

28 Nisan 2008

Dr. İpek Erzi  
TÜBİTAK Mühendislik Araştırma Grubu  
Yürütme Komitesi Sekreteri

Sayın Dr. İpek Erzi

Yöneticisi bulunduğum ‘Temiz Enerji Üretiminde Kullanılan Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri İçin Yeni Karbon Destekli/Desteksiz Metal Nanoparçacıklı Katalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Aktivitelerinin Tayini ve Uygulaması’ başlıklı ve 104M266 nolu projenin son raporu ekte sunulmaktadır, saygılarımla arz ederim.

Yürücüsü olduğum projeden şu ana kadar üç adet makale çıkarılmıştır. Bunların iki tanesi American Chemical Society dergilerinden olan Journal of Physical Chemistry C dergisinde 2007 yılında basılmış ve üçüncü makale ise yine American Chemical Society dergilerinden olan Energy and Fuels dergisinde kabul edilmiş, son düzeltmeler yapılmış, basılma aşamasındadır. Makalelerin hepsinde TÜBİTAK’ın katkısından dolayı teşekkür edilmiş ve ekte verilmiştir.

Bunların yanında yapılan değişik başlangıç maddeleri ( $PtCl_4$  ve  $H_2PtCl_6$ ) ve surfaktantlar (1-heptantiol, tert-nonyl merkaptan (ilk kez bu amaç için kullanıldı), 1-hekzadekantiol ve 1-oktadekantiol) kullanılarak değişik büyüklüklerde platinum nanoparçacıkları hazırlanmış ve yapılan çalışmaların sonuçları ekte verilmiştir.

Saygılarımla,

Doç. Dr. Gülsün Gökağaç  
ODTÜ FEF Kimya Bölümü  
Tel: 210 5136 (ofis) 210 51 04 (laboratuvar)

**Temiz Enerji Üretiminde Kullanılan Doğrudan Metanol Yakıt  
Pilleri İçin Yeni Karbon Destekli/Desteksiz Metal Nanoparçacıklı  
Katalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Aktivitelerinin  
Tayini ve Uygulaması**

**Proje No: 104M266**

Doç. Dr. Gülsün GÖKAĞAÇ  
Fatih ŞEN  
Selda ŞEN

NİSAN 2008  
ANKARA

## ÖNSÖZ

Yürütücüsü olduğum 104M266 nolu ‘Temiz Enerji Üretiminde Kullanılan Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri İçin Yeni Karbon Destekli/Desteksiz Metal Nanoparçacıklı Katalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Aktivitelerinin Tayini ve Uygulaması’ adlı projeden şu ana kadar üç adet makale çıkarılmıştır. Bunların iki tanesi American Chemical Society dergilerinden olan Journal of Physical Chemistry C dergisinde 2007 yılında basılmış ve üçüncü makale ise yine American Chemical Society dergilerinden olan Energy and Fuels dergisinde kabul edilmiş, son düzeltmeler yapılmış, basılma aşamasındadır. Makalelerin hepsinde TÜBİTAK’ın katkısından dolayı teşekkür edilmiş ve ekte verilmiştir. Bunların yanında yapılan son çalışmalar da rapor olarak iletilmiştir.

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KAPAK	1
ÖNSÖZ	2
İÇİNDEKİLER	3
TABLO LİSTESİ	5
ŞEKİL İLSTESİ	6
ÖZET	8
ABSTRACT	10
GİRİŞ	12
1.1. YAKIT PİLLERİ	12
1.2. YAKIT PİLLERİNİN UYGULAMALARI	13
1.3. YAKIT PİLLERİNİN TÜRLERİ	13
1.4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLLERİ	14
1.5.1. DMYP'DE KATALİZÖR KULLANILMASININ	18
1.6. NANOPARÇACIK NEDİR VE NİÇİN KULLANILIR?	18
1.7. ÇALIŞMANIN AMACI	18
DENEYSEL KISIM	20
2.1. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI	20
2.1.1. 1-HEPTANETİOL İLE KARARLI HALE GETİRİLEN 1:1 TİOL/PLATİN ORANINA SAHİP, PLATİN NANO- PARÇACIKLARININ HAZIRLANMASI (KATALİZÖR IA)	20
2.1.2. DİĞER SÜRFİKTANLARLA KARARLI HALE GETİRİLEN 1:1 TİOL/PLATİN ORANLI, Pt NANOPARÇACIKLARININ HAZIRLANMASI	20
2.1.3. KARBON DESTEKLİ PLATİN NANOPARÇACIKLI KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI	21

<b>2.2. ELEKTROT HAZIRLAMA</b>	<b>21</b>
<b>2.3. KATALİZÖRLERİN METAL İÇERİĞİNİN BELİRLENMESİ</b>	<b>22</b>
<b>2.4. ELEKTROKİMYASAL HÜCRE DİZAYNI</b>	<b>22</b>
<b>2.5. FİZİKSEL TEKNİKLER</b>	<b>23</b>
<b>SONUÇLAR ve TARTIŞMA</b>	<b>24</b>
<b>3.1. X-IŞINI KIRINIMI VE GEÇİRMELİ ELEKTRON MİKROSKOBU</b>	<b>24</b>
<b>3.2. X-IŞINLARI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ</b>	<b>27</b>
<b>3.3. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRE</b>	<b>37</b>
<b>SONUÇLAR</b>	<b>43</b>
<b>REFERANSLAR</b>	<b>44</b>
<b>TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU</b>	<b>47</b>

## TABLO LİSTESİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Tablo 2.1.</b> Katalizör Ia-IVa and Ib-IVb için kullanılan sürfaktan ve başlangıç maddeleri	21
<b>Tablo 3.1.</b> Platin parçacıklarının ortalama boyutları (a) X-ışınları kırınımı ile hesaplanan (b) Geçirmeli elektron mikroskopunda gözlemlenen	27
<b>Tablo 3.2.</b> Sentezlenen tüm katalizörlerin O 1s bağlanma enerjileri, eV	31
<b>Tablo 3.3.</b> Sentezlenen katalizörlerin S 2p <sub>3/2</sub> bağlanma enerjileri, eV	33
<b>Tablo 3.4.</b> Sentezlenen katalizörlerin Pt 4f <sub>7/2</sub> bağlanma enerjileri, eV	37

## ŞEKİL İLSTESİ

	<b>Sayfa</b>
<b>Şekil 1.1.</b> Doğrudan metanol yakıt pillerinin şematik gösterimi	15
<b>Şekil 1.2.</b> Platin nanoparçacıklı katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşen metanol oksitlenme tepkimesinin şematik diyagramı	17
<b>Şekil.2.1.</b> Elektrokimyasal hücre	22
<b>Şekil 3.1.</b> Sentezlenen tüm katalizörlerin X-ışınları kırınımı	25
<b>Şekil 3.2.</b> Platin nanoparçacıkların oluşum	26
<b>Şekil 3.3.a.</b> Katalizör Ia'nın geçirmeli elektron mikroskop görüntüsü (TEM)	26
<b>Şekil 3.3.b.</b> Katalizör IIa'nın geçirmeli elektron mikroskop görüntüsü (TEM)	27
<b>Şekil 3.4.</b> Katalizör Ia'nın geniş aralıkta alınmış X-ışınları fotoelektron spektrumu.	28
<b>Şekil 3.5.</b> Sentezlenen tüm katalizörlerin O 1s bölgesi	30
<b>Şekil 3.6.</b> Sentezlenen katalizörlerin S 2p bölgesi.	33
<b>Şekil 3.7.</b> Sentezlenen tüm katalizörlerin Pt 4f spektrumu	35
<b>Şekil 3.8.</b> Katalizör Ia'nın oda sıcaklığında 0.1 M HClO <sub>4</sub> içerisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s.	38

**Şekil 3.9.** Katalizör IIa'nın oda sıcaklığında 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH içerisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s 39

**Şekil 3.10.** Sentezlenen katalizörlerin oda sıcaklığında 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarının anot kısımları. Tarama hızı 50 mV/s 40



## ÖZET

Projenin bu kısmında başlangıç maddesi olarak  $PtCl_4$  ve  $H_2PtCl_6$  kompleksleri, sürfaktant olarak 1-heptantiol, tert-nonyl merkaptan, 1-hekzadekantiol ve 1-oktadekantiol kullanılarak, karbon destekli platin nanoparçacıklı katalizörler hazırlanmıştır. Bu yeni katalizörler doğrudan metanol yakıt hücrelerinde kullanılan metanol yükseltgenme tepkimesi için kullanılmıştır. Bu tip tepkimede tert-nonyl merkaptan ilk kez kullanılmıştır. Diğer sürfaktantlar ise katalizörlerin performanslarını karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin doğasının aydınlatılmasında dönüşümlü voltametre (CV), X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS), X-ışınları kırınımı (XRD) ve transmisyon (geçirmeli) elektron mikroskopu (TEM) tekniklerinden faydalanılmıştır.

Hazırlanan katalizörlerdeki ortalama platin parçacıklarının büyüklüğü X-ışınları kırınımı (XRD) ve transmisyon elektron mikroskopu (TEM) yardımıyla belirlenmiştir. Bu çalışmalar platin kristallerinin yüzey merkezli kübik bir yapıya sahip olduklarını ve katalizör hazırlamada kullanılan sürfaktantların yapısının platin nanoparçacıklarının büyüklüğünün tayininde önemli rol oynadığı bulunmuştur, örneğin, tert-nonyl merkaptan gibi dallanmış yapıya sahip bir sürfaktantla hazırlanmış platin nanoparçacıkları (yaklaşık 3 nm), lineer yapıya (1-heptantiol gibi) sahip olan sürfaktantlarla hazırlanmış katalizörlere (yaklaşık 2 nm) kıyasla daha büyüktür.

X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) yardımıyla hazırlanan katalizörlerdeki platinin oksidasyon değerlikleri ve bunların birbirlerine oranları belirlenmiştir. Buna göre, hazırlanan katalizörlerdeki platinin '0' ve '+4' değerliklerine sahip olduğu ve Pt(0)'ın Pt(IV)'e oranının yaklaşık 7.5 / 2.5 olduğu bulunmuştur. Buna ek olarak, aynı teknikle O 1s bölgesi incelenmiş ve  $PtCl_4$  ile tert-nonyl merkaptan (Katalizör IIa) kullanılarak hazırlanan katalizörde su molekülünün katalizör yüzeyinde tutulduğu ve  $H_2PtCl_6$  ile tert-nonyl merkaptan (Katalizör IIb) kullanılarak hazırlanan katalizörde ise hem suyun hem de hidroksit iyonlarının (65 % hidroksit ve 35 % su) yüzeye tutulduğu gözlenirken, diğer tüm katalizörlerde ise hidroksit iyonlarının katalizör yüzeyinde tutulduğu gözlemlenmiştir.

Hazırlanan katalizörler üzerinde yapılan elektrokimyasal çalışmalarda  $H_2PtCl_6$  ve 1-hekzadekantiol ile hazırlanan katalizör (Katalizör IIIb) metanol yükseltgenme tepkimesine karşı en düşük aktiviteyi ( $\sim 91$  A/g Pt at 0.580V) gösterirken, Katalizör IIa'nın en yüksek aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur ( $\sim 342$  A/g Pt at 0.612 V). XRD, TEM ve XPS sonuçlarına göre metanol yükseltgenme tepkimesi için en uygun katalizörün yaklaşık 3 nm büyüklüğündeki platin nanoparçacıkları içeren, yüzeyinde hidroksit ve su adsorp eden ve sülfür içermeyen katalizörler olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlar da önerilen mekanizma ile uyum içerisindedir.

**Anahtar Kelimeler:** Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri, Platin Nanoparçacıkları, Karbon Destekli ve Tiol ile Stabilize Edilmiş Katalizörler, Dönüşümlü Voltametre, Transmisyon (Geçirmeli) Elektron Mikroskopisi.

## ABSTRACT

In this thesis, carbon supported platinum nanoparticle catalysts were prepared using  $\text{PtCl}_4$  and  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  as starting materials and 1-heptanethiol, tert-nonyl mercaptan, 1-hexadecanethiol, 1-octadecanethiol as surfactants. These new catalysts were employed for methanol oxidation reaction which are used for direct methanol fuel cells. Tert-nonyl mercaptane was used for the first time in this type of reaction and the other surfactants were used for comparison of the catalysts performance. Cyclic voltammetry (CV), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) were used in order to determine the nature of the catalysts.

The average platinum crystallite particle sizes of all prepared catalysts were determined by both X-ray diffraction and transmission electron microscopy. It was found that platinum crystallizes in face-centered cubic structure and the surfactant play an important role on the size of platinum nanoparticles, such as branch surfactant, tert-nonyl mercaptane, causes an increase in the size of platinum nanoparticles, about 3 nm, compared to linear surfactant, such as 1-heptanethiol, about 2 nm.

The oxidation states of platinum and their ratios were determined by XPS technique. These results indicated that platinum has two different oxidation states, zero and +4, and Pt(0) to Pt(IV) ratio is about 7.5 to 2.5. In addition to this, O 1s region of XPS was also examined and found that the surface of all of the catalysts covered by adsorbed hydroxide except the catalyst which was prepared by  $\text{PtCl}_4$  and tert-nonyl mercaptane (Catalyst IIa), where adsorption of water were observed and the catalyst which was prepared by  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  and tert-nonyl mercaptane (Catalysts IIb), where adsorption of 65% of hydroxide and 35% of water were identified.

Electrochemical studies indicated that Catalyst IIa has the maximum activity ( $\sim 342$  A/gPt at 0.612 V) towards methanol oxidation reaction while Catalyst IIIb ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  and 1-hexanethiol were used to prepare this catalyst) has the minimum activity ( $\sim 91$  A/gPt at 0.580V). XRD, TEM and XPS results indicated that the optimum catalyst for methanol

oxidation reaction contains about 3 nm of platinum nanoparticles, adsorbed hydroxide and water on the surface of catalyst, but sulfur. These results are in agreement with the proposed mechanism.

**Keywords:** Direct Methanol Fuel Cells, Platinum Nanoparticles, Carbon-Supported Thiol Stabilized Catalysts, Cyclic Voltammetry, Transmission Electron Microscopy, X-ray Photoelectron Spectroscopy.

## GİRİŞ

### 1.2. YAKIT PİLLERİ

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Bu pillerde anot kısmındaki yakıtın yükseltgenmesi ile katot kısmındaki havanın ( $O_2$ ) indirgenmesi sonucunda elektrik üretirler. Genel olarak yakıt pilleri ihtiyaç duyulan yakıt ve yükseltgeyici sağlandığı sürece devamlı olarak elektrik üretebilirler. Yakıt pillerinde yakıtın ve yükseltgeyicinin çok sayıda bileşimi mümkündür. Örneğin hidrojen/oksijen yakıt pili, hidrojeni yakıt olarak oksijenide yükseltgeyici olarak kullanır. Diğer yakıtlar, hidrokarbonlar ve alkoller olabilir. Bunun yanında yükseltgeyiciler ise hava, klor ve klor dioksiti içerebilir. Yakıt pillerinin ilkesi, 1838'de Alman bilim adamı Friedrich Schönbein tarafından keşfedilmiş, ve "Felsefi Magazin"ın 1839 Ocak baskısında yayımlanmıştır (GROOVE, 1839). Bu çalışmaya bağlı olarak, ilk yakıt hücresi Galler'li bilim adamı William Robert Groove tarafından 1843'te geliştirilmiştir. Onun yaptığı yakıt pili bugünün fosforik asit yakıt hücresine benzer malzemelerden yapılmıştır. Onun yakıt pilleri üzerine geliştirdiği prensip bugünde değişmeden kalmıştır: "Yakıt hücresi, yakıt ve yükseltgen sağlandığı sürece elektrik enerjisini kimyasal enerjiye döndüren elektrokimyasal bir alettir".

Yakıt pillerinin geleneksel güç kaynaklarına kıyasla çok çeşitli avantajlara sahiptir. Ancak bunun yanında günümüz koşullarında ticari olarak kullanımına engel olan bazı dezavantajları vardır. Bu avantajları ve dezavantajları aşağıda verilmiştir.

#### Avantajları

- Yakıt pilleri geleneksel yakıtların yanması sonucu oluşan  $SO_2$ ,  $NO_x$  ve CO gibi doğaya zarar veren kimyasal maddeleri içermez,
- Yakıt pilleri günlük hayatta kullanılmaya başlandığı takdirde petrol ve kömür gibi geleneksel yakıtlara ihtiyaç duyulmayacak, ve bu nedenle ülkemizin diğer ülkelere olan bağımlılığımız kalmayacaktır,
- Yakıt pillerinin verimliliği geleneksel yakıtlara göre daha yüksektir,

- Yakıt pilleri içten yanmalı motorlara kıyasla oldukça sessiz çalışır ve bu nedenle gürültü kirliliği yaratmamaktadır,
- Özellikle düşük sıcaklıkta çalışabilen yakıt pilleri (örneğin doğrudan metanol yakıt pilleri) askeri uygulamalar için idealdir ve
- Yakıt pillerinin çalışma zamanı pillere oranla çok daha uzundur.

### **Dezavantajları**

- $H_2/O_2$  yakıt pilleri kullanıldığı takdirde, hidrojenin depolama ve taşınma problemleri vardır,
- Yakıt pilleri genel olarak aküye ve motora göre daha büyüktür, fakat her geçen gün ünitelerin boyutu küçülmektedir.
- Yakıt pilleri günlük hayatta kullanılamayacak kadar pahalıdır ve
- Yakıt pili teknolojisi henüz yeteri kadar gelişmiş durumda değildir (GÖKAĞAÇ, 1993).

## **1.2. YAKIT PİLLERİNİN UYGULAMALARI**

Yakıt pilleri, apartmanlarda, ofis binalarında ve hastanelerde birkaç yüz kW enerji üreticisi olarak, otomobiller ve otobüsler gibi taşımacılıklarda, birkaç kW güç kaynağı olarak kullanılabilir. Bunlara ek olarak dizüstü bilgisayar, cep telefonları vb gibi elektronik aletlerde de enerji kaynağı olarak kullanılması mümkündür (HOOGERS, 2003).

## **1.3. YAKIT PİLLERİNİN TÜRLERİ**

Yakıt pilleri, yakıtı uygulanan işleme, çalışma sıcaklığına, kullanılan çözeltiliye ve yakıt türlerine göre 4 farklı şekilde sınıflandırılabilir;

- i) Yakıtı uygulanan işleme göre sınıflandırma;
  - a) Anoda yakıt doğrudan veriliyorsa doğrudan yakıt pilleri ve
  - b) Yakıt işlemlerden sonra daha aktif forma getirilip anoda veriliyorsa dolaylı yakıt pilleri,

- ii) Çalışma sıcaklığına göre sınıflandırma;
  - a) Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri; yaklaşık 100°C'nin altında çalışır, örneğin H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> hava yakıt pilleri, doğrudan metanol yakıt pilleri, amonyak yakıt pilleri,
  - b) Ortalama sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri; yaklaşık 100-500°C arasında çalışır, örneğin Bacon yakıt pilleri ve
  - c) Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri; yaklaşık 500°C'nin üzerinde çalışırlar, örneğin eriyik karbonat yakıt pilleri,
- iii) Çözeltiye göre sınıflandırma;
  - a) Sıvı çözeltiler;
    - a1) Asidik çözeltiler; örneğin H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> yakıt pilleri, fosforik asit yakıt pilleri,
    - a2) Bazik çözeltiler; örneğin Bacon yakıt pilleri.
  - b) Katı çözeltiler; örneğin metal oksit ve eriyik karbonat çözeltileri ve
- iv) Yakıt türüne göre sınıflandırma;
  - a) Gaz yakıtlar; örneğin H<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> hava yakıt pilleri, amonyak yakıt pilleri ve
  - b) Sıvı yakıtlar; örneğin metanol yakıt pilleri, hidrazin yakıt pilleri.

#### 1.4. DOĞRUDAN METANOL YAKIT PİLLERİ

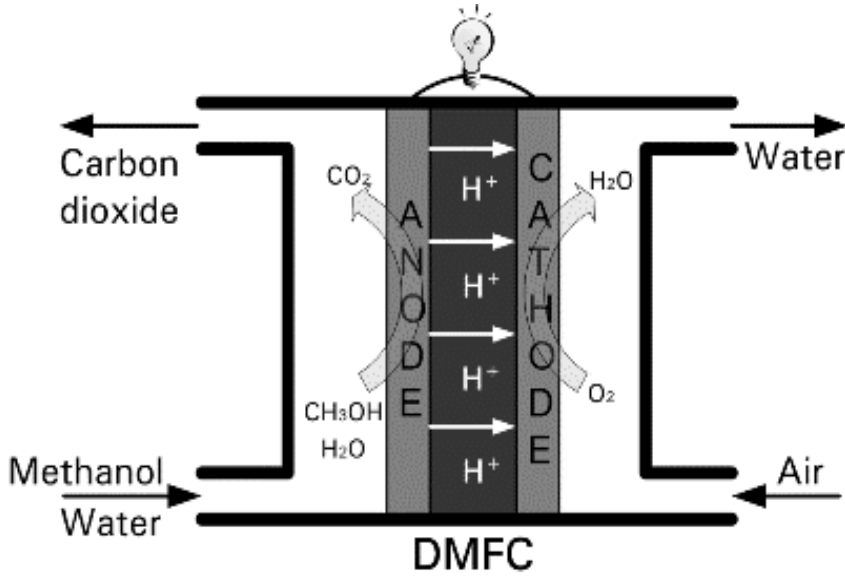
Yukarıda da bahsedildiği gibi çok çeşitli yakıt pilleri vardır, bunların içerisinde doğrudan metanol yakıt pilleri, DMYP, küçük ölçekli, <15 kW, güç üretmek için en uygun yakıt pillerinden biridir ve taşınabilir güç kaynağı olarak kullanılabilir. DMYP için bazı avantajlar aşağıda verilmiştir;

- a) Metanol, kömürden, odundan, doğalgazdan ve atıklardan kolaylıkla üretilebilir,
- b) Metanol diğer hidrokarbonlara göre daha ucuzdur,
- c) Metanol asit çözeltisi içinde düşük elektrokimyasal aktiviteye sahip olmasına rağmen birim ağırlıktaki yüksek enerji potansiyelinden dolayı diğer hidrokarbonlara göre daha iyi bir yakıttır (LIEBHAVSKY, 1968 ve CATHRO, 1971),
- d) DMYP içten yanmalı motorlara göre verimliliği daha yüksektir,
- e) Metanolün içinde sülfür ve azot olmadığı için sülfürdioksit ve

x üretimi yoktur. Bu durum metanolü herhangi bir petrol ürününden daha avantajlı hale getirmektedir,

- f) Metanol oda sıcaklığında yükseltgenebildiğinden dolayı taşıtlarda kullanılabilme olasılığı daha yüksektir (MCNICOL, 1978),
- g) Metanol sıvı bir yakıttır, bu nedenle depolanması ve transferi hidrojen gibi gaz yakıtlara göre daha kolaydır,
- h) DMYP'nin ağırlığı içten yanmalı motorlara göre ve geleneksel pillere göre daha düşüktür,
- i) DMYP için elektrokimyasal yükseltgenmeyi sağlayacak ucuz ve verimli bir katalizör bulunduğu takdirde, metanol asit çözeltisi içerisinde diğer yakıt pillerine göre daha aktif olacaktır.

DMYP'nin şematik gösterimi Şekil 1.1.'de verilmiştir.

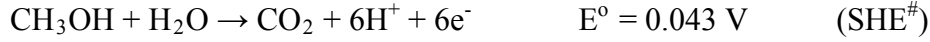


Şekil 1.1. Doğrudan metanol yakıt pillerinin şematik gösterimi.



Doğrudan metanol yakıt pillerinin çalışma prensibi kısaca şu şekilde özetlenebilir; anotta metanol yükseltgenerek karbondioksit'e dönüşürken, katotta oksijen suya indirgenmektedir. Tepkimeler aşağıda verilmiştir;

Anot tepkimesi:



Katot tepkimesi:



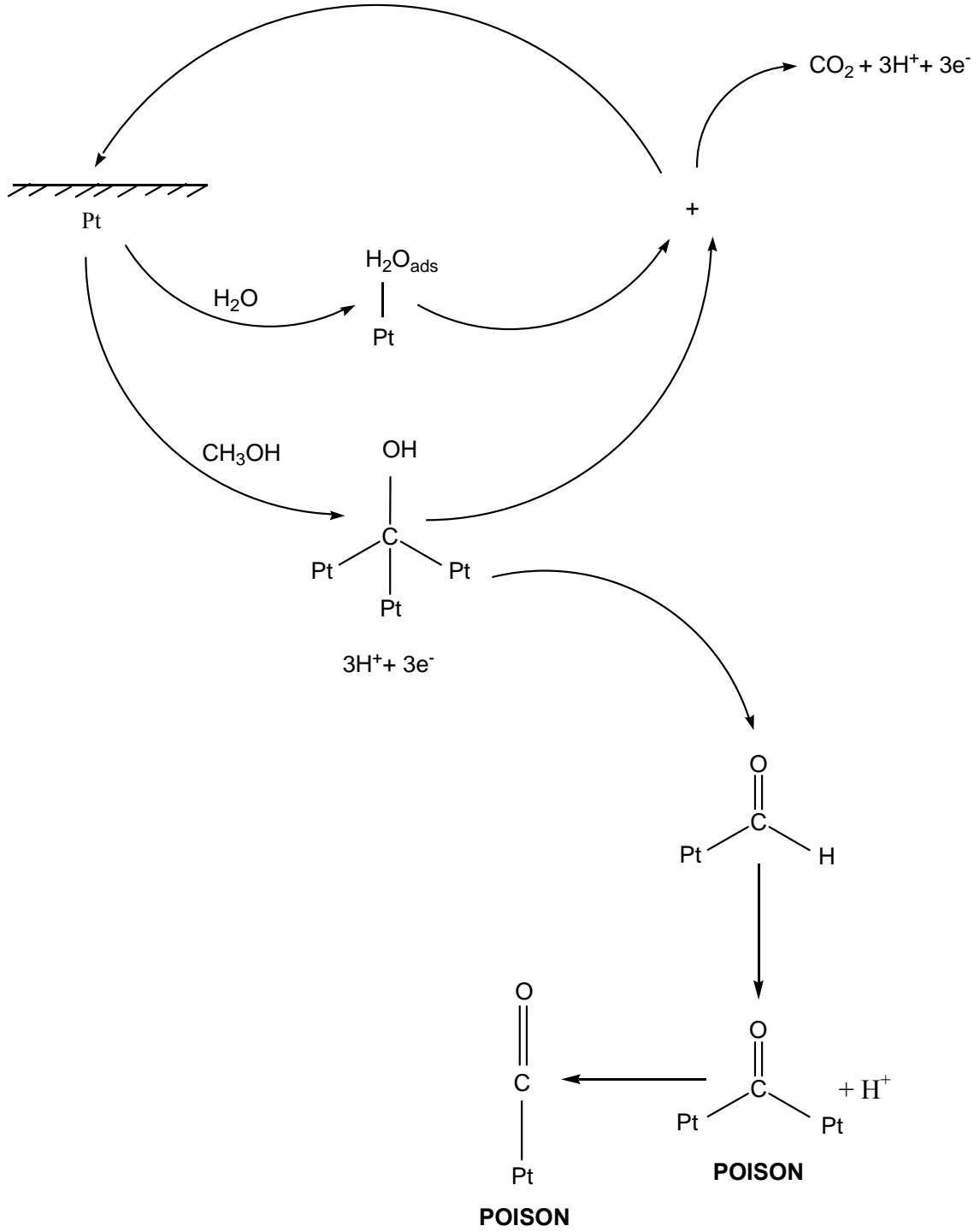
Toplam tepkime:



# Standart hidrojen elektrodu.

Yukarıda verilen pekçok avantaja rağmen DMYP'nin pratikte kullanılmasını önleyen başlıca iki problem vardır;

- i) DMYP'nin fiyatı ve
- ii) Katalizörün zehirlenmesi. Bu durum kısaca şu şekilde açıklanabilir; metanolün yükseltilmesi sırasında  $\text{CH}_3\text{OH}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ , 3 mol  $\text{H}^+$  ve 3 mol elektron üreterek katalizörün yüzeyinde tutunur. Fakat bu tutulan türler metanolün parçalanması sonucunda ortaya çıkan  $\text{CO}$ ,  $\text{CHO}$  gibi bazı ara ürünler olabilir. Metanolün yükseltgenme tepkimesi sırasında bu ara ürünlerin katalizörün yüzeyini kapatması olayı katalizörün zehirlenmesi olarak ifade edilir. Fakat metanol yükseltgenme tepkimesinin tamamlanması için platin yüzeyine tutunan  $\text{COH(ads)}$  ve  $\text{H}_2\text{O(ads)}$  tepkimeye girerek,  $\text{CO}_2$ , 3 mol  $\text{H}^+$  ve 3 mol elektron üretmesi gerekmektedir (MCNICOL, 1981; BAGOTZKY, 1967; BIEGLER, 1967, BAGOTZKY, 1977 ve HAMPSON, 1979). Tepkimenin oluşumu Şekil 1.2'e verilmiştir (GÖKAĞAÇ, 1993).



**Şekil 1.2.** Platin nanoparçacıklı katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşen metanol oksitlenme tepkimesinin şematik diyagramı. (Metanolün yükseltgenme reaksiyonu ve platin nanoparçacıklı katalizörün yüzeyindeki zehirlenme reaksiyonu aynı anda gerçekleşmektedir) (GÖKAĞAÇ, 1993).

### **1.5.1. DMYP'DE KATALİZÖR KULLANILMASININ NEDENİ**

Yakıt pillerinde metanolün kullanılmasındaki en önemli problem, metanolün asit çözeltisi içerisindeki düşük elektrokimyasal aktivitesidir ve bu durum DMYP'nin pratikte kullanımını önlemektedir. Bu nedenle metanolü aktive etmek için katalizöre ihtiyaç vardır (BOCKRİS, 1969 ve MCNİCOL, 1978). Ancak asit çözeltisi içerisinde metanolü elektrokimyasal olarak yükseltmek için ucuz ve verimli katalizörlerin geliştirilmesi ile DMYP'nin pratikte kullanımı gerçekleştirilebilir. Günümüzde DMYP için en başarılı katalizörler platin başta olmak üzere platin grup metallerini içermektedir.

### **1.6. NANOPARÇACIK NEDİR VE NİÇİN KULLANILIR?**

Nanoparçacık, 100 nm'den daha küçük bir boyuta sahip mikroskobik parçacıklardır. Günümüzde özellikle biyomedikal, optik ve elektronik gibi sahalarda çok çeşitli potansiyel uygulamaları olduğu için nanoparçacıklar üzerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu büyük ilginin en önemli sebebi kuşkusuz ki bu parçacıkların atomik yapılarla büyük kümelenmiş yapılar arasında bir köprü oluşturmalarıdır. Büyük kümelenmiş yapılar boyutlara bağlı kalmaksızın belli fiziksel özelliklere sahiptirler fakat nano boyuttaki taneciklerde böyle bir durum söz konusu değildir, bir başka ifadeyle nano boyutuna bağlı olarak özellikleri değişebilmektedir. Bu özellikten dolayı maddelerin yüzeylerindeki atomların yüzdesi büyük önem kazanmaktadır. Büyük kümelenmiş yapılarda (1 mikrometreden daha büyük) ise maddelerin yüzeylerindeki atomların yüzdesi çok daha azdır. Bu açıdan düşünürsek katalizör sentezinde nano boyutta taneciklerin kullanılması daha avantajlı gözükmektedir. Çünkü nanoboyuttaki taneciklerle oluşturulacak katalizörlerin aktif yüzey alanı, kümelenmiş daha büyük taneciklere göre çok daha geniştir. Bu amaçla DMYP içinde kullanılacak olan katalizörlerin aktif yüzey alanının geniş olması için katalizör olarak büyük kümelenmiş yapılar yerine daha küçük boyutta (nano boyutta) tanecikler sentezlenmeli ve kullanılmalıdır.

### **1.7. ÇALIŞMANIN AMACI**

Yukarıda da bahsedildiği gibi DMYP'de yakıt olarak kullanılan metanolün yeterince aktif olmamasından dolayı katalizörlere ihtiyaç duyulmaktadır ve katalizörün aktif yüzey

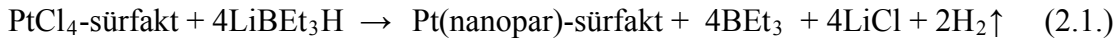
alanını artırmak suretiyle katalizörlerin etkinliğini artırmak mümkündür. Bu amaçla özellikle nanoparçacıklı katalizörler aktif yüzey alanları geniş olduğu için katalizör kullanımında tercih edilmektedir ve çoğunlukla platin ve platin grubu metallere nanoparçacıklı katalizörler üretilmektedir. Katalizörlerin sentezinde sürfaktan olarak bilinen organik moleküller kullanılmakta ve bu maddeler sentezlenen katalizörlerin metal büyüklüğünün tanımlanmasında önemli rol oynamaktadır. Küçük boyutta sentezlenen nanoparçacıklı katalizör daha geniş aktif yüzey alanına sahip oldukları için katalizörün daha etkin çalışmasına neden olmaktadır. Bu amaçla bu çalışmada tert-nonil merkaptan, 1-heptantiol, 1-hekzadekantiol ve 1-oktadekantiol gibi sürfaktanlar kullanılarak karbon destekli nano boyutta platin içeren nano boyutta katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörlerde başlangıç maddesi olarak  $PtCl_4$  ve  $H_2PtCl_6$  kullanılmıştır. Ayrıca farklı sürfaktan ve başlangıç maddeleri ile hazırlanan bu katalizörler önce geçirmeli elektron mikroskobu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, X-ışınları kırınımı, dönüşümlü voltmetre gibi tekniklerle karakterize edilmiş ve bu katalizörlerin metanol yükseltgenme tepkimesine karşı aktiviteleri elektrokimyasal metodla tayin edilmiştir. Bu çalışmada kullanılacak tert-nonil merkaptan, 1-heptantiol gibi sürfaktanlar literatürde daha önce bu amaç için hiç kullanılmamış olup ilk kez bu çalışmada kullanılmıştır.

## DENEYSEL KISIM

### 2.1. KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

#### 2.1.1. 1-HEPTANETİOL İLE KARARLI HALE GETİRİLEN 1:1 TİOL/PLATİN ORANINA SAHİP, PLATİN NANOPARÇACIKLARININ HAZIRLANMASI (KATALİZÖR IA)

0,25 mmol (0.0808 g) PtCl<sub>4</sub> (99 %, Alfa) yaklaşık 1 saat 20 mL susuz tetrahydrofuran (THF, 99.5 %, Merck) içerisinde çözülmüş, bu çözeltiye 0,25 mmol (39 µL) 1-heptantiol (C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>SH, 95 %, Merck) ilave edilmiş ve karışım yaklaşık 2.5 saat şiddetli bir şekilde karıştırılmıştır. Son olarak, tiol tarafından etrafı çevrilen platin kompleksleri, lityum trietilborohidritin (superhydride, 1.0 M THF içerisinde çözülmüş, Aldrich) damla damla ilavesiyle indirgenmiştir. Eşitlik 2.1'e göre hiç H<sub>2</sub> gazı çıkmayınca kadar indirgen ilavesine devam edilmiştir. Tüm bu işlemler yüksek saflıktaki argon atmosferinde yapılmıştır. Çözeltinin kırmızımsı kahverengi renkli olması, platin nanoparçacıkların oluştuğunun göstergesidir. Sonuçta elde edilen çözelti, içindeki fazla tiolleri uzaklaştırmak için ultrasonik banyo içerisinde 50-60 ml etanol (99.9 %, Merck) ile yıkanmış ve daha sonra parçacıkları çöktürmek amacıyla santrifüj edilmiştir. Bu işleme, berrak bir çözelti elde edilinceye kadar devam edilmiştir. Son olarak, kalan katı nanoparçacıklar oda sıcaklığında vakum altında kurutulmuştur (YEE, 1999 ve BRUST, 1994).



#### 2.1.2. DİĞER SÜRFAKTANLARLA KARARLI HALE GETİRİLEN 1:1 TİOL/PLATİN ORANLI, Pt NANOPARÇACIKLARININ HAZIRLANMASI

Katalizör Ia, IIa, IIIa, IVa ve Katalizör Ib, I Ib, IIIb, IVb.' nin sentezinde başlangıç maddesi olarak PtCl<sub>4</sub> (a serisi için) ve H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> (b serisi için) ve sürfaktan olarak sırasıyla 1-heptantiol, tert nonil merkaptan, 1-hekzadekantiol, 1-oktadekantiol gibi maddeler kullanılmış ve bölüm 2.1.1'de verilen metodun aynısı takip edilmiştir (Table 2.1.).

**Tablo 2.1.** Katalizör Ia-IVa and Ib-IVb için kullanılan sürfaktan ve başlangıç maddeleri

Katalizör	Kullanılan Platin Kompleks	Sürfaktan
Katalizör Ia	PtCl <sub>4</sub>	1-Heptantiol
Katalizör Ib	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1-Heptantiol
Katalizör IIa	PtCl <sub>4</sub>	Tert Nonil Merkaptan
Katalizör IIb	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Tert Nonil Merkaptan
Katalizör IIIa	PtCl <sub>4</sub>	1-Hekzadekantiol
Katalizör IIIb	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1-Hekzadekantiol
Katalizör IVa	PtCl <sub>4</sub>	1-Oktadekantiol
Katalizör IVb	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	1-Oktadekantiol

### 2.1.3. KARBON DESTEKLİ PLATİN NANOPARÇACIKLI KATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI

Sentezlenen platin nanoparçacıklı katalizör ile Cabot Vulcan XC-72 karbon (10 % ağırlık metal nanoparçacık) karıştırılmış (GÖKAĞAÇ, 1993 ve LİU, 2004), bu karışıma 10 mL etanol ilave edilmiş ve karbon üzerinde metal nanoparçacıkların homojen dağılması için 2-3 gün boyunca şiddetli bir biçimde karıştırılmıştır. Daha sonra hazırlanan çözeltinin sıvı kısmı atılmış, geri kalan katı kısım ise vakum altında oda sıcaklığında kurutulmuştur (GÖKAĞAÇ, 1993).

### 2.2. ELEKTROT HAZIRLAMA

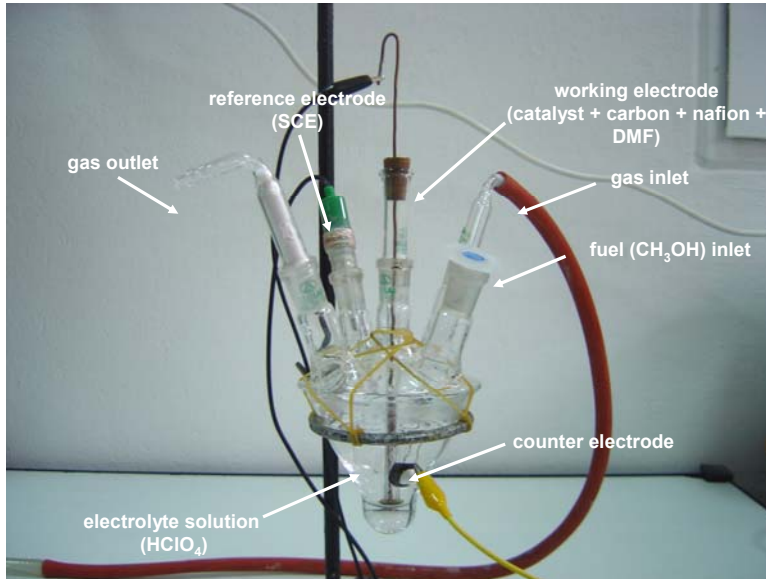
Elektrot çözeltisini hazırlamak için 36,78 mg karbon destekli toz halindeki katalizör, 0,5 mL Nafion (Aldrich, 5 % ağırlıkça), 0,15 mL N,N-dimetil formamid (Merck, 99.5 %) ve 2,5 mL damıtık su ile karıştırılmış ve karışım tamamen homojen hale gelinceye kadar ultrasonik banyoda bırakılmıştır. Oluşan homojen çözeltiden 50 µL alınmış ve çalışma elektrodumuz olan, 0.7 cm çapındaki camsı karbon elektrodun üzerine damlatılmış ve 40°C’de 20 dk, 65°C’de 20 dk ve son olarak 100°C’de 1 saat kurutulmuştur [2].

### 2.3. KATALİZÖRLERİN METAL İÇERİĞİNİN BELİRLENMESİ

Sümfaktanlar ile kararlı hale getirilen karbon destekli Pt nanoparçacıklı katalizörlerin belirli bir miktarına 100 mL kral suyu (3 hacim HCl (37 %, Merck) ve 1 hacim HNO<sub>3</sub> (65 %, Merck)) ilave edilmiş, karışımın hacmi yaklaşık 25 mL'ye düşene kadar buharlaştırılmıştır ve daha sonra çözeltiye 25 mL derişik HCl ilave edilmiştir. Bu işlem 4 kez tekrar edilmiştir. Sonuçta elde edilen çözelti süzölmüş ve üzerine 100 mL damıtık su ilave edilmiştir. Katalizörün metal içeriği ODTÜ Merkezi labaratuvarındaki Leeman Lab ICP-OES ile belirlenmiştir.

### 2.4. ELEKTROKİMYASAL HÜCRE DİZAYNI

Dönüşümlü voltametre ölçümleri Solartron 1285 potentiostat/galvanostat ile üç elektrotlu elektrokimyasal hücrede yapılmıştır. Çalışma elektrodu 0.7 cm çapında camsı karbon üzerine yerleştirilen katalizörden oluşmaktadır. Doymuş kalomel elektrodu referans olarak, camsı karbon ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır. 0.1 M HClO<sub>4</sub> (60 %, Merck) ve 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.4 M CH<sub>3</sub>OH (99.8 %, Merck) çözeltileri elektrolit çözeltisi olarak kullanılmıştır (Şekil 2.1.). Elektrolit çözeltideki ve elektrokimyasal hücredeki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla her deney için saf argon gazı sistemden geçirilmiştir.



Şekil.2.1. Elektrokimyasal hücre

## 2.5. FİZİKSEL TEKNİKLER

Metanol yükseltgenmesi için hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu aşağıda verilen tekniklerle gerçekleştirilmiştir.

### *Dönüşümlü Voltametre*

Hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal özellikleri Solartron 1285 potentiostat/galvanostat ile aydınlatılmıştır (ODTÜ Kimya Bölümü).

### *X-Işını Kırınımı*

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapıları, Ultima + theta-theta yüksek çözünürlüklü goniometer ile Rigaku diffractometer ve Cu ( $K\alpha$ , 40 kV, 40 mA,  $\lambda = 1.54056\text{Å}$ ) ışınması ile yapılmıştır (ODTÜ Kimya Bölümü).

### *Geçirmeli Elektron Mikroskobu*

Hazırlanan katalizörlerin içinde bulunan metal nanoparçacıkların büyüklüğü ve karbon destek üzerindeki dağılımları, Jeol JEM 3010, 300 kV (Kırıkkale Üniversitesi) ve Leo 906-E, 120 kV (Ankara Üniversitesi - İbni Sina Hastanesi) geçirmeli electron mikroskopları ile gerçekleştirilmiştir.

### *X-ray Fotoelektron Spektroskopisi*

Hazırlanan katalizörlerde bulunan metallerin yükseltgenme durumları, X ışınları kaynağı olarak Mg kaynağı ve  $K\alpha$  çizgileri (1253.6 eV, 10 mA), Specs spectrometre ile bulunmuştur (ODTÜ Merkezi Laboratuvarı).



## SONUÇLAR ve TARTIŞMA

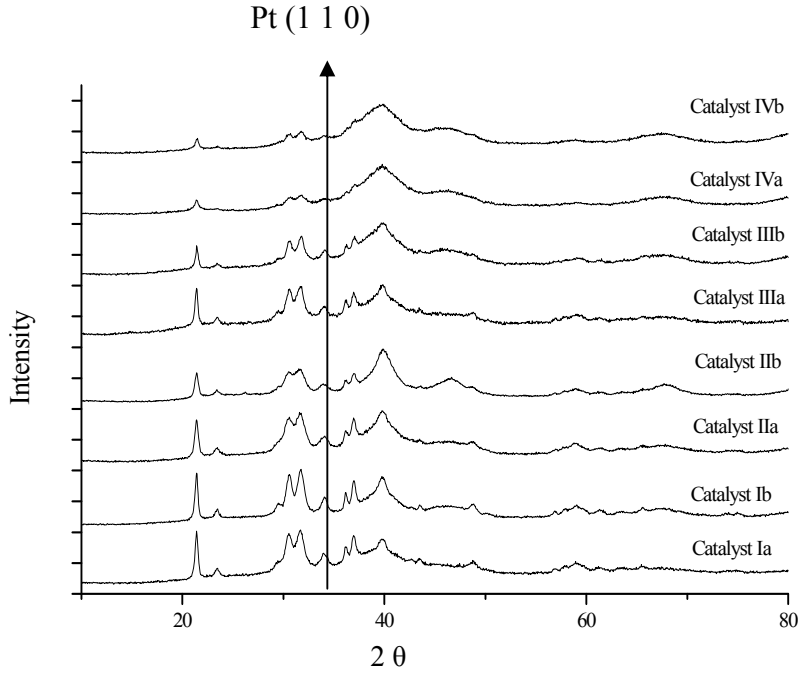
### 3.1. X-IŞINI KIRINIMI VE GEÇİRMELİ ELEKTRON MİKROSKOBU

Hazırlanan metal nanoparçacıkların ortalama boyutlarını belirlemek amacıyla XRD and TEM teknikleri kullanılmıştır. X-ışını kırınımı tekniğinde Scherrer formülü kullanarak nanoparçacıklarının ortalama boyutları bulunabilir (KINOSHITA, 1977).

$$L = k\lambda / (\beta_{1/2} \text{Cos}\theta)$$

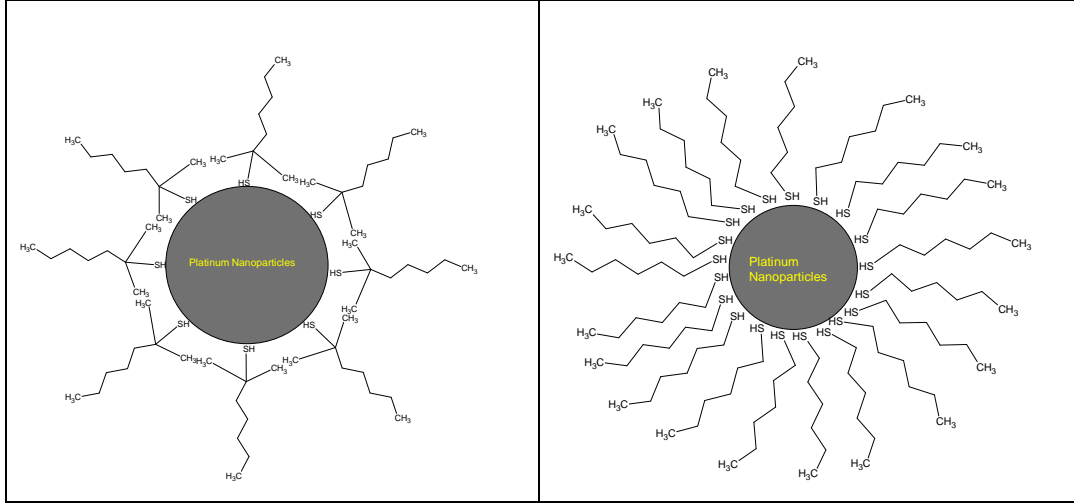
L = etkin kristali, k = sabit [0.9 Klug ve Alexander (KLUG, 1962) tarafından tavsiye edilen rakam],  $\lambda$  = gelen X ışının dalga boyu,  $\beta$  = kırınım pikinin yarısının genişliği ve  $\theta$  = pikin pozisyonu. Bu formül metal parçacıklarda boyut dağılımı homojen olduğu zaman rahatlıkla kullanılabilirken, metal parçacıklarındaki boyut dağılımı homojen değil ise bu yöntem kullanılamaz.

Sentezlenen katalizörlerde platinin yüzey merkezli kübik (face-centered cubic) bir yapıya sahip olduğu  $2\theta = 39.90$  (111),  $46.35$  (200) and  $67.75$  (220) (JCPDS Kart No: 87-0640) de elde edilen X-ışınları kırınımı piklerinden anlaşılmıştır, Şekil 3.1. X-ışınları kırınımında elde edilen piklerin geniş olması sentezlenen parçacıkları küçük boyutta olduğunun bir göstergesidir. Platinin verdiği bu piklerin yanında ayrıca spektrumda  $2\theta = 21.40$ ,  $23.40$ ,  $30.70$ ,  $31.55$ ,  $33.90$ ,  $36.20$  and  $37.00$ 'de son derece keskin piklere rastlanmıştır. Muhtemelen bu pikler sürfaktantı temizleme sırasında tam olarak ortamdaki uzaklaştırılmayan sulfur içeren hidrokarbonların kristallenmesinden kaynaklanmaktadır. (Örneğin  $\text{CS}(\text{HS})_2$  Rigaku X ışınları kırınımı programı tarafından tahmin edilen sulfur hidrokarbonlarından birisidir.)



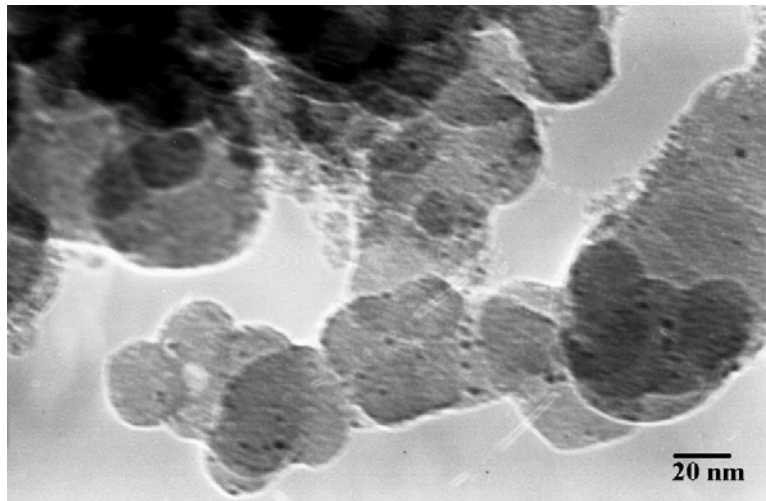
**Şekil 3.1.** Sentezlenen tüm katalizörlerin X-ışınları kırınımı

Platin nanoparçacıklarının ortalama büyüklükleri X-ışınları kırınımında elde edilen pikler yardımıyla sırasıyla Katalizör I a-b, Katalizör II a-b, Katalizör III a-b ve Katalizör IV a-b için ~2.0 nm, ~3.0 nm, ~1.2 nm ve ~1.0 nm olduğu tespit edildi (Tablo 3.1). Bu sonuçlar bize platin nanotaneçiklerinin boyutlarının kullanılan başlangıç maddesine göre değil, ancak kullanılan sürfaktanların türüne bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Daha önce bu konuyla ilgili yaptığımız çalışmada da görüldüğü gibi dallanmış (branch) yapılı sürfaktanlarla hazırlanan platin nanoparçacıklı katalizörler, düz zincirli sürfaktanlarla hazırlanan katalizörlere göre daha büyük boyutlara sahiptir. Örneğin tert nonil merkaptan gibi dallanmış yapılı sürfaktanla hazırlanan platin nanoparçacıkları yaklaşık 3 nm büyüklüğe sahipken 1-heptantiol gibi düz zincirli sürfaktanla hazırlanan platin nanoparçacıklar yaklaşık 2 nm büyüklüğe sahiptir. Başka bir ifadeyle dallanmış yapıya sahip sürfaktanlarla hazırlanmış katalizörler daha büyük parçacık boyutuna sahip olma eğilimindedirler. Aslında bu da dallanmış yapılı sürfaktanlarla oluşan misellerin arasındaki boşlukların daha büyük olmasıyla yakından ilgili olabilir. Bu durum şematik olarak Şekil 3.2’de daha rahat görülebilir (ŞEN, 2007 ve ŞEN, 2007). Burada vurgulanması gereken bir diğer nokta da kullanılan sürfaktanların zincir uzunluğu arttıkça elde edilen platin nanoparçacıklarının boyutları azalmasıdır (TU, 2003).

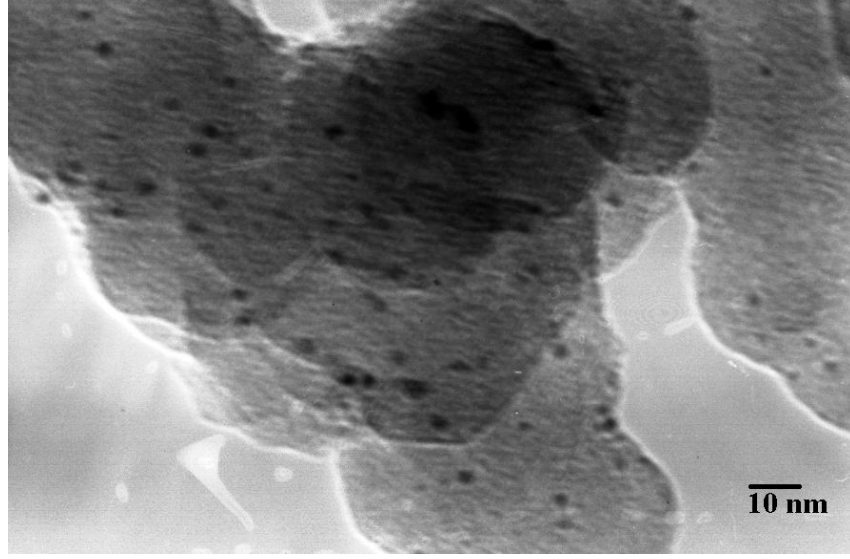


**Şekil 3.2.** Platin nanoparçacıkların oluşumu

Şekil 3.3.a ve b Katalizör Ia ve IIa' nın elektron mikroskop görüntüleri ve platin nanoparçacıklarının dağılımını göstermektedir. Bu şekillerde de görüldüğü gibi platin nanoparçacıklarının boyutları birbirine çok yakındır ve bu parçacıklar karbon destek üzerinde düzgün bir dağılım sergilemektedir. Tablo 3.1'de de belirtildiği gibi geçirmeli electron mikroskop görüntülerine göre sırasıyla Katalizör I a-b, Katalizör II a-b, Katalizör III a-b, Katalizör IV a-b yaklaşık  $\sim 2.0 \pm 0.2$  nm,  $\sim 3.0 \pm 0.2$  nm,  $\sim 1.2 \pm 0.2$  nm,  $\sim 1.0 \pm 0.2$  nm büyüklüğe sahiptir. Bu sonuçlar X-ışınları kırınımından elde edilen sonuçlarla son derece uyum içerisindedir. Ayrıca parçacıkların bir araya gelip daha büyük parçacıklar oluşturması gibi bir duruma da rastlanmamıştır.



**Şekil 3.3.a.** Katalizör Ia'nın geçirmeli elektron mikroskop görüntüsü (TEM)



**Şekil 3.3.b.** Katalizör IIa'nın geçirmeli elektron mikroskop görüntüsü (TEM)

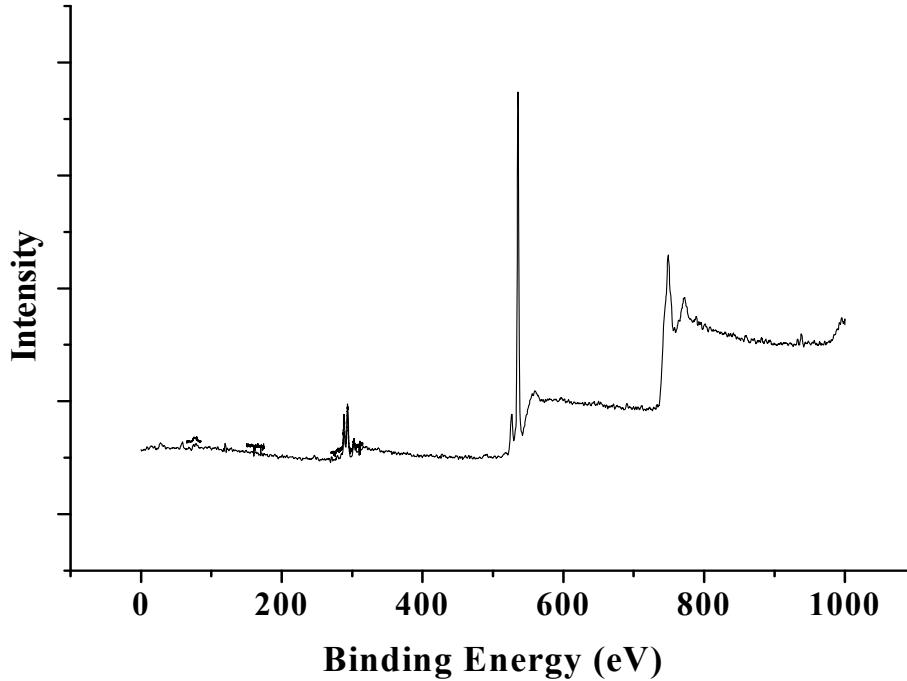
**Tablo 3.1.** Platin parçacıklarının ortalama boyutları (a) X-ışınları kırınımı ile hesaplanan (b) Geçirmeli elektron mikroskopunda gözlemlenen

Katalizörler	A	b
Katalizör Ia	~2.0 nm	~2.0 ± 0.2 nm
Katalizör Ib	~2.0 nm	~2.0 ± 0.2 nm
Katalizör Iia	~3.0 nm	~3.0 ± 0.2 nm
Katalizör Iib	~3.0 nm	~3.0 ± 0.2 nm
Katalizör IIIa	~1.2 nm	~1.2 ± 0.2 nm
Katalizör IIIb	~1.2 nm	~1.2 ± 0.2 nm
Katalizör IVa	~1.0 nm	~1.0 ± 0.2 nm
Katalizör Ivb	~1.0 nm	~1.0 ± 0.2 nm

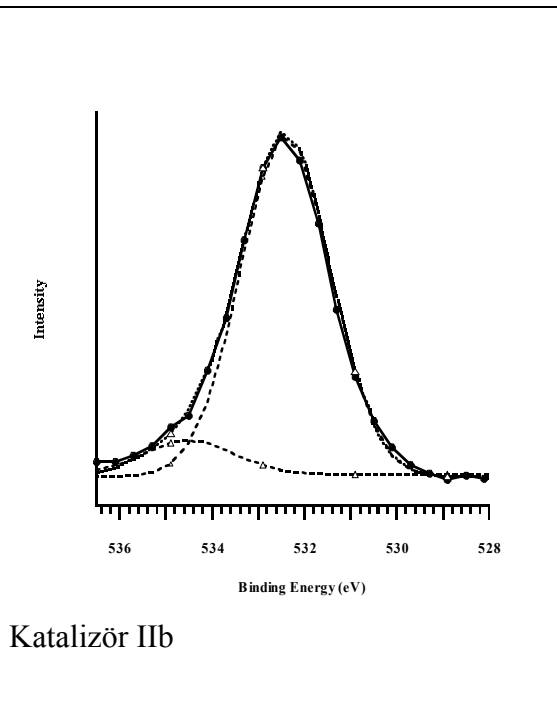
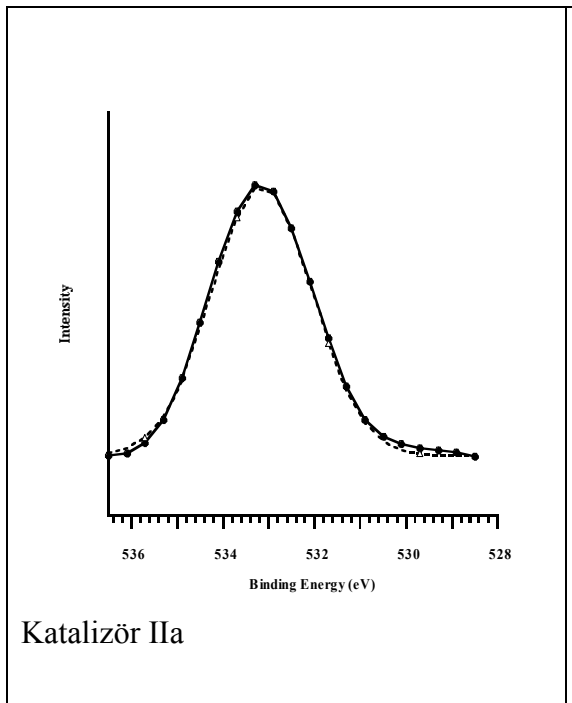
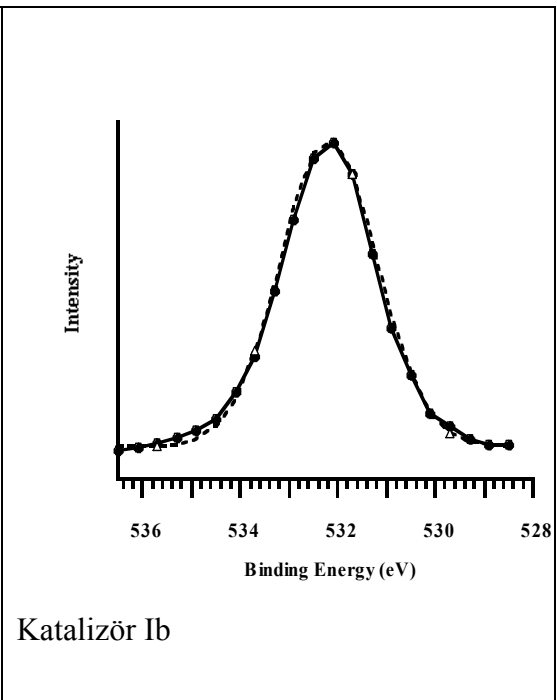
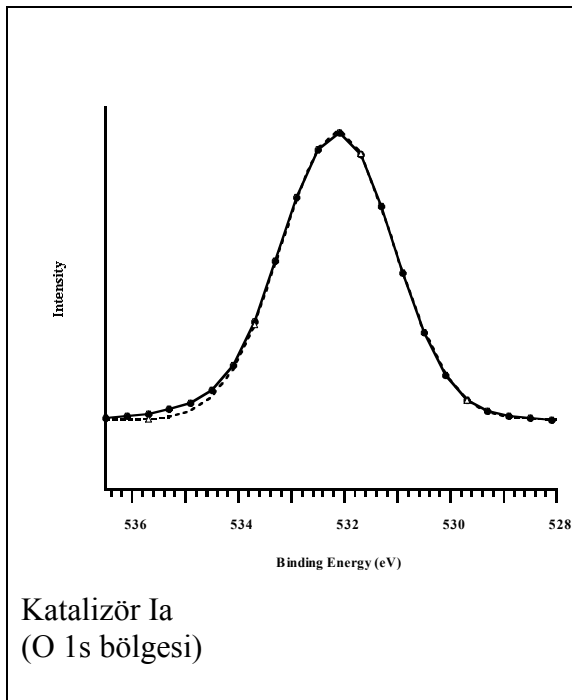
### 3.2. X-IŞINLARI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ

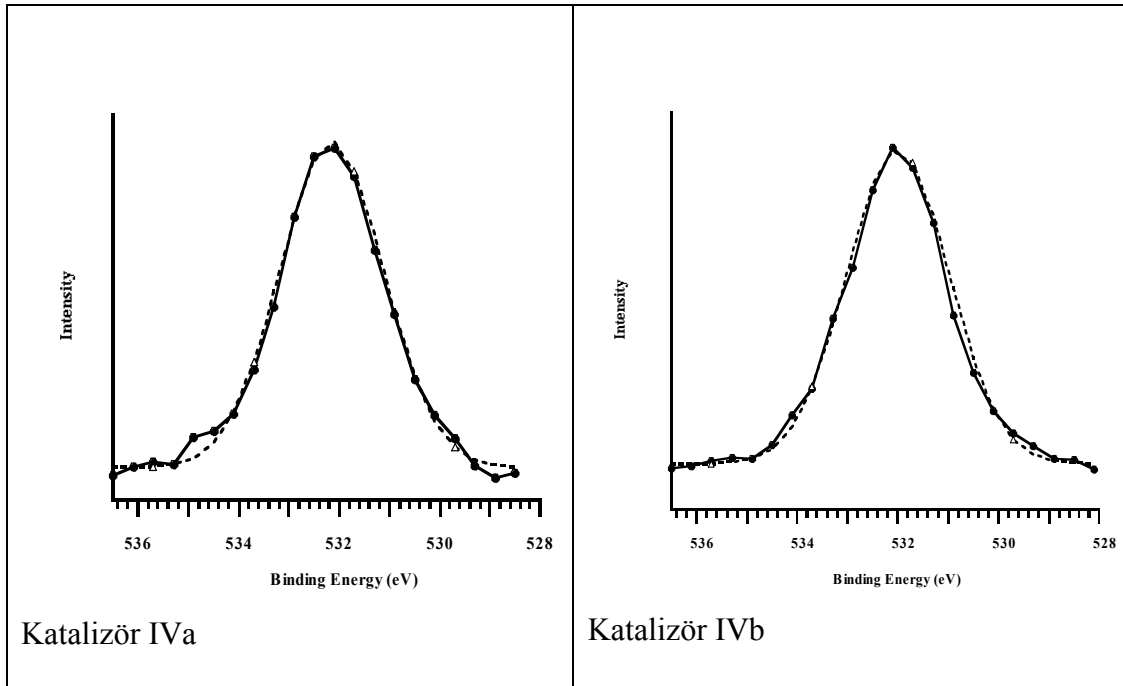
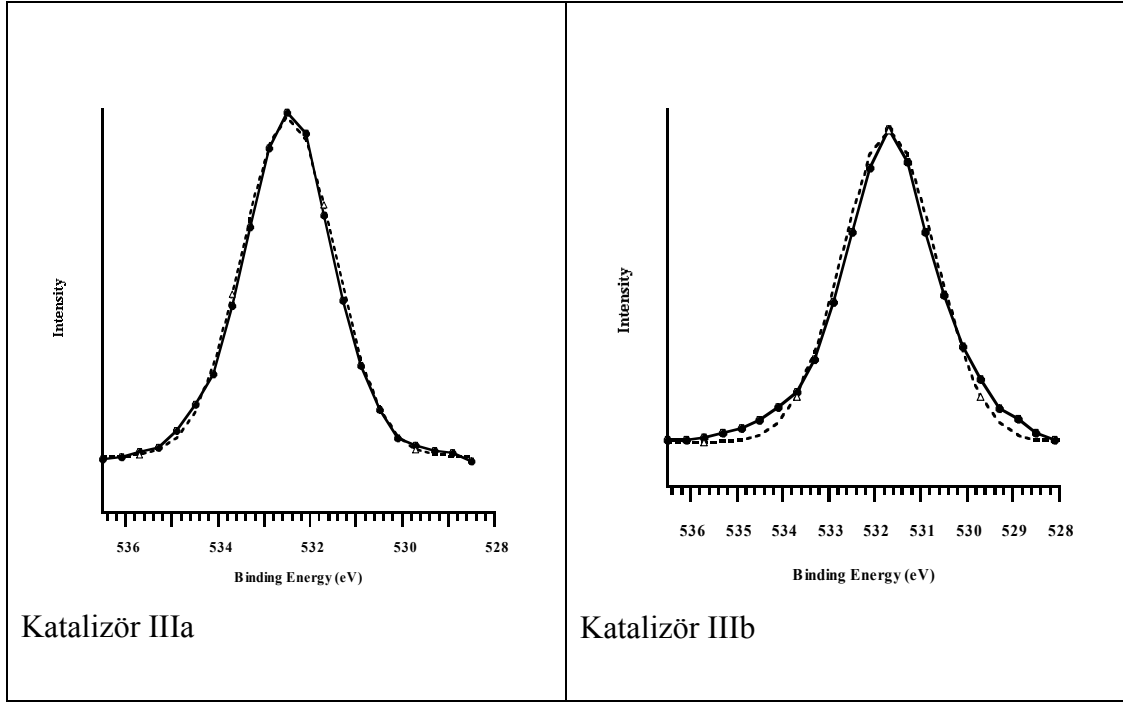
Sentezlenen katalizörlerin içeriğini, katalizörün içinde bulunan elementlerin oksidasyon durumları ve bunların birbirlerine oranlarını araştırmak amacıyla X-ışınları fotoelektron

spektroskopisi kullanılmıştır. Pt 4f, S 2p, O 1s ve C 1s bölgeleri incelenmiş ve Şekil 3.4 verilmiştir. 284.5 eV’ da C 1s bölgesinde karbon pikini olması, sentezlenen tüm katalizörlerde sürfaktanların etanol ile yıkanma sonucunda tam olarak ortamdan uzaklaştırılmadığını açıkça göstermektedir. Tablo 3.2 ve Şekil 3.5 a ve b’de de görüldüğü gibi sentezlenen tüm katalizörlerin O 1s bölgesi incelenmiş ve 532.0 eV çevresinde simetrik pikler gözlemlenmiştir. Ayrıca Katalizör IIa için 533.2 eV ve Katalizör IIb için 532.4 eV ve 534.5 eV’da pikler gözlemlenmiştir (GÖKAĞAÇ, 1993). Bu piklerin kaynağını araştırmak amacıyla O 1s bölgesi için Gaussian fitting analizi yapılmış ve analiz sonucunda sentezlenen tüm katalizörlerde yaklaşık  $531.5 \pm 0.5$  eV’da yüzeye tutulan hidroksite ( $\text{OH}_{\text{ads}}$ ) karşılık gelen pikler gözlemlenmiştir. Fakat Katalizör IIa ve IIb’de bu piklerin yanında farklı olarak  $533.0 \pm 1.0$  eV’da yüzeyde tutulan suya ( $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ ) karşılık gelen bir pik gözlemlenmiştir (PEUCKERT, 1984 ve PEUCKERT, 1984). Bu iki katalizörde hidroksit 65 %, su ise 35 % oranında yüzeyde tutulmaktadır.



Şekil 3.4. Katalizör Ia'nın geniş aralıkta alınmış X-ışınları fotoelektron spektrumu.





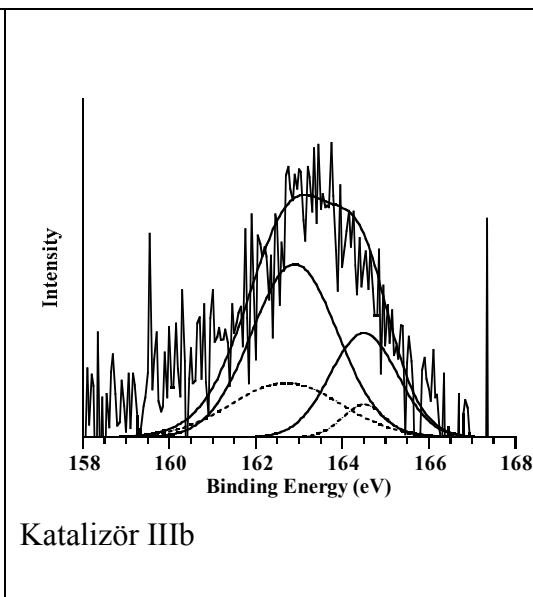
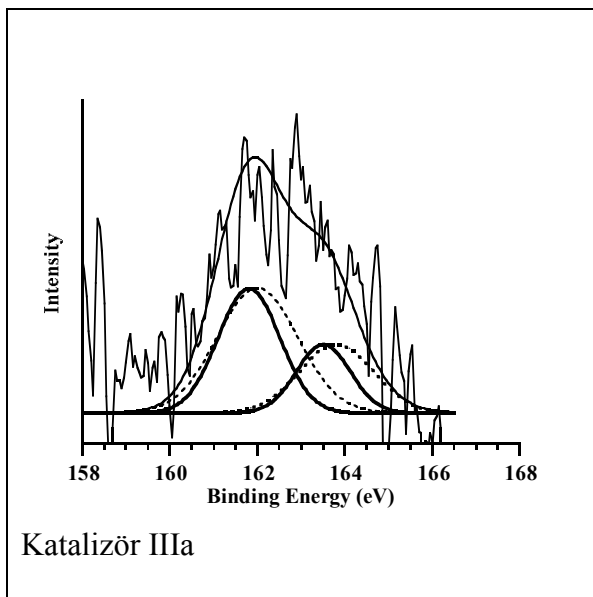
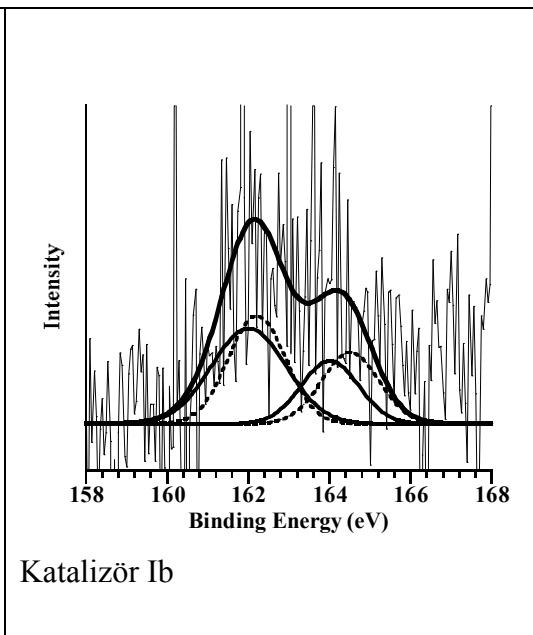
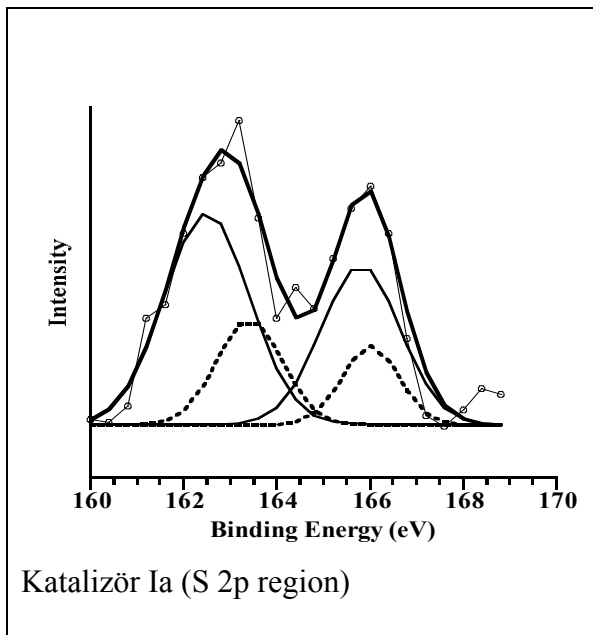
Şekil 3.5. Sentezlenen tüm katalizörlerin O 1s bölgesi

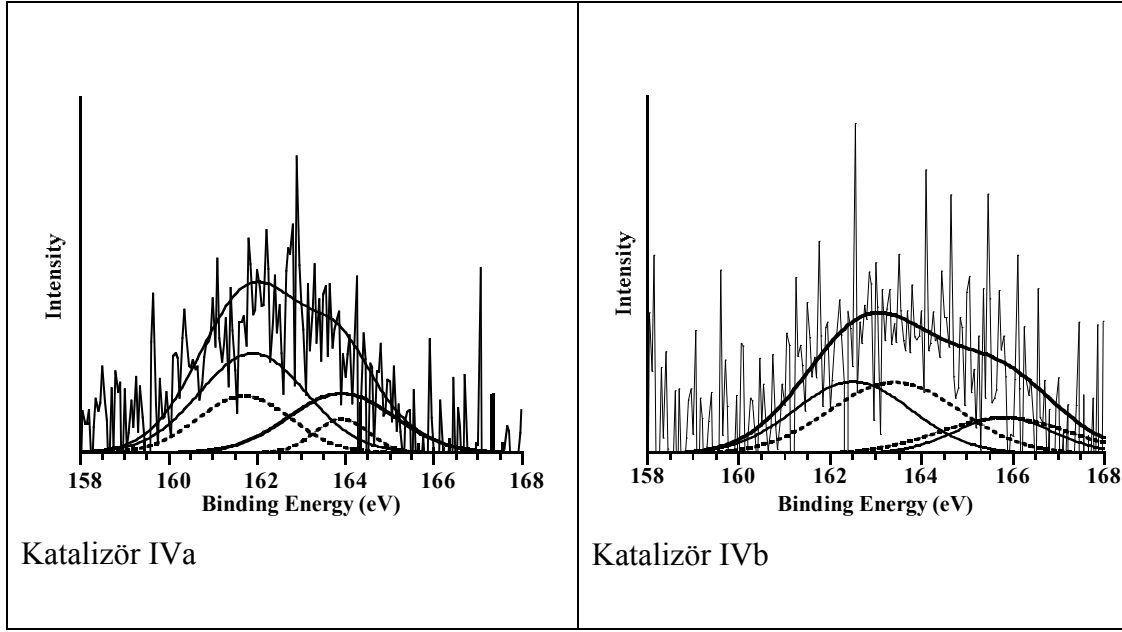
**Tablo 3.2.** Sentezlenen tüm katalizörlerin O 1s bağlanma enerjileri, eV, (parantez içindeki numaralar yüzde oranlarını göstermektedir.)

	O 1s	O 1s
Katalizörler	Yüzeyde tutulan hidroksit	Yüzeyde tutulan su
Katalizör Ia (PtCl <sub>4</sub> +1-Heptantiol)	532.1	
Katalizör Ib (H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> +1-Heptantiol)	532.2	
Katalizör IIa (PtCl <sub>4</sub> +Tert Nonil Merkaptan)		533.2
Katalizör IIb (H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> +Tert Nonil Merkaptan)	532.4 (65)	534.5 (35)
Katalizör IIIa (PtCl <sub>4</sub> +1-Hekzadekantiol)	532.5	
Katalizör IIIb (H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> +1-Hekzadekantiol)	531.7	
Catalysts IVa (PtCl <sub>4</sub> +1-Oktadekanthiol)	532.2	
Catalysts IVb (H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> +1-Oktadekantiol)	532.0	

Sentezlenen tüm katalizörler için S 2p bölgesinde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Katalizör IIa ve IIb haricindeki tüm katalizörler kükürt pikleri içermektedirler. Gaussian fitting analizi Şekil 3.6’da görüldüğü gibi pik alanı oranları 2:1 ve pikler arasındaki fark 1.2 eV olacak şekilde yapılmıştır (CASTNER, 1996). S 2p spektrumu iki farklı tip kükürt içeren iki çiftten oluşmaktadır. 162.0 eV ile 162.7 eV arasındaki birinci çift pikleri katalizör yüzeyine bağlanmış kükürt atomlarını (CASTNER, 1996), 164.0 eV ile 165.5 eV arasındaki ikinci çift pikleri ise katalizör yüzeyine bağlanmamış kükürt atomlarını göstermektedir (ZUBREAGER, 1995). Tablo 3.3’den açıkça görülebileceği gibi Katalizör IIa ve IIb haricindeki sentezlenen diğer tüm katalizörler yüzeylerinde kükürt içermektedir ve bunlar Tablo 3.3’de katalizör yüzeyine bağlanmış ya da bağlanmamış kükürt grupları kısaca özetlenmiştir.





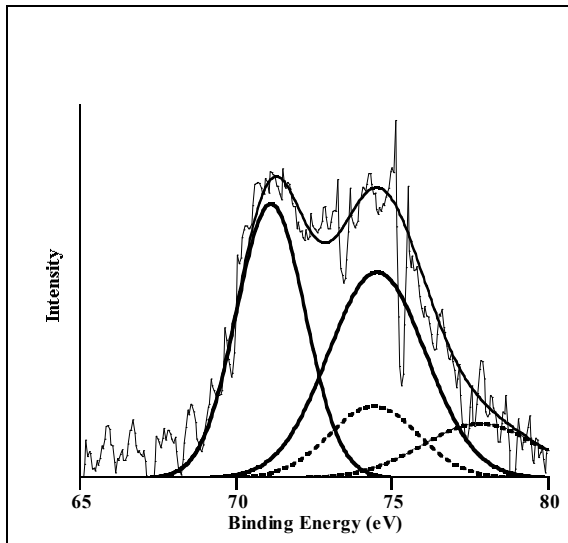


Şekil 3.6. Sentezlenen katalizörlerin S 2p bölgesi.

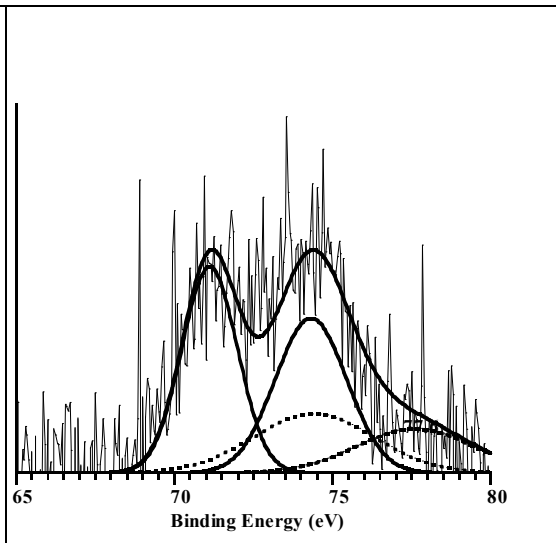
Tablo 3.3. Sentezlenen katalizörlerin S 2p<sub>3/2</sub> bağlanma enerjileri, eV, (parantez içindeki numaralar yüzde oranlarını göstermektedir.)

	S 2p <sub>3/2</sub>	S 2p <sub>3/2</sub>	
Katalizörler	Bağlanmış Tioller	Bağlanmamış Tioller	Oran (Bağlı/Bağlanmamış)
Katalizör Ia	162.4	165.5	1.46
Katalizör Ib	162.2	164.5	1.70
Katalizör IIIa	162.1	164.0	2.02
Katalizör IIIb	162.7	164.5	2.48
Katalizör IVa	162.0	164.0	1.94
Katalizör IVb	162.4	165.5	2.17

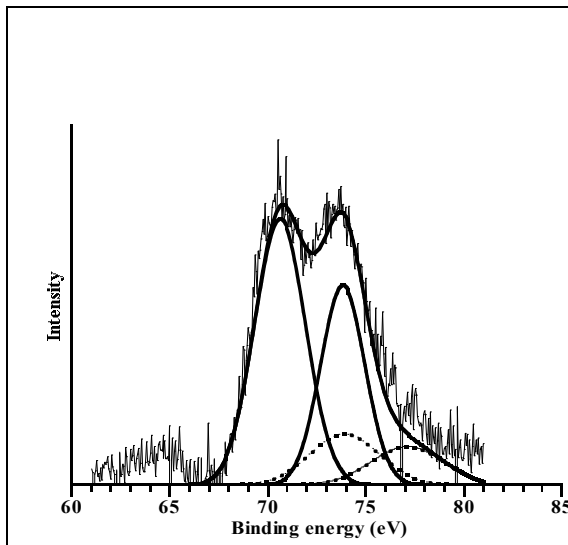
Şekil 3.7 Pt 4f bölgesine ait pik fittingleri göstermektedir. Sonuçlar Tablo 3.4. kısaca özetlenmiştir.



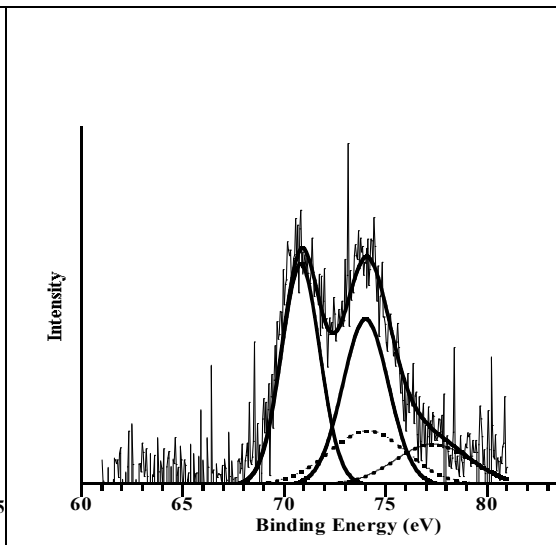
Katalizör Ia (Pt 4f bölgesi)



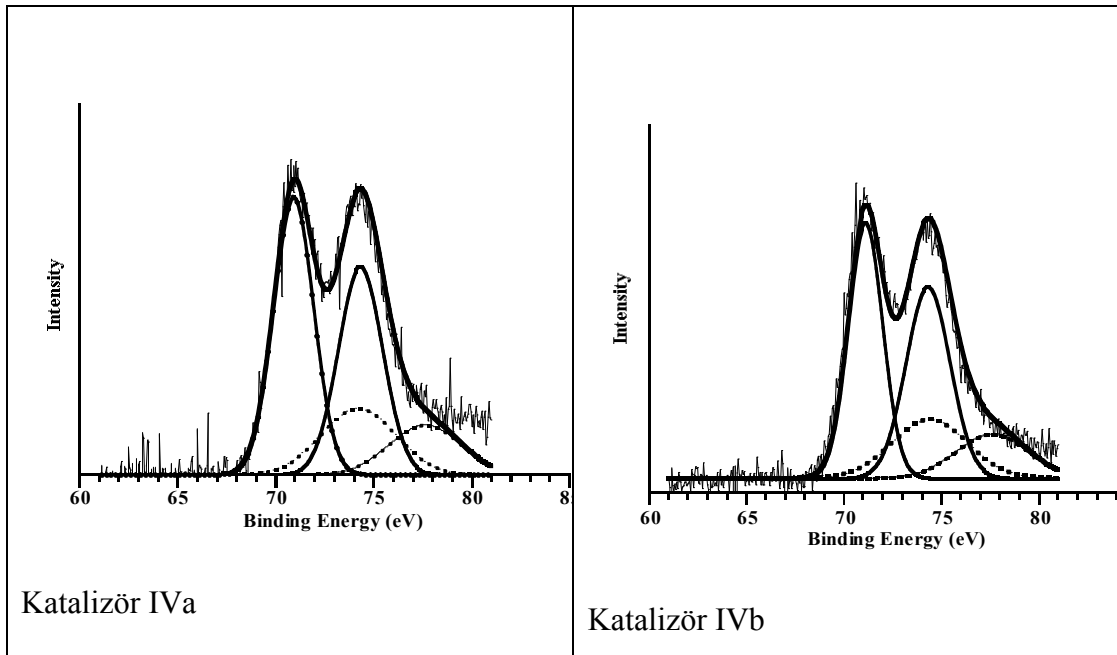
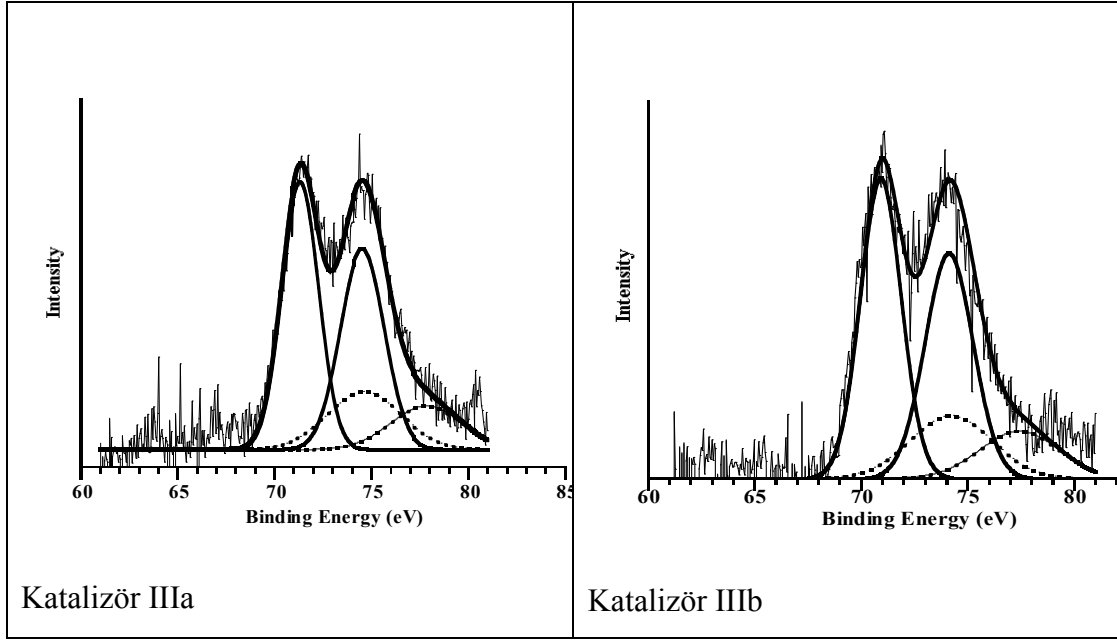
Katalizör Ib



Katalizör Iia



Katalizör Iib



Şekil 3.7. Sentezlenen tüm katalizörlerin Pt 4f spektrumu

Sentezlenen katalizörlerin Pt 4f bölgeleri Gaussian seriye göre fit edilirken çiftlerin (iki farklı platin türü olduğunu gösterir) pik oranlarının 3:4 olmasına bağlanma enerjileri aralarındaki farkın 3.35 eV olmasına dikkat edilmiştir. Elde edilen pikler 70.6 – 71.2 ve 73.9 – 74.7 eV'a karşılık gelen çiftler olduğu gözlemlendi. Literatürde yapılan çalışmalar 70.6 – 71.2 eV arasındaki pikler Pt(0)'ya (GÖKAĞAÇ, 1993), 73.9 – 74.7 eV, arasındaki pikler PtO<sub>2</sub>, Pt(OH)<sub>4</sub> gibi Pt(IV) türlerine karşılık gelmektedir (GOODENOUGH, 1988 ve WATANABE, 1977).

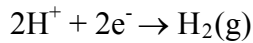
X-ışınları fotoelektron spektroskopisi sadece elementlerin oksidasyon basamaklarını bulmaya değil aynı zamanda katalizörlerin yüzeydeki türlerini bulmaya da yardımcı olur. Genel olarak Pt(0)/Pt(IV) oranı 65-78/35-22 arasında olduğu gözlenmiştir. PtCl<sub>4</sub>'ün başlangıç maddesi olarak kullanıldığı Katalizör Ia ve IIa, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>'ın başlangıç maddesi olarak kullanıldığı Katalizör Ib ve IIb'ye göre Pt(0)/Pt(IV) oranının daha yüksek olduğu ve aynı zamanda daha yüksek katalitik aktiviteye sahip oldukları gözlenmiştir. Fakat diğer katalizörlerde benzer bir durum söz konusu değildir. Bu durum kısaca şöyle açıklanabilir; metanolün yükseltgenmesi tepkimesinde katalizörün optimum Pt(0)/Pt(IV) oranı tam olarak bilinmemektedir. Çünkü katalizörün aktivitesi elektrokimyasal olarak ölçülürken, XPS ölçümleri yapılamamaktadır. Bu yüzden elektrokimyasal ölçüm sırasında optimum Pt(0)/Pt(IV) oranını tahmin etmek çok zordur. Fakat XPS yardımıyla sentezlenen katalizörlerin Pt 4f ve O 1s bölgeleri incelenerek metanol yükseltgenme tepkimesine karşı performansları tahmin edilebilir. Dönüşümlü voltametri sonuçlarından da görüldüğü gibi, Katalizör IIa metanolün yükseltgenme tepkimesi için en iyi katalizördür. Bu katalizörün Pt 4f piki diğer katalizörlere göre daha düşük bağlanma enerjisine sahiptir ki bu durum bu katalizördeki platin metal atomlarının elektron yoğunluğunun daha yüksek olduğunu gösterir. Aynı zamanda bu katalizör, O 1s bölgesinde yüzeyinde hidroksit yerine suyun tutulmasından kaynaklanan en yüksek bağlanma enerjisine sahiptir (533.2 eV). Bu sonuçlar gösteriyor ki yüzeyinde su tutulan platin metali (Katalizör IIa ve IIb) yüzeyinde hidroksit tutulan diğer katalizörlere kıyasla metanolü daha iyi okside edebilmektedir.

**Tablo 3.4.** Sentezlenen katalizörlerin Pt 4f<sub>7/2</sub> bağlanma enerjileri, eV, (parantez içindeki rakamlar yüzde oranlarını göstermektedir.)

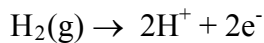
	Pt 4f <sub>7/2</sub>	Pt 4f <sub>7/2</sub>
Catalysts	Pt(0)	Pt(IV)
Katalizör Ia	71.1 (76)	74.7 (24)
Katalizör Ib	71.0 (65)	74.4 (35)
Katalizör IIa	70.6 (78)	73.9 (22)
Katalizör IIb	70.8 (69)	74.1 (31)
Katalizör IIIa	71.2 (72)	74.5 (28)
Katalizör IIIb	70.9 (73)	74.3 (27)
Katalizör IVa	70.9 (71)	74.2 (29)
Katalizör IVb	71.1 (70)	74.4 (30)

### 3.3. DÖNÜŞÜMLÜ VOLTAMETRE

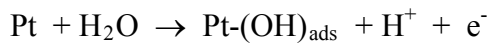
Dönüşümlü voltametre bir maddenin elektrokimyasal özelliği ve elektrokimyasal aktivitesi hakkında bilgi verir. Bu sebeple sentezlenen tüm katalizörlerin 0.1 M HClO<sub>4</sub> ve 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH içerisinde elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Bazı küçük kaymalar olmasına rağmen sentezlenen katalizörlerin tümü Şekil 3.8’de görüldüğü gibi 0.1 M HClO<sub>4</sub> içerisinde benzer voltamogramlar vermişlerdir. Bu voltamogramlar hidrojen ve oksijenin yüzeyde tutulması ve bırakılmasından oluşurlar. Yaklaşık -0.32 V çevresinde hidrojen indirgenmeye başlar ve H<sub>2</sub> gazının çıkışından dolayı katot kısmını akımında hızlı bir artış gözlenir.

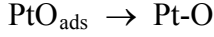


Ters taramada ise hidrojenin yükseltgenmesi gözlemlenmiştir;

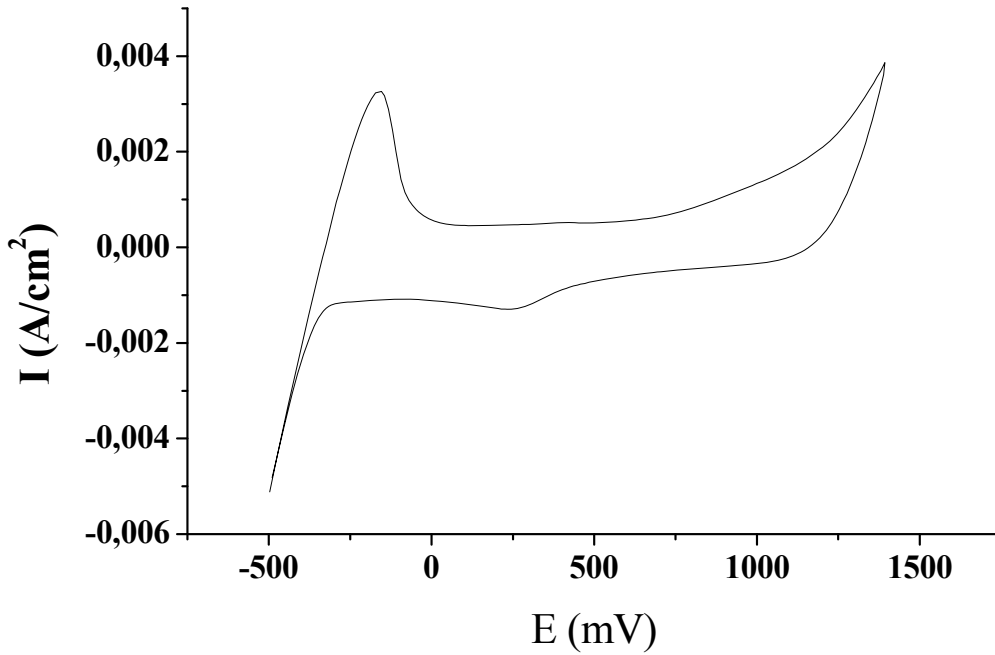
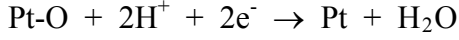


Anodik taramada platinin oksitlenmesi ve suyun yüzeyde tutulması en az 3 aşamada gerçekleşir:





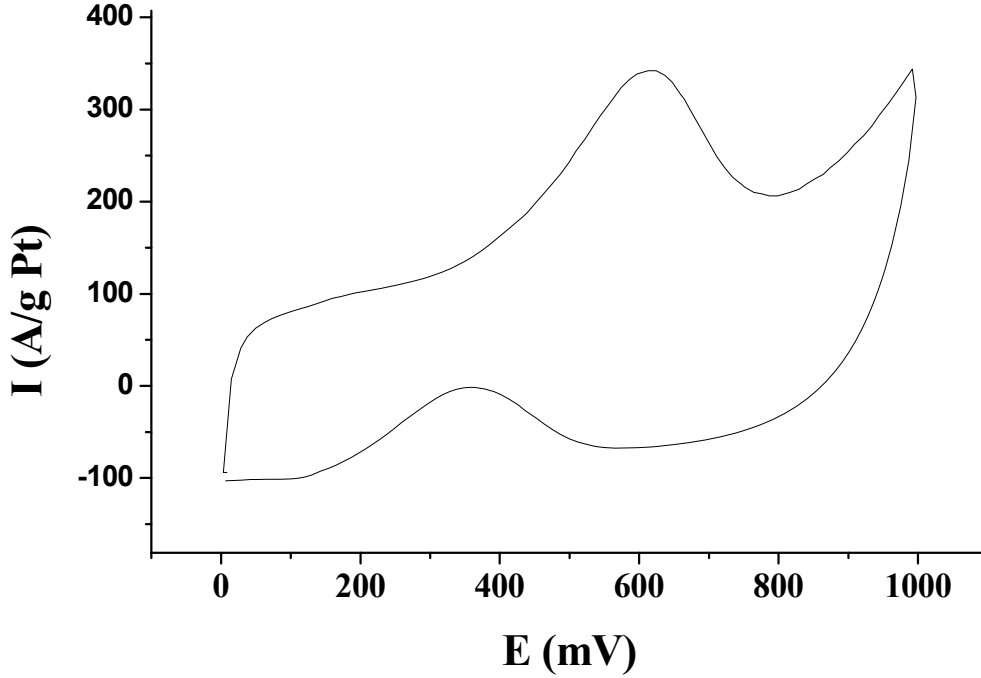
Dönüşümlü voltametrede kümelenmiş platin oksitler ( $\text{Pt-O}_{\text{ads}}$ ) için daha yüksek potansiyel elde edilirken platinin yüzeyinde suyun tutulması halinde daha düşük bir pik olarak ortaya çıkmaktadır. Katodik taramada ise platin oksitler yaklaşık +0.5 V'da indirgendiği gözlemlenmiştir ve buna ait tepkime aşağıda verilmiştir;



**Şekil 3.8.** Katalizör Ia'nın oda sıcaklığında 0.1 M  $\text{HClO}_4$  içerisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s.

Sentezlenen katalizörlerin 0.1 M  $\text{HClO}_4$  çözelti içerisindeki dönüşümlü voltamogramı alındıktan sonra ortama 0.5 M metanol ilave edildiğinde voltamogramda büyük bir farklılık gözlemlenmektedir. Şekil 3.9'da görüldüğü gibi tüm katalizörler klasik metanol yükseltgenme pikine sahiptirler. Metanolün yükseltgenme tepkimesi yaklaşık 0.3 V'da başlar (anodic tarama) ve yaklaşık 0.65 V'da en yüksek değere ulaştıktan sonra platin nanoparçacıklarının üzerinde oksitlerin (Pt-oksit) oluşmasından dolayı sonlanır ve potansiyel oksijen üretme bölgesine ulaşana kadar akım düşer. Ters taramada ise katalizörlerin

yüzeyinde oluşan platin oksitlerin indirgenmesinden sonra yaklaşık 0.55 V'da metanol yükseltgenme tepkimesi tekrar başlar.

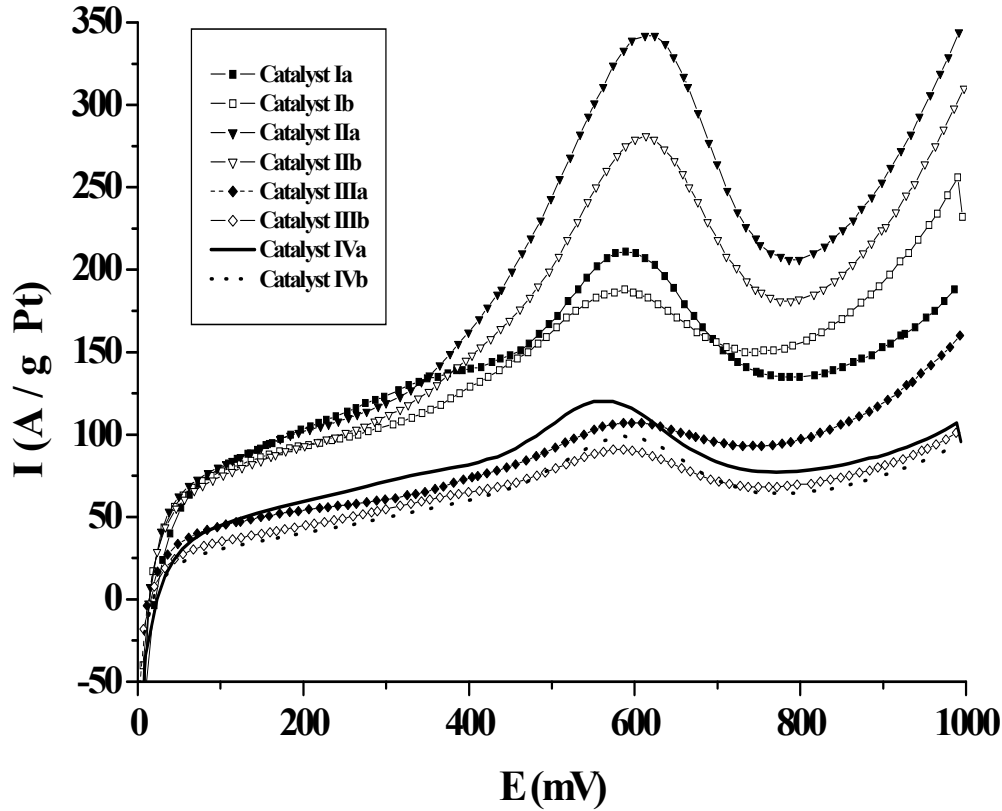


**Şekil 3.9.** Katalizör IIa'nın oda sıcaklığında 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.5 M CH<sub>3</sub>OH içerisindeki dönüşümlü voltamogramı. Tarama hızı 50 mV/s

Metanolün yükseltgenme tepkimesi için katalizörlerin aktivitelerini karşılaştırmak amacıyla Şekil 3.10'da görüldüğü gibi katalizörlerin dönüşümlü voltamogramlarının yalnız anodik kısımları alınmıştır. Bu sonuçlara göre, Katalizör IIIb en düşük aktiviteye sahip iken (~91 A / g Pt at 0.580 V) Katalizör IIa en yüksek aktiviteye sahiptir (~342 A / g Pt at 0.612 V). Eğer biz sentezlediğimiz katalizörleri başlangıç maddelerine göre sınıflandıırırsak; Grup A PtCl<sub>4</sub>'ün başlangıç maddesi olarak kullanıldığı katalizörler, Grup B ise H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>'ın başlangıç maddesi olarak kullanıldığı katalizörlerdir. Grup A katalizörleri Grup B katalizörlerine göre (aynı sürfaktanların kullanıldığı) metanolün yükseltgenmesi tepkimesine karşı daha aktif ve bu tepkime Grup A katalizörlerinde daha düşük potansiyelerde gerçekleşmektedir. Eğer sürfaktanları düşünerek bir sınıflandırma daha yapacak olursak, örneğin düz zincirli sürfaktanlarla hazırlanan katalizörler Grup C (1-heptanethiol, hexadecanethiol and octadecanethiol) ve dallanmış yapılı sürfaktanla hazırlanmış katalizör Grup D (tert-nonyl



mercaptan), Grup D katalizörleri Grup C katalizörlerine göre çok daha aktiftir, ancak metanolün yükseltgenme tepkimesi Grup D katalizörlerinde daha yüksek potansiyelerde gerçekleşmektedir. Bu sonuçlar metanolün yükseltgenme tepkimesinde platin nanoparçacıklarının boyutlarının, platinin oksidasyon durumlarının ve platinin yüzeyine tutunan maddelerin ( $\text{OH}_{\text{ads}}$  ve/veya  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$ ) önemini vurgulamaktadır (ŞEN, 2007 ve ŞEN, 2007).



**Şekil 3.10.** Sentezlenen katalizörlerin oda sıcaklığında 0.1 M  $\text{HClO}_4$  + 0.5 M  $\text{CH}_3\text{OH}$  içerisindeki dönüşümlü voltamogramlarının anot kısımları. Tarama hızı 50 mV/s

Giriş kısmında Şekil 1.4’de de bahsedildiği gibi metanol yükseltgenme tepkimesinde ilk önce methanol ve suyun katalizör yüzeyinde tutulması ( $\text{COH}_{\text{ads}}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  ve/veya  $\text{OH}_{\text{ads}}$ )ve daha sonra bunların 3 mol electron, 3 mol  $\text{H}^+$  ve 1 mol  $\text{CO}_2$  üreterek tepkimenin sonlandığı görülmektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta  $\text{COH}_{\text{ads}}$ , düşük potansiyelerde (yaklaşık 0.2 V) gerçekleşirken, buna karşılık  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  (veya  $\text{OH}_{\text{ads}}$ ) ise daha yüksek

potansiyelerde ( $> 0.5$  V) oluşmaktadır. Bu nedenle bilim adamları yüzeyde tutulan  $\text{COH}_{\text{ads}}$  ve  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  (or  $\text{OH}_{\text{ads}}$ )'ın daha düşük voltajları oluşturmasını sağlamak amacıyla çalışmaktadırlar.

Metanol yükseltgenme tepkimesinin son aşamasında  $\text{COH}_{\text{ads}}$ 'nın  $\text{CO}_2$ 'e yükseltgenebilmesi için  $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}$  veya  $\text{OH}_{\text{ads}}$ 'a ihtiyaç duymaktadır. Literatürde de bu konuyla ilgili tam bir açıklık söz konusu değildir. Bizim yaptığımız deney sonuçları katalizör yüzeyinde tutulan  $\text{H}_2\text{O}$  miktarı arttıkça  $\text{COH}_{\text{ads}}$ 'nin  $\text{CO}_2$ 'e dönüşmesinin daha fazla olduğunu göstermiştir. Katalizör IIa ve IIb'nin diğer katalizörlere göre daha aktif olmasının nedeninin, bu katalizörlerin yüzeylerine tutunan sudan kaynaklandığı düşünülebilir. Diğer katalizörlerde ise yüzeyde su yerine hidroksit tutulmakta ve  $\text{CO}_2$ 'de dönüşümü daha az oluşmaktadır. Kısacası metanolün yükseltgenme tepkimesinin verimi daha düşük olmaktadır.

Katalizörlerin aktivitelerini etkileyen diğer bir faktör platin nanoparçacıkların büyüklükleridir. Metanolün yükseltgenme tepkimesinin mekanizmasından da görülebileceği gibi katalizörün yüzeyinde tutunmanın olabilmesi için yeterli bir yüzey alanı sahip olması gerekir. Deney sonuçları Katalizör IIa ve IIb metanol yükseltgenme tepkimesi için en aktif katalizör olduğunu göstermiştir. Bu katalizörlerdeki platin nanoparçacıklarının büyüklüğü yaklaşık 3 nm'dir. Bu nedenle sonuç olarak metanol yükseltgenme tepkimesi için platin nanoparçacıklarının büyüklüğü yaklaşık 3 nm'dir denilebilir.

Ayrıca bunlara ek olarak katalizörlerin yapısındaki sürfaktandan gelen kükürt içeriği de sentezlenen katalizörlerin performanslarında önemli rol oynar. Örneğin yapısında kükürt içermeyen Katalizör IIa ve IIb metanol yükseltgenme tepkimesine karşı en aktif katalizörlerdir. Sonuç olarak hazırlanan katalizörlerde sürfaktandan kaynaklanan kükürt az olursa katalizörlerin aktif yüzey alanları daha büyük olacaktır, bu da metanol yükseltgenme tepkimesine karşı aktivitenin daha yüksek olmasını sağlayacaktır.

Yukarıda da vurgulandığı gibi Katalizör IIa ve IIb haricindeki katalizörlerin yüzeyinde iki tür kükürt atomuna rastlanmıştır. Bunlardan birisi platin yüzeyine bağlı diğeri ise bağlı olmayan kükürttür. Tablo 3.3'den de açıkça görülebileceği gibi sırasıyla Katalizör Ia, IIIa ve IVa'da bağlanmış kükürtün bağlanmamış kükürte oranı Katalizör Ib, IIIb ve Ivb'ye kıyasla daha küçüktür ve buna bağlı olarak da Katalizör Ia, IIIa ve IVa'nın aktivitesi

diğerlerine oranla daha büyüktür. Ayrıca Katalizör IIIa, IIIb, IVa ve IVb'de bağlanmış kükürtün bağlanmamış kükürte oranı oldukça yüksek olduğu için bu katalizörlerin aktiviteleri diğerlerine kıyasla daha küçüktür. Bütün bu sonuçların paralelinde diyebiliriz ki, katalizörlerin yüzeyinde bağlanmış kükürtlerin fazla olması katalizörün aktif yüzey alanını azaltmakta ve dolayısıyla metanol yükseltgenme tepkimesine karşı aktivitesini düşürmektedir.

## SONUÇLAR

Projenin bu aşamasında karbon destekli platin nanoparçacıklı katalizörler ( $PtCl_4$  ve  $H_2PtCl_6$  başlangıç maddeleri ve 1-heptantiol, tert-nonil merkaptan, hegzadekantiol ve oktadekantiol gibi sürfaktant olarak kullanılmış) hazırlanmış, analiz edilmiş ve metanolün yükseltgenme tepkimesi için kullanılmıştır. Tert-nonil merkaptan sürfaktanı literatürde ilk defa kullanılmış olup, kullanılan diğer sürfaktanlar sentezlenen katalizörlerin performanslarını karşılaştırmak amacıyla kullanılmıştır. Sonuç olarak aşağıda belirtilen veriler elde edilmiştir;

- a) Kullanılan sürfaktanların yapısı platin nanoparçacıkların büyüklüklerinin tayininde önemli rol oynamaktadır, örneğin dallanmış yapıya sahip olan tert-nonil merkaptan sürfaktanı ile hazırlanmış platin nanoparçacıklar, düz zincirli 1-heptantiol sürfaktanı ile hazırlanmış platin nanoparçacıklarına göre daha büyüktür.
- b) Platin nanoparçacıkların yüzeyindeki bağlanmış kükürdün bağlanmamış kükürde oranı arttıkça, katalizörlerin aktivitesinde azalma görülmüştür.
- c) Sentezlenen katalizörler arasında optimum platin nanoparçacıkların boyutu 3 nm, optimum  $Pt(0)/Pt(IV)$  oranı ise yaklaşık 7.5/2.5'dir.
- d) Katalizörlerin yüzeyinde hidroksit yerine su tutulması, metanol yükseltgenme tepkimesine karşı bu katalizörlerin aktivitesini artırmaktadır.

## REFERANSLAR

BAGOTZKY, V.S., Vassiliev, Yu.B., Mechanism Of Electro-Oxidation Of Methanol On The Platinum Electrode, *Electrochimica Acta*, 12, 1323-43, (1967).

BAGOTZKY, V.S., Vassiliev, Yu.B., Khazova, O.A., Generalized Scheme Of Chemisorption, Electrooxidation And Electroreduction Of Simple Organic Compounds On Platinum Group Metals, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 81, 229-38, (1977).

BIEGLER, T., Koch, D.F.A., Adsorption and Oxidation of Methanol On A Platinum Electrode, *Journal of the Electrochemical Society*, 114, 904-9, (1967).

BOCKRIS, J.O'M., Srinivasan, S., *Fuel Cells – Their Electrochemistry*, McGraw Hill, New York, (1969).

BRUST, M., Fink, J., Bethell, D., Schiffrin, D.J., Kiely G., Synthesis And Reactions Of Functionalized Gold Nanoparticles, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16, 1655-6, (1995).

CASTNER, D.G., X-ray Photoelectron Spectroscopy Sulfur 2p Study Of Organic Thiol And Disulfide Binding Interactions With Gold Surfaces, *Langmuir*, 12, 5083-86, (1996).

CATHRO, K.J., Weeks C.H., Acid Fuel Cell Batteries Using Soluble Fuels. I. Formaldehyde-Air System, *Energy Conversion*, 11 (4), 133-41, (1971).

GOODENOUGH, J.B., Hamnett, A., Kennedy, B.J., Manoharan, R., Weeks, S.A., Methanol Oxidation On Unsupported And Carbon Supported Platinum + Ruthenium Anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 240(1-2), 133-45, (1988).

GÖKAĞAÇ, G., Metal Oxides As Promoters For Methanol Oxidation, Doctor of Philosophy Thesis in Chemistry, University of Sydney, Australia, (1993).

GROVE, W.R., On the Gas Voltaic Battery, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, 14, 127, (1839).

HAMPSON, N.A., Willars, M.J., McNicol, B. D., The Methanol-Air Fuel Cell: A Selective Review Of Methanol Oxidation Mechanisms At Platinum Electrodes In Acid Electrolytes, *Journal of Power Sources*, 4 (3), 191-201, 1979.

HOOGERS, G., Fuel Cell Technology Handbook, Boca Rotan, Fla.: CRC Press, (2003)

KINOSHITA, K., Stonehart, P., Preparation And Characterization Of Highly Dispersed Electrocatalytic Materials, *Modern Aspects of Electrochemistry*, 12, 183-266, (1977)

KLUG, H., Alexander, L., *X-ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, (1962).

LIEBHAVSKY, H.A., Cairns, E.J., Fuel Cells And Fuel Batteries, A Guide To Their Research and Development, Wiley, New York, (1968). S:692

LIU, Z., Ling, X.Y., Su, X., Lee, J.Y., Carbon-Supported Pt And PtRu Nanoparticles As Catalysts For A Direct Methanol Fuel Cell, *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 8234-40, (2004).

MCNICOL, B. D., Electrocatalysis, *Catalysis*, 2, 243-66, (1978).

MCNICOL, B.D., Electrocatalytic Problems Associated With The Development Of Direct Methanol-Air Fuel Cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 118, 71-87, (1981).

PEUCKERT, M., XPS Investigation Of Surface Oxidation Layers On A Platinum Electrode In Alkaline Solution, *Electrochimica Acta*, 29 (10), 1315, (1984).

PEUCKERT, M., Coenem, F. P., Bonzel, H. P., XPS Study Of The Electrochemical Surface Oxidation Of Platinum In 1 N Sulfuric Acid Electrolyte, *Electrochimica Acta*, 29

(10),1305-14, (1984).

ŞEN, F., Gökağaç, G., Activity of Carbon-Supported Platinum Nanoparticles Toward Methanol Oxidation Reaction: Role of Metal Precursor and a New Surfactant, tert-Octanethiol, *J. Phys. Chem. C*, 111(3), 1467-73, (2007).

ŞEN, F., Gökağaç, G., Different Sized Platinum Nanoparticles Supported on Carbon: An XPS Study on These Methanol Oxidation Catalysts, *J. Phys. Chem. C*, 111(15), 5715-20, (2007).

TU, W., Takai, K., Fukui, K., Miyazaki, A., Enoki, T., Interface Effect on the Electronic Structure of Alkanethiol-Coated Platinum Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 107(37), 10134-40, (2003).

WATANABE, M., Uchida, M., Motoo, S., Preparation Of Highly Dispersed Platinum + Ruthenium Alloy Clusters And The Activity For The Electrooxidation Of Methanol, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 229(1-2), 395-406, (1987).

YEE, C., Scotti, M., Ulman, A., White, H., Rafailovich M., Sokolov, J., One-Phase Synthesis of Thiol-Functionalized Platinum Nanoparticles, *Langmuir*, 15 (13), 4314-16, (1999).

ZUBRAEGEL, C., Deuper, C., Scheider, F., Neumann, M., Grunze, M., Schertel, A., Woll, C., The Presence Of Two Different Sulfur Species In Self-Assembled Films Of n-Alkanethiols On Au and Ag Surfaces, *Chem. Phys. Lett.*, 238 (4,5,6), 308-12, (1995).

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No: 107M266</b>
<b>Proje Başlığı: Temiz Enerji Üretiminde Kullanılan Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri İçin Yeni Karbon Destekli/Desteksiz Metal Nanoparçacıklı Katalizörlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu, Aktivitelerinin Tayini ve Uygulaması</b>
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Proje Yürütücüsü: Doç. Dr. Gülsün Gökağaç</b> <b>Araştırmacı: Fatih Şen</b>
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi</b> <b>Fen Edebiyat Fakültesi</b> <b>Kimya Bölümü</b> <b>06531 ANKARA</b>
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK</b>
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1.6. 2005 – 1.4.2008</b>
<b>Öz (en çok 70 kelime):</b> Bu projede doğrudan metanol yakıt pilleri için yeni karbon destekli Pt ve Pt+Ru nanoparçacıkları içeren katalizörler hazırlanmış, bunların kimyasal, elektrokimyasal özellikleri tayin edilmiş ve metanol yükseltgenme tepkimesine karşı aktiviteleri bulunmuştur. Üzerinde çalışılan katalizörlerin bazıları metanol yükseltgenme tepkimesine karşı oldukça aktiftir, örneğin hazırlanan katalizörün bir tanesi ticari olarak satılan katalizörlerden 4 kat daha aktiftir. Bu çalışmanın sonucunda 2 makale 2007 yılında basılmış ve 2008 yılındaki makale ise kabul edilmiş, basılım aşamasındadır.
<b>Anahtar Kelimeler: Doğrudan metanol yakıt pilleri, platin nanoparçacıkları, katalizör, XPS, TEM, elektrokimyasal özellikler ve aktivite.</b>
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b> <b>I. ŞEN, Fatih, Gökağaç, G. ‘Activity of Carbon-Supported Platinum Nanoparticles toward Methanol Oxidation Reaction: Role of Metal Precursor and a New Surfactant, tert-Octanethiol’ J. Physical Chemistry C, 2007, 111, 1467-1473.</b> <b>II. ŞEN, Fatih, Gökağaç, G. ‘Different Sized Platinum Nanoparticles Supported on Carbon: An XPS Study on These Methanol Oxidation Catalysts’ J. Physical Chemistry C, 2007, 111, 5715-5720.</b> <b>III. ŞEN, Fatih, Gökağaç, G. ‘Improving catalytic efficiency in the methanol oxidation reaction by inserting Ru in face-centered cubic Pt nanoparticles prepared by a new surfactant, tert-octanethiol’ Energy and Fuels dergisinde basılmak üzere kabul edildi.</b> Bütün yayınlarda TÜBİTAK’ın bulunduğu mali desteğinden dolayı teşekkür edilmiştir.



