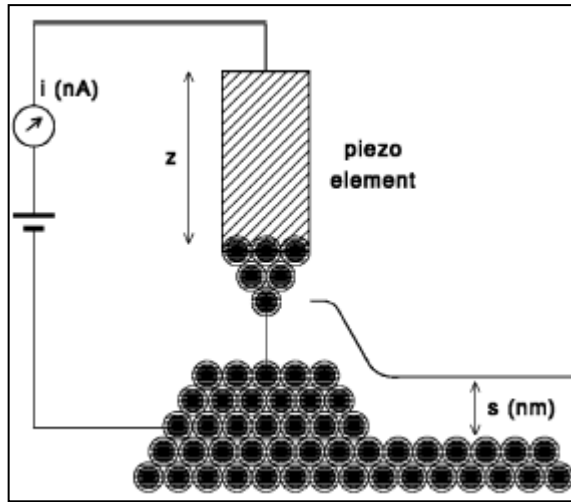
$$T_d = j_t / j_i = |D|^2 \quad (2.15)$$

$$= \frac{1}{1 + (k^2 + \xi^2)^2 / (4k^2 \xi^2) \sinh^2(\xi s)} \approx \frac{16k^2 \xi^2}{(k^2 + \xi^2)^2} \exp(-2\xi s)$$

Burada ξ , azalma oranı (decay rate) $[2m(V_0 - E)]^{1/2}/\hbar$ olarak tanımlanmıştır. Bu durumda efektif bariyer yüksekliği $\phi = (V_0 - E)$ ve bariyer kalınlığı s tünelleme akımını belirlemektedir. STM durumunda ise numune ile prob arası 0.1 nm'dir ve tip ile numune arasına uygulanacak herhangi bir bias büyük bir elektrostatik alan oluşturacaktır. Tünelleme akımının büyüklüğü tip ile numunenin mesafesine bağlı bir eksponansiyel fonksiyon olarak şu şekilde ifade edilebilir.

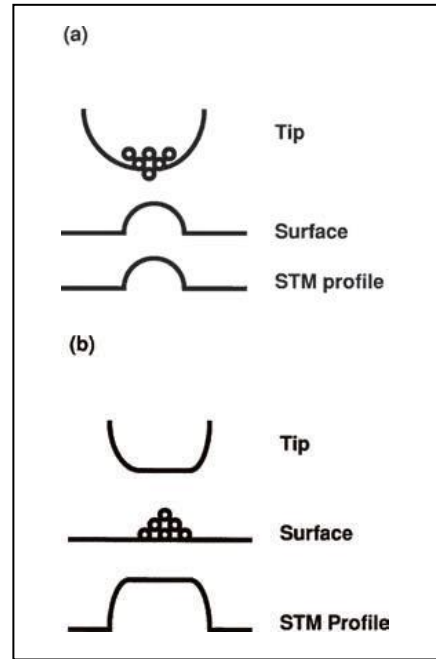
$$I = C \rho_s \rho_t \exp(s\phi^{1/2}) \quad (2.16)$$

Burada ρ_s ve ρ_t numune yüzeyinin ve tipin elektron yoğunluğu, C ise sabittir. Tip numune yüzeyini tararken kullanılan piezoelektrik kristal uygulanan gerilime göre boyut değiştirir. x-y yönünde yüzeyde tarama yapan tipin üstünden geçen akım Eşitlik 2.16'ya göre değişim gösterir. Tip akımı bir atomun tam tepesindeyken mesafe azalmasından dolayı artarken iki atom arasında azalır. Tünelleme akımındaki değişime bağlı olarak her bir atomun görece elektrostatik potansiyeli belirlenir. Aynı zamanda x-y eksenindeki tarama sonucu elde edilen atomun uzaysal konumu ile eşleştirilir. Örneğin ϕ 'nin 5eV olduğu bir durumda s 'nin 0.1'den 1.0 nm'ye değişmesi tünelleme akımında 7.5 katlık bir değişime sebep olur [28].



Şekil 2.15: Taramalı Tünelleme Mikroskopunun (STM) çalışmasının şematik gösterimi.

STM ile görüntülemeye çözünürlüğe etki eden en önemli faktörlerden biri tipin geometrisidir. İdeal olarak uç kısmının bir atom inceliğinde olması gerekliliği çok katı bir şartmış gibi gelse de görüntü kalitesini doğrudan etkilediği gözlenmektedir. Bu hassasiyette tipler hazırlamak için çeşitli metotlar vardır. Bunlar mekanik ve kimyasal tekniklerden oluşmakla beraber kullanım esnasında da kullanılabilen bazı teknikler mevcuttur. Tipin atomik yapısının değişiminin STM görüntüsüne etkisi pek çok kaynakta gösterilmektedir [21], [22], [28]. Şekil 2.16'da şematik olarak gösterildiği gibi atomik hassasiyetteki bir tip ucu ile taranan numune yüzeyindeki atomik çıkıntılar STM tarafından yüksek hassasiyette tanımlanabilir. Ama ucu daha körelmiş bir tip yüzeydeki yapılardan göreceli olarak daha büyük olacağından elde ettiği görüntü de gerçeğinden çok daha farklı olacaktır. Hatta bazı durumlarda çiftlenme etkisine, aynı yapıdan yan yana iki tane varmış gibi bir görüntüye, rastlanabilir. Anlaşılacağı gibi STM görüntüleri atomik çözünürlükte dahi olsa atomların uzayda konumlarının görüldüğü basit görseller değildir. Elde edilen görüntü tip ile yüzey arasındaki elektronların etkileşmesi sonucu ortaya çıkan karmaşık bir yapıdır ve doğru yorumlandığında yüzey yapısı, yüzey ile bağ yapan atomlar ve moleküller hakkında bilgi verir [21], [30].

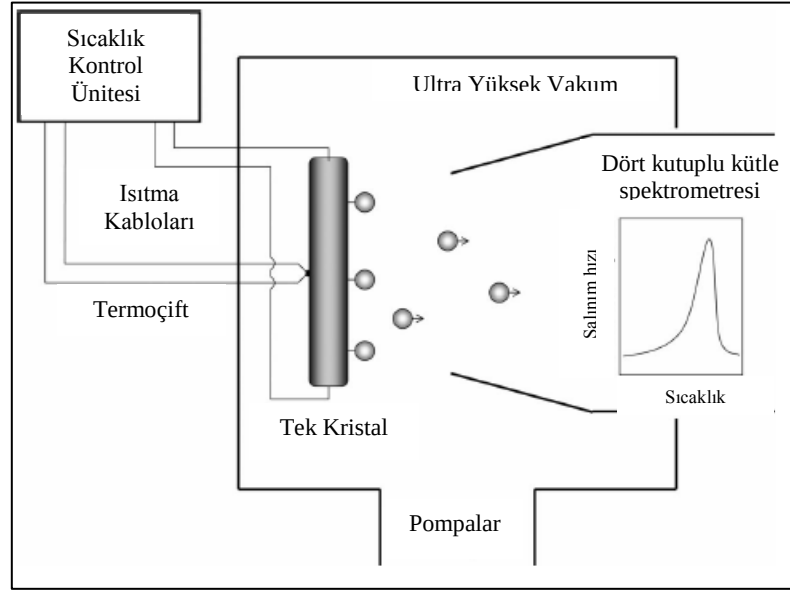


Şekil 2.16: Tip ucunun yapısının STM görüntüsüne etkisi a) keskin uçlu tip, b) kör uçlu tip.

Diğer görüntüleme tekniklerinde olduğu gibi STM'in de çalışmasında farklı modlar bulunmaktadır. Bunlardan biri sabit akım modudur. Bu modda tip yüzeye mümkün olduğunca (birkaç nanometreye kadar) yaklaştırılır ve sabit akım geçişi olana kadar gerilim uygulanır. Bu tünelleme akımındaki değişim tip yüzeyde hareket ederken kayıt edilir. Bir diğer mod olan sabit gerilim modunda ise tip yüzey arasındaki gerilim sabit tutulmaya çalışılır. Tünelleme akımı ölçülerek konuma karşılık kayıt edilir. Fakat daha çok tercih edilen mod sabit akım modudur çünkü bu modda uygulanan gerilim bilgisayar tarafından kontrol edilir ve aynı zamanda piezoelektrik kristale de uygulanarak z eksenindeki aşağı yukarı hareketi sağlar. Eğer kristalin uygulana gerilime karşılık yaptığı yer değiştirme bilinirse aslında elektron yoğunluğuna karşı elde edilmiş görüntüden 10 Å hassasiyette yüzey topografisi elde edilir [21]. STM yardımı ile sadece yüzey görüntüleme değil diğer yandan yüzeydeki atomların yerlerine de manipüle edilebilir. Örneğin IBM laboratuvarlarında yapılan bir çalışmada Cu (111) yüzeyine adsorblanmış Fe atomlarının konumları STM tipi yardımıyla değiştirilmiştir. Çalışmada tünelleme akımının artırılmasıyla STM tipi tarafından tutulan Fe atomları akımın tekrar azaltılması ile yüzeyde istenen noktaya bırakılabilmektedir [31].

2.2.7. Sıcaklık Programlı Salınım (Temperature Programmed Desorption)

Temperature-Programmed Desorption (TPD) bir diğer deyişle ısı desorpsiyon spektroskopisi (Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)) vakum altında gazların tek kristallerden salınımını inceleyen, yüzey biliminde kullanılan bir metot olarak karşımıza çıkar [22], [32]. TPD, desorpsiyonun reaksiyon kinetiği teorileri açısından yorumlanmasında farklı imkânlar sağlamaktadır. Şekil 2.17'de TPD deney sisteminin şematik olarak yapısı gösterilmektedir [22].



Şekil 2.17: TPD deney sisteminin şematik görüntüsü.

Kristal, UHV şartlarına sahip *chamber*daki numune tutucuya yerleştirilir. Isıtma ince tantalyum veya tungsten tel yardımıyla sağlanır ve tutucunun arka tarafına kaynaklanmış thermocouple yardımıyla sıcaklık okunur. Bu sayede sıcaklık değişimi numuneye en hızlı şekilde iletilmiş olur. TPD deneyleri sırasında numune sıcaklığındaki değişimi en doğru şekilde takip etmek önemlidir. Genelde değişim hızı 0.1 ile 25 K/s aralığındadır. Yüzeyden salınan parçacıkların konsantrasyonu çoğunlukla dört kutuplu kütle spektrometresi (quadrupole mass spectrometer) ile ölçülür [22], [33]. Bunun yanında vakum sisteminin pompalama hızı da önemli bir faktördür. Yüzeyden salınan molekül veya atomların tekrar yüzeye adsorblanmaması için yeterli bir pompalama hızına ihtiyaç vardır. Aksi halde spektrum yüksek sıcaklıklara doğru genişler ve göz ardı edilmemesi gereken bir parametredir. Örneğin H_2 gibi hafif gaz molekülleri yüzeyden desorpsiyon olduğunda UHV sisteminde kullanılan turbo moleküler pompa çok etkin olamayabilir ve tekrardan yüzeye adsorpsiyon gerçekleşebilir. Daha ağır gazlar için bu durum çok kritik değildir. Pompalama hızı yeteri kadar yüksek ise tekrardan adsorblanma göz ardı edilebilir ve desorpsiyon hızı birim zamanda yüzeydeki adsorbat katmanının değişimi olarak tanımlanabilir ve şu şekilde ifade edilebilir [33].

$$r = -\frac{d\theta_t}{dt} = k_{des}\theta_t^n = v_d(\theta_t)\theta_t^n \exp\left(-\frac{E_{des}(\theta_t)}{RT}\right) \quad (2.17)$$

$$T = T_0 + \beta t \quad (2.18)$$

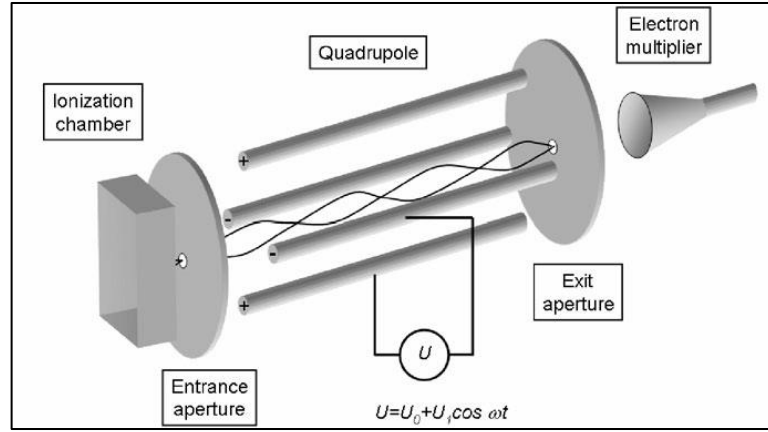
Burada; r desorpsiyon hızı, θ_l monolayer cinsinden kalınlık, t süre, k_{des} desorpsiyon için reaksiyon hız sabiti, n desorpsiyon mertebesi, v_d desorpsiyonun eksponansiyel önündeki faktör, E_{des} desorpsiyonun aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti, T sıcaklık, T_0 deneyin başlama sıcaklığı ve β ısıtma hızıdır veya dT/dt olarak ifade edilebilir.

TPD deneylerini gerçekleştirebilmek için sıcaklık artışının çok hassas bir şekilde kontrol edilmesinin yanı sıra yüzeyden salınan parçacıkların konsantrasyonunu belirlemek amacıyla artık gaz analizörü (Residual Gas Analyzer) kullanılır. Dört kutuplu kütle spektrometresi (Quadrupole Mass Spectrometer) olarak da adlandırılan bu cihaz UHV şartlarda kullanıldığı *chamber*daki sızıntıları belirlemekte, yüzeyden salınan gazları takip edip belirli gazların seviyelerini izlemekte kullanılır.

Kütle spektrometresinin en çok kullanılan tipi dört kutuplu kütle spektrometresidir. Şekilde 2.18'de görüldüğü gibi cihaz bir iyonizasyon odası (*chamber*), iki tarafta bulunan küçük açıklığın arasına yerleştirilmiş dört metalik çubuk ve iyon detektöründen oluşur [25]. Kütle seçici bir filtre olarak çalışan dört kutup dinamik dengeleme prensibine göre çalışır. Elektron çarpışmasıyla giriş kısmında bulunan iyonizasyon odasında üretilen iyonlar U_0 potansiyeli yardımıyla giriş açıklığından çıkış açıklığına doğru hızlandırılırlar. Buna ek olarak dört çubuğa, karşılık çubuklar aynı gerilime sahip olacak şekilde, salınım yapan bir gerilim uygulanır. Giriş tarafındaki açıklıktan dört çubuğun olduğu bölmeye giriş yapan iyonlar salınım yapan gerilime uygun olarak dört çubuğun ortasındaki merkez hat etrafında salınım yaparak ilerlerler. İyonun izlediği rotanın fazı ile salınım yapan gerilimin fazı uygun olduğunda iyon merkez etrafında salınarak ilerler. Bu esnada iyon merkezden her uzaklaşışında potansiyeller tarafından merkeze doğru saptırılır. Uygulanan potansiyele bağlı olarak ancak belirli bir m/Z değerine sahip olan iyon karalı bir yol izleyerek detektöre ulaşabilir. Diğerleri ise etrafa saçılarak dağılır. L uzunluğundaki bir bölmeyi v hızına sahip bir iyonun alma süresi şu şekilde ifade edilebilir.

$$\tau = \frac{L}{v} = n2\pi/\omega \quad (2.19)$$

Burada τ iyonun L mesafesini alması için geçen süre, ω uygulanan gerilimin frekansı ve n bir tam sayıdır. Diğer yandan m kütlelerine ve Ze yüküne sahip bir iyonun hızı $v = \sqrt{2ZeU/m}$ şeklinde ifade edilebileceğinden merkeze odaklanma şartı kütleyle ve ω^{-2} ile orantılıdır. Uygulanan gerilimin frekansı ayarlanarak istenen kütleli iyon seçilerek detektöre ulaşması sağlanır ve burada sayılır.



Şekil 2.18: Dört kutuplu kütle spektrometresinin şematik görünümü.

Yapılan TPD çalışmalarında yüzeye adsorblanan malzemenin farklı kalınlıkları için TPD spektrumları incelendiğinde kalınlığa bağlı olarak oluşan ekstra pikler gözlenebilir. Bu sayede yüzeye adsorblanan parçacıkların kalınlık arttıkça altlık yüzeyinin farklı noktaları ile bağlandığı veya kendi içinde ekstra katmanlar oluşturduğu anlaşılabilir. Bunlar sıfırcı, birinci veya ikinci mertebe olarak adlandırılır [22]. Sıfırcı mertebede adsorblanan molekül miktarı ya da kalınlık artmasıyla TPD spektrumunda daha düşük bir sıcaklıkta yeni ikinci bir pik gözlenir. Birinci mertebede kalınlık artışı ile spektrumdaki pikin desorpsiyon sıcaklığı değişmez sadece şiddeti artar. Bazen düşük sıcaklık tarafında bir omuz oluşabilir. İkinci mertebede ise kalınlık artışı ile desorpsiyon pikinin tepe noktası daha düşük sıcaklıklara kayarken şiddeti de artar ama ikinci bir pik oluşmaz. Buna ek olarak TPD deneyi ile altlık ile adsorblanan parçacık arasındaki bağ kuvveti hakkında da bilgi edinilebilir. TPD tekniği kullanılan çalışmaların çoğunda araştırmacılar daha kolay olan Redhead metodunu kullanmayı tercih ettikleri görülmektedir [22], [34]. Redhead metodunda desorpsiyon aktivasyon enerjisi şu şekilde verilir.

$$E_{des} = RT_{max} \left[\ln \left(\frac{vT_{max}}{\beta} \right) - 3.46 \right] \quad (2.20)$$

Burada E_{des} desorpsiyon aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti, T_{max} maksimum pik sıcaklığı, ν eksponansiyel ön faktörü ve β ısınma hızıdır.

Eşitlik 2.20 birinci mertebenden desorpsiyonlar için ve ν/β değerinin 10^8 ile 10^{13} K^{-1} arasındaki değerleri için yaklaşık olarak doğrudur. E_{des} değeri tek bir TPD spektrumundan belirlenebilir. Fakat dikkat edilmesi gereken nokta ν için uygun değer seçilmesidir. Genelde 10^{13} s^{-1} seçilmesine karşın bu ancak molekülün taban durumdan (ground state) geçiş durumu (transition state) arasında çok az bir entropi değişimi olduğunda geçerlidir [35]-[37]. Bu metodun yanında Chan, Aris ve Weinberg tarafından geliştirilen ve maksimum sıcaklık ile pik genişliği kullanılarak E_{des} 'in hesaplandığı bir metot ile Küppers tarafından geliştirilen “leading edge analysis” metodu yine sıklıkla kullanılanlar arasındadır [38].

2.2.8. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Farklı altlıklar üzerine magnetron sıçratma yöntemi ile hazırlanan ultra ince katalitik filmler sadece UHV şartları içinde bulunan deneysel metotlarla değil bunun yanında elektrokimyasal testlerle de incelenmiştir. Katalitik yüzeylerde oluşan reaksiyonlar ile H_2 ve O_2 performansları karşılaştırılmıştır.

2.2.8.1. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri tekniği elektrot/elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonları incelemek için kullanılan pek çok teknikten biridir. Elde edilen veriler reaksiyon hızı, reaksiyon mekanizması, oluşan ara ürünler ve adsorblanma süreçleri hakkında bilgiler verir. Herhangi bir elektrot reaksiyonu durağan veya yarı durağan ölçüm sonucu elde edilen akım-potansiyel eğrisi ile elde edilebilir. Fakat doğru ve hassas bir elektrot kinetiği ölçümü için dikkatli bir kütle transfer kontrolü ve çalışma elektrodu ile referans elektrodu tipi arasındaki potansiyel ohmik düşüşünün düzeltilmesi gerekmektedir.

Bir diğer dikkat edilmesi gereken nokta ise akım, potansiyel veya konsantrasyon gibi bazı elektrot parametrelerinin anlık değişimi karşısında sistemin yeni durumda kararlı hale gelebilmesi için bir süre geçirmesi gerektiğidir. Doğal olarak uygulanan değişiklik için geçen süre arttıkça sistem kararlı ya da durağan

duruma yaklaşmış olur. Buna karşılık bir ara geçiş bölgesi de tanımlanabilir. Örneğin uygulanan gerilimin çok hızlı olmamak koşulu ile doğrusal veya sinüzoidal değişimi sonucunda elektrot yarı durağan tarzda bir tepki oluşturur. Döngüsel voltametri de oluşan bu tepki akım-potansiyel eğrisi şeklinde incelenir [39].

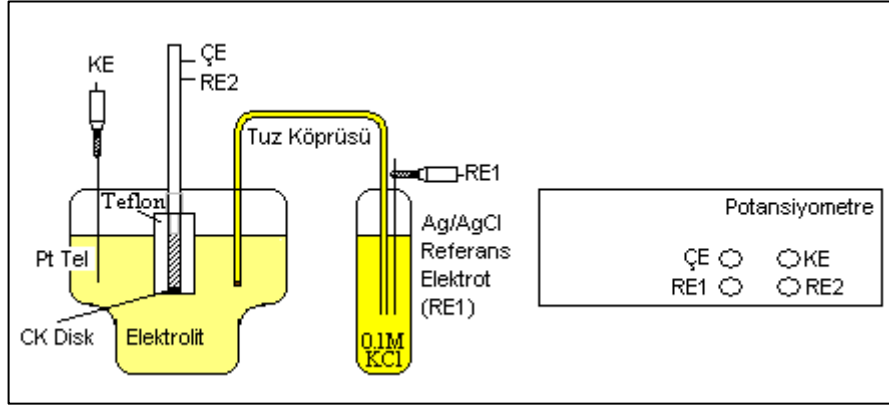
Hazırlanan katalizörlerin performanslarını ölçmek için kullanılan döngüsel voltametri tekniğinde bir çözelti içinde bulunan çalışma elektrotuna bir gerilim uygulanır. Gerilim sonucu redoks tepkimesinden oluşan faradaik akım kaydedilir ve gerilim-akım eğrileri çizilir. Gerilim belirli bir değerden başlar ve belirtilen bir değere doğru belirli adımlarla gider. Hedef gerilime varıldığında gerilim belirli adımlarla azalmaya ve ilk belirlenmiş gerilim değerine gitmeye başlar. Böylece belirlenmiş iki gerilim arasında döngüsel tarama yapması sebebiyle cihaza ve yönteme döngüsel voltametri (CV) denmiştir. Bu yöntemle redoks aktif sistemlerin incelenmesi kolay ve ucuz olduğu için katalizör performanslarının belirlenmesinde bu yöntem tercih edilmektedir [40].

Döngüsel voltametri deney düzeneği çalışma elektrodu, karşıt elektrot ve referans elektrodu olmak üzere üç ana kısımdan oluşur. Çalışma elektrodu ile referans elektrodu arasında belli bir gerilim oluşturulurken bu gerilim sonucu çalışma elektrotunda oluşan akımlar bir potansiyometreden geçerek karşıt elektroda transfer olur. Potansiyometreden geçen akım-gerilim değerleri kaydedilerek bilgisayara gönderilir [41]. Döngüsel voltametri yöntemi asidik ortamdaki katalizörün yüzeyine hidrojen atomlarının adsorbe olması sayesinde elektrokimyasal aktif yüzey alanını belirlemekte yaygın olarak kullanılır [42]-[46].

Bu çalışmada kullanılan platin ve platin-kobalt katalitik yüzeylerdeki platin başına düşen aktif yüzey alanını (m^2/g_{Pt}) belirlemek için ilk olarak katalizör bir çalışma elektrotu üzerine yerleştirilir. Bunun için camsı karbon tipi çalışma elektrotu, altlık, seçilmiştir. Bu elektrotun özelliği gaz geçirmez oluşu, yüksek kimyasal dirence sahip olması, yaklaşık 3000°C'ye kadar vakum altında ısıtılabilmesi, yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olması, yüksek saflıkta retilbilmesi ve yüzeyinin mekanik olarak temizlenip tekrar kullanılabilmesidir.

Hazırlanan elektrot, şekil 2.19'deki gibi sıvı bir elektrolit, referans elektrot ve karşıt elektrottan oluşan bir elektrokimyasal yarı hücre düzeneğinin içine daldırılır [47]. Sıvı elektrolit olarak sülfürik asit veya perklorik asit kullanılmaktadır [40], [48]. Perklorik asit sülfürik aside oranla daha az emici bir elektrolittir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmaktadır. Bu elektrot potansiyel değiştirilerek

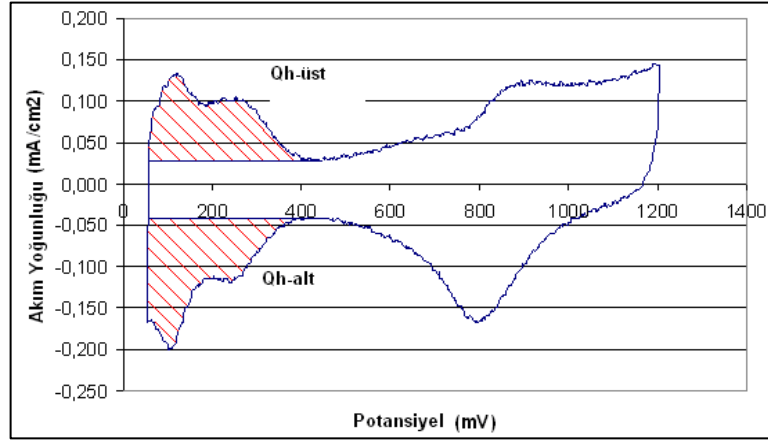
uygulanan döngüsel voltametri deneylerinden sonra referans hidrojen elektrotuna nazaran potansiyelini nispeten koruduğu ve kimyasal direnci iyi olduğu için seçilmiştir.



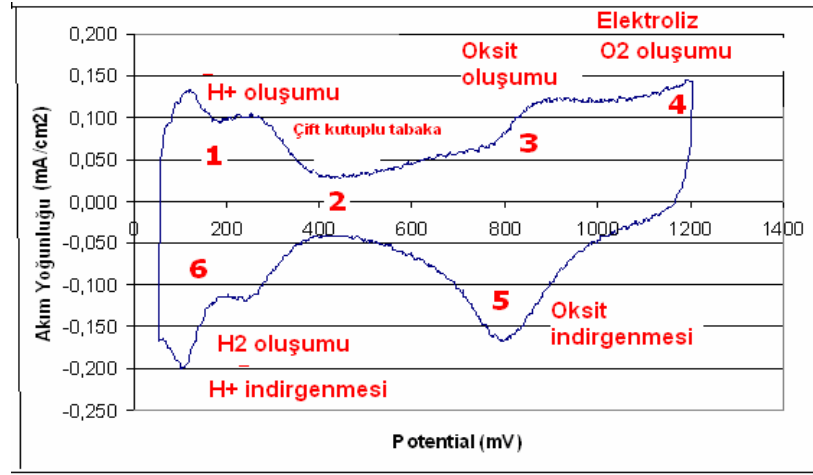
Şekil 2.19: Döngüsel voltametri cihazı şematik gösterimi.

Çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrottan oluşan düzenek bir potansiyometreye bağlanır. Potansiyometre aracılığıyla döngüsel voltametri deneyleri yaptırılır. Döngü yaklaşık olarak referans elektrotu göre 0 – 1.2 V değerleri arasında yapılır. Burada hidrojen emildiği ve serbest bırakıldığı bölgelerde (Platin tepcikleri) çifte kapasite tabakasının üzerinde kalan alanı, tarama hızını ve yüklemeyi göz önüne alarak platin başına düşen aktif yüzey alanı (m^2/g_{Pt}) elde edilir (Şekil 2.20) [40], [48].

$$\text{Aktif Yüzey Alanı} = \frac{\text{Ortalama Alan}}{0.21 \cdot \text{Yükleme} \cdot \text{Tarama Hızı}} \quad (2.21)$$



Şekil 2.20: Döngüsel voltametri eğrisi.



Şekil 2.21: Döngüsel voltametri deneyi sırasında oluşan reaksiyonlar.

- $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+$
- Çifte Katman Bölgesi (Yüzeyde Bir Şey Olmaz)
- $\text{M} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MO}_x$
- $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- $\text{MO}_x \rightarrow \text{M} + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- $2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$

Şekil 2.21’de görülen reaksiyonlardan 1 ve 5 nolu reaksiyonlar yakıt hücresi reaksiyonlarını, 4 nolu reaksiyon ise elektroliz reaksiyonlarını temsil etmektedir. Yaptığımız döngüsel voltametri deneylerinde -400, 500 mV değerleri arasında kalınmıştır. -400 mV Ag/AgCl referans elektrotunun potansiyelidir ve bu sebepten dolayı deneye -400 mV değerinde başlatılır ki bu değer normalde 0 mV değerine

denk gelmektedir. Döngünün 500 mV da yani gerçekte 1000 mV değerlerinde bitirilmesinin nedeni ise bu potansiyel değerinden yukarıda oksitlenme reaksiyonları olur ve oluşan metal oksidin indirgenme reaksiyonu zor olduğundan bu potansiyel değerinden yukarıya çıkılmaz. Oksitlenme reaksiyonlarını daha detaylı incelemek amacıyla döner disk elektrot deneyleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.8.2. Katalizörün Kinetik Özelliklerinin Belirlenmesi (ORR Performansı)

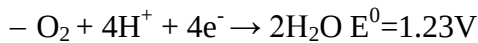
Oksijen elektrotundaki süreç aynı hidrojen elektrotunda olduğu gibi yakıt hücrelerinde, elektrolizörlerde ve aynı zamanda metalin korozyon olmasında büyük teknik öneme sahiptir. Oksijen elektrotun karakteristikleri şu şekilde verilebilir.

- Hem katodik hem anodik reaksiyonlarda çok düşük değişim akım yoğunlukları sonucunda ($< 1 \text{ nAcm}^{-2}$) düşük akım yoğunluklarında (yaklaşık 1 mAcm^{-2}) dahi yüksek aşırı potansiyeller gözlenebilir.
- Katodik reaksiyonlarda platin ve gümüş gibi metallerde iki paralel reaksiyon yolu gözlenmektedir: O_2 'nin doğrudan H_2O 'ya veya OH^- iyonlarına indirgenmesi (asidik çözeltilerde) ve O_2 'nin endirekt olarak H_2O_2 ya da HO_2^- ara ürünler yardımıyla indirgenmesi şeklinde olabilir.

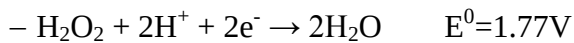
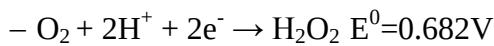
Reaksiyon yolları pH değerine çok yakından bağlılık gösterir ve şu formlara sahip olabilir:

i. Asidik çözeltilerde;

- doğrudan indirgenme

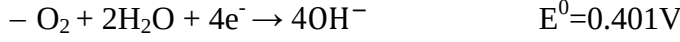


- dolaylı indirgenme



ii. Bazık çözeltilerde;

- doğrudan indirgenme



- dolaylı indirgenme



Oksijen indirgeme reaksiyonu gerçekleşmesi için oksijen bağının zayıflatılması bir diğer deyişle katalizör yüzeyi ile kuvvetli bir etkileşim gerçekleşmesi gerekmektedir. Eğer yüzeye O_2 molekülü adsorblanırsa bu O-O bağını zayıflatmaz. Bu durumda dolaylı mekanizma tercih edilir. Ama O_2 yüzeydeki metal atomu ile ikili bağ yaparsa ya da yüzeydeki iki metal atomu arasında köprü bağı (bridge bonding) gerçekleştirirse doğrudan proses tercih edilir. Çünkü bu durumda O-O bağı büyük oranda zayıflamış olur. Deneysel olarak genellikle indirgenme yolunun zehirlenmeye karşı daha hassas olduğu ve köprü bağlanması için gereksinim olduğu gözlenmiştir.

Döner disk elektrot sisteminin özellikle H_2O_2 gibi ara ürünlerin kendinden elektroaktif olmasından dolayı oksijen indirgenme reaksiyonları için ideal olduğu kanıtlamıştır. Bu ürünler Pt yardımıyla O_2 olarak tekrardan oksitlenebilir. Bu çalışmada da katalizörlerin kinetik özelliklerinin tespiti için döner disk elektrot yöntemi kullanılmıştır.

Bu yöntemde çalışma elektrotu döndürülerek kütle transferi gibi akım ve potansiyeli etkileyen etmenler ortadan kaldırılmıştır. Bu deneyde bir sınırlayıcı akım değeri elde edilir. Bu sınırlayıcı akım değerini negatif yönde yükseltmek için elektrot daha hızlı çevrilir. Döndürme hızıyla sınırlayıcı akımın değişimi incelenir. Bu değişimden yola çıkarak indirgenme stokiyometrisini belirten Levich katsayısı tespit edilir. Bu değer elektrolite bağlı olarak hesaplanan teorik Levich katsayısıyla karşılaştırılır. İki katsayı arasındaki orandan katalizör yüzeyinde iki elektron transferi mi, dört elektron transferi mi veya her ikisinin de beraber mi gerçekleştiği anlaşılabilir. Dolayısıyla H_2O_2 oluşumu hakkında fikir sahibi olunabilir. Elde edilen sonuç, bir sonraki yöntemle (H_2O_2 oluşumunun incelenmesi) H_2O_2 miktarını kesin olarak tayin edildiğinde sonuçların doğruluğu konusunda yardımcı olacaktır. Levich

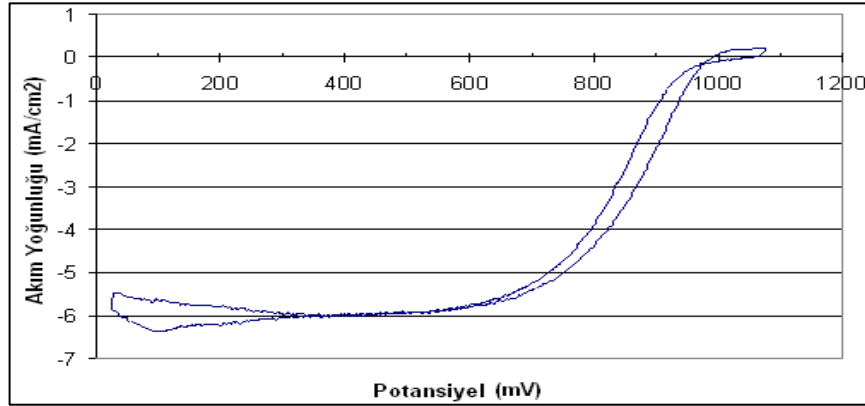
katsayısı ve döndürme hızının etkisini göz önüne alarak kinetik akım tayin edilir. Kinetik akım ölçülen disk akımı ile Eşitlik 2.22 yardımıyla hesaplanabilir [48].

$$\frac{1}{i_k} = \frac{1}{i} - \left(\frac{1}{i_f} + \frac{1}{i_d} \right) = \frac{1}{i} - \left(\frac{L}{n_e F C_f D_f} + \frac{1}{B_L w^{1/2}} \right) \quad (2.22)$$

Burada i_f O_2 gazının difüzyonu sebebiyle gerçekleşen sınırlayıcı akım, i_d ise elektrotun yüzeyinde dönmeden bağımsız olarak sabit kalan elektrolit sebebiyle gerçekleşen sınırlayıcı akımdır. n_e ; transfer olan elektron sayısı, F ; Faraday sayısı, C_f ; filmdeki O_2 konsantrasyonu, D_f ; O_2 gazının filmde yayılma katsayısı $1,9 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, B_L ; Levich katsayısı, L ; filmin kalınlığı $0.1 \mu\text{m}$ ve w elektrodun dönme hızıdır. Teorik Levich katsayısı Eşitlik 2.23 ile hesaplanabilir [48], [49].

$$B_L = 0.62 n_e F D^{2/3} \nu^{-1/6} C_0 \quad (2.23)$$

Burada n_e transfer olan elektron sayısı, D elektrolitin difüzyon katsayısı, ν elektrolitin viskozitesi ve C_0 elektrolitin O_2 konsantrasyonudur.



Şekil 2.22: Döner disk elektrot polarizasyon eğrisi.

2.3. Yakıt Hücreleri

Yakıt hücreleri dışarıdan sağlanan yakıt ve oksidanın kimyasal enerjisini sürekli ve doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal bir cihazdır. Yakıt

hücreleri genelde elektrolit tiplerine göre sınıflandırılır. En çok karşılaşılan teknolojiler polimer elektrolit membran (PEM yakıt hücreleri veya PEMFC), alkaline yakıt hücreleri (AFC), fosforik asit yakıt hücreleri (PAFC), eriyik karbon yakıt hücreleri (MCFC) ve katı oksit yakıt hücreleridir (SOFC). Fakat görece yeni olan PEMFC'lerinin popülerliği gün geçtikçe artmaktadır.

Özellikle kimyasal enerjiden elektrik enerjisi elde edilirken klasik enerji dönüştürücülerde ciddi kayıplar ortaya çıkmaktadır [50]. Bunun nedeni bu sistemlerde kimyasal enerji sırasıyla ısı, mekanik ve elektrik enerjisine çevrilmesidir. Fakat teorik olarak verimi ısıyla elektrik üreten içten yanmalı motorlar ve buharlı elektrik santralleri gibi sistemlere kıyasla yaklaşık iki kat fazla olan yakıt hücrelerinde kimyasal enerji doğrudan, tek bir adımda elektrik enerjisine çevrilir [51]-[53].

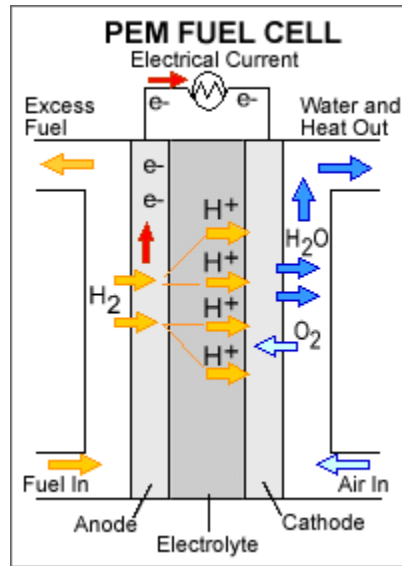
Bir diğer güncel konu da yakıt hücrelerinin kullandığı yakıtı bağlı olarak oldukça çevreci olmalarıdır. H₂ yakıt hücreleri ele alındığında atık olarak CO₂ gibi bir sera gazı veya diğer hava kirleten NO_x, CO ve SO_x gibi doğaya ve insan sağlığına zararlı gazlar üretmemesidir [54]-[56]. Buna ek olarak çalışan herhangi bir mekanik parça olmadığından sessiz ve titreşimsizdirler.

Yukarıda bahsedildiği gibi avantajları olan yakıt hücreleri fikir olarak 1800'l  yıllarda aynı zamanda bir yargıç, mucit ve fizikçi olan Sir William Grove tarafından ortaya konmuştur. Yakıt hücresinin babası olarak bilinen Grove 1839 yılında elektroliz ile suyun hidrojen ve oksijene ayrıştırılması gibi tam tersi yönde bir işleyişle doğru katalizör kullanılarak elektrik elde edilebileceğini bulmuştur. Fakat sonraki yıllarda herhangi bir pratik uygulamada kullanılamamış ve sadece bilimsel bir merak olarak kalmıştır. 1950'lerde yılına gelindiğinde Francis T. Bacon 40 hücreli bir yapı ile 5 kW güç üretebilmiştir. 1960'ların başlarında ise General Electric (GE) Thomas Grubb ve Leonard Niedrach'ın çalışmaları sayesinde ilk olarak katı elektrot yakıt hücresini geliştirmiş ve 1966'da Nafion membran kullanarak PEM tipi yakıt hücresini ortaya koymuştur. PEM yakıt hücresi teknolojisi 1950-1970 yılları arasında NASA'nın Gemini programında kullanılmıştır. Burada Apollo için geliştirilen cihazlar ve ekipmanlar test edilmiştir. Aynı zamanda GE tarafından geliştirilen yakıt hücrelerinin performansları incelenmiş ve yeni tip hücreler geliştirilmek zorunda kalınmışsa da istenen başarı ortaya konamamıştır. Yüksek maliyetlerinden dolayı kullanımları sadece uzay görevleriyle sınırlı kalan PEM yakıt hücreleri 1990-2000 yılları arasında Ballard Power System (kuruluş

1979) iyileştirmeler sonucunda 80 kW güce kadar ulaşılmıştır. Günümüzde ise dünyada pek çok üniversite ve araştırma kurumunda yakıt hücreleri ile ilgili araştırmalar devam etmektedir [50], [57].

2.3.1. PEM Yakıt Hücreleri

PEM yakıt hücreleri doğrudan elektrokimyasal reaksiyon ile kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren sistemlerdir. PEM yakıt hücresinin kilit parçası olan membran elektrot düzeneği (MEA) anot ve katot ile iki taraftan kontak halinde olan polimer elektrolitten oluşmaktadır. Çalışma esnasında membran hidrojen iyonlarını (proton) geçirir ve gazların karışmasını engeller. Şematik gösterimi Şekil 2.23'deki gibidir [58].



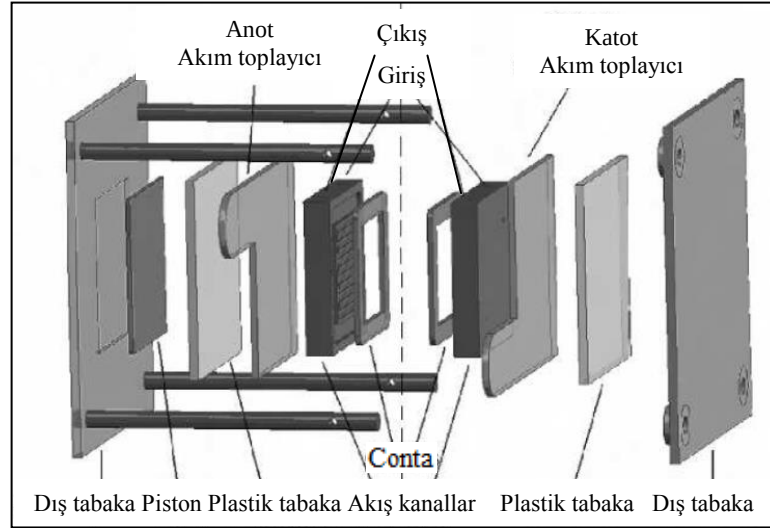
Şekil 2.23: Yakıt hücresi yapısı.

Ticari pillerden farklı olarak yakıt ve oksidan cihaza harici bir kaynaktan verilir. Dolayısıyla yakıt veya oksidan tükenene kadar cihaz çalışmaya devam eder. Şekilde 2.23'te görüldüğü gibi yakıt hücresi bir taraftan yakıt olarak H_2 ile beslenirken diğer yandan O_2 verilir. Anot kısmında H_2 artı yüklü protonlar ve elektronlar olarak ayrılır ve protonlar PEM aracılığı ile katot tarafına transfer edilir. Elektronlar ise dış bir devre yardımı ile katot tarafına transfer edilir ve bir elektrik akımı oluşturur. Katot tarafında elektronlar protonlarla ve oksijenle birleşerek su oluşturur ki bu da oluşan tek atık üründür.

Hidrojen molekülünün platin katalizör yardımıyla parçalanması görece kolay olmakla beraber oksijen molekülünün parçalanması daha zordur. Bu da ciddi aktivasyon kaybına neden olur. Şu ana kadar oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) için bilinen en iyi katalizör olarak yine platin karşımıza çıkmaktadır. Performans kaybına neden olan bir diğer önemli faktör ise membranın proton transferi sırasında gösterdiği dirençtir. Bu sorun membranın mümkün olduğunca ince yapılması (yaklaşık 50 μm) ile en aza indirilmeye çalışılmıştır. Fakat PEM sisteminin yüksek güç üretiminin başarıyla gerçekleştirmesi tüm bu alt bileşenlerin performansına bağlıdır ve hatta sıcaklık, nem, gaz akışı gibi parametrelere doğrudan bağlıdır. Bunlar hakkında araştırmalar halen devam etmektedir.

2.3.2. PEM Yakıt Hücresi Bileşenleri

Tek hücreli PEM yakıt hücresinin yapısı incelendiğinde bir anot ve bir katot tarafından oluştuğu görülür. Dolayısıyla çalışma gerilimi 1 V'tan azdır. Eğer belirli bir akım değerinde çalışıyorsa gerilim daha da az olabilir. Gelişmiş bir yakıt hücresi için kabul edilebilir performans değeri 0.6V'ta 1 A/cm²'dir. Şekil 2.24'te tek hücreli yakıt hücresinin yapısı gözükmemektedir [57]. En dışta bulunan metal tabakayı içe doğru piston ve plastik tabaka ve daha sonrasında anot ve katot için akım toplayıcı plakalar takip eder. Anot ve katot plakaların her ikisi arasında da conta bulunmaktadır. Grafitten üretilen akım toplayıcı tabakalar dış metal tabakadan plastik ile ayrılmıştır. Aynı zamanda akım toplayıcılar üzerine yerleştirilen ısıtıcılarla da hücre sıcaklığı ayarlanabilir. Yukarıda sayılan yapıların her biri ile ilgili pek çok araştırma halen devam etmekle beraber bu çalışma, elektrotların yüzeyi için geliştirilmiş katalizörlerle ilgilidir. Diğer yapılar ile ilgili detaylı bilgi pek çok kaynakta bulunabilir ve sürekli güncellenmektedir [57], [59]-[61].



Şekil 2.24: PEM yakıt hücresinin iç yapısı.

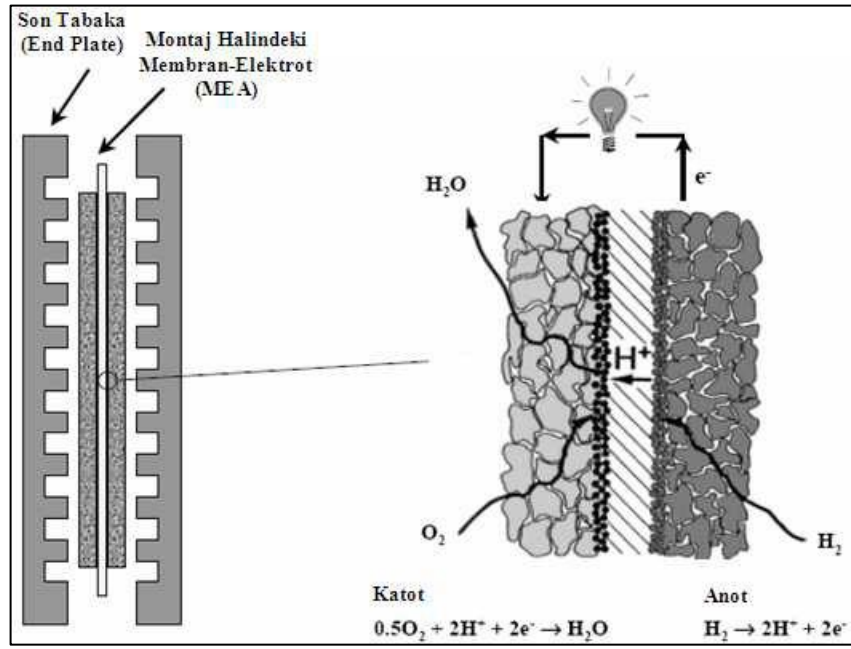
Bu çalışma sırasında geliştirilen ultra ince katalitik filmler aynı zamanda yakıt hücrelerinde kullanılan elektrot yüzeylerinde de denenmiştir. Bu sebepten yakıt hücrelerindeki elektrot yapısı bu çalışma kapsamında önem kazanmaktadır.

Yakıt hücresinde kullanılan seçici geçirgen polimer elektrolit membran serbest protonların anottan katoda doğru geçmesini sağlar. Ama elektronların geçmesini engeller ve anot ile katotta oluşan reaksiyonları birbirinden ayırır. Elektrotlar ise membranın her iki yüzüne bağlı, elektrokatalizör yüzeye sahip katalitik tabaka ile gaz difüzyon tabakasından oluşan yapılardır. PEM tipi yakıt hücrelerinde elektrokatalizör olarak platin gibi soy metal veya soy metal alaşımları kullanılmaktadır [59], [60], [62]. Pt, şuna kadar bilinen katalizörler içinde en iyi verimi gösteren katalizör olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle oksijen indirgenme reaksiyonunda (ORR) iyi bir katalitik etki gösterdiğinden PEM yakıt hücrelerinin katot bölgesinde kullanılmaktadır. Bilindiği gibi oksijenin indirgenme reaksiyonu hidrojenin yükseltgenme reaksiyonuna kıyasla yüksek gerilimlere ihtiyaç duymaktadır ve bu da reaksiyonun daha yavaş gerçekleşmesine sebep olmaktadır [63]. Yavaş gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu yakıt hücresinin kinetiğini belirlemektedir. Aynı zamanda Pt yine anot bölgesinde hidrojen yükseltgenme reaksiyonunda (HOR) kullanım için de uygundur [64]. Yapılan pek çok çalışmanın amacı Pt yerine yine yüksek verime sahip fakat daha az maliyetli uygun bir katalizör geliştirmektir ve halen devam etmektedir.

Genelde Pt katalizörü küçük parçacıklar (parçacık çapı yaklaşık 4 nm) halinde destek olarak kullanılan daha büyük parçacıklı karbon tozunun (parçacık çapı

yaklaşık 50 nm) yüzeyinde oluşturulur. Burada amaç en yüksek dağılımı ve olabilecek en yüksek elektroaktif katalizör yüzey alanı elde etmektir. Çoğunlukla karbon temelli bir toz olan Vulcan XC72® kullanılır. Bu sayede Pt mümkün olduğunca küçük parçalar şeklinde dağıtılmış olur, yüzey mümkün olduğunca reaktan ile temas etmiş olur ve katalizör yükleme miktarı büyük oranda azaltılmasına karşın güçte artış elde edilmeye çalışılır. PEM yakıt hücrelerinin geliştirilmeye başlandığı ilk zamanlarda kullanılan Pt miktarı 28 mg/cm²'den günümüzde 0.2 mg/cm²'ye kadar düşürülmüş, bunun yanında güç artışı da sağlamıştır. 1 kW'lık bir PEM hücresinde bu miktardaki bir platin yüklemesinin maliyeti 10\$ civarında olacak ve toplam maliyetin küçük bir kısmını oluşturacaktır [7].

PEM yakıt hücrelerindeki MEA yapısını oluşturmak için temelde iki farklı metot kullanılır. Bunlardan biri karbon destekli katalizör tabakanın poröz ve iletken bir malzeme olan karbon kâğıt veya karbon kumaş gibi bir gaz geçirgen tabaka (GDL) üstüne uygun bir teknikle eklemektir. Bu tabakanın görevi katalizör ile çift kutuplu plaka arasındaki elektronik iletkenliği sağlamaktır. Ayrıca gaz dağılımını sağlamak, gazların katalizörlere girişini kolaylaştırmak ve oluşan ürünlerin (gaz ve sıvı) ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamakla görevlidir. Ardından elektrotun suyla dolup taşmasını engellemek için karbon destek kısmına polytetrafluorethylene (PTFE) ve Nafion çözeltisi yüzeye uygulanır ve katalizör yüzeyine sahip GDL ile membran birbirine sıcak pres ile basılır. PTFE yüzeyin hidrofobik özellik kazanmasını sağlar. Böylece membranın her iki yüzü katalizör yüzey ile kaplanmış olur. Bir diğer metot ise farklı teknikler kullanarak katalizörün doğrudan membran yüzeyine uygulanmasıdır [57]. Hangi metotla hazırlanırsa hazırlansın MEA'nın sandviç yapısı Şekil 2.25'te gösterildiği gibidir [50]. Sandviçin dış katmalarını GDL ve orta kısmını da membran oluşturur. Membran ile GDL arasında ise katalizör bulunur. Yakıt hücresinin negatif tarafı olan anot hidrojen oksidasyonu sırasında serbest kalan elektronları toplayarak dış bir devreye iletir. Katot tarafı ise devreden gelen elektronları geri toplayarak hidrojen iyonları ile oksijenin birleşip su oluşturduğu katalizör katmanına iletir.

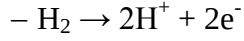


Şekil 2.25: Gaz difüzyon tabakası ile membran arasındaki reaktif bölge.

Katalitik reaksiyonun gerçekleştiği üç faz sınırının (elektrolit-katalizör-yakıt) karakteristik özelliği katalizör, elektrolit ve reaksiyon gazının bir arada bulunuyor olmasıdır. Burada hem iyonik hem de elektronik yolun redoks reaksiyon sırasında sağlanması gerekmektedir. Üç faz sınırının elde edilmesi ve yüksek dağılımlı katalizörden maksimum faydanın sağlanması için genellikle ek iyonomer (Nafion çözeltisi) aktif tabaka içerisine eklenir. Böylece H^+ iyonlarının katalizör tabakası üzerinden elektrolite iletilmesi sağlanır. Bundan dolayı son yıllardaki çalışmaların büyük bir bölümünde katalizör olan Pt ile destek olan karbon arasındaki etkileşim ve onların elektrolit ile olan etkileşimleri üzerinde durulmaktadır. Bu etkileşim, karbon üzerine platinin büyümesi, yapısı ve dağılımı olarak ele alınmaktadır. Karbon destek tüm elektroaktif tabaka boyunca elektron iletkenliğinin olmasını sağlar. Ayrıca gözenekli yapıya sahip olması gazların elektrokatalizöre girişini kolaylaştırır ve oluşan suyun ortamdaki uzaklaşmasını sağlar.

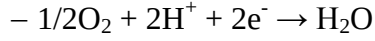
Katalizörleri karakterize etmek için kullanılan elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında gerçekleşen hidrojen yükseltgenme (HOR) ve oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) PEM yakıt hücresinin anot ve katot taraflarında da kaşıma çıkmaktadır. Polimer membran ile ayrılan iki elektrottan anot bölgesinde yakıt olarak kullanılan hidrojen gazının yükseltgenme reaksiyonu (HOR), katot kısmında ise oksijenin veya kuru havanın indirgenme reaksiyonu (ORR) gerçekleşir.

- Anot reaksiyonu:



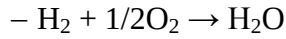
Platin katalizör üzerinde hidrojenin oksitlenme standart potansiyeli $E_a^0 = 0.00V$ (kararlı Hidrojen referans elektrotuna karşılık, SHE)

- Katot reaksiyonu:



Standart katot potansiyeli ise $E_c^0 = 1.299 V$ (kararlı Hidrojen referans elektrotuna karşılık, SHE). PEM tipi yakıt hücresinin genel reaksiyonu anot ve katot reaksiyonlarının toplamından oluşmaktadır;

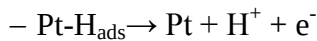
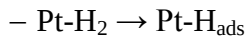
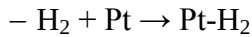
- Net reaksiyon:



Dengede standart elektromotiv kuvveti 1.229V olarak bulunmaktadır.

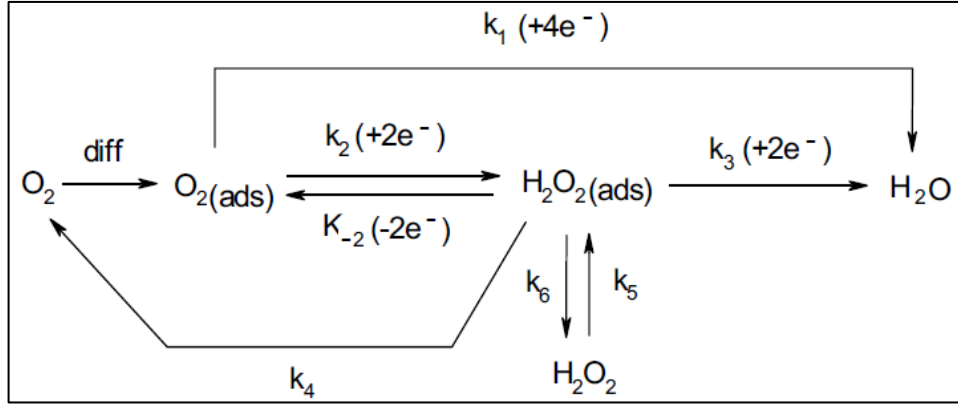
Yukarıdaki reaksiyonlardan oksijen indirgenme reaksiyonu yavaş gerçekleşen bir reaksiyondur ve PEM yakıt hücresinin performansını belirlemektedir. Ayrıca enerji dönüşüm etkinliğini de sınırlamaktadır [50], [65]. Bundan dolayı PEM yakıt hücresi ile ilgili yapılan çalışmaların çoğu oksijen indirgenme reaksiyonunu kapsamaktadır [50], [53], [66]-[68]. Bu çalışmalarda genellikle kullanılan Pt temelli katalizörün hem anot hem de katot tarafındaki reaksiyona olan etkileri araştırılmaktadır.

Anot tarafında H_2 oksitlenme reaksiyonu için genelde Pt temelli katalizörler kullanılır. Pt katalizör üzerinde H_2 oksidasyonu aşağıda belirtilen basamakları içerir.



Diğer yandan katot tarafında oksijen indirgenme reaksiyonu birkaç alt reaksiyondan oluşmaktadır ve Şekil 2.26'da gösterilmiştir [50]. Burada önemli olan

nokta Pt yüzeyinde $4 e^-$ geçişi ile reaksiyon sonucu ürün olarak suyun oluşmasıdır. Fakat $2 e^-$ geçişi ile reaksiyon sonucunda ürün olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşur. $2 e^-$ geçişi ile oluşan H_2O_2 tamamlanmamış bir reaksiyondur ve oluşan hidrojen peroksit Pt katalizörün yüzeyini kaplar, tersinir reaksiyonların gerçekleşmesini engeller.



Şekil 2.26: O_2 indirgenme reaksiyonunu oluşturan alt reaksiyonlar.

PEM tipi yakıt hücrelerinde performansı belirleyen sadece katalizörün verimi değil bunun yanında hücre ısısı, hücre nemliliği, gaz basıncı gibi pek çok başka parametre de bulunmaktadır. Bu çalışma ise katalizörün özellikle elektronik ve yüzey yapısına bağlı olarak PEM yakıt hücresinin performansına olan etkisi ile ilgili olduğundan tüm diğer parametreler sabit tutulmaya çalışılmıştır.

3. İNCE FİLM PLATİN KATALİZÖRLER

Soy metal olarak Pt, katalizör uygulamalarında oldukça standart ve etkin bir malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır. Fakat aynı zamanda yeryüzünde az miktarda bulunduğundan altın metalinden bile daha değerli bir metaldir. Genel anlamda katalizörler; ilaç üretimi, çevreye zararlı emisyon gazların parçalanması, hidrojen yakıt hücreleri ve askeri gaz maskeleri gibi geniş uygulama alanlarına sahiptir. Bu alanlar içerisinde son zamanlarda özellikle yakıt hücreleri gibi kimyasal enerji çevrimcilerinin araştırmalarında ve teknolojik uygulamalarında elektrokatalizör tabakalarda Pt metali ve/veya Pt ile alaşımlandırılmış malzemeler kullanılmaktadır.

3.1. Bimetalik İnce Film Platin Katalizörler

Birden fazla metal kullanımı ile oluşturulan heterokatalizörler farklı bir yüzey elektronik yapısı elde etmeye imkân vermektedir. Böylece istenen katalitik reaksiyon için en yüksek verim yakalanmaya çalışılmaktadır [69], [70]. Nano metal temelli heterojen katalizörler diğer katalizörlere göre bir kaç özel avantaja sahiptir [16]. Sentezlenmeleri oldukça görece olarak basit olmasından dolayı endüstride büyük miktarlarda ve düşük maliyetlerde üretim yapılmasına imkân verebilmektedir. Tek metalli homojen katalizör parçacıklarına kıyasla heterojen nano parçacıklardan oluşan katalizör yüzeyler metal-metal bağlanmaları sayesinde çok özel yüzey aktivitelerine ve seçici reaksiyonlara yola açabilmektedir [9], [10]. Ancak heterojen katalizörlerin istenen aktivasyon ve seçici reaksiyon için aktif olan bileşenlerinin konsantrasyonunu ve formasyonunu sentezleme sırasında nano boyutlara karşılık gelecek şekilde kontrol altında tutabilmek oldukça zordur. Aynı zamanda metal parçacıklar içindeki metal atomları çoğunlukla altlık malzeme ile bağ yapmadıklarından özellikle sıvı faz reaksiyonlarında kütsel kayıplara neden olmaktadır [2], [4], [5], [9], [10], [16], [71].

Bununla beraber katalitik yüzeyin elektronik yapısını kontrollü olarak değiştirerek verimi arttırmak amacıyla Pt veya Au gibi elementlerin bir başka geçiş metali ile alaşımlandırılarak yeni tip heterojen katalizör yapıları ortaya konmaya çalışılmıştır [13], [72]-[75]. Yapılan çalışmalarda özellikle Pt'in diğer, daha ucuz olan metallerle alaşımları üstüne çalışılmıştır. Pt gibi bir metalin diğer metallerle

alaşımı sonucunda metal atomları arası mesafenin değişiminin yanında diğer metal ile arasındaki bağ sonucu hidrojen, oksijen veya metanol reaksiyonlarındaki verim değişimi gözlenmiştir. Burada farklı metal atomları arasındaki yük transferinin adsorblanan gazın bağlanma enerjisini değiştirebileceği, yüzeyin zehirlenmesi gibi istenmeyen etkileri azaltılabileceği zannedilmektedir. Benzer şekilde Pt ile bir diğer metalin katmanlı olarak yüzeye uygulanması da çalışma konularındandır [76], [77]. Alaşımlandırma ve katmanlı yapıların yüzey elektron yoğunluğunu ne şekilde değiştirdiği ve bunun reaksiyon mekaniğine nasıl yansıdığı hâlâ araştırılmaktadır [13], [15].

Alaşım yüzeyin kompozisyonu ve yapısı o yüzeyin göstereceği katalitik performans için en önemli unsurlardandır. İkili metal alaşımdan oluşan heterojen katalizörler genelde Pt ile bir diğer geçiş metalinin alaşımlandırılmasıyla elde edilmektedir. Literatürde karşımıza sıklıkla Pt-Co alaşımları çıkmaktadır. Bu sebepten ilk olarak Pt'in ve Co'nun elementel özelliklerinin yanında Pt-Co bimetalik yapıların önceden bilinen yapısal özellikleri de önem kazanmaktadır.

3.2. Yapısal Bilgiler

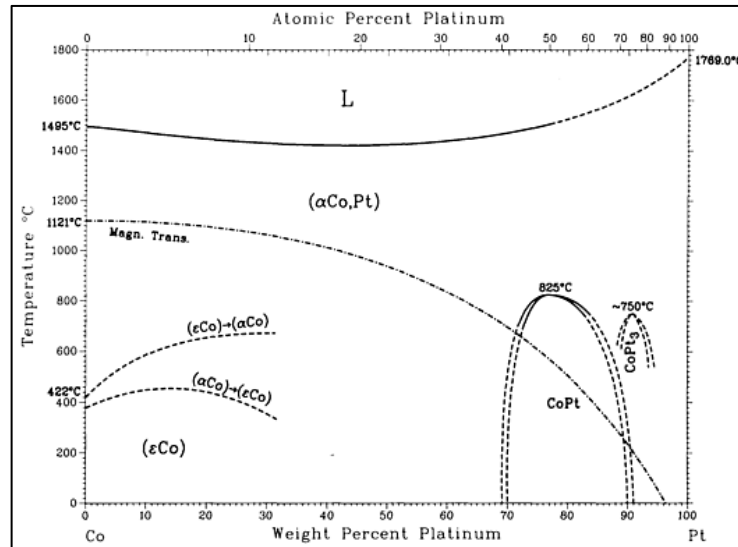
Bilindiği gibi platin periyodik cetvelin sekizinci grubunda yer alan, oldukça yüksek erime noktasına, yüksek sertliğe ve yüksek ısısal iletkenliği sahip bir elementtir. Çoğunlukla diğer elementlerle ve iyonlarla reaksiyona girmeyen ayrıca yüksek kimyasal kararlılığa sahip bir elementtir ve yüzey merkezli kübik (fcc) kristal yapıdadır [78].

27 atom numarası ile bir geçiş metali olan kobalt'ın doğada nikel gibi bileşik halinde bulunmaktadır. Ferromanyetik bir metal olan kobaltın iki farklı kristal yapıda olabilir. Sıcaklığa bağlı olarak 425°C altında altıgen sıkı paket yapı (hcp), daha yüksek sıcaklıklarda ise yüzey merkezli yapı (fcc) gözlenmektedir [79]. Kobalt için üçüncü bir yarı kararlı fazda ϵ -Co olarak literatüre Sun ve Marray tarafından geçmiştir [80].

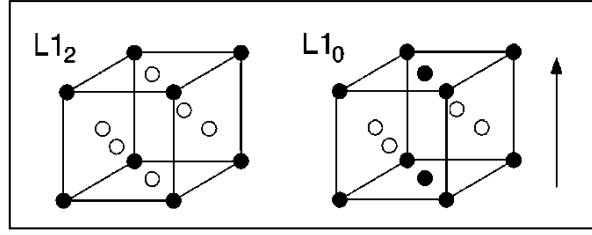
3.2.1. Platinin $L1_0$ ve $L1_2$ Fazlarının Yapısı

Platin ve kobaltın farklı oranlarda karıştırılması ve sıcaklık etkisi ile homojen olarak bileşikler oluşturulabilmektedir. Bu oranlara bağlı olarak gerçekleşecek fazlar Şekil 3.1’de gösterilmiştir [81]. Pt_xCo_{1-x} ikili alaşımlarında kobalt zengin durum ile ilgili çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda, $x < 0.25$ ’den küçük olduğu tüm durumlarda bozulmuş fcc fazının kararlı duruma geçtiği bilinmektedir. Yine aynı karışım oranlarında oda sıcaklığında ise faz değiştirerek bozulmuş hcp fazına geçmektedir. Alaşımda $x > 0.25$ olması durumunda oda sıcaklığında bozulmuş fcc fazı gözlenmektedir [82].

Diğer yandan eşit oranda Pt ve Co karıştırıldığında yüksek sıcaklıklardan 835°C altına kadar soğutulduğunda faz değişimi gerçekleşmektedir ve yapı bozulmuş fcc yapıdan düzenli yüzey merkezli tetragonal yapıya (fct), $L1_0$ fazına (PtCo) geçmektedir. Platin zengin olduğu durumda ise yapı kübik yapıya dönüşür ve de $L1_2$ fazı (Pt_3Co) oluşur (Şekil 3.2) [82]-[84]. Yapılan literatür taramaları ışığında Pt-Co metallerinin oluşturabileceği fazlar ve onların yapısal özellikleri belirlendikten sonra hazırlanan numunelerde özellikle Pt_3Co , PtCo ve $PtCo_3$ oranları üstüne yoğunlaşmıştır.



Şekil 3.1: Pt-Co faz diyagramı.



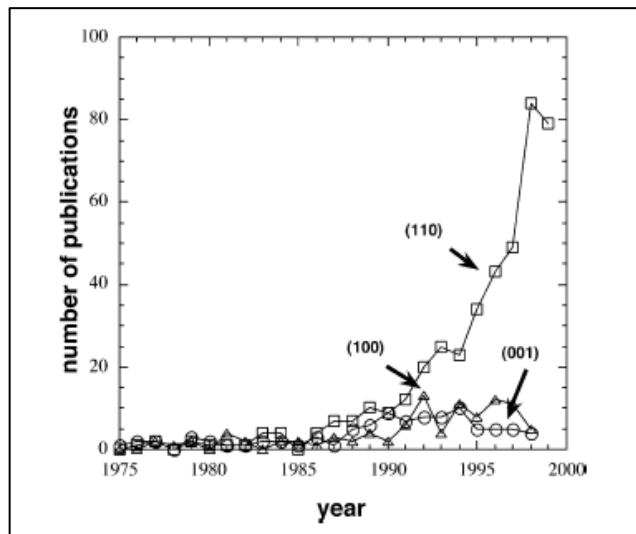
Şekil 3.2: $L1_2$ ve $L1_0$ yapılarının şematik gösterimi. Siyah noktalar Pt beyaz noktalar Co atomunu temsil eder.

4. TiO₂ (110) ALTLIK ÜSTÜNE Pt-Co ÇALIŞMASI

4.1. TiO₂ (110) Altlık

4.1.1. Genel Bilgi

Metal oksit yüzeyler ve onların özellikleri son yıllarda artan bir hızla ilgi alanı olmaya başlamışlardır. Oksit yüzeylerin birçok uygulama alanında kullanılması ve de birçok metalin hava ile temasından kısa bir süre sonra oksitlenmesi de bu motivasyonu arttırmıştır [85]. *Single-crystal* metal oksit yüzeyler hakkındaki o zamana kadar yapılan çalışmalar ilk kez kapsamlı olarak 1993 yılında Henrich ve Cox tarafından ele alınmıştır [86]. O yıllardan günümüze gelindiğinde ise sadece 2000 yılında TiO₂ hakkında 70’den fazla deneysel çalışma yapılmış olması artan ilgiyi göstermek için yeterlidir (Şekil 4.1). TiO₂ yüzeyin hızla artan bu popülerliğinin altında bazı sebepler yatmaktadır. Pek çok uygulama alanında kullanılması ve pek çok deney sistemi için uygun altlık olarak seçilmesi bunların başında gelmektedir. Özellikle iyi karakterize edilmiş ve kararlı bir yüzey olan rutile (110) yüzeyi bu durumu desteklemektedir. Fakat bu kadar çok tercih edilmesine karşın yüzey özellikleri incelenmeye halen devam edilmektedir.



Şekil 4.1: Tek kristal TiO₂ yüzeyler hakkında yıl başına düşen makale sayısı.

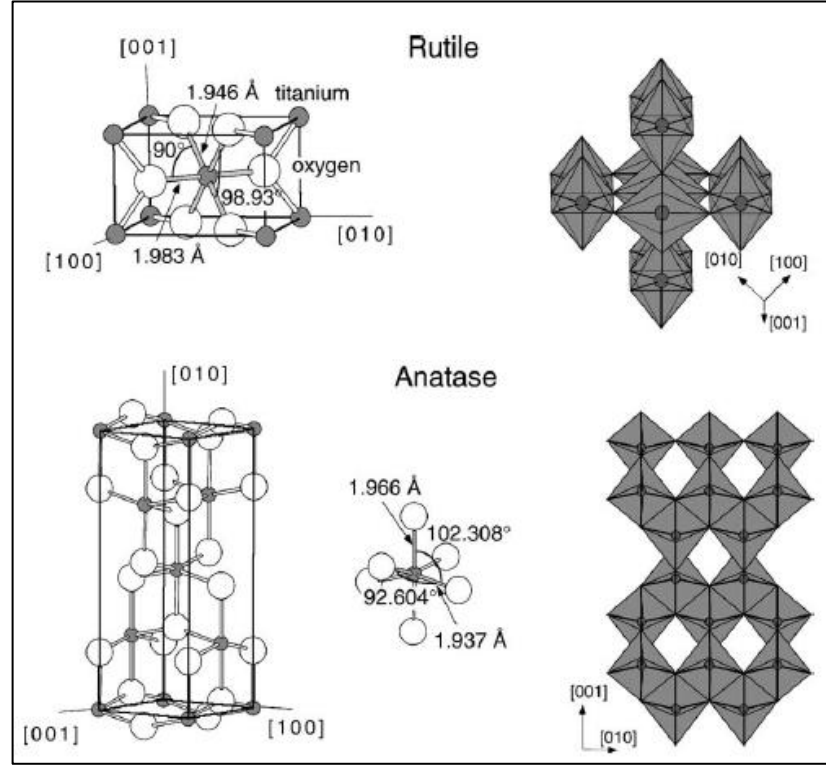
Diğer yandan TiO_2 'i bu derece öne çıkaran uygulama alanlarına bakıldığında heterojen katalizörler, fotokatalizörler, güneş hücrelerinde hidrojen ve elektrik üretimi, gaz sensörler, beyaz pigment (kozmetik ve boyalar), korozyon önleyici kaplamalar, optik kaplama, seramikler ve elektrik devrelerindeki varistörler gibi alanlar karşımıza çıkmaktadır. Bununla beraber katalitik reaksiyonların daha iyi anlaşılması ve iyileştirilmesi için TiO_2 üstüne olan çalışmalar büyük önem taşımaktadır. Tek kristalli oksit altlıkların üzerlerine geliştirilen metal epitaksial filmler, altlık yüzey ve kaplama filmin oluşturulduğu yüzey enerjilerinin farkından dolayı nano boyutlu kümeleşmeler şeklinde gelişmektedir. Metal/ TiO_2 sistemleri diğer altlık çalışmaları için de örnek teşkil etmektedir, zira tek kristal TiO_2 yüzeyinin oksijen stokiyometrisi kontrol edilerek alt taş yüzey enerjisi kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Kusursuz oksijen stokiyometrisini sahip TiO_2 yüzeyinin yüzey enerjisi rölatif olarak oldukça düşük olması nedeniyle mükemmel bir reaktif olmayan altık oluşturabilmesinin yanı sıra aynı zamanda rölatif elektriksel iletkenlik gösterebilmektedir. Bunun yanında yüzey oksijen stokiyometrisini kontrolü kristal yüzeyinde az miktarda bulunan serbest Ti metali bağları katalizörlerdeki metal/altlık etkileşimini (Strong Metal Support Interaction) modifiye edilebilmesini sağlamaktadır [87]-[90]. Bundan dolayı bu tip altlık ile yapılan çalışmalarda kaplanan ince filmin etkisinin izole edilebilmesi için ilk olarak tek kristal TiO_2 alt taş yüzeyinin elektronik yapısı yüzey yapısına bağlı olarak tanımlanması gerekmektedir.

Deforme yüzey yapısının tam olarak ortaya konmadan önce, TiO_2 kristalinin karşımıza çıkan üç farklı yapısı çalışılmalıdır. Bu yapılar sırasıyla rutile, anatase ve brookite'dir. Tabloda 4.1'de her üç yapının da latis parametreleri ve uzay grupları verilmiştir [85].

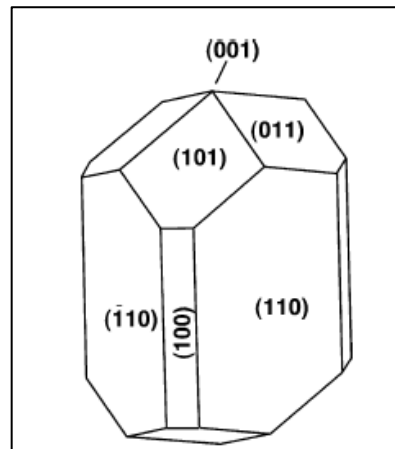
Tablo 4.1: TiO_2 yapının kristal özellikleri.

Kristal yapısı	Sistem	Uzay Grubu	Örgü sabitleri (nm)			
			a	b	c	c/a
Rutile	Tetragonal	D_{4h}^{14} - $P4_2/mnm$	0.4584	—	0.2953	0.644
Anatase	Tetragonal	D_{4h}^{19} - $I4_1/amd$	0.3733	—	0.937	2.51
Brookite	Rhombohedral	D_{2h}^{15} - $Pbca$	0.5436	0.9166	0.5135	0.944

Bu yapılardan özellikle rutile ve anatase yapılar uygulamalarda önemli rol oynamakta ve sıklıkla kullanılmaktadır. Şekil 4.2’de birim hücreleri gösterilmiştir [85].



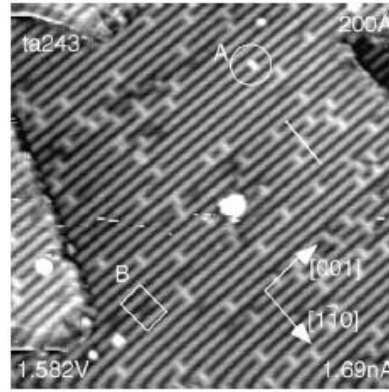
Şekil 4.2: Rutile ve anatase formların bulk yapısı. Rutile yapının tetragonal birim hücresinin boyutları $a=b=4.587 \text{ Å}$, $c=2.953 \text{ Å}$ ve anatase yapının $a=b=3.872 \text{ Å}$, $c=9.502 \text{ Å}$. Oktahedral düzendeki Ti atomların bağ uzunlukları ve açıları gösterilmiştir. Sağ şekilde her bir oktahedranın birbiri ile bağlanması gösterilmiştir.



Şekil 4.3: TiO₂ kristalinin Wulff çizimi kullanılarak elde edilen makroskopik boyutlardaki kararlı yüzeyleri.

Daha önceden de belirtildiği gibi TiO_2 (110) yüzeyi en düşük yüzey enerjisine ve (001) yüzeyi ise en yüksek yüzey enerjisine sahiptir. TiO_2 (110) yüzeyi aynı zamanda katalizör çalışmaları için kullanılmak üzere seçilmiş olan yüzeydir.

Diğer yandan elimizdeki TiO_2 rutile (110) kristal yüzeyi üzerinde çalışmaya başlamadan önce vakum sistemi içinde bu yüzeyin nasıl tekrar tekrar ve mümkün olduğunca kusursuz bir şekilde elde edilebileceğinin de çalışılması gerekmektedir. Bilindiği gibi ısıtım işlemi veya diğer bazı etkiler sonucunda TiO_2 kristali yüzeyindeki oksijenin bir kısmını kaybedebilir. Isıtım işlemi sonucu oluşan oksijen kusurları şekilde örnek olarak Şekil 4.4'te verilmiştir [85].



Şekil 4.4: TiO_2 (110) yüzeyinin STM görüntüsü ($200 \text{ Å} \times 200 \text{ Å}$), UHV şartlarında kazınmış ve 1100K 'de 10dk. boyunca tavllanmış, bazı noktasal kusurları göstermektedir. 'A' olarak gösterilen noktalar oksijen eksikliğine bağlıdır.

Önceden yapılmış çalışmaların gösterdiği kadarıyla eksik oksijen yüzeyi yeniden okside edilebilmektedir. Böylece aynı altlık kristal birkaç defa kullanılabilir. Yapılan çalışmalar TiO_2 kristalinin 950K 'de 5 dk tavlınmasında sonra 5×10^{-8} oksijen gaz akışı altında ve 900 K 'de 10 dk bekletilerek yeniden oksitleme işlemi gerçekleştirilebileceğini göstermektedir [91].

4.1.2. TiO_2 (110) Yüzeyinin Hazırlanması

TiO_2 kristali ($1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.1\text{cm}$, Princeton Scientific Corporation) 0.25 mm kalınlıkta 1 cm^2 büyüklükteki Ta altlık üstüne monte edilmiştir. Kristal, altlığa 0.127 mm Ta folyo şeritlerin kristalin kenarlarına sarılmasıyla tutturulmuştur. Numune altlığın 1 mm altına yerleştirilmiş dairesel olarak sarılmış tungsten flamanın sağladığı

elektron bombardımanı ile 1200 K'e kadar ısıtılabilir ve sıvı azot rezervuarına temas ile ~100 K'e kadar soğutulabilir. Numune sıcaklığını izlemek için tip C ısıt çift altlığa spot kaynak ile tutturulmuş ve kızıl ötesi pirometre (Heitronics, model KT19.81 II, 8-10 μm) ile kalibre edilmiştir [92]. Mutlak sıcaklık bu pirometre ile kontrol edilmiş ve ısıt çiftin ölçümüyle arada ± 5 K'lik bir fark tespit edilmiştir.

Kristal, birbirini izleyen Ar^+ saçırmasıyla kazıma (20 dk, 1 keV, 2-3 μA numune akımı) ve 950 K'de 3 dk. tavlama döngüleri ile temizlenmiştir. Ar gazı Matheson Tri-Gas (%99.9995) firmasından temin edilmiştir [93]. Birkaç temizleme döngüsünden sonra kristalin rengi koyu maviye dönmüştür ve LEED deseni keskin bir (1x1) yapısı göstermektedir [94]. Kristalin temizliği Auger elektron spektroskopisi ile doğrulanmıştır. Metal kaplamalarından sonra da 20 dk. Ar^+ bombardımanı (1000 eV, 2.0 μA numune akımı) ve sonrasında 950 K'de 3 dk tavlama işleminden oluşan döngüler ile temizleme yapılmıştır. TiO_2 (110)-(1x1) kristalinin temizliği ve yapısı en az dört döngüden sonra yine Auger spektroskopisi ve LEED kullanılarak kontrol edilmiş ve (1x1) örgüsü gözlenmiştir [93], [95]. Temizleme için yapılan bu prosedür aynı zamanda bir diğer vakum bölmesindeki STM, LEED ve XPS teknikleri ile test edilmiştir.

4.1.3. STM Sonuçları

Taramalı tünelleme mikroskopu (STM) ve düşük enerji iyon saçılımı (LEIS) deneyleri aynı *chamber*da yapılmıştır. Bu *chamber*da hassas odaklamalı iyon kaynağı (Omicron ISE 100) ve LEIS ile X-ışını fotoelektron spektroskopisi deneyleri için yarımküre analizörü (EA 125) bulunmaktadır. Aynı zamanda yine bu *chamber*da sıcaklık ayarlı (Omicron, VT-25) STM, quadropole kütle spektrometresi (Leybold Inficon Transpector 2), düşük enerji difraksiyonu ve Auger elektron spektroskopisi için (Omicron, SPEC3) ve örnek yükleme tertibatı (load lock) bulunmaktadır [96].

TiO_2 kristalinin temizlik ve hazırlık prosedürü TPD deneyleri için yapılan ile aynıdır. Kristalin yüzeyin temizliği STM, XPS, LEED ve Auger elektron spektroskopisi teknikleri kullanılarak doğrulanmıştır. Sputter ile kazıma ve tavlama işlemlerinden sonra (1x1) LEED örgüsü elde edilmiştir. Kristal Ta altlık üstüne Ta folyo kenarlıklar kullanılarak tutturulmuştur. Sıcaklık, örnek tutucunun altına

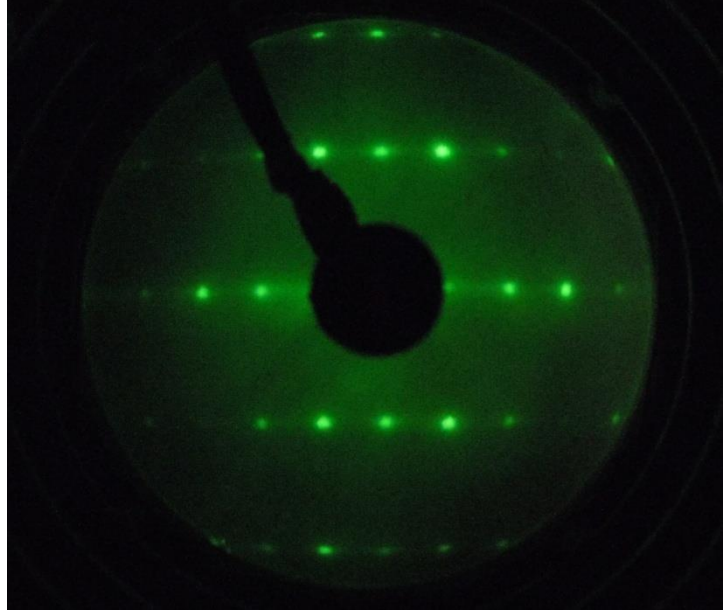
yerleştirilmiş K tipi thermocouple ile ölçülmüştür. Thermocouple değerleri kızılötesi pyrometer kullanılarak kalibre edilmiştir [96], [97].

Bu *chamber*da elektron bombardımanı ile metalleri ısıtarak buharlaştıran ticari metal buharlaştırıcı (Oxford Applied Research, EGC04) kullanılmıştır. Kaynak olarak ise 2 mm çapında Co (ESPI, %99.995) çubuk ve Pt (Alfa Aesar, %99.99) çubuk kullanılmıştır. Metal kaplama hızları kuvars kristal mikro balans (Inficon) yardımıyla izlenmiştir [97], [98]. QCM Ru (0001) altlık üstüne bir monolayerden az kalınlıklarda Au ve Pt kullanılarak ayrıca kalibre edilmiştir. Toplam kaplanan yüzeyin oranı STM görüntüleri kullanılarak belirlenmiştir. QCM kalibrasyonu TiO_2 (110) yüzeyine bir monolayer metal kaplandıktan sonra Ti'un LEIS sinyalinin azalması izlenerek kontrol edilmiştir. Bir monolayer (ML) paket yoğunluğuna göre Pt (111) için 1.50×10^{15} atom/cm² ve Co (0001) için 1.83×10^{15} atom/cm²'dir. Kaplama hızları yaklaşık olarak Pt için 0.06-0.1 ML/dk ve Co için 0.1 ML/dk olarak belirlendi.

STM deneyleri elektrokimyasal olarak aşındırılmış tungsten tip kullanılarak yapılmıştır. Örnekle tip arasındaki gerilim +2.3 V ve akım 0.05 nA ise 0.10 nA'dır. Tipler hazırlanırken 0.38 mm çapındaki tungsten telin NaOH çözeltisinde elektrokimyasal olarak aşındırılmasıyla elde edilmiştir ve Ar⁺ iyon bombardımanı ve yüksek gerilim puls kullanılarak şartlandırılmıştır [97], [99].

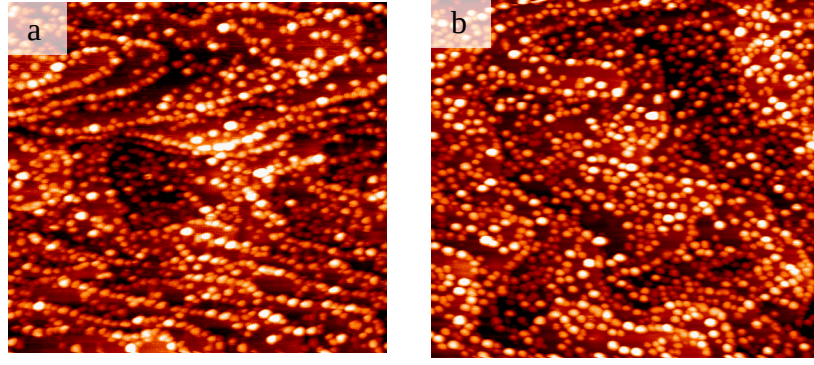
STM görüntüleri kullanılarak sadece cluster yoğunluğu değil cluster yükseklikleri ve yüzey alanları da bir yazılım yardımıyla belirlenebilmektedir. Bu program yardımıyla cluster yükseklikleri ve çapları ile ilgili ölçümler alınmadan önce titanyumdioksit, titanya, yüzeyindeki basamaklar ortadan kaldırılır ve $1000 \times 1000 \text{ Å}^2$ alandaki her bir cluster için yüzey alanı hesaplanabilir. Cluster yüksekliği, çapı ve yüzey alanı hesaplayabilmek için ve tipe sarılma etkisinden kurtulmak için yüzeye kaplanan toplam atom miktarı, ortalama cluster yüksekliği, cm²'deki cluster sayısı ve metalin paket yoğunluğu kullanılır.

TiO₂ kristalini temizlemek için sputter ve tavlama döngüsü birkaç kez artarda uygulanmıştır. Kristalin yüzey yapısı Şekil 4.5'te gösterildiği gibi LEED kullanılarak kontrol edilmiştir.

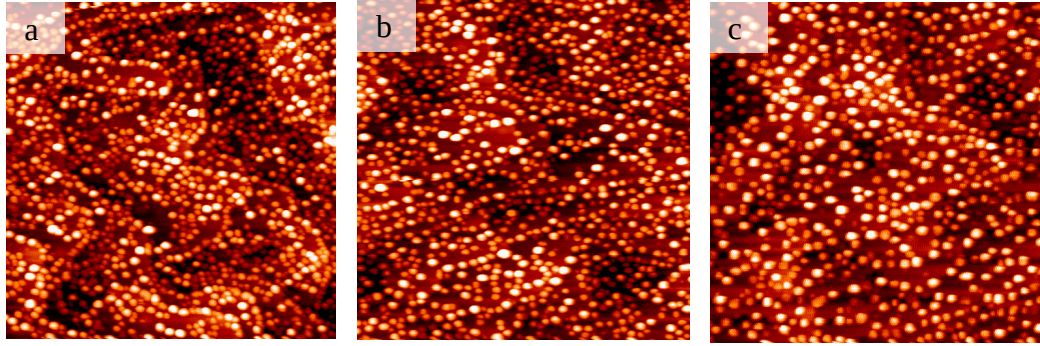


Şekil 4.5: TiO₂ (110)-(1x1) yüzeyinin LEED resmi.

Oda sıcaklığında 0.13 ML ve 0.25 ML Pt kaplı yüzeylerin STM görüntüleri Pt clusterların ilk olarak basamak kenarları ve artan kalınlıkla da teraslarda oluşmaya başladığını göstermektedir (Şekil 4.6). Daha önce Au gibi soy metallerle yapılan STM çalışmaları ile karşılaştırıldığında Pt clusterlar daha küçük olma eğilimindedirler ve basamak kenarları kadar terasları da tercih etmektedirler [69], [98], [100]. Pt atomları genellikle oksijen eksikliğinin olduğu kusur bölgelerini tercih ederler ve basamak kenarlarına ulaşamazlar ama Au clusterların çoğunluğu TiO₂ (110) yüzeyindeki yüksek mobilitesi sayesinde basamak kenarlarına yerleşirler. 0.25 ML Pt kaplı yüzey önce 500 K’de ve sonra da 800 K’de 1 dk boyunca tavlanmıştır (Şekil 4.7). Pt clusterlar büyüklükleri sıcaklığın artmasıyla büyüme eğilimi göstermiş fakat ortalama büyüklüklerinde az bir değişim olmuştur.

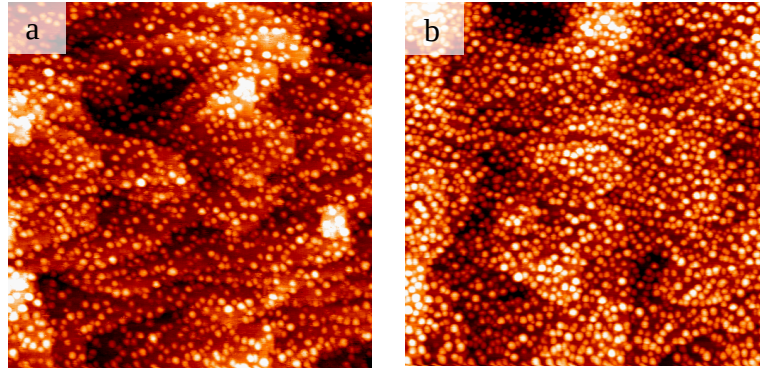


Şekil 4.6: Oda sıcaklığında a) 0.13 ML Pt ve b) 0.25 ML Pt kaplanmış yüzeylerin taramalı tünelleme mikroskobu (STM) görüntüleri. Tüm görüntüler $1000 \times 1000 \text{ Å}^2$ boyutlarındadır.

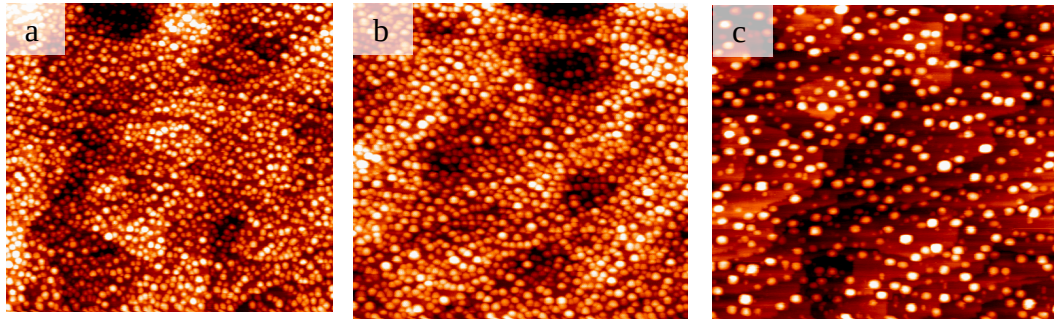


Şekil 4.7: Oda sıcaklığında kaplanmış 0.25 ML Pt a) tavlınmamış, b) 500K’de ve c) 800K’de birer dakikalık tavlamalardan sonraki STM görüntüleri. Tüm görüntüler $1000 \times 1000 \text{ Å}^2$ boyutlarındadır.

Pt, Rh, Ni, Cu, Ag ve Au gibi metallerle kıyaslandığında Co, TiO_2 kristali üstünde daha fazla topaklanma (nucleation) noktası oluştururken ortalama cluster büyüklüğü de doğal olarak daha küçük olmaktadır [97]. Şekil 4.8’deki STM görüntüleri oda sıcaklığında TiO_2 altlık üstüne kaplanmış 0.13 ML ve 0.25 ML Co clusterlarını göstermektedir. Her iki durumda da Co clusterlar yüzeye homojen dağılmışlar ve Co atomlarının basamak kenarlarına difüze olamamalarından dolayı teraslarda topaklanmışlardır. Yüzeyin 500 K ve 800 K’de 1’er dakika tavlınması daha büyük Co clusterları oluşmasına sebep olmuş fakat rastgele oluşan dağılımda bir değişiklik olmamıştır. Özellikle 800K’de tavlamanın cluster yapısına olan etkisi açıkça gözükmemektedir (Şekil 4.9).



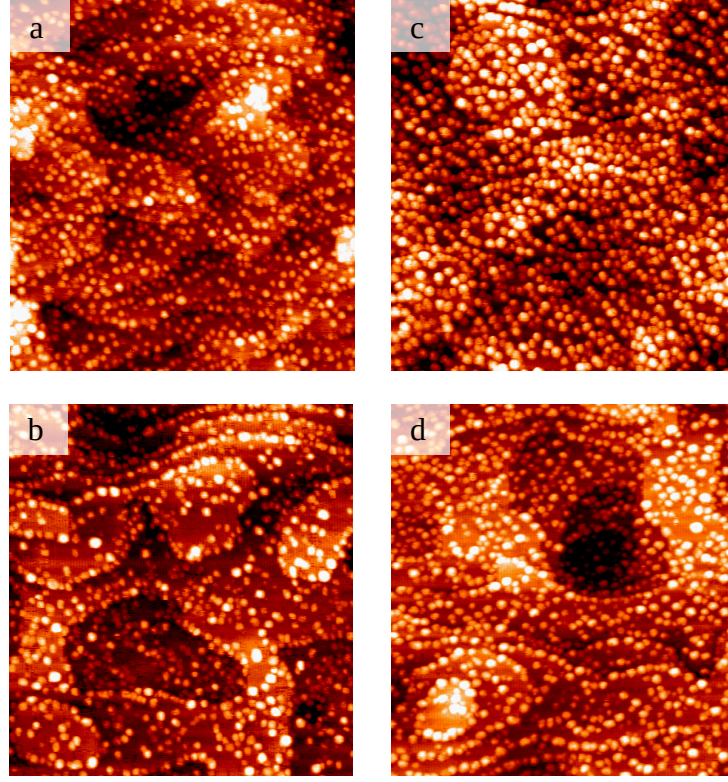
Şekil 4.8: Oda sıcaklığında a) 0.13 ML Co ve b) 0.25 ML Co kaplanmış yüzeylerin STM görüntüleri. Tüm görüntüler $1000 \times 1000 \text{ Å}^2$ boyutlarındadır.



Şekil 4.9: Oda sıcaklığında kaplanmış 0.25 ML Co a) tavlınmamış, b) 500 K’de ve c) 800 K’de birer dakikalık tavlamalardan sonraki STM görüntüleri. Tüm görüntüler $1000 \times 1000 \text{ Å}^2$ boyutlarındadır.

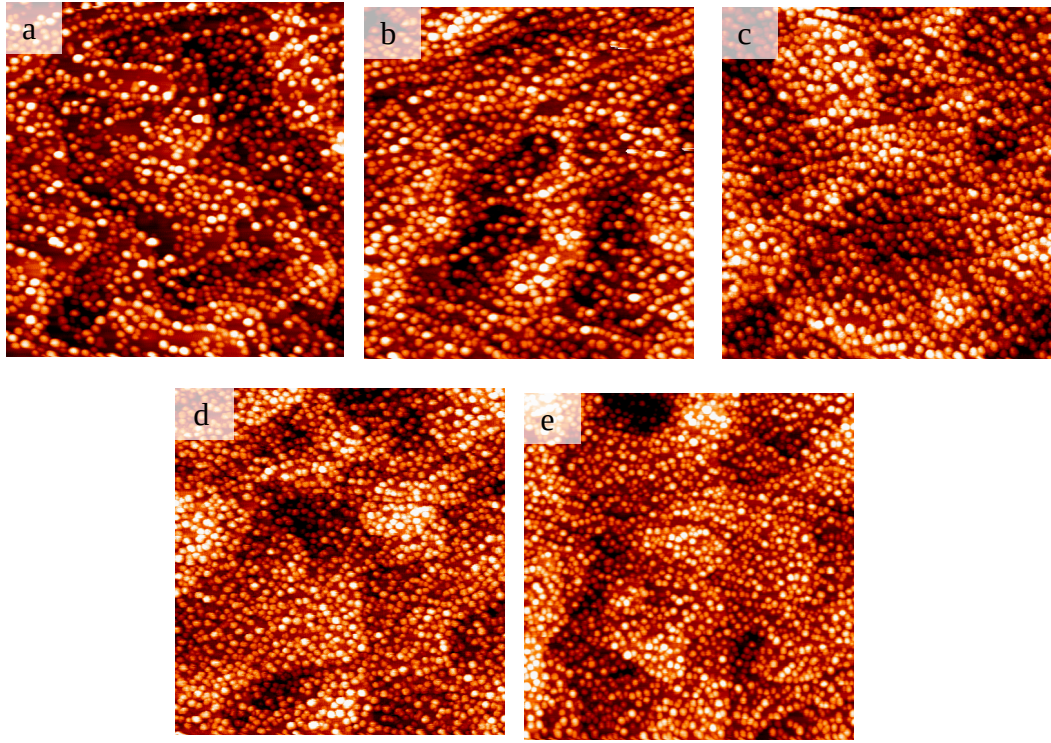
Isıl etki olmaksızın hazırlanmış Pt, Co ve Pt-Co kaplı yüzeylerin cluster yoğunlukları kıyaslanmıştır. 0.13 ML Pt kaplı yüzeyin cluster yoğunluğu 1.0×10^{13} cluster/cm²’dir. Fakat Co için bu değerin 1.3×10^{13} cluster/cm² olması Co’nın Pt’e kıyasla yüzeyi daha homojen kapladığını ve küçük clusterlar oluşturduğunu göstermektedir. 0.13 ML Co kaplı yüzeye 0.13 ML Pt kaplandığında cluster yoğunluğu değişmemekte ve saf Co durumu ile aynı kalmaktadır (1.3×10^{13} cluster/cm²). Bu sonuç Pt atomlarının çoğunlukla var olan Co kümelerinin üstünde toplandığını göstermektedir (Şekil 4.10 c). Bu sonuç daha sonra incelenecek olan LEIS sonuçları ile uyum göstermekte ve Pt atomlarının Co clusterlarla birleşerek bimetalik cluster yapısı oluşturduğunu göstermektedir. Kaplama 0.13 ML Pt üstüne 0.13 ML Co olacak şekilde ters sırada yapıldığında ise (Şekil 4.10 d) Co atomlarının çoğunluğu Pt clusterlar üstünde biriktiği gözükmemektedir. Cluster yoğunluğu 1.1×10^{13} cluster/cm² olarak saf Pt durumundan biraz yüksek çıkmıştır. Bu sonuç Co atomlarının daha az mobile olması sonucunda var olan Pt clusterlara difüze

olmadığını göstermektedir. Yüzeyde bimetalik clusterların yanında saf Pt ve saf Co clusterlar da bulunmaktadır.



Şekil 4.10: TiO_2 (110) altlık üstüne oda sıcaklığında kaplanmış a) 0.13 ML Co; b) 0.13 ML Pt; c) 0.13 ML Co + 0.13 ML Pt ve d) 0.13 ML Pt + 0.13 ML Co yüzeylerin STM görüntüleri. Tüm görüntüler $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ boyutlarındadır.

Bimetalik clusterlar önce Co ardından Pt veya önce Pt ardından Co kaplaması şeklinde oluşturulabilir. Değişen bimetalik oranlarda oda sıcaklığında hazırlanan yüzeylerdeki toplam metal miktarı 0.25 ML olarak sabitlenmiştir. Şekil 4.11 oda sıcaklığında ortalama Co oranı sırasıyla % 0 (0.25ML Pt), %25 (0.06ML Co + 0.19ML Pt), %50 (0.13ML Co + 0.13ML Pt), %75 (0.19ML Co + 0.06ML Pt) ve %100 (0.25ML Co) olan clusterların STM görüntülerini vermektedir.



Şekil 4.11: TiO_2 (110) altlık üstüne oda sıcaklığında kaplamış a) 0.25 ML Pt; b) 0.06 ML Co + 0.19 ML Pt; c) 0.13 ML Co + 0.13 ML Pt; d) 0.19 ML Co + 0.06 ML Pt ve e) 0.25 ML Co yüzeylerin STM görüntüleri. Tüm görüntüler $1000 \times 1000 \text{ \AA}^2$ boyutlarındadır.

STM deneyleri sonuçları karşılaştırıldığında oda sıcaklığında aynı kaplama miktarında Co'nun Pt'e kıyasla TiO_2 kristal altlık üstünde daha fazla cluster oluşturduğu ve daha homojen şekilde dağıldığı gözlemlendi. Buna karşın Pt'in oluşturduğu clusterlar daha seyrek Co clusterlara göre daha iri olduğu ve altlık olan TiO_2 kristalinin basamak kenar ve köşelerini tercih ettiği anlaşıldı. Buna ek olarak sıcaklığın artırılmasıyla topaklanma hem Pt hem de Co ile hazırlanan yüzeylerde karşımıza çıkmaktadır. Farklı sıralarla kaplanarak hazırlanan Pt ve Co yüzeyleri incelendiğinde ise genel cluster yapısının ilk kaplanan elementi takip ettiği anlaşıldı. Son çalışmada ise farklı oranlarda hazırlanan Pt-Co yüzeylerinde ise Co oranının fazla olduğu durum hariç yüzeydeki cluster dağılımının saf Pt yüzeye yakın davrandığı ortaya kondu. Bu çalışmanın devamında oluşan cluster yoğunlukları detaylı bir şekilde araştırılmıştır.

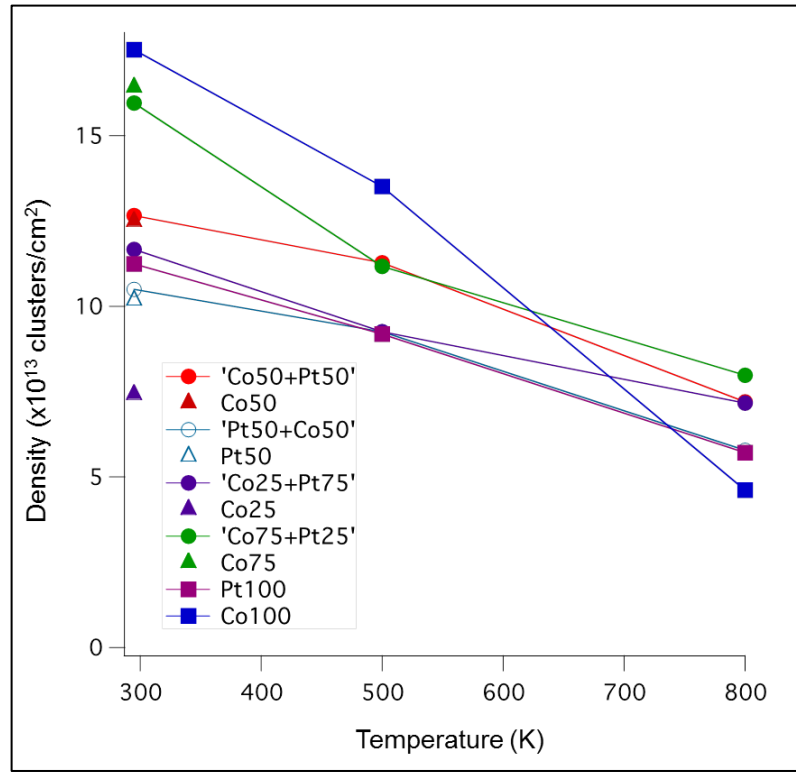
Şekil 4.12'de Pt, Co ve Pt-Co cluster yoğunluklarının sıcaklığa bağlı olarak değişimini göstermektedir. Oda sıcaklığında saf Pt (Pt100) cluster yoğunluğu saf Co (Co100) kıyasla daha azdır. Bu durum STM görüntülerinden de anlaşılabılır. Sıcaklık artışı atomları daha hareketli hale getirmiştir ve daha büyük clusterlar

oluşturmuşlardır. Bundan dolayı cluster yoğunluğu azalmıştır. Co100 numunesinde Co clusterların yoğunluğunun sıcaklık artışı ile hızla azalması Co atomlarının diğer numunelere kıyasla daha hareketli olduğunu göstermektedir. Bir diğer deyişle Pt varlığı Co mobilitesini azaltmaktadır.

Oda sıcaklığında Pt100, Co25+Pt75 ve Co50+Pt50 cluster yoğunlukları yaklaşık aynı seviyededir. Co oranının artışı cluster yoğunluğunu çok fazla arttırmamıştır. Bu durum Co atomlarının genellikle Pt clusterlar üstüne toplandığını göstermiştir. Sıcaklık artışı ile Pt100, Co25+Pt75 ve Co50+Pt50 numunelerinin cluster yoğunluğu değişimi yaklaşık aynıdır. Yine bu durum da Co atomlarının genellikle Pt atomları ile birlikte ortak bir yapı oluşturduğu ve mobilitenin Pt atomları tarafından belirlendiğini göstermektedir.

Co75+Pt25 numunesinin cluster yoğunluğu Co100 numunesine yakındır. Oda sıcaklığında numune yüzeyi saf Co atomları ile bimetalik clusterlardan oluşmaktadır. 500 K'de ise topaklanma başlamakta ve 500 K'den 800 K'e kadar Pt100 numunesi gibi davranmaktadır.

Co50+Pt50 numunesinin ise cluster yoğunluğu Pt50+Co50 numunesinden fazladır. Çünkü ilk durumda Pt atomları Co clusterlar üstüne toplanmıştır. Dolayısıyla cluster yoğunluğunu belirleyici element Co'tır. Diğer yandan eğer Co, Pt üstüne kaplanırsa (Pt50+Co50) cluster yoğunluğu Co50+Pt50 durumundan daha az olmaktadır ve yaklaşık Pt50 durumuna yakın çıkmaktadır. Çünkü Co atomları Pt clusterlar üstüne toplanmışlardır. Bu durumda cluster yoğunluğu Pt atomları tarafından belirlenmektedir. Co75 numunesinin cluster yoğunluğu ile Co75+Pt25 numunesinin yoğunluğu yaklaşık aynıdır çünkü Pt atomları yine Co cluster üstüne toplanmayı tercih etmektedir. Fakat Co25 numunesinin cluster yoğunluğu Co25+Pt75 numunesine kıyasla çok daha azdır. Bu sonuç yüzeyde Pt clusterların yanında Pt-Co bimetalik yapıların olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak cluster yoğunlukları bimetalik clusterların kaplama sırasına bağlı olmaksızın oluştuğunu göstermektedir. Bu sonuçlar LEIS tekniği ile de incelenmiştir.



Şekil 4.12: Tavlama sıcaklığının fonksiyonu olarak ortalama cluster yoğunlukları. Toplam metal kalınlığı 0.25 ML.

Genel olarak sıcaklığın artışına bağlı olarak cluster yoğunluğunun azaldığı ve dolayısıyla büyüklüklerinin arttığını gözlenmiştir. Bunun yanında ilk kaplanan elementin oluşturduğu cluster yoğunluğu ikinci elementin kaplanmasıyla Co25 numunesi hariç değişmemiştir ki bu bize oluşan yapıların bimetalik olduğunu göstermektedir.

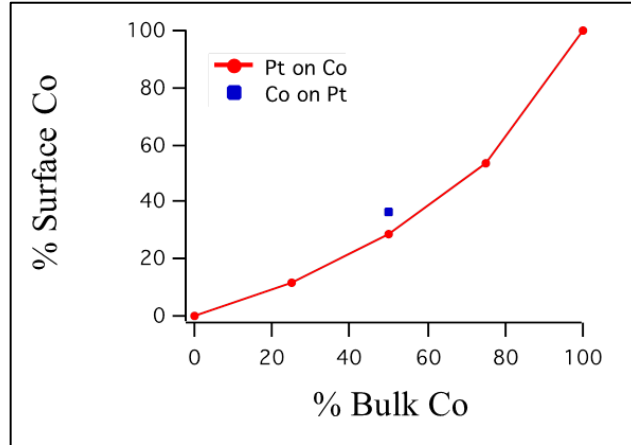
Yüzeyde oluşan Pt-Co metal clusterların elementel yapısını daha detaylı incelemek adına LEIS deneyleri yapılmıştır ve kaplama oranı ile sıcaklığa bağlı olarak clusterların yüzeylerindeki elementel oran aydınlatılmıştır.

4.1.4. LEIS Sonuçları

LEIS deneyi için He^+ iyonları yüzeye doğru 600 eV'luk bir enerji ile hızlandırılıp çarpıştırılmaktadırlar ve saçılma açısı 130° 'dir. Kristal akımı 25 nA, adım aralığı 0.2 eV ve bekleme süresi 0.05-0.2 s olarak belirlenmiştir. LEIS spektrumu elde etmek için geçen süre zarfında He^+ iyonlarının verdiği zarar nedeniyle Pt ve Co piklerinde oluşan değişim %10'dan azdır. Pt piki için veriler 490-

545 eV enerji aralığından Co ve Ti yapısı için veriler 365-465 eV enerji aralığından elde edilmiştir. Co pikinin integral hesabında kullanılmak üzere düz bir taban çizgisi elde etmek için temiz TiO₂ yüzeyden elde edilen Ti pikinin etkisi çıkarılmıştır.

Clusterların ilk monolayerı LEIS çalışması ile analiz edilmiştir (Şekil 4.13). Pt'in serbest yüzey enerjisi Co'a kıyasla daha fazladır (2.5 J/m² vs. 1.9 J/m²) [97], [98] ve Pt-Co'nun L1₀ (%50Pt-%50Co) veya L1₂ (%70Pt-%30Co) gibi bazı alaşım fazları vardır [83]. Eğer Pt önceden oluşmuş olan Co clusterlarının üstüne kaplanırsa beklentiler cluster yüzeyinin Co'ca zengin olması yönündedir. Pt ve Co'nun görece hassasiyetini belirlemek için 15 ML Co ve Pt kaplamalarının LEIS sonuçları karşılaştırılmıştır. Deney sonuçlarında Pt'in hassasiyeti Co'a kıyasla daha fazla çıkmıştır. LEIS deneyleri sonucunda yüzey Co kompozisyonuna karşılık bulk Co oranı grafiği elde edilmiştir ve sonuçta clusterlar Pt olarak daha zengin gözükmetedir. Eğer Co, Pt cluster üstüne kaplanırsa elde edilen yüzey bulk oranı Co üstüne Pt sonucuna yakındır. Bu sonuçlar incelendiğinde Pt atomları cluster yüzeyinde kalmaktadır fakat Pt ve Co'nun serbest yüzey enerjileri göz önüne alındığında sonuçlar teorik değerlerle tutarlı değildir. Bu sonuç Pt ve Co'nun birbiriyle etkileşmesiyle ve alaşım oluşturabilmesiyle açıklanabilir [101]. Sıcaklık etkisi ise alaşım oluşumunu incelemek için bir diğer parametredir.



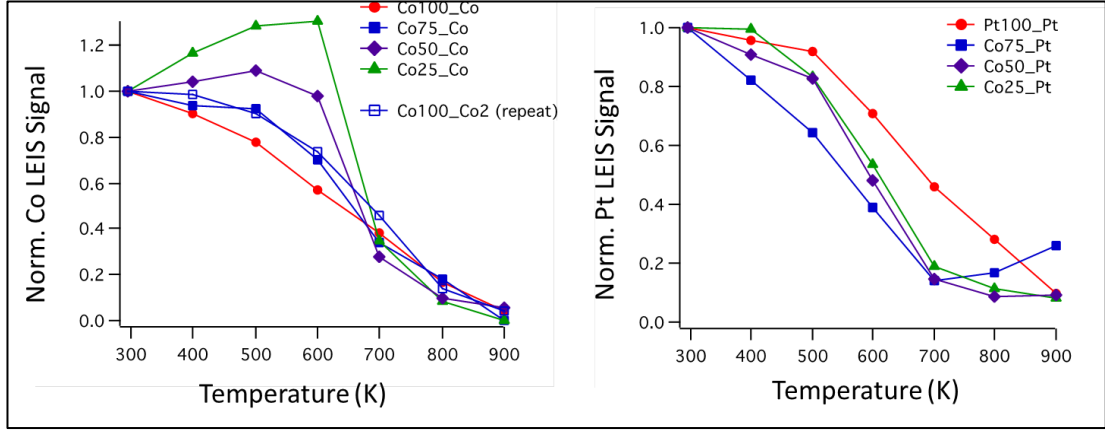
Şekil 4.13: Farklı oranlardaki Pt-Co yüzeylerinin LEIS deneyleri sonucunda yüzeydeki % Co oranına karşılık kaplama sonucu bulk % Co oranı grafiği. Tüm yüzeyler için toplam metal miktarı 0.25 ML'dır. Bimetalik clusterlar oluşturmak için Co önceden kaplanmış Pt clusterlar üstüne kaplanmış (kırmızı daireler) ve Pt önceden kaplanmış Co clusterlar üstüne kaplanmış (mavi kare).

Bimetalik clusterlardaki kompozisyon değişimini anlamak için Pt, Rh, Ni ve Pd gibi metal clusterlar TiO_2 altlık üstünde ve UHV gibi herhangi bir etki yaratmayacak bir ortamda ısıtılmıştır [97]. Clusterlar altlıktan kaynaklı TiO_x tarafından kapsüle edilerek sarılabilir. Bu etki, kuvvetli metal altlık etkileşmesi (Strong Metal Support Interaction SMSI) olarak adlandırılır. Titanya üstünde Co'nın UHV şartlarında tavlama sıcaklığıyla enkapsüle olması daha önce gözlenmiştir [97]. Bu çalışmada 900 K civarında LEIS sinyalinin şiddetinde bir düşme gözlenmiştir ve bu durum Co'nın titanya tarafından sarılması ve sinterleme etkisi ile ilişkilendirilmiştir.

Şekil 4.14'te Pt ve Co'nın LEIS sinyalleri sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bimetalik cluster kompozisyonları değişmekte fakat toplam metal miktarı 0.25 ML olarak sabit tutulmuştur. Relatif değişimleri daha rahat izleyebilmek için tüm LEIS sinyalleri oda sıcaklığındaki değerlere göre normalize edilmiştir. Bimetalik clusterların Co sinyalleri saf Co clusterların normalize edilmiş Co pik şiddetleri ile karşılaştırılmıştır. Tüm oranlar için sinyal şiddetleri 600 K'den sonra hızla düşmüş ve 900 K'de sıfıra yaklaşmıştır. Bu sonuç Co'nın titanya tarafından enkapsüle edilmesiyle açıklanabilir ve benzer davranış bimetalik Co ve Au clusterlarda da gözlenmiştir [97]. Fakat %25 ve %50 Co numunelerinde sinyal şiddeti oda sıcaklığından 600 K'e kadar beklenmedik şekilde artmıştır. Diğer yandan normalize Pt sinyali de tavlama sıcaklığının artışı ile azalmakta fakat hiçbir zaman sıfıra ulaşmamaktadır (Şekil 4.14b). Yüksek sıcaklıklarda Pt ve Co cluster enkapsülasyonu önceden de rapor edilmiştir [101], [102]. Ama düşük sıcaklıklarda Co'nın şiddetindeki artış Pt ile Co arasında elektronik bir etkileşim olduğunu göstermektedir. STM görüntüleri ve cluster yoğunluğu grafikleri Pt atomlarının genellikle Co clusterların üstünde toplandığını ve cluster yoğunluğunun Pt kaplamasından sonra dahi değişmediğini göstermektedir. Ancak sıcaklık arttırılırsa Pt ve Co parçacıkları birbirleri ile etkileşirler. Bu etkileşim $\text{Co}_{25}+\text{Pt}_{75}$ ve $\text{Co}_{50}+\text{Pt}_{50}$ numunelerinde açıkça gözükmemektedir. Bu oranlar sırasıyla Pt_3M -tipi ve PtM tipi alaşımlara karşılık gelmektedir. Pt_3M stokiyometrisindeki latis fazı fcc yapısında L_{12} tipinde latis oluşturmaktadır. Burada M birinci sıradaki geçiş elementlerini temsil eder. PtM tipi olan ikinci faz ise tetragonal yapıda L_{10} -tipi latis oluşturur ve önceki çalışmalarda gözlenmiştir [83], [102]-[106].

Bunlara ek olarak sıcaklık etkisiyle clusterların sinterlenmesi ve enkapsüle olması dışında yüzey kompozisyonunun ve yapısının değişmesi de karşımıza çıkmaktadır. Pt, Ni, Pd, Rh ve Co gibi metallerin TiO_2 (110) altlık üstünde enkapsüle

olması daha önce belirtilmişti. TiO_2 üstündeki Pt-Co clusterlar da tavlama sonucunda titanya tarafından enkapsüle edilmişlerdir. Bu da LEIS deneylerindeki Co ve Pt sinyallerinin yüksek sıcaklıklarda hızlı düşüşün bir başka nedenidir.



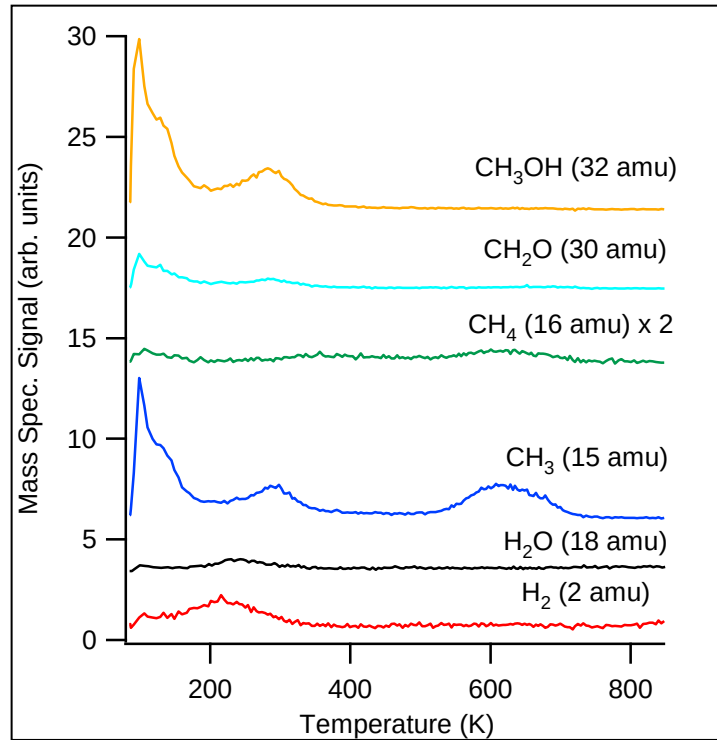
Şekil 4.14: TiO_2 altlık üstüne farklı sıcaklıklarda 1dk tavllanmış saf Co, saf Pt ve Pt-Co clusterların LEIS grafiklerinin değişimi: a) normalize Co grafikleri; ve b) normalize Pt grafikleri. Grafikler 295 K'deki başlangıç değerlerine normalize edilmiştir. Pt oda sıcaklığında ve farklı oranlarda Co clusterlar üstüne kaplamıştır. Toplam metal kalınlığı 0.25 ML'dır.

LEIS deneyleri sonucunda ortaya çıkan Pt-Co yüzeylerin özellikle oda sıcaklığında Pt zengini olduğu anlaşıldığından bir sonraki aşamada TPD deneyleri ile bimetalik clusterlardan oluşan yüzeylerin gerçekleştirdiği metanol molekülünün parçalanması sonucu açığa çıkan moleküller ve reaksiyon yolundaki değişim izlenmiştir.

4.1.5. TPD Sonuçları

Oransal olarak tam veya tama yakın olan TiO_2 yüzeylerin metanol parçalanması için aktif olmadığı bilinmektedir [107], [108]. Ama indirgenmiş TiO_2 yüzeyleri ile yapılan çalışmalar bunların bazı kimyasal aktiviteler gösterdiğini ortaya koymuştur [93]. Şekil 4.15 TiO_2 (110) yüzeyinin metanol ile yapılan TPD çalışmasını göstermektedir. 100 K sıcaklığındaki yüzey metanole maruz bırakıldıktan sonra 2 K/s hızında kütle spektrometresinin karşısında ısıtılmıştır. İndirgenmiş TiO_2 yüzeyi 290 K ile 625 K sıcaklıkları arasında ana ürün olarak metil radikali (15 amu) oluşmasına sebep olmuştur. Bu pikin şiddetinin daha fazla sputter-tavlama döngüsü

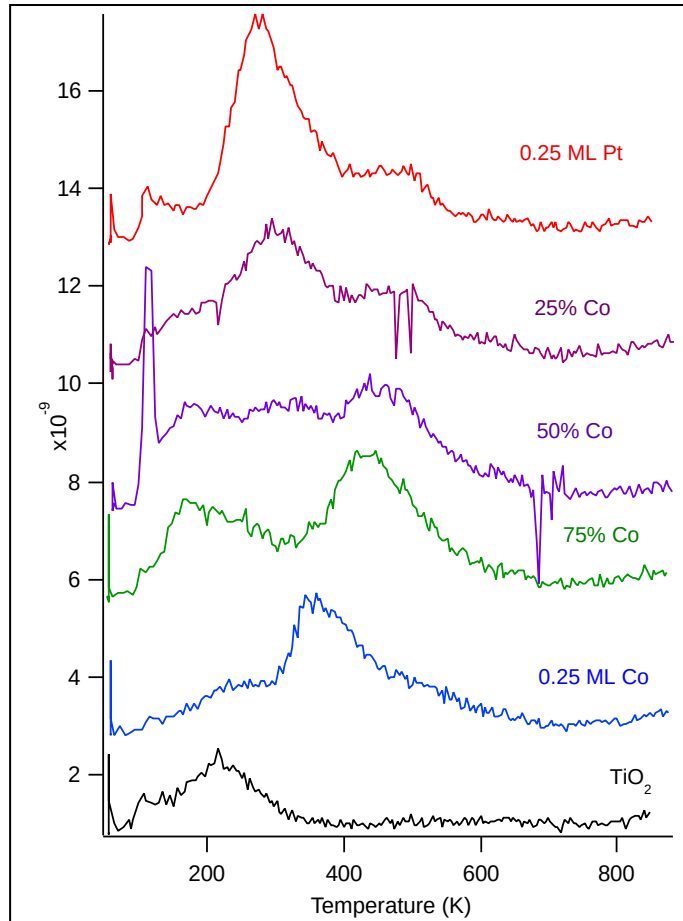
ile azaltılabileceği bilinmektedir. 215 K'de H_2 ve 240 K'de su oluşumu belirlenmiştir. Az bir miktar metan (16 amu) ise 625 K'de geniş bir pik olarak karşımıza çıkmaktadır. Metanol oluşumu kendini 140 K'de ve daha sonra 290 K'de göstermiştir. 140 K'de oluşan ilk pik metanol dozlama süresi arttıkça artmaktadır. 290 K'deki oluşum ise yüzey doyuma ulaştığında maksimum şiddete ulaşmakta ve doğrudan yüzeye bağlı metanol türevleri ile ilişkilendirilmektedir. 15 amu ve 30 amu'nun 140 K ve 290 K'deki pikleri de metanol türevleri ile ilişkilidir. Fakat bunlar oluşan yeni ürünleri değildir. Çünkü metanol *chambera* sızıntı olarak verildiğinde oluşan 15:30:32 oranı ile desorpsiyon sonucu oluşan oran tutarlıdır. Diğer yandan 1'den 110 amu'a kadar olan bütün kütleler geniş kütle taraması TPD deneyi ile taranmış ve parçalanma sonucu oluşan ürünler dışında yeni bir ürüne rastlanmamıştır. Özellikle yüksek sıcaklıklarda 28 amu (CO), 44 amu (CO_2), 30 amu (formaldehid) ve 32 amu (metanol) moleküllerine rastlanmamıştır [93].



Şekil 4.15: 100 K'de metanol adsorblanmış TiO_2 yüzeyinin sıcaklık kontrollü desorpsiyon (TPD) sonuçları

Bir sonraki aşamada TiO_2 kristal altlık 0.25 ML metal cluster kaplanmıştır. Clusterlar farklı Pt ve Co oranlarına sahip olmakla beraber toplam kalınlık her seferinde 0.25 ML'dır. Pt:Co oranı QCM kullanılarak hesaplanmıştır ve bütün

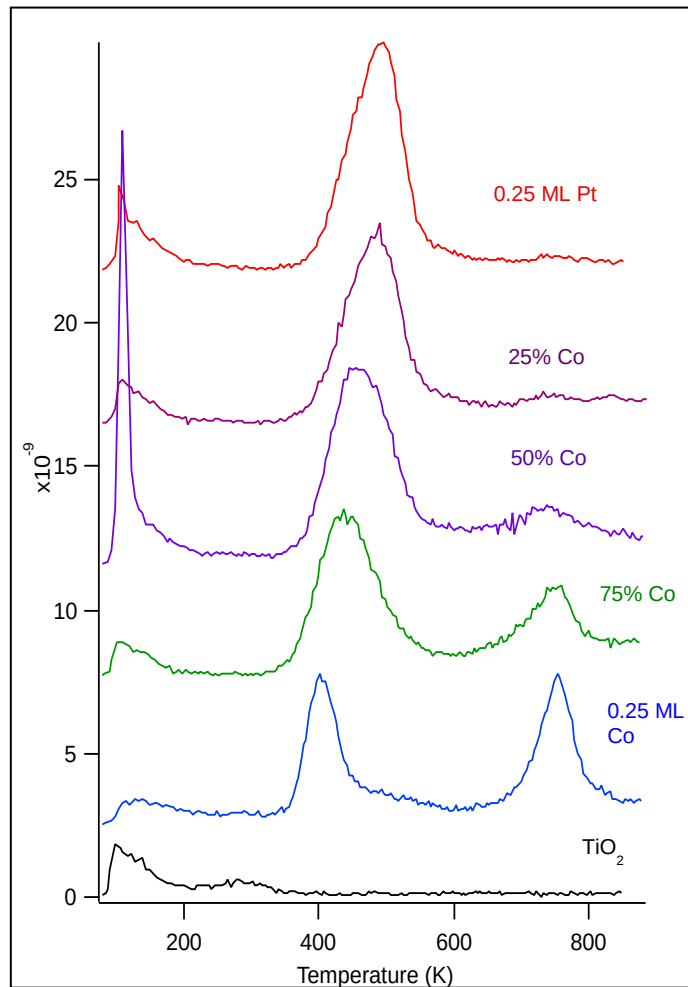
yüzeyler metanol reaksiyonu için belli bir aktivite göstermişlerdir. Şekil 4.16'da farklı yüzeylerde metanolün parçalanması sonucu ürün olarak oluşan H_2 'nin çıkışı görülebilmektedir. TiO_2 yüzeyi 215 K'de az miktar H_2 üretirken 0.25 ML Pt ve 0.25 ML Co kaplı yüzeyler iki farklı sıcaklıkta H_2 üretimi gerçekleştirmişlerdir. 0.25 ML Pt kaplı yüzeyin 275 K gösterdiği H_2 piki 475 K'de bir omuz birlikte devam etmektedir. Buna karşılık 0.25 ML Co kaplı yüzey sadece 360 K'de bir pik oluşturmuştur. Diğer oranlar da incelendiğinde yüzeydeki Co oranı değişimi ile birlikte H_2 oluşum mekanizması değişim göstermekte ve özellikle %75 Co yüzeyi 170 K ve 430 K'de iki ayrı pik oluşturmaktadır. Bu davranış H_2 oluşum mekanizmasının saf Co'tan Pt-Co ve saf Pt'e doğru gidildikçe değiştiğini göstermektedir.



Şekil 4.16: TiO_2 , 0.25 ML Co, %75 Co, %50 Co, %25 Co, 0.25 ML Pt yüzeylerinde metanol reaksiyonu sonucu hidrojen (2 amu) oluşumunun TPD sonuçları.

Şekil 4.17'de farklı Pt-Co cluster yüzeyler için CO'nin (28 amu) TPD spektrumu gösterilmiştir. TiO_2 yüzeyi herhangi bir CO üretimi göstermemesine

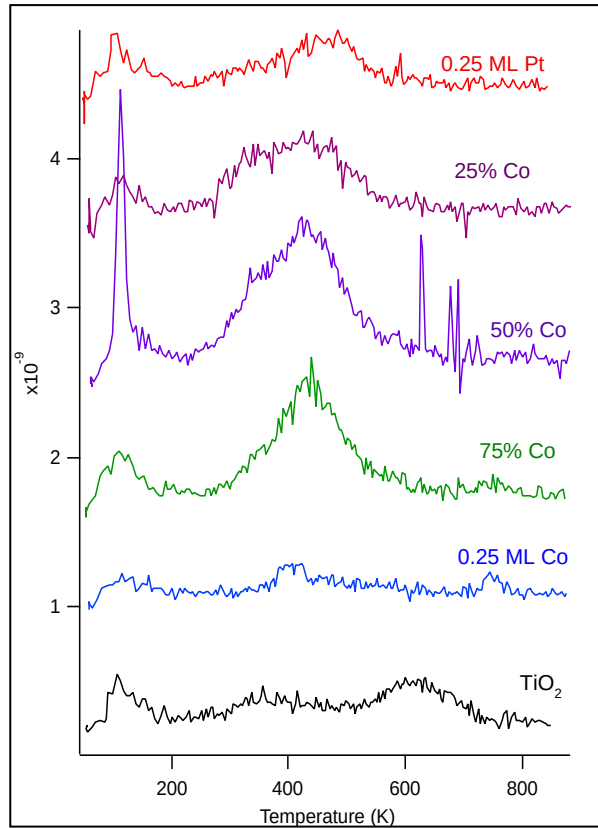
rağmen saf 0.25 ML Pt clusterları 500 K’de bir pik göstermiştir. Artan Co oranı ile birlikte reaksiyon mekanizması değişmekte ve saf Co cluster kaplı yüzey 400 K ve 750 K’de olmak üzere iki pik göstermektedir. 400 K’deki bu pik saf Pt durumundaki 500 K oluşan pike karşılık gelmektedir. Bu pik Co oranının artışı ile düşük sıcaklıklara doğru kaymaktadır. 750 K’deki ikinci CO piki %50 Co oranında ortaya çıkmaktadır ve yüzeydeki karbon ile oksijen atomlarının kombinasyonu sonucu oluşmaktadır. Co oranının değişimi ile konumu değişmemekte fakat sadece sinyal şiddeti değişmektedir. Saf Co durumu için pik şiddeti 400K’deki birinci CO pikine yakındır.



Şekil 4.17: TiO_2 , 0.25 ML Co, %75 Co, %50 Co, %25 Co, 0.25 ML Pt yüzeylerinde metanol reaksiyonu sonucu karbonmonoksit (28 amu) oluşumunun TPD sonuçları.

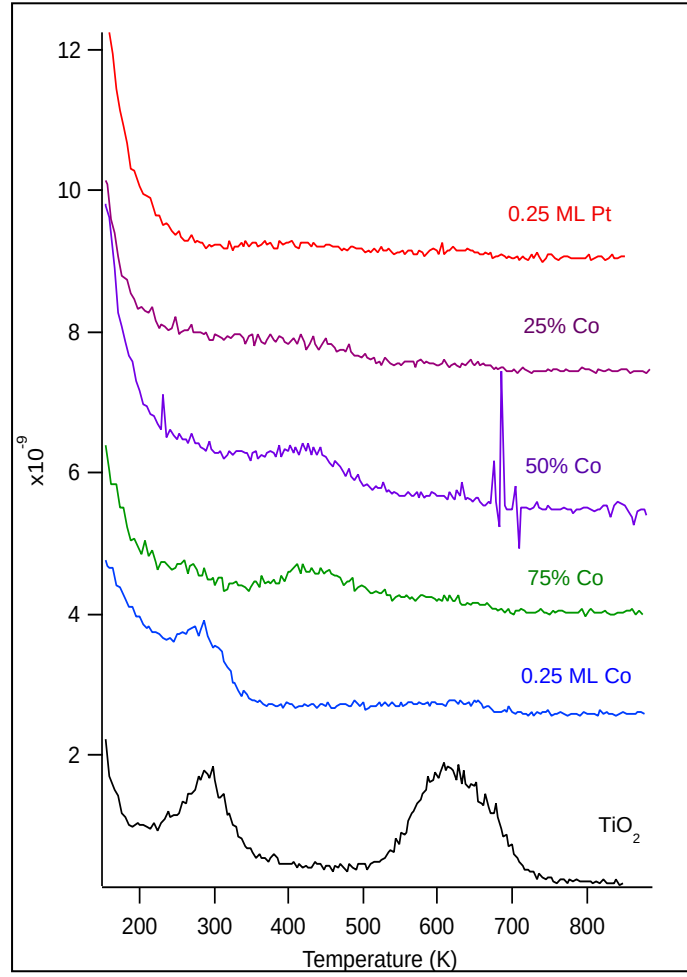
Pt-Co clusterların oluşturduğu yüzeylerdeki metan (16 amu) üretimi şekil 4.18’de görülebilir. TiO_2 ve 0.25 ML Co yüzeyleri az miktarda CH_4 oluşturmaktadır. TiO_2 ’nin 625 K civarında geniş ve küçük bir piki varken Co’ın 400 K ve 775 K’de

iki küçük piki bulunmaktadır. Diğer yandan 0.25 ML saf Pt'in 500 K'de bir piki vardır. Bu pik Co miktarının artışı ile artmakta ve düşük sıcaklıklara kaymaktadır. %50 Co oranında bu pik 430 K civarında ve %75 Co oranında 440 K civarında oluşmaktadır. Yine bu her iki durum için piklerin sinyal şiddetleri diğer oranlara kıyasla çok daha yüksektir. Bu da buradaki reaksiyon akışının diğer oranlarda oluşandan daha farklı olduğunu göstermektedir ve Pt ile Co clusterların birbirleriyle etkileşerek bimetalik bir yapı oluşturduğunu gösteren bir kanıttır.



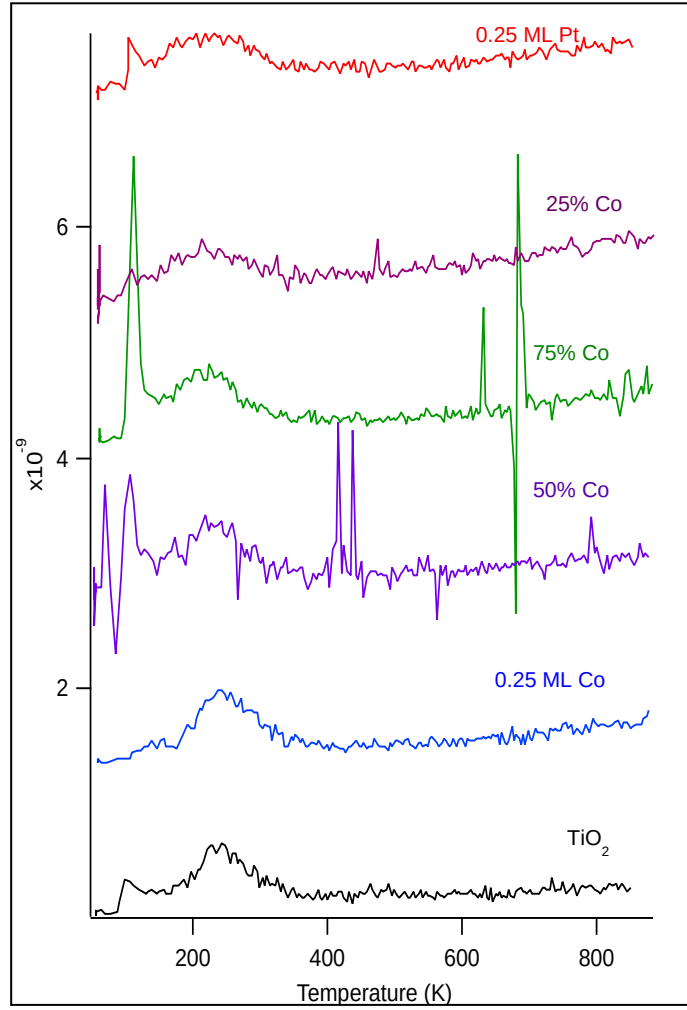
Şekil 4.18: TiO_2 , 0.25 ML Co, %75 Co, %50 Co, %25 Co, 0.25 ML Pt yüzeylerinde metanol reaksiyonu sonucu metan (16 amu) oluşumunun TPD sonuçları.

Farklı oranlarda toplam 0.25 ML Pt-Co cluster kaplı yüzeylerin CH_3 (15 amu) desorpsiyonu incelenmiş ve Şekil 4.19'da gösterilmiştir. TiO_2 yüzeyinde 290 K ve 620 K olmak üzere iki farklı sıcaklıkta CH_3 oluşmaktadır. Saf Co yüzeyinde sadece 270 K'de CH_3 oluşurken %75 ve %50 Co yüzeylerinde ise 425 K'de aynı oluşum gözlenmektedir. Fakat saf Pt ve %25 Co yüzeyinde hiçbir oluşum gözlenmemektedir.



Şekil 4.19: TiO_2 , 0.25 ML Co, %75 Co, %50 Co, %25 Co, 0.25 ML Pt yüzeylerinde metanol reaksiyonu sonucu CH_3 (15 amu) oluşumunun TPD sonuçları.

Pt-Co bimetalik cluster yüzeylerde CH_3OH molekülünün parçalanması sonucu 235 K'de H_2O oluşumu şekil 4.20'de gösterilmektedir. Pik konumu bütün yüzeyler için aynı olsa da sinyal şekli TiO_2 ve saf Co yüzeylerinde daha keskin Co oranının azalmasıyla bu keskinlik azalmaktadır.



Şekil 4.20: TiO_2 , 0.25 ML Co, %75 Co, %50 Co, %25 Co, 0.25 ML Pt yüzeylerinde metanol reaksiyonu sonucu su (18 amu) oluşumunun TPD sonuçları.

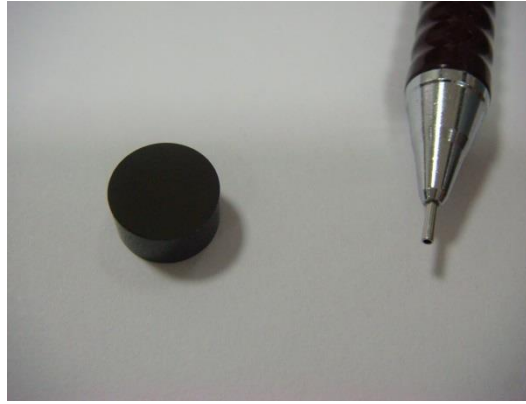
CH_3OH molekülünün Pt-Co bimetallik cluster yüzeylerde parçalanması hem saf Pt yüzeyden hem de saf Co yüzeydekinden farklı bir reaksiyon mekanizması ile gerçekleşmektedir. %75 ve %50 Co yüzeylerde 430 K'de CH_4 oluşumu net olarak gözlenirken diğer yüzeylerde böyle bir oluşuma rastlanmamaktadır. Aynı zamanda bu sıcaklık bu yüzeylerde H_2 ve CO oluşum sıcaklıklarına da karşılık gelmektedir. %50 Co kaplı yüzeydeki H_2 piki diğer numunelere kıyasla geniş ve sürekli bir davranış göstermekte ve bu da %75 Co numunesinin 170 K ve 430 K'deki iki pikinin kombinasyonu şeklinde açıklanabilir. 425 K'de CH_3 ve CH_4 oluşumu ve H_2 pikinin şekli nedeniyle %75 ve %50 Co yüzeyleri saf Pt ve saf Co yüzeylerinden farklı bir yüzey yapısına sahip olduğu söylenebilir. Büyük olasılıkla bunun sebebi yüzeyde oluşan Pt-Co bimetallik clusterlardır. Bu cluster yapısındaki değişim CH_3OH molekülünün parçalanması reaksiyonunun oluşum şeklini değiştirmektedir.

STM ve LEIS deneyleri sonucunda orta konan bimetalik Pt-Co clusterlardaki Pt ile Co arasındaki etkileşim kendini TPD deneylerinde de göstermiştir. Saf Pt ve saf Co yüzeylerden farklı olarak Pt-Co yüzeylerde gerçekleşen reaksiyon yolu ve ortaya çıkan ürünlerde farklılıklar oluşmuştur. Özellikle LEIS deneyler ile yüzeyi Pt'ce zengin Pt-Co clusterın aynı Pt gibi davranması ve benzer bir reaksiyon yolu izlemesi beklenirken TPD deneyleri ile Pt-Co etkileşiminin sadece basit bir fiziksel etkileşim olmadığı aynı zamanda elektronik yapının da bundan etkilendiği ortaya konmuştur. Bundan dolayı metanol molekülünün parçalanma reaksiyonundaki davranış saf Pt veya Co'ın yüzeylerin gerçekleştirdiğinden daha farklı seyretmektedir.

5. CAMSI KARBON ALTLIK ÜSTÜNE Pt-Co ÇALIŞMASI

TiO₂ altlık üstüne yapılan Pt-Co çalışmasında iki metal clusterları arasındaki etkileşime bağlı olarak metanol molekülünün parçalanması reaksiyonunun farklı yollardan oluştuğu ve de LEIS deneyleri ile yüzey metal yapısının Pt'ce zengin olduğu sonuçları karşımıza çıkmıştır. Bu sonuçlar göz önüne alındığında aynı etkileşimin camsı karbon altlık üstüne hazırlanan katalitik ince filmlerde nasıl gerçekleştiği incelenmiştir.

Elektrokimyasal deneyleri kolaylıkla gerçekleştirebilecek bir altlık olan ve Şekil 5.1'de gösterilen camsı karbon asidik veya bazik ortamlardan etkilenmediği için döngüsel voltametri deneyleri ile döner disk elektro deneylerinde kullanılabilir. Diğer yandan 3000 °C'ye kadar ısıtılabilindiğinden yüzey yapısının sıcaklıkla nasıl değiştiğini anlamaya imkân sağlamaktadır. Yüzey yapısı bakımından kolaylıkla temizlenebildiğinden defalarca kullanımı mümkündür.



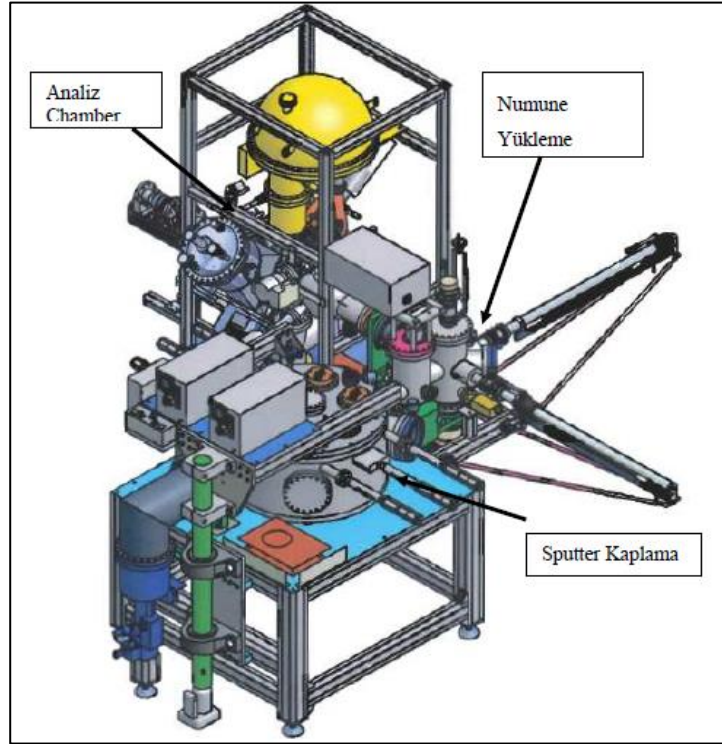
Şekil 5.1: Camsı Karbon altlık.

5.1. Pt-Co Alaşımlarının Hazırlanışı

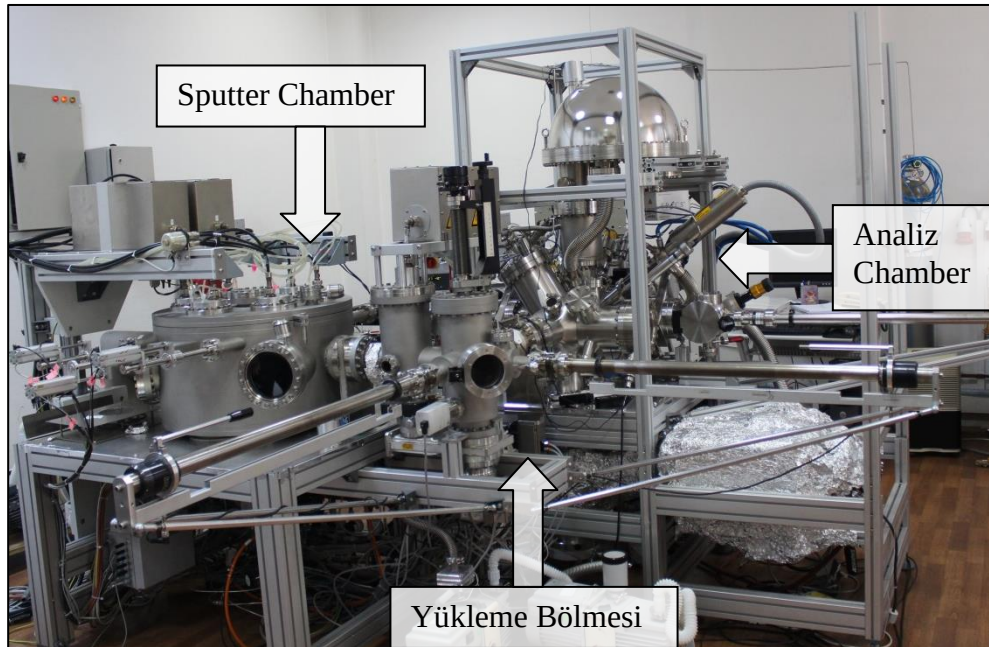
Camsı karbon altlık üzerine ultra yüksek vakum şartlarında çoklu vakum sistemi içerisinde katalitik yüzeyler oluşturulmuştur. Çoklu UHV sistemi ultra yüksek vakuma sahip bir yüzey analiz *chamber* (vakum odası), bir numune sentezleme sistemi ve bir diğer yükleme/saklama odası şeklinde Şekil 5.2'de görülen üç kısımdan oluşmaktadır.

Vakum sistem sürekli olarak ultra yüksek vakum şartlarında ($<10^{-9}$ mbar) tutulmaktadır. Numune yükleme sırasında kaplamaların gerçekleştirildiği sputter kısmı ve tüm analiz tekniklerinin bulunduğu analiz kısmı yükleme bölmesinden otomatik havalı kapılar ile ayrılmaktadır. Aynı zamanda kapılar açıldığında her iki kısma numune transferinde kullanılan birbirlerine dik iki transfer kolu bulunmaktadır. Bu şekilde bir tasarım UHV şartlarında kontrollü olarak sentezlenen numunelerin atmosferik şartlarına çıkartılmaksızın XPS, UPS ve AES gibi bazı yüzey analiz tekniklerini içeren analitik vakum odasına (Analyze Chamber) transfer edilerek analiz edilmesine imkân vermektedir. Şekil 5.3'te BESTEC ve SPECS firmalarınca dizaynı yapılan sistem gösterilmektedir.

Kaplama kısmında 1 DC puls, 3 DC ve 2 RF tipi sputter gun'lar kullanılarak kaplama yapılabilir. Sistem içerisine 20 sccm - 0.01 sccm aralığında ve 99.9999 saflığında Ar, O₂ ve N₂ gazları istenen oranda verilerek Şekil 5.4'te görüldüğü gibi oluşturulan plazma ile kaplama yapılabilir. Kaplama sırasında kaplama hızını monitör eden QCM bulunmaktadır. QCM için kaplama hızı kalibrasyonu ilkönce XPS kullanılarak belli bir (örneğin Pt için) sputter gun için 1 Å hassasiyetinde kalibre edilmiştir. Aynı zamanda kaplama sırasında veya kaplama haricinde numuneleri 900°C'ye kadar termal tavlama için numune tutucunun içerisinde hemen numunenin arkasında bulunan PBN (Pyrolytic Boron Nitride) ısıtıcı bulunmaktadır.



Şekil 5.2: Sputter, analiz ve yükleme odalarının bulunduğu vakum sisteminin şematik gösterimi.



Şekil 5.3: Sputter, analiz ve yükleme odalarının bulunduğu vakum sisteminin gerçek görüntüsü.



Şekil 5.4: Argon gazı ile platin hedef malzeme altında oluşturulmuş plazmanın görünümü.

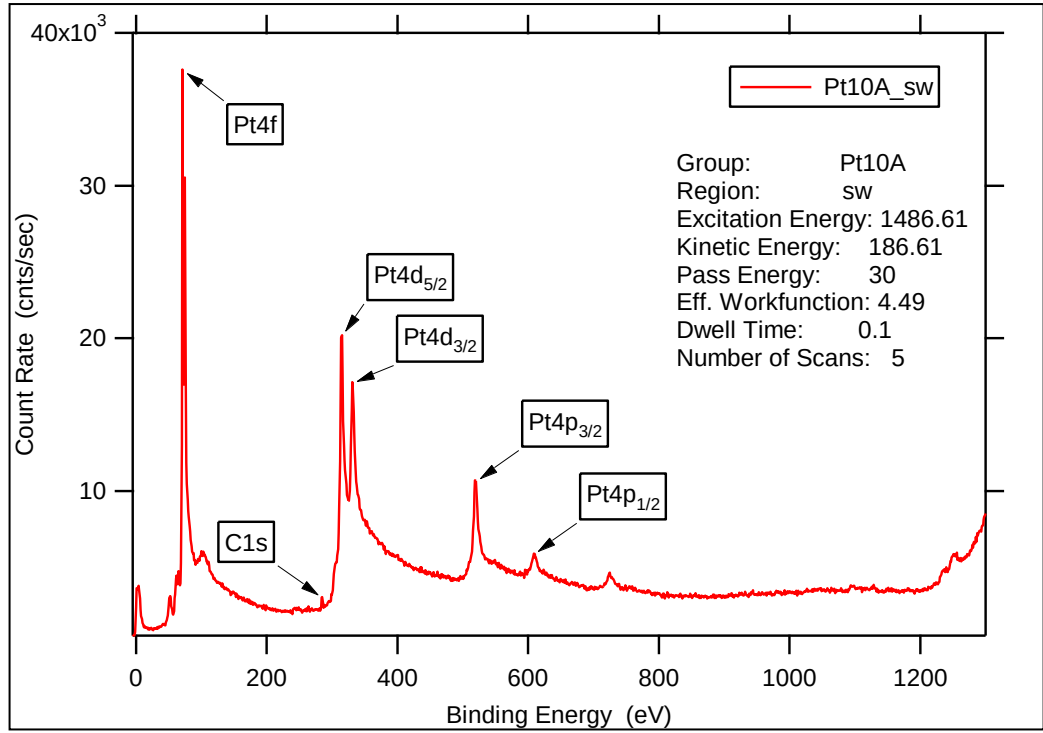
Yüzey analiz kısmında ise XPS, UPS, AES, LEED, SED ve Sputter gun kullanılmaktadır. Sistem aynı zamanda gerekirse ISS ve derinlik taraması yapabilme kapasitesine de sahiptir. Diğer yandan Hiden marka gaz analiz sistemi (RGA) ile sistemin içinde bulunan gazları veya analiz edilen katalitik yüzeyde oluşan reaksiyon sonucunda yüzeyden salınan gazları ölçmek mümkündür. Bu sayede TPD çalışmaları gerçekleştirilebilmektedir. Analiz *chamber* kısmında örnek büyütme amaçlı “Focus” marka aynı anda 3 malzemeyi bir noktaya odaklayan *e-beam* cihazı bulunmaktadır.

Pt ve Co ince film kaplamaları DC ve RF magnetron sputter yöntemi kullanılarak yapılmaktadır. Kaplamalar camsı karbon veya karbon kâğıt altlık üzerine 1×10^{-8} – 3×10^{-8} mbar basınçta gerçekleştirilmiştir. Hedef malzeme ile altlık arası mesafe 50 mm olacak şekilde ayarlanır ve 20°C, 300°C veya 500°C sıcaklıkta 2.5 sccm argon gazı akışı kullanılarak kaplama yapılmıştır. Isıtma işlemi için “Pyrolytic Boron Nitride” (PBN) ısıtıcı kullanılmış ve thermocouple yardımıyla sıcaklık ölçümü yapılmıştır. Platin kaplama için DC sputter güç kaynağı; kobalt için ise RF güç kaynağı kullanılarak kaplama yapılmıştır. Pt-Co alaşımı oluşturulurken her iki malzemeden birer monolayerden daha az olacak şekilde çok katmanlı olarak hazırlanan bir film elde edilmiştir. Kaplama kalınlığı QCM kullanılarak ölçülmektedir. Camsı karbon altlık üzerine katalizörlerin kaplanması sırasında herhangi bir ön ısıtma işlemi yapılmamıştır. Bir grup katalizör ise kaplama sırasında 300°C ve 500°C’ye ısıtılarak denenmiştir.

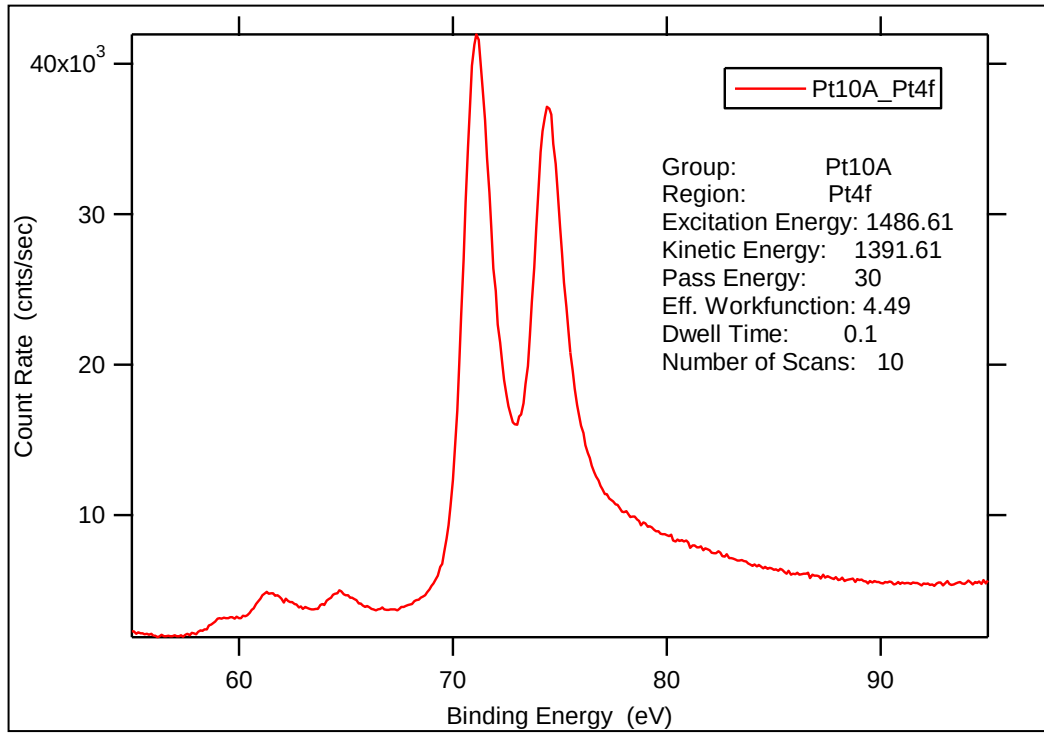
Elde edilen platin veya platin-kobalt kaplı yüzeylerin elementel oranları ve elektronik yapıları daha sonra XPS ve UPS yöntemiyle incelenmiştir. Kimyasal aktiviteleri ise CV ve ORR deneyleri yardımıyla test edilmiştir.

5.2. Nanokatalizörlerin Yüzey Bileşiminin Tespiti

Sputter tekniği ile hazırlanan katalizör yüzeylerin analizleri X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) kullanılarak yapılmıştır. Bir yüzey analiz yöntemi olan XPS ile ilgili detaylı bilgiler önceki bölümlerde anlatılmıştır. Kısaca yüzeyde bulunan atomların iç kabuklarındaki enerji seviyelerinde bulunan elektronların fotoelektrik olay sonucu uyarılması mantığına dayanır. İlk olarak Pt kaplı camsı karbon yüzeyin XPS sonuçlarına değinilmiştir. Şekil 5.5'te Pt kaplı camsı karbon yüzeyin genel tarama XPS sonucu incelendiğinde yüzeye sadece saf olarak Pt kaplandığı görülmektedir. Altlık olan camsı karbonun piki 285 eV civarında gözükmemektedir. Başka herhangi bir element izine rastlanmamıştır. Bu sayede gerçekleştirilen kaplamaların temizliği gösterilmiştir. Şekil 5.6'da ise Pt'in ana piki olan $4f_{5/2}$ ve $4f_{7/2}$ piklerinden elde edilen detaylı tarama sonucu XPS eğrisidir.

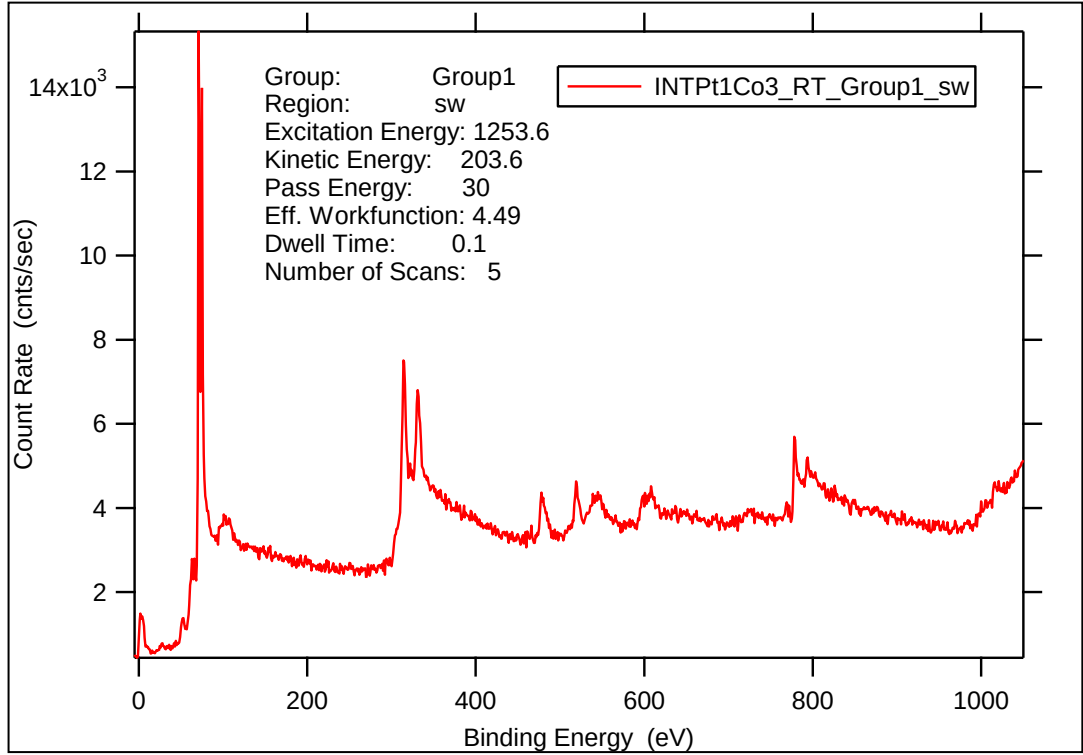


Şekil 5.5: 10 Å Pt kaplı GC karbon yüzeyin genel tarama XPS grafiği.

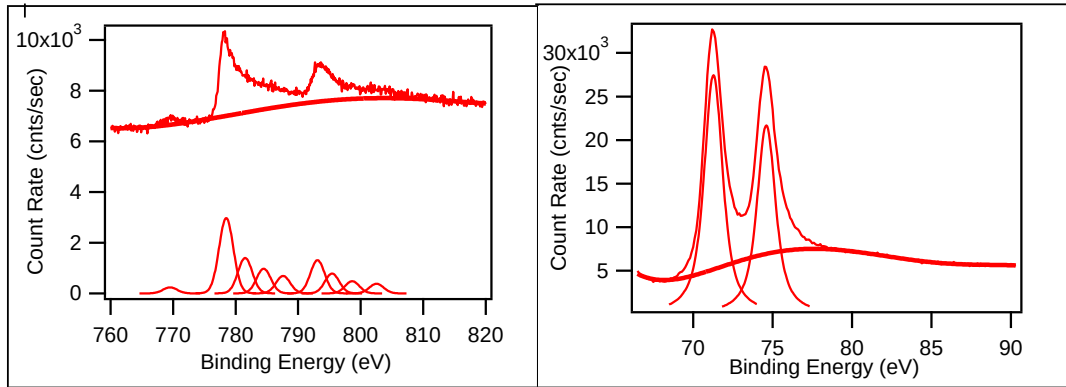


Şekil 5.6: Platin için alınmış hassas XPS taraması grafiği.

Bir sonraki adımda ise sputter sistemi kullanılarak Pt:Co'nun 3:1, 1:1 ve 1:3 oranlarında ve bu oranların 20°C, 300°C ve 500°C sıcaklıklarda Pt-Co alaşımları hazırlanmıştır. Hazırlanan her bir örnek XPS ve UPS teknikleri ile incelenmiştir. Öncelikle XPS tekniği kullanılarak 1.0 eV ve 5 taramadan oluşan genel bir tarama yapılmıştır (Şekil 5.7). Yüzeyde Pt ve Co dışında beklenmeyen herhangi bir element olmadığı görüldüğünde elementel oranları hassas bir şekilde hesaplamak için Şekil 5.8'de de görüldüğü gibi Pt 4f ve Co 2p piklerinin bulunduğu enerji bölgesi 0.1 eV adımla 10 tarama yapılarak detaylı bir şekilde taranmıştır. Datalar IGOR programı kullanılarak çizilmiş ve fit işlemi için öncelikle altıncı dereceden bir polinom kullanılarak üretilen background fonksiyonu bulunmuştur. Background fonksiyonun çıkarılmasıyla piklerin altında kalan alanlar en az hatayla bulunabilir. Örnek olarak Pt:Co 1:3 oranı için XPS grafikleri ve fit sonucu elde edilen pikler verilmiştir (Şekil 5.8).



Şekil5.7: Pt-Co kaplı GC karbon yüzeyin genel tarama XPS grafiği.



a)

b)

Şekil 5.8: Pt-Co kaplamasının a) Co 2p ve b) Pt 4f pikleri için hassas XPS taraması ve fit çalışması.

Pt 4f ve Co 2p piklerinin alanlarının bulunması gerçek oranı bulmak için yeterli değildir. Her elementin orbitallerindeki elektron yoğunluğu ve onların fotoelektrik etki ile uyarılma kabiliyeti farklı olduğundan sadece pik alanlarını kıyaslamak doğru sonuç vermemektedir. Bunun için daha önceden her elementin belli orbitalinden elde edilen pik için belirlenmiş olan “Atomic Sensitivity Factor (ASF)” kullanılmaktadır. “Perkin Elmer Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy” kitabındaki ASF

değerleri (η_{Pt4} ve η_{Co2p}) kullanılarak Pt ile Co arasındaki oran bütün numuneler için hesaplanmıştır. Tablo 5.1’de hem farklı kalınlıkta Pt kaplamaları hem de Pt:Co oranları için hesaplanan oranlar verilmiştir.

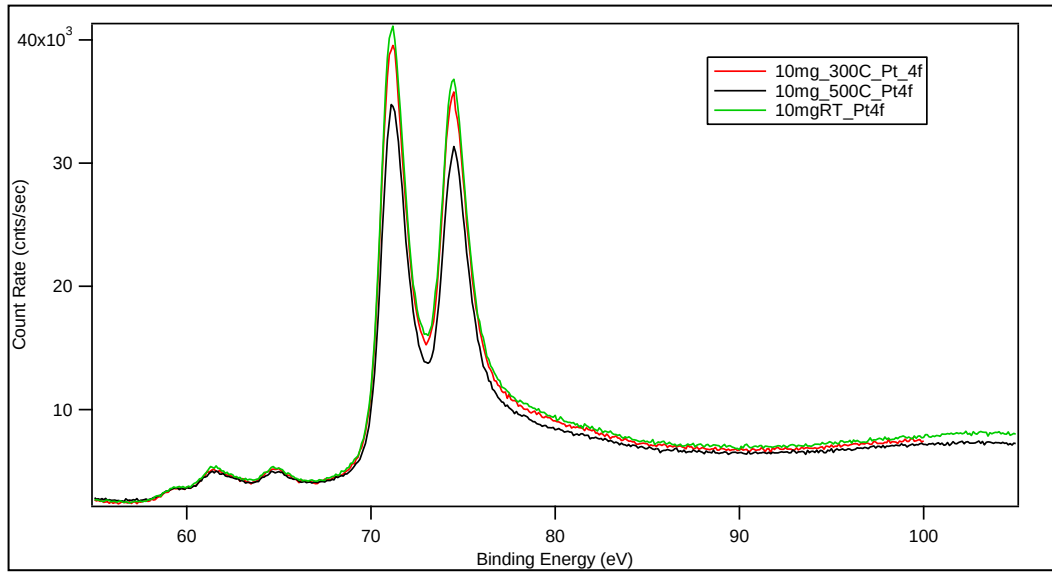
Tablo 5.1: Farklı kalınlık ve oranlardaki Pt ve Pt-Co örneklerinin kaplama şartları ve fit sonuçları.

Numune Kodu	Pt miktarı ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Co miktarı ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	%Pt	%Co	Kaplama sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	Pt kalınlığı ($\text{\AA}$)	Co kalınlığı ($\text{\AA}$)	Fit sonuçları Pt/Co oranı
Pt 22	22	0	100	0	25	103	0	-
Pt 14	14	0	100	0	25	65	0	-
Pt 10	10	0	100	0	25	47	0	-
Pt 10	10	0	100	0	300	47	0	-
Pt 10	10	0	100	0	500	47	0	-
Pt 10 (Pt3/Co1)	10	0.98	75	25	25	44	15	7.27
Pt 10 (Pt1/Co1)	10	3.03	50	50	25	44	30	5.11
Pt 10 (Pt1/Co3)	10	9.08	25	75	25	49	102	2.40
Pt10 (Pt3/Co1) 300	10	0.98	75	25	300	47	15	5.99
Pt10 (Pt1/Co1) 300	10	3.03	50	50	300	44	30	3.13
Pt10 (Pt1/Co3) 300	10	9.08	25	75	300	49	102	2.37
Pt10 (Pt3/Co1) 500	10	0.98	75	25	500	44	15	5.88
Pt10 (Pt1/Co1) 500	10	3.03	50	50	500	44	30	4.24
Pt10 (Pt1/Co3) 500	10	9.08	25	75	500	49	90	2.89

Yukarıdaki tabloda görüldüğü gibi ilk olarak farklı Pt kalınlıkları camı karbon altlık üzerine çalışılmıştır. Bu kalınlıklardan en iyi kimyasal verimi $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ olarak

hazırlanan örnekten elde edilmiştir. Daha az Pt yüklemesi bulunan örneklerde Pt miktarının azlığı ile doğru orantılı olarak katalitik aktivite düşmektedir. Pt miktarının artışı ile aktivite doğru orantılı olarak artsa da belli bir kalınlıktan sonra camsı karbon yüzey gitgide düz ve pürüzleri tamamen kapanmış olduğundan altta kalan Pt atomları artık reaksiyonlarda aktif olarak yer alamamaktadır. Dolayısıyla yükleme miktarının artışı verim artışını beraberinde getirmediği CV ve ORR deneyleri sonucunda gözlenmiştir.

Bir sonraki adımda ise aynı yükleme miktarı ($10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) farklı sıcaklıklarda kaplanarak sıcaklığın yüzey yapısına etkisi incelenmiştir. Sıcaklıklar 20°C , 300°C ve 500°C olarak belirlenmiştir. Sıcaklığın artması ile Pt ince filmi yüzeydeki dağılımında değişim olduğu tespit edilmiştir. Her ne kadar camsı karbon altlığın yüzeyi düz ve pürüzsüz gibi gözükse de elimizdeki AFM sonuçları mikron boyutta çizikler olduğunu göstermektedir. Bunun başlıca sebebi yüzeyin her kaplamadan sonra tekrardan temizlenmesi ve bu işlem için 50 nm boyutunda Al_2O_3 parçacıkları içeren bir çözelti kullanılmasıdır. Dolayısıyla yüzeyde de bu parçacıkların çapında çiziklerin oluşması doğaldır. Sıcaklığın artması Pt mobilitesini arttırmakta ve parçacıklarının bu ara yüzeylere dağılımını kolaylaştırmıştır. Bir diğer etki de Pt parçacıklarının kendi aralarında etkileşerek topaklanmasıdır. Bu etkiler XPS yardımıyla da gözlenmiştir. Görüldüğü gibi sıcaklığın artışı ile Pt ana pikinin şiddeti azalmaktadır (Şekil 5.9). Bu durum bize film kalınlığının azaldığını göstermektedir. Aynı miktarda Pt'in daha ince bir katman oluşturması daha çok atomun açıkta kalmasına sebep olmaktadır. CV ve ORR deneylerindeki verim artışı incelendiğinde bu durum gözlenebilir. Bununla beraber 500°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda Pt veya Co ince filminin yüzeyde topaklanma (agglomeration) şeklinde bir yapı oluşturmaya başladığı da literatürde karşımıza çıkmaktadır [109], [110]. Özellikle yüzey enerjisi düşük olan camsı karbon ve SiO_2 gibi altlıklar üzerinde büyütülen ince filmlerde sıcaklığın etkisiyle atomların bir araya gelerek toplanması sıklıkla gözlenen bir etkidir. Bu etki doğal oksitlenmiş SiO_2 üstüne büyütülmüş Co çalışmamızda da gözlenmiştir. Yine aynı sebepten camsı karbon yüzeyde de Pt ve Co atomları sıcaklığın etkisiyle topaklanarak bir araya gelebilir ve Pt ile Co'nun XPS piklerindeki azalma görülebilir.

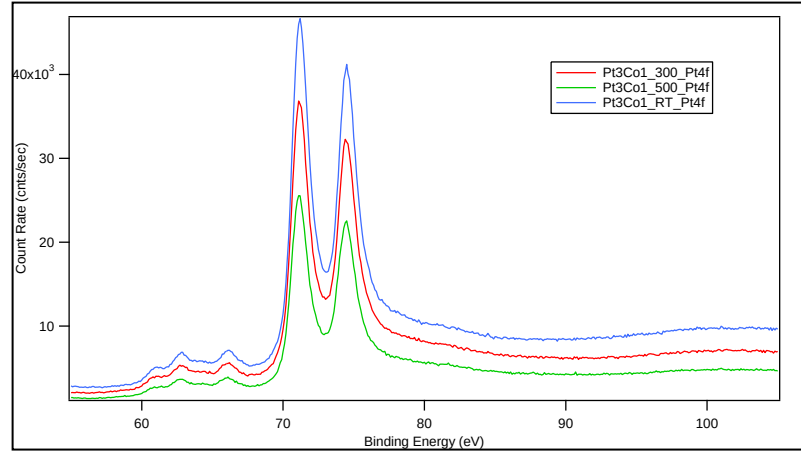


Şekil 5.9: Farklı sıcaklıkta hazırlanmış platin ince filmin hassas XPS taraması grafiği.

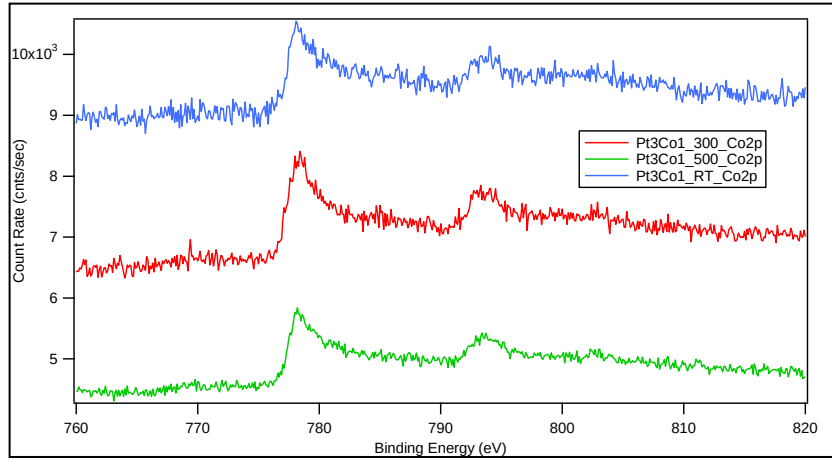
Pt ve Co'nun farklı oranlarda karıştırılması ve sıcaklığın bunların üzerine olan etkisi de yine Tablo 5.1'de verilmiştir. Görüldüğü gibi kaplanan Pt:Co oranı ile XPS deneyi sonucu elde edilen oran birbiri ile tam uyuşmamaktadır. Sadece 3:1 oranından 1:3 oranına doğru Co oranındaki artış deneysel olarak da gözlenmiştir. Bu durum her sıcaklık için genelde bu şekilde gerçekleşmiştir. Kaplanan oran ile deneysel olarak ortaya çıkan oran arasındaki fark Pt ile Co'nun etkileşimi ile açıklanabilir. Daha önceki TiO₂ kristal altlık üstüne yapılan çalışmada da görüldüğü gibi sputter tekniği ile yapılan kaplamalarda da benzer şekilde Co parçacıkları Pt tarafından sarılmaktadır.

Sıcaklık artışıyla beraber 3:1 oranında hazırlanan örnekler incelendiğinde hem Pt'in hem de Co'nun XPS piklerinin şiddetlerinde bir azalma gözlenmektedir (Şekil 5.10). Diğer yandan Pt:Co oranında bir artış gözlenmektedir (Tablo 5.1). Literatürden bildiğimiz kadarıyla Pt:Co 3:1 oranı L₁₂ fazına karşılık gelmektedir [83]. 300°C sıcaklıkta kaplanan filmlerde L₁₂ fazının oluşmasıyla Co atomları Pt yapının içine girmiş ve böylece yüzeye yaklaşmıştır. L₁₂ fazının yapısı incelendiğinde Co atomlarının Pt'in kristal yapısı içinde yer aldığı Şekil 5.13'te gösterildiği gibi gözükmemektedir. Dolayısıyla Co oranı artmış, Pt oranı azalmıştır.

500°C'de ise topaklanma etkisiyle de hem Pt'in hem de Co'nun şiddetlerinde bir azalma söz konusudur. Sıcaklığın bu etkisi de CV ve ORR deneylerinde karşımıza çıkmaktadır.



a)



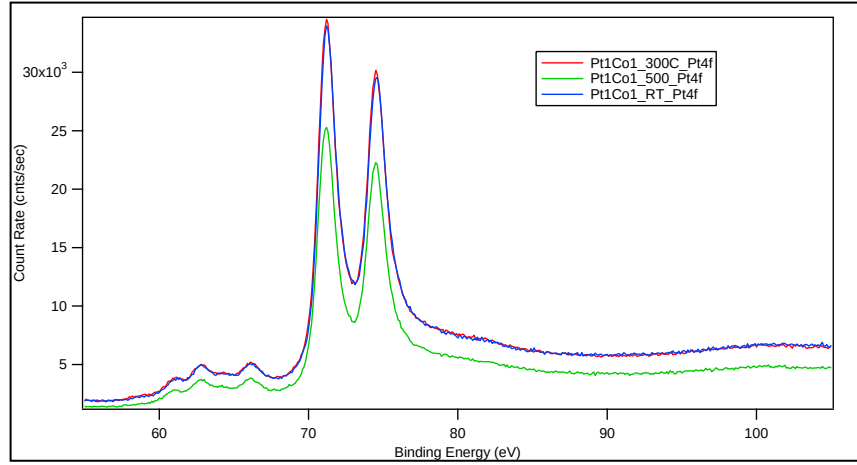
b)

Şekil 5.10: Pt:Co 3:1 oranlaması için oda sıcaklığı, 300°C ve 500°C’de a) Pt 4f ve b) Co 2p pikleri için hassas XPS taraması.

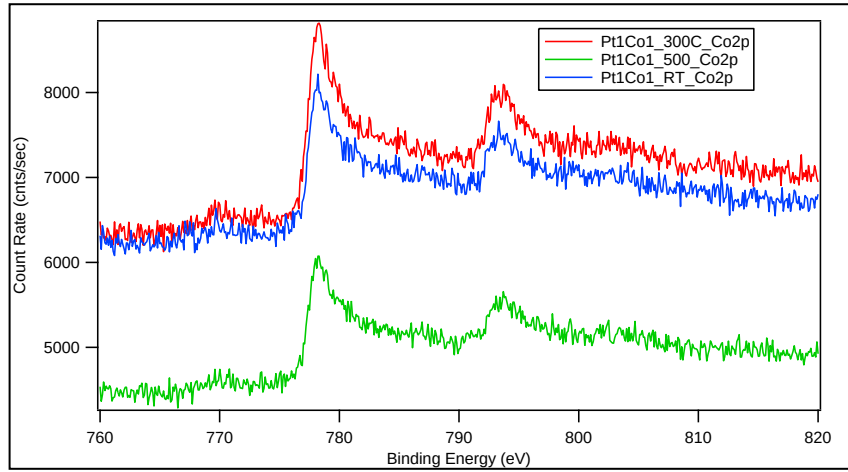
Pt-Co’nın eşit oranda (1:1) hazırlandığında ise 300°C’de $L1_0$ fazı olduğu gözlemlenmektedir [83]. Yine oda sıcaklığındaki duruma göre Co oranında bir artış gözlenmektedir (Tablo 5.1). Fakat bunun yanında oluşan fazın etkisiyle Co, XPS pik şiddeti bir önceki durumda olduğu gibi azalmamış aksine artmıştır (Şekil 5.10). 1:1 oranında hazırlanan örneklerde ilk başta beklenen yine 3:1 fazında olduğu gibi sıcaklıkla hem Pt’in hem de Co’nın pik şiddetlerinde düştü. Fakat $L1_0$ fazının 300°C sıcaklıkta oluşmaya başlamasıyla Co daha çok yüzeye yaklaşmıştır ve Şekil 5.13’te görüldüğü gibi Pt kristal yapısının içine girmiştir [83]. Bununla beraber Pt’in yüzeye dağılmasını engellemiştir. Pt pikinin azalmaması da bunu göstermektedir.

500°C’de hazırlanan Pt:Co 1:1 oranındaki örnekte XPS oranlarında daha öncekinden farklı bir davranış karşımıza çıkmıştır. Şimdiye kadar hazırlanan örneklerin hepsinde sıcaklık artışı ile Co miktarı doğru orantılı olarak artmaktayken bu örnekte tam tersine bir azalma gözlenmiştir. Yüzey 300°C’de hazırlanan örneğe kıyasla Pt açısından daha zengin bir hal almıştır. Diğer yandan hem Pt’in hem de Co’nın piklerin şiddetindeki azalma kendini göstermiştir (Şekil 5.11).

500°C’de hazırlanan örnekte faz oluşumu etkisinin sıcaklık etkisinin gerisinde kaldığı ortaya çıkmaktadır. Aksi durumda Pt ve Co’nın piklerinde bir azalma oluşmaması gerekirdi. Bu azalma aynı saf Pt durumunda olduğuna benzer şekilde yüksek sıcaklıkta filmin yüzeydeki dağılımının değişmesinden kaynaklanmaktadır. 1:1 oranında $L1_0$ fazını oluşturan Pt-Co atomları sıcaklığın etkisiyle yüzeyde topaklanmaya başlamışlar ve bu sayede zaten Pt atomları tarafından sarılan Co atomları daha derinlerde kalarak oransal olarak azalmış şekilde gözükmemektedir.



a)



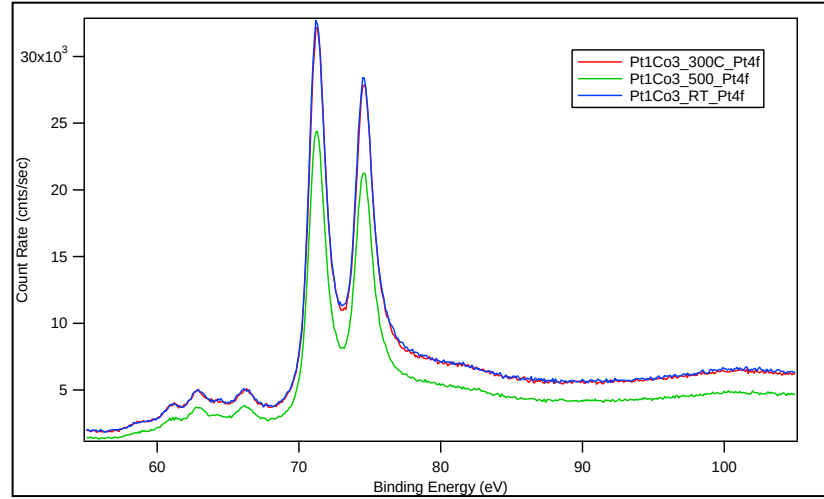
b)

Şekil 5.11: Pt:Co 1:1 oranlaması için oda sıcaklığı, 300°C ve 500°C’de a) Pt 4f ve b) Co 2p pikleri için hassas XPS taraması.

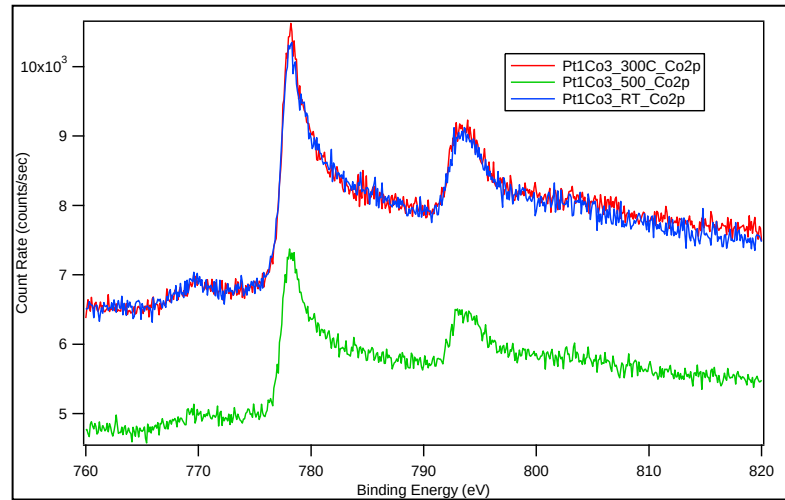
Co zengini olan 1:3 oranında ise bu orana uygun özel bir faz yoktur. Bundan dolayı Co zengin olan filmin oda sıcaklığı ile 300°C arasındaki deneysel oranlar arasında bir fark oluşmamaktadır. Co atomları zaten yüzeyde yerlerini almışlardır. Isıtmayla oranda bir değişim olmamıştır. 1:1 durumunda olduğu gibi yine Co’ın zenginliği film yapısının değişimine engel olmuştur. Dolayısıyla Pt pikinin şiddeti de azalmamıştır. Tüm bu etkiler CV ve ORR deneylerinin sonuçlarına da yansımaktadır.

Pt:Co 1:3 oranın 500°C’de hazırlanan örneğinde Co zengin olmasına karşın yine 1:1 oranında olduğu gibi Pt oranında az bir artış gözlenmiştir. Burada da bir miktar Co atomu topaklanma sırasında Pt atomları tarafından sarılmış fakat yüzey Co zengin olduğundan fazla bir etkisi görülmemiştir. Tüm bu sıcaklık ve oran

değişimlerinin etkisi CV ve ORR deneylerinde karşımıza çıkmaktadır. Kimyasal deneylerin ve dolayısıyla katalitik aktivitenin verimine etki eden parametrelerden biri de yüzeydeki elektronik yapının değişimidir. Bu yüzey elektronik yapının incelenmesi için bir sonraki adımda UPS deneyleri gerçekleştirilmiştir.

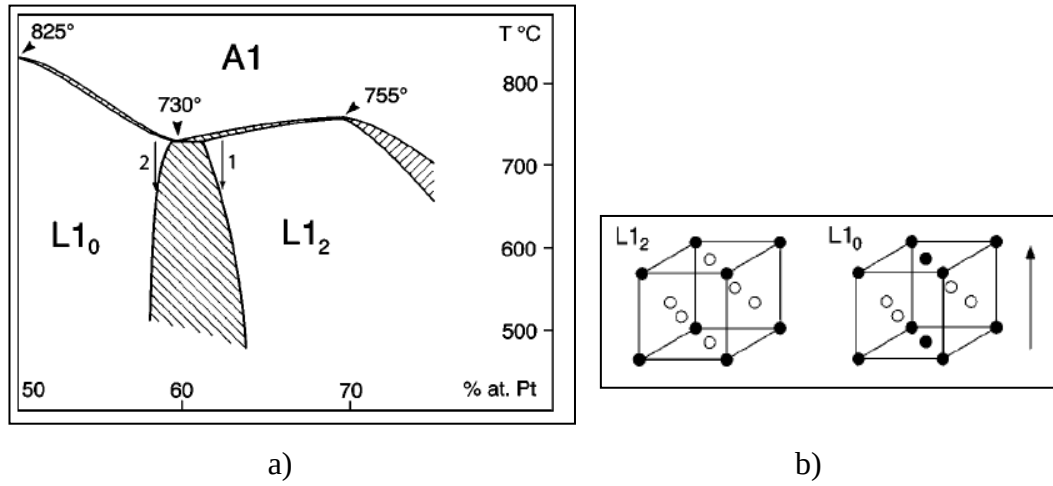


a)



b)

Şekil 5.12: Pt:Co 1:3 oranlaması için oda sıcaklığı, 300°C ve 500°C’de a) Pt 4f ve b) Co 2p pikleri için hassas XPS taraması.



Şekil 5.13: a) Pt-Co faz diyagramı ve b) L1₀ ve L1₂ yapılarının çizimi.

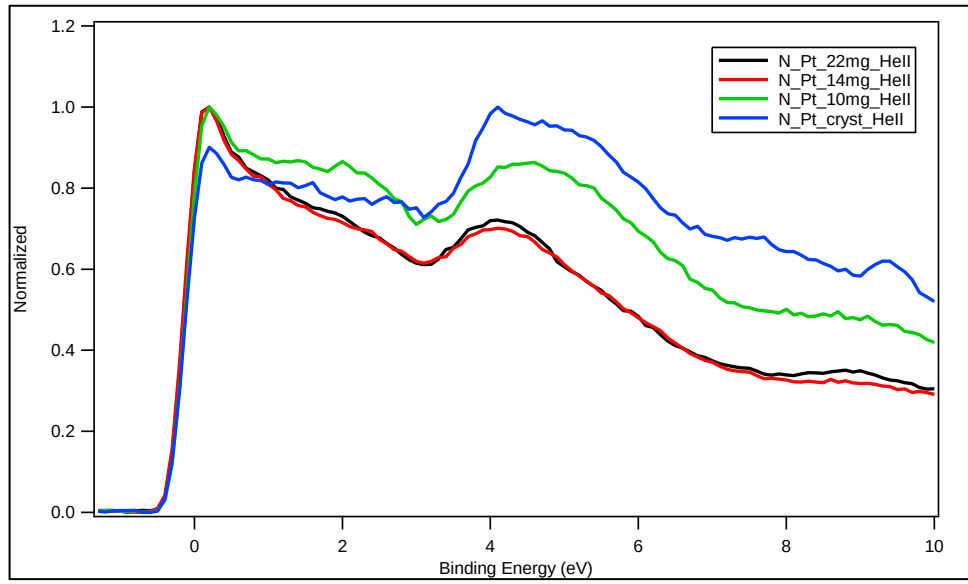
5.3. Nanokatalizör Yüzeylerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi

Camsı karbon altlık üzerine hazırlanan ultra ince katalitik yüzeyler ilk olarak XPS deneyleri yardımıyla incelenmiş ve atomik oranlar ile yüzey dağılımı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bundan sonraki adımda ise UPS deneyleri yardımıyla yüzeyde bulunan Pt ve Co gibi elementlerin birbirlerinin elektronik yapılarına nasıl etki ettiği incelenmiştir.

Bilindiği gibi Pt ve Au gibi metaller soy metaller olduğundan kimyasal olarak bileşik oluşturmamakta fakat Co gibi geçiş metalleri ise çok daha kolay bileşik oluşturabilen elementlerdir. Çalışmalarımızda elde edilen katalitik yüzeylerde farklı oranlarda Pt ve Co bulunduğundan yüzeyin kimyasal aktivitesi de bu iki elementin oranına ve ikisinin birbiri ile etkileşimine bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Diğer yandan ultra ince film olarak üretilen katalitik yüzeylerin elektronik yapısı altlığın da etkisini yansıtmaktadır. Bu etki SMSI (Strong Metal Support Interaction) etkisi olarak literatürde de karşımıza çıkar. Özellikle çok ince metal film kaplamalarında altlığın yapısındaki oksijen eksikliğinin film olarak kaplanan metalin oksijen aktivitesini etkilediği ilk olarak gözlenmiştir. İlerleyen çalışmalarda her tip metal ince filmin elektronik yapısının altlıktan etkilenerek değişebileceği ortaya konmuştur [85], [111].

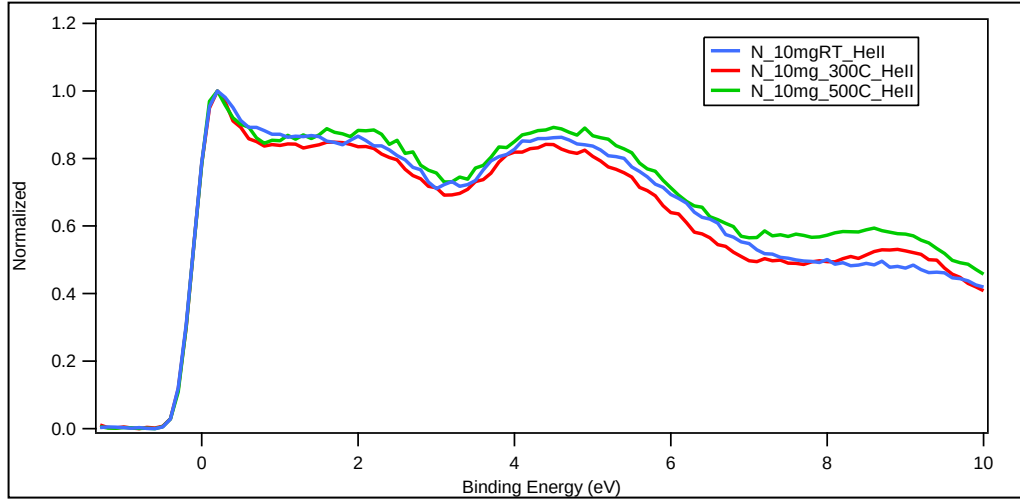
Katalitik aktiviteleri ölçülmek amacıyla camsı karbon altlık üstüne kaplanan ultra ince Pt ve Pt-Co filmler aynı zamanda UPS tekniği ile de incelenmiştir.

Deneylere ilk olarak farklı kalınlıklardaki Pt kaplamaları ile başlanmıştır (Şekil 5.14). Karşılaştırmak için Pt kristalinden elde edilen UPS sonuçları da grafiğe eklenmiştir. Görüldüğü gibi Pt kristalinin elektronik yapısı ile ince film olarak elde edilen Pt yapının elektronik dağılımı farklılıklar göstermektedir. Ama $22\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ile $14\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt kaplamaları yüzey elektronik yapısı bakımından birbirine yakınlık göstermektedir. 2 eV ve 5 eV bağlanma enerjisinde görülen pikler literatürde de karşımıza çıkan Pt'in $5d_{5/2}$ ve $5d_{3/2}$ pikleridir. Daha sonraki aşamada CV ve ORR deneylerine $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt kaplaması ile devam edildiğinden bu yükleme miktarının farklı sıcaklıklarda hazırlanan ince filmlerinin UPS sonuçları karşılaştırılmıştır.



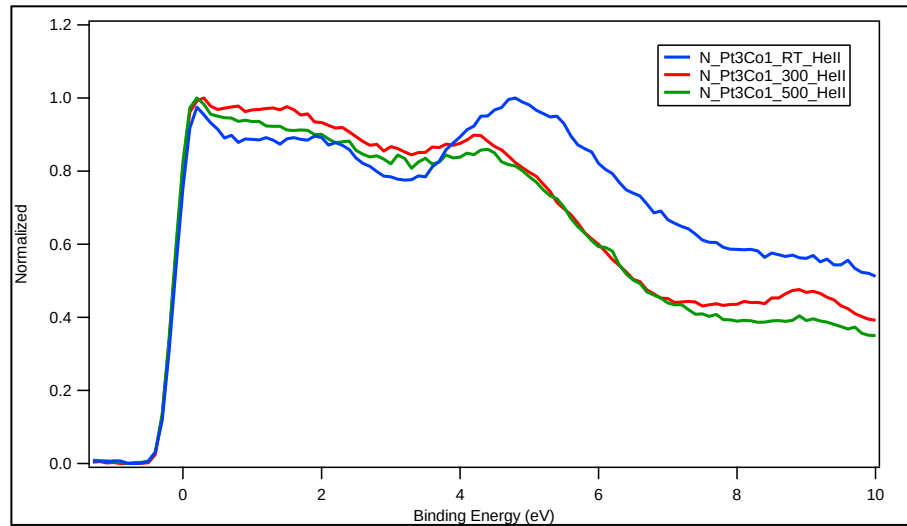
Şekil 5.14: Farklı kalınlıklardaki Pt ince filmlerin normalize edilmiş UPS grafikleri.

XPS sonuçları incelendiğinde $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt kaplı yüzeyin sıcaklıkla yüzey yapısında oluşan değişimler pik şiddetindeki değişim olarak karşımıza çıkarken UPS deneyleri birbirlerine yakın sonuçlar ortaya koymuştur (Şekil 5.15). Bu durum sıcaklığın saf Pt kaplı yüzeyde yüzeyin elektronik yapısını değiştirmediğini göstermektedir. Soy metal olan Pt'in camı karbon yüzeyle etkileşmesi de beklenmemektedir. Diğer yandan XPS sonuçları yüzeydeki yapısal değişikliği gösterdiğinden oluşan bu değişimin sadece morfolojik boyutta olduğu elektronik yapıyı etkilemediği söylenebilir.



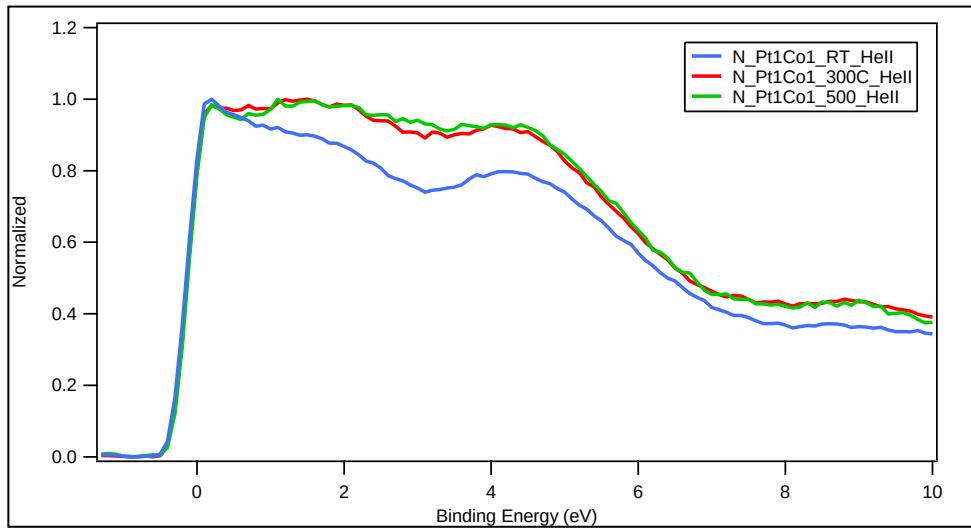
Şekil 5.15: 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt kaplı yüzeyin 20°C, 300°C ve 500°C’deki normalize edilmiş UPS grafiği.

Bir sonraki örnek grubunda Pt:Co 3:1 oranı 20°C, 300°C ve 500°C sıcaklıklarda camsı karbon altlık üzerine büyütülmüş ve UPS deneyleri yapılmıştır. Şekil 5.16’deki UPS grafiklerinde de görüldüğü gibi özellikle ısıtma uygulanmamış örnek ile ısıtılmış olanların elektronik seviyelerinde belirgin değişiklikler vardır. 4.8 eV civarında bulunan ve Pt’e özgü olan pikin yerinin ve şiddetinin sıcaklıkla değiştiği gözükmemektedir. 0.5 eV’luk bu kaymanın tek sebebi ortamda bulunan Co atomları ile Pt atomlarının etkileşmesi ve bu sayede yapının değişmesidir.



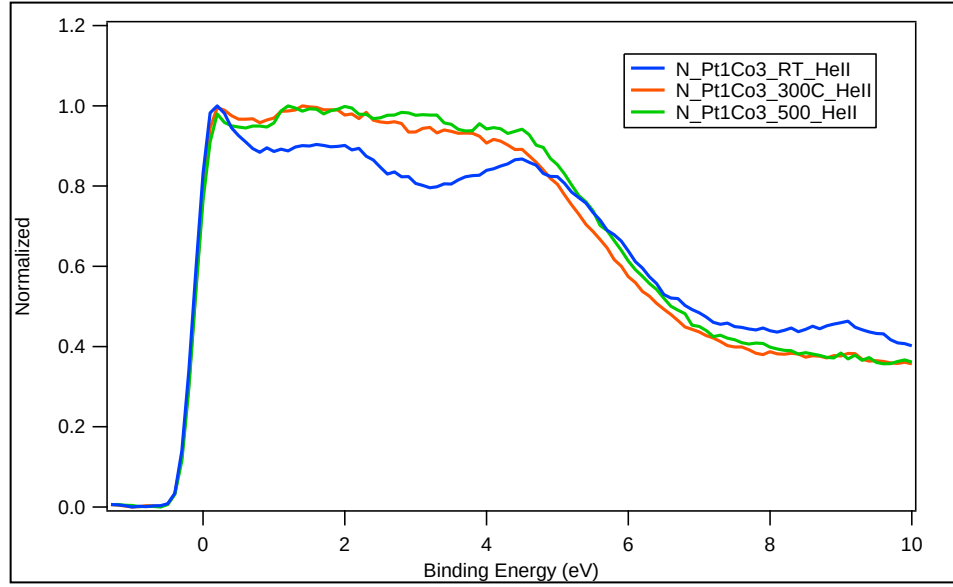
Şekil 5.16: Pt:Co 3:1 oranında ince film kaplı yüzeyin 20°C, 300°C ve 500°C’deki normalize edilmiş UPS grafiği.

Çalışmanın devamında yine Pt:Co 1:1 oranı için UPS deneyleri yapılmıştır (Şekil 5.17). Co oranı artışı ile beraber oda sıcaklığında kaplanan numunede Co'nun elektronik yapısının baskın geldiği gözlenirken ısıtma sonucu daha önceki Pt:Co 3:1 oranında olduğu gibi atomlar arası etkileşimden dolayı elektronik yapının değiştiği, elektron yoğunluğunun arttığı belli olmaktadır. Fakat 300°C ve 500°C'lerdeki UPS sonuçlarının benzerliği XPS sonuçlarında ortaya çıkan farkı yansıtmamaktadır. Dolayısıyla 1:1 oranında da 3:1 ve saf Pt durumlarında olduğu gibi sıcaklıkla yüzeydeki morfolojik değişiklikler UPS yardımıyla gözlenememektedir.



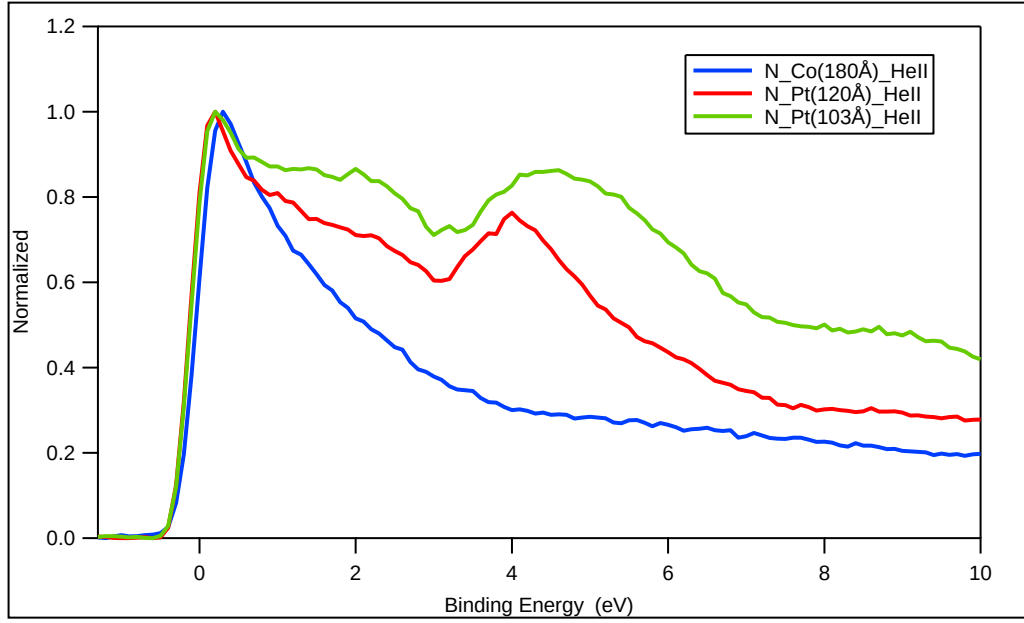
Şekil 5.17: Pt:Co 1:1 oranında ince film kaplı yüzeyin 20°C, 300°C ve 500°C'deki normalize edilmiş UPS grafiği.

Son olarak Pt:Co 1:3 oranı için Şekil 5.18'de görülen UPS grafiği incelendiğinde sıcaklığın etkisi ile Fermi bölgesindeki elektron dağılımının değiştiği gözlenmiştir. Sıcaklık artışı ile beraber elektron yoğunluğu 6-10 eV bölgesinden 0-5 eV bölgesine doğru kaymıştır. Bu durum yüzey elektronik yapısının değiştiğini dolayısıyla da yüzeydeki atomların reaksiyona girebilme potansiyellerindeki ya da diğer bir deyişle elektron alış-veriş kabiliyetlerindeki değişimi ortaya koymaktadır. Tüm bu değişimlerin CV ve ORR deneylerine yansması tartışılacaktır.



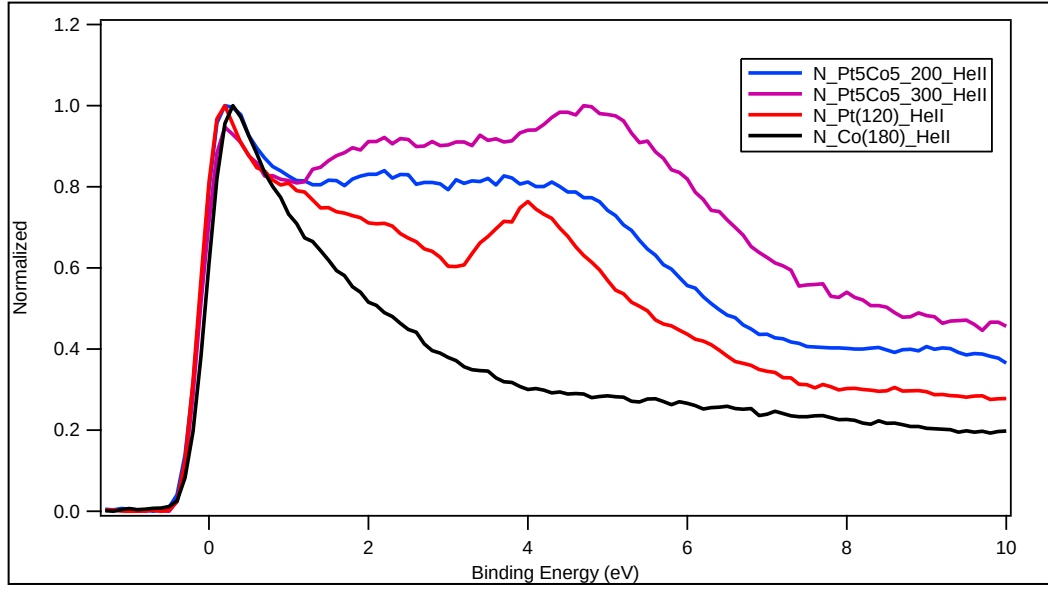
Şekil 5.18: Pt:Co 1:3 oranında ince film kaplı yüzeyin 20°C, 300°C ve 500°C’deki normalize edilmiş UPS grafiği.

Daha önceden bahsedildiği gibi UPS deneylerinde göz ardı edilmemesi gereken bir diğer nokta ise yüzeydeki filmin kalınlığına bağlı olarak altlık olarak seçilen malzemeden gelen etkilerdir. Altlık olan malzeme her ne kadar reaktif olmayan camsı karbon olsa da kendine has Fermi yapısı sayesinde kaplanan filmin Fermi yapısını etkilemektedir. Bu etkiyi inceleme amacıyla Pt:Co 1:1 oranında hazırlanan katalitik yüzey yine aynı oranda fakat daha kalın olarak tekrar hazırlanmış ve UPS deneyleri gerçekleştirilmiştir. Karşılaştırma amacıyla hem 1:1 oranında kullanılan Pt miktarında hem de Co miktarında kaplamalar yapılarak UPS sonuçları yine verilmiştir. Şekil 5.19’da görüldüğü gibi bir geçiş metali olan Co’nun elektron dağılımı ile soy metal olan Pt’in Fermi bölgesindeki elektron dağılımları arasındaki fark çok net olarak gözükmemektedir. Diğer bir dikkat çekici olan nokta ise daha önce 103 Å olan kaplamalarda Pt’in 4.8 eV’da gözükken pikinin 120 Å’de 4 eV’a kaymış olmasıdır. Bu sonuç kalınlığın elektronik yapı üzerine olan etkisini göstermektedir.

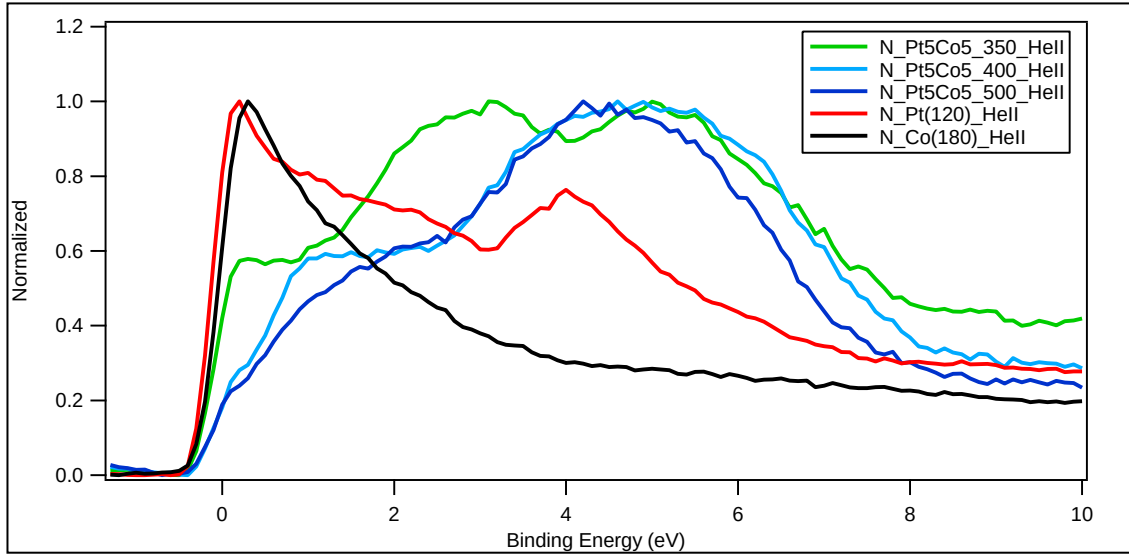


Şekil 5.19: Pt 103 Å ve 120 Å filmler ile Co 180 Å film için normalize edilmiş UPS grafiği.

Kalınlığın etkisi yanı sıra 1:1 oranındaki örneğin ısıtılmasıyla bir etkileşime girdiği 200°C ile 500°C arasındaki grafiğin arasındaki farktan anlaşılmaktadır. 200°C’de 1.2 eV’tan 4.8 eV’a kadar olan enerji aralığında sabit olan elektron yoğunluğu ısıtmanın etkisi ile 500°C’e 4.5 eV’daki tek bir pik olarak kendini göstermiştir (Şekil 5.20 ve 5.21). Yüzeydeki bu elektronik değişimin başlıca nedeni Pt ile Co atomları arasındaki elektronik etkileşimdir. Ama bu etkileşim daha ince olan filmlerde kendini bu şekilde göstermemektedir. Film kalınlığına bağlı olarak altlığın etkisi bu şekilde karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 5.20: 120 Å Pt ve 180 Å Co ile Pt:Co 1:1 oranının 200°C ve 300°C sıcaklıklarda hazırlanan örneklerin normalize UPS grafiği.



Şekil5.21: 120 Å Pt ve 180 Å Co ile Pt:Co 1:1 oranının 350°C, 400°C ve 500°C sıcaklıklarda hazırlanan örneklerin normalize UPS grafiği.

5.4. Nanokatalizör Yüzeylerin Elektrokimyasal Analizleri

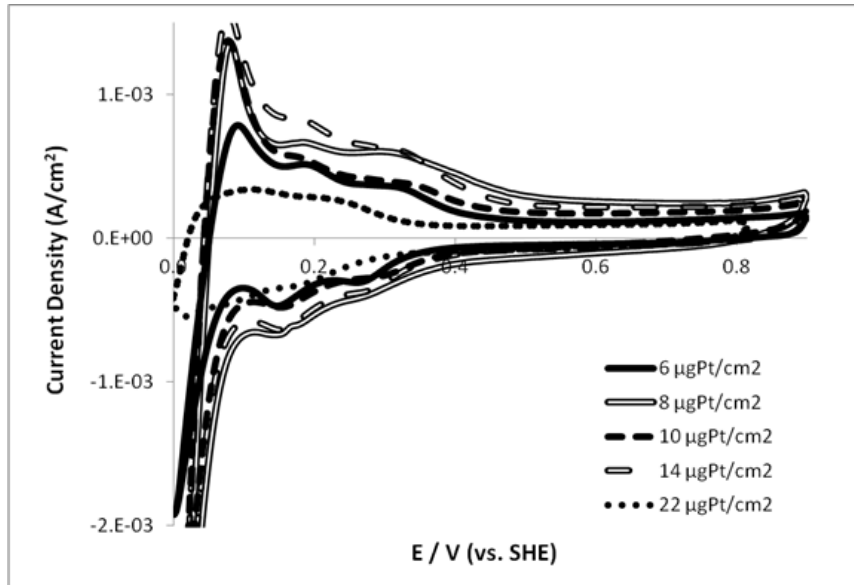
5.4.1. Aktif Yüzey Alanının Belirlenmesi

Katalizörlerin aktif yüzey alanları hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyonu sırasında erişilebilen uygun yüzey alanı olarak tanımlanabilir. Çalışmanın bu

kısımında katalizörlerin aktif yüzey alanı değerleri Eşitlik 5.1'e göre hesaplanmıştır [112], [113]. Burada Q_a : Absorblanan yük yoğunluğu (CV grafiğinde eğrinin altında kalan üst alan); Q_d : Desorbsiyon yük yoğunluğu (CV grafiğinde eğrinin üstünde kalan alt alan); L_{Pt} : Yükleme miktarı, S : Tarama Hızı (mV/s); 0.21 mC.cm^{-2} hidrojenin Pt yüzeyinde absorpsiyonu/desorpsiyonu için kullanılan yük yoğunluğudur.

Oda sıcaklığında farklı yükleme miktarlarında hazırlanan elektrotların CV sonuçları Şekil 5.22'de gösterilmektedir. Şekilde de gözüktüğü gibi katalizörlerden $14 \mu\text{gPt.cm}^{-2}$ Pt yükleme miktarına sahip olan örnek büyük absorpsiyon/desorpsiyon pikleri ile en yüksek aktif yüzey alanı (ASA) değerine sahiptir. Buna ek olarak aşırı veya az Pt yüklemesi ASA değerlerinde azalmaya sebep olmaktadır. Yükleme miktarının artışıyla ASA değerinin düşmesi yüzeydeki katalizör parçacıklarının reaksiyonlarda aktif olarak yer alırken alt katmanlardakinin reaksiyona girememesi ile açıklanabilir. Bununla beraber film kalınlığının artışı yüzeyde kusursuz bir ince film tabakasının oluşmasını sağladığı ve ASA değerini olumsuz etkilediği gözükmemektedir.

$$ASA = \frac{(Q_a + Q_d) / 2}{0.21 \cdot L_{Pt} \cdot S} \quad (5.1)$$



Şekil 5.22: Oda sıcaklığında farklı yükleme miktarlarında hazırlanan numunelerin 0.1 M HClO₄ çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında polarizasyon eğrileri.

Tablo 5.2: Farklı Pt yükleme miktarları ve sıcaklıklar için aktif yüzey alanları.

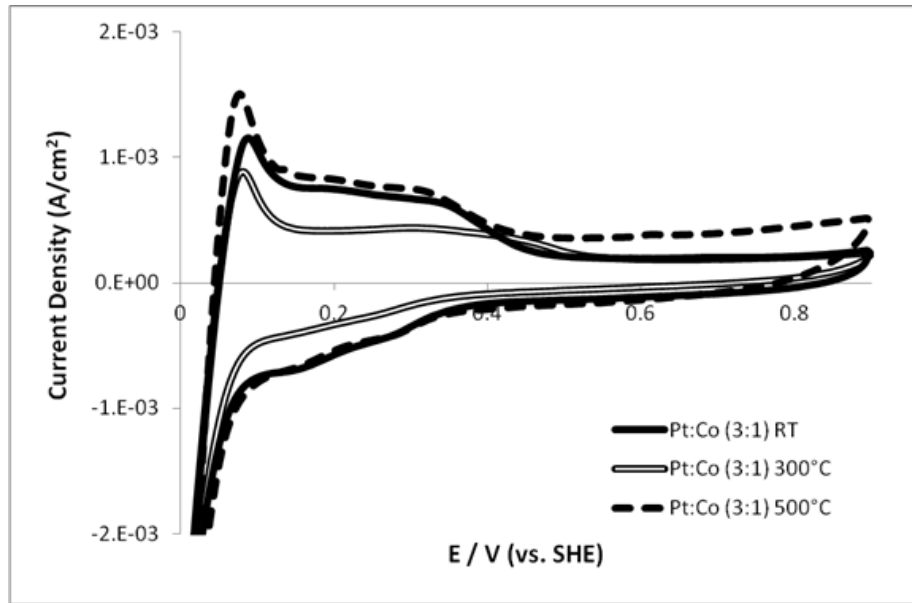
Numune	Pt yükleme miktarı ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Hazırlama Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	ASA ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
Pt-6	6	20	38.9
Pt-8	8	20	61.8
Pt-10	10	20	56.7
Pt-10-300 $^{\circ}\text{C}$	10	300	68.2
Pt-10-500 $^{\circ}\text{C}$	10	500	69.3
Pt-14	14	20	66.6
Pt-22	22	20	26.4

Bir sonraki ölçümlerde kaplama sıcaklığının aktif yüzey alanı değerlerine etkisi test edilmiştir. Literatürde örnek hazırlama sıcaklığının artışıyla birlikte ortalama parçacık büyüklüğünün de arttığını gösteren çalışmalara rastlanmaktadır [114], [115]. Parçacık boyutlarının çok büyümesi aktif yüzey alanını azalttığı da biline gelmektedir [115]. Genel olarak yüzeyde bulunan daha küçük Pt parçacıkları daha fazla aktif nokta oluşturmaktadır [116]. Diğer yandan ısı işlem morfoloji, metal parçacıklarının yüzeyde yayılımı, alaşımlanma, aktif nokta oluşumu, katalitik aktivite ve dayanıklılık gibi parametrelere etki etmektedir [116]-[118]. Buna ek olarak ısı işlem daha düzenli bir yüzey oluşumu sağlamakta faydalı olabilir ve ASA üstünde pozitif ya da negatif etki gösterebilir [115].

Saf Pt durumunda XPS sonuçları her ne kadar sıcaklığın artmasıyla yüzeyde topaklanma olabileceğini gösterse de ASA değerlerinde olumlu bir artış olmuştur (Tablo 5.2). Bu durumda topaklanma sırasında bir miktar aktif yüzey alanından kaybedilmekte gibi gözükse de düz bir yüzeyde topaklı bir yapı elde ederek gerçekte daha çok aktif bölge oluşumu sağlanmaktadır. Üç farklı Pt:Co oranı için oda sıcaklığı, 300 $^{\circ}\text{C}$ ve 500 $^{\circ}\text{C}$ 'deki ASA değerleri Tablo 5.3'te verilmiştir. Şekil 5.23'te 3:1 oranı için sıcaklığın etkisi ile polarizasyon grafiğindeki değişim gözükmemektedir.

Tablo 5.3: 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt yüklemeli Pt-Co katalizörlerinin ASA değerleri.

Numune	Pt:Co oranı	Yüzey Pt :Co oranı	Hazırlama Sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	ASA ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$)
Pt:Co (3:1)- RT	(3:1)	7.3	20	64.6
Pt:Co (1:1)- RT	(1:1)	5.1	20	82.6
Pt:Co (1:3)- RT	(1:3)	2.4	20	89.7
Pt:Co (3:1)- 573 K	(3:1)	6.0	300	43.8
Pt:Co (1:1)- 573 K	(1:1)	3.1	300	68.4
Pt:Co (1:3)- 573 K	(1:3)	2.4	300	58.9
Pt:Co (3:1)- 773 K	(3:1)	5.9	500	62.3
Pt:Co (1:1)- 773 K	(1:1)	4.2	500	40.0
Pt:Co (1:3)- 773 K	(1:3)	2.9	500	62.1



Şekil 5.23: Oda sıcaklığı, 300 $^{\circ}\text{C}$ ve 500 $^{\circ}\text{C}$ 'de hazırlanmış Pt:Co (3:1) nano katalizörlerin polarizasyon eğrileri.

Co-sputter tekniği kullanılarak kaplanan farklı oranlardaki Pt-Co örneklerinin sıcaklığa karşı ASA değerlerindeki değişim incelenmiştir. Fakat co-sputter tekniği sırasında her bir elementten yarım monolayerlık bir katman oluşacak şekilde kaplama yapılırken en üst katman her zaman Pt olacak şekilde kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

Pt:Co 3:1 oranı incelendiğinde ASA değeri oda sıcaklığında saf Pt'e göre daha yüksektir. Yüzeye kaplanan toplam malzeme miktarı ile ASA değerinin bir miktar artış göstermesi beklenen bir durumdur. 3:1 örneğindeki toplam malzeme miktarı saf Pt'e kıyasla daha fazladır. Sadece örneklerdeki toplam Pt miktarı eşittir. 300°C sıcaklığında hazırlanan örneğin ASA değerindeki düşüş Pt parçacıklarının yüksek güçle kaplanan Co parçacıklarıyla etkileşerek oda sıcaklığındaki numuneye kıyasla yüzeyden aşağıya hareketlendiğini ve Co'nun Pt atomlarının yüzeyine doğru hareketlendiğini göstermektedir. Şekil 5.10'daki XPS sonuçlarına dayanarak da Co'nun daha yüzeye yakın bir konuma gelmesi ASA'yı düşürdüğünü göstermektedir. 500°C'de ise topaklanma etkisi XPS grafiklerindeki şiddet azalmasından anlaşılırken oransal olarak 300°C ile aynı Pt:Co oranı oluşması yapısal değil sadece morfolojik bir değişime neden olduğunu ve ASA değerinin arttığını göstermiştir.

Oda sıcaklığı, 300°C ve 500°C'de hazırlanan Pt:Co (1:1) numunelerinin ASA değerleri incelendiğinde oda sıcaklığındaki numunenin Tablo 5.1'de en yüksek ASA değerine sahip olduğu gözükmemektedir. Bunun sebebi henüz Pt ve Co parçacıklarının birbirleriyle tam etkileşmemiş olması ve en üst katmanın her zaman olduğu gibi Pt'ce zengin olmasındandır. 300°C'de hazırlanan numunede Pt ve Co atomları elektronik olarak birbirleri ile etkileşime geçmişler ve Co oranı artmıştır (Şekil 5.11). 1:1 oranı L_{10} fazına karşılık geldiğinden bu sıcaklıkta bu fazın oluşmaya başladığı görülmektedir. Fakat bu etkileşme ASA değerini oda sıcaklığında hazırlanan numuneye göre bir miktar düşürmüştür (Tablo 5.1). 500°C'de hazırlanan numunede ise Pt oranı artmakla beraber Şekil 5.11'e bakıldığında piklerdeki şiddet azalması film kalınlığının değiştiğini dolayısıyla topaklanmanın da başladığını göstermektedir. Her ne kadar Pt oranı 300°C'de hazırlanan numuneye göre bir miktar artış gösterse de Pt-Co etkileşmesinden dolayı topaklanma ASA değerlerini olumsuz etkilemiştir.

Pt:Co 1:3 oranında da yine üç farklı oda sıcaklığında hazırlanan numunelerin ASA değerleri karşılaştırıldığında oda sıcaklığında üst katmanda Pt olması ve

atomlar arasında herhangi bir etkileşim olmaması nedeniyle ASA değeri yüksek elde edilmiştir. 300°C sıcaklıkta hazırlanan numunede Pt oranında bir değişim olmamıştır. Zaten Co zengin bir yüzey elde edildiğinden bu sıcaklıkta Co oranının değişmemesi beklenmekteydi. Fakat (1:1) oranındaki gibi elektronik olarak bir etkileşim olduğu hem Pt hem de Co pik şiddetlerinin azalmamasından anlaşılmaktadır (Şekil 5.12). Bu durum (1:1) oranında olduğu gibi ASA değerinde bir azalmaya sebep olmuştur. 500°C’de hazırlanan numunede yine topaklanmanın etkisi ile hem XPS piklerindeki azalma göze çarparken (1:1) oranında olduğu gibi Pt oranında artış gözlenmektedir. (1:3) oranı herhangi bir faza karşılık gelmediğinden Co yapısıyla etkileşmeyen Pt atomları topaklanmayla beraber bu artışa sebep olmaktadır.

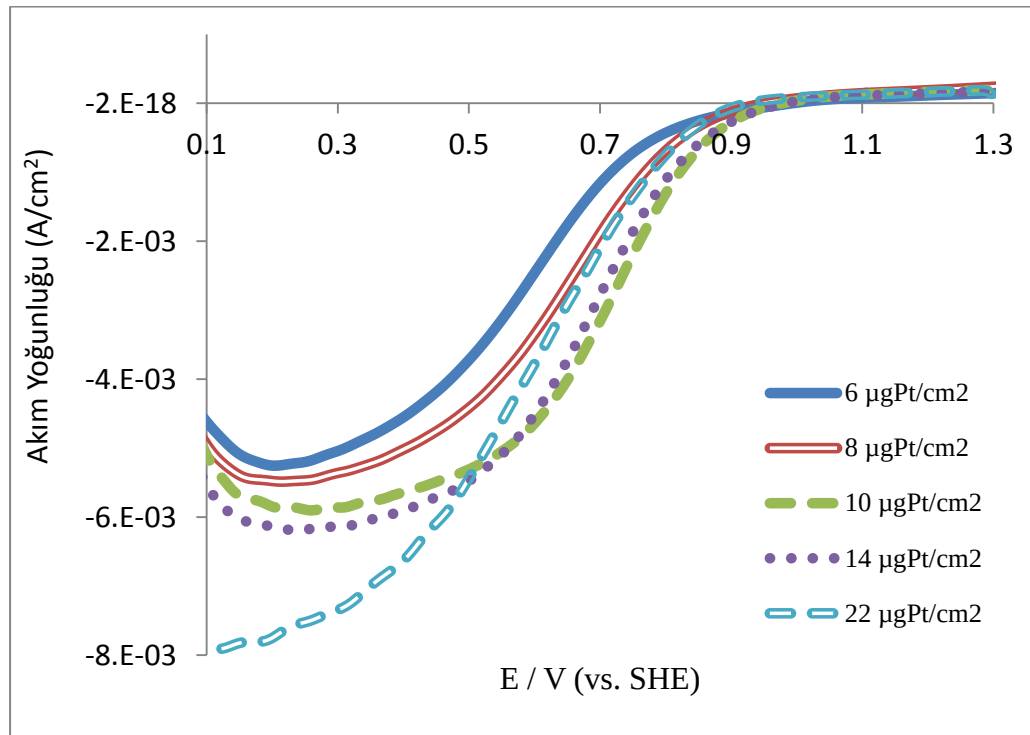
5.4.2. Oksijen İndirgenme Reaksiyonu Kinetiği

Oksijen İndirgenme Reaksiyonu (Oxygen Reduction Reaction [ORR]) deneyleri yine aynı 3 bölmeli elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sırasında elektrot 1600 rpm’de döndürülmüş ve 20 mV/s tarama hızında ölçümler yapılmıştır. İlk olarak farklı miktarlardaki Pt yüklemesinin ORR kinetiğine etkisi incelenmiştir. Yükleme miktarları 6-22 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ ’dir. Limit akım yoğunluğu değerleri Pt yüklemesindeki artışa bağlı olarak bir artış göstermektedir. Fakat en iyi verim 0.9 V’da (SHE karşı) 10 $\mu\text{g}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ Pt yüklemesine sahip numune ile elde edilmiştir. Bu sebeple de döngüsel voltametri ve döner disk elektrot deneylerinde bu yükleme miktarı ile çalışılmaya devam edilmiştir.

Tablo 5.4: Saf Pt katalizörün kinetik ve kütle transfer sonuçları.

Numune	Limit Akımı (mA)	Kinetik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Kütle Akım Yoğunluğu (A/g _{Pt})	Spesifik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)
Pt-6	-1.003	0.160	26.66	0.068
Pt-8	-1.086	0.231	28.91	0.047
Pt-10-RT	-1.154	0.293	29.31	0.052
Pt-10-573K	-1.292	0.515	51.50	0.076
Pt-10-773K	-1.352	0.360	36.05	0.052
Pt-14	-1.206	0.219	15.65	0.024
Pt-22	-1.552	0.138	6.27	0.024

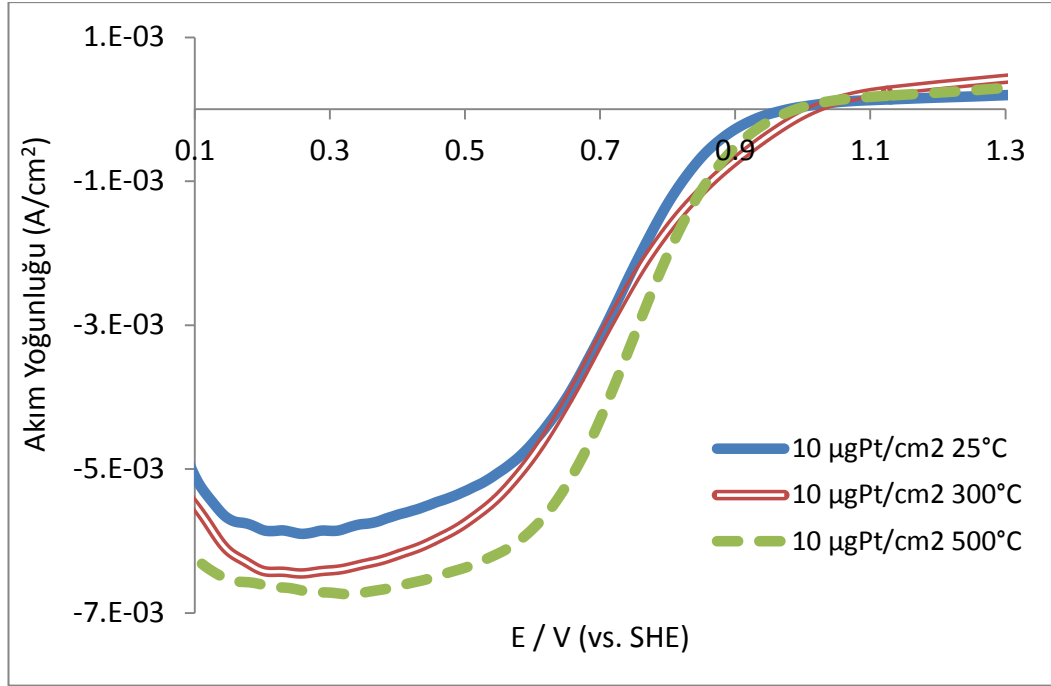
* i_k , i_s , i_m değerleri 0.9V içindir.



Şekil 5.24: Farklı yükleme miktarlarındaki Pt elektrodun farklı sıcaklıklarda döner disk elektrot sonuçları.

Sıcaklığın bu yükleme miktarına olan etkisi incelendiğinde ise akım yoğunluğu değerlerinin sıcaklıkla iyileştiği ve en iyi değeri katalitik olarak aktif olan bölgede

(0.85 V-0.90 V vs. SHE) 300°C’de hazırlanan numunenin verdiği görülmektedir Tablo 5.4. 500°C ise oda sıcaklığına göre daha iyi ama yine de 300°C’nin gerisinde kalmaktadır. Daha önceki ASA sonuçları incelendiğinde yine sıcaklığın olumlu etkisi gözlenmekteydi. Buna ek olarak Şekil 5.25’te görüldüğü gibi sıcaklık artışının kütle transfer özelliğine olumlu etkisi ile beraber yüksek limit akım değerleri gözükmemektedir.



Şekil 5.25: 10 µgPt/cm² Pt elektrodun farklı sıcaklıklarda döner disk elektrot sonuçları.

Farklı oranlardaki Pt-Co katalizörlerinin ORR sonuçları Şekil 5.26, 5.27 ve 5.28’te verilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde saf Pt katalizörlerine göre performanslarında iyileşme olduğu gözlenmektedir. Bu sonuç literatürde de karşımıza çıkmaktadır. Watanebe, [119] Co’ın Pt’in elektronik yapısını modifiye ettiğini söylerken Toda [120] bu iyileşmeyi 5d orbitalinde oluşan boşluklara bağlamaktadır. Jalan ve Taylor [121] ise aynı durumu Pt-Pt atomları arasındaki mesafenin değişimi ile açıklamaktadır. Çünkü Co atomları Pt atomlarından daha küçük olduklarından Pt yapısının içerisine nüfuz edebilirler. Bu durumda Pt latis yapısında bir çökme gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Böylece de oksijen absorpsiyon işlemi daha kolay gerçekleşmektedir. Diğer yandan Ross’a göre [122] Pt (100) düzlemi Pt (111) düzlemine göre daha aktiftir ve büyük Pt parçacıkları Pt (100)

yüzeyini oluşturmaya yatkındırlar. Pt-Co alaşımı genel olarak büyük parçacıklar oluşturarak Pt (100) yüzeyinin oluşmasını sağlamaktadırlar şeklinde açıklamıştır. Bu çalışmalara paralel olarak farklı Pt:Co oranları üç farklı sıcaklık için denenmiştir.

Farklı Pt:Co oranlarının kinetik değerleri karşılaştırılmış ve optimum değerleri elde edilmeye çalışılmıştır. Üç farklı sıcaklık için kinetik akım yoğunluğu, kütle akım yoğunluğu, spesifik akım yoğunluğu ve limit akım yoğunluğu gibi kinetik parametreler Pt:Co 3:1, 1:1 ve 1:3 oranları için ölçülmüştür (Tablo 5.5).

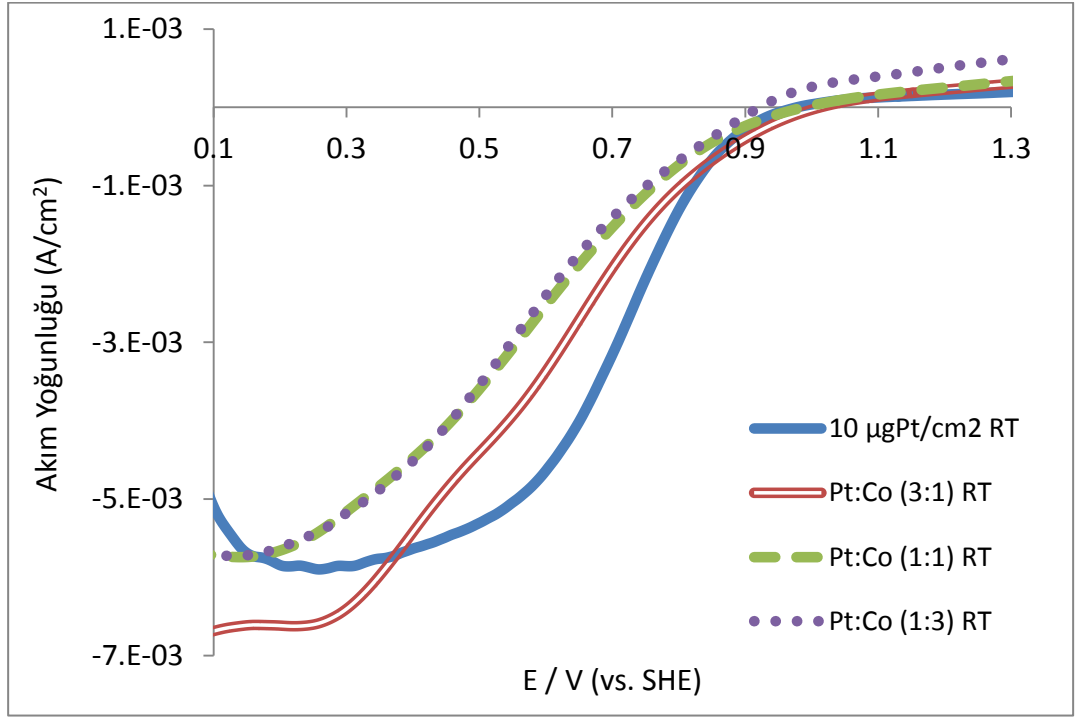
Oda sıcaklığında Pt:Co (1:1) katalizöründe önceki çalışmalara benzer şekilde [83], [114], [122], [123] performans artışı gözlenirken 3:1 oranındaki katalizör daha yüksek limit akım yoğunluğu değerine sahiptir. 3:1 ve 1:1 oranlarındaki aktivite artışı Co'nın okside olmaya yatkınlığı ile açıklanabilir [124]. Ama yüzeyde aşırı Co birikimi kolaylıkla okside olmalarına ve ORR aktivitesinin bozulmasına sebep olmaktadır. Oda sıcaklığında Pt-Co arasında herhangi bir etkileşim beklenmediğinden sadece yüzeydeki Co oranının artmasına bağlı olarak aktivite değişim gözlenmiştir. Diğer yandan daha yüksek sıcaklıklarda yüzeyde farklı oluşumlar beklenmektedir.

Sputter ile kaplama sırasında sıcaklığın artması ile yüzeyde parçacıkların hem yapıları hem de morfolojileri değişmektedir. Genel olarak Pt-Co alaşımlarının saf Pt'e göre daha aktif olması beklenmektedir [112]. Bununla beraber ORR için en uygun parçacık büyüklüğü 3-5nm olarak belirtilmiştir [115]. Bu gibi sebeplerden dolayı kaplama sıcaklığının değiştirilmesinin ORR aktivitesi üstüne etki etmesi beklenen bir durumdur. Genel olarak bakıldığında Co oranının yüksek olduğu (1:3) numunelerde ORR performansları olumsuz etkilenmiştir. Çünkü Co kolay oksitlenen bir elementtir. Fakat buna karşılık Pt ile elektronik olarak etkileştiğinde durum değişmektedir. Özellikle 1:1 ve 3:1 oranlarındaki numunelerin 300°C'de hazırlanan numunelerinde yüksek ORR aktiviteleri elde edilmiştir (Tablo 5.5). 300°C sıcaklığı daha önce bahsedilen fazların oluşmaya başladığı sıcaklıktır. Bu etkileşimin sonuçları olumlu şekilde karşımıza çıkmıştır. Bununla beraber 500°C sıcaklığa çıkıldığında aynı ASA değerlerinde gözlenen düşme bu kez de ORR sonuçlarına yansımıştır. Bunun en önemli sebebi bu sıcaklıkta meydana gelen topaklanma etkisinin ön plana çıkmasıdır.

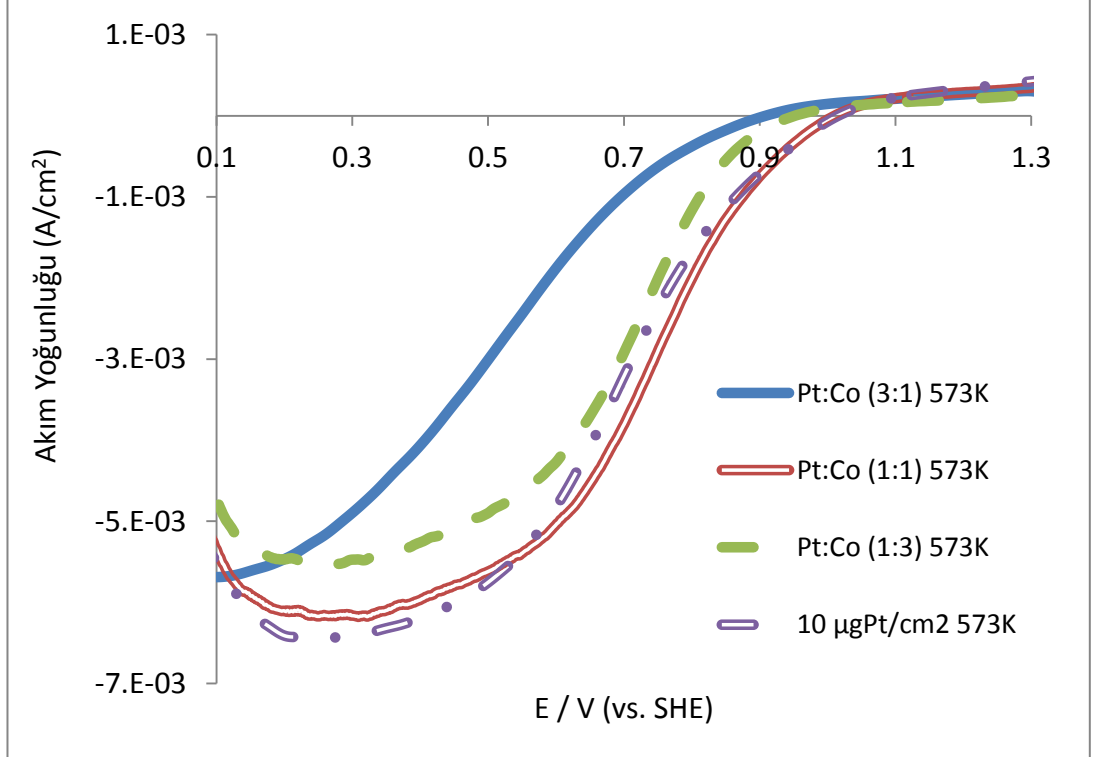
Tablo 5.5: Farklı oranlarda ve sıcaklıklarda hazırlanmış elektrotların kinetik ve kütle transfer parametreleri.

Numune	Limit Akımı (mA)	Kinetik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Kütle Akım Yoğunluğu (A/g _{Pt})	Spesifik Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)
Pt:Co (3:1)-RT	-1.363	0.432	43.19	0.067
Pt:Co (1:1)-RT	-1.158	0.551	55.06	0.067
Pt:Co (1:3)-RT	-1.219	0.171	17.12	0.019
Pt:Co (3:1)-573K	-1.089	0.410	41.03	0.094
Pt:Co (1:1)-573K	-1.236	0.489	48.91	0.072
Pt:Co (1:3)-573K	-1.081	0.215	21.47	0.036
Pt:Co (3:1)-773K	-1.255	0.286	28.63	0.046
Pt:Co (1:1)-773K	-1.132	0.151	15.14	0.038
Pt:Co (1:3)-773K	-1.071	0.137	13.71	0.022

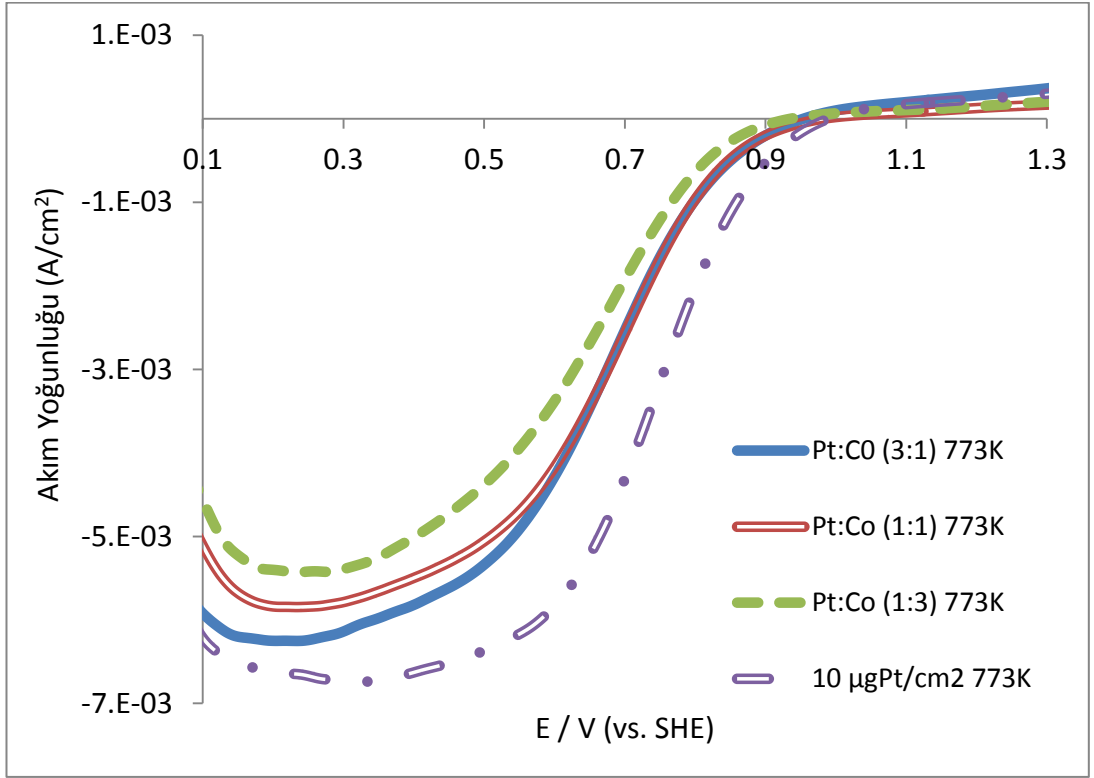
*_{i_k}, _{i_s}, _{i_m} değerleri 0.9V içindir.



Şekil 5.26: 3:1, 1:1 ve 1:3 oranlarındaki Pt-Co elektrodun oda sıcaklığında döner disk elektrot sonuçları.



Şekil 5.27: 3:1, 1:1 ve 1:3 oranlarındaki Pt-Co elektrodun 300°C sıcaklığında döner disk elektrot sonuçları.



Şekil 5.28: 3:1, 1:1 ve 1:3 oranlarındaki Pt-Co elektrodun 500°C sıcaklığında döner disk elektrot sonuçları.

Sputter tekniği ile camsı karbon yüzeye kaplanmış oda sıcaklığı, 300° ve 500° sıcaklıklarda farklı yükleme miktarlarına sahip saf Pt ve Pt-Co alaşımlarının elektronik etkileşimleri ve elektro kimyasal performansları test edilmiştir. Oda sıcaklığında kaplanan Pt:Co 1:3 oranındaki numunenin yüksek ASA değerine sahipken 300C°'de 1:1 oranı ORR kinetiği diğer numunelerden daha yüksek çıkmıştır. ASA sonuçlarını özellikle sıcaklık artışı ve yüzeydeki topaklanmaya bağlı olarak yüzeydeki Pt atomlarının gerekli aktiviteyi gösterememesi olumsuz etkilemekteyken ORR deneylerinde Pt ile Co'ın faz oluşturarak etkileşmesi ve dolayısıyla Co atomlarının elektronik olarak modifiye olması olumlu bir etki yaratmıştır. Bu etkileşme TiO₂ kristal altlık üstüne yapılan çalışmalarda gözlemlediğimiz sonuçlarla paralellik göstermektedir.

6. KARBON KÂĞIT ALTLIK ÜSTÜNE Pt, Pt-Co VE Ti DESTEKLİ Pt-Co ÇALIŞMALARI

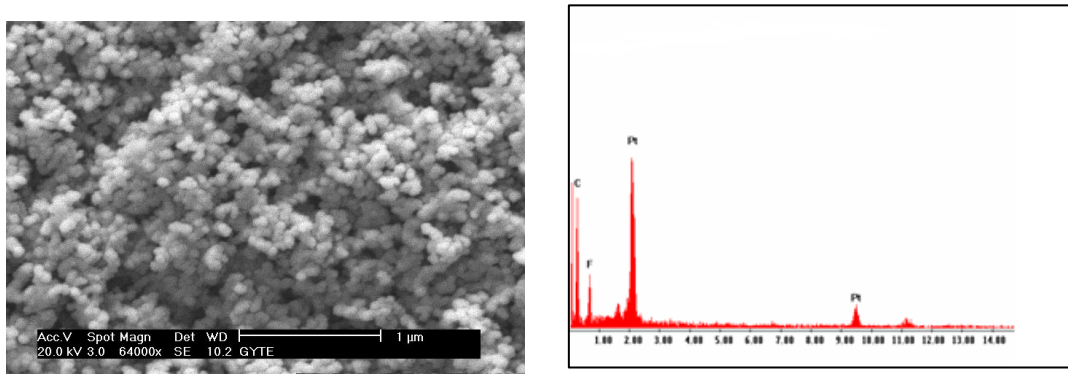
Yakıt hücrelerinde gaz geçirgen bir tabaka olan karbon kâğıt aynı zamanda katalizör malzemesine altlık olarak kullanılmaktadır. Karbon kâğıt altlık üstüne önceki çalışmalarda da olduğu gibi sputter tekniği ile katalizör kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemeler sonucunda en iyi verim Vulcan XC 72 karbon tozu kaplanmış Freudenberg marka karbon kâğıt kullanılarak elde edildiğinden çalışmaların devamında bu kâğıt kullanılmıştır.

Karbon kâğıt destek ile yapılan çalışmalar üç farklı grupta incelenebilir. İlk olarak farklı yükleme miktarları ile en uygun kalınlığa karar verilmiştir. Devamında ise en uygun kaplama gücünü tespit etmek için farklı güçler denenmiştir. Bir sonraki aşamada ara katman olarak kullanılan Ti'un verime olan etkisi incelenmiştir. Son aşamada ise Pt:Co bimetallik yapının katalitik performansına olan katkısı ve Ti ile desteklenmesi durumu incelenmiştir. Tüm bu çalışmalarda ortaya konan katalitik yüzeyler hem elektrokimyasal testlerden (CV ve ORR) hem de yakıt hücresi testlerinden geçirilmiştir.

6.1. Farklı Yükleme Miktarları için Pt Elektrot Sonuçları

İnce film katalitik yüzeyler ilk olarak sadece Pt kullanılarak hazırlandı. Daha önceki camı karbon altlık üstüne yapılan Pt kaplamaları sırasında kullanılan parametreler aynen kullanıldı. Fakat kaplama kalınlıkları değiştirildi.

Sputter sistemi ile farklı kalınlıklarda Pt kaplamaları için optimizasyon çalışmasından önce karbon kâğıdı (Vulcan XC72) üzerine $66 \mu\text{g.cm}^{-2}$ kalınlığında Pt kaplanmış ve SEM, EDX ve XPS analiz yöntemleri ile katalizörün fiziksel özellikleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmadaki esas amaç belirlenen sputter parametreleri ile karbon kâğıdı üzerine katalizör kaplanabilirliğini ve katalizör tabakasının aktifliğini görmektir. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak kaplama sonrasında XPS analizleri yapılmış ve karbon kâğıt yüzeyinde saf Pt bulunduğu tespit edilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu ile karbon kâğıdı üzerinde bulunan katalizör parçacıkları görüntülenmiş ve bunların kimyasal analiz sonuçları Şekil 6.1'de gösterilmiştir.



a)

b)

Şekil 6.1: Karbon kâğıdı üzerine $66 \mu\text{g.cm}^{-2}$ Pt katalizör bulunan numunenin a) SEM ve b) EDX görüntüleri.

SEM görüntüsünde Pt nano partikülleri net bir şekilde görülürken EDX sonucunda Pt'in yanında karbon kâğıdından kaynaklanan karbon piki görülmektedir. Bununla beraber karbon kâğıdına hidrofobiklik özellik katması amacı ile içeriğinde bulunan PTFE'den kaynaklanan flor piki de görülmektedir. Yüzeyde bulunan Pt'in saflığı ve homojenliği gösterildikten sonra bir sonraki aşamadaki farklı kalınlıklarda Pt miktarı çalışmaları yapılmıştır.

Bilindiği gibi PEM tipi yakıt hücresi alanında yapılan birçok çalışmanın ortak amacı yakıt hücresi performansında önemli bir kayıp olmadan kullanılan Pt katalizör miktarını en az seviyeye çekmektir. Bu amaç doğrultusunda çeşitli sentezleme yöntemleri geliştirilmiştir. İlk aşamada sputter magnetron yöntemi ile Pt katalizör yüzeye kaplanabildiği gösterildikten sonra farklı miktarlar da katalizör kaplamaları yapılarak elektrokimyasal özellikleri karşılaştırılmış ve optimum yükleme miktarı elde edilmeye çalışılmıştır.

Kaplamaların Pt miktarları 10, 14 ve $22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ olarak belirlenmiştir. Bu oranların seçilmesinin nedeni yapılan literatür araştırmalarında bu düşük miktarlara çok fazla inilmemesidir [125]-[129].

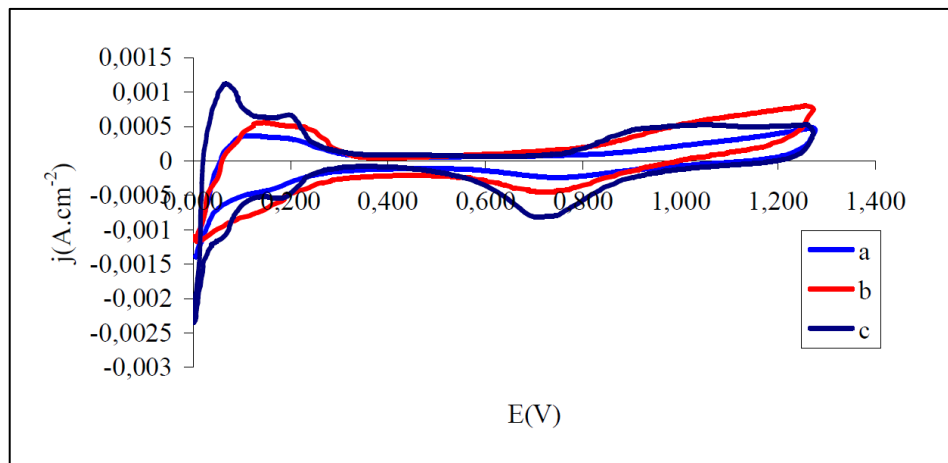
6.1.1. Farklı Yükleme Miktarları için Döngüsel Voltametri Sonuçları

Elektrokimya deneylerinde üç elektrotlu sistem kullanılmaktadır. Çalışma elektrodu yüzey alanı 0.19635 cm^2 , referans elektrot Ag/AgCl ve karşıt elektrot

olarak da platin tel kullanılmıştır. Bütün elektrokimyasal deneylerde elektrolitik ortam 0.5 M H₂SO₄ çözeltisidir. Döngüsel Voltametri (CV) deneyleri N₂ veya Ar ortamında -280 ile 1200 mV (vs Ag/AgCl) potansiyel aralığında yapılmıştır. Bütün potansiyel değerleri deneyler sonucunda Standart Hidrojen Elektrotu (SHE) göre değiştirilmiştir. Döngüsel voltametri deneyinin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesinin alanının 210 $\mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ (hidrojen tek tabakasının 1 cm^2 düzgün platin yüzeyine adsorbe olması için gerekli olan yük) değeri kullanılarak hesaplanması ile aktif yüzey alanları belirlenmiştir. Aktif yüzey alanı katalizör parçacıklarının yüzeye dağılımlarının homojenliği ve parçacık boyutu ile doğrudan ilişkilidir. Her bir numune için kaplama parametreleri sabit olduğundan parçacık boyutlarında bir değişim olması beklenmez. Ancak katalizör tabaka kalınlığının artması daha sıkı bir tabaka oluşumuna sebep olmakta ve bu da aktif yüzey alanında, artan katalizör miktarına rağmen azalma gösterebilmektedir. Şekil 6.2’de üç farklı kaplama kalınlığına sahip örneklerin döngüsel voltametri deney sonuçları ve Tablo 6.1’de hesaplanan aktif yüzey alanları gösterilmiştir.

Tablo 6.1: Farklı kalınlıklardaki Pt katalizör tabakalarının aktif yüzey alanları.

Numune	Aktif Yüzey Alanı $\text{m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$
10 $\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$	28.03
14 $\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$	29.56
22 $\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$	27.16



Şekil 6.2: Farklı miktarlarda Pt içeren katalizör tabakalarının döngüsel voltametri deney sonuçları (a = 10 $\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$, b = 14 $\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$, c = 22 $\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$).

Üç farklı yükleme miktarı için aktif yüzey alanı değerleri CV grafikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Aktif yüzey alanı değerleri arasında büyük fark olmamasına karşın CV sonuçları arasında belirgin farklar vardır. Hidrojenin adsorpsiyon/desorpsiyonu için yaklaşık 0.1 V'ta oluşan pik hidrojenin zayıf bağlanması, 0.26 V'ta oluşan pik ise hidrojenin kuvvetli bağlanması olarak tanımlanmıştır. Bu piklerin altındaki alanlar bu reaksiyonlar için gerekli yüzey alanlarını vermektedir. Üç farklı yükleme miktarı için CV sonuçları incelendiğinde 22 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ 'lik yükleme miktarı için bu pikler net olarak görülmektedir. Fakat 10 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ ve 14 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ 'lik yüklemeler için hidrojenin 0.1 V'taki zayıf bağlanma piki bulunmamakta, buna karşılık 0.26 V'taki sıkı bağlanma pikleri sabit kalmaktadır. Katalizörün spesifik aktivitesi zayıf bağlanma piki ile doğrudan ilgili olmakla beraber kuvvetli bağlanma pikinden bağımsızdır. Zayıf bağlanma pikinin azalması ile birlikte adsorpsiyon kuvveti azalmaktadır [50].

CV sonuçları yardımıyla ince film nano partikül Pt katalizör yüzeyin oksijen indirgeme reaksiyonu kinetiği hakkında da bilgi edinilebilir. Bu konu ile ilgili literatürde pek çok çalışma olmakla beraber oksijen ve hidrojen adsorbsiyon mekanizmaları arasında parçacık boyutlarına bağlı olarak farklılıklar oluşmaktadır ve halen üzerinde çalışılmaktadır [130]-[134].

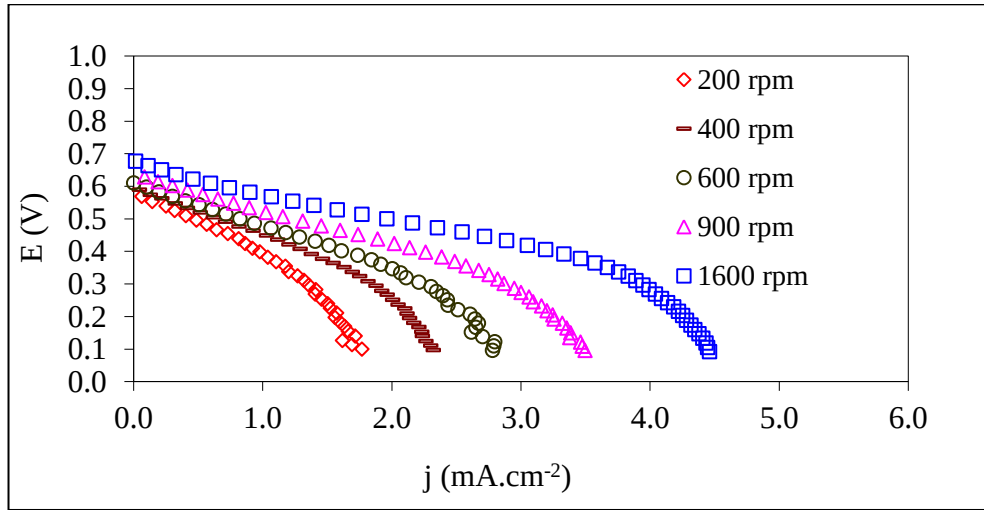
Şekil 6.2'deki CV grafiği incelendiğinde 22 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ Pt yüklemesi için anodik taramada yaklaşık 0.8 V'dan başlayan karakteristik Pt oksitlenme piki ve katodik taramada ise yaklaşık 1.0 V'dan başlayan oksijen indirgenme reaksiyon piki net olarak gözükmemektedir. Bu sonuçlara göre 22 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ Pt yüklemesi yapılan numune yüzeyine oksijen diğerler numunelere kıyasla daha zayıf adsorbe olmaktadır ve bu durum yakıt hücreleri için istenen bir parametredir. Her ne kadar 10 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ ve 14 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ yükleme miktarları için katalizörlerin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon spesifik aktiviteleri daha yüksek olsa da, oksijen indirgenme aktivitesi iyi olan 22 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ 'lik yükleme miktarı yakıt hücreleri için daha elverişlidir.

6.1.2. Farklı Yükleme Miktarları için Oksijen İndirgenme Reaksiyonu Sonuçları

Döner disk elektrot düzeneği kullanılarak yapılan oksijen indirgenme reaksiyonu deneyleri 200, 400, 600, 900 ve 1600 rpm hızlarında ve 10 mV/s tarama

hızında -280 ile 1000 mV (Ag/AgCl) potansiyel aralığında yapılmıştır. Çalışma elektrodu CV deneyleri sırasında kullanılan 10, 14 ve 22 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ Pt yüklemesine sahip karbon kâğıtlardır. Karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır. Elde edilen akım değerleri daha sonra Standart Hidrojen Elektrot (SHE) değerlerine dönüştürülmüştür. Elektrokimyasal deneyler başlatılmadan önce 30 dk boyunca çözelti O_2 gazı ile kararlı hale getirilmiş ve deneyler boyunca çözelti yüzeyinden O_2 gaz geçişi devam ettirilmiştir.

Döner disk elektrot deneyleri ile denge akım yoğunluğu j_0 ve aktivasyon enerjisi ΔG parametreleri hesaplanarak Pt filmlerin katalitik aktiviteleri hakkında bilgi edinmek mümkündür. Deney sırasında çözeltideki oksijen elektrot yüzeye difüzenerek su oluşturmakta ve dış devreden geçen elektronlar ile birlikte elektron tüketmektedir. Elektrotun farklı hızlarda döndürülmesi sayesinde O_2 'nin yavaş difüzyonu nedeniyle oluşan kütle transfer sınırlaması hesaplanabilmektedir. Böylelikle spesifik voltajlardaki gerçek katalitik performans için bir ölçüt olan saf kinetik akım değerleri elde edilmiş olur.



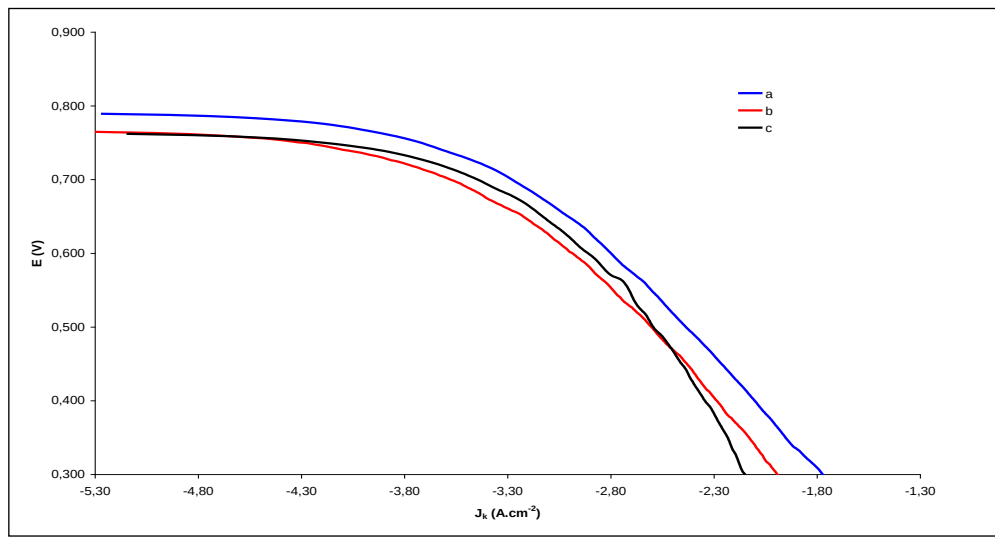
Şekil 6.3: 22 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ yükleme miktarına sahip elektrotun farklı döndürme hızlarındaki polarizasyon eğrileri.

Şekil 6.3'te görüldüğü üzere artan döndürme hızı ile limit akım değerleri artmaktadır. Bir sonraki aşamada katalizörün doğal aktivitesi için bir ölçü olan değişim akım yoğunluğu (j_0) değerleri hesaplanmıştır. Bunun için kinetik akım yoğunluğu (j_k) değerlerinin hesaplanması ve kütle transfer kayıplarının ihmal edildiği. Tafel eğrilerinden eğimlerin hesaplanması gerekmektedir. Kinetik akım

yoğunluğu değeri hesaplanmasında en çok kullanılan denklem aşağıda verilmiştir [135].

$$j_k = j \cdot j_{lim} / (j_{lim} - j) \quad (6.1)$$

Bu denklemde j deneysel olarak ölçülen akım yoğunluğu, j_{lim} ise ölçülen limit akım yoğunluğudur. Üç farklı miktarda katalizör içeren elektrotlar için elde edilen kütle transfer kayıplarının çıkarıldığı Tafel eğrileri Şekil 6.4'te gösterilmiştir.



Şekil 6.4: Kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrileri ($a = 10 \mu\text{g.cm}^{-2}$, $b = 14 \mu\text{g.cm}^{-2}$, $c = 22 \mu\text{g.cm}^{-2}$).

Şekil 6.4 yardımıyla her bir numune için Tafel eğrilerinden değişim akım yoğunluğu değeri hesaplanmış ve bu değerler tablo 6.2'de belirtilmiştir.

Tablo 6.2: Kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrilerinden hesaplanan kinetik parametreler.

Numune	$j_o^{ap} (\text{A.cm}^{-2})$	$j_o (\text{A.cm}^{-2})$
$10 \mu\text{g.cm}^{-2}$	2.54×10^{-3}	8.80×10^{-9}
$14 \mu\text{g.cm}^{-2}$	3.50×10^{-3}	1.2×10^{-8}
$22 \mu\text{g.cm}^{-2}$	5.24×10^{-3}	1.83×10^{-8}

Her bir yükleme için hesaplanan değişim akım yoğunluğu değerleri literatürde bulk platin için belirtilen değerler ile benzerlik gösterdiğinden, Pt nanopartiküllerinin Damjanovic mekanizması ile uyumlu olduğu söylenebilir [136]-[139].

Tablo 6.2'den de görüldüğü gibi değişim akım yoğunluğu değerleri artan katalizör miktarı ile artış göstermektedir. En yüksek değişim akım yoğunluğu değeri $22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ 'lik platin katalizörü içeren örneğe aittir. Değişim akım yoğunluğu değerinin yüksek olması oksijen indirgenme reaksiyonunun daha hızlı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Buna göre, oksijen indirgenme aktivitesi en yüksek olan $22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ 'lik katalizör içeren numunedir. Bundan dolayı üç oksijen indirgenme aktivitesi en yüksek olan $22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ 'lik yükleme miktarı daha sonraki çalışmalar için tercih edilmiştir.

6.2. Farklı Kaplama Güçleri için Pt Elektrot Sonuçları

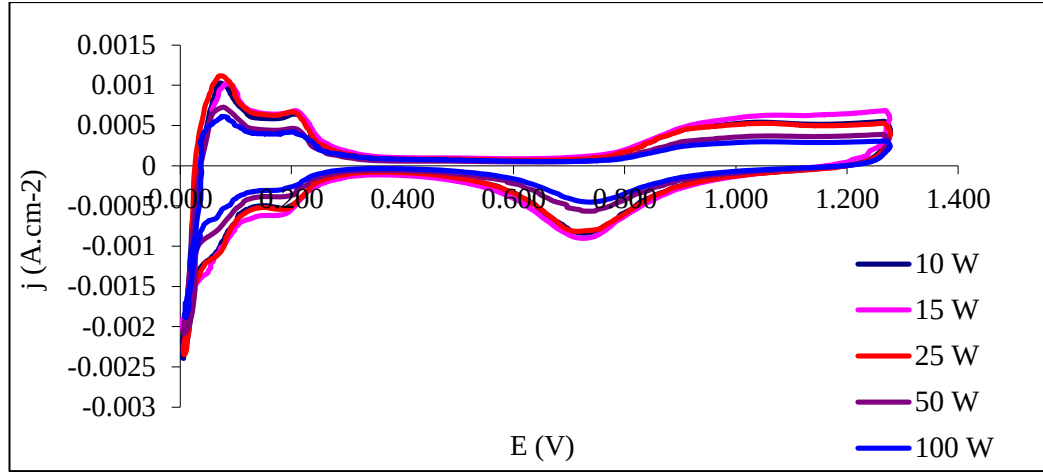
Saf Pt ince film kullanılarak hazırlanan katalitik yüzeyler için yapılan kalın çalışması sonucu en iyi performansın $22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ 'lik yükleme miktarında elde edildiği görüldükten sonra sputter kaplama sırasında hedef malzemeye uygulanan farklı güçlerin performansa etkisi incelemiştir.

Vulcan XC72 destekli hidrofobik karbon kâğıt altlık üstüne UHV şartları altında BesTec 222 kaplama sistemi ile Pt kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Basınç, mesafe ve sıcaklık gibi önceden belirlenmiş kaplama şartları sabit tutularak sadece kaplama sırasında hedef malzemeye uygulanan güçler 10 W, 15 W, 25 W 50 W ve 100 W olacak şekilde değiştirilmiştir. Her bir kaplama gücü için kaplama hızı değiştiğinden toplam kaplama miktarı QCM yardımıyla takip edilmiştir. Kaplama hızları sırasıyla 0.4 Å/s , 0.6 Å/s , 1.2 Å/s , 2.3 Å/s ve 4.8 Å/s olarak karşımıza çıkmıştır. Yükleme miktarı ise daha önceden belirlenen $22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Numunelerin ilk olarak elektrokimyasal testlere tabi tutulmuştur. Döngüsel voltametri (CV) ve döner disk elektrot (RDE) deneyleri için kullanılan deneysel şartlar ve cihazlar kalınlık çalışması için yapılan deneylerinki ile aynıdır. Böylece oluşan değişimi kıyaslama imkânı olacaktır.

Şekil 6.5'deki CV eğrileri incelendiğinde daha önceki Pt kalınlık çalışmasında olduğu gibi artan gerilim ile birlikte 0.004-0.4 V arasında hidrojen protonu oluşumu

0.8 V'tan sonra Pt'in oksitlenmesi ve katodik taramada ise 1.0-0.5 V arası oksijen indirgenmesi ile 0.3-0.0 V arası hidrojenin yüzeye adsorbe olduğu gözlenmektedir. Döngüsel voltametri deneyleri sonucunda elde edilen grafiğin detaylı anlatımı kalınlık çalışması kısmında anlatılmıştır. Saf Pt'den oluşan katalitik ince film yüzeylerde farklı güçlerde yapılan kaplamalarda da yüzeyde beklenmedik bir reaksiyon oluşmamıştır ve literatürle benzerlik göstermektedir [140].



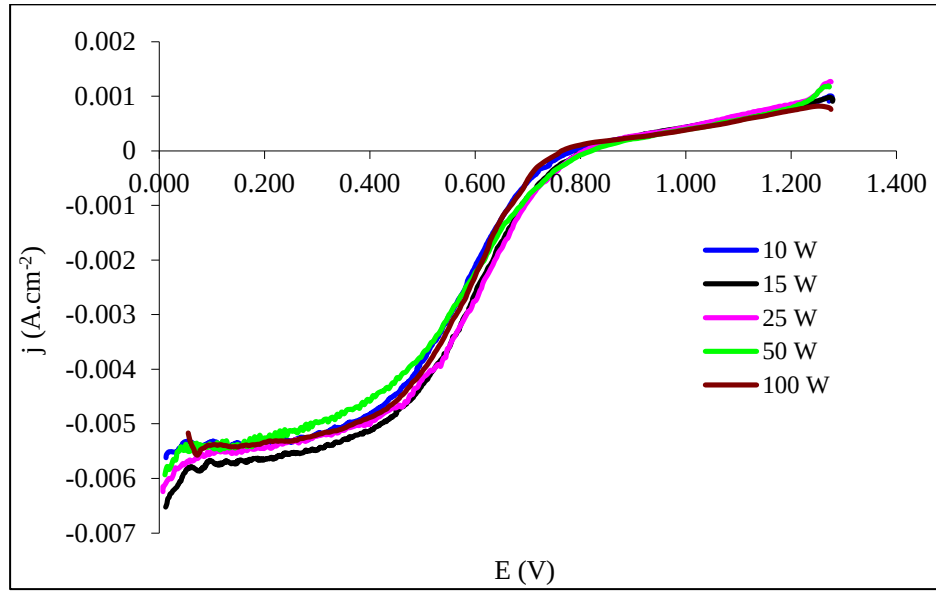
Şekil 6.5: Farklı güçlerde hazırlanmış saf Pt kaplı numunelerin 60°C sıcaklıkta 0.5 M H₂SO₄ ortamında 100 mV.s⁻¹ tarama hızında döngüsel voltametri deney sonuçları.

CV deneyleri sonucunda Eşitlik 2.29'a göre hesaplanan aktif yüzey alanları ile RDE deneyleri yardımıyla hesaplanan akım yoğunlukları Tablo 6.3'te gösterilmiştir. EASA değerleri kıyaslandığında güç artışı ile birlikte EASA değerlerinin arttığı ancak 50 W ve 100 W güçlerinde tekrardan düştüğü gözlenmiştir. En yüksek değere sahip olan numune ise 25 W güçte hazırlanandır.

Tablo 6.3: Farklı güçlerde hazırlanan numunelerin elektrokimyasal aktif yüzey alanları ile değişim akım yoğunlukları.

Kaplama Gücü (W)	EASA (m ² .g _{Pt} ⁻¹)	J _o ^{ap} (A/cm ²)	J _o (A/cm ²)
10	27.65	1.51x10 ⁻³	5.46x10 ⁻⁸
15	28.83	3.82x10 ⁻³	1.32x10 ⁻⁷
25	29.69	4.57x10 ⁻³	1.53x10 ⁻⁷
50	20.69	2.95x10 ⁻³	1.42x10 ⁻⁷
100	20.09	5.00x10 ⁻⁴	2.48x10 ⁻⁸

Buna ek olarak Şekil 6.6’da RDE deneylerinden elde edilen polarizasyon eğrileri incelendiğinde 25 W güçte hazırlanan numunenin oksijen indirgemedede en etkin numune olduğu söylenebilir. Benzer şekilde Tablo 6.3’teki akım yoğunlukları da incelendiğinde EASA değerlerine paralellik gösterdiği ve en yüksek akım yoğunluğu değerinin yine 25 W güç ile hazırlanan numuneden elde edildiği söylenebilir. Bu sonuçlar doğrultusunda kaplama sırasında uygulanan gücün film yapısını doğrudan etkilediği söylenebilir.



Şekil 6.6: Farklı güçlerde hazırlanmış saf Pt kaplı numunelerin 30°C’de, 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde, 1600 rpm’de yapılan RDE deneyleri sonucu polarizasyon eğrileri.

Kaplama sırasında uygulanan gücün artışı hedef malzeme olan Pt’e çarpan Ar iyonlarının kinetik enerjisiyle doğrudan ilgilidir. Yüksek güç uygulanması durumunda iyonların kinetik enerjisi artacak ve kopan Pt parçalarının büyüklüğü de artmış olacaktır. Buna ek olarak yüksek kinetik enerjili Ar iyonlarının oluşturduğu plazma ortamında Pt parçacıklarının hızları da artmış olacaktır. Dolayısıyla uygulanan gücün artışı hem parçacık boyutuna hem de parçacıkların altık olan karbon kâğıtla çarpışma hızına etki etmektedir. Bundan dolayı güç artışı film morfolojisini etkilemektedir. Yukarıda bahsedilen parçacık boyutu ve film yapısının plazmaya bağlı olarak değişimi katalitik performansa da yansımaktadır. 25 W’a kadar olan güç artışı EASA değerlerini arttırmakta ve ORR aktivitesini iyileştirmektedir. İyileşmenin sebebi reaktanların adsorbsiyonunu sağlayan aktif

noktaların artışı ile açıklanabilir. Daha yüksek güçlerde oluşturulan film yapısı ise istenen elektrokimyasal aktiviteyi gösterememiştir. Sonuçta EASA ve ORR aktivitelerinin yüksek olması katalitik performansı olumlu etkilediğinden çalışmaların devamında Pt kaplaması için 25 W güç tercih edilmiştir.

6.3. Ti Ara Katmanın Katalitik Verime Olan Etkisi

Karbon kâğıt altlık üstüne yapılan katalizör ince film çalışmalarında Pt için kalınlık ve güç değerleri belirlendikten sonraki aşamada bu çalışmaya ek olarak Pt ile karbon kâğıt arasına ara katman olarak titanyum konmuştur. Ti'un, TiO_2 (110) altlık üstüne yapılan Pt-Co çalışmalarında yüksek sıcaklıklarda üstünde bulunan metal clusterlarla etkileştiği gözlenmiştir. Bu etkileşimin yakıt hücresi verimine ve katalizör dayanımına olan etkisini görebilmek amacıyla Pt ile karbon kâğıt arasına ara katman olarak Ti kaplanmıştır.

Sputter sistemi ile Ti kaplama parametrelerini optimize etmek için yapılan ön çalışmanın ardından Ti kaplama şartları şu şekilde belirlenmiştir. Ti kaplamaları sırasında 1.5×10^{-3} mbar argon basıncı 2.0 sccm gaz akışıyla elde edilmiş ve 49 V güç uygulandığında 0.4 Å/s kaplama hızına ulaşılmıştır. Hedef ile altlık arası mesafe 100 mm'dir.

Saf Pt katalitik yüzeylerin hazırlanmasında olduğu gibi sputter sisteminde kaplanan Ti doğrudan mikro gözenekli Vulcan-XC72 ile kaplı olan hidrofobik karbon tabaka (I3/C1, Freudenberg) üstüne kaplanmıştır. Üç farklı kalınlıkta (13 Å, 22 Å ve 33 Å) kaplanan ultra ince Ti film kaplamasının ardından üstüne yine aynı sistemde vakum ortamı bozulmadan daha önceden parametreleri belirlenmiş Pt kaplanmıştır. Burada Ti'un esas görevi Pt'i tutucu ve elektronik olarak modifiye edici ara tabaka olmasıdır. Elde edilen kompozit malzemenin yapısı ve morfolojisi XPS analizi ile incelenmiş katalitik performansı ise CV, ORR ve yakıt hücresi testleri ile ortaya konmuştur.

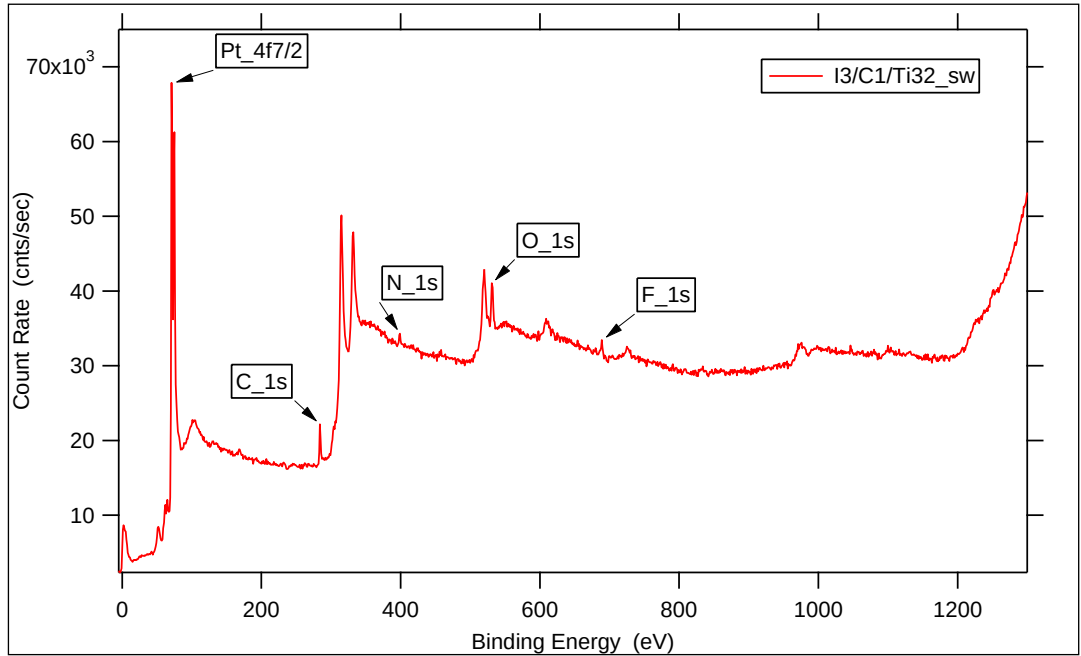
6.3.1. Ti Arakatmanlı Katalitik Filmlerin XPS Sonuçları

Sputter sisteminde hazırlanan katalitik yüzeyler vakum şartları bozulmadan analiz kısmına alınmış ve burada XPS deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sistemin bu

kısmı 1×10^{-10} mbar vakum altında bulunmaktadır. Daha önceki çalışmalarda da kullanılan bu yöntemde Al ve Mg katotları kullanarak iki farklı enerjide X-ışını üretilerek yüzeyden koparılan elektronlar yüzeyi 8-10 nm derinliğe kadar inceleme imkânı verir. “Specs Phobus 150” yüklü parçacık analizörü ile elde edilen spektrumlar yardımıyla yüzeydeki elementler, onların oranları ve bağ yapısı yapımadıkları hakkında bilgi edinilebilir.

İlk olarak farklı kalınlıkta kaplanan Ti ince filmler üstüne Pt ince filmlerin XPS ölçüleri alınmış daha sonra ise bu örneklerin CV ve ORR deneyleri sonrasında tekrardan XPS ölçümleri yapılmış ve karşılaştırılmıştır. *Ti0* isimli numune Ti’suz; *Ti12*’de 12 Å, *Ti22*’de 22 Å Ti, *Ti32*’de 32 Å Ti bulunmaktadır. Ti kaplama aşamasından sonra tüm numune yüzeyleri $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ kalınlığında Pt kaplanmıştır.

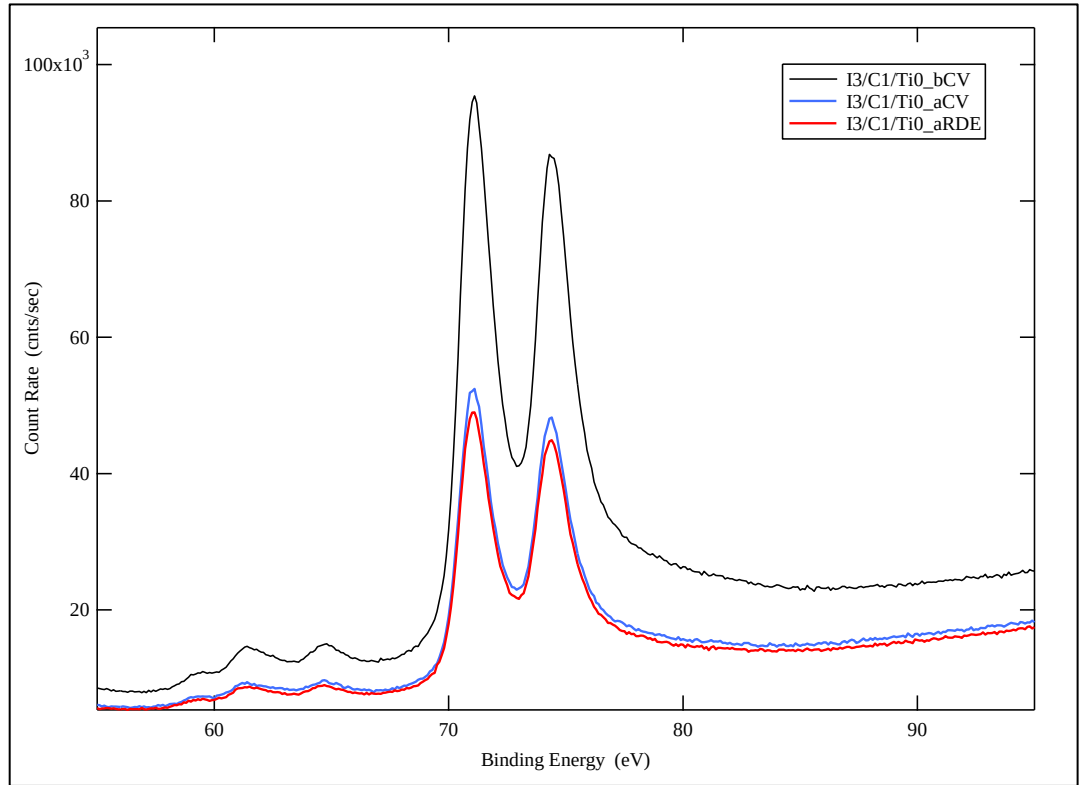
Şekilde 6.7’de görüldüğü gibi 32 Å Ti kaplı numune en yüksek Ti miktarına sahip olmasına karşın yüzeydeki Pt katmanının etkisiyle Ti’dan gelen elektronlar gözlemlenememektedir. Ti’un ana piki olan $2p_{3/2}$ 454 eV bağlanma enerjisine sahiptir. Bundan dolayı sonraki ölçümlerde Pt’in ana pikindeki değişimler üstünde çalışılmıştır.



Şekil 6.7: 32 Å Ti ve $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt yüküne sahip yüzeyin geniş tarama XPS grafiği.

CV ve ORR deneyleri öncesi ve sonrasında her bir numunedeki Pt miktarını bulmak için Pt $4f_{7/2}$ pikinin şiddeti hesaplanmıştır. En yüksek pik hiç işlem

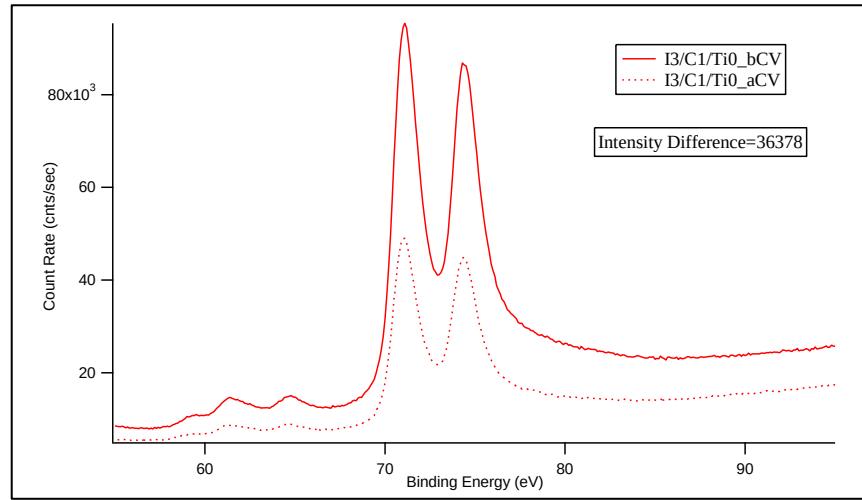
uygulanmamış örnekte gözlenmiştir (Şekil 6.8). Bu sonuç $22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ Pt yüklemesine karşılık gelmektedir. *I3/C1/Ti0* numunesinin elektrokimyasal deneyden önce ve sonraki Pt $4f_{7/2}$ pik şiddetlerinin oranı katalizör miktarındaki değişimi hesaplamakta kullanılmıştır. XPS sonuçları esas alınarak yapılan hesaplamalar göstermiştir ki hiç işlem görmemiş numunede yüksek sıcaklıkta elektrokimyasal işlemle beraber Pt miktarı $22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ 'den CV'den sonra $12.1 \mu\text{g.cm}^{-2}$ 'ye (%45 kayıp) ve ORR'den sonra $11.3 \mu\text{g.cm}^{-2}$ 'ye (%49 kayıp) düşmüştür. Bunlara ek olarak en üst tabakada bulunan karbon miktarında da azalma görülmüştür. Bulgular açıkça zayıf adhezyon sonucu elektrotta ayrışma olduğunu, Pt katalitik filmin çözüldüğünü ve karbonun korozyona uğradığını ve CV deneylerinden de görüleceği gibi EASA'nın düşüşü ile beraber elektrokimyasal davranışın kötüleştiğini açıklamaktadır. Pt'deki bu kayıp yakıt hücresi deneylerinin sonuçlarına da yansımıştır.



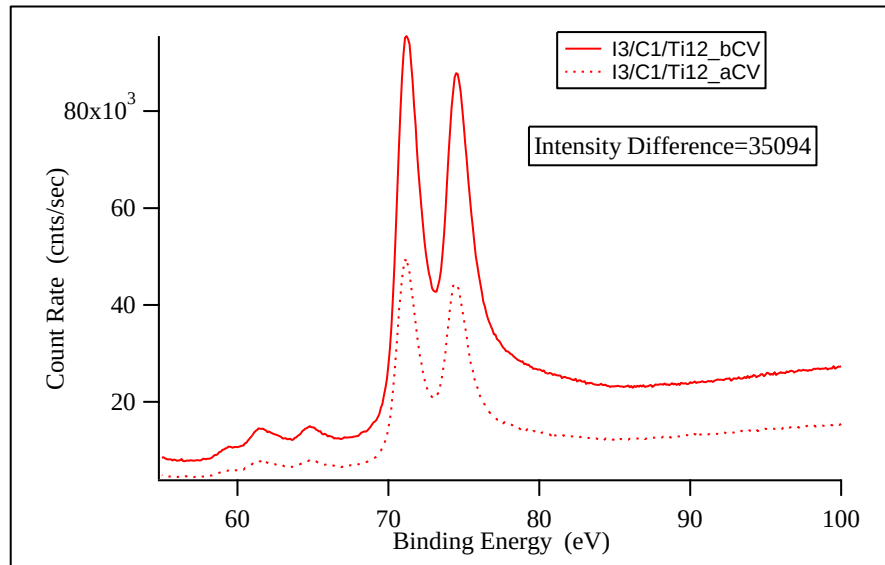
Şekil 6.8: *I3/C1/Ti0* elektrotunun Pt $4f_{7/2}$ pikinin XPS grafiği: (bCV) hazırlandığı hali ile (aCV) CV deneyinden sonra ve (aRDE) RDE deneyinden sonra.

Diğer yandan Şekil 6.9, 6.10, 6.11 ve 6.12'de görüldüğü gibi alt katman olarak 33 Å Ti kaplanan numunede CV deneyinden sonra gerçekleşen Pt kaybı diğer

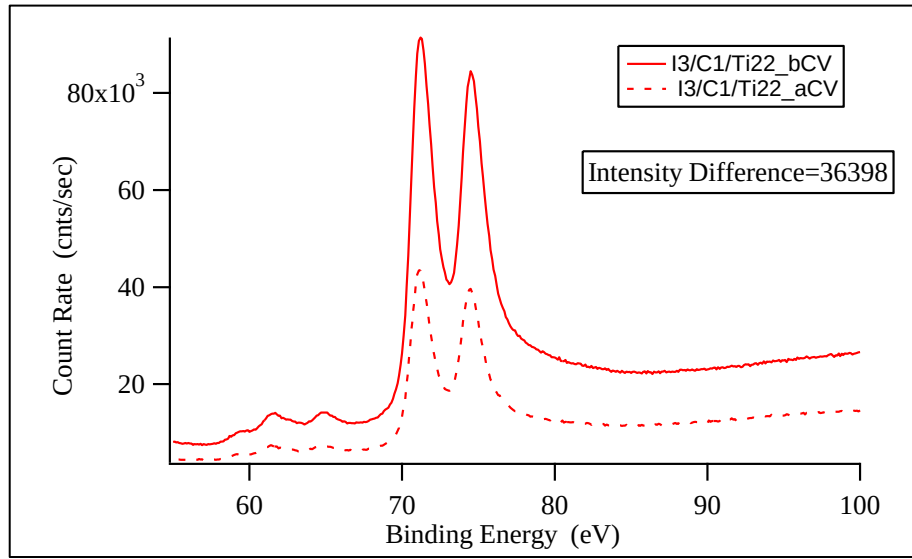
numunelere göre oldukça düşüktür. CV ve ORR deneyleri ile yakıt hücresi testleri de bu örnekte en iyi sonuçları vermiştir.



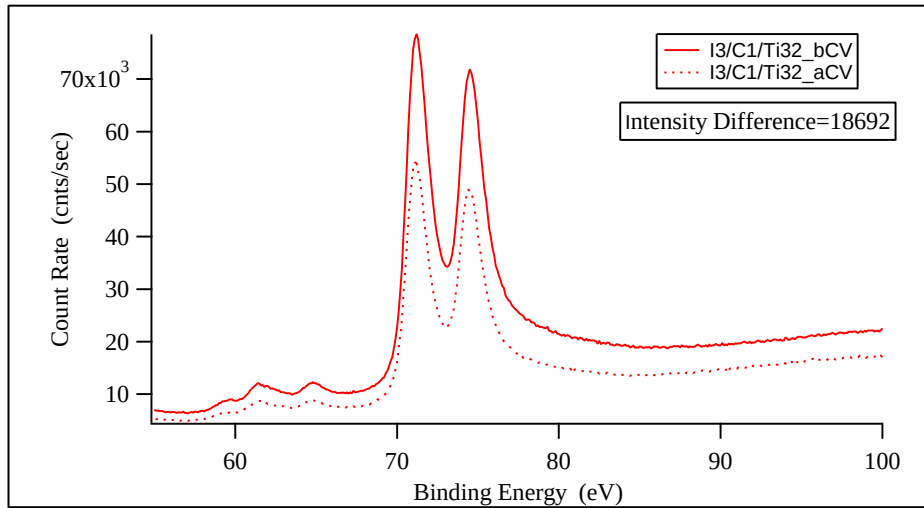
Şekil 6.9: *I3/C1/Ti0* elektrotunun Pt 4f_{7/2} pikinin XPS grafiği: (bCV) CV deneyinden önce ve (aCV) CV deneyinden sonra.



Şekil 6.10: *I3/C1/Ti12* elektrotunun Pt 4f_{7/2} pikinin XPS grafiği: (bCV) CV deneyinden önce ve (aCV) CV deneyinden sonra.



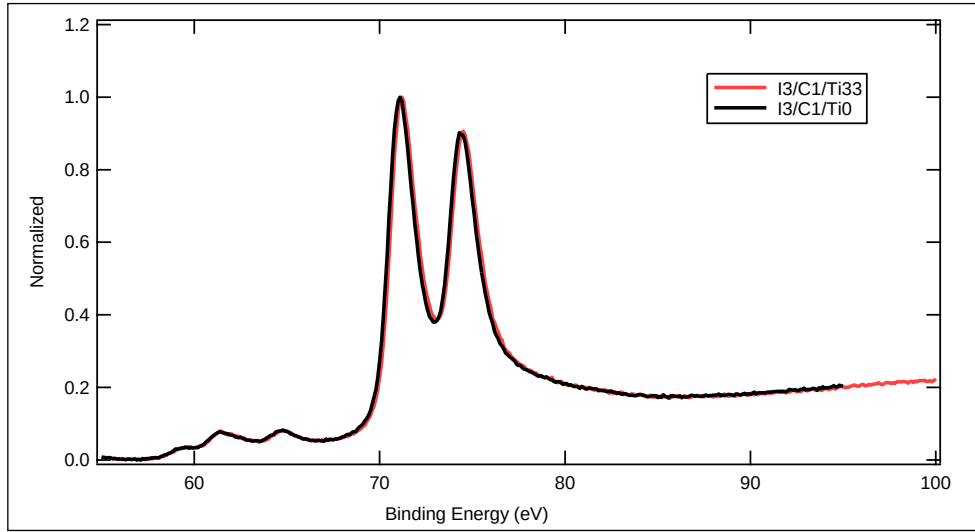
Şekil 6.11: I3/C1/Ti22 elektrotunun Pt 4f_{7/2} pikinin XPS grafiği: (bCV) CV deneyinden önce ve (aCV) CV deneyinden sonra.



Şekil 6.12: I3/C1/Ti32 elektrotunun Pt 4f_{7/2} pikinin XPS grafiği: (bCV) CV deneyinden önce ve (aCV) CV deneyinden sonra.

Ti'un Pt ile etkileşimini daha iyi anlamak amacıyla hiçbir elektrokimyasal deneye maruz kalmamış 33 Å Ti kaplı ve Ti'suz numunelerin XPS sonuçları karşılaştırmak için normalize edilmiş olarak Şekil 6.13'te gösterilmiştir. Görüldüğü gibi Ti kaplı örneğin Pt 4f_{7/2} pikinde 0.2 eV'luk bir kayma oluşmaktadır. Bu durum Ti ile Pt elektronları arasındaki zayıf etkileşimi ortaya koymaktadır. Bu etkileşimin zayıf gözlenmesinin nedeni Pt film kalınlığının Ti'a göre çok daha fazla olmasıdır. Diğer yandan Pt ana piki olan 4f_{7/2} ve 4f_{5/2} core elektron pikleri olarak karşımıza

çıkar. Bu seviyedeki elektronlar Ti gibi bir metalle yapılan zayıf etkileşimden minimum seviyede etkilenmektedirler.



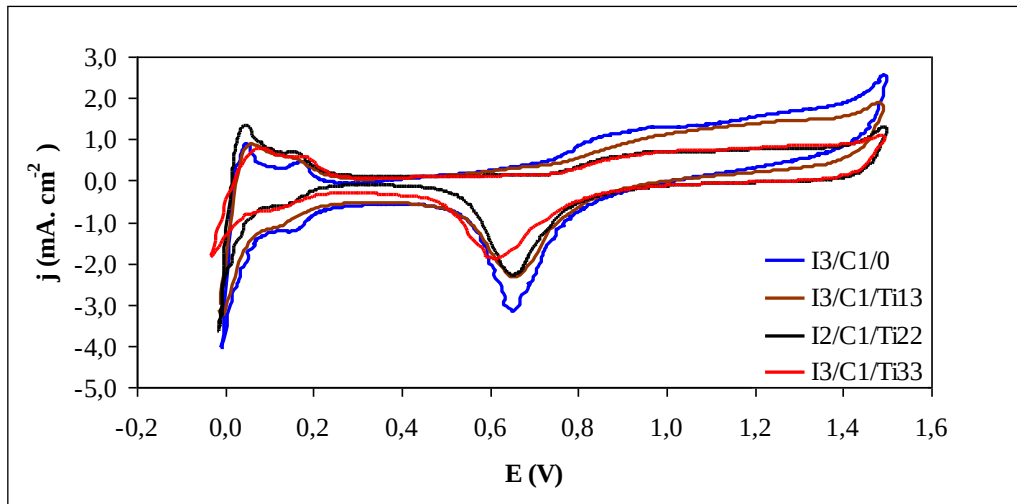
Şekil 6.13: I3/C1/Ti0 ve I3/C1/Ti33 numunelerinin normalize XPS spektrumları.

Hazırlanan elektrotların CV ve ORR deneyleri daha öncede belirtilen şartlar altında 0.5M H₂SO₄ çözelti ortamında, termostat yardımıyla istenilen sıcaklıkta yapılmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi CV deneylerinden önce çözelti Ar gazı, ORR deneylerinden önce ise O₂ gazı ile kararlı hale getirilmiş ve deneyler süresince sıvı yüzeyinden gaz geçişi devam ettirilmiştir. Elektrotlar elektrokimyasal olarak -280 ile 1000 mV (Ag/AgCl) aralığında 100 mV.s⁻¹ hızında 50 kez tarama yapılarak ön işleme tabi tutulmuşlardır. ORR polarizasyon eğrileri 200 ile 1600 rpm döngüsel hız aralığında elde edilmiştir.

6.3.2. Ti Arakatmanlı Katalitik Filmlerin Döngüsel Voltametri ve Döner Disk Elektrot Sonuçları

Elektrotların dayanımını arttırmak ve katalizörlerin aktivitesini iyileştirmek amacıyla karbon kâğıdının üstüne ara katman olarak 13 Å, 22 Å ve 33 Å kalınlığındaki Ti ince filmler kaplı Pt katalitik yüzeyler CV ve ORR deneyleri ile test edilmiştir. Ar gazı ile doymuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı sıcaklıklarda yapılan döngüsel voltametri deneyleri yapılmıştır. Örnek olarak 60°C’de yapılan CV deneyi grafiği Şekil 6.14’de gösterilmiştir. CV deneyleri yardımıyla hesaplanan EASA değerleri farklı sıcaklarda her bir numune için hesaplanmış ve sonuçları Tablo 6.4’te

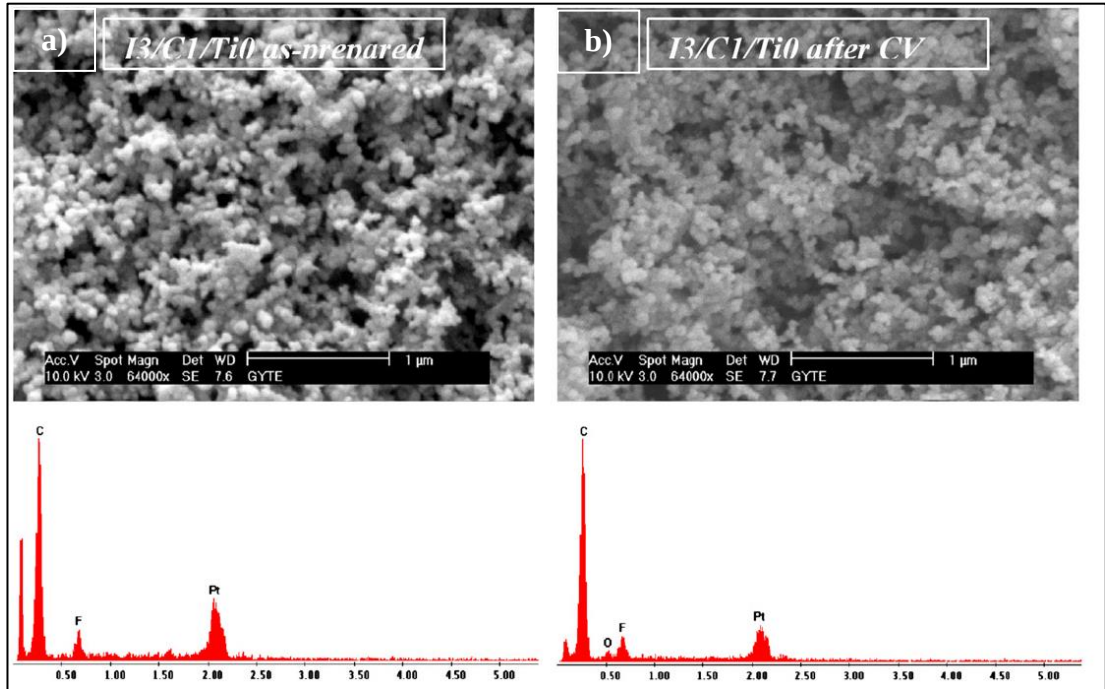
verilmiştir. Sonuçlar *I3/C1/Ti13* numunesindeki 13Å Ti elektrotun elektrokimyasal aktif yüzey alanına, EASA, herhangi bir katkı sağlamadığını göstermiş ve dayanıklılığını arttırmamıştır. *I3/C1/Ti22* numunesinde ise düşük sıcaklıklarda EASA Ti'suz örneğe göre daha yüksektir. Fakat 40°C'nin üstünde elektrot performansı tekrar düşmekte ve EASA azalmaktadır. Buna karşın *I3/C1/Ti33* numunesi bütün deney sıcaklıklarında aralığında daha kararlı bir performans sergilemektedir. *I3/C1/Ti33*'ün EASA sonuçları düşük sıcaklıklarda Ti'suz örneğe kıyasla daha düşük olmakla beraber artan sıcaklığa karşı sabit bir davranış sergilemektedir ve hem CV hem de ORR deneyleri sonrası yapılan XPS ölçümleri sonucunda Pt kaybı çok daha az olduğu kaydedilmiştir. Bu bulgular elektrokimyasal deneylerden önce ve sonra yapılan EDX ölçümleri ile de desteklenmektedir ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.15 ve 6.16'da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi elektrokimyasal işlemten sonra Pt miktarı destek olmayan *I3/C1/Ti0* numunesinde yaklaşık yarı yarıya azalırken *I3/C1/Ti33*'teki Pt miktarında herhangi bir değişim kaydedilmemiştir [70].



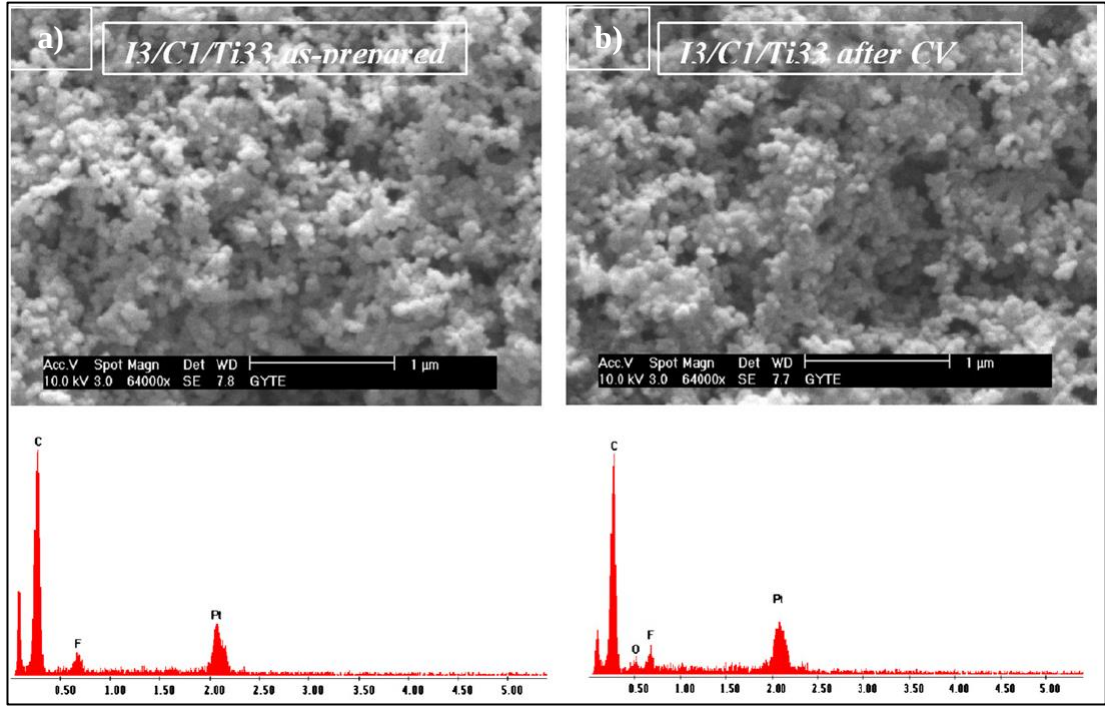
Şekil 6.14: 60°C sıcaklıkta 0.5M H₂SO₄ çözeltisinde 100 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen döngüsel voltametri sonuçları.

Tablo 6.4: Döngüsel voltametri deneyleri yardımıyla hesaplanan EASA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$) sonuçları.

Numune		I3/C1/Ti0	I3/C1/Ti13	I3/C1/Ti22	I3/C1/Ti33
Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	30	27.16	23.46	32.16	24.32
	40	33.41	26.51	36.44	25.62
	50	35.98	29.41	33.17	23.52
	60	35.29	31.27	30.56	24.75
	70	28.17	21.61	28.13	26.95
	80	19.6	17.23	19.47	23.35

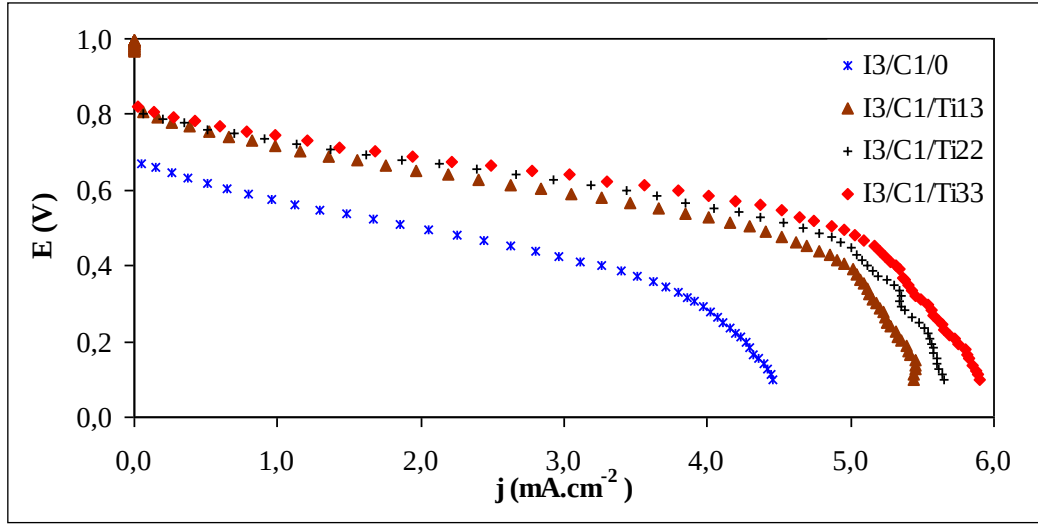


Şekil 6.15: I3/C1/Ti0 numunesinin a) döngüsel voltametri deneyinden önce b) döngüsel voltametri deneyinden sonra SEM görüntüleri ve EDX analizleri.



Şekil 6.16: I3/C1/Ti33 numunesinin a) döngüsel voltametri deneyinden önce b) döngüsel voltametri deneyinden sonra SEM görüntüleri ve EDX analizleri.

Ti destekli ince film Pt katalizörler oksijen indirgenme reaksiyonu için elektrokatalitik aktivitesi doğrusal tarama voltametrisi metodu ile incelenmiştir. Döner disk elektrot deneylerindeki polarizasyon grafikleri literatürdeki Pt'in asidik çözeltideki ORR davranışı ile aynı karakteristiği göstermektedir. Sıcaklığın artırılmasıyla ORR başlangıç elektrot potansiyelleri daha yüksek anodik değerlere kaymaya başlamıştır ve reaksiyon hızında artış gözlenmiştir. Ti ara katman bulunan numunenin oksijen indirgenmesinin, olmayan *I3/C1/Ti0* numunesine göre daha erken (yaklaşık 70-80 mV) başlaması dikkat çekicidir. Bu sonuç bütün sıcaklık aralıkları ve bütün örnekler için kaydedilmiştir. Şekil 6.17'de görüldüğü gibi en belirgin olarak *I3/C1/Ti33* numunesinde 30°C'de görülmüştür [70].



Şekil 6.17: 30°C’de 0.5M H₂SO₄ çözeltisinde 1600 rpm döngüsel hızda saf Pt, 13 Å, 22 Å, 33 Å Ti ara katmanlı Pt katalitik yüzeylerin RDE polarizasyon grafikleri.

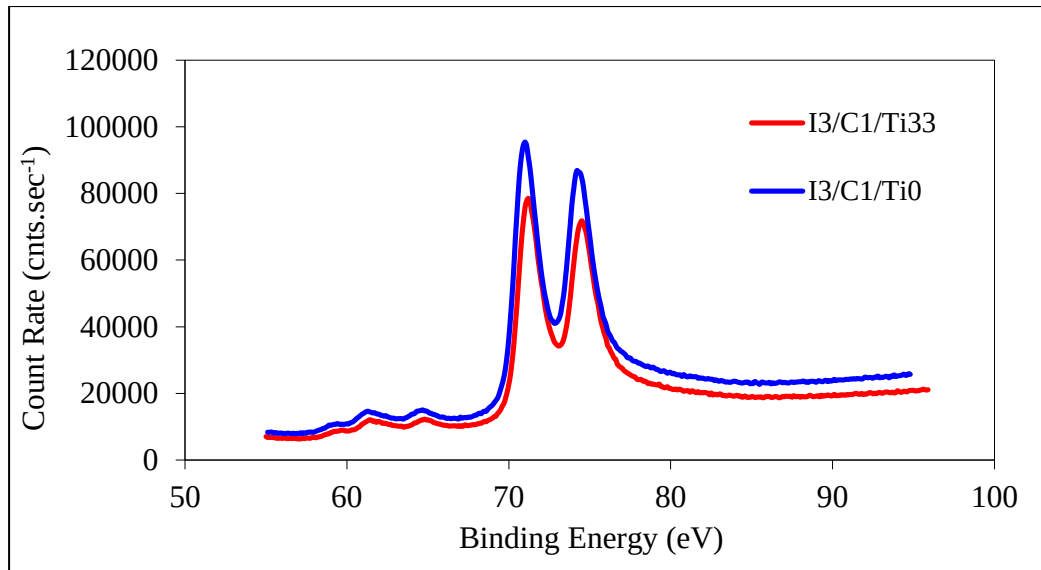
Farklı Ti kalınlığında ara katman içeren elektrotların kütle transfer kayıpları çıkartılmış Tafel eğrilerinden elde edilen kinetik parametreler Tablo 6.5’te verilmiştir [70].

Tablo 6.5: Kütle transfer kayıpları çıkarılmış Tafel grafiklerinden hesaplanan kinetik parametreler.

Numune	Sıcaklık (°C)	b (V.dec ⁻¹)	j _o ^{ap} (A.cm ⁻²)	j _o (A.cm ⁻²)	ΔG (kJ.mol ⁻¹)
I3/C1/Ti0	30	-0.158	0.005248	1.832E-08	20.62
	40	-0.166	0.005754	1.722E-08	
	50	-0.156	0.007244	2.013E-08	
	60	-0.146	0.008913	2.525E-08	
	70	-0.149	0.009772	3.468E-08	
	80	-0.138	0.011749	6.031E-08	
I3/C1/Ti22	30	-0.126	0.01047	3.26E-08	18.25
	40	-0.138	0.01318	3.62E-08	
	50	-0.142	0.00513	1.55E-08	
	60	-0.137	0.01585	5.19E-08	
	70	-0.137	0.01349	4.8E-08	
	80	-0.124	0.01862	9.56E-08	
I3/C1/Ti33	30	-0.143	0.00891	3.663E-08	16.04
	40	-0.135	0.0128	4.996E-08	
	50	-0.139	0.0135	5.738E-08	
	60	-0.137	0.0162	6.546E-08	
	70	-0.140	0.0158	5.862E-08	
	80	-0.120	0.027	1.156E-07	

Genellikle Pt yüzeylerde oksitler ORR'nin kinetiğini değiştirmektedir ve farklı Tafel eğimi ortaya koymaktadır. Sputterla kaplanmış Pt katalitik filmler için bu durum söz konusu olamayacağından ORR'nin kuvvetli artışının Ti ara katman üstüne kaplanmış Pt filmlerde başka bir sebebi olmalıdır. d-metallerinin elektronik karakterleri kendine benzemeyenlerle kombinasyonu genellikle elektrokataliz reaksiyonlarında olumlu sonuçlar vermektedir. Burada ara katman olan Ti'un Pt'e olan etkisi "Strong Metal-Support Interaction (SMSI)" olarak adlandırılır. Bu etki katalizörün genel işleyişine katkıda bulunur ve böylece ORR'nin başlangıç

potansiyelinin daha artıya doğru kayması açıklanabilir (Şekil 6.17). Eğer bu durum doğruysa SMSI XPS spektrumundaki Pt4f pikinin bağlanma enerjisindeki kaymayı, katalitik yüzeye adsorblanan ara ürünlerin bağ kuvvetindeki değişimi ve ORR'nin aktivasyon enerjisindeki azalmayı da açıklamaktadır. Özellikle 33 Å Ti ara katman bulunan örnekte Ti varlığı aktivasyon enerjisini en düşük değer olan 16 kJ.mol⁻¹'e kadar azaltmıştır. Aktivasyon enerjisinin azalması ORR'nin kolaylaşması anlamına gelmektedir. Eğer Pt, Ti tarafından tutulmuşsa reaksiyon aktif Pt bölgelerinde devam etmek için daha az enerjiye ihtiyaç duymaktadır. Bu sonuçlar daha önceden verilen ORR başlangıç potansiyelindeki daha artı değerlere doğru kayma, hesaplanan yüksek denge akım yoğunluğu ve Ti destekli katalitik filmlerin iyileşen dayanıklılığıyla uyumluluk göstermektedir. Daha önceden bahsedilen Pt ile Ti metallerinin elektronik etkileşimi sonucu ortaya çıkan SMSI etkisini gözlemlemek için I3/C1/Ti33 numunesi ile I3/C1/Ti0 numunesinin XPS analiz sonuçları Şekil 6.18'de gösterilmiştir. Ti ilavesi ile Pt4f piklerinin bağlanma enerjilerinde pozitifte doğru hafif bir kayma (yaklaşık 0.20 eV) gözlenmektedir [70].

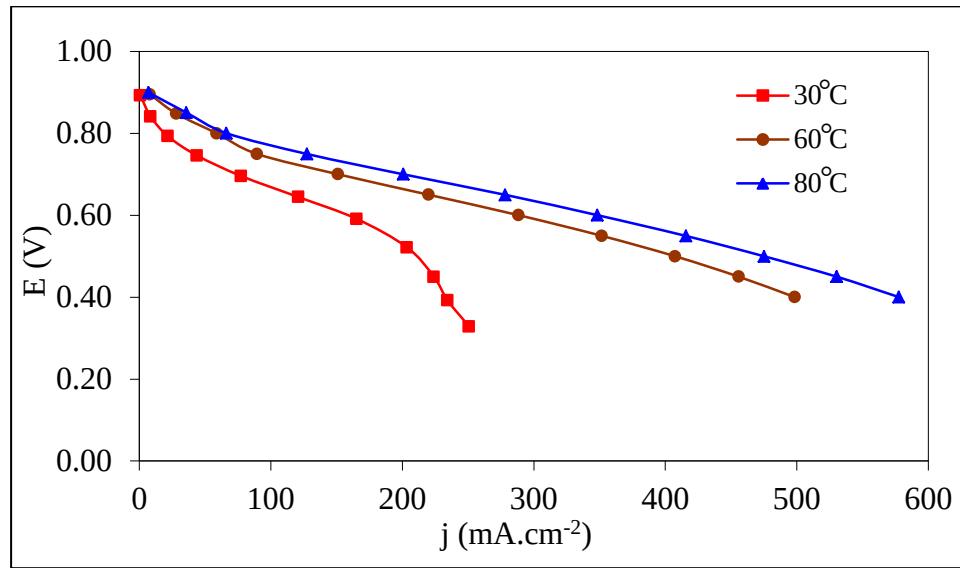


Şekil 6.18: I3/C1/Ti33 ile I3/C1/Ti0 numunelerinin Pt4f piklerinin XPS analizleri.

6.3.3. Ti Ara Katmanlı Katalitik Filmlerin PEM Yakıt Hücresi Sonuçları

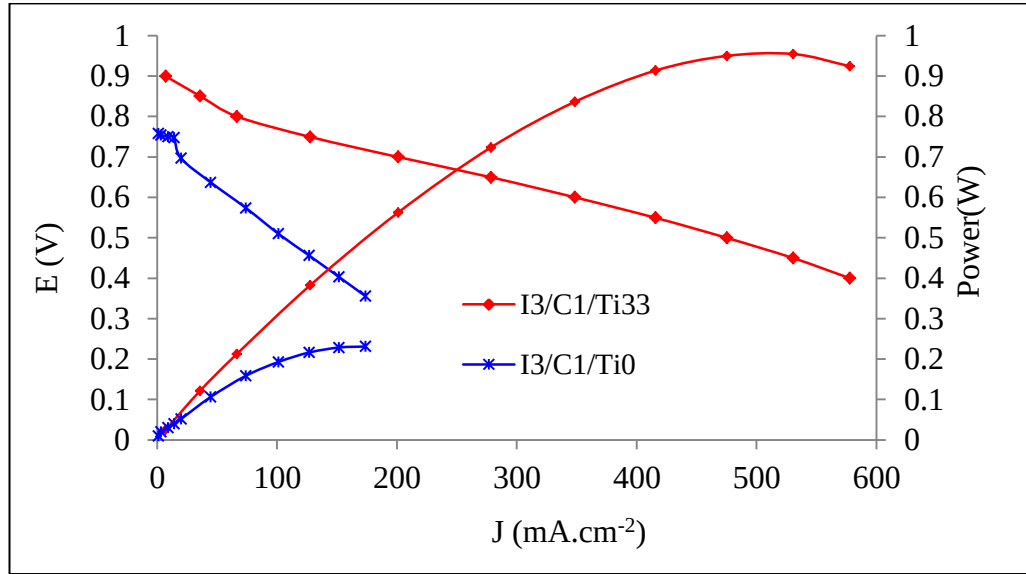
Ti ara katman destekli ultra ince Pt katalitik yüzeyler PEM yakıt hücresinde katot olarak test edilmişlerdir. CV ve ORR deneylerinde en iyi sonuçları veren

I3/C1/Ti33 numunesi katot tarafı için elektrot olarak seçilmiş ve PEMFC'deki gerçek çalışma şartları da test edilmiştir. Elektrolit olarak Nafion 115 membran kullanılmıştır. Ti içermeyen *I3/C1/Ti0* numunesi ise H_2 oksidasyonunda anot olarak kullanılmıştır. Deneyler sırasında PEM sıcaklığı 30-80°C sıcaklık aralığında ve %100 nemlilikte yapılmıştır. O_2 ve H_2 gazlarının kısmi basınçları 3 barda tutulmuş ve hücre voltajı 0.4 V'a geldiğinde kesilmiştir. Sonuçlar Şekil 6.19'da görülmektedir [70].



Şekil 6.19: Katotta 22 μg_{Pt} kaplı *I3/C1/Ti33* ile anotta 22 μg_{Pt} kaplı *I3/C1/Ti0*'ın farklı sıcaklıklarda, %100 nemlilikte, H_2 ve O_2 3 bar kısmi basınçlarında H_2/O_2 PEMFC polarizasyon grafikleri.

Sıcaklık artışı ile beraber PEMFC veriminin arttığı açıkça gözlemlenmektedir. Fakat bu artışı Ti katkısız katalizörün verimi ile kıyaslamak iyileşmeyi daha net ortaya koymak adına faydalı olacaktır. Katot tarafındaki yapıya eklenen Ti ara katmanının olumlu katkısını göstermek amacıyla Ti katkılı ve katkısız yakıt hücrelerini 80°C için hücre voltajı ve güç yoğunlukları Şekil 6.20'de gösterilmiştir. *I3/C1/Ti0*'ın katot olarak kullanıldığı MEA'da güç yoğunluğu 173mA.cm⁻²'de maksimum 0.046W.cm⁻²'ye erişmiştir [70]. Ti olduğu durumda ise güç yoğunluğu fark edilir şekilde artarak 577 mA.cm⁻²'de 0.195 W.cm⁻²'ye çıkmıştır. Ti içeren örneklerin sülfürik asit içerisinde gerçekleştirilen CV ve RDE deneylerinde gösterdiği artışla uyumlu olan katalitik aktivitedeki artış PEM deneyleri ile de kanıtlanmıştır.



Şekil 6.20: Katot olarak *I3/C1/Ti0* üstüne 22 μg Pt yüklemesi ile *I3/C1/Ti33* üstüne 22 μg Pt yüklemesi ve anot olarak *I3/C1/Ti0* üstüne 22 μg Pt yüklemesi ile hazırlanan MEA'ların 80 °C'de, %100 nemlilikte, H_2 ve O_2 3 bar kısmi basınçlarında akım yoğunluğunun fonksiyonu olarak hücre gerilimi ve güç yoğunluğu.

Ti ara katman destekli karbon kâğıt altlık üstüne hazırlanan katalitik yüzeylerin saf Pt yüzeye kıyasla gösterdiği verim artışı çalışmamızın bu kısmında açıkça ortaya konmuştur. Bu sayede katalitik filmin hem mekanik dayanımında hem de kimyasal performansında gelişme sağlanmıştır. Saf Pt ince filme kıyasla ORR aktivitesindeki artış Pt kümelerin alt katmanda bulunan Ti ile etkileştiğini göstermektedir. Aynı şekilde yakıt hücresi sonuçları kıyaslandığında ise Ti eklenmesi ile ortaya çıkan etkileşime bağlı olarak PEMFC sonuçlarında altı kata yakın bir iyileşme elde edilmiştir.

6.4. Pt-Co Katalitik İnce Filmlerin Sonuçları

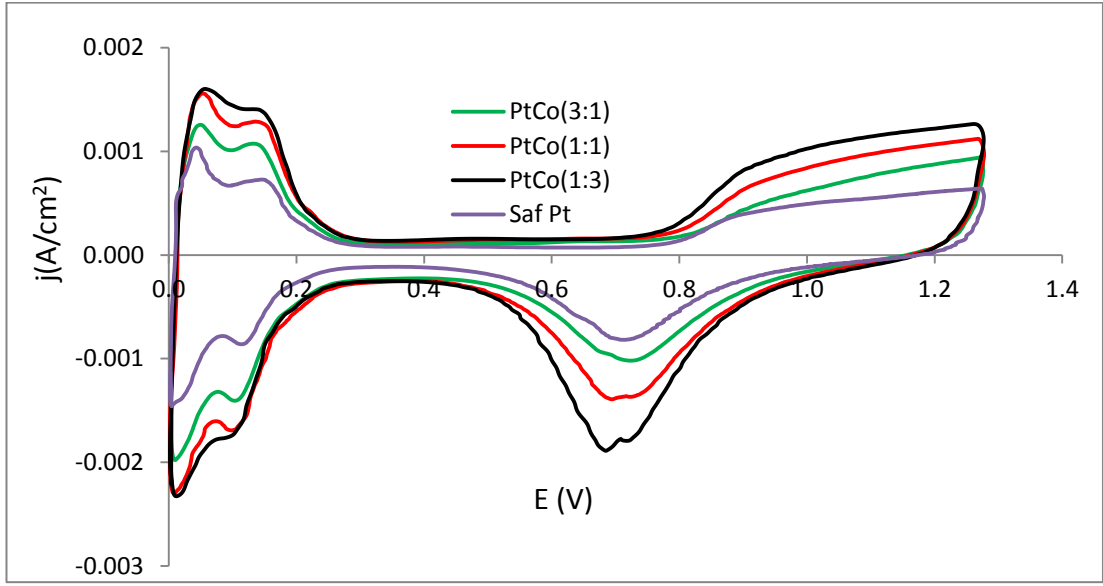
TiO_2 kristal ve camı karbon üstüne yapılan Pt-Co çalışmaları sonucunda Pt ile Co'nun oda sıcaklığında dahi birbirleriyle etkileştiği gözlenmiştir. Bu etkileşim hem STM, LEIS deneyleri hem de TPD deneyleri ortaya konurken camı karbon kullanılarak gerçekleştirilmiş elektrokimyasal deneylerle de desteklenmiştir. Elektrokimyasal deneylerde görülen bu etkileşimin karbon kâğıt üstüne hazırlanan Pt-Co ince filmlerin katalitik aktivitesi olan etkisi bu aşamada araştırılmıştır.

Önceki çalışmalarda kullanılan ve yakıt hücrelerinde gaz geçirgen tabaka olarak da kullanılan karbon kâğıt bu çalışmada da altlık olarak tercih edilmiştir. Karbon kâğıdın özellikleri ile ilgili bilgiler önceki kısımlarda verilmiştir. Hazırlanan Pt-Co katalitik ince filmler daha önceden olduğu gibi UHV şartlarında magnetron sputter tekniği ile oluşturulmuştur.

Pt için yapılan çalışmalarla en uygun kaplama kalınlığı $22 \mu\text{gcm}^{-2}$ ve kaplama gücü 25 W olarak belirlenmişti. Bu parametreler aynen korunmuştur. Co için kaplama şartları yine Pt için olduğu gibi hedef ile arasındaki mesafe 50 mm, kaplama gücü 15 W ve Ar gaz akış hızı 2.5 sccm olarak ayarlanmıştır. Pt, DC güç kaynağıyla kaplanırken Co, RF kaynak kullanılarak kaplanmıştır. Bu şartlar altında Co'ın kaplama hızı 0.165 Å/s 'dir. Camsı karbon üstüne yapılan çalışmada olduğu gibi Pt:Co üç farklı oranda, 3:1, 1:1 ve 1:3 oranlarında hazırlanmıştır. Katalitik film kaplama sırasında cosputter tekniği ile kaplanmıştır. Bu teknikte her bir döngüde ilk olarak Pt ve ardından Co kaplanır. Fakat her birinin kalınlığı çeyrek monolayera yakın kaplama olacak kadar kaplanır ve ardından sonraki döngüye geçilir. En üst katman olarak ise 4 Å Pt kaplanmıştır. Toplam kaplama miktarı her bir oran için $22 \mu\text{gcm}^{-2}$ metal olacak şekilde yapılmıştır. Karbon kâğıtların yapısı elverişli olmadığından dolayı herhangi bir ısıtma işlemi uygulanmamıştır.

6.4.1. Karbon Kâğıt Altlık üstüne Pt-Co Yüzeylerin Döngüsel Voltametri ve Döner Disk Elektrot Sonuçları

Karbon kâğıt üstüne kaplı Pt-Co ince film katalizör yüzeylerin döngüsel voltametri deneyleri daha önce karbon kâğıt altlık üstüne yapılmış döngüsel voltametri deneyleri ile aynı şartlarda yapılmıştır. Her bir oran için elde edilen voltametri eğrileri Şekil 6.21'de verilmiştir.



Şekil 6.21: 0.5 M H₂SO₄ ortamında, 100 mV.s⁻¹ tarama hızında elde edilen farklı oranlarda Pt-Co içeren numunelere ait döngüsel voltametri eğrileri.

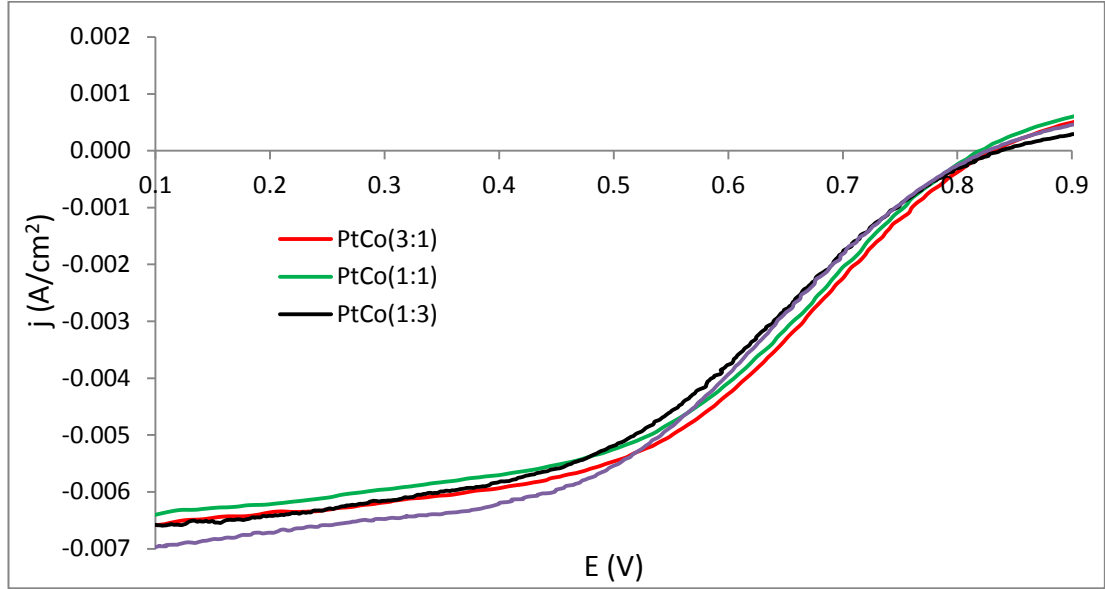
Farklı oranlardaki Pt-Co numunelerine ait CV eğrileri incelendiğinde literatürde belirtilen saf Pt eğrileri ile tamamen aynıdır [140]. Bütün oranlar için Pt'in adsorbsiyon/desorbsiyon bölgesi ve oksijen redüklenme piki saf Pt numunesi ile ve daha önceki numuneler ile uyum içindedir. Bu veriler Pt atomlarının katalitik yüzeyde gerçekleşen reaksiyonlar için temel aktif bölgeleri oluşturduğunu göstermektedir. Bunun yanında hiçbir numunede Co oksitlenme/çözünme piki görülmektedir. CV deneylerinden hesaplanan aktif yüzey alanları Tablo 6.6'da verilmiştir ve görüldüğü gibi saf Pt numunesinin EASA değeri Pt:Co 1:3 numunesi kıyaslandığında %232.8 bir iyileşme görülmektedir.

Tablo 6.6: Farklı Pt:Co oranları için elektrokatalizörlerin CV eğrilerinden hesaplanan aktif yüzey alanları.

Katalizör	EASA (m ² .g _{Pt-Co} ⁻¹)	EASA (m ² .g _{Pt} ⁻¹)
Pt:Co 3:1	37.360	41.117
Pt:Co 1:1	45.743	59.557
Pt:Co 1:3	47.714	90.961
Saf Pt		27.336

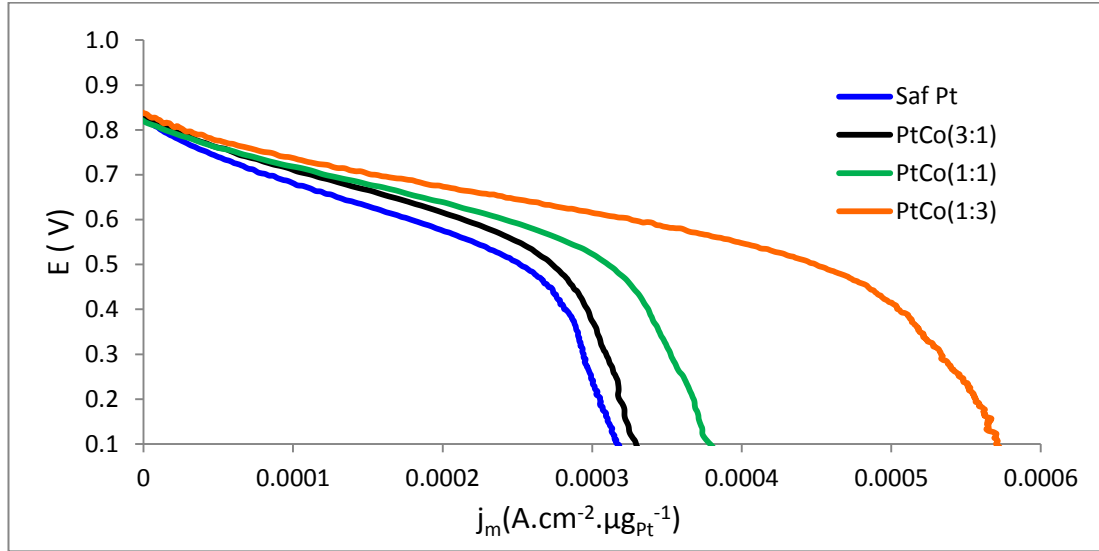
Numunelerin hazırlanması sırasında toplam yükleme miktarı sabit tutulduğundan artan Co oranı ile birlikte EASA artarken diğer yandan Pt oranı da azaldığından gram Pt başına düşen EASA çok daha fazla artmaktadır. Tablodaki tüm

değerler incelendiğinde aktif yüzey alanı en fazla olan numune Pt:Co 1:3 olan numunedir. Her ne kadar CV sonuçları Co varlığının EASA değerlerini olumlu etkilediğini gösterse de bir diğer önemli parametre olan ve yakıt hücresinin performansını doğrudan etkileyen oksijen indirgenme eğilimleri de incelenecektir.



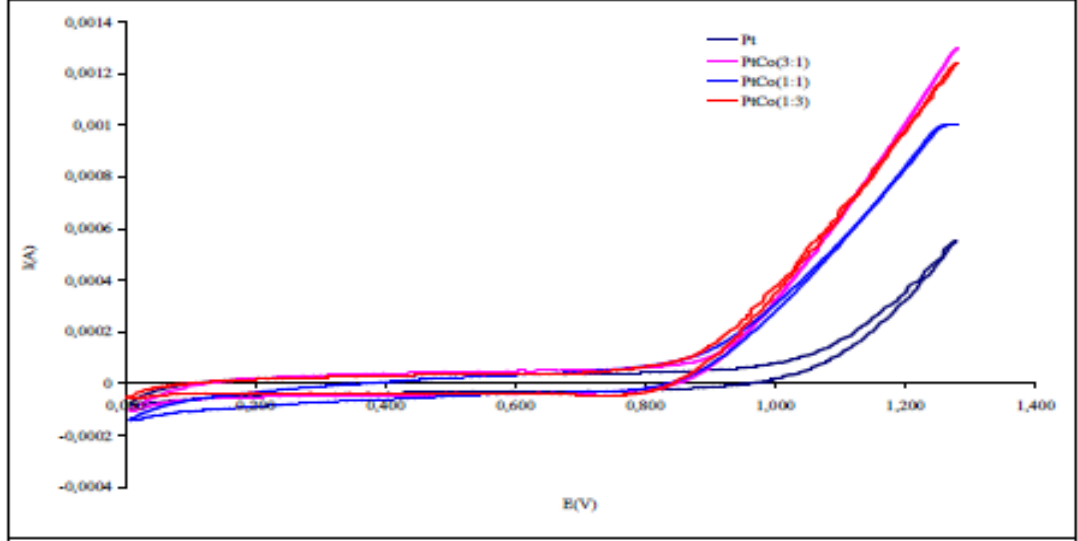
Şekil 6.22: 30°C’de 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde 1600 rpm döngüsel hızda saf Pt ve farklı Pt:Co oranları için katalitik yüzeylerin RDE polarizasyon grafikleri.

Döner disk elektrot deneylerinde daha önce saf Pt ile yapılan deneyler için kullanılan parametreler aynen kullanılmıştır. Şekil 6.22 incelendiğinde limit akım değeri en yüksek saf Pt’de görülmesine karşın genel olarak tüm numunelerin değerleri birbirine yakındır. Ama Pt:Co 1:3 numunesinin açık hat gerilimi saf Pt’e kıyasla daha yüksek bir değere kayması oksijen indirgenme reaksiyonunun Pt:Co 1:3 numunesinde diğerlerinden daha erken başladığını göstermektedir. Yine ORR deneyleri yardımıyla elde edilen birim Pt kütlesi için polarizasyon eğrileri ise Şekil 6.23’te verilmiştir. Kütle aktivasyon polarizasyon eğrilerinden Co’nın katalitik yüzeye eklenmesiyle kullanılan Pt oranı azaldığından Pt:Co 1:3 numunesinde kullanılan birim Pt miktarına karşın elde edilen akım yoğunluğu diğer numunelere kıyasla çok yüksek olduğu görülmektedir. Saf Pt numunesinde akım yoğunluğu 3.21 mAcm⁻²µg_{Pt}⁻¹’den Pt:Co 1:3 numunesinde 5.76 mAcm⁻²µg_{Pt}⁻¹ değerine çıkmıştır.



Şekil 6.23: Farklı oranlardaki Pt:Co numuneleri için kütle aktivasyon polarizasyon eğrileri.

Pt-Co numunelerinde elde edilen performans artışında Pt ile Co'nun elektronik ve morfolojik olarak etkileşiminden kaynaklandığı daha önce TiO_2 ve camsı karbon altlık üzerinde yapılan çalışmalarının sonuçlarına dayanılarak söylenebilir. Önceki çalışmalarda oda sıcaklığında Pt'in clusterların Co clusterlardan bağımsız olarak yüzeyde konumlanmadığı tam tersine Co clusterların yüzeyine yakın konumlandığı fakat bir alaşım oluşturmadığı STM ve LEIS sonuçlarından anlaşılmaktadır. Karbon kâğıt altlıkta ise Co clusterların gerçek anlamda Pt tarafından kapatıldığından ve Pt parçacıklarının Co dışındaki alanlarda konumlanmadığından emin olmak adına bazik ortamda döngüsel voltametri deneyleri gerçekleştirilmiştir. Farklı oranlardaki Pt-Co elektro katalizörlerinin döngüsel voltametri deneyleri 0.1 M KOH içerisinde yapılmıştır. Asidik ortamdaki deneylere benzer olarak deney öncesinde elektrolitten 30 dk süreyle ve deney boyunca yüzeyden olmak üzere N_2 gazı geçirilmiştir. Döngüsel voltametri deneyleri 0-1280 mV (SHE) potansiyel aralığında, 100 mV.s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarında elde edilen eğriler Şekil 6.24'te gösterilmiştir.



Şekil 6.24: Farklı oranlardaki Pt-Co elektro katalizörlerin 0.1 M KOH çözeltisindeki CV deneyleri.

Şekil 6.24'teki bazik ortam döngüsel voltametri eğrileri incelendiğinde saf platin katalizörden farklı olmadığı görülmektedir. Kobalt ile yapılan çalışmalara bakıldığında pH'ın 12.8 değeri için 0.05-1.0V (SHE) tarama aralığında kobalt Co(OH)_2 , Co_3O_4 , Co(OH)_3 ve CoO_2 fazlarında oluşması ve piklerin görülmesi beklenmektedir [141]. Fakat bu fazlara ait pikler Şekil 6.24'te görülmediğinden Co'nun reaksiyona girmesinin Pt tarafından kapatılarak engellendiği söylenebilir.

Elektrokimyasal deney sonuçlarını bir bütün olarak yorumlamak gerekirse ince film katalitik yüzeylerde Pt ile beraber Co'nun eklenmesi Pt clusterlarının Co clusterları üzerinde yoğunlaştığını göstermektedir. Bu şekilde hem yüzeydeki Co clusterlar Pt tarafından sarılarak oksitlenmesi engellenmekte hem de aktif yüzey alanı artmaktadır. Buna ek olarak Pt ile Co'nun daha önceki çalışmalarda da gözlenen elektronik etkileşimi sonucu OH_{ad}^- iyonlarının Pt yüzeyine adsorbsiyon kuvveti azalmış dolayısıyla ORR deneylerinde iyileşme elde edilmiştir. Co kullanımı sayesinde toplamda kullanılan Pt miktarı azaldığından Pt kullanımı göz önüne alındığında katalitik yüzeyin performansında iki kata yakın bir iyileşme sağladığı görülmektedir. Bir sonraki aşamada ise Ti ara katmanın Pt-Co katalitik ince film yüzeylerdeki etkisi incelenmiştir.

6.5. Ti Destekli Pt-Co Katalitik İnce Filmlerin Sonuçları

Ultra ince film saf Pt katalitik yüzeylerde Ti ara katman etkisi önceden incelenmiş ve Ti ara katmanı ile hem elektrokimya deneylerindeki hem de PEM yakıt hücresi performansındaki artış ortaya konmuştur. Bu çalışmanın devamında ise katalitik yüzeyde Pt'in bir diğer geçiş metali olan Co ile olan etkileşimi incelenmiş ve önceden TiO₂ ve camısı karbon altlıklar üstüne yapılan çalışmalarda gözlenen etkileşimlerden dolayı karbon kâğıt altıkta da benzer çalışma tekrarlanmıştır. Beklendiği gibi oluşturulan Pt-Co yüzeylerde elektronik ve yüzey yapısal etkileşimler gerçekleşerek Pt-Co nano partiküllerin saf Pt katalitik yüzeye kıyasla yüksek performans gösterdiği ortaya konmuştur. Bir sonraki adımda ise Pt-Co çalışması sonucu ortaya konan elektronik ve morfolojik etkileşim Ti'un etkisi ile birleştirilmiştir.

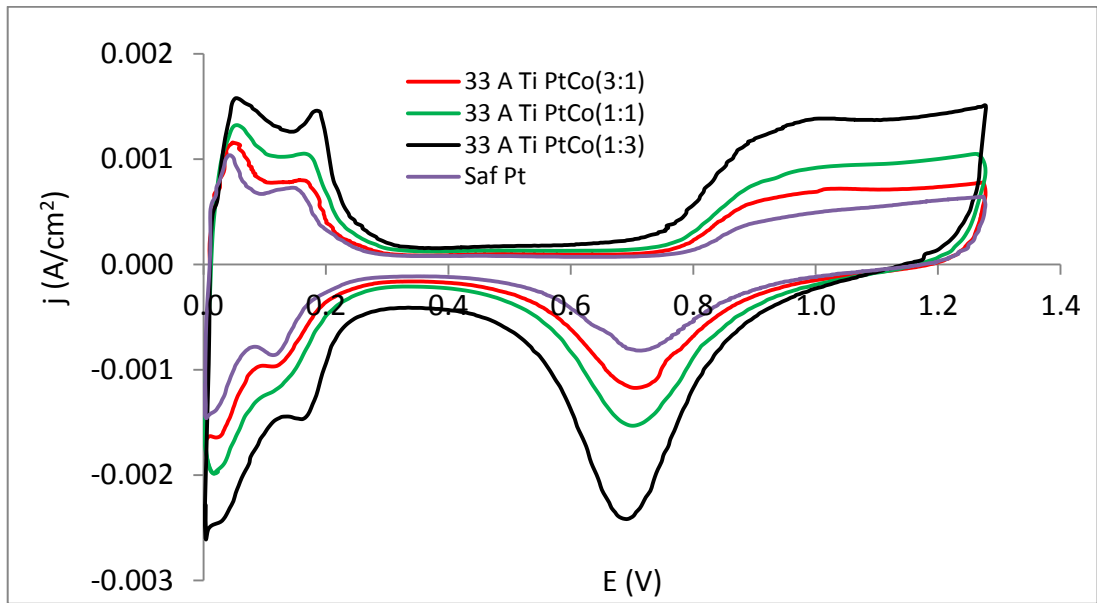
Titanyum ara katman çalışmalarında Ti için optimize edilen güç, gaz basıncı ve kalınlık gibi parametreler aynen korunmuştur. Pt-Co kaplamaları için de yine önceden yapılmış olan Pt-Co çalışması parametreleri kullanılmıştır. Numunelerin tamamı karbon kâğıt üstüne 33 Å Ti ara katman ve üstüne farklı oranlarda 22 µgr Pt-Co katalitik tabakalar olacak şekilde hazırlanmıştır. Oluşturulan Ti destekli Pt-Co katalitik yüzeyler elektrokimyasal deneyler ve yakıt hücresi testleri ile incelenmiştir.

6.5.1. Ti Destekli Pt-Co Yüzeylerin Döngüsel Voltametri ve Döner Disk Elektrot Sonuçları

Karbon kâğıt altlık üstüne saf Pt katalizör çalışması sırasında uygulanan 33 Å Ti ara katman ile elde edilen verim artışı göz ardı edilemez bir seviyeye ulaşmıştır. Öte yandan TiO₂ ve camısı karbon gibi iki farklı altlık üstüne yapılan Pt-Co çalışmaları da Pt ile Co elektronik ve morfolojik etkileşimini göstermekte ve bu etkileşimlerin PEMFC verimine olumlu katkısı karbon kâğıt üstüne Pt-Co çalışması ile ispatlanmıştır. Bundan sonraki aşamada ise bu her iki çalışmada elde edilen verim artışını birleştirerek yeni tip ince film katalitik yüzey oluşturarak hem verim hem de dayanım açısından yüksek bir performans yakalamaktır. Bu amaçla önceki çalışmalarda etkileşimi ispatlanmış farklı oranlarda Pt-Co ince filmler yine önceden kalınlığı sabitlenmiş 33 Å Ti ince film üstüne kaplanmıştır. Elde edilen katalitik

yüzeylerin ilk olarak elektrokimyasal deneyleri ardından ise yakıt hücresi testleri gerçekleştirilmiştir.

Döngüsel voltametri deneyleri için kullanılan deney düzeneği ve deneysel şartlar daha önceki çalışmalar için kullanılanlarla aynı tutulmuş ve bu sayede elde edilen fark rahatlıkla ortaya konmuştur. Şekil 6.25'te görüldüğü gibi CV deneylerinde beklenen Pt'in adsorbsiyon/desorbsiyon bölgesi ve oksijen redüklenme piklerinin alanlarında saf Pt'e kıyasla ciddi bir artış elde edilmiştir. Tablo 6.7'de ise her bir numune için EASA değerleri hesaplanmış ve karşılaştırma için saf Pt numunesinin değerleri de eklenmiştir.



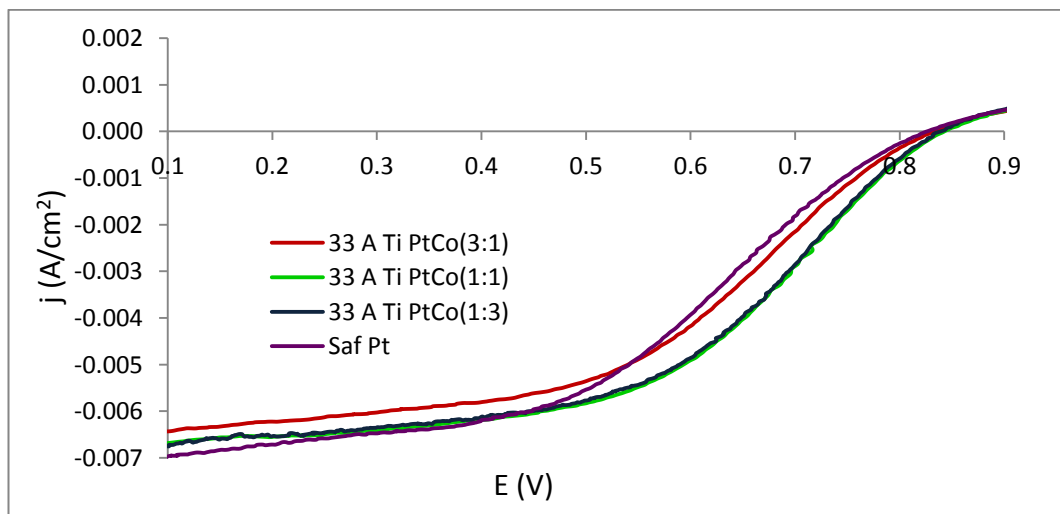
Şekil 6.25: 33 Å Ti ara katman içeren saf Pt ve farklı oranlardaki Pt-Co numunelerine ait döngüsel voltametri eğrileri.

Tablo 6.7'de görüldüğü gibi Ti ara katmanın etkisiyle elde edilen aktif yüzey alanlarında özellikle Pt:Co 1:3 numunesinde Ti'suz numuneye kıyasla %11'lik bir EASA artışı sağlanmıştır. Saf Pt numunesi ile kıyaslandığında ise bu artış %269 gibi büyük bir orandır.

Tablo 6.7: 33 Å Titanyum arakatmana sahip farklı oranlardaki Pt-Co elektrokatalizörlerin CV eğrilerinden hesaplanan aktif yüzey alanlarının karşılaştırılması.

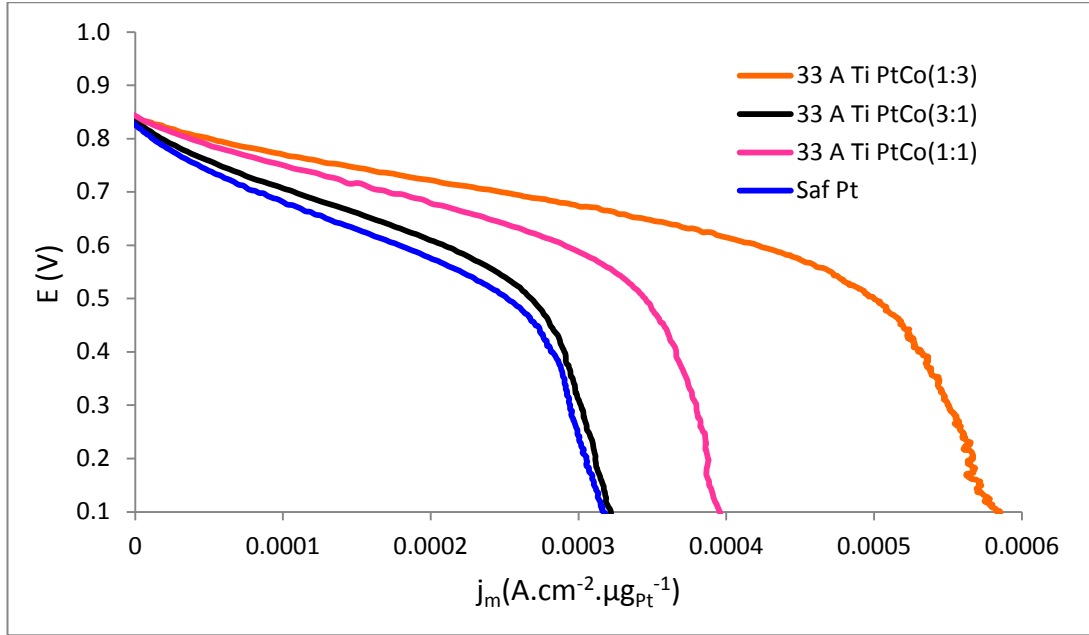
Katalizör	EASA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt-Co}}^{-1}$)	EASA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
33 Å Ti + Pt:Co 3:1	37.052	40.781
33 Å Ti + Pt:Co 1:1	41.134	53.556
33 Å Ti + Pt:Co 1:3	52.909	100.867
Pt:Co 3:1	37.360	41.117
Pt:Co 1:1	45.743	59.557
Pt:Co 1:3	47.714	90.961
Saf Pt		27.336

Döngüsel voltametri deneylerinden sonra aynı numunelerin döner disk elektrot deneylerine yapılmıştır. Şekil 6.26’da önceki sonuçlarda olduğu gibi saf Pt elektrotun RDE eğrisi kıyaslama amaçlı eklenmiştir. Tüm numunelerin eğrileri saf Pt’in asidik ortam karakteristiğine benzerlik göstermektedir. En yüksek limit akım değeri saf Pt numunesinden elde edilmesine rağmen (0.0070 A/cm^2) 33 Å Pt:Co 1:3 numunesinin değeri (0.0068 A/cm^2) olarak gerçekleşmiştir. Diğer yandan açık hat gerilimleri kıyaslandığında 33 Å Pt:Co 1:3 numunesinin saf Pt’e kıyasla daha yüksek bir potansiyele sahip olduğu ortaya çıkar. Bu sonuç 33 Å Pt:Co 1:3 numunesinin oksijen indirgeme reaksiyonuna daha önce başladığını ve bir katalizör olarak kolaylaştırdığını gösterir.



Şekil 6.26: 33 Å Ti ara katman içeren saf Pt ve farklı oranlardaki Pt-Co numunelerine ait RDE polarizasyon grafikleri.

Bu çalışmaya ek olarak kullanılan Pt miktarları hesaplanarak elde edilen kütle polarizasyon eğrileri Şekil 6.27’de verilmiştir.



Şekil 6.27: 33 Å Ti ara katman içeren saf Pt ve farklı oranlardaki Pt-Co numunelerine ait kütle polarizasyon grafikleri.

Katalitik yüzeyleri oluşturmak için kullanılan Pt miktarı hesaplanarak elde edilen kütle polarizasyon grafikleri incelendiğinde hem Pt-Co etkileşmesinin hem de ara katman olarak Ti’un kullanılmasıyla birim Pt başına düşen akım yoğunluğunda ciddi bir artış sağlandığı rahatlıkla görülmektedir. Burada Co’nın varlığının Pt’in elektronik yapısına ve yüzey morfolojisine olumlu etkisi önceki deneylerden de beklendiği gibi ortaya çıkarken yine önceki Ti çalışmasında gözlenen Pt ile Ti etkileşimi sonucu özellikle ORR performansındaki artış kendini Pt-Co cluster yapısıyla etkileşerek ortaya çıkarmıştır.

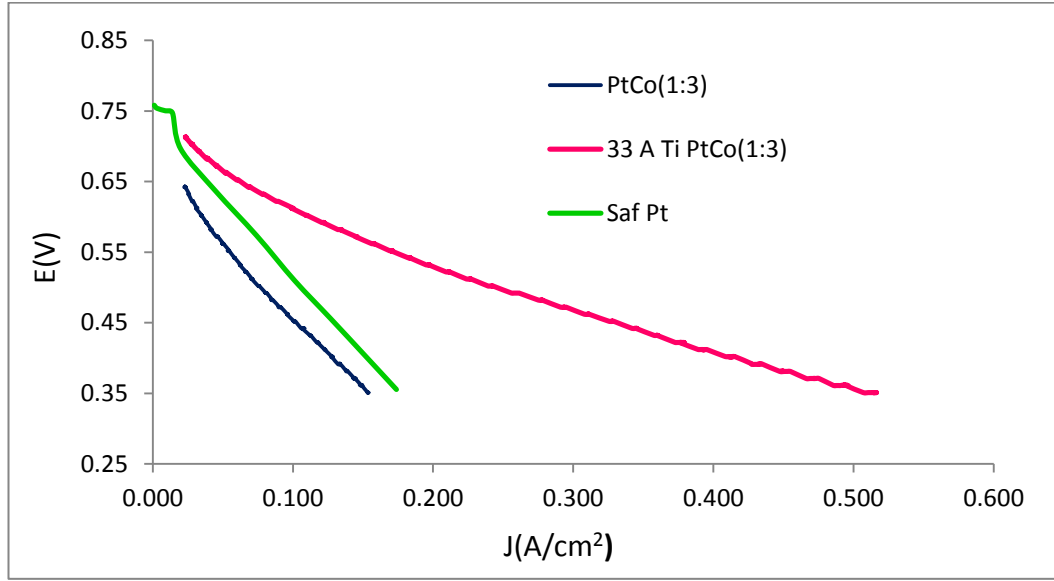
Son olarak, elde edilen katalitik yüzeylerin gaz geçirgen bir tabaka olan karbon kâğıtta nasıl bir performans verdiğini görmek amacıyla PEM testleri yapılmıştır. PEM yakıt hücresinde daha önce elektrokimyasal testler sonucu iyi sonuçlar alınan Pt:Co 1:3, 33 Å Ti Pt:Co 1:3 katalizörleri test edilmiş ve saf Pt katalizör ile karşılaştırılmıştır. 5 cm²’lik MEA’lar olarak hazırlanan katalizör yüzeyine 75 µL %5’lik nafion çözeltisi eklenmiş ve kurutulmuştur. Daha sonra katalizör tabakaları arasına nafion HP membran konulmuş ve 80°C’de, 50 barda 8 dakika bekletilerek preslenmiştir. Membran elektrot takımları hazırlanırken anot katalizörü olarak 22

$\mu\text{gr}/\text{cm}^2$ saf Pt yüklemesine sahip gaz difüzyon tabakaları kullanılmıştır. Katot katalizörü olarak ise saf Pt, Pt:Co 1:3, 33 Å Ti Pt:Co 1:3 katalizörleri kullanılmıştır. Yakıt hücresinin çalışma şartları şu şekilde ayarlanmıştır:

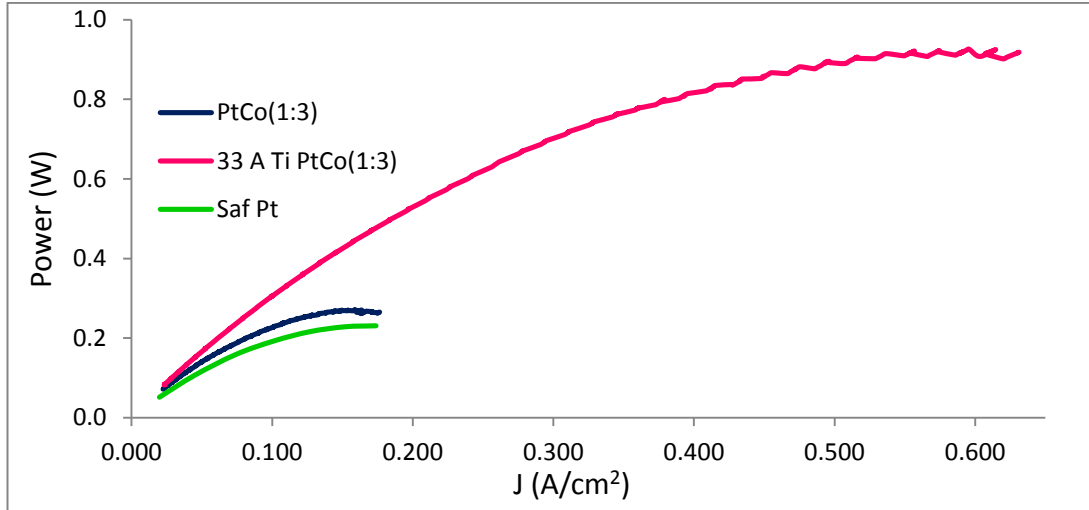
- Hidrojen Akış Hızı(Anot): 500 ml/dk
- Oksijen Akış Hızı(Katod): 200 ml/dk
- Oksijen (Saf) ve hidrojen gaz sıcaklıkları: 60°C
- Test hücresi sıcaklığı: 70°C (60°C’de yollanan gaz 70 C’de %90 nemliliğe karşılık gelir.)
- Test hücresi sıkıştırılırken 3N.m tork uygulanmıştır.
- Kullanılan Membran: Nafion HP(Dupont)
- Basınç: 1 atm

PEM yakıt hücresi testlerine başlamadan önce yakıt hücresi ortamı azot geçirilerek temizlenmiştir. MEA’lardan hemen polarizasyon grafikleri elde edilmemiş ilk olarak hazırlanan MEA’lar Amerikan Fuel Cell Konsülünün uyguladığı protokol ile aktive edilmiştir.

Aktivasyon işlemi sırasında nemlendiriciler 60°C’de, gaz iletim hatları ve hücre ise 70°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işleminde sırasıyla 0.8 V, 0.6 V ve 0.4 V gerilimlerde 1 dakika boyunca hücreden akım çekilmiştir. Bu döngü 4.5 saat boyunca tekrarlanmıştır. Devam eden aktivasyon ile birlikte katalizör yüzeylerinin temizlenmesi, nafionun nemlendirilmesi vb. nedenlerden ciddi performans artış görülmüştür. Aktivasyon işleminden sonra yapılan deneyler sonucu elde edilen eğriler Şekil 6.28 ve 6.29’da verilmiştir.



Şekil 6.28: Saf Pt, Pt:Co 1:3, 33 Å Ti Pt:Co 1:3 katalizörlerine ait 70°C’de PEMFC polarizasyon grafikleri.



Şekil 6.29: Saf Pt, Pt:Co 1:3, 33 Å Ti Pt:Co 1:3 katalizörlerine ait 70°C’de PEMFC güç eğrileri.

PEMFC sonuçları incelendiğinde saf Pt kullanılarak hazırlanan elektrotla kıyasla Pt:Co 1:3 numunesinin açık hat gerilimi daha düşük olmasına karşın 0.35 V gerilimde 0.26 W güç ile saf Pt elektrotun ulaşabildiği 0.23 W değerden daha yüksektir. Bunun yanında 33 Å Ti eklenmesiyle birlikte açık hat gerilimi saf Pt elektrotta 0.65 V’dan 0.72 V’a çıkmıştır. 0.35 V’ta ise Pt elektrot 0.17 A/cm², Pt:Co 1:3 elektrot 0.15 A/cm² ve 33 Å Pt:Co 1:3 elektrot ise 0.51 A/cm² akım yoğunluğuna sahiptir. Saf Pt elektrot ile kıyaslandığında Ti destekli elektrotta Pt kullanımı 1/3 oranında azaltılırken verim üç kat artmıştır. Aynı gerilim için güç değerleri ise Pt

elektrot için 0.23 W, Pt:Co 1:3 için 0.26 W ve Ti destekli elektrot için 0.92 W'tır. Güç değerlerinde de 1/3 oranda az Pt kullanılmasına karşın verimde 4 katlık bir artış sağlanmaktadır. Dolayısıyla Pt:Co 1:3 numunesinde kullanılan Pt/Co'nun oranı da hesaplandığında bu artış çok daha büyük bir orandadır. Elde edilen önceki sonuçlar incelendiğinde; Pt-Co elektronik ve morfolojik etkileşiminin gerek TiO₂ altık üstüne yapılan TPD ve STM çalışmalarıyla, gerekse camsı karbon altlık üstüne yapılmış çalışmalarla desteklenmiştir. Bunun yanında Ti ara katman desteği ile bu etkinin arttırıldığı CV ve RDE deneylerinde gösterilmiş ve PEM performansları ile de bir kez daha ortaya konmuştur.

7. SONUÇ

Heterokatalizör yüzeyler genel katalizör ailesi içerisinde 19. yüzyılın başlarından beri enerji ve kimya teknolojilerinde genişleyerek ve gelişerek her zaman uygulama alanı bulmuştur. Üzerinde yapılan çalışmalar ile üç farklı Nobel ödülüne konu olmuştur. Yapısı itibarıyla kendisinden farklı fazların katalize olmasına neden olmaktadır. Özellikle bu çalışmada katı-gaz ve katı-çözültü heterokatalizör yüzeyler üzerinde yoğunlaşmamızın nedeni enerji alanında hidrojen yakıt hücrelerinde nanoteknoloji uygulamanın yapılarak verim artışına ve beraberinde oldukça başarılı performans sergileyen ama bir o kadar da pahalı olan Pt katalizör parçacıklarının kullanımını azaltmaktır. Hatta mümkünse yerine geçebilecek en az Pt kadar başarılı kompozit heterokatalizör yüzeyler geliştirmek çalışmanın temel güdüsüdür. Ancak bunun için ilk olarak Pt içeren heterokatalizörlerin mekanizmasını tam anlamıyla anlayabilmek gerekmektedir. Bu yönde yapılan pek çok literatür çalışmasının yanında bu çalışmada da yakıt hücresi ortamında kontrollü ve çok iyi tanımlanmış alttaşlar üzerinde Pt ve Pt-metal (burada Co seçilmiştir) parçacıklarının yapısal, elektronik ve elektrokimyasal davranışları izlenmiştir. Bunun yanında direk molekül parçalama mekanizmaları da yakinen takip edilmiştir.

Bu çalışmada Pt-M alaşım için seçilen Co'nun özellikle iyi bir ferromanyetik geçiş metali olması yanında Pt ile iki farklı faz oluşturduğu bilinmektedir. Co atomlarının yüzey geliştirme şartlarına bağlı olarak Pt ile uyum gösterebilme potansiyelinin yanı sıra soy metallere kıyasla çok daha reaktif bir malzeme olması burada en önemli kontrol edilmesi gereken problemi de beraberinde getirmektedir. Co atomlarının reaksiyona girme isteği ortamda reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisini temsil eden "Q" değerini düşürmektedir. Fakat diğer yandan Pt atomları ile Co atomlarının reaksiyona girmemelerini sağlamak burada sentezlemedeki güçlüğü tanımlamaktadır. Zira sentezleme teknolojisine ve şartlarına bağlı olarak Pt ve Co atomları alaşım oluşturmali ya da Pt atomları Co atomlarını sarmalıydı. Yüzeyin kompozisyonunu belirleyen elementlerin oluşturacağı tanecik boyutlarının, morfolojik davranışlarının ve yüzey dominant elementinin ya da yapının (fazın) belirlenmesi için her bir elementin sahip olduğu yüzey enerjisinin alttaş yüzeyin enerjisine oranı önemli rol oynar. Biliyoruz ki film ve alttaş arasındaki yüzey enerjisine göre geliştirilen filmler Stranski-Krastanov (Topaklanma ve

Tabakalanma), Volmer–Weber (Topaklanma) ve Frank–van der Merwe (Tabaka) gibi üç farklı temel modda büyüme eğilimi gösterirler.

Yapılan bu kapsamlı çalışmada magnetron sıçratma kaplama teknolojisi kullanılarak elektrokimyasal enerji çevrim cihazlarından biri olan PEM yakıt hücresinin gaz difüzyon tabakası (GDL) ile proton geçirgen Nafion tabakası arasına katalizör yüzeyi sentezlenmiştir. Alttaş olarak ticari ve karbon desteği ile modifiye edilmiş karbon kâğıtlar kullanılmıştır. Kaplama şartları UHV şartları düzeyinde, oldukça yüksek temizlikte ve kontrollü atmosferik şartlarda gerçekleştirilmiştir. Özellikle kullanılan Pt, Co ve Ti hedef malzemelerin ve magnetron sputter için kullanılan Ar gazının yüksek saflıkta olmasına özen gösterilmiştir. Böylece sentezleme sırasında alttaş ile yüzeyi oluşturan parçacıklar arasında farklı nedenlerden oluşumların önüne geçilmeye çalışılmıştır. Nihayetinde yakıt hücresi gibi diğer elektrokimyasal testlerde ortam yeterince karmaşık olmaktadır. Özellikle elektrokimyasal testlerin uygulanması ve değerlendirilmesi için standart geliştirilmesi başka bir doktora [50] çalışması ile yapılmıştır. Katalizör yüzeyin sentezlenmesi sırasında değiştirilen herhangi bir parametre direk olarak elektrotun elektrokimyasal test ve karakterizasyonundaki performansını etkilemektedir. Özellikle Pt-Co alaşımlı yüzey çalışmalarında elementlerin birbiriyle oranlarının hatta saf Pt elementinden oluşan katalizör yüzeylerin sentezlenmesi sırasında kullanılan farklı kaplama parametrelerinin elektrotların performanslarını etkilediği gözlenmiştir.

Literatürden de biliyoruz ki magnetron sıçratma kaplama teknolojisinde kullanılan hedef malzemeye, güce ve uygulama şekline (DC veya RF) bağlı oluşan taneciklerin boyut dağılımı değişmektedir. Bunun yanında katalizör yüzeyin tanecik boyut dağılımı elektrotun performansını doğrudan etkilemektedir. Bu nedenden katalizör yüzeyin metal yükleme miktarı ve kullanılan magnetron sıçratma kaynakların güç optimizasyonu yapıldı. Yapılan çalışmalarda saf Pt ve Pt-Co alaşım katalizör yüzeyleri için birbirlerine yakın ama yine de farklı çıktı. Performans testlerinde Pt için 25 W'lık DC kaynak kullanımı en yüksek değerler verirken, yükleme miktarlarının optimum değerleri camı karbon ve karbon kâğıt alttaşa göre farklılık göstermiştir. Bu da beklenildiği gibi camı karbon üzerinde düşük katalizör yüklemesinin ($10\mu\text{gr}/\text{cm}^2$) göreceli olarak daha optimize performans göstermiştir. Daha düşük yüklemelerde aktif yüzey alanı düşerken daha yüksek yüklemelerde ise

aynı şekilde aktif yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Camsı karbon yüzeyinin karbon kâğıdına göre çok daha düz olması nedeniyle katalizör tanecikler yüzeyi daha az yüklemeye kaplarken çok az yüklemelerde camsı karbonun aktif olmayan yüzeyleri katalizör parçacıklarıyla örtülememekte çok yüksek kaplamalarda ise katalizör tanecikleri ara katmanda kalarak aktif olamamaktadır. Bu da aktif yüzey alanının beklenildiği gibi artmamasına, topaklanmaların artışına ve katalizör yüzey alanının azalmasına neden olmuş. Buna rağmen karbon kâğıdının çok daha kaba bir yüzeye sahip olması nedeniyle daha yüksek katalizör yüklemesine imkân vermektedir. Ama bu sefer de gaz geçirgen tabakanın modifiye karbon yüzeyindeki difüzyon kanallarının tıkanmaması için daha yüksek katalizör yüklemesi yapılmamıştır. Bu nedenle $22\mu\text{gr}/\text{cm}^2$ 'lik metal katalizör yüklemesi sabit tutulmuştur. Bu miktar Pt-Co alaşım yüzeylerde ve Ti destek tabakalı katalizör yüzeylerin sentezlenmesinde de sabit tutulmuştur. Böylece metal heterokatalizör yüzeyi oluşturan Pt miktarı azaltılırken yakıt hücresi ve diğer elektrokimyasal testlerde performansın en azından aynı ya da daha yüksek olmasına çalışılmıştır.

Üç farklı (3:1, 1:1 ve 1:3) Pt:Co oranı kullanılarak hazırlanan elektrotların kullanıldığı yakıt hücreleri testlerinde beklenenin aksine Pt miktarının azlığına rağmen 1:3 oranı oldukça yüksek bir performans göstermiştir. Özellikle elektrokimyasal reaksiyon sonunda Co'nun ortamdan okside olarak uzaklaşması beklenmekteyken tam tersine CV testlerinde Pt'in Co'nun oksitlenmesini engellediği görülmüştür. Bu da bize Pt parçacıklarının Co parçacıklarını sardığı sonucuna varmamıza neden olmuştur. Aynı zamanda reaksiyon aktivasyon enerjisinde de ciddi düşüşler gözlemlenmiştir. Bu da bir önceki beklentimizi doğrulamıştır. Gerçekten Co'nun varlığı aktivasyon enerjisinin düşmesine neden olmuştur ve sonuçta yakıt hücresi testlerinde ve elektrokimyasal test sonuçlarında katalizör verimi ve dolayısıyla kullanıldığı yakıt hücresinin performansını arttırmıştır. Bir diğer önemli gözlem ise aktif yüzey alanında gözlenen artıştır. Özellikle Pt başına düşen aktif yüzey alanında ciddi kazanım elde edilmiştir. Bu bize katalizör yüzeyinde Co'nun varlığının Pt'e göre daha Co baskın bir parçacık dağılımı olduğunu anlatmaktadır. Aynı gözlem camsı karbon yüzeyde de gözlenmiştir. Bu etkileşimin daha yakın araştırılması için STM destekli $\text{TiO}_2(110)$ alttaş üzerinde çalışılmıştır.

Saf Pt veya Pt-Co alaşım katalizörlerin gaz geçirgen tabaka olarak kullanılan karbon kâğıt altlık üzerinde performanslarının testi sırasında kütle kayıpları

gözlenmiştir. Bunun en büyük nedeni asidik ortamda modifiye edilmiş karbon kâğıdı lifleri üzerinde tutunamayan katalizör tanecikleri zaman içinde önce topaklanmaya ve sonrasında çözeltiyle birlikte akıp gitmeleridir. Ti elementinin aktif yapışma özelliği kullanılarak bunun önüne geçilmiştir. Seçilen Ti ara destek filmi (buffer layer) direk karbon kâğıdı üzerine kaplanmış ve daha sonra üzerine Pt ve Pt-Co katalizörler kaplanarak elektrokimyasal testler yapılmıştır. Yapılan testlerin sonucunda beklenildiği gibi gerçekten yakıt hücresinin dayanıklılığını artırmıştır [50]. Kütle kayıplarındaki iyileşme dayanıklılık testlerinde gözlenmemiştir. Beklenilenin aksine çok büyük bir verim ve performans artışına neden olmuştur. Özellikle Ti varlığı ile $100.87 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}$ gibi aktif yüzey alnına ulaşılmıştır ki bu ciddi bir verim artışına ve kullanılan Pt'in azalmasına neden olmaktadır.

Yapılan her iki camısı karbon ve karbon kâğıdı çalışmasında Pt-Co arasında oluşan bir etki ile elektrokatalizör veriminde ciddi bir verim artışı görülmüştür. Aynı zamanda Ti desteği ile de bu artış çok daha yüksek seviyelere taşınmıştır. Yapılan yüzey elektron spektroskopisi (XPS ve UPS) çalışmaları oda sıcaklığında ciddi anlamda doğrudan bir etkileşimin olmadığını göstermektedir.

Camısı karbon üzerinde sıcaklığa bağlı yapılan çalışmalarda alaşım katalizör verimlerinde bir düşüş gözlenmiştir. Bu da özellikle 3:1 ve 1:1 oranlarında sırasıyla L_{12} ve L_{10} fazlarının oluşmaya başlamasına ve dolayısıyla da verim düşüşüne neden olmuştur. Aksine 1:3 oranında Pt-Co'nun herhangi bir faz gerçekleştirme şansı olmamakla birlikte faz oluşturamayan bazı Co tanecikleri de performansın düşmesine neden olmaktadır. Fazlardan birine sahip olan Pt-Co katalizör yüzeyinin verimi göreceli iyi olmamakla birlikte Co atomlarının Pt atomları tarafından sarılması ve özellikle Co baskın tanecik boyut dağılımı çok daha yüksek verime neden olmaktadır. Farklı alttaşlar ve destek tabakalar üzerinde yapılan çalışmalar taneciklerin mobilitesinin de katalizör veriminin ve performansında önemli olduğunu göstermektedir. Özellikle Ti ara tabaka üzerinde yetişen taneciklerin mobilitesinin nispeten az olmasına neden olmaktadır. Ti yüzey ile etkileşen Co atomların yavaşlaması ve soy metal olan Pt tanecikleri Ti'dan Co'a kıyasla daha az etkilenmesi sonucunda Co tanecikleri Pt tarafından daha kolay sarılmaktadır. Bu tam bir çekirdekleşme olmamakla birlikte başarılı bir zarflama oluşumu olarak adlandırılabilir. Ancak yine de bu durum Ti varlığı ile oluşan büyük performans sıçramasını açıklamaya yetmemektedir.

Bir diğ er önemli husus oldukça hassas oranlama çalışmaları sonrasında sentezlenen Pt-Co alaşım katalizör yüzeylerden alınan XRD  alışmalarında Pt pikleri gözlemlenirken Co piklerine gözlenmemiş olmasındır [50]. Bu bize Co taneciklerinin Pt taneciklerine göre daha ufak ve tam kristal yapılarını oluşturamamış rastgele dağılmış taneciklerden oluştuğunu göstermektedir. Bu morfolojik yapılanma Co taneciklerinin Ti tabakanın da varlığı ile birlikte neden daha az mobil olduğunu göstermektedir.

Bütün bu sonuçlar bize sentezlenen tüm bu katalizör yüzeylerin tanecikli yapılarının çok daha yakından incelenmesi gerektiğini vurgulamaktadır. Bu nedenden $TiO_2(110)$ yüzeyi üzerinde aynı katalizör yüzeyler çok daha yakın ve hassas çalışıldı. Yüzey  zerine yükleme miktarı 0.25ML'dan daha fazla olmaksızın *e-beam* tekniği ile Pt/Co ve Co/Pt sırasıyla kaplamalar geliştirildi. Bu sırada STM ile yüzey taneciklenmesi görüntülenirken LEIS çalışmasıyla yüzey dominant elementi belirlenmeye çalışıldı. $TiO_2(110)$ üzerinde geliştirilen katalizör yüzeylerin metanol parçalanma deneyleri TPD ile gözlemlenerek gerçekten yüzey dominant elementin gerçekleştirdiği sıcaklığa bağlı katalizör reaksiyonu takip edildi. Sonuçta görüldü ki kaplama sırasına bağlı olmaksızın Pt her zaman Co tanecikleri üzerinde yer alma eğilimi gösterirken yüzey tanecik boyut dağılımını Co tanecikleri belirliyor. Literatürün aksine Co'ın yüzey enerjisi düşük olmasına rağmen Pt taneciklerinin altında kalma eğilimi şaşırtıcı bir gözlemdir. Camsı karbon üzerinde yapılan UPS çalışmalarında sıcaklığa bağlı olarak Pt-Co atomları arasında bir etkileşme olduğu ve faz oluşumu gerçekleştiği gözlenmekle birlikte oda sıcaklığında bırakılan alaşım kaplamalarda bu tip bir etkileşmeyi gösterecek fotoelektron emisyon piklerinde ciddi bir kayma gözlenmemiştir.

Yapılan tüm bu çalışmalar bize yakıt hücresinin gaz geçirgen tabakası üzerindeki katalizör yüzeyindeki Pt-Co taneciklerinin oluşturduğu zarfımsı yapının nasıl oluştuğunu tam açıklamamakla birlikte bazı ciddi bulgular vermektedir. Pt bağlı aktif yüzey alanın Ti ile dikkate değer bir şekilde artışı morfolojik bir yapılanmanın yanı sıra aktivasyon enerjisini düşürecek kadar ciddi bir hibritleşmenin olduğu yönünde işaretler vermektedir. Ancak elimizdeki bulgular bunun elektronik bir hibritleşme olmadığını göstermektedir.

Geçiş elementlerinden olan Ti ve Pt paramanyetik elementler olmasına rağmen yine geçiş elementi olan Co kuvvetli bir ferromanyetiktir. Özellikle dizayn edilen Ti alt tabaka destekli Co zengini Pt:Co (1:3) alaşım katalizörde yüzeyde kristal oluşumu

tam gerçekleşmemiş Co tanecikleri serbest dipoller gibi bir araya gelirken diğerk paramanyetik parçacıkları dışladıklarını düşünöyoruz. Bu da bize zarf oluşumunu açıklamaktadır. Ancak zarf oluşumunun dayandırıldığı bu öneri manyetik karakterizasyonun da dahil edildiğı bir seri çok katlı film formasyonunun geliştirilmesini içeren ciddi bir çalışma gerekmektedir. Bu çalışmaya paralel yakıt hücresi içinde gelişen bazı reaksiyonlar için aktivasyon enerjileri belirlenmelidir. Böylece manyetik güdümlü ilk katalizör çalışması gerçekleştirebilir. Bu çalışmamız bir bakıma manyetik elementlerden oluşan ilk katalizör çalışmalardan biri olarak kabul edilebilir.

Hali hazırda bu çalışmada elde edilen veriler özellikle mikro yakıt hücrelerinde oldukça yüksek verim artışlarına ve maliyet düşüşlerine neden olabilir. Çalışmada ulaşılan veriler patente yönelik yeni PEM tipi bir yakıt hücresinin geliştirilmesine imkân verecek düzeydedir.

KAYNAKLAR

- [1] Astruc D., Lu F., Aranzaes J. R., (2005), "Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis ", *Angewandte Chemie-International Edition*, 44 (48), 7852-7872.
- [2] Jones C. W., (2010), "On the Stability and Recyclability of Supported Metal-Ligand Complex Catalysts: Myths, Misconceptions and Critical Research Needs", *Topics in Catalysis*, 53 (13-14), 942-952.
- [3] Buchmeiser M. R., (2008), "Stationary phases for chromatography prepared by ring opening metathesis polymerization", *Journal of Separation Science*, 31 (11), 1907-1922.
- [4] van Heerbeek R., Kamer P. C. J., van Leeuwen P. W. N. M., Reek J. N. H., (2002), "Dendrimers as support for recoverable catalysts and reagents", *Chemical Reviews*, 102 (10), 3717-3756.
- [5] Grubbs R. B., (2007), "Roles of polymer ligands in nanoparticle stabilization", *Polymer Reviews*, 47(2), 197-215.
- [6] Rostrup-Nielsen J. R., Rostrup-Nielsen T., (2002), "Large-scale hydrogen production", *Cattech*, 6 (4), 150-159.
- [7] Larminie J, Dicks A., (2003), "Fuel cell systems explained", 2nd Edition, J. Wiley.
- [8] Web 1, (2014), <http://www.cchem.berkeley.edu/gasgrp/Research.html>, (Erişim Tarihi 27/03/2014).
- [9] Reimann S., Stotzel J., Frahm R., Kleist W., Grunwaldt J. D., Baiker A., (2011), "Identification of the Active Species Generated from Supported Pd Catalysts in Heck Reactions: An in situ Quick Scanning EXAFS Investigation", *Journal of the American Chemical Society*, 133 (11), 3921-3930.
- [10] Phan N. T. S., Van Der Sluys M., Jones C. W., (2006), "On the nature of the active species in palladium catalyzed Mizoroki-Heck and Suzuki-Miyaura couplings - Homogeneous or heterogeneous catalysis, a critical review", *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348 (6), 609-679.
- [11] Cleghorn S. J. C., Cleghorn S. J. C., Ren X., Springer T. E., Wilson M. S., Zawodzinski C., Zawodzinski T. A., Gottesfeld S., (1997), "PEM fuel cells for transportation and stationary power generation applications", *International Journal of Hydrogen Energy*, 22 (12), 1137-1144.
- [12] Web 2, (2014), http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/fuel_cells.pdf, (Erişim Tarihi: 27/03/2014).

- [13] Cuenya B. R., (2010), "Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects", *Thin Solid Films*, 518 (12), 3127-3150.
- [14] Wolf A., Schuth F., (2002), "A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalyst" *Applied Catalysis a-General*, 226 (1-2), 1-13.
- [15] Antolini E., Salgado J. R. C., Gonzalez E. R., (2006), "The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals - The case of Pt-Co and -Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review", *Applied Catalysis B-Environmental*, 63 (1-2), 137-149.
- [16] Astruc D., Ruiz J., (2010), "Organoiron-mediated dendrimer syntheses with 1 - > 3 connectivity and applications", *Tetrahedron*, 66 (10), 1769-1785.
- [17] NanoTechnology Omicron, (2006), "Instruction Manual UHV Evaporator EFM 2/3/3s/4 Triple Evaporator EFM 3T", Focus Omicron.
- [18] Bunshah R. F., (2001), "Handbook of hard coatings : deposition technologies, properties and applications, Materials science and processing technology series", 1st Edition, Noyes Publications.
- [19] Seshan K., (2002), "Handbook of thin-film deposition processes and techniques : principles, methods, equipment, and applications", 2nd Edition, Noyes Publications.
- [20] Clark P., (1971), "Sputtering apparatus", in US patent 3,711,398/1971.
- [21] Vickerman J. C., Gilmore I. S., (2009), "Surface analysis : the principal techniques", 2nd Edition, Wiley.
- [22] Niemantsverdriet J. W., (2007), "Spectroscopy in catalysis : an introduction" 3rd Edition, Wiley-VCH.
- [23] Moulder J. F., Chastain J., (1992), "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data", 1st Edition, Perkin-Elmer Corporation.
- [24] Chung Y. -w., (2001), "Practical guide to surface science and spectroscopy", 1st Edition, Academic Press.
- [25] Ibach H., (2006), "Physics of surfaces and interfaces", 1st Edition, Springer.
- [26] Woodruff D. P., Delchar T. A., (1994), "Modern techniques of surface science", 2nd Edition, Cambridge University Press.
- [27] Bubert H., Jenett H., (2002), "Surface and thin film analysis : principles, instrumentation, applications", 1st Edition, Wiley-VCH.

- [28] Alford T. L., Feldman L. C., Mayer J. W., (2007), "Fundamentals of nanoscale film analysis", 1st Edition, Springer.
- [29] Binnig G., Rohrer H., (1982), "Scanning Tunneling Microscopy", *Helvetica Physica Acta*, 55 (6), 726-735.
- [30] Yang X., Bromm C., Geyer U., Vonminnigerode G., (1992), "Several Large-Scale Superperiodicities on Highly Oriented Pyrolytic-Graphite Observed by Scanning Tunneling Microscopy", *Annalen Der Physik*, 1 (1), 3-10.
- [31] Crommie M. F., Lutz C. P., Eigler D. M., (1993), "Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal-Surface", *Science*, 262 (5131), 218-220.
- [32] Falconer J. L., Schwarz J. A., (1983), "Temperature-Programmed Desorption and Reaction - Applications to Supported Catalysts", *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 25 (2), 141-227.
- [33] Feulner P., Menzel D., (1980), "Simple Ways to Improve Flash Desorption Measurements from Single-Crystal Surfaces", *Journal of Vacuum Science & Technology*, 17 (2), 662-663.
- [34] Redhead P. A., (1962), "Thermal desorption of gases", *Vacuum*, 12 (4), 203-211.
- [35] Zhdanov V. P., (1991), "Elementary physicochemical processes on solid surfaces", *Fundamental and applied catalysis*, 1st Edition, Plenum Press.
- [36] Santen R. A. v., Niemantsverdriet J. W., (1995), "Chemical kinetics and catalysis", 1st Edition, Plenum Press.
- [37] Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W., (2003), "Concepts of modern catalysis and kinetics", 1st Edition, Wiley-VCH.
- [38] Chan C. M., Aris R., Weinberg W. H., (1978), "Analysis of Thermal Desorption Mass-Spectra .1.", *Applied Surface Science*, 1 (3), 360-376.
- [39] Hamann C. H., Hamnett A., Vielstich W., (2007), "Electrochemistry", 1st Edition, Wiley.
- [40] Bıykoğlu A., (2005), "Review of proton exchange membrane fuel cell models", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (11), 1181-1212.
- [41] Healy J., Hayden C., Xie T., Olson K., Waldo R., Brundage M., Gasteiger H., Abbott J., (2005), "Aspects of the Chemical Degradation of PFSA Ionomers used in PEM Fuel Cells", *Fuel Cells*, 5 (2), 302-308.
- [42] Perez J., Gonzalez E. R., Ticianelli E. A., (1998), "Oxygen electrocatalysis on thin porous coating rotating platinum electrodes", *Electrochimica Acta*, 44 (8-9), 1329-1339.

- [43] Tamizhmani G., Dodelet J. P., Guay D., (1996), "Crystallite size effects of carbon-supported platinum on oxygen reduction in liquid acids", *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1), 18-23.
- [44] Fournier J., Faubert G., Tilquin J. Y., Cote R., Guay D., Dodelet J. P., (1997), "High-performance, low Pt content catalysts for the electroreduction of oxygen in polymer-electrolyte fuel cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 144 (1), 145-154.
- [45] Ciureanu M., Wang H., (1999), "Electrochemical impedance study of electrode-membrane assemblies in PEM fuel cells I. Electro-oxidation of H₂ and H₂/CO mixtures on Pt-based gas-diffusion electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (11), 4031-4040.
- [46] Ticianelli E. A., Beery J. G., Srinivasan S., (1991), "Dependence of Performance of Solid Polymer Electrolyte Fuel-Cells with Low Platinum Loading on Morphological-Characteristics of the Electrodes", *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (7), 597-605.
- [47] Dündar F., (2011), "Topraklaşma ve karbon korozyonu sorunlarının giderilmesi amacıyla özgün yapıda katalizör sentezi ve yakıt hücresi çalışma koşullarının geliştirilmesi", Doktora, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [48] Knights S. D., Colbow K. M., St-Pierre J., Wilkinson D. P., (2004), "Aging mechanisms and lifetime of PEFC and DMFC", *Journal of Power Sources*, 127 (1-2), 127-134.
- [49] Borup R., Meyers J., Pivovar B., Kim Y. S., Mukundan R., Garland N., Myers D., Wilson M., Garzon F., Wood D., Zelenay P., More K., Stroh K., Zawodzinski T., Boncella J., McGrath J. E., Inaba M., Miyatake K., Hori, M., Ota K., Ogumi Z., Miyata S., Nishikata A., Siroma Z., Uchimoto Y., Yasuda K., Kimijima K. I., Iwashita N., (2007), "Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation", *Chemical Reviews*, 107 (10), 3904-3951.
- [50] Özdemir O. K., (2012), "Magnetron sputter yöntemiyle pem tipi yakıt hücreleri için katalizör hazırlanması", Doktora, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [51] Childs P. R. N., Stobart R., (2005), "Total Vehicle Technology: Finding the Radical, Implementing the Practical", 3rd International Conference, Wiley.
- [52] Pehnt M., (2003), "Assessing future energy and transport systems: The case of fuel cells - Part 2: Environmental performance", *International Journal of Life Cycle Assessment*, 8 (6), 365-378.
- [53] Song C. S., (2002), "Fuel processing for low-temperature and high-temperature fuel cells - Challenges, and opportunities for sustainable development in the 21st century", *Catalysis Today*, 77 (1-2), 17-49.

- [54] Stimming U., Jones D., Bele P., (2008), "First impact factor for Fuel Cells - From Fundamentals to Systems: 3.273! ", Fuel Cells, 8 (3-4), 161-161.
- [55] Stimming U., Franke B., (2005), "The first five years of Fuel Cells - From Fundamentals to Systems", Fuel Cells, 5 (4), 427-428.
- [56] Colpan C. O., Dincer I., Hamdullahpur F., (2008), "Portable fuel cells - Fundamentals, technologies and applications", Mini-Micro Fuel Cells: Fundamentals and Applications, 87-101.
- [57] Zhang J., (2008), "PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications", 1st Edition, Springer.
- [58] Web 3, (2014), http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html#pem, (Erişim Tarihi: 27/03/2014).
- [59] Dinh H. N., Ren X. M., Garzon F. H., Zelenay P., Gottesfeld S., (2000), "Electrocatalysis in direct methanol fuel cells: in-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces", Journal of Electroanalytical Chemistry, 491 (1-2), 222-233.
- [60] Wendt H., Spinace E. V., Neto A. O., Linardi M., (2005), "Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: fundamentals, state of the art, research and development", Quimica Nova, 28 (6), 1066-1075.
- [61] Litster S., McLean G., (2004), "PEM fuel cell electrodes", Journal of Power Sources, 130 (1-2), 61-76.
- [62] Wilson M. S., Valerio J. A., Gottesfeld S., (1995), "Low Platinum Loading Electrodes for Polymer Electrolyte Fuel-Cells Fabricated Using Thermoplastic Ionomers", Electrochimica Acta, 40 (3), 355-363.
- [63] Wasmus S., Kuver A., (1999), "Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: a selective review", Journal of Electroanalytical Chemistry, 461 (1-2), 14-31.
- [64] Gottesfeld S., Zawodzinski T. A., (2008), "Polymer Electrolyte Fuel Cells, in Advances in Electrochemical Science and Engineering", Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [65] Wang B., (2005), "Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction" Journal of Power Sources, 152 (0), 1-15.
- [66] Neyerlin K. C., Gu W. B., Jorne J., Gasteiger H. A., (2006), "Determination of catalyst unique parameters for the oxygen reduction reaction in a PEMFC", Journal of the Electrochemical Society, 153 (10), A1955-A1963.
- [67] Neyerlin K. C., Gasteiger H. A., Mittelstaedt C. K., Jorne J., Gu W. B., (2005), "Effect of relative humidity on oxygen reduction kinetics in a PEMFC", Journal of the Electrochemical Society, 152 (6), A1073-A1080.

- [68] Ilievbare G. O., Scully J. R., (2001), "Oxygen reduction reaction kinetics on chromate conversion coated Al-Cu, Al-Cu-Mg, and Al-Cu-Mn-Fe intermetallic compounds", *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (5), B196-B207.
- [69] Ozturk O., Park J. B., Ma S., Ratliff, J. S., Zhou J., Mullins D. R., Chen D. A., (2007), "Probing the interactions of Pt, Rh and bimetallic Pt-Rh clusters with the TiO₂(110) support", *Surface Science*, 601 (14), 3099-3113.
- [70] Ozturk O., Ozdemir O. K., Ulusoy I., Ahsen A. S., Slavcheva E., (2010), "Effect of Ti sublayer on the ORR catalytic efficiency of dc magnetron sputtered thin Pt films", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (10), 4466-4473.
- [71] Astruc D., Boisselier E., Ornelas C., (2010), "Dendrimers Designed for Functions: From Physical, Photophysical, and Supramolecular Properties to Applications in Sensing, Catalysis, Molecular Electronics, Photonics, and Nanomedicine", *Chemical Reviews*, 110 (4), 1857-1959.
- [72] Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli B., Wagner F. T., (2005), "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", *Applied Catalysis B-Environmental*, 56 (1-2), 9-35.
- [73] Lamouri A., Gofer Y., Luo Y., Chottiner G. S., Scherson D. A., (2001), "Low-energy electron diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, and CO-temperature-programmed desorption characterization of bimetallic ruthenium-platinum surfaces prepared by chemical vapor deposition", *Journal of Physical Chemistry B*, 105 (26), 6172-6177.
- [74] Xiong L. F., Manthiram A., (2004), "Influence of atomic ordering on the electrocatalytic activity of Pt-Co alloys in alkaline electrolyte and proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Materials Chemistry*, 14 (9), 1454-1460.
- [75] Wanjala B. N., Loukrakpam R., Luo J., Njoki P. N., Mott D., Zhong C. J., Shao M. H., Protsailo L., Kawamura T., (2010), "Thermal Treatment of PtNiCo Electrocatalysts: Effects of Nanoscale Strain and Structure on the Activity and Stability for the Oxygen Reduction Reaction", *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (41), 17580-17590.
- [76] Pedersen, M. O., Helveg S., Ruban A., Stensgaard I., Laegsgaard E., Norskov J. K., Besenbacher F., (1999), "How a gold substrate can increase the reactivity of a Pt overlayer", *Surface Science*, 426 (3), 395-409.
- [77] Humbert M. P., Murillo L. E., Chen J. G. G., (2008), "Rational design of platinum-based bimetallic catalysts with enhanced hydrogenation activity", *Chemphyschem*, 9 (9), 1262-1264.
- [78] Sanchez J. M., Moranlopez J. L., Leroux C., Cadeville M. C., (1989), "Magnetic-Properties and Chemical Ordering in Co-Pt" *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1 (2), 491-496.

- [79] Nie, X., Jiang J. C., Meletis E. I., Tung L. D., Spinu L., (2003), "Synthesis, structure, and magnetic properties of epsilon-Co nanocrystalline thin films and annealing effects", *Journal of Applied Physics*, 93 (8), 4750-4755.
- [80] Sharma N., Jones G. A., Casey S. M., Grundy P. J., (1998), "The microstructure and magnetic properties of cobalt-rich Co-Pt alloy thin films grown using ion-beam-assisted deposition", *Journal of Physics D-Applied Physics*, 31 (21), 3020-3027.
- [81] Alloy Phase Diagram Committee, (1992), "ASM Handbook", 3, 1st Edition, ASM International.
- [82] Ashcroft N. W., Mermin N. D., (1976), "Solid state physics", 1st Edition, Saunders College.
- [83] Le Bouar Y., Loiseau A., Finel A., (2003), "Origin of the complex wetting behavior in Co-Pt alloys", *Physical Review B*, 68 (22), 1-18.
- [84] Lyubina J. V., (2006), "Nanocrystalline Fe-Pt alloys: phase transformations, structure and magnetism", *Doktorarbeit, Technischen Universität Dresden*.
- [85] Diebold U., (2003), "The surface science of titanium dioxide", *Surface Science Reports*, 48 (5-8), 53-229.
- [86] Henrich V. E., Cox P. A., (1994), "The Surface Science of Metal Oxides", 1st Edition, Cambridge University Press.
- [87] Fischer S., MartinGago J. A., Roman E., Schierbaum K. D., deSegovia J. L., (1997), "The valence-band electronic structure of clean and Pt-covered TiO₂(110) surfaces studied with photoemission spectroscopy", *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 83 (2-3), 217-225.
- [88] Schad R., Belien P., Verbanck G., Temst K., Moshchalkov V. V., Bruynseraede Y., Bahr D., Falta J., Dekoster J., Langouche G., (1998), "Giant magnetoresistance in Fe/Cr superlattices without bulk scattering", *Europhysics Letters*, 44 (3), 379-385.
- [89] Fullerton E. E., Kelly D. M., Guimpel J., Schuller I. K., Bruynseraede Y., (1992), "Roughness and Giant Magnetoresistance in Fe/Cr Superlattices", *Physical Review Letters*, 68 (6), 859-862.
- [90] Okazaki K., Ichikawa S., Maeda Y., Haruta M., Kohyama M., (2005), "Electronic structures of Au supported on TiO₂", *Applied Catalysis a-General*, 291 (1-2), 45-54.
- [91] Ozturk O., Park J. B., Black T. J., Rodriguez J. A., Hrbek J., Chen D. A., (2008), "Methanethiol chemistry on TiO₂-supported Ni clusters", *Surface Science*, 602 (19), 3077-3088.

- [92] Park J. B., Ratliff J. S., Ma S., Chen D. A., (2007), "Understanding the reactivity of oxide-supported bimetallic clusters: Reaction of NO with CO on TiO₂(110)-supported Pt-Rh clusters", *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (5), 2165-2176.
- [93] Tenney S. A., Cagg B. A., Levine M. S., He W., Manandhar K., Chen D. A., (2012), "Enhanced activity for supported Au clusters: Methanol oxidation on Au/TiO₂(110)", *Surface Science*, 606 (15-16), 1233-1243.
- [94] Zhou J., Ma S., Kang Y. C., Chen D. A., (2004), "Dimethyl methylphosphonate decomposition on titania-supported Ni clusters and films: A comparison of chemical activity on different ni surfaces" *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (31), 11633-11644.
- [95] Varazo K., Parsons F. W., Ma S., Chen D. A., (2004), "Methanol chemistry on Cu and oxygen-covered Cu nanoclusters supported on TiO₂(110) ", *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (47), 18274-18283.
- [96] Tenney S. A., Ratliff J. S., Roberts C. C., He W., Ammal S. C., Heyden A., Chen D. A., (2010), "Adsorbate-Induced Changes in the Surface Composition of Bimetallic Clusters: Pt-Au on TiO₂(110)", *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (49), 21652-21663.
- [97] Galhenage R. P., Ammal S. C., Yan H., Duke A. S., Tenney S. A., Heyden A., Chen D. A., (2012), "Nucleation, Growth, and Adsorbate-Induced Changes in Composition for Co-Au Bimetallic Clusters on TiO₂", *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (46), 24616-24629.
- [98] Park J. B., Conner S. F., Chen D. A., (2008), "Bimetallic Pt-Au clusters on TiO₂(110): Growth, surface composition, and metal-support interactions", *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (14), 5490-5500.
- [99] Tenney S. A., He W., Ratliff J. S., Mullins D. R., Chen D. A., (2011), "Characterization of Pt-Au and Ni-Au Clusters on TiO₂(110)", *Topics in Catalysis*, 54 (1-4), 42-55.
- [100] Gan S., Liang Y., Baer D. R., Grant A. W., (2001), "Effects of titania surface structure on the nucleation and growth of Pt nanoclusters on rutile TiO₂(110)", *Surface Science*, 475 (1-3), 159-170.
- [101] Fenske D., Greshnykh D., Neuendorf S., Hoogestraat D., Borchert H., Al-Shamery K., (2008), "Ligand effects observed for the adsorption of CO on Co-Pt alloys", *Surface Science*, 602 (12), 2101-2106.
- [102] Mcbreen J., Mukerjee S., (1995), "In-Situ X-Ray-Absorption Studies of a Pt-Ru Electrocatalyst", *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (10), 3399-3404.

- [103] Dahmani, C. E., Cadeville M. C., Pierron-Bohnes V., (1985), "Temperature dependences of atomic order relaxations in Ni • Pt and Co • Pt alloys", *Acta Metallurgica*, 33 (3), 369-377.
- [104] Cadeville M. C., Dahmani C. E., Kern F., (1986), "Magnetism and Spatial Order in Ni-Pt and Co-Pt Alloys", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 54 (7), 1055-1056.
- [105] Leroux C., Cadeville M. C., Pierronbohnes V., Inden G., Hinz F., (1988), "Comparative Investigation of Structural and Transport-Properties of L10 NiPt and CoPt Phases - the Role of Magnetism", *Journal of Physics F-Metal Physics*, 18 (9), 2033-2051.
- [106] U.S.N.B.o. Standards, (1976), "Standard x-ray diffraction powder patterns", National Bureau of Standards.
- [107] Henderson M. A., Otero-Tapia S., Castro M. E., (1994), "The chemistry of methanol on the surface: the TiO₂ (110) influence of vacancies and coadsorbed species", *Faraday Discussions*, 114, 313-329.
- [108] Farfan-Arribas E., Madix R.J., (2003), "Different binding sites for methanol dehydrogenation and deoxygenation on stoichiometric and defective TiO₂(110) surfaces", *Surface Science*, 544 (2-3), 241-260.
- [109] Maskell, W. C., Sammes N. M., Steele B. C. H., (1987), "Agglomeration of Thin Platinum Films on a Zirconia Substrate", *Journal of Physics D-Applied Physics*, 20 (1), 99-104.
- [110] Schmid U., (2008), "The impact of thermal annealing and adhesion film thickness on the resistivity and the agglomeration behavior of titanium/platinum thin films", *Journal of Applied Physics*, 103 (5).
- [111] Minato T., Susaki T., Shiraki S., Kato H. S., Kawai M., Aika K. I., (2004), "Investigation of the electronic interaction between TiO₂(110) surfaces and Au clusters by PES and STM", *Surface Science*, 566, 1012-1017.
- [112] Bett J., Lundquis J., (1973), "Platinum Crystallite Size Considerations for Electrocatalytic Oxygen Reduction—I", *Electrochimica Acta*, 18 (5), 343-348.
- [113] Paulus U. A., Wokaun A., Scherer G. G., Schmidt T. J., Stamenkovic V., Radmilovic V., Markovic N. M., Ross P. N., (2002), "Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts", *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (16), 4181-4191.
- [114] Altavilla C., Leone C., Sannino D., Sarno M., Ciambelli P., (2009), "Synthesis of Monodispersed MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Ni) Ferrite Nanoparticles: Effect of Reaction Temperature on Particle Size", *Nanotech Conference & Expo Technical Proceedings*, 143-146.

- [115] Peuckert M., Yoneda T., Betta R. A. D., Boudart M., (1986), "Oxygen Reduction on Small Supported Platinum Particles", *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (5), 944-947.
- [116] Han K. S., Moon Y. S., Han O. H., Hwang K. J., Kim I., Kim H., (2007), "Heat treatment and potential cycling effects on surface morphology, particle size, and catalytic activity of Pt/C catalysts studied by C-13 NMR, TEM, XRD and CV", *Electrochemistry Communications*, 9 (2), 317-324.
- [117] Zhang L., Lee K., Zhang J.J., (2007), "The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd-Co alloy electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 52 (9), 3088-3094.
- [118] Wang X. G., Su Y., Liu C. P., Liao J. H., Xing W., Lu T. H., (2009), "Effect of Heat Treatment Temperature on the Catalytic Performances of PtRu/C Catalysts for Methanol Electro-Oxidation", *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 30 (9), 1819-1823.
- [119] Watanabe M., Tsurumi K., Mizukami T., Nakamura T., Stonehart P., (1994), "Activity and Stability of Ordered and Disordered Co-Pt Alloys for Phosphoric-Acid Fuel-Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 141 (10), 2659-2668.
- [120] Toda T., Igarashi H., Watanabe M., (1999), "Enhancement of the electrocatalytic O₂ reduction on Pt-Fe alloys", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460 (1-2), 258-262.
- [121] Jalan V., Taylor E.J., (1983), "Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric-Acid", *Journal of the Electrochemical Society*, 130 (11), 2299-2301.
- [122] Ross P. N., (1981), "Hydrogen Chemisorption on Pt Single-Crystal Surfaces in Acidic Solutions", *Surface Science*, 102 (2-3), 463-485.
- [123] Smith G. V., Notheisz F., (1999), "Heterogeneous catalysis in organic chemistry", 1st Edition, Academic Press.
- [124] Arico A. S., Shukla A. K., Kim H., Park S., Min M., Antonucci V., (2001), "An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen", *Applied Surface Science*, 172 (1-2), 33-40.
- [125] Chang C. L., Chang T. C., Ho W. Y., Hwang J. J., Wang D. Y., (2006), "Electrochemical performance of PEM fuel cell with Pt-Ru electro-catalyst layers deposited by sputtering", *Surface & Coatings Technology*, 201 (7), 4442-4446.
- [126] Gruber D., Muller J., (2007), "Enhancing PEM fuel cell performance by introducing additional thin layers to sputter-deposited Pt catalysts", *Journal of Power Sources*, 171 (2), 294-301.

- [127] Huang K. L., Lai Y. C., Tsai C. H., (2006), "Effects of sputtering parameters on the performance of electrodes fabricated for proton exchange membrane fuel cells", *Journal of Power Sources*, 156 (2), 224-231.
- [128] O'Hayre R., Lee S. J., Cha S. W., Prinz F. B., (2002), "A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading", *Journal of Power Sources*, 109 (2), 483-493.
- [129] Cavarroc M., Ennadjaoui A., Mougnot M., Brault P., Escalier R., Tessier Y., Durand J., Roualdes S., Sauvage T., Coutanceau C., (2009), "Performance of plasma sputtered fuel cell electrodes with ultra-low Pt loadings", *Electrochemistry Communications*, 11 (4), 859-861.
- [130] Watanabe M., Sei H., Stonehart P., (1989), "The Influence of Platinum Crystallite Size on the Electroreduction of Oxygen", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 261 (2B), 375-387.
- [131] Kinoshita K., (1992), "Electrochemical Oxygen Technology", 1st Edition, Wiley.
- [132] Kinoshita K., (1990), "Particle-Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolytes", *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (3), 845-848.
- [133] Wilson M.S., Valerio J. A., Gottesfeld S., (1993), "Surface-Area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel-Cells", *Journal of the Electrochemical Society*, 140 (10), 2872-2877.
- [134] Hwang J. T., Chung J. S., (1993), "The Morphological and Surface-Properties and Their Relationship with Oxygen Reduction Activity for Platinum-Iron Electrocatalysts", *Electrochimica Acta*, 38 (18), 2715-2723.
- [135] Antoine O., Bultel Y., Durand R., (2001), "Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion (R)", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 499 (1), 85-94.
- [136] Damjanovic A., Brusic V., (1967), "Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes", *Electrochimica Acta*, 12 (6), 615-628.
- [137] Sepa D. B., Vojnovic M. V., Damjanovic A., (1981), "Reaction Intermediates as a Controlling Factor in the Kinetics and Mechanism of Oxygen Reduction at Platinum-Electrodes" *Electrochimica Acta*, 26 (6), 781-793.
- [138] Parthasarathy A., Martin C.R., Srinivasan S., (1991), "Investigations of the O-2 Reduction Reaction at the Platinum Nafion Interface Using a Solid-State Electrochemical-Cell", *Journal of the Electrochemical Society*, 138 (4), 916-921.

- [139] Parthasarathy A., Srinivasan S., Appleby A. J., Martin C. R., (1992), "Temperature-Dependence of the Electrode-Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum Nafion(R) Interface - a Microelectrode Investigation", *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (9), 2530-2537.
- [140] Avila-Garcia I., Plata-Torres M., Dominguez-Crespo M. A., Ramirez-Rodriguez C., Arce-Estrada E. M., (2007), "Electrochemical study of Pt-Pd, Pt-Ru, Pt-Rh and Pt-Sn/C in acid media for hydrogen adsorption-desorption reaction", *Journal of Alloys and Compounds*, 434, 764-767.
- [141] Karim-Nezhad G., Hasanzadeh M., Saghatforoush L., Shadjou N., Earshad S., Khalilzadeh B., (2009), "Kinetic Study of Electrocatalytic Oxidation of Carbohydrates on Cobalt Hydroxide Modified Glassy Carbon Electrode", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 20 (1), 141-151.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul'da doğmuştur. İlköğrenimini Şişli'de orta öğrenimini İstanbul Lisesinde tamamladıktan sonra 2000 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fizik bölümünü kazandı. 2004 yılında lisans eğitimini tamamlayıp Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamış ve 2007 yılında tamamlamıştır. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında doktora eğitimine başlamıştır. Fizik Bölümünde araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir.