

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN Ti DESTEKLİ Pt-Co
KATALİZÖRLERİNDE Co ORANININ ETKİSİ

SEZGİN FIRAT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PEM TİPİ YAKIT HÜCRELERİ İÇİN Ti
DESTEKLİ Pt-Co KATALİZÖRLERİNDE Co
ORANININ ETKİSİ

SEZGİN FIRAT
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ ALİ ŞEMS AHSEN
II. DANIŞMANI
DOÇ. DR. MEHMET SUHA YAZICI

GEBZE

2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**EFFECT OF Co RATIO ON Ti-SUPPORTED
Pt-Co CATALYSTS FOR PEM TYPE FUEL
CELLS**

SEZGİN FIRAT

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS**

THESIS SUPERVISOR
ASSIST. PROF. DR. ALİ ŞEMS AHSEN
II.THESIS. SUPERVISOR
ASSOC. PROF. DR. MEHMET SUHA YAZICI

GEBZE

2021

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 08 / 07 / 2021 tarih ve 2021 / 32 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 14/10/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sezgin Fırat'ın tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Dr. Öğr. Üyesi Ali Şems AHSEN

ÜYE

: Prof. Dr. Osman ÖZTÜRK

ÜYE

: Doç. Dr. Oğuz Kaan ÖZDEMİR

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Proton Değişimli Yakıt Hücrelerinde (PEMFC) elektro katalizör olarak kullanılan yüksek maliyetli platin bu hücrelerin yaygın bir şekilde (askeriyede, otomotiv sanayinde, taşınabilir elektronik cihazlarda) kullanımını kısıtlamaya devam ediyor. Nano ölçekte hazırlanan heterojen bimetalik platin katalizörlerin hem maliyet hem de verimlilik açısından iyi sonuçlar vererek PEM tipi hücrelerin yaygın ve etkin bir biçimde kullanılmasına katkı sağlayacağı düşünülüyor. Bu amaç doğrultusunda ultra yüksek vakum (UHV) şartları altında çalışan Magnetron Sıçratma yöntemi ile $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ metal yüklemesi altında farklı oranlara sahip Pt-Co bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan nano ölçekteki elektrokatalizörlerin yüzey elektronik yapısı X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve Auger Elektron Spektroskopisi (AES) ile incelenmiş olup, elektro kimyasal karakterizasyon döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak yapılmıştır ve bu teknik ile elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA) belirlenmiştir.

Hazırlanan ultra ince Pt-Co bimetalik katalizörler arasında gram platin başına düşen en yüksek ECSA değeri $104.00 \frac{\text{m}^2}{\text{gPt}}$ ile Pt_1Co_5 oranında elde edilmiştir. Bu çalışma ile elde edilen sonuçlar PEM tipi yakıt hücreleri için hazırlanan platin bimetalik elektro katalizörlerin araştırılmasına öncülük ederek daha verimli katalizörlerin geliştirilmesine katkı sağlayacaktır.

Anahtar Kelimeler: PEMFC, UHV, XPS, CV, Pt, Co, Heterokatalizör.

SUMMARY

Platinum is still used as a catalyst layer in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) although it is one of the most valuable material, which prevents the widespread use of these cells in our daily life (in the military, automotive industry, portable electronic devices). The scientific research showed that heterogeneous bimetallic catalysts (Pt-M) prepared as a nanoscale particles contribute to the effective use of Pt and provides good results in terms of cost and efficiency. For this purpose, Pt-Co bimetallic catalysts with different ratios were prepared under $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ metal loading by Magnetron Sputtering method operating under ultra-high vacuum (UHV) conditions. The electronic structure and stoichiometry of the prepared ultra-thin catalytic surfaces were determined using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) technique. Electrochemical characterization was performed using cyclic voltammetry (CV) technique and electrochemical active surface area (EASA) was calculated according to CV results.

Among the ultra-thin Pt-Co bimetallic catalysts, the highest EASA value per gram of platinum was obtained at the ratio of $104.00 \frac{\text{m}^2}{\text{gPt}}$ which corresponds to Pt:Co (1:5) ratio. The results obtained in this study will contribute to the development of more efficient catalyst surfaces by leading the research of bimetallic Pt catalysts prepared for PEM type fuel cells.

Key Words: PEMFC, UHV, XPS, CV, Pt, Co, Heterocatalyst.

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmamda bana manevi desteğini esirgemeyen çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren kıymetli değerli hocam danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Ali Şems AHSEN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca yüksek lisans öğrenim hayatım boyunca bilgi ve tecrübesi ile bana her daim yol gösteren, çalışmalarımı yakından takip eden çok kıymetli değerli hocam Prof. Dr. Osman ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim. Teorik ve Deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan bilgisini paylaşan değerli ekip arkadaşlarım Ceyhun YILDIRIM'a, İlker ÖZTOPRAK'a, Melek TÜRKSOY'a, Ayşe SÖNMEZ'e ve Fatma YILMAZ'a teşekkür etmek isterim. Ayrıca, lisans arkadaşım Eftal GEZER'e manevi katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmamda ve öncesinde her zaman yanımda olan maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen annem Senem FIRAT'a, babam Hayri FIRAT'a, kardeşim Efe FIRAT'a ve hayat arkadaşım Merve AVCI'ya teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	3
1.2. Katkısı ve İçeriği	4
1.3. Yakıt Hücreleri	6
2. KATALİZÖR	11
2.1. İnce Film Platin Katalizörler	12
2.2. İnce Film Pt-Co Katalizörler	13
3. DENEYSEL TEKNİKLER	15
3.1. Magnetron Sıçratma Tekniği (MS)	15
3.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	17
3.3. Auger Electron Spectroscopy (AES)	21
3.4. Döngüsel Voltametri (CV)	22
3.4.1. Elektrot-Elektrolit Ara Yüzeyi	24
3.4.2. Döngüsel Voltametri Deneyi	25
4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	29
4.1. Magnetron Sputter ile Farlı Oranlarda Titanyum Destekli Pt-Co	29
Numunelerinin Hazırlanması ve İncelenmesi	
4.1.1 Farklı Oranlarda Hazırlanan Titanyum Destekli Pt-Co	31
Numunelerinin XPS Sonuçları	
4.1.1.1 Titanyum Destekli Farklı Oranlarda Hazırlanan Pt-Co	
Numunelerinin CV Karşılaştırması	33

4.1.2 Farklı Oranlarda Hazırlanan Pt-Co Numunelerin XPS Sonuçları	36
4.1.3 AES Sonuçları	37
4.1.4 XPS ve AES Sonuçlarının Karşılaştırılması	38
5. SONUÇLAR	40
KAYNAKLAR	42
ÖZGEÇMİŞ	47



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
$\text{\AA}$	: Ångstrom
θ	: Verimlilik faktörü
ΔV	: Potansiyel fark
λ	: Fotoelektronların ortalama serbest yolu
ν	: Frekans
σ	: Atom orbitalinin fotoelektrik kesiti (cm^2)
Φ	: Spektrometrenin iş fonksiyonu
A	: Fotoelektronların tespit edildiği numunenin alanı
Ag	: Gümüş
AgCl	: Gümüş klorür
Ar	: Argon
ASF	: Atomik duyarlılık faktörü
B	: Manyetik alan
Co	: Kobalt
CV	: Döngüsel voltametri
DC	: Doğru akım
E	: Elektrik alan
E^0	: Standart koşullar altında hücre potansiyeli
E_b	: Elektronun bağlanma enerjisi
ECSA	: Elektrokimyasal aktif yüzey alanı
E_k	: Fotoelektronun kinetik enerjisi
E_{pa}	: Anodik maksimum potansiyel
E_{pc}	: Katodik maksimum potansiyel
F	: X-ışını akısı
F	: Faraday sabiti
H	: Planck sabiti
H_2	: Hidrojen

HOR	: Hidrojen oksidasyon reaksiyonu
$h\nu$	: Foton enerjisi
I	: Fotoelektron sayısı
i_{pa}	: Anodik maksimum akım
i_{pc}	: Katodik maksimum akım
LUMO	: En düşük dolu olmayan moleküler orbital
MEA	: Membran elektrot takımı
MS	: Magnetron sıçratma
N	: Birim hacimdeki atom sayısı
NASA	: Amerikan Havacılık ve Uzay Dairesi
NP	: Nanoparçacık
O ₂	: Oksijen
ORR	: Oksijen indirgeme reaksiyonu
O _x	: Elektrot yüzeyinde yükseltgenen türlerin konsantrasyonu
PEM	: Polimer elektrolit membran
PEMFC	: Proton değişimli membran yakıt hücresi
PGM	: Platin grubu metaller
Pt	: Platin
PTFE	: Politetrafloroetilen
R	: Evrensel gaz sabiti
R _{ed}	: Elektrot yüzeyinde indirgenen türlerin konsantrasyonu
RF	: Radyo frekansı
SOFC	: Katı oksit yakıt hücresi
T	: Numuneden salınan elektronların algılanma verimliliği
Ti	: Titanyum
UHV	: Ultra yüksek vakum
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Yakıt hücresinin temsili çalışması.	2
1.2: Grove'un yakıt hücresi.	7
1.3: PEM yakıt hücresi.	9
2.1: Katalizörün reaksiyona etkisi.	11
3.1: Magnetron sıçratma yöntemi.	16
3.2: Yarım küre enerji analizörü.	18
3.3: XPS spektrum bölgeleri.	19
3.4: Temsili Auger elektron spektroskopisi.	21
3.5: Temsili voltammogram.	22
3.6: Heterojen indirgeme reaksiyonu.	24
3.7: Aktif yüzey alanı için kullanılan bölgeler.	26
3.8: Pt/C elektrokatalizörün tipik CV profili.	27
4.1: Pt:Co 1:5 oranlaması için oda sıcaklığında hassas XPS taraması.	30
4.2: Döngüsel voltametri deney seti.	32
4.3: Elektrokimyasal aktif yüzey alanı için kullanılan bölgeler.	32
4.4: Titanyumlu ve titanyumsuz platin katalizörlerin CV karşılaştırma.	33
4.5: Farklı oranlarda Pt-Co katalizörlerin CV karşılaştırması.	34
4.6: Pt:Co (1:4 – 1:8) numunelerinin CV karşılaştırması.	34
4.7: Pt(40A)/Ti – Pt:Co (1:5) CV karşılaştırması.	35
4.8: CV öncesi ve sonrası XPS.	37
4.9: CV öncesi ve sonrası AES.	38
4.10: XPS ve AES karşılaştırması.	39

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No:

Sayfa

1.1: Yakıt hücresi tipleri ve özellikler.	7
4.1: Farklı oranlardaki Pt – Co numunelerinin CV öncesi ve sonrası XPS sonuçları ve aktif yüzey alanları	36



1.GİRİŞ

18. yüzyılın ortalarında gerçekleşen sanayi devrimi; insanlığın modern anlamda makineleşme yönünde atmış olduğu ilk adım olarak kabul edilmektedir. Özellikle makinelerin tarımda kullanılmasıyla birlikte ürünlerin daha hızlı elde edilmesi küresel anlamda nüfus artışını desteklemiş bu durum aynı zamanda enerjiye olan ihtiyacımızı ve bağımlılığımızı giderek arttırmıştır. Dahası elektrik enerjisinin ısıtmada, taşımada, aydınlatmada, sanayide ve askeri alanda kullanımının yaygınlaşması modern yaşamın devam edebilmesini enerjiye bağlı kılmıştır.

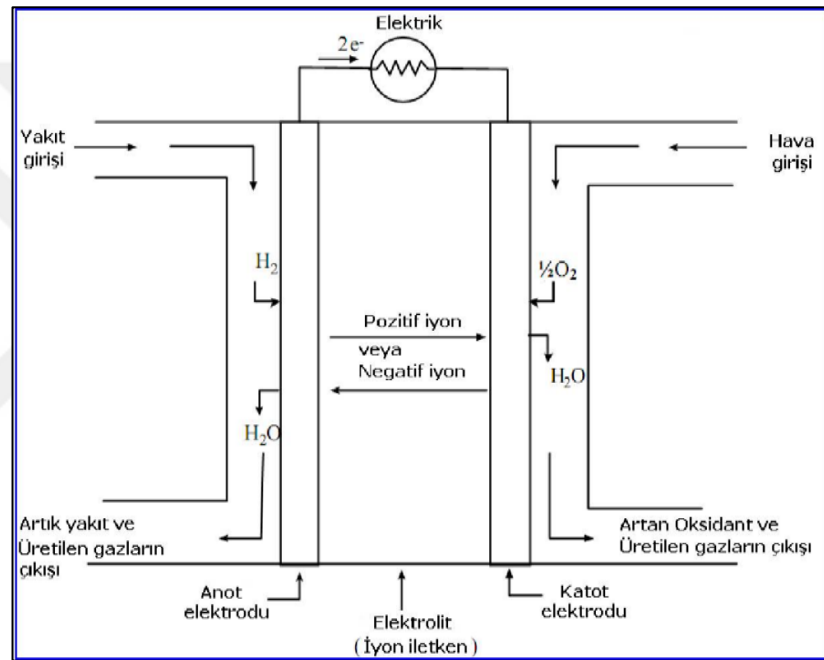
Enerji ihtiyacımızın birçoğu fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fakat bu yakıtların sınırlı miktarda olması, kullanımı sırasında açığa çıkan zararlı kimyasalların (NO_x , SO_x , CO vb.) çevreye zarar vermesi ve sera gazlarının miktarını artırarak küresel ısınmaya sebebiyet vermesi gibi olumsuz etkilere sahiptir. Diğer enerji kaynaklarının kullanımında da birtakım sorunlar mevcuttur. Örneğin suyun potansiyel enerjisini kullanan hidroelektrik santraller, barajlara ve büyük göllere ihtiyaç duyar. Nükleer enerji kullanımı reaktörlerde oluşan atıkların güvenilir bir şekilde imha edilmesini gerektirir. Rüzgâr enerjisi coğrafi alanlarla sınırlıdır. Jeotermal kaynaklar dünya üzerinde çok az yerde bulunmaktadır [1]. Tüm bu mevcut enerji kaynaklarımızın kullanımında ortaya çıkan kısıtlamaları düşündüğümüzde, küresel anlamda gelecek vaat eden alternatif, temiz, sürdürülebilir bir enerji kaynağına olan ihtiyacımız her geçen gün daha da artmaktadır.

Yaşamın başlıca kaynağı olan güneş en belirgin alternatif enerji kaynağı olarak düşünülebilir. Bu bağlamda güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştüren güneş pilleri ve fotoelektrokimyasal hücreler tasarlanmıştır. Bu noktadaki dezavantajı güneş ışığının günün saatine, hava koşullarına ve mevsimlere göre değişiyor olması dolayısıyla enerji dönüşüm verimliliğinin istenen düzeyde olmamasıdır. Ayrıca nispeten yüksek maliyetleri nedeniyle enerji arzına henüz yeterli oranda katkı sağlayamaması olarak sıralayabiliriz.

Bir diğer alternatif enerji kaynağı evrenimizde bolca bulunan hidrojenidir. Hidrojen yeryüzünde hidrokarbonlarda (benzin, doğalgaz, metanol, propan) ve suda bileşik halinde bulunur. Dünyamızın üçte ikisi su olduğu düşünüldüğünde sonsuz bir hidrojen kaynağına sahip olduğumuzu düşünebiliriz. Ancak hidrojen molekülünde

hapsolmuş kimyasal enerjiyi uygun koşullar altında elektrik enerjisine dönüştürebiliriz. Bunun için kullanılabilecek cihazlardan biri yakıt hücresidir.

Bir yakıt hücresi yakıtın kimyasal enerjisini katalizör aracılığı ile elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir hücredir. Bu hücrelerde yakıt olarak genellikle hidrojen ve oksitleyici ajan olarak kullanılan oksijen redoks reaksiyonu ile kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşmesini sağlar. Bataryalardan farklı olarak sisteme yakıt ve oksidan sağlandığı sürece şarj edilmesine gerek kalmadan sürekli olarak elektrik enerjisi üretmeye devam eder. Şekil 1.1 de bir yakıt hücresinin temsili çalışması gösterilmiştir [2].



Şekil 1.1: Yakıt hücresinin temsili çalışması.

Şekil 1.1’de birçok yakıt hücresinin temsili çalışması gösterilmiştir. Bu şekile göre yakıt hücrelerin ortak özelliği yakıtın oksidasyona uğraması, yüklü iyonların elektrolit boyunca hareket etmesi ve harici devreden gelen elektron ile iyonların birleşerek su, ısı ve kullanılan yakıt türüne bağlı olarak CO_2 gibi başka ürünler oluşturması şeklinde sıralayabiliriz. Kullanılan elektrolit yakıt hücresinin türünü ve çalışma sıcaklığını belirlemektedir. Örneğin katı oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) elektrolit olarak katı seramik bir tabaka kullanılırken proton değişimli membran yakıt hücrelerinde (PEMFC) Polimer Elektrolit Membran (PEM) kullanılır. Bu yapılar

yüksek iyon geçirgenliğine ve düşük elektron iletkenliğine sahiptir. Çalışma sıcaklıkları SOFC için (800 – 1000 °C) ve PEMFC için (60 – 80 °C) arasındadır [3].

Yakıt hücresi türleri arasında son zamanlarda üzerinde en fazla çalışma yapılan PEM tipi hücrelerdir [4]. Bu hücrelerin düşük sıcaklıkta çalışması, yüksek verimliliği, hızlı başlaması ve çevreci olması gibi avantajlara sahip olması bu enerji dönüştürücü cihazların sabit uygulamalardan, askeri alanlarda, otomotiv sektöründen taşınabilir elektronik cihazlara kadar geniş kapsamda kullanılabilme potansiyeli sağlar. Fakat bu hücrelerin yaygın bir biçimde kullanılabilmesi için aşılması gereken önemli bazı hususlar mevcuttur. Bunların arasında özellikle Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu (HOR) ve Oksijen İndirgeme Reaksiyonu (ORR) için elektrokatalizör olarak kullanılan yüksek maliyetli platin metali gelmektedir. Bu, PEM tipi yakıt hücrelerinin yaygın olarak kullanımının artması üzerinde bir kısıtlama getirmektedir. Mevcut ve daha öncesinde yapılan birçok çalışma düşük miktarda platin kullanarak daha verimli sonuçlar vermeyi amaçlayan uygun elektrokatalizör arayışına dayanmaktadır [5].

1.1. Tezin Amacı

Bu tez kapsamında ultra yüksek vakum (UHV) şartları altında çalışan magnetron sıçratma (MS) tekniği ile etkinliği artırılmış düşük miktarda platin içeren bimetalik elektrokatalizör geliştirilmesi hedeflenmiştir. MS yöntemi temiz yüzey oluşturma, kontrol edilebilir ultra incı film büyütme, tekrarlı yapılar oluşturma ve aynı ortam içerisinde elektron spektroskopı yöntemlerinin kullanılabilmesine olanak sağladığı için bu çalışmada elektro katalizör hazırlama yöntemi olarak tercih edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda sabit miktarda metal yükleme altında altlık olarak seçilen malzemenin üzerine farklı oranlarda platin-kobalt yapıları bir araya getirilmiş elde edilen ultra ince katalitik filmlerin aktif yüzey alanındaki değişim döngüsel voltametri (CV) ile belirlenmeye çalışılmıştır. Bu çalışmada ortaya çıkan sonuçlar sabit metal yükleme altında katalizör davranışı hakkında bilgi vererek ileride yapılacak olan benzer çalışmalara yön verecektir.

1.2. Katkısı ve İçeriği

Yakıt hücresi üzerine yapılan çalışmalarda reaksiyon için uygun katalizör arayışı önemini korumaya devam etmektedir. Genel olarak bir katalizörün reaksiyon ortamından etkilenmeden reaksiyon hızını artırması beklenir. Ph değeri, sıcaklık, basınç, nem gibi etkenler bir yakıt hücresinin çalışma ortamını belirleyen önemli parametreler arasında yer almaktadır. Yakıt hücresinin ideal çalışma koşulları altında katalizör olarak kullanılabilecek uygun malzemeler arasında soy metaller öne çıkmaktadır. Özellikle platin (Pt) ve platin grubu metaller (PGM) birçok yakıt hücresi katalizör çalışmalarında kullanılmaktadır. [6-8] Bu malzemelerin pahalı olması yakıt hücresinin maliyetini artırmakta ve ticari olarak yaygınlaşması önünde bir engel oluşturmaktadır. [9, 10].

PEM tipi yakıt hücreleri için hazırlanan katalizörler genellikle karbon kâğıt, karbon kumaş, karbon nano tüp veya membran üzerine biriktirilerek hazırlanır. Özellikle PEM uygulamalarında kullanılan karbon kâğıt; poroz yapıya sahip olması, iletken olması ve yüksek yüzey alanına sahip olması sebebiyle hem gaz difüzyon tabakası hem de destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Destek malzemesi olarak da kullanılan karbon kâğıdının yüksek yüzey alanına sahip olması, üzerinde biriktirilecek olan soy metallerin özellikle platinin daha geniş alana yayılarak daha etkin bir şekilde kullanılmasına olanak sağlar. Elektrokatalizör olarak karbon kâğıdı üzerine biriktirilen platinin aktif yüzey alanının platin bimetalik elektrokatalizörlere göre daha düşük çıktığı yapılan çalışmalarda gösterilmiştir [7, 11]. PEM tipi yakıt hücresi için hazırlanan katalizörlerin yukarıda bahsedilen ortam koşulları altında dayanıklılığının artırılması yüzey alanı kaybını engelleyerek, elektro katalizör olarak kullanılan platin malzemesinin etkin bir şekilde kullanılmasını sağlar. Platinin daha uzun sürede etkin bir şekilde kullanılması maliyet açısından optimizasyon sağlayabilir. Yapılan çalışmaların birinde destek malzemesi üzerine belirli optimum kalınlıkta titanyum (Ti) ara katman olarak kullanılmış ve üzerinde platin biriktirilmiştir. Döngüsel Voltametri (CV) testleri ile yapılan ölçümlerde, Ti kullanılarak hazırlanan ultra ince katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanında artış olduğu tespit edilmiştir [11]. Bu durum katalizör olarak kullanılan platin metalinin parçacıklar halinde titanyuma yapışarak yüzey alanını artırdığını göstermektedir.

Kullanılan platin miktarını azaltarak daha etkin katalizör hazırlama araştırmalarında platinin d grubu geçiş metalleri (demir, nikel, kobalt vb.) ile oluşturulan bimetalik yapılar birçok çalışmada karşımıza çıkmaktadır. Özellikle platinin kobalt (Co) ile oluşturduğu bimetalik yapının daha fazla aktif yüzey alanı sağlayarak reaksiyonun kinetiğini artırdığı düşünülmektedir. Bu durum hem geometrik hem de elektronik etkilerden kaynaklı olabilir. Platin atomlarının kobalt etrafında birikerek bağ mesafesinin değiştirmesi aktivitede önemli etkiye sahip olduğu düşünülmektedir. Ayrıca kobalt etrafında biriken platin nano parçacıkların elektronik etkilerden kaynaklı yüzey enerjisindeki değişimde katalitik etkinlikte önemli olduğu vurgulanıyor. Hangi etkinin daha baskın olduğu araştırma konusu olmakla beraber tam olarak netlik kazanmamıştır.

Elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA) bir katalizör yüzeyinde reaksiyona duyarlı bölgelerin bir ölçüsüdür. Bu alanın fazla olması daha fazla reaksiyon gerçekleşmesi anlamına gelir ve reaksiyon kinetiğine etki edebilir. Genellikle $\frac{m^2}{gram\ metal}$ şeklinde ifade edilir. ECSA'e etki eden önemli parametrelerden biri parçacık boyutudur. Düşük parçacık boyutları daha fazla yüzey alanı demektir. Karbon kâğıdı üzerinde biriktirilen katalizörlerin parçacık boyutu hem kullanılacak olan nano katalizörün hazırlanma yöntemine hem de toplam metal yükleme miktarına bağlı olabilir. Bu tez çalışmasında katalizör hazırlama tekniği olarak kullanılan magnetron sıçratma yöntemi ile altlık olarak kullanılan karbon kâğıt üzerine nano parçacık boyutlarında metal yükleme yapılmıştır. Altlık üzerinde biriken metal parçacıkların boyutları kaplama gücü ile değiştirilebilir [12]. Böylece istenilen hassasiyette yüzey kaplaması yapılabilir. Parçacık boyutuna etki eden önemli etkenlerden bir diğeri ise toplam metal yükleme miktarı olabilir. Karbon kâğıt üzerinde daha fazla metal birikmesi poroz yapının azalmasına etki ederek veya metal parçacıkların kendi aralarında kümelenerek daha büyük çapta parçacıklar oluşması neticesinde aktif yüzey alanında azalmaya neden olabilir.

Literatürde PEM tipi heterokatalizr çalışmalarında üzerinde en fazla araştırma yapılan katalizör çeşidinin platin-kobalt nano parçacıklar olduğu görülmektedir. Örneğin katot bölgesinde Pt-Co katalizörleri kullanan Toyota firması Mirai adlı aracını 2015 yılında piyasaya sürmüştür [13]. Farklı atomik oranlarda bir araya getirilen bu katalizörlerin katalitik etkinliklerinde farklılık olduğu tespit edilmiştir. Örneğin Chong ve arkadaşları ultra düşük platin yüklemeli Pt-Co (3:1) oranına sahip katalizörler

sentezlediler ve bu katalizörlerin kütle aktivitelerinde ticari Pt/C göre birkaç yüz kat daha arttığını gözlemlediler [13]. Bu durum net olarak anlaşılamamakla beraber platin–kobalt aktivitesinin birbiri arasındaki orandan etkilendiğini göstermektedir. Bu amaçla bu tez çalışmasında literatürden farklı olarak sabit metal yüklemesi altında platin-kobalt atomik oranlaması, kobalt içeriği artırılarak incelenmiş ve aktif yüzey alanındaki değişimler gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışmasında toplam metal yükleme miktarı $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ olacak şekilde sabit tutulmuş ve karbon kâğıt üzerine biriktirilmiştir. Bu sabit değer üzerinden kobalt içeriği artırılmış ve buna bağlı olarak platin miktarı azaltılmıştır. Bu durum metal yüklemesinden bağımsız olarak platin ve kobaltın hangi oranlarda daha etkin olduğunu incelememize iznin vererek literatürde çokça tartışılan platin–kobalt bimetalik yapının davranışını anlamamıza katkı sağlayacaktır.

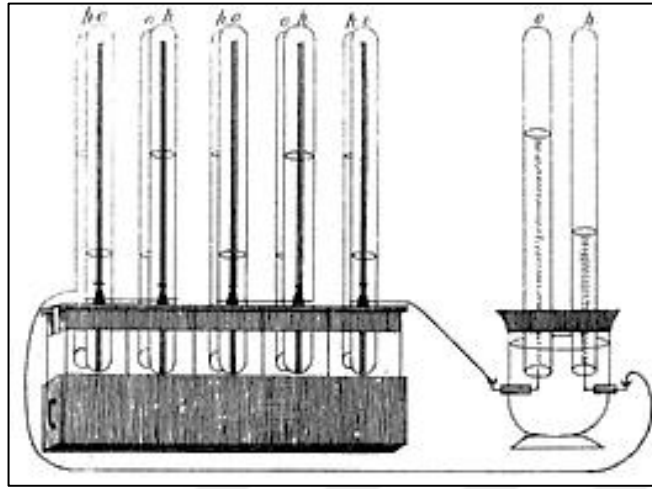
Bu çalışmada UHV şartları altında çalışan magnetron sıçratma tekniği ile altlık olarak seçilen karbon kâğıt üzerine ara katman olarak titanyum biriktirilmiştir. Sonrasında metal yüklemesi sabit tutularak artan miktarda kobalt oranı ile platin-kobalt yapıları oluşturulmuş ve aktif yüzey alanındaki değişim döngüsel voltametri tekniği ile değerlendirilmiştir. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ölçümleri, CV testinden önce ve sonra yapılar hazırlanan ultra ince katalitik filmlerin yüzey elementel oranı belirlenmiştir.

Bu çalışmada hazırlanan platini azaltılmış katalizör yapıların PEM yakıt hücresinin maliyet sınırlamalarını hafifleterek yaygın bir şekilde kullanılmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

1.3. Yakıt Hücreleri

Bir Yakıt Hücresi yakıtın kimyasal enerjisini tek bir aşamada redoks reaksiyonları yolu ile elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal enerji dönüştürücüleridir. Yakıt olarak genellikle hidrojen (H_2) oksitleyici ajan olarak ise oksijen (O_2) kullanılır. Klasik bataryalardan farklı olarak bir yakıt hücresi değiştirilmesine ve tekrardan şarj edilmesine gerek kalmadan yakıt ve oksidan sağlandığı sürece elektrik enerjisi üretmeye devam eder. Yakıt hücresi üzerine çalışmalar 1838 yılında Sir Willam Grove tarafından suyun elektrolizinin tersi bir

reaksiyonu sonucunda elektrik enerjisinin elde edilebileceğini keşfetmesiyle başladı. Şekil 1.2’de Grove’un temsili yakıt hücresi gösterilmiştir [14].



Şekil 1.2: Grove'un yakıt hücresi.

Grove sülfürik asit çözeltisine batırılmış iki platin elektrotu oksijen ve hidrojenle besleyerek elektrik enerjisi elde etmiştir. Yakıt hücrelerinin ilk ticari kullanımı, 1932 yılında Francis Thomas Bacon tarafından keşfedilen alkali yakıt hücresidir. Bu hücre 1960’lı yılların ortasında NASA’nın uzay programlarında kullanılmıştır. Aynı yıllarda DuPont firması tarafından nafion membranın keşfedilmesiyle PEM tipi yakıt hücresi üzerine çalışmalar başlamıştır. Yakıt hücrelerinin kullandıkları elektrolit çeşidi hücrenin tipini ve çalışma ortamını (sıcaklık, basınç vb.) belirlemektedir. Tablo 1.1’de yakıt hücresi çeşitleri, çalışma koşulları ve kullanım alanları gösterilmiştir [15].

Tablo 1.1: Yakıt hücresi tipleri ve özellikler.

	Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)	Katı oksit yakıt hücresi (SOFC)	Erimiş karbonat yakıt hücresi(MCFC)	Polimer elektrolit yakıt hücresi(PEMFC)	Alkali yakıt hücresi (AFC)
Elektrolit	Fosforik asit	Çinko üzerine tutturulmuş yitria (YSZ)	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit
Elektrolitteki taşıyıcı	H^+	O_2^{2-}	CO_3^{2-}	H^+	OH^-
Hücre metaryali	Karbon	Seramik vb.	Nikel, paslanmaz çelik vb.	Karbon	Karbon
Güç yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
Yakıt türü	H ₂ , Hidrokarbonlar, fosil yakıtlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂
Sıcaklık (°C)	200	1000	600-700	80	80
Güç üretim verimi (%)	37-42	60-70	45-60	60	42-73
Uygulama alanları	Ticari uygulamalar (oteller, hastaneler vb.)	Ticari uygulamalar, sanayi uygulamaları, elektrik santralleri	Elektrik santralleri	Ulaşım araçları, askeri sistemler	Uzay çalışmaları

Yakıt hücrelerinin birçok çeşidi olmasına rağmen çalışma sistemleri benzerdir. Her bir yakıt hücresi anot, katot ve iyonların her iki bölgeye hareket etmesine izin veren elektrolit yapısından oluşur. Üç bitişik bölgenin ara yüzeylerinde iki kimyasal reaksiyon gerçekleşir ve bunların sonucunda su veya karbondioksit ve elektrik enerjisi elde edilir.

Günümüzde yakıt hücresi çalışmaları hız kesmeden devam etmektedir. Özellikle düşük sıcaklıkta çalışan, yüksek verimliliğe sahip PEM tipi yakıt hücresine ilgi artmıştır. Bu hücreler otomotivde, sanayide mobil uygulamalarda, askerî alanda, günümüzde ve gelecekte enerji ihtiyacımıza karşılık verebilecek iyi bir alternatif enerji dönüştürücüsü olacağı düşünülmektedir.

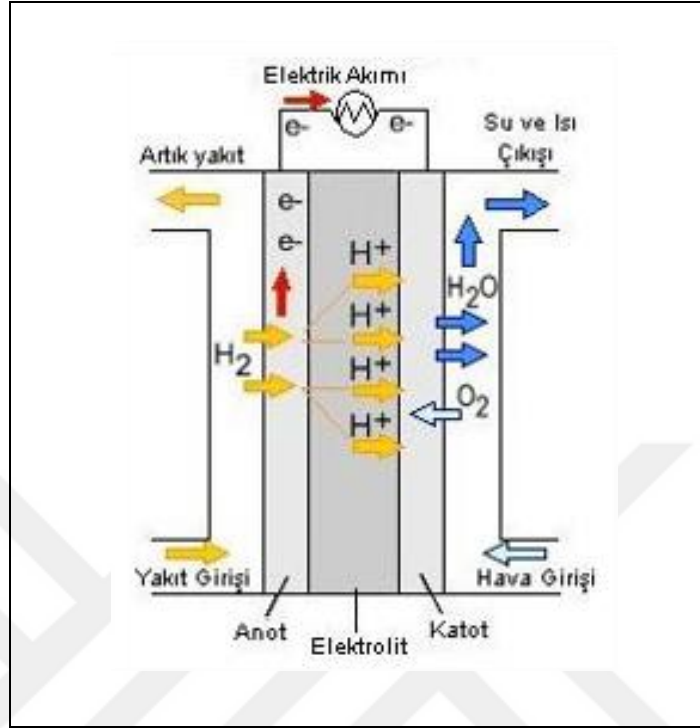
1.3.1. PEM Yakıt Hücresi

PEM yakıt hücresi yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal enerji dönüştürücüsüdür. Bu hücrenin temelinde adını aldığı nafion membran bulunur. Membranın her iki yanında anot ve katot olmak üzere iki elektrot yer alır. Membran ve elektrotların bir arada yer aldığı yapıya Membran Elektrot Takımı (MEA) denir ve yakıt hücresinin çalışmasında kilit rol oynar. Bu hücrenin çalışması sırasında Şekil 1.3'te [16] görüldüğü gibi anot kısmında yakıt olarak kullanılan H_2 molekülü artı yüklü protonlara ve elektronlarına ayrılır ve pozitif yüklü iyonlar membran boyunca anottan katoda doğru hareket eder. Diğer tarafta elektronlar dış bir devre boyunca anottan katoda doğru transfer edilir. Katotta O_2 molekülü, protonlar ve elektronlarla bir araya gelip su oluşturur.

PEM yakıt hücreleri diğer hücre tiplerine göre nispeten daha düşük sıcaklıklarda çalışır ($80^{\circ}C$), yük değişimine karşı hızlı cevap verir ve teorik olarak yüksek verimliliğe sahiptir (yaklaşık olarak 83%). Fakat bu hücrelerde bir takım gerilim kayıpları yaşanmaktadır [17].

- Aktivasyon kayıpları, reaksiyonların yavaş kinetiğinden kaynaklanır özellikle ORR'nin kinetik bölgesinde gerçekleşir
- Kütle transfer kayıpları, hidrojen ve oksijen gazlarının akış kanallarından katalizör katmanına aktarılmasıyla ilişkili taşıma sınırlamalarından kaynaklanır

- Ohmik kayıplar, elektronların bulk yapıdan ve protonların membran üzerinden geçerken meydana gelen direnç kayıpları



Şekil 1.3: PEM yakıt hücresi.

ORR reaksiyonlarından kaynaklanan aktivasyon kayıpları performans düşüşünde önemli bir etkiye sahiptir, hidrojenin platin katalizör ile parçalanması nispeten daha kolaydır. Bu sebepten ağırlıklı olarak araştırmalar bu reaksiyonların aktivitesini artırmak için uygun katalizör arayışına yoğunlaşmıştır. Diğer yandan protonların geçişi sırasında membranın göstermiş olduğu direnci azaltmak için membran kalınlığı olabildiğince optimum seviyede yapılmaya çalışılmıştır. Ayrıca reaktan gazların katalizör yüzeyine kayıp olmadan taşınması için uygun akış kanalları tasarımı dizayn edilmeye çaba gösterilmiştir. Tüm bu araştırmalar devam etmekle beraber bu bileşenlerin iyileştirilmesi PEM yakıt hücresinin performans artışına ayrı katkı sağlayacaktır.

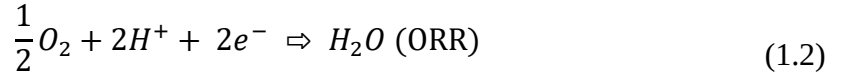
1.3.2. PEM Yakıt Hücresi Elektrotları

PEM yakıt hücresinde elektrotlar gaz difüzyon tabakası ve elektrokatalizör olarak kullanılan aktif tabakadan meydana gelmektedir. Gaz difüzyon tabakası olarak genellikle karbon kâğıt veya karbon içerikli malzemeler (karbon kumaş, karbon nano tüp) kullanılmaktadır. Bu tabakanın görevi reaktan gazları katalizör yüzeyine taşıma, oluşan ürünleri uzaklaştırma ve reaksiyon sırasında oluşan elektronların bipolar plakalara iletilmesini sağlamaktır. PEM yakıt hücresinde kullanılan katalizörler soy metal veya soy metal alaşımlardır. En çok kullanılan soy metal platindir. Platin PEM yakıt hücrelerinde hem HOR hem de ORR kullanılmaktadır. Özellikle ORR reaksiyonlarında yüksek aktivitesi nedeniyle diğer soy metallere göre tercih edilmektedir. Bu reaksiyonlar PEM tipi yakıt hücrelerinin Anot ve Katot bölgelerinde gerçekleşmektedir.

Anot reaksiyonu;



Katot reaksiyonu;



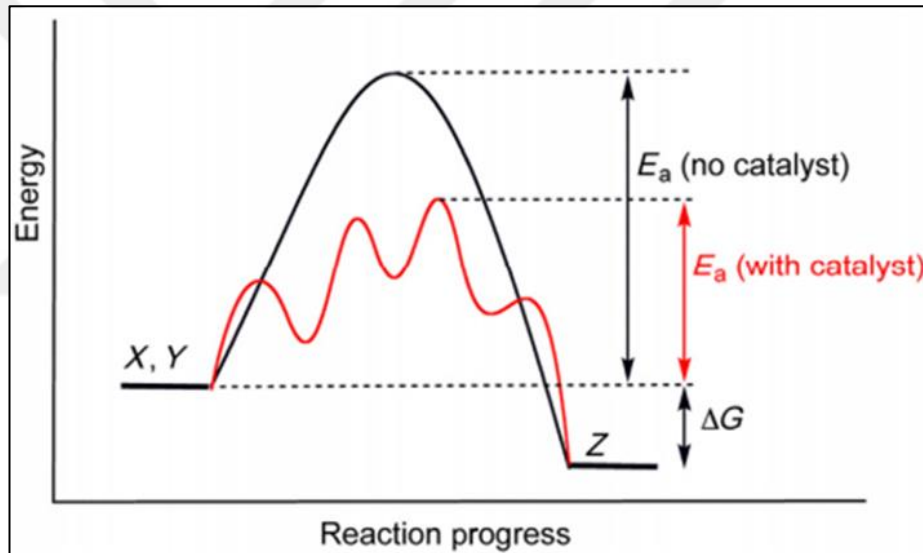
Net reaksiyon



PEM tipi yakıt hücrelerinde eşitlik 1.3'te görüldüğü üzere net reaksiyonda su açığa çıkmaktadır. Meydana gelen su katalizör tabakası üzerinde aktif bölgelerin kapanmasına neden olabilir bu durumu önlemek için gaz difüzyon tabakasına politetrafloroetilen (PTFE) eklenerek hidrofobik özellik kazandırılır. Ayrıca anot elektrotu üzerinde HOR reaksiyonunda meydana gelen iyonların iletimini artırmak için bu elektrot tabakasına ek iyonemer (Nafion) emdirilir.

2. KATALİZÖR

Kimyasal bir reaksiyonun daha verimli bir şekilde devam etmesine katkı sağlayan ve hızını arttıran maddelere katalizör denir. İyi bir katalizör reaksiyonun kendisinden etkilenmeden tekrar tekrar kullanılabilir. Bu malzeme reaksiyonu daha cazip bir hale getirerek mevcut sıcaklık, basınç, pH vb. çevre koşulları altında gerçekleşmesine katkı sağlar. Her bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için ulaşması gereken bir enerji seviyesi vardır. Bu seviye aktivasyon bariyeri olarak adlandırılır, bir katalizör bu aktivasyon bariyerini daha düşük seviyelere çekerek reaksiyonun gerçekleşmesini mümkün kılar. Şekil 2.1’de katalizörün reaksiyona olan etkisi gösterilmiştir [18].



Şekil 2.1: Katalizörün reaksiyona etkisi.

Katalizörler doğal olarak ortamda canlılar tarafından biyo-enzim olarak oluşturulacağı gibi yapay olarak üretilerek sanayide, ilaç üretiminde, zararlı gazların dönüştürülmesinde (karbon monoksitin yakılarak karbondioksit'e çevrilmesi) kullanılmaktadır. Genel olarak katalizörler homojen ve heterojen olmak üzere iki sınıfa ayrılır; homojen katalizörler reaktanlarla aynı fazda (gaz veya sıvı), heterojen katalizörler ise reaktanlarla farklı fazdadır. Tipik bir heterojen katalizör, sıvı çözelti içerisinde yerleştirilmiş katı katalizörlerin kullanımını içerir. Örneğin yakıt hücresinde kullanılan desteklenmiş metal katalizörler heterojen katalizörlerdir. Bu yapılarda reaksiyon aktivitesi yüzey özellikleri (parçacık boyutu, dağılımı, metal türü) ile

doğrudan ilişkilidir. Aktif yüzey alanının fazla olması reaksiyonun daha fazla oranda gerçekleşmesini mümkün kılar. PEM yakıt hücrelerinde destek ve gaz difüzyon tabakası olarak kullanılan karbon içerikli yapılar geniş yüzey alanı sağlayarak daha düşük miktarda ve daha homojen platin katalizör yapıları elde etmeye olanak sağlar.

2.1. İnce Film Platin Katalizörler

İnce film kaplama tekniği bir malzemenin altlık yüzeyine bir nanometreden birkaç mikrometreye kadar biriktirilmesini içerir ve genellikle katıların yüzey özelliklerini değiştirmek için kullanılır [19]. Bu teknolojinin gelişmesi; yarı iletken cihazlardan, optik kaplamalara, manyetik kayıt ortamlarının oluşturulmasından, enerji üretimi ve depolama için kullanılan malzemelerin üretimine olanak sağlar. Yüzey özelliklerinin önemli olduğu katalizör uygulamalarında ince film tekniği nano ölçeğe malzemeler hazırlamada kritik öneme sahiptir. Özellikle PEM tipi yakıt hücreleri için kullanılan nano ölçeğe platin katalizörlerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Yakıt hücresi teknolojisinde katalizör olarak kullanılan platin özellikle PEM tipi yakıt hücrelerinde hem anot hem de katot reaksiyonları için en uygun malzeme olmaya devam etmektedir. Fakat platinin yüksek maliyeti ve elektrokimyasal reaksiyonlar için yeterli kinetik aktiviteye sahip olamaması alternatif arayışlara sebep olmuştur[20]. Bu bağlamda ikinci bir metal platine eklenerek yüzey özelliklerinin değişmesi hedeflenmiştir. Metal-Metal etkileşiminin atomik boyutlarda baskın olması bu yapıların ince tabakalar halinde veya alaşım olacak şekilde bir araya getirilmesini zorunlu kılmıştır. Her ne kadar bu yapılar etkin reaksiyon aktivitelerine sahip olsa da yeterli bağ yapamadıkları için uzun vadede bu yapıları bir arada tutmak zordur ve bu durum kütleli kayıplara sebebiyet vermektedir [21-25].

Platinin yüzey elektronik yapısının değişmesinin katalitik aktivitede önemli bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Bu değişime neden olan mekanizma tam olarak açıklanamasa da d orbitallerinin yük yoğunluğunun katalitik aktivitede önemli etkiye sahip olduğu düşünülmektedir [25]. Platinin d grubu metalleri ile oluşturduğu ikili yapıların reaksiyon için etkili sonuçlar verdiği bilinmektedir. Elektronik etkinin dışında platin atomlarının bağ mesafesinin değişmesinin de katalitik reaksiyonda etkili olduğu düşünülmektedir [26]. Ayrıca altlık üstünde büyütülen platin nano parçacıklarının boyutunun da hem aktivite hem de dayanıklılıkta kritik öneme sahip

olduğu vurgulanmıştır [27-29]. Küçük partikül boyutuna sahip platin atomları yüzey alanında artış sağlarken bu platin partiküllerinin artan yüzey enerjisi topaklaşmaya neden olarak verimlikte düşüşe neden olmaktadır. Ayrıca bunun yanında parçacık boyutunun katalizör aktivitesi için önemli parametreler olan kütle aktivesi ve spesifik aktivite üzerinde etkili olduğu da bilinmektedir [27].

Platinin d grubu geçiş metalleri ile oluşturduğu bi-metalik ve alaşım yapılarının ORR reaksiyonlarında etkili olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum platinin yüzey elektronik özelliklerinin bu metaller aracılığı ile değiştirilerek oksijen gruplarının zayıflatılmış adsorpsiyon enerjisine bağlanmıştır [29]. Ayrıca geçiş metallerinin eklenmesi aktif yüzey alanında artış sağlayarak katalizör yüzeyi üzerinde daha fazla sayıda reaksiyonların gerçekleşmesi sağlanabilir. Özellikle Pt-Co alaşımlarının saf platine göre hem iyi katalitik aktiviteye hem de daha fazla aktif yüzey alanına sahip olduğu bilinmektedir [30, 31]. Bu nedenle son zamanlarda araştırmalar bu alaşımların yapısal ve elektronik özellikleri üzerine yoğunlaşmıştır.

2.2. İnce Film Pt-Co Katalizörler

Katalitik reaksiyonların etkinliğinin kullanılan malzemenin yüzey özelliğine bağlı olması ve bu özeliğin, farklı malzemeleri yapı içerisine dahil ederek değiştirilebileceğinin anlaşılması, PEM tipi yakıt hücreleri için uygun katalizör arayışını hızlandırmış ve heyecan uyandırmıştır. Bu reaksiyonlar için uygun olduğu düşünülen platin hem dayanıklılık hem de aktivite açısından yeterli düzeyde olmadığı bir çok çalışmada gösterilmiştir [32-34]. Platin katalizörlerin etkinliğini artırmak için yapılan çalışmalar arasında bu malzemenin kendisinden daha ucuz d grubu geçiş metalleri ile oluşturduğu bimetalik veya alaşım yapılarının katalitik performans üzerindeki iyileştirmeleri dikkat çekicidir. Özellikle demir, nikel, kobalt gibi metaller ile oluşturduğu bi-metalik yapıların ORR reaksiyonlarında saf platine göre daha büyük kinetik akım yoğunlukları sergilediği ve aktif yüzey alanlarında artışa sebep olduğu gözlemlenmiştir [34]. Bu iyileşme iki etkiye dayandırılmaktadır, birincisi geçiş metallerinin varlığında platinin yüzey elektronik yapısını değiştirerek oksijen gruplarının (O , OH , OOH) platin yüzeyine bağlanma enerjisinin değişmesi, ikincisi platinin kafes parametresini değiştirerek (Pt-Pt) bağ mesafesinin değişimidir [34]. Bu

yaklaşım platinin PEM yakıt hücresi üzerindeki maliyet sınırlamalarını hafifleterek etkin ve yaygın kullanımının önünü açabilir.

Platin alaşım katalizörleri her ne kadar iyileştirilmiş kinetik aktiviteler sağlasa da en önemli problemlerden bir değersiz metalin PEM koşulları altında (sıcaklık, nem, pH) zamanla bozuluyor olmasıdır. Bu durum platin yüzeyini gözenekli hale getirerek aktif yüzey alanında kısmen artışlar sağlasa da uzun vadede geçiş metalinin yapıyı terk ederek azalması ciddi kinetik kayıplara sebebiyet vermektedir.

Katalizör dayanıklılığı kullanılan altlık malzemeye ve metallerin kendi aralarında etkileşimine bağlıdır. Örneğin karbon altlık üzerinde biriktirilen nano boyutta Pt-Co yapıları incelendiğinde, küçük kobalt atomlarının platinin kafes parametresinde bir azalmaya sebebiyet vererek platin atomlarının kobalt etrafında daha küçük bağ mesafelerinde toplanmasına yol açtığı gözlemlenmiştir[30]. Bu durum Pt-Co yapılarının saf platine göre PEM koşulları altında daha dayanıklı olmasını açıklayabilir. Buna ek olarak ikili alaşım yapılarına üçüncü bir metalin eklenmesi dayanıklılık üzerinde olumlu etki sağlayabilir örneğin yapılan bir araştırmada karbon altlık üzerinde biriktirilen Pt-Co katalizörlerine ara katman olarak kullanılan titanyum aktif yüzey alanında kısmen de olsa bir artış sağlamıştır [11]. Bu çalışmada titanyum; katalizör üzerinde bağlayıcı bir rol oynayarak platin atomlarının topaklaşmasını azalttığı düşünülmektedir.

Platin bi-metalik katalizörler arasında hem kinetik aktivite hem de dayanıklılık açısından iyi sonuçlar veren Pt-Co bileşenleri üzerinde literatürde yoğun araştırmalar yapılmıştır. Farklı oranlarda bir araya getirilerek reaksiyona olan etkisi incelenmiş ve kobalt içeriği fazla olan katalizörün aktif yüzey alanında iyileşme sağlayarak ORR reaksiyonlarında artış olduğu gözlemlenmiştir [30]. Bu sonuç dikkat çekicidir ve kobalt içeriğinin artırılarak aktif yüzey alanında ne gibi değişimler olduğuna bakılabilir. Bu yüzden bu çalışmada sabit metal yüklemesi altında kobalt içeriği artırılarak aktif yüzey alanındaki değişim incelenmiş ve optimum kalınlıkta titanyum, altlık ile katalizör tabakası arasında ara katman olarak kullanılmıştır.

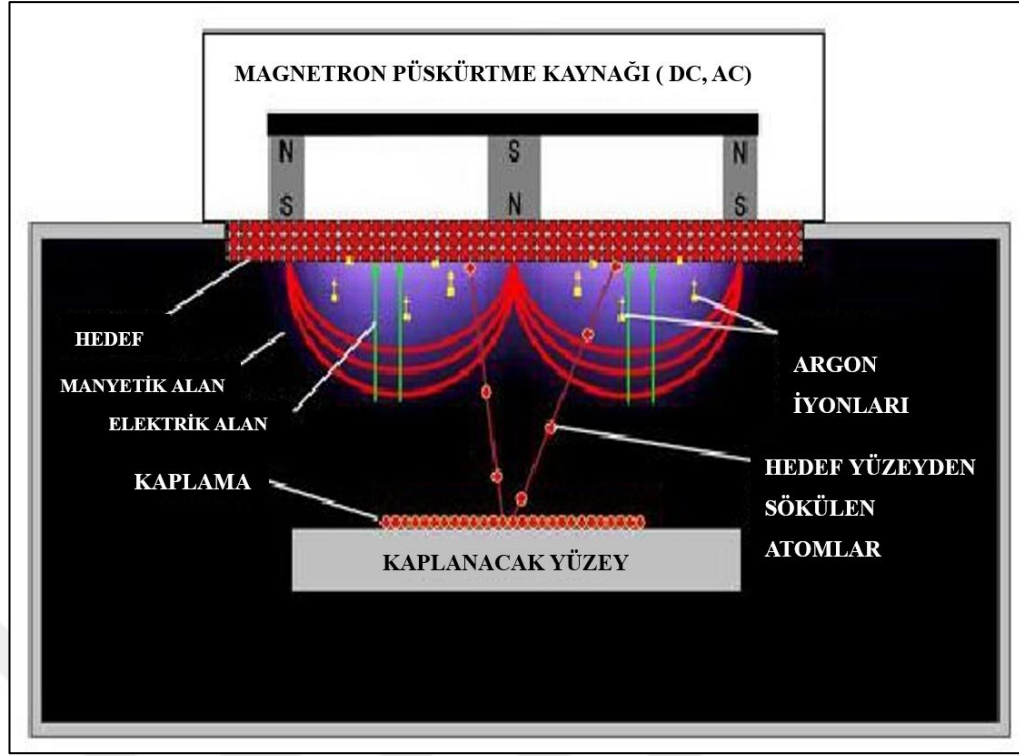
3. DENEYSEL TEKNİKLER

3.1. Magnetron Sıçratma Tekniği (MS)

Sıçratma hedef bir malzemenin (Target) atomlarının veya moleküllerinin yüksek enerjili parçacıklar ile yüzeyden koparılması ve altlık (Substrate) üzerine biriktirilmesi işlemidir. Yüksek enerjili iyonların hedef malzeme üzerine sahip olduğu momentumu aktarma işlemine dayanmaktadır. İdeal bir püskürmenin gerçekleşmesi için yüksek enerjiye sahip iyonlar oluşturulmalı ve hedef malzeme yüzeyine doğru yönlendirilmelidir. Süreç bir gaz atomunun vakum altında gerilim uygulanarak iyonlarına ayrışması ve bunun neticesinde plazma oluşması ile başlar. Plazma, doğru akım (DC) veya radyofrekans (RF) güç kaynakları ile üretilir. DC güç kaynağı genellikle iletken hedef malzemeler ile kullanılırken RF güç kaynağı tüm hedef malzemeler ile kullanılabilir fakat genellikle dielektrik hedef malzemelerden ince film kaplamak için kullanılır.

Plazma oluşturmak için genellikle argon gazı kullanılır. Argon (Ar); kolay iyonlaşabilmesi, kimyasal olarak inert olması, yüksek kütleye sahip olması ve diğer soy gazlara göre daha ucuz olması sebebiyle püskürtme süreçlerinde hedef malzemelerden atom veya molekül kopartmak için kullanılır. Bu süreçte pozitif yüklü iyonlar elektrik alanı altında hedef malzemeye doğru yönlendirilerek yüzeyden atom ve moleküllerin kopmasına ve altlık olarak seçilen malzeme üstüne birikmesi sağlanır.

Bu teknik 1970'lerin ortalarında geliştirilmiştir. Çalışma prensibi hedef malzemenin arkasına yerleştirilen mıknatıslar sayesinde, yüzeye yakın bir yerde manyetik alan oluşturmaya dayanır ve böylece elektron tuzakları oluşturulur. $E \times B$ Sürüklenme akımları kendi içine kapanır. Bir magnetron kaynağının çalışması, birincil ve ikincil (İyonizasyon sürecinde ortaya çıkan elektronlar) elektronların target yüzeyine yakın bir bölgede hapsediği gerçeğine dayanır. Bu süreçte iyonlaştırıcı çarpışma olasılığı artarak verimli bir kaplama ortamı oluşturulur. Şekil 3.1; manyetik ortamda kaplama sürecini temsil etmektedir [35].



Şekil 3.1: Magnetron sıçratma yöntemi.

Şekil 3.1; vakum ortamında magnetron kaplama sürecini temsil etmektedir. Bu şekle göre argon iyonları elektrik alan altında hedef malzemeye doğru hızlandırılır ve hedef malzeme yüzeyinden sökülen atomlar kaplanacak malzemenin yüzeyinde birikmesi sağlanır. Ayrıca mıknatıslar sayesinde oluşturulan manyetik alan plazmayı hedef malzeme yüzeyine yakın bir yerde tutarak daha verimli kaplama sürecinin gerçekleşmesine katkı sağlar.

UHV şartlarında çalışan magnetron sıçratma tekniği; yüzey parametrelerinin önemli olduğu heterojen katalizör çalışmalarında son zamanlarda alternatif bir katalizör ve elektrot birleştirme yöntemi olarak kullanılmaya başlanılmıştır. [11] Bu yöntem temiz ve homojen yüzey oluşturma, altlık olarak seçilen malzeme üstüne kullanılan hedef malzemenin iyi yapışması, sistem bileşenlerinin (Gaz basıncı, Target mesafesi vb.) değiştirilerek farklı yapılarda ve oranlarda ultra ince katalitik filmlerin geliştirilmesine olanak sağladığı için bu çalışmada katalizör hazırlama yöntemi olarak kullanılmıştır.

3.2. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

X Işını Fotoelektron Spektroskopisi veya diğer adıyla Kimyasal Analiz için Elektron Spektroskopisi bir malzemenin yüzeyinden çıkarılan elektronların kinetik enerjisini ölçerek, yüzeyde bulunan elementlerin kompozisyonunu, oksit durumlarını, birbirleri ile olan etkileşimini inceleyen, teorik olarak fotoelektrik etkiye dayanan fotoelektron spektroskopi yöntemidir. Tarihsel olarak XPS, 1880’lerde Heinrich Hertz tarafından vakum altında tutulan elektriksek olarak yalıtılmış metalik nesnelerin ışığa maruz bırakıldığında bir kıvılcım çıkarttığını gözlemlemesiyle başladı. [36] Hertz bu durumu tam olarak açıklayamadı. Fakat 1905 yılında Einstein yayınlamış olduğu makalede bu olaya ışığın dalga ile yayılan bir foton olduğunu açıklamasıyla durum netlik kazandı.

Bu teknikte $h\nu$ enerjisine sahip bir foton malzemenin yüzeyinde bulunan atom tarafından soğurulur ve değerlik veya çekirdek seviyesinde E_b bağlanma enerjisine sahip bir elektron E_k kinetik enerjisi ile salınır. [37]

$$E_k = h\nu - E_b - \varphi \quad (3.1)$$

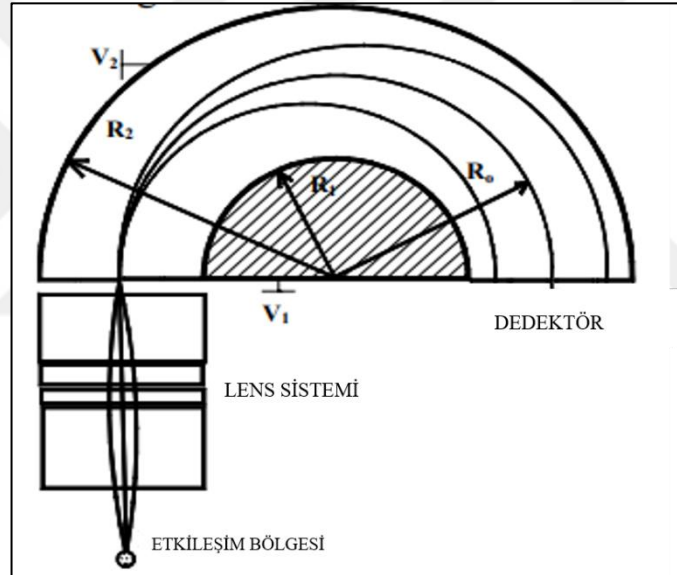
Bu denklemde

- E_k Foto elektronun kinetik enerjisi
- h Planck sabiti
- ν Gelen fotonun frekansı
- E_b Foto elektronun fermi seviyesine göre bağlanma enerjisi
- φ Spektromenin iş fonksiyonudur.

XPS ile yüzey analizi X-ışınlarının vakum ortamında katı bir yüzeye gönderilmesi ve sonucunda yayılan elektronların enerjisinin analiz edilmesini içerir [38]. X-ışını elde etmek için genellikle $MgK\alpha$ (1253.6eV) veya $AlK\alpha$ (1486.6eV) kullanılır. Bu ışın malzeme içerisinde belirli bir mesafeye kadar nüfuz edebilirken aynı durum elektronlar için gerçekleşmez. Bu durumda sökülen fotoelektronların yüzeye yakın bir bölgeden geldiğini gösterir. Bu sebeple XPS yüzeye duyarlı bir tekniktir. Numune yüzeyinin daha derin noktalarındaki elektronlar yapı içerisinde çeşitli enerji

kayıp mekanizmaları yaşayarak detektöre ulaşacak enerjiye sahip olamazlar. Bu elektronlar spektrumda gürültü olarak fark edilir.

XPS tekniğinde X-ışını kaynağı kullanılarak malzeme yüzeyinden sökülen fotoelektronların incelenebilmesi için analizöre ulaşması gerekir. Analizör olarak genellikle iyi enerji çözünürlüğü sağlaması sebebiyle yarım küre enerji analizörü kullanılır. Ayrıca gelen fotoelektronları analizöre yönlendirmek için elektrostatik lensler kullanılır. Bu cihaz gelen fotoelektronları kinetik enerjilerine bağlı olarak saptırır ve detektöre ulaşmasını sağlar. Literatürde farklı türde dedektörler olmasına karşın, bu çalışmada dedektör olarak *channeltron* kullanılmış ve gelen fotoelektronlar sayılmıştır. Şekil 3.2’de lens sistemi, yarım küre analizörü ve dağıtılan elektronlar gösterilmiştir[39].



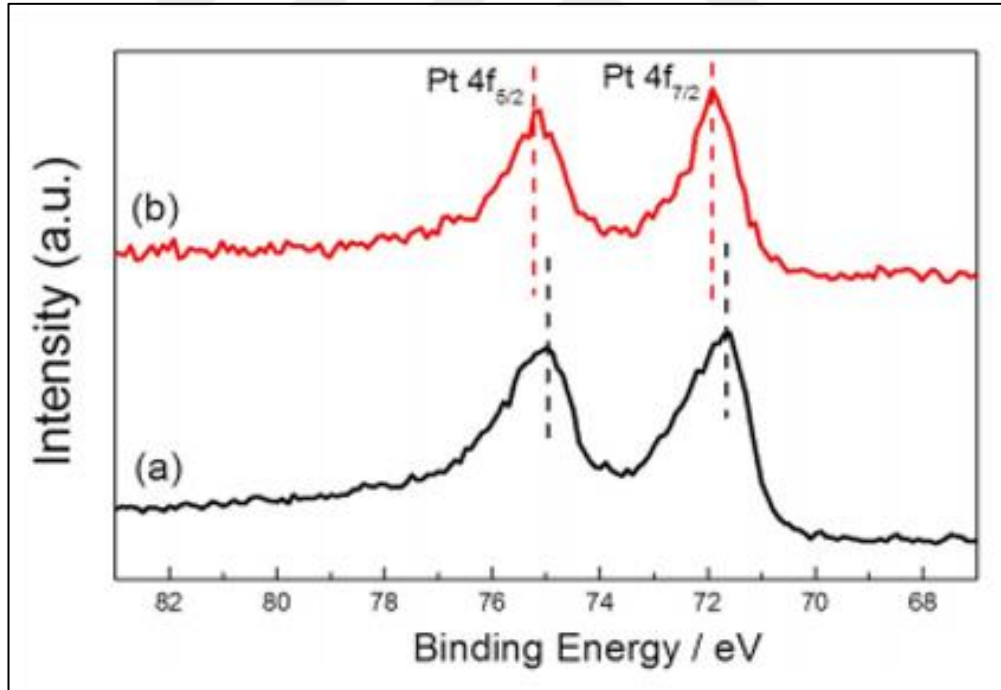
Şekil 3.2: Yarım küre enerji analizörü.

Yarım küre enerji analizörü iç ve dış yarım kürelerden ve gelen fotoelektronları odaklayan optik lenslerden oluşmaktadır. İki yarım küre arasında ΔV potansiyel farkı olacak şekilde dış yarım küreye negatif iç yarım küreye pozitif potansiyel uygulanır. İki kürenin tam ortası $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ merkezi çizgidir. Optik lenslerden analizöre gelen fotoelektronlar yarım kürelerdeki potansiyeller yardımı ile saptırılır. Ancak merkezi çizgiden geçen fotoelektronlar analizörün çıkışındaki detektöre ulaşırlar.

Malzemenin yüzeyinden sökülen fotoelektronların bağlanma enerjisi, kinetik enerjisine göre değerlendirildiği için koparılan elektronların detektöre kadar enerji kaybetmeden ulaşması gerekir. Bu sebeple XPS ile alınan ölçümlerin hassasiyeti

ortamın vakum değeri ile doğrudan bağlantılıdır. Bu değer yaklaşık olarak ($p \sim 10^{-7} Pa$) dır.

XPS analizinde elde edilen spektrum, gelen foto elektronların şiddetinin $N(E)$ kinetik enerjiye göre E_k veya bağlanma enerjisine göre E_b çizilir. Her bir elementin XPS spektrumu karakteristik bir davranış sergileyip parmak izi gibi kendine özgü olduğundan XPS içeriği bilinmeyen bir malzemenin yüzeyinde hangi elementlerin olduğunu saptayarak kimyasal analiz yapmaya imkân sağlar. Spektrumun elementel analizi pik konumlarından elde edilebilir ve kimyasal durumlar pik konumlarının ve ayrımların kesin ölçümünden yapılabilir. Elektronun bağlanma enerjileri bileşik durumundaki elektronik konfigürasyon farkına göre değişebilir. Kimyasal kayma olarak adlandırılan bu durum analiz edilen malzemelerin kimyasal durumunu belirlemek için kullanılabilir. Örneğin metal bir yüzeyde oksit fazların oluşması veya yüzey üzerindeki bölgesel yük yoğunlukları kimyasal kaymaya sebep olabilir. Şekil 3.3’de bağlanma enerjisinin pik pozisyonundaki değişime göre kimyasal kayma gösterilmiştir [40].



Şekil 3.3: XPS spektrum (a) Saf Pt/MWCNT (b) Pt/PtCo/MWCNT, Pt 4f bölgesi.

Şekil 3.3’te Saf Pt/MWCNT ve Pt/CoPt/MWCNT numunelerinden elde edilen platinin 4f spektrum değerleri gösterilmiştir. Bu sepektruma göre kobaltın platin yapısına dahil olmasından dolayı platinin 4f spektrumlarında (0.22eV) yüksek

bağlanma enerjisine doğru bir kayma gözlenmiştir. Bu durum Pt-Co bimetalik alaşım nano parçacıkların (NP) oluştuğunu göstermektedir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi kullanılarak yapılan diğer önemli ölçümlerden biri farklı element içeriğine sahip bir malzemenin kimyasal stokiyometrisinin belirlenmesidir. Her elementin fotoelektron spektroskopisi kendine özgü karakteristik bir davranış sergiler. Bu özelliğinden dolayı XPS, malzeme yüzeyinde bulunan farklı elementleri belirlemenin yanı sıra bu elementlerin birbirlerine göre bağıl konsantrasyonunun belirlenmesine katkı sağlar. XPS ölçümlerinde bağıl konsantrasyon spektrumdaki pik alanı ve elementin atomik duyarlılık faktörü (ASF) kullanılarak hesaplanır.

İncelenen hacim içerisinde homojen bir malzeme için saniyedeki fotoelektron sayısı eşitlik (3.2)' e göre hesaplanır [38]

$$I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot \lambda \cdot A \cdot T \quad (3.2)$$

Bu denklemde n birim hacimdeki atom sayısı (cm^3 başına düşen atom), f; X-ışını akısı (foton/ $cm^2.s$), σ ; ilgilenilen atom orbitalinin cm^2 cinsinden fotoelektrik kesiti, θ ; fotonun aldığı yol ile tespit edilen elektron arasındaki açıya dayalı verimlilik faktörü, λ ; fotoelektronların ortalama serbest yolu, A; fotoelektronların tespit edildiği numunenin alanı, T; numuneden salınan elektronların algılanma verimliliğidir. Eşitlik 3.2'de birim hacimdeki elektron sayısı

$$n = I / f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot \lambda \cdot A \cdot T \quad (3.3)$$

olarak belirlenir. Eşitlik 3.3'te payda atomik duyarlılık faktörü (S) olarak tanımlanır. İki elementin bu eşitlik kullanılarak oranlaması ile,

$$n_1/n_2 = (I_1/S_1)/(I_2/S_2) \quad (3.4)$$

kimyasal stokiyometri hesaplanabilir ve bu eşitlik tüm homojen yüzeyler için kullanılabilir.

Bu çalışmada ASF parametresi kullanılarak, ultra yüksek vakum koşulları altında hazırlanan ince film katalizörlerin elementel oranı hesaplanmıştır.

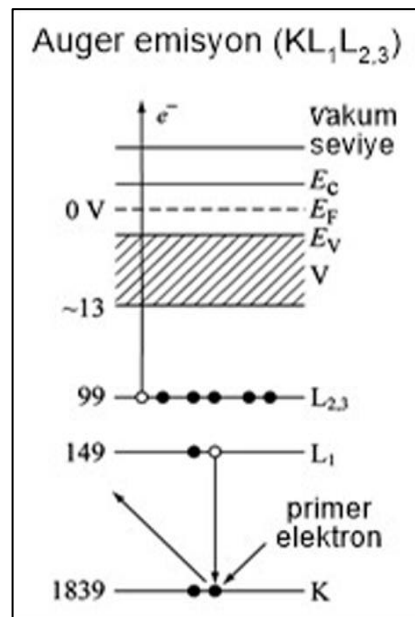
3.3. Auger Elektron Spektroskopisi (AES)

Auger elektron spektroskopisi (AES) 1920'lerin ortalarında Pierre Auger tarafından düşük enerjili elektronların emisyonunu kullanarak numune yüzeyinden elektronların çıkarılması işlemine dayanmaktadır. Numunenin yüzey katmanlarının kimyasal birleşimini belirlemek, yüzey oksit yapıların varlığını tespit etmek için kullanılabilir. Benzer şekilde XPS tekniğinde de elementlerin kimyasal bileşimini tespit etmek için çıkarılan elektronların analizi yapılır fakat temel fark XPS yönteminde, numune yüzeyinden elektron çıkartmak için yüksek enerjili X ışınları kullanılırken, AES tekniğinde düşük enerjili elektronlar kullanılır. X ışınları malzeme içerisine daha derinlere nüfus edebilirken elektronlar inelastik saçılmalara uğraması nedeniyle numune yüzeyinin alt katmanlarına nüfus edememektedir. Bu özelliğinden dolayı AES tekniği yüzeye hassas bir tekniktir. Çıkarılan elektronların (auger elektronları) düşük kaçış derinliğine sahip olması bu tekniği 2-10 atomik katman seviyesinde sınırlı tutmaktadır[41].

Auger spektroskopisi iki temel adımdan oluştuğu düşünülebilir.

- Atomik İyonlaşma (bir çekirdek elektronun çıkarılması)
- Yayılan auger elektronlarının analizi

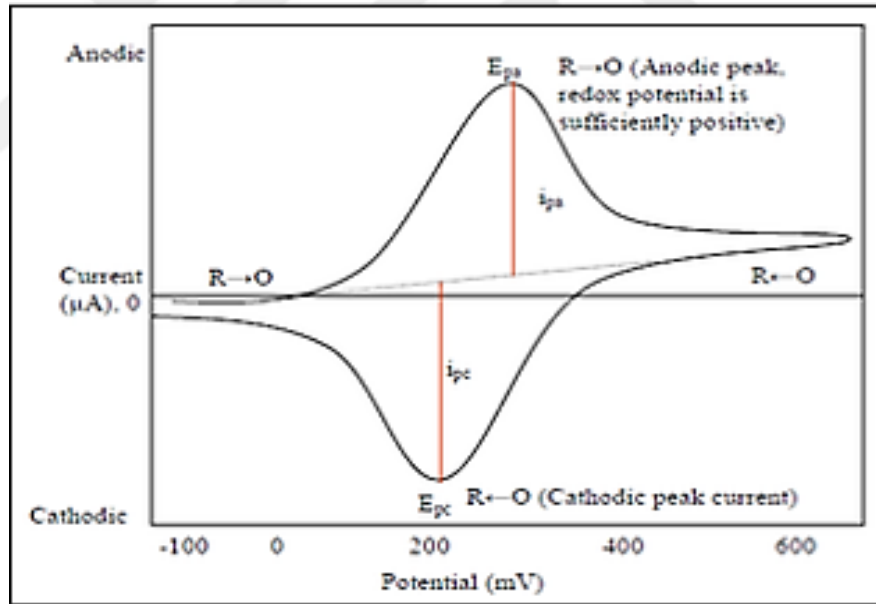
Bu tez çalışmasında yayılan elektronların kinetik enerjilerinin tespiti ve kopan elektronların sayısı sırasıyla yarım küre enerji analizörü ve dedektör kullanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Temsili auger elektron spektroskopisi.

3.4. Döngüsel Voltametri (CV)

Döngüsel voltametri (CV), çözelti içerisindeki moleküler türlerin redox reaksiyonları aracılığı ile indirgenmesini (katodik) ve yükseltgenmesini (anodik) inceleyen elektrokimyasal bir tekniktir [42]. Ayrıca CV bir çözelti içerisine batırılmış çalışma elektrotu üzerinde bulunan bir katalizörün performansını değerlendirmek için de yaygın olarak kullanılır. Çalışma elektrotuna bir potansiyostat aracılığı ile belirlenen bir değerde uygulanan gerilim, belirli adımlarla arttırılarak hedef potansiyele doğru yönlendirilir. Hedef potansiyele gelindiğinde tarama tersine dönerek aynı adım ile başlangıç potansiyeline geri döner ve akım-gerilim eğrileri elde edilir. Sistemin belirlenen iki potansiyel aralığında kendini tekrarlaması sebebi ile bu yöntem döngüsel voltametri denilmiştir. Şekil 3.5'te CV deneyi sonucu elde edilen bir grafik gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Tamsili voltammogram

Şekil 3.5'te üst bölge herhangi bir türün yükseltgenmesini gösterirken alt bölge indirgenmeyi temsil etmektedir. i_{pa} anodik tarama sırasında elde edilen maksimum akım, i_{pc} katodik tarama bölgesinde gözlemlenen maksimum akımdır. Anodik bir reaksiyon sırasında çözelti içerisindeki iyon elektron kaybederek yükseltgenirken, katodik bir reaksiyonda elektron alarak indirgenir. E_{pa} ve E_{pc} sırasıyla maksimum

akımların gözlemlendiği potansiyellere karşılık gelmektedir. Bu potansiyel değerlerinin ortalaması alınarak çözelti içerisindeki türün standart koşullar altında (25°) indirgenme potansiyeli belirlenebilir.

$$E^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (3.1)$$

Ayrıca bu potansiyellerin farkı alınarak n elektron geçişli elektrokimyasal bir sistem için standart koşullar altında bir reaksiyonun tersinir olup olmadığı da belirlenebilir.

$$E_{pc} - E_{pa} = \frac{56,5mv}{n} \quad (3.2)$$

CV deneylerinde elde edilen akım-voltaj eğrileri Nernst denkleminin ön gördüğü şekilde gerçekleşir bu eşitlik tersinir bir elektrokimyasal reaksiyonda standart olmayan koşullar altında elektrokimyasal bir hücrenin potansiyelini çözelti içerisindeki türlerin standart potansiyeli ve konsantrasyonu ile ilişkilendirir.

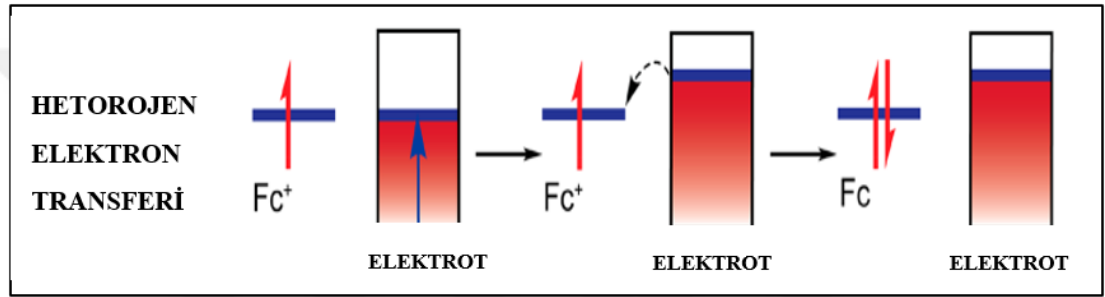
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(O_x)}{(R_{ed})} \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte E Hücre potansiyeli E^0 Standart koşullar altında hücre potansiyeli, R Evrensel gaz sabiti = 8,314 J/K.mol, n Redox reaksiyonları sürecinde transfer edilen elektron sayısı, F Faraday sabiti = 96500 Coulomb/mol, O_x Elektrot yüzeyi üzerinde yükseltgenen türlerin konsantrasyonu, R_{ed} Elektrot yüzeyi üzerinde indirgenen türlerin konsantrasyonu.

Nernst eşitliği elektrokimyanın temel bir denklemi olup çözelti içerisindeki aktif türlerin konsantrasyonunu, hücre potansiyelini ve elektron geçişlerini hesaplamakta kullanılır.

3.4.1. Elektrot-Elektrolit Ara Yüzeyi

Döngüsel voltametri elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen heterojen reaksiyonları incelemek için yaygın olarak kullanılır. Reaksiyonların heterojen olması çözelti ve elektrot içerisindeki farklı yük taşıyıcılarından kaynaklanmaktadır. Elektrot üzerinde yük taşıyıcıları elektron iken çözelti içerisinde iyonlardır. Elektrot üzerindeki elektronların enerjisi potansiyostat tarafından kontrol edilerek değiştirilebilir. Şekil 3.6'da elektrot ve çözelti içerisindeki bir türün elektron geçişi temsil edilmiştir [42].



Şekil 3.6: Heterojen indirgeme reaksiyonu.

Bu temsili gösterimde elektrottaki elektronların enerjisi potansiyostat tarafından kontrol edilir. Elektron transferi uygun hale gelene kadar elektrot üzerine gerilim uygulanır. Elektrot üzerine bir gerilim uygulandığında elektrot üzerinde bulunan elektronların enerjisi artarak çözelti içerisinde eşleşmemiş daha düşük enerji seviyesinde (LUMO) elektronlara sahip ferrosen iyonuna geçmek isteyecektir. (Minimum enerjiye yönelim) Bu durumda elektron alan ilgili tür indirgenmiş olacaktır, tersi bir durumda yükseltgenme meydana gelecektir.

Heterojen reaksiyonlarda elektrot potansiyeline bağlı olarak faradaik ve faradaik olmayan akımlar meydana gelir. Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde elektron geçişi olmasa bile akım gözlemlenebilir buna faradaik olmayan akım denir. Bu durumda elektrot-elektrolit ara yüzeyi kapasitans gibi davranıp yük birikmesi gerçekleşir. Bu akıma şarj akımı da denir. Elektrot üzerindeki gerilim, elektron geçişini sağlıyorsa faradaik akım akmaya başlar.

Elektrot-Elektrolit ara yüzeyinin özelliği heterojen bir elektron transfer sürecini içeren reaksiyonlarda kilit bir rol oynar. Bu ara yüzey katalizör içeren bir

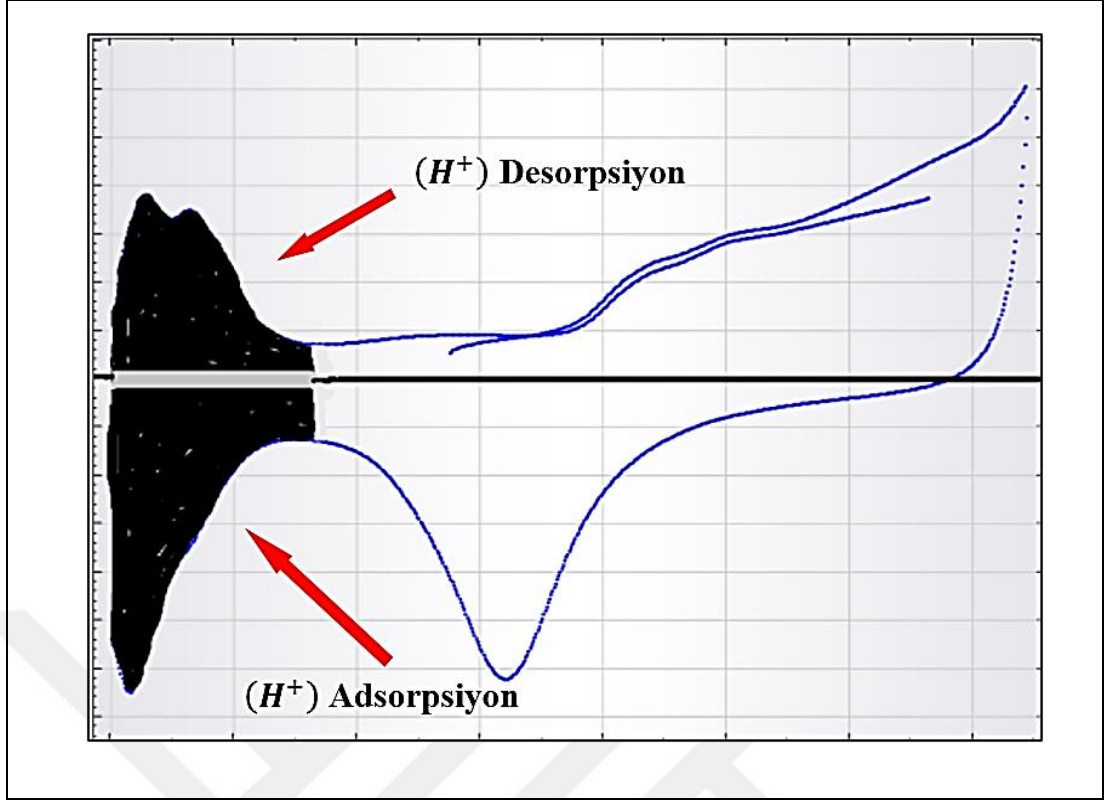
elektrokimyasal reaksiyonda kütle transfer süreçlerini yönetir ve katalizörün kinetiğini (elektron geçişleri) belirler.

3.4.2. Döngüsel Voltametri Deneyi

Döngüsel voltametri deneyi üç elektrottan oluşan elektrokimyasal bir hücre içerisinde gerçekleştirilir. Bu üç elektrot, incelenen numunenin bağlı olduğu çalışma elektrotu, referans elektrot ve karşıt elektrottan oluşmaktadır. Tüm elektrotlar potansiyostata bağlanır. Akım çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında ölçülürken, hücrenin potansiyeli referans elektrota göre belirlenir. Referans elektrot olarak Ag/AgCl kullanılmaktadır. Bu elektrot potansiyel değişimine karşı standart hidrojen elektrotuna göre daha stabil olduğu için tercih edilir. Deney sırasında okunan potansiyel değerler sonrasında hidrojen elektrota göre tekrardan düzeltilmesi yapılır. Karşıt elektrot olarak platin tel veya levha kullanılmaktadır. Karşıt elektrotun yüzey alanı çalışma elektrotuna göre daha fazladır. Bunun nedeni karşıt elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyonun kinetiği, çalışma elektrotu üzerinde meydana gelen reaksiyonları etkilememesi için karşıt elektrotun yüzey alanının daha fazla olmasına dikkat edilir [42]. Asidik çözelti olarak genellikle sülfürik asit veya perklorik asit kullanılır.

CV deneylerinin ölçümlerinden önce çözelti içerisindeki çözünmüş oksijenden kaynaklı parazitleri önlemek için tüm elektrolitler inert bir gaz ile temizlenir.[42]. Çözelti içerisindeki oksijenin varlığı analitlerin elektrokimyasal tepkimesini değiştirebilir. İnert bir gaz olarak nitrojen veya argon kullanılabilir.

Döngüsel voltametri deneyleri, elektro katalizör çalışmalarında aktif yüzey alanının hesaplanması için sıklıkla kullanılır. Asidik ortam içerisindeki hidrojen iyonlarının (H^+) adsorbe ve desorbe edildiği çift katmanlı bölgenin dışında kalan alan hesaplama için kullanılabilir. Şekil 3.6'da platin katalizöründen elde edilen CV grafiği ve platinin aktif yüzey alanı hesaplaması için kullanılan bölgeler gösterilmiştir gösterilmiştir [43].

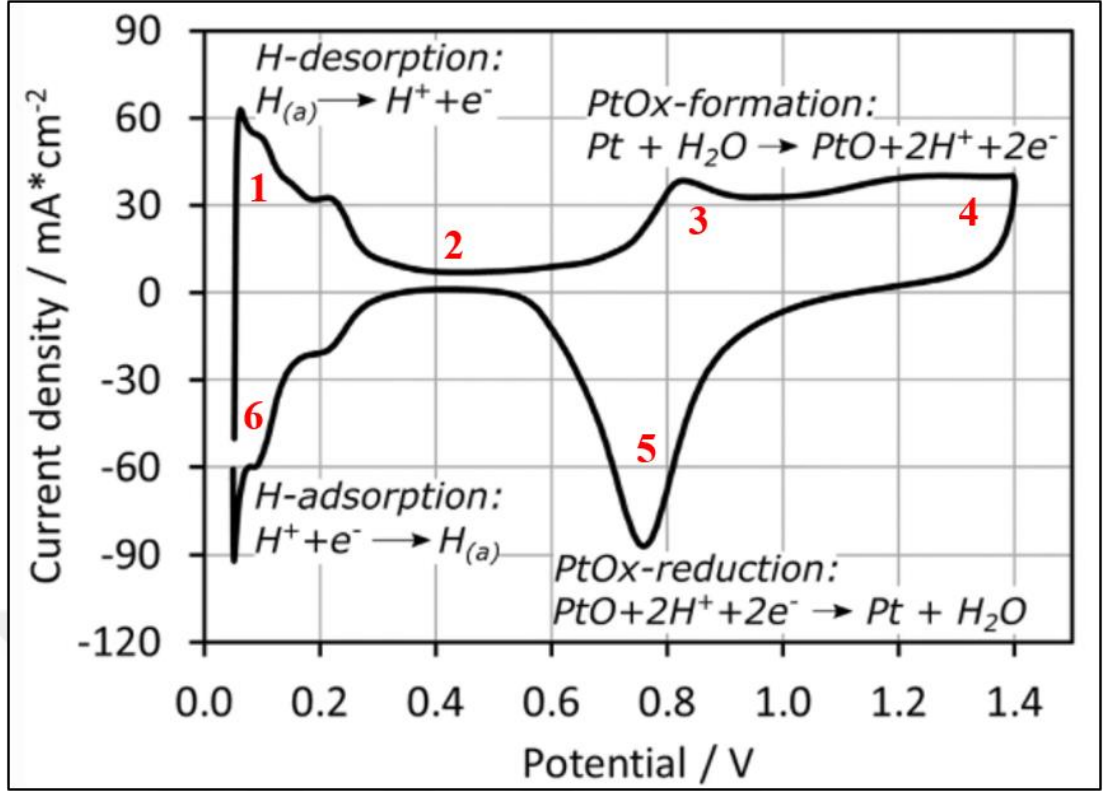


Şekil 3.7: Aktif yüzey alanı hesabı için kullanılan bölgeler.

Aktif yüzey alanı (ECSA) hesabı şekil 3.7’de gösterilen [44] ortalama alanların toplamının, tarama hızına, toplam platin yükleme miktarına ve platin yüzeyi üzerinde hidrojenin indirgenmesi için gereken yük miktarına bölünmesiyle elde edilir. Bu eşitlik 3.4’te gösterilmiştir[45].

$$\text{Aktif Yüzey Alanı} = \frac{\text{Ortalama Alan}(\text{cm}^2)}{0,210\left(\frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2_{Pt}}\right) * \text{Yükleme}(\mu\text{g}) * \text{Tarama hızı}\left(\frac{\text{mV}}{\text{s}}\right)} = \frac{m^2}{g_{Pt}} \quad (3.4)$$

Platin katalizöründen elde edilen CV deneylerinde hidrojen adsorpsiyon, desorpsiyon piklerinin haricinde, uygulanan potansiyel değişime bağlı olarak oksit oluşumu ve indirgenmesi meydana gelir. Şekil 3.7’da potansiyel değişime bağlı olarak platin yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar gösterilmiştir [44].



Şekil 3.8: Pt/C Elektrokatalizörün tipik CV profili.

Şekil 3.8’de 0,08 ve 1,4 V aralığında 100mV/s tarama hızında Pt/C elektrokatalizörün CV profili gösterilmiştir. 0,08-0,3 V aralığında anodik taramada hidrojenin platin yüzeyinden salınımı (desorpsiyon) ve katodik taramada emilimi (adsorpsiyon) gerçekleşir. 0,3-0,6 V aralığında çift katmanlı tabakanın oluştuğu görülür bu alanda redoks reaksiyonları gerçekleşmez, akım analitlerin difüzyonundan kaynaklı faradaik olmayan şarj akımıdır. 0,6 ve 0,8 V aralığı boyunca anodik tarama bölgesinde platin-oksit yapısı oluşmaya başlar, 0,8 V değerinin üzerine çıkıldıkça suyun parçalanmasından kaynaklı oksijen oluşumu gözlemlenebilir. (Elektroliz) Taramanın terse döndüğü katodik bölgede yaklaşık 1,1 V oksijenin indirgenmesi ve buna bağlı olarak su oluşumu gözlemlenir.

Şekil 3.7’de H-desorpsiyon ve H-adsorpsiyon bölgelerinde gözlemlenen pikler hidrojenin platin yüzeyine zayıf veya kuvvetli bağlanmasından kaynaklı olabilir. Farklı katalizörlerin kullanılması durumunda piklerin görüldüğü potansiyel değerler değişebilir. Yüzey oksitlerinin gözlemlendiği potansiyel değerlerin yüksek olması, reaksiyon için kullanılan katalizörün uygunlu hakkında bil sağlayabilir.

Döngüsel voltametri tekniği yüzey özelliklerinin önemli olduğu katalizör araştırmalarında, malzemeleri karakterize etmek için yaygın olarak kullanılır. Bu tez

alışmasında hazırladığımız ultra ince katalitik filmler döngüsel voltametri kullanılarak test edilecektir.

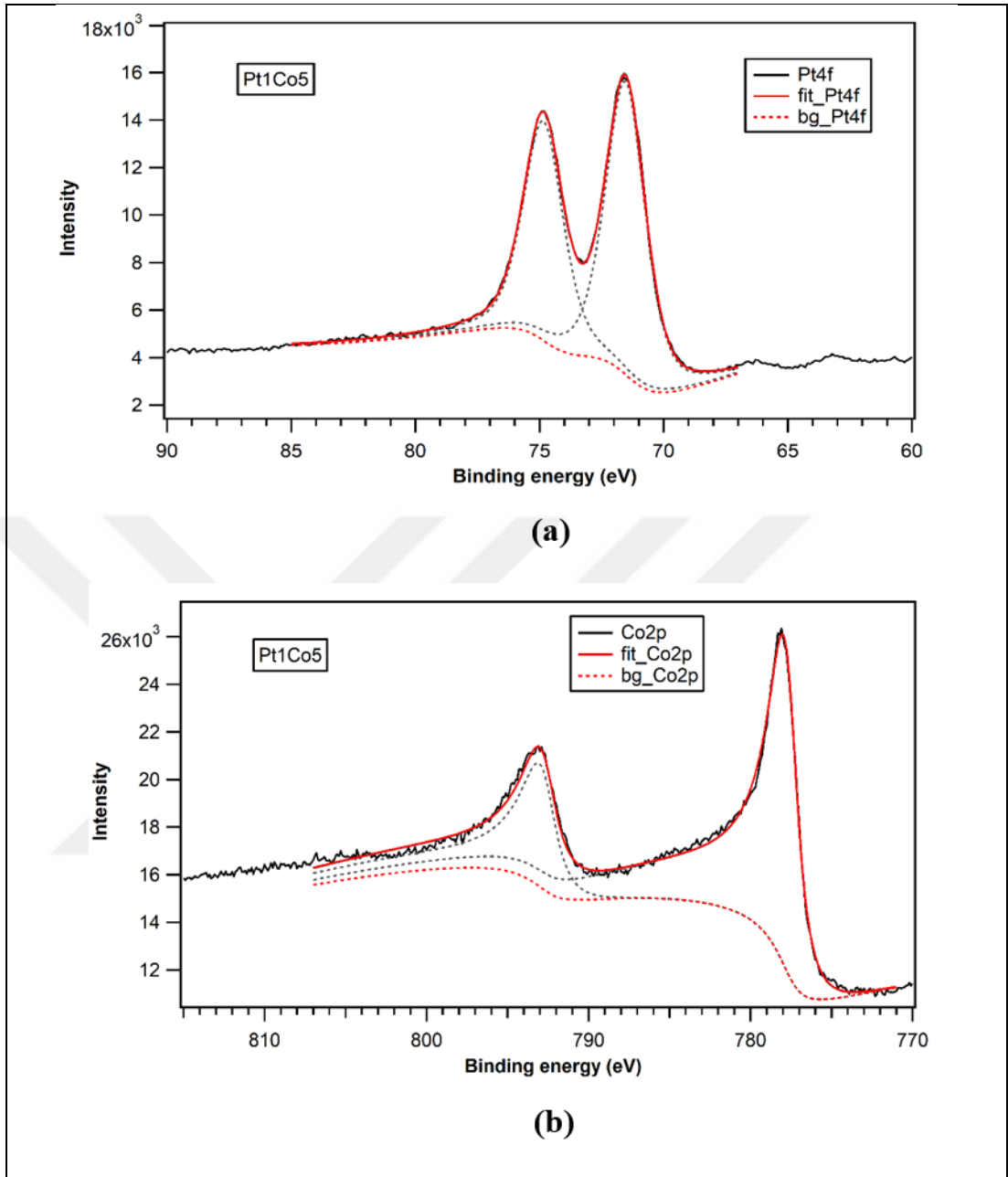


4. DENEYSEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1. Magnetron Sputter ile Farklı Oranlarda Titanyum Destekli Pt-Co Numunelerinin Hazırlanması ve İncelenmesi

Bu çalışmada kullanılan ultra ince Pt katalitik filmler BesTec 222 UHV sisteminde dc magnetron sıçratma tekniği ile 10 Watt gücünde karbon kâğıdı üzerine kaplanmıştır. Aynı teknik kullanılarak 50 Watt gücünde titanyum ara katman olarak kullanılmıştır. Kullanılan titanyum platin üzerinde tutucu bir etki göstermiştir. Bununla ilgili gerekli optimizasyon işlemleri bir önceki çalışmalarda yapılmıştır[12, 46].

Kobalt kaplaması 15 Watt değerinde RF güç kaynağı kullanarak gerçekleştirilmiştir. Bütün örneklerde titanyum miktarı sabittir. Tüm numunelerde toplam metal yükleme miktarı $[(Pt_1Co_0), (Pt_1Co_1), (Pt_1Co_3), (Pt_1Co_4), (Pt_1Co_5), (Pt_1Co_6), (Pt_1Co_8)]$ $22\mu g/cm^2$ olacak şekilde sabit tutulmuş olup bu değer üzerinden Pt-Co stokiyometri çalışması yapılmıştır. Sıralı magnetron tekniği ile hazırlanan (platin-kobalt) numunelerinde en üst katmanda platin olacak şekilde kaplama yapılmıştır. Kaplanan yüzeylerin kimyasal yapı ve yüzey bileşimi analizleri XPS ve AES tekniği kullanılarak vakum ortamında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Pt-Co örneklerinin hem XPS hem de AES analizleri CV deneyinden önce ve sonra yapılarak, CV deneyi sırasında asidik ortamın ve uygulanan gerilimin yüzey yapısında nasıl bir değişime yol açtığı tespit edilmiştir. XPS tekniği kullanılarak stokiyometrik hesaplama yapılmış ve yüzeyde hangi oranda platin ve kobalt olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.1’de bu hesaplama için kullanılan XPS datası gösterilmiştir.



Şekil 4.1: Pt:Co 1:5 oranlanması için oda sıcaklığında a) Pt 4f ve b) Co 2p pikleri için hassas XPS taraması.

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi Pt 4f ve Co 2p piklerine karşılık gelen enerji bölgelerinde tarama yapılmıştır. IGOR programı kullanarak fit işlemi yapılmış ve pik alanlarının altında kalan alan hesaplanmıştır. Oranlama yapmak için pik alanlarının dışında her elementin orbitallerindeki elektronların fotoelektrik etki ile uyarılma kabiliyetleri hesaba katılmalıdır. Bunun için her elementin orbitallerindeki elektronların pik değerleri için belirlenmiş “Atomic Sensitivity Factor (ASF)

“kullanılmıştır. Bu hesaplama eşitlik 3.2 göre yapılmış ve eşitlik 3.4’te oranlama yapmak için kullanılmıştır. Ayrıca bu çalışmada X-ışını kaynağı olarak $MgK\alpha$ (1253.6eV) kullanılmıştır. Bunun nedeni spektrumda platin 4f ve kobalt 2p orbitallerinden gelen auger elektronlarının piklerinin çakışmayarak piklerin ayrımının daha kolay bir şekilde yapılabilmesidir.

4.1.1. Farklı Oranlarda Hazırlanan Titanyum Destekli Pt-Co Numunelerinin Döngüsel Voltametri Ölçümleri

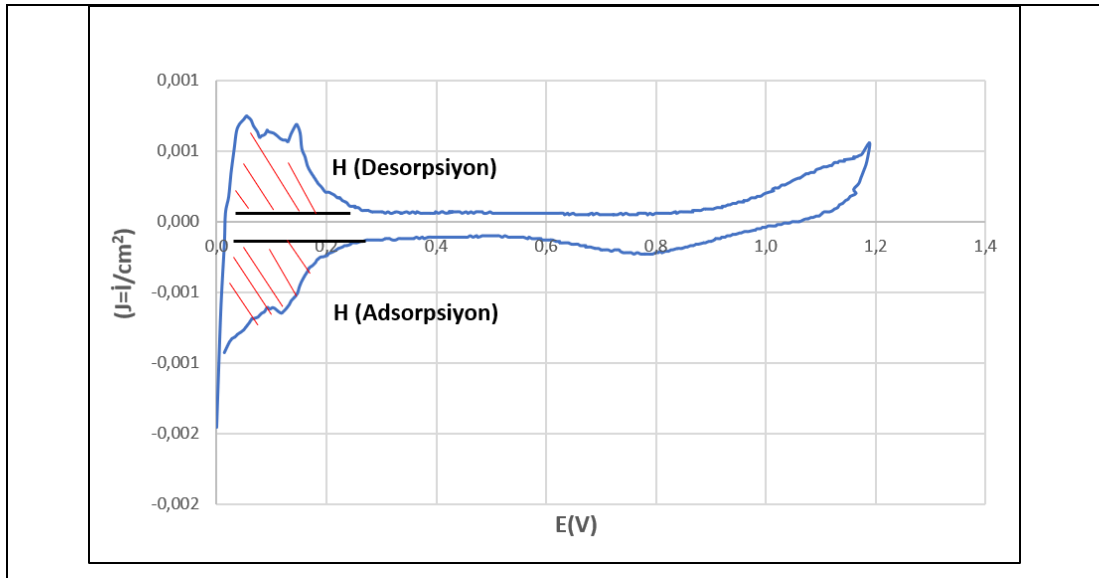
Sıralı magnetron sıçratma tekniği kullanılarak hazırlanan tüm numunelerin CV deneyleri 0,5 molar sülfürik asit çözeltisi içerisinde ölçülmüştür. Sülfürik asit çözeltisi, %99,9 saflığa sahip asit kullanılarak 250 ml balon joje içerisinde manyetik balık ile 1 saat boyunca karıştırılarak hazırlanmıştır. CV deneyi üç elektrotlu hücre içerisinde gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak -0,170 V potansiyele sahip Ag/AgCl kullanılmıştır. Karşıt elektrot olarak platin tel ve çalışma elektrotu olarak PINE marka döner disk elektrotuna bağlanan teflon tutucu içerisine yerleştirilen platin içerikli elektro katalizörlerdir. CV deneyine başlamadan önce çözelti içerisinde çözünmüş oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözelti içerisinde yaklaşık 25 dakika boyunca azot gazı geçirilmiştir. Deney sırasında her bir numune üstünde $500 \frac{mV}{s}$ tarama hızında 201 segment şartlandırma yapılmıştır. Ölçümler $100 \frac{mV}{s}$ tarama hızında üç kere tekrarlanarak yapılmıştır. Birinci döngü 41 segment ikinci ve üçüncü döngü ise 21 segment olacak şekilde yapılmıştır. Aktif yüzey alanı hesabı için üçüncü döngünün 19 ve 20 segmentleri kullanılmıştır. Aktif yüzey alanı hesabı AfterMath programı kullanılarak hesaplanmıştır. Bu programdan elde edilen akım-zaman eksenleri kullanılarak yük hesabı yapılmıştır. Aktif yüzeyi alanı için kullanılan denklem 4.1’de gösterilmiştir. Ayrıca kullanılan deney seti şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Döngüsel voltametri deney seti.

$$\frac{Akım * Zaman}{0,210\left(\frac{\mu C}{cm^2_{Pt}}\right) * Yükleme Miktarı(\mu g)} = \frac{m^2}{g_{Pt}} \quad (4.1)$$

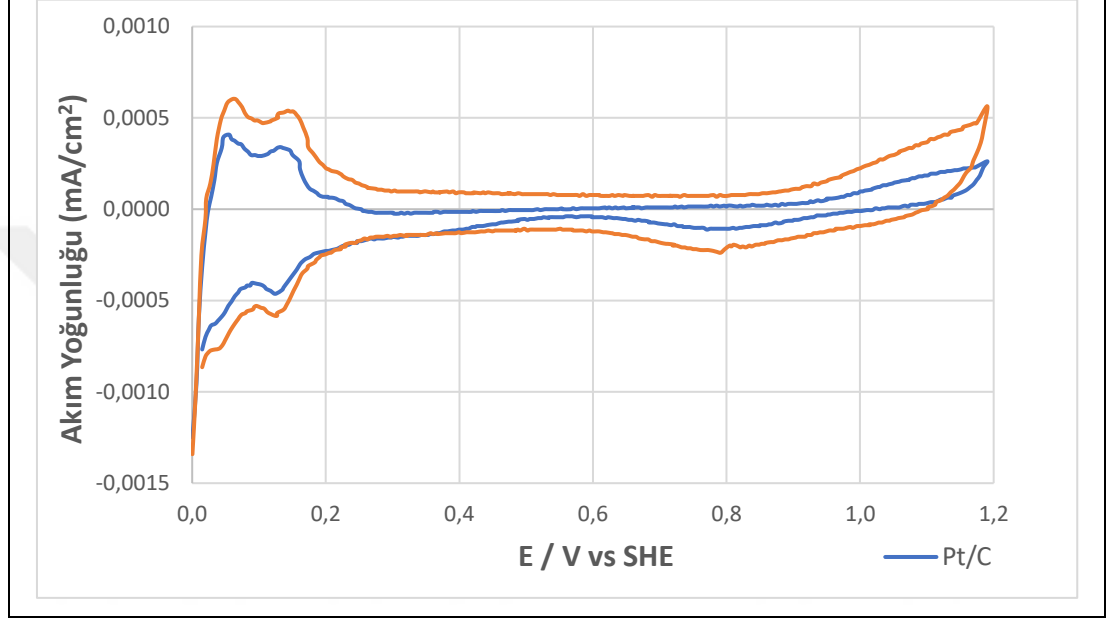
Aktif yüzey alanı hesabı platin eğrisi üzerindeki hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgelerinin ortalaması alınarak hesaplanmıştır. Şekil 4.3'te bu hesaplama için kullanılan bölgeler gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Elektrokimyasal aktif yüzey alanı için kullanılan bölgeler.

4.1.1.1 Titanyum Destekli Farklı Oranlarda Hazırlanan Pt-Co Numunelerinin CV Karşılaştırması

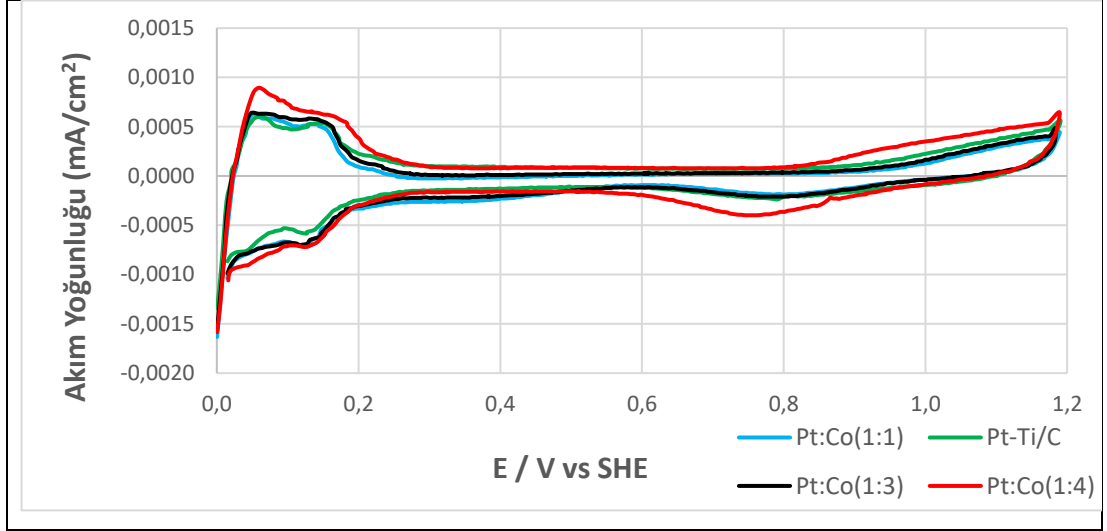
Farklı oranlarda Pt-Co numuneleri hazırlanmadan önce titanyumun aktif yüzey alanına olan etkisini incelenmiştir. Yapılan CV testlerinde titanyum içeren numunenin aktif yüzey alanının artışına katkı sağladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4: Titanyumlu ve titanyumsuz platin katalizörlerinin CV karşılaştırılması.

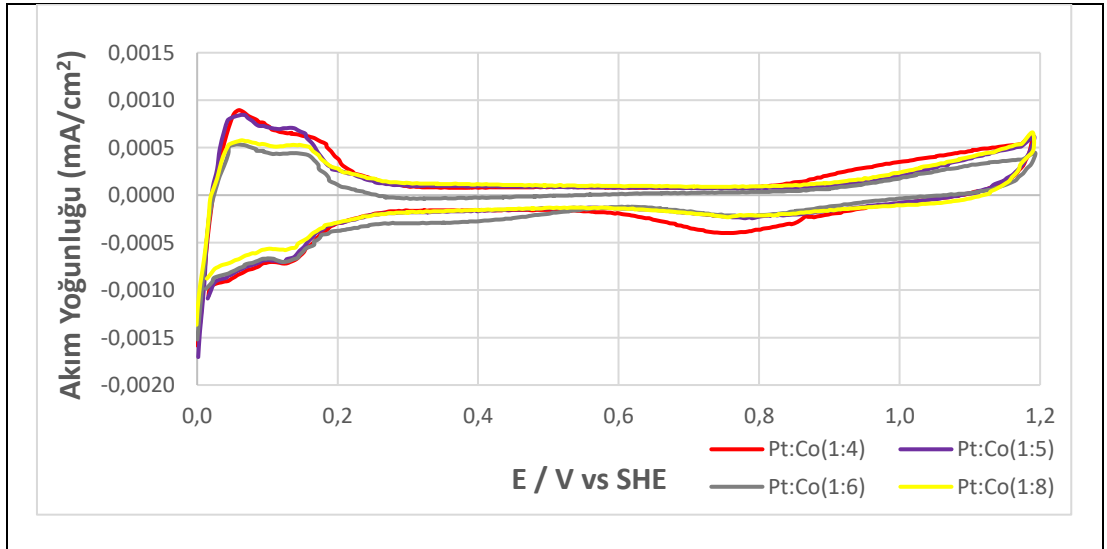
Şekil 4.4’ de titanyum içeren numunenin aktif yüzey alanı $26,4 \frac{m^2}{g_{Pt}}$ ve titanyum içermeyen numunenin aktif yüzey alanı $21,5 \frac{m^2}{g_{Pt}}$ olarak ölçülmüştür. Her bir numune $22\mu g/cm^2$ platin katalizör içermektedir. Bu artışın sebebi platin parçacıklarının titanyum üzerinde yapışarak platinin yüzeyden kopmasına engel olması olabilir bu konu ile ilgili gerekli optimizasyon çalışmaları bir önceki çalışmalarda yapılmış olup $33 \text{ \AA}$ platinin aktif yüzey alanına katkı sağladığı tespit edilmiştir[11].

Titanyum optimizasyonu yapıldıktan sonra toplam metal yüklemesi $22\mu g/cm^2$ olacak şekilde Pt-Co oranlaması yapılmıştır. Bu oranlamada platin miktarı azaltılmış kobalt miktarı arttırılmıştır. Elde edilen CV grafikleri aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 4.5: Saf Pt ve Pt:Co(1:1), (1:3) ve (1:4) katalizörlerin CV karşılaştırması.

Şekil 4.5’de Pt:Co(1:1-1:4) oranlarına sahip numunelerin CV karşılaştırılması verilmiştir. Şekil’e göre kobalt oranının artması yüzey alanında bir artış sağlamıştır. Bu artış kaplama sırasında platin parçacıklarının kobalt atomları etrafında birikerek kobaltı sarmasından kaynaklı olabilir. Aktif yüzey alanındaki bu artışı gözlemlemek adına Pt:Co (1:4) numunesinden sonra kaplamaya devam edilmiştir.

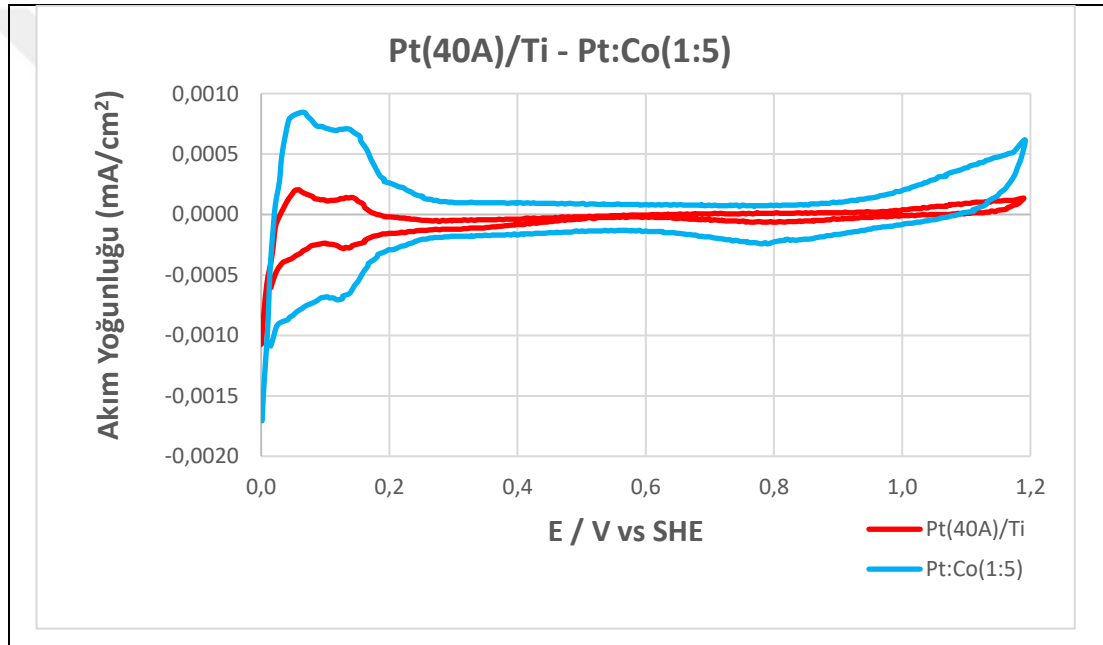


Şekil 4.6: Pt:Co (1:4), (1:5), (1:6) ve (1:8) numunelerin CV karşılaştırması.

Şekil 4.6’daki CV grafiklerine göre hesaplanan aktif yüzey alanlarında en yüksek değer Pt:Co(1:5) numunesinde $104 \frac{m^2}{g_{Pt}}$ olarak hesaplanmıştır. Bu orandan

sonraki değerlerde aktif yüzey alanının azaldığı gözlemlenmiştir. Bu azalış platin parçacıklarının kobalt atomlarını sarmayarak deney sırasında çözünmesinden kaynaklı olabilir. Ayrıca bu azalma platin atomlarının asit ortamına ve uygulanan gerilime bağlı olarak yüzey üzerinde aglomere olarak büyük kümeler halinde birikmesinden kaynaklı olabilir.

Platin atomlarına kobaltın dahil edilmesi belirli bir orana kadar aktif yüzey alanında artış sağlamıştır. Kobaltın etkisini daha iyi gözlemlemek adına Pt:Co(1:5) oranındaki platin miktarı kadar platin içeren titanyum destekli Platin katalizör ile Pt:Co(1:5) numunesinin CV karşılaştırılması yapılmıştır. Şekil 4.5’ de bu karşılaştırmanın CV grafiği verilmiştir.



Şekil 4.7: Pt(40A)/Ti - Pt:Co(1:5) CV karşılaştırması.

Şekil 4.7’te görüldüğü üzere aynı miktar platin içeren ($8,54\mu\text{g}/\text{cm}^2$) numunelerin CV karşılaştırılmasına bakıldığında platin katalizörlerine kobaltın eklenmesi aktif yüzey alanında ciddi bir artış sağlamıştır. Bu artışın sebebi platin parçacıklarının kobalt kümeleri üzerinde birikerek büyümesinden kaynaklıdır. Geometrik etkilerin haricinde kobalt oranının (1:5) oranına kadar artırılması platin ve kobaltın bir arada bulunduğu yapının yüzey enerjisini değiştirerek yüzeyin daha aktif olmasını sağlamış olabilir.

4.1.2 Farklı Oranlarda Hazırlanan Pt-Co Numunelerin XPS Sonuçları

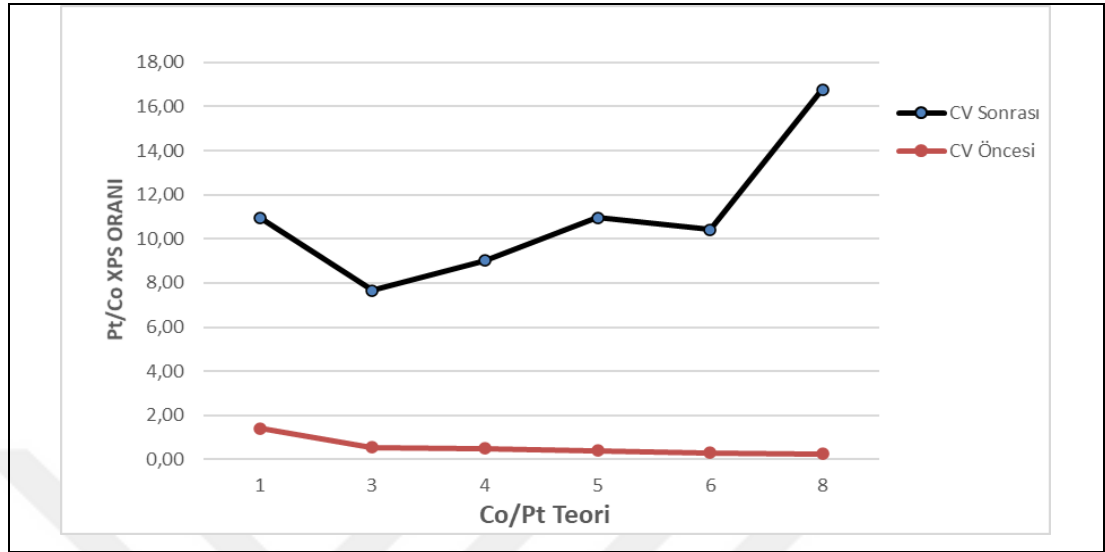
Hazırladığımız numunelerin XPS ölçümleri CV deneylerinden önce ve sonra tekrarlanarak stokiyometrik oranlama yapılmıştır. Bu oranlamaya tablo 4.1’de gösterilmiştir. Ayrıca hazırladığımız numunelerin aktif yüzey alanları tabloda gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Farklı oranlardaki Pt-Co numunelerinin CV öncesi ve sonrası XPS sonuçları ve aktif yüzey alanları.

	XPS sonuçlarına göre Pt/Co oranı			
	CV öncesi	CV sonrası	EASA	Hazırlanan oran
Pt:Co(1:1)	1,40	10,96	42,10	1,00
Pt:Co(1:3)	0,54	7,66	61,00	0,33
Pt:Co(1:4)	0,49	9,01	73,00	0,25
Pt:Co(1:5)	0,39	10,96	104,00	0,20
Pt:Co(1:6)	0,31	10,42	85,60	0,17
Pt:Co(1:8)	0,25	16,78	90,10	0,13

Tablo 4.1’de farklı oranlarda hazırlanan Pt:Co numunelerinin CV öncesi ve sonrası yüzeydeki atomik oranları, hesaplanan elektrokimyasal aktif yüzey alanları ve beklenen oranlar gösterilmiştir. Hazırlanan numunelerin toplam metal yükleme miktarı tüm numunelerde aynıdır. Buna göre CV öncesinde yapılan XPS ölçümlerine göre kobalt miktarının artması platin oranında azalmaya yol açmıştır. CV sonrasında yapılan hesaplamada tersi bir durum gözlemlenmiştir. Asidik ortama ve potansiyele maruz kalan yüzey üzerinde daha fazla oranda platin olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, yüzeyden bir miktar kobaltın çözülmesinden ya da platinin yüzey üzerinde topaklaşmasından kaynaklanabilir. Pt:Co(1:1) ve (1:5) numunelerinde CV sonrasında yüzey üzerinde aynı oranda platin olduğu gözlemlenmiştir (1:3) ve (1:4) oranlarında bu oran daha az çıkmıştır. Bu durum platinin kobaltı sarması durumunda bir miktar topaklaşarak yüzey üzerinden kobaltı sökmesinden kaynaklanabilir. (1:5) oranından sonra platin miktarı azalmasına rağmen yüzey üzerinde büyük miktarda platinin olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu durum kobaltın yüzeyden ayrıldığında

göstermektedir. XPS verileri CV ölçümlerinde hesaplanan yüzey alanları ile de uyum içerisinde. CV öncesi ve sonrası XPS değerleri şekil 4.6 'da gösterilmiştir.

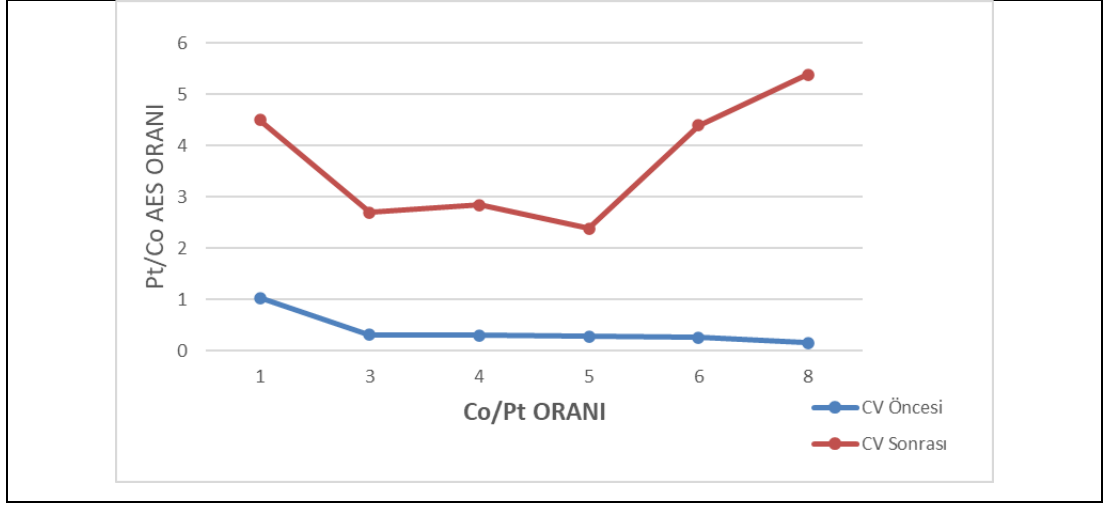


Şekil 4.8: CV öncesi ve sonrası XPS.

Şekil 4.8'e göre CV öncesinde platin miktarı azalmasına rağmen kobalt yüzeyi üzerinde birikmiştir. CV sonrasında (1:5) oranına kadar platinin kobaltı sarmaya devam etmeye çalıştığını ve bu orandan sonra kobaltı saramadığı ve buna bağlı olarak kobaltın yüzeyi terk ettiği gözlemlenmiştir.

4.1.3 AES Sonuçları

Hazırlanan numunelerin daha hassas yüzey analizi için AES tekniği kullanılmıştır. Bu hassasiyet yüzeyin elektron demeti kullanılarak incelenmesinden kaynaklanmaktadır. Yüzeye gönderilen elektron demeti numune içerisinde inelastik saçılmalardan dolayı belirli bir derinliği kadar nüfus edebilir. Bundan dolayı AES, XPS tekniğine göre daha hassas yüzey analizi yapmamıza imkân verir. CV öncesi ve sonrası AES analizinden elde edilen verilere göre hazırlanmış grafik şekil 4.9'da gösterilmiştir.

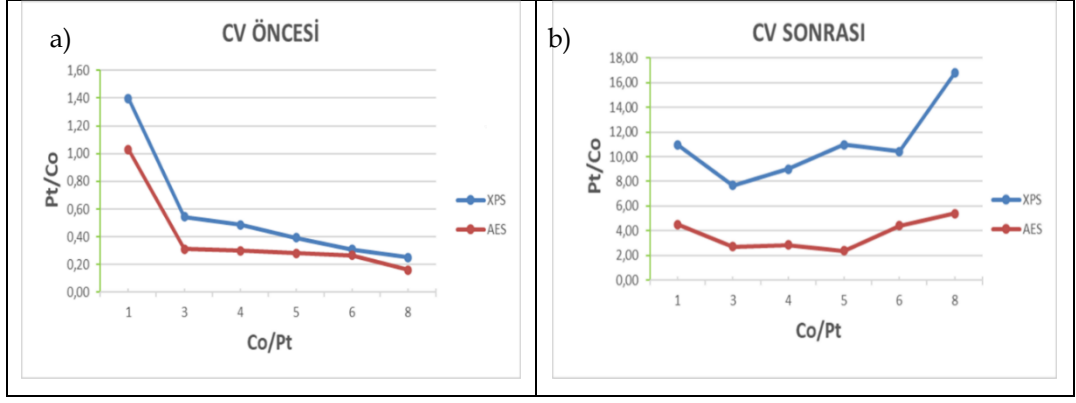


Şekil 4.9: CV öncesi ve sonrası AES.

Şekil 4.9'a göre CV öncesinde Pt:Co(1:1) değerinden sonra platin miktarının azalmasına bağlı olarak platin oranında bir miktar azalma görülmüştür. Fakat (1:1) değerinden sonra platin miktarının azalmasına rağmen oran çok fazla değişmemiştir. Bu durum platinin kobaltı kaplama sırasında sarma eğilimi yönünde olmasından kaynaklanmaktadır. CV sonrası duruma bakıldığında (1:5) oranında yüzeyde fazlaca kobalt olduğu gözlemlenmiş ve değerden sonra platin oranında ciddi bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum platinin (1:5) oranından sonra kobaltın yüzeyi terk etmesinden kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak son durumda platince zengin bir yüzey elde edilmiştir. Kobaltın yüzeyden ayrılmasına bağlı olarak da aktif yüzey alanında bir azalma olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.4. XPS ve AES Sonuçlarının Karşılaştırılması

XPS ve AES verilerine göre platin miktarı azalmasına rağmen kobalt atomlarını sarma eğilimindedir. Şekil 4.8 'de AES ve XPS karşılaştırmalarına ait grafikler verilmiştir.



Şekil 4.10: a) XPS ve b) AES karşılaştırması.

Şekil 4.10'da (1:5) oranında XPS verilerine göre platin oranının da artış varken AES verilerine göre bu oran bir miktar azalmıştır. Bu durum 1:5 oranında yüzeyde belirli bir miktarda kobaltın olduğunu göstermektedir. Buna bağlı olarak platinin 4f orbitalinden çıkan elektronların kobalt atomundaki elektronların oluşturduğu potansiyelden etkilenecek daha zayıf bir sinyal veriyor olmasından kaynaklanıyor olabilir.

Hem XPS hem de AES sonuçlarına göre platin miktarı az olmasına rağmen kobalt atomları üzerinde birikme eğiliminde olduğu ve bu durumun (1:5) oranından sonra azaldığı tespit edilmiştir.

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında sabit metal yüklemesi altında UHV şartlarında çalışan magnetron sputter tekniği ile platin bimetalik elektrokatalizörler hazırlanmıştır. Bu kapsamda altlık olarak kullanılan karbon kâğıdı üzerine sabit miktarda ara katman olarak titanyum biriktirilmiş ve bunun üzerinde farklı oranlara sahip platin-kobalt yapısı büyütülmüştür. Elde edilen sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- Pt:Co oranlamasında en yüksek aktif yüzey alanı $104 \text{ m}^2/\text{gPt}$ değeri ile Pt:Co(1:5) oranında elde edilmiştir.
- PS sonuçlarına göre CV öncesinde bütün numunelerin yüzeyleri platince zengin olarak karşımıza çıkmaktadır. Bunun başlıca sebebi sıralı kaplama tekniğinde son katmanın Pt olmasından kaynaklı olmakla beraber Pt oranının artan Co miktarına karşı azalmadığı da gözlenmiştir. Pt/Co oranı Pt:Co(1:3) numunesinde yaklaşık 0.5 oranında çıkmakta ve sonrasında azalmasına rağmen yüzeyler her seferinde platince zengin yapıdadır. Bu sonuçlar kobalt miktarının artmasına karşın yüzeyin platince zengin kalmaya devam ettiğini göstermektedir. CV öncesinde gözlenen bu davranış kobaltça zengin yüzeydeki kobalt parçacıklarının çoğunlukla Pt tarafından sarılması ile açıklanabilir. Dolayısıyla Co kaynaklı fotoelektronlar Pt tarafından engellenmekte ve sonuçta yüzeydeki Pt/Co oranında beklenen değişim gözlenmemektedir ve bütün numuneler platince zengin bir yüzeye sahipmiş gibi davranmaktadır. Bu bulgular AES sonuçları ile de desteklenmektedir.
- V öncesi AES sonuçlarına bakıldığında ise yüzeyler 1:1 ve 1:3 numunelerinde istenen oranda Pt/Co oranına sahiptir. Fakat devamında ise XPS sonuçları ile tutarlı olarak artan Co miktarına karşın 1:3 numunesi ve sonrasında 0.3 oranının neredeyse korunduğu gözlenmiştir ve 1:8 numunesine kadar ciddi bir değişim gözlenmemiştir. Diğer yandan 1:1 ve 1:3 numunelerinin AES sonucunun da 1:1 ve 1:3 olarak çıkması yüzeyde büyütülen ultra ince Pt:Co katalizör filminin hedeflenen oranda yapıldığını göstermektedir. Benzer şekilde AES tekniğinde sistemde üretilen birincil elektron demetinin altta kalan Co parçacıklarına ulaşamadığını göstermektedir. Dolayısıyla yüzeye kaplanan ultra ince katalizör tabakadaki Co miktarının artmasına karşın Co oranında beklenenden çok daha

az bir değişim olmuştur. Bu durum ancak gelen birincil elektron demetinin Pt parçacıkları tarafından Co parçacıklarına ulaşmasının engellenmesiyle açıklanabilir.

- CV deneyleri sonrasında numunelerin yüzeyleri XPS ve AES teknikleri ile yeniden incelenmiştir. Tüm numunelerin yüzeyi platince daha zengin hale gelmekle beraber özellikle 1:5 numunesinin Pt/Co oranında da belirgin bir yükselme kayıt edilmiştir. Bu numune aynı zamanda en yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanına sahiptir. XPS sonuçlarına ek olarak AES sonuçları da incelendiğinde 1:5 numunesinin yüzeyindeki Co miktarı diğer tüm numunelerden daha fazladır. Dolayısıyla hem yüzeydeki Co miktarının en iyi şekilde korunmuş olması hem de Pt/Co oranının 11.0 gibi yüksek bir değere sahip olması bu numunenin en yüksek EASA değerine sahip olmasını açıklar. Diğer yandan 1:8 numunesi platince daha zengin gibi durmasının (16.8) nedeni büyük ihtimalle yüzeydeki fazla Co'nın açıkta kalarak asidik ortamda çözünmesidir. Bu durumda yüzeyde kalan az miktardaki Pt her ne kadar Pt zengin bir yüzey oluştursa da Pt-Co etkileşimi gerçekleşmediğinden Co'nın sağladığı elektronik modifikasyonun eksikliğinden dolayı iyi bir katalizör olarak çalışmamıştır. Bu sonuçlar bimetalik yapıların elektronik etkileşiminin katalizör verimine olumlu etkisini göstermektedir. Diğer yandan Pt-Co etkileşiminde Pt parçacıklarının Co sarmadığı durumlarda Co'nın asidik ortamın ve uygulanan potansiyelin etkisiyle yüzeyden uzaklaşırken kalan az miktardaki Pt'nin yeterli katalitik verimi gösteremediği anlaşılmaktadır. 1:5 oranında ise Pt-Co etkileşimi tam anlamıyla gerçekleşmiş hem Pt parçacıkları Co parçacıklarını sararak asit içinde çözülmesini engellemiş hem de aynı zamanda elektronik etkileşim sağlanmış ve en yüksek EASA değeri elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Dresselhaus M. S., Thomas I. L., (2001), “Alternative energy technologies,” *Nature*, 414 (6861), 332–337.
- [2] Dündar P., (2018), “Katı oksit yakıt pili uygulamalarında kullanılmak üzere kompozit elektrolit sentezi üzerine çalışmalar”, Yüksek lisans tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- [3] Farooque M., Maru H. C., (2001), “Fuel cells-the clean and efficient power generators,” *Proceedings IEEE*, 89 (12), 1819–1829.
- [4] Yonoff R. E., Ochoa G. V., Cardenas-Escorcia Y., Silva-Ortega J. I., Meriño-Stand L., (2019), “Research trends in proton exchange membrane fuel cells during 2008–2018: A bibliometric analysis,” *Heliyon*, 5 (5), e01724, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01724.
- [5] Sui S., Wang X., Zhou X., Su Y., Riffat S., Liu C., (2017), “A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells,” *Journal of Materials and Chemistry A*, 5 (5), 1808–1825.
- [6] Wang F., Zhang Q., Rui Z., Li J., Liu J., (2020), “High-Loading Pt–Co/C Catalyst with Enhanced Durability toward the Oxygen Reduction Reaction through Surface Au Modification,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12 (27), 30381–30389.
- [7] Hou J., (2020), “Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: From catalyst design to electrode structure optimization,” *Energy and Chemistry*, 2 (1), 100023..
- [8] Thompson S. T., Papageorgopoulos D., (2019), “Platinum group metal-free catalysts boost cost competitiveness of fuel cell vehicles,” *Nature Catalysis*, 2 (7), 558–561.
- [9] Sealy C., (2008), “The problem with platinum,” *Materials Today*, 11, (12), 65–68.
- [10] Fiala R., Vaclavu M., Vorokhta M., Khalakhan I., Lavkova J., Potin V., Matolinova I., Matolin V., (2015), “Proton exchange membrane fuel cell made of magnetron sputtered Pt–CeOx and Pt–Co thin film catalysts,” *Journal Power Sources*, 273, 105–109.
- [11] 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.

- [12] Ozdemir O. K., (2015), "Effect of Sputtering Power on the Electrochemical Properties of Low Loaded Pt Catalysts for PEM Fuel Cell" *Electrochemistry*, 83 (2), 76–79.
- [13] Du L., Zhang G., Sun S., (2021), "Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells with Platinum Group Metal (PGM)-Free Cathode," *Automotive Innovation*, 4 (2), 131–143.
- [14] Marsh G., (2003), "Membranes fit for a revolution," *Materials Today*, 6, (3), 38–43.
- [15] Atiç S., (2016), "Energy Saving and Solution Proposals Compressors and Electric Motors," *Bitlis Eren University Journal of Science and Technology*, Bitlis Eren Üniversitesi, 6 (1), 44–48.
- [16] Kahraman H., Çevik I., Coşman S., (2014), "Sıkıştırma Basıncının PEM Yakıt Pili Performansına Etkisi," 2nd International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science, 1007–1016, Karabük, Türkiye, Mayıs 2014.
- [17] Jayasankar B., Pohlmann C., Harvey D. B., (2019), "Voltage Loss Analysis of PEM Fuel Cells", FC³ Fuel Cell Conference, Chemnitz, Saksonya, Almanya, Kasım 2019.
- [18] Feng L., Sun X., Yao S., Liu C., Xing W., Zhang J., (2014), "3 - Electrocatalysts and Catalyst Layers for Oxygen Reduction Reaction," *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, 67–132, Elsevier.
- [19] Frey H., (2015), "Applications and Developments of Thin Film Technology" *Handbook of Thin-Film Technology*, Springer.
- [20] Morozan A., Josselme B., Palacin S., (2011), "Low-platinum and platinum-free catalysts for the oxygen reduction reaction at fuel cell cathodes," *Energy Environmental Science*, 4 (4), 1238–1254, doi: 10.1039/C0EE00601G.
- [21] Colón-Mercado H. R., Popov B. N., (2006), "Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells," *Journal Power Sources*, 155, (2), 253–263.
- [22] Yu X., Ye S., (2007), "Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst," *Journal of Power Sources*, 172 (1), 145–154.
- [23] Zhang S., Yuan X.-Z., Hin J. N. C., Wang H., Friedrich K. A., Schulze M., (2009), "A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells," *Journal of Power Sources*, 194(2), 588–600.
- [24] Yu P., Pemberton M., Plasse P., (2005), "PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs," *Journal of Power Sources*, 144 (1), 11-20.

- [25] Gorzkowski M. T., Lewera A., (2015), “Probing the Limits of d-Band Center Theory: Electronic and Electrocatalytic Properties of Pd-Shell–Pt-Core Nanoparticles,” *Journal of Physical Chemistry. C*, 119, (32), 18389–18395.
- [26] Verga L. G., Aarons J., Sarwar M., Thompsett D., Russell A. E., Skylaris C.K., (2016), “Effect of graphene support on large Pt nanoparticles,” *Physical Chemistry and Chemical Physics*, 18, (48), 32713–32722.
- [27] Shao M., Peles A., Shoemaker K., (2011), “Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles: Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity,” *Nano Letters*, 11, (9), 3714–3719.
- [28] Tritsarlis G. A., Greeley J., Rossmeisl J., Nørskov J. K., (2011), “Atomic-Scale Modeling of Particle Size Effects for the Oxygen Reduction Reaction on Pt,” *Catalysis Letters*, 141, (7), 909–913.
- [29] Stephens I. E. L., Bondarenko A. S., Grønbjerg U., Rossmeisl J., Chorkendorff I., (2012), “Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys,” *Energy and Environmental Sciences*, 5, (5), 6744–6762.
- [30] Uzunoglu A., Ahsen A. S., Dunder F., Ata A., Ozturk O., (2017), “Structural, electronic, and electrochemical analyses of sputter-coated Pt and Pt–Co/GCE electrodes with ultra-low metal loadings for PEM fuel cell applications,” *Journal of Applied Electrochemistry*, 47, (2), 139–155.
- [31] Bae G., Youn D. H., Han S., Lee J. S., (2013), “The role of nitrogen in a carbon support on the increased activity and stability of a Pt catalyst in electrochemical hydrogen oxidation,” *Carbon*, 51, 274–28.
- [32] Schonvogel D., Hülstede J., Wagner P., Dyck A., Agert C., Wark M., (2018), “Durability of Electrocatalysts for ORR: Pt on Nanocomposite of Reduced Graphene Oxide with FTO versus Pt/C,” *Journal of Electrochemical Society*, 165, (6), F3373–F3382.
- [33] Wang D., Xin H. L., Hovden R., Wang H., Yu Y., Muller D. A., DiSalvo F. J., Abruña H. D., (2013), “Structurally ordered intermetallic platinum–cobalt core–shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts,” *Nature Materials*, 12, (1), 81–87.
- [34] Zignani S. C., Antolini E., Gonzalez E. R., 2008, “Evaluation of the stability and durability of Pt and Pt–Co/C catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells,” *Journal Power Sources*, 182, (1), 83–90.
- [35] Hsuan-Chao H., Mohammadi Banadaki Y., Basu S., Maulik S., Shu-Wei Y., Sharifi S., Feldman M., (2016) “Characterization of Sputtered Nano-Au Layer Deposition on Silicon Wafer,” *International Journal of Advanced Research Trends in Engineering and Technology*, 3, (12), 1-6.
- [36] van der Heide P., (2011), “X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction”, 1st Edition, Wiley .

- [37] Niemantsverdriet J. W., (2007), "Spectroscopy in Catalysis," 1st Edition, Wiley
- [38] Moulder J. F., Chastain J., (1992), "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," 1st Edition, Perkin-Elmer Corporation.
- [39] Web1, (2011), <http://es1.ph.man.ac.uk/research/facilities/IntroHDA.pdf>, (Erişim Tarihi: 15/03/2021).
- [40] Huang H., Hu X., Zhang J., Su N., Cheng J., (2017), "Facile Fabrication of Platinum-Cobalt Alloy Nanoparticles with Enhanced Electrocatalytic Activity for a Methanol Oxidation Reaction," Scientific Reports, 7 (1), 45555.9
- [41] Web2, (2021), <https://chem.libretexts.org/@go/page/55832>, (Erişim Tarihi: 09/07/2021).
- [42] Elgrishi N., Rountree K. J., McCarthy B. D., Rountree E. S., Eisenhart T. T., Dempsey L., (2018), "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," Journal of Chemical Education, 95, (2), 197–206.
- [43] Gouws S., (2012), "Electrolysis", 1st Edition, IntechOpen.
- [44] Prass S., St-Pierre J., Klingele M., Friedrich K. A., Zamel N., (2021), "Hydrogen Oxidation Artifact During Platinum Oxide Reduction in Cyclic Voltammetry Analysis of Low-Loaded PEMFC Electrodes," Electrocatalysis, 12 (1), 45–55.
- [45] Özdemir O. K., (2012), "Magnetron Sputter Yöntemiyle PEM tipi Yakıt Hücreleri için Katalizör Hazırlanması," Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [46] Haşımoğlu A., (2014), "Magnetron Sputter Yöntemi ile Proton Değişim Membranlı (PEM) Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Elektrokatalizörlerin Hazırlanması," Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

Sezgin Fırat. İlk ve orta öğrenimini Üsküdar'da tamamladıktan sonra 2008 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünde lisans eğitimine başlamıştır ve 2015 yılında mezun olmuştur. 2017 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Gebze Teknik Üniversitesinde PEM tipi yakıt hücresi katalizör çalışmalarına devam etmektedir.

