



BOR DERGİSİ

JOURNAL OF BORON

<https://dergipark.org.tr/boron>



İndirgeyici ajan olan sodyum borhidrür ile aktif karbon yüzeyinde aktif platin parçacıklarının sentezi ve karakterizasyonu

Osman Okur ^{1,*}

¹TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gebze, Kocaeli, 41470, Türkiye

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

İlk gönderi 9 Haziran 2022

Kabul 22 Temmuz 2022

Online 30 Eylül 2022

Araştırma Makalesi

DOI: 10.30728/boron.1128253

Anahtar kelimeler:

Pt parçacık

Kimyasal indirgeme

Yakıt pili katalizörü

ÖZET

Aktif karbon yüzeyinde nano boyutta platin parçacıkları, heksakloroplantinik asidin (H_2PtCl_6) farklı indirgenlerle kimyasal indirgenmesiyle elde edilmiştir. İndirgeyici ajan olarak sodyum borhidrür, formik asit ve formaldehit seçilmiştir. Bu çalışmada, platin parçacıklarının aktif karbon yüzeyindeki dağılımı ve yapısı üzerinde indirgeyici ajan seçiminin etkileri incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin morfolojisi ve mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM), faz karakterizasyonu, X ışını kırınımı (XRD) ve yüzey alanı ile gözenek boyut dağılımları azot adsorpsiyon izoterminden Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi ile hesaplanarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, indirgeyici ajan olarak sodyum borhidrürün kullanımının aktif karbon yüzeyinde homojen platin nanoparçacıklarının eldesi için optimum koşullar sunduğunu göstermiştir.

Synthesis and characterization of active platinum particles on the activated carbon with sodium borohydride as reduction agent

ARTICLE INFO

Article history:

Received June 9, 2022

Accepted July 22, 2022

Available online September 30, 2022

Research Article

DOI: 10.30728/boron.1128253

Keywords:

Pt particle

Chemical reduction

Fuel battery catalyst

ABSTRACT

Platinum nanoparticles on the activated carbon surface were obtained by chemical reduction of hexachloroplatinic acid (H_2PtCl_6) with different reducing agents. Sodium borohydride, formic acid and formaldehyde were chosen as reducing agents. In this study, the effects of the reducing agent on the uniform distribution and structure of platinum particles on activated carbon were investigated. The morphology and microstructure of the obtained products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), phase characterization by x-ray diffraction (XRD) and surface area and pore distributions by Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The obtained results showed that the use of sodium borohydride as a reducing agent provides optimum conditions for obtaining homogeneous platinum nanoparticles on the activated carbon surface.

1. Giriş (Introduction)

Aktif karbon, karbon siyahı ve grafit gibi karbon malzemeleri, kimya endüstrisinde önemli birçok proseste katalizörlerin sentezinde destek malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır [1]. Bu tür destek malzemelerinin gözenek yapıları gibi tekstür özellikleri, aktif faz olarak kullanılan metalin dağılımlarını ve bu sayede katalizörün stabilitesini ve aktivitesini belirlemektedir.

Yakıt pili uygulamalarında, anotta yakıtın (hidrojen, metanol vb.) oksidasyonundan ve katotta oksijenin indirgenmesinden elektrokatalizörler sorumludur. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC), düşük sıcaklıkta yüksek verim ile kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürülmesini sağlayan bir sistemdir [2]. Yakıt hücresi, geleneksel içten yanmalı

motora kıyasla yüksek verime sahip ve emisyonla yol açmayan temiz bir enerji dönüşüm sistemidir. Yakıt hücrelerinde hem anotta hem de katotta karbon destekli soy metal elektrokatalizörler kullanılmaktadır. Katalizör, yakıt hücresi için kritik öneme sahiptir. Yakıt hücresinin düşük çalışma sıcaklığı ve elektrolitin asidik yapısı, katalizör olarak soy metal kullanımını gerektirmektedir. Platin, rutenyum gibi elektrokimyasal reaksiyon aktivitesine sahip metaller, düşük sıcaklıkta elektrot reaksiyonlarını gerçekleştirmek için elektrot katalizörü olarak kullanılmaktadır. Platin, özellikle düşük sıcaklıkta ve asit elektrolit varlığında yeterli katalitik aktiviteyi sağlamaktadır [3]. Aktif metal parçacıklarının boyutu ve destek malzemesi yüzeyinde dağılımı katalitik aktiviteyi belirleyen önemli fiziksel parametrelerdir [4].

*Corresponding author: osman.okur@tubitak.gov.tr

Platinin fiyatının yüksek olması nedeniyle, destek malzemesi üzerinde kullanımı tercih edilmektedir. Destek yüzeyindeki platin merkezlerinin sayısı toplam aktiviteyi belirlemektedir. Nanoparçacıkların elektronik yapıları ile katalitik performans arasında da doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Bu nedenle platin gibi aktif metal parçacıklarının destek yüzeyinde nano boyutta ve homojen bir şekilde dağılması istenmektedir. Bu sayede daha az miktarda platin kullanılarak istenen katalitik performansla ulaşmak mümkündür [5]. Aktif metal parçacıklarının boyutları nano boyut aralığında düzenlenerek reaksiyon aktivite alanı artırılmaktadır. Yakıt hücresinde katalizör tabakasının kalınlığının artması taşınım direnci açısından da istenmeyen bir durumdur. Katalitik tabakanın kalınlığının artması ile reaktif veya ürünün difüzyon direnci artmakta ve yakıt hücresinin toplam verimi düşmektedir. Yakıt pilinin anot ve katot tarafında daha ince katalitik yüzey tabakasına olan talep, bu tabakalar üzerinde aktif metal dağılımının da çok daha homojen olmasını gerektirmektedir. Daha küçük parçacık boyutuna sahip katalitik yüzeylerin elde edilmesi ile birim yüzey alanında daha fazla sayıda katalitik merkez oluşmaktadır. Bu nedenle platin gibi değerli metaller yığın olarak tek başına kullanılmamaktadır. Bunun yerine aktif karbon gibi yüksek bir yüzey alanı sunan karbon malzemeler üzerinde dağılmış olarak kullanımları tercih edilmektedir. Aktif karbon destekli platin katalizörleri hazırlamak için konvansiyonel olarak emdirme yöntemi uygulanmaktadır. Peşi sıra emdirilen platin tuzu indirgen bir atmosferde kimyasal ve ısı işlemleriyle metalik platine indirgenmektedir [6]. Platin-aktif karbon temelli katalizör hazırlamak için platin kaynağı olarak $PtCl_2$ ve $PtCl_4$ yerine suda çözümlüğü daha yüksek olmasından dolayı en çok heksakloroplatinik asit (H_2PtCl_6) kullanılmaktadır [7].

Platin ve alaşımlarının parçacık boyutunun elektrokatalitik aktiviteyi belirleyen önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir [8-12]. Platin gibi değerli metallerin etkin bir şekilde kullanımı, aktif karbon gibi destek malzemeleri üzerinde küçük parçacıklar halinde iyi bir dağılımını gerektirmektedir. Bu nedenle platin ve alaşımları için katalizör hazırlama stratejileri, yakıt pilinin daha iyi bir elektrokatalitik aktivite göstermesi açısından önemlidir [13]. Destekli platin katalizörlerin hazırlanmasının en önemli adımı olan platin tuzunun indirgenmesinde sodyum borhidür, hidrazin, formaldehit ve formik asit gibi indirgeme özelliğine sahip kimyasallar kullanılmaktadır [14-17]. Ma ve ark.nın indirgeyici ajan olarak borhidürün Pt/C katalizörünün yapısı ve elektrokimyasal özellikleri üzerine etkisini inceledikleri çalışmada, sodyum borhidür ile indirgeme yapıldığı takdirde metalik formda olmayan borun platin ile birlikte destek malzemesi üzerinde birikebileceği belirtilmektedir. Bu sayede destek malzemesi üzerinde daha küçük boyutta platin parçacıklarının elde edilebileceği, karbon yüzeyinde platin dağılımının iyileştirilebileceği ve katalizörün elektrokimyasal aktif yüzey alanının artırılabilirliği iddia edilmektedir [13]. Bu çalışmada, vulcan XC-72 karbon destekli %20 platin katalizörü, sodyum borhidür, hidrojen ve formaldehit kullanılarak

hazırlanmış ve en iyi dağılımın sodyum borhidür ile indirgenmiş katalizör için elde edildiği sonucuna varılmıştır [9]. Görüldüğü üzere platin ve alaşımlarını içeren karbon destekli katalizörleri hazırlamak için çeşitli kimyasal indirgeme yöntemlerine dair pek çok çalışma literatürde raporlanmıştır. Ancak bu yöntemlerle elde edilen sonuçlar, destek malzemesinin özelliklerine ve indirgeme koşullarına göre farklılık göstermektedir [14-17]. Literatürde aktif karbon destek malzemesi üzerinde farklı kimyasal indirgeme ajanları ile hazırlanan ve aktif karbon yüzeyinde platin parçacıklarının dağılımı üzerine kimyasal indirgeme ajanının etkisini tartışan herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada heksakloroplatinik asitten (H_2PtCl_6) aktif karbon yüzeyinde platin parçacıklarının eldesinde kimyasal indirgenin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla üç farklı kimyasal ajan kullanılmıştır; sodyum borhidür, formik asit ve formaldehit. Platin tuzu emdirilen aktif karbon destek malzemesine farklı indirgeme ajanının eklenmesi sonucu oluşan platin parçacık boyutu ve yüzeyde dağılımı derecesi karakterizasyon çalışmalarıyla incelenmiştir. Tüm sonuçlar karşılaştırılarak en iyi sonucu veren kimyasal indirgeme ajanı belirlenmiştir.

2. Malzemeler ve Yöntemler (Materials and Methods)

2.1. Aktif karbon yüzeyinde platin parçacıklarının sentezi (Synthesis of platinum particles on activated carbon surface)

Aktif karbon (AC) destek malzemesi üzerine ağırlıkça yaklaşık %20 oranında platin olacak şekilde H_2PtCl_6 emdirilmiş ve peşi sıra üç farklı indirgeme ajanı (sodyum borhidür, formik asit ve formaldehit) ile kimyasal indirgeme yapılarak yüzeyde oluşan metalik platin parçacıkları karakterize edilmiştir.

Sodyum borhidür ile indirgeme (AC-Pt-SBH): ~200 mg aktif karbon (abcr GMBH, Norit GSX) 20 g saf su içerisinde karıştırılarak dağıtıldı. 110 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ (abcr GMBH, ~%38Pt), 10 g saf su içerisinde çözüldü. Bu çözelti, saf su içindeki karbon desteğin dispersiyonuna yavaş yavaş karıştırma altında ilave edildi. Aynı yerde toplamda 4,5 ml çözelti hacmine sahip 1 M sodyum borhidür (Sigma-Aldrich, %98) / 0,6 M NaOH (Sigma-Aldrich, %99,9) çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla 200 mg NaOH, 4,5 g su içerisinde çözüldü. Çözünme tamamlandıktan sonra çözelti karışımına 100 mg sodyum borhidür ilave edildi. Daha sonra hazırlanan sodyum borhidür çözeltisi karbon/ H_2PtCl_6 karışımına damla damla karıştırma altında ilave edildi. Son olarak, katalizör süzülde ve deiyonize su ile en az 4 kez yıkanarak 24 saat 60°C'de kurutuldu.

Formik asit ile indirgeme (AC-Pt-FA): ~200 mg aktif karbon 20 g saf su içerisinde karıştırılarak dağıtıldı. 1 ml çözelti hacmine sahip 2M'lık formik asit (Merck, %98) çözeltisi hazırlandı. Bu amaçla 100 mg formik asit 1 g saf su içinde çözüldü. Daha sonra bu çözelti yavaş yavaş aktif karbon çözeltisine ilave edildi ve 80°C'ye ısıtıldı. 110 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 10 g saf su içerisinde çözüldü. Bu çözelti formik asitli çözeltiye

karıştırma ortamında damla damla ilave edildi. Son olarak, katalizör süzüldü ve deiyonize su ile en az 4 kez yıkanarak 24 saat 60°C'de kurutuldu.

Formaldehit ile indirgeme (AC-Pt-FAL): ~200 mg aktif karbon 20 g saf su içerisinde karıştırılarak dağıtıldı. 68°C'de 1 saat karıştırıldı. 110 mg $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 10 g saf su içerisinde çözüldü. Bu çözelti, saf su içindeki karbon desteğin dispersiyonuna yavaş yavaş karıştırma ile ilave edildi ve 68°C'de pH=9-10'da 2 saat karıştırıldı (pH ayarı 2,5 M NaOH çözeltisi ile yapıldı). 150 mg %37'lik formaldehit (Polisan Kimya), aktif karbon / H_2PtCl_6 karışımına 68°C'de karıştırma altında ilave edildi ve karıştırmaya devam edildi. Daha sonra katalizör süzüldü ve deiyonize su ile en az 4 kez yıkanarak 24 saat 60°C'de kurutuldu.

2.2. Karakterizasyon (Characterization)

Kurutma işleminden sonra alınan numunelerin geniş açılı XRD ölçümleri, XRD taramaları, oda sıcaklığında 10-90° arasında 2θ aralığında ve 0,048° dk⁻¹ gerçekleştirilmiştir (Rigaku Miniflex 600, Japonya).

Numunelerin ortalama kristal boyutları aşağıda verilen Paul Scherrer denkleminde (Eş. 1) göre, XRD analiz sonuçları kullanılarak ve (111) düzleminden hesaplanmıştır [18-20]. Burada; D= Kristal büyüklüğü, K= Kristal biçimine bağlı bir sabit, genellikle 0,89 alınır, λ= X-ışını dalga boyu, β= FWHM (full width at half max) pikin yarısındaki maksimum genişlik ve θ= Bragg açısıdır.

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

SEM görüntüleme, 20 kV voltaj ve 3,5 spot değerlerinde ETD dedektörü ile yüksek vakumda yapılmıştır (FEI Quanta FEG-250, ABD). EDS Analizleri için FEI Quanta 250 XFLASH 5030 kullanılmıştır (Dedektör: SLEW/30 mm²).

Yüzey alanları azot izotermi üzerinden Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemi kullanılarak hesaplanmış ve gözenek boyutu dağılımları, Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemine göre belirlenmiştir.

Metal analizleri, Atom Scan 25 Thermo Jarrell Ash marka endüktif eşleşmiş plazma (ICP) cihazında gerçekleştirilmiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

Aktif karbon yüzeyinde en uygun kristal boyutu ile düzgün bir şekilde dağılmış aktif platin parçacıkları elde etmek için üç farklı indirgen ajan ile indirgeme işlemi uygulanmış ve elde edilen aktif karbon destekli platin katalizörler karakterize edilmiştir. Tablo 1'de farklı indirgen ajanlar ile hazırlanan aktif karbon destekli platin katalizörleri için azot adsorpsiyon izotermelerinden elde edilen yüzey alanı ve gözenek hacmi sonuçları ile ICP ile belirlenmiş olan platin içerikleri verilmektedir. Karşılaştırma için platin içermeyen karbon destek

malzemesi için de yüzey alanı ölçümleri alınmıştır. Tablo 1'de verilen BET yüzey alanı sonuçlarına göre platin içermeyen karbon destek malzemesi 1430 m².g⁻¹ ve 1,31 cm³.g⁻¹ ile en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerine sahiptir. İndirgeme ajanı olarak sodyum borhidür, formik asit ve formaldehit kullanıldığında yüzey alanları değerleri 1140, 1184 ve 1243 m².g⁻¹ ve gözenek hacimleri ise 0,81, 0,91 ve 0,96 cm³.g⁻¹ olarak elde edilmiştir.

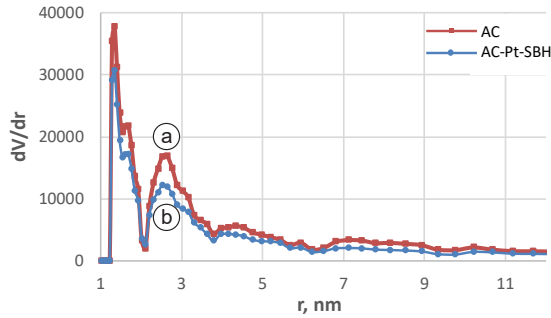
BET analiz sonucu, yüzey alanının platin miktarına bağlı olarak değiştiğini göstermektedir (Tablo 1). Platin içermeyen aktif karbona göre yüzey alanında en büyük değişim sodyum borhidür ile hazırlanan katalizörde gözlenmiştir. İndirgeme işlemi sonucu en yüksek platin yükleme oranına sahip AC-Pt-SBH için gözenek hacmi 1,31 cm³.g⁻¹'den 0,81 cm³.g⁻¹'ye düşmüştür. Benzer şekilde, Gurrath ve ark. tarafından yapılan çalışmada da paladyum ile hazırlanan aktif karbon destekli katalizörlerde gözenek hacminde aktif fazın katılmasının bir sonucu olarak bir azalma raporlanmıştır [21].

Tablo 1. Hazırlanan katalizör örneklerinin yüzey özellikleri ve ICP ile belirlenen platin yükleme miktarları (Surface properties of prepared catalyst samples and platinum loading amounts determined by ICP).

Örnek	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ .g ⁻¹)	% Pt (ICP)
1	1430	1,31	-
2	1140	0,81	17,18
3	1184	0,91	14,06
4	1243	0,96	11,02

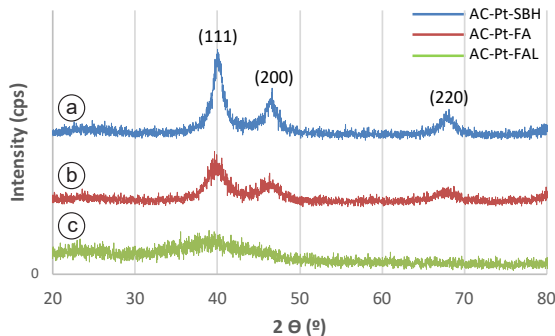
Destek malzemesi olarak kullanılan aktif karbonun sodyum borhidür indirgeni ile hazırlanan elektrokatalizörün gözenek boyut dağılım eğrileri (PSD) Autosorb-1 Quantachrome Hacimsel Gaz Adsorpsiyon Sistemi ile DFT yöntemine göre belirlenmiştir. Şekil 1'den görüldüğü gibi, örneklerin gözenek boyut dağılımları 1,23-10,21 nm aralığındadır. Mezo gözeneklilik 2-50 nm aralığındadır. Gözenek boyutlarının 1,23 nm'ye kadar inmesi yapıda mikro gözenekliliğin de (<2 nm) olduğunu göstermektedir. Grafikler karşılaştırıldığında, mezo gözenek bölgesindeki boyut dağılım eğrileri 3,5-11 nm aralığında çok benzerken, <3,5 nm olduğu durumda bir farklılık gözlenmektedir. Şekil 1'den görüldüğü üzere sodyum borhidür ile hazırlanan aktif karbon destekli elektrokatalizörün <3,5 nm aralığı için gözenekliliği orijinal aktif karbona göre azalmış olup, bu sonuç BET analizleri ile hesaplanan toplam gözenek hacmi değişimlerini doğrulamaktadır. Destek malzemesinin mikro ve mezo gözenek hacminde gözlemlenen bu azalma, platinin aktif karbon yüzeyinin gözeneklerine iyi bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Sodyum borhidür ile indirgeme işlemi sonucu destek malzemesi üzerinde ağırlıkça daha fazla miktarda platin yüklemesinin başarıldığı da Tablo 1'de görülmektedir. Destek malzemesinin gözenekliliğinde en fazla azalmanın ve en yüksek platin içeriğinin sodyum borhidür ile indirgenen elektrokatalizör için elde edilmiş olması, sodyum

borhidrürün formik asit ve formaldehite göre daha etkin bir kimyasal indirgen olduğu savını desteklemektedir.



Şekil 1. a) AC ve b) AC-Pt-SBH kodlu numunelerin DFT yöntemi ile gözenek boyutu dağılımları (Pore size distributions of a) AC and b) AC-Pt-SBH coded samples by DFT method).

Şekil 2'de hazırlanan elektrokatalizörlerin XRD sonuçları gösterilmiştir. Sırasıyla (111), (200), (220) düzlemlerine karşılık $2\theta \sim 39,9$, $\sim 46,7$ ve $\sim 67,8^\circ$ XRD pikleri JCPDS no.04-0802 ile eşleşmekte olup, yüzey merkezli kübik yapıda metalik platin varlığını göstermektedir [18-20]. Şekil 2'de gözlemlenen pik genişlemesi, Scherrer yasasına göre, küçük kristalit boyutundan kaynaklanmaktadır. XRD sonuçlarından elde edilen söz konusu kristal boyutları Tablo 2'de verilmektedir. Kristal boyutlarının 0,7-4,8 nm arasında değiştiği gözlenmektedir. Piklerin genişlemesi, kafes gerilimine sahip küçük parçacıkların tipik özelliği olan kristaliniteyi de azaltmaktadır [22]. Aktif karbon destek malzemesinde indirgeyici ajan olarak sodyum borhidrür kullanılarak hazırlanan katalizörlerde platinin kristal boyutu artarken, diğer indirgeyici ajanlar (formik asit ve formaldehit) için tam tersi bir etki gözlemlenmektedir.



Şekil 2. a) AC-Pt-SBH, b) AC-Pt-FA ve c) AC-Pt-FAL kodlu numunelerin XRD grafikleri (XRD plots of a) AC-Pt-SBH, b) AC-Pt-FA and c) AC-Pt-FAL coded samples).

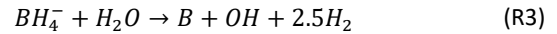
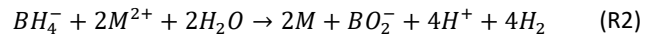
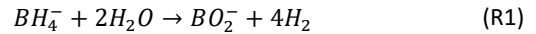
Farklı indirgeme yöntemleri için yığın ve yüzey platin konsantrasyonunun değişimi de sırasıyla ICP ve SEM EDS ile belirlenmiştir (Tablo 2). Her bir indirgeme ajanı için ICP ve SEM EDS sonuçları ile elde edilen % platin miktarının yakın olması platinin her üç durumda da aktif karbon yüzeyinde benzer homojenlik ile dağıldığını göstermektedir. Ancak her üç indirgeme ajanı için de başlangıçta ağırlıkça %20 platin içerecek şekilde aktif karbon üzerinde platin tuzu emdirilmesine karşın, kimyasal indirgeme sonucu başlangıç platin yüzdesine en

yakın sonuç sodyum borhidrür için elde edilmiştir. Bu sonuç, sodyum borhidrürün diğer iki indirgeme ajanına göre çok daha efektif bir kimyasal indirgeme ajanı olduğunu göstermektedir.

Tablo 2. Platinin XRD ile elde edilen pik pozisyonu, kristal boyutları ve ICP ve SEM EDS ile belirlenen yüzde platin dağılımları (The peak position of platinum obtained by XRD, crystal sizes and percent platinum distributions determined by ICP and SEM EDS).

Numune	Pik Pozisyonu (111)	Kristal Boyutu (nm)	%Pt (ICP)	%Pt (SEM EDS)
AC-Pt-SBH	40,11	4,85	17,18	17,44
AC-Pt-FA	39,91	2,27	14,06	13,96
AC-Pt-FAL	39,98	0,7	11,02	10,67

Sulu çözeltide sodyum borhidrür ve geçiş metal iyonlarının etkileşimini açıklamak için çeşitli reaksiyon denklemleri önerilmiştir. Y.Chen tarafından FeSO_4 , CoCl_2 veya NiCl_2 'nin sulu çözeltilerine potasyum borhidrür çözeltisi ilave edilerek gerçekleştirilen reaksiyonlar ile ilgili önerilen reaksiyon denklemleri aşağıda verilmiştir (Reaksiyon 1-3) [23]:



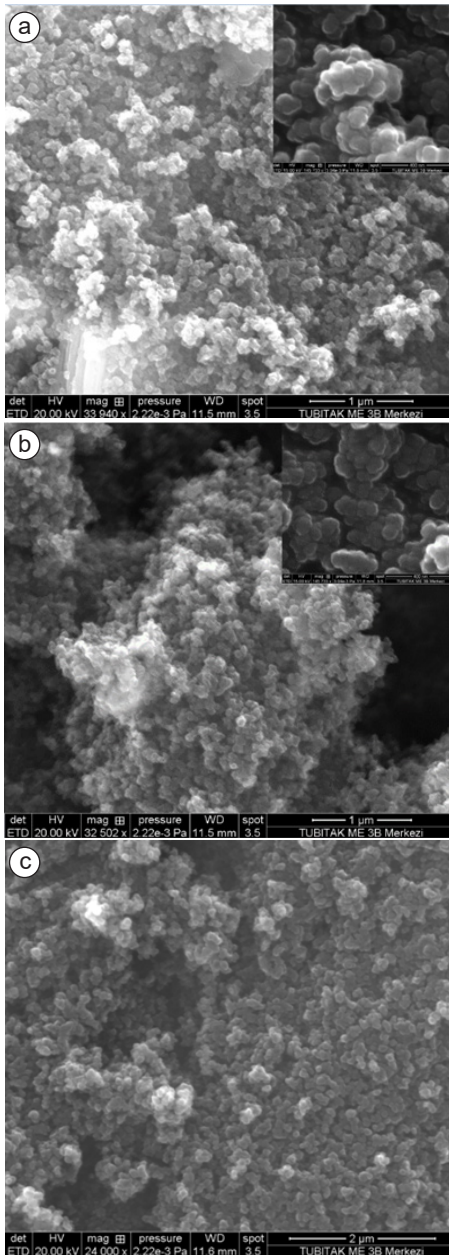
Önerilen reaksiyonlar, platin ile borun aktif karbon yüzeyinde birlikte çökebileceğini göstermektedir. Ma ve ark.'ın çalışmasında önerildiği üzere bu sayede destek malzemesi üzerinde platin parçacıklarının daha kolay indirgenebileceği düşünülmektedir [13].

Tablo 1 ve Tablo 2'den görüldüğü üzere, sodyum borhidrür ile yapılan indirgeme işlemi sonucunda gözenek hacmi ve yüzey alanı değişimleri daha belirgindir. Sodyum borhidrür için aktif karbona yüklenen platin miktarının daha yüksek ve yüzeyde oluşan platin parçacık boyutlarının da daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.

AC-Pt-SBH, AC-Pt-FA ve AC-Pt-FAL kodlu elektrokatalizörlerin SEM karakteristik mikrografları Şekil 3'de görülmektedir. SEM görüntülerinde fark edilen parlak bölgeler aktif karbon yüzeyindeki platin öbeklerinin varlığına işaret etmektedir. SEM mikrograflardan da görüldüğü gibi platin öbeklerinin indirgeme ajanına bağlı olarak farklı aglomerasyon seviyelerinde olduğu gözlemlenmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde sodyum borhidrür ile yapılan indirgeme işlemi ile daha tekdüze bir aglomere parçacık boyutuna ve dağılımına sahip platin oluşumu gözlenmektedir (Şekil 3a). Formik asit ve formaldehit indirgenleri aracılığıyla yapılan indirgemede ise (Şekil 3b ve Şekil 3c) söz konusu platin öbeklerinin dağılımının daha seyrek olduğu dikkati çekmektedir. Her üç durumda da yüzeydeki platin öbeklerinin kabaca 50-250 nm aralığında olduğunu söylemek mümkündür. Karbon destek üzerindeki

bu platin öbekleri, rastgele şekillerde ve seyrek olarak dağılmış kümeler halinde gözlenmektedir. Benzer şekilde Novikova ve ark. tarafından yakıt pili katalizör performansı üzerine karbon destek malzeme seçiminin etkisini irdeleyen bir çalışmada, SEM görüntüleri üzerinden platin öbeklerinin aglomerasyon seviyelerindeki değişim gözlemlenmiştir [24]. Sonuç olarak karbon destek malzemesi ve indirgeme ajanına bağlı olarak karbon destek üzerinde oluşan aglomere platin öbeklerinin büyüklüğünün değiştiği anlaşılmıştır.

Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde aktif karbon destek üzerinde homojen platin dağılımına izin veren sodyum borhidür ile indirgeme işleminin basit ve seri elektrokatalizör üretimi için uygun olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 3. a) AC-Pt-SBH, b) AC-Pt-FA, ve c) AC-Pt-FAL kodlu numunelerin SEM mikrografları (SEM micrographs of a) Ac-Pt-SBH b) AC-Pt-FA and c) AC-Pt-FAL samples).

4. Sonuçlar (Conclusions)

Aktif karbon yüzeyinde platin parçacıklarının eldesinde kimyasal indirgen olarak sodyum borhidür, formik asit ve formaldehit olmak üzere üç farklı kimyasal ajan karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda; sodyum borhidür, formik asit ve formaldehit indirgenleri için katalizörün yüzey alanları sırasıyla, 1140, 1184 ve 1243 m².g⁻¹ ve gözenek hacimleri ise sırasıyla ve 0,81, 0,91 ve 0,96 cm³.g⁻¹ olarak bulunmuştur. İndirgen olarak sodyum borhidür kullanıldığında, söz konusu değişimin daha fazla olduğu ve bu sayede platin oluşumlarının daha belirgin olduğu gözlemlenmiştir. Platin, aktif karbon yüzeyinde yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşmekte ve kullanılan indirgeyici ajanlara bağlı olarak kristal boyutu değişmektedir. Bunun yanı sıra aktif karbon yüzeyinde oluşan platin öbeklerinin boyutu her üç indirgen için de 50-200 nm arasında değişmesine karşın, sodyum borhidür ile aktif karbon yüzeyinde daha tek düze bir platin dağılımı elde edilebilmektedir. Sonuç olarak, indirgeyici ajan olarak sodyum borhidür kullanıldığında yüzeyde oluşan platin kristallerinin boyutu daha yüksek olup, platin öbeklerinin yüzeyde daha iyi bir dağılıma sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaynaklar (References)

- [1] Alegre, C., Calvillo, L., Moliner, R., González-Expósito, J. A., Guillén-Villafuerte, O., Martínez Huerta, M. V., ... & Lázaro, M. J. (2011). Pt and PtRu electrocatalysts supported on carbon aerogels for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196, 4226–4235.
- [2] Santiago, E. I., Paganin, V. A., Carmo, M., Gonzalez, E. R., & Ticianelli, E. A. (2005). Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 575, 53-60.
- [3] Verde-Gomez, Y., Alonso-Nunez, G., Cervantes, F., & Keer, A. (2003). Aqueous solution reaction to synthesize ammonium hexachloroplatinate and its crystallographic and thermogravimetric characterization. *Materials Letters*, 57, 4667-4672.
- [4] Wang, H., Sun, X., Ye, Y., & Qiu, S. (2006). Radiation induced synthesis of Pt nanoparticles supported on carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 161(2), 839-842.
- [5] Hwang, I. C., Yi, J. H., Kim, P., & Joo, J. B. (2010). *U.S. Patent No. 7,838,458*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [6] Jalan, V. M., & Landsman, D. A. (1980). *U.S. Patent No. 4,186,110*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [7] Beyribey, B., Çorbacioğlu, B., & Altın, Z. (2009). Synthesis of platinum particles from H₂PtCl₆ with hydrazine as reducing agent. *Gazi University Journal of Science*, 22(4), 351-357.
- [8] Kalbunde, K. J. (Ed.) (2001). *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley. ISBN:9780471383956.
- [9] Ren, X., Wang, Y., Liu, A., Zhang, Z., Lv, Q., & Liu, B. (2020). Current progress and performance improvement of Pt/C catalysts for fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 8, 24284-24306.

- [10] Ramaswamy, N., Kumaraguru, S., Gu, W., Kukreja, R. S., Yu, K., Groom, D., & Ferreira, P. (2021). High-current density durability of Pt/C and PtCo/C catalysts at similar particle sizes in PEMFCs. *Journal of The Electrochemical Society*, 168, 024519, 1-12.
- [11] Yang, Y., Tan, C., Yang, Y., Zhang, L., Zhang, B. W., Wu, K. H., & Zhao, S. (2021). Pt₃Co@Pt core@shell nanoparticles as efficient oxygen reduction electrocatalysts in direct methanol fuel cell. *The European Society Journal for Catalysis*, 13, 1587-1594.
- [12] Meier, J. C., Galeano, C., Katsounaros, I., Witte, J., Bongard, H. J., Topalov, A. A., ... & Mayrhofer, K. J. J. (2014). Design criteria for stable Pt/C fuel cell catalysts. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 13, 1587-1594.
- [13] Ma, H. C., Xue, X. Z., Liao, J. H., Liu, C. P., & Xing, W. (2006). Effect of borohydride as reducing agent on the structures and electrochemical properties of Pt/C catalyst. *Applied Surface Science*, 252, 8593-8597.
- [14] Prabhuram, J., & Manoharan, R. (1998). Investigation of methanol oxidation on unsupported platinum electrodes in strong alkali and strong acid. *Journal of Power Sources*, 74(1), 54-61.
- [15] Luna, A. M. C., Camara, G. A., Paganin, V. A., Ticianelli, E. A., & Gonzalez, E. R. (2000). Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2, 222-225.
- [16] Goodenough, J. B., Hamnett, A., Kennedy, B. J., Manoharan, R., & Weeks, S. A. (1990). Porous carbon anodes for the direct methanol fuel cell-I. The role of the reduction method for carbon supported platinum electrodes. *Electrochimica Acta*, 35(1), 199-207.
- [17] Roth, C., Martz, C. N., & Fuess, H. (2001). Characterization of different Pt-Ru catalysts by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 315-319.
- [18] Grün, M. U. (1999). Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27, 207-216.
- [19] Huy, H. A., Tran V. M., Huynh, T. T., & Ho, V. T. H. (2016). Preparation and characterization of high-dispersed Pt/C nano-electrocatalysts for fuel cell applications. *Journal of Science and Technology*, 53(4), 472-482.
- [20] Bourja, L., Bakiz, B., Benlhachemi, A., Ezahri, M., Villain, S. J., & Gavarrri, R. (2010). Synthesis and characterization of nanosized Ce_{1-x}BixO_{2-δ} solid solutions for catalytic applications. *Journal of Taibah University for Science*, 4, 1-8.
- [21] Gurrath, M., Kuretzky, T., Boehm, H. P., Okhlopko, L. B., Lisitsyn, A. S., A. & Likholobov, A. (2000). Palladium catalysts on activated carbon supports Influence of reduction temperature, origin of the support and pretreatments of the carbon surface. *Carbon*, 38, 1241-1255.
- [22] Maillard, F., Savinova, E. R., Simonov, P. A., Zaikovskii, V. I., & Stimming, U. (2004). Infrared spectroscopic study of CO adsorption and electro-oxidation on carbon-supported Pt nanoparticles: Interparticle versus intraparticle heterogeneity. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 17893-17904.
- [23] Chen, Y. (1998). Chemical preparation and characterization of metal-metalloid ultrafine amorphous alloy particles. *Catalysis Today*, 44, 3-16.
- [24] Novikova, K., Kuriganova, A., Leontyev, I., Gerasimova, E., Maslova, O., Rakhmatullin, A., ... & Dobrovolsky, Y. (2018). Influence of carbon support on catalytic layer performance of proton exchange membrane fuel cells. *Electrocatalysis*, 9, 22-30.