

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT KATALİZÖR VE MEMBRAN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE YAKIT PİLİ PERFORMANS TESTLERİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Berdan ULAŞ
I. TEZ DANIŞMANI: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK
II. TEZ DANIŞMANI: Prof. Dr. İrfan AR

VAN-2021

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT KATALİZÖR VE MEMBRAN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE YAKIT PİLİ PERFORMANS TESTLERİ**

DOKTORA TEZİ

HAZIRLAYAN: Berdan ULAŞ

VAN-2021

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK danışmanlığında, Berdan ULAŞ tarafından sunulan “PEM Yakıt Pilleri için Anot Katalizör ve Membran Sentezi, Karakterizasyonu ve Yakıt Pili Performans Testleri” isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 12/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

İmza:

Üye: Doç. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI

İmza:

Üye: Doç. Dr. Murat RAKAP

İmza:

Üye: Doç. Dr. Özlem GÖKDOĞAN ŞAHİN

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Özgül GÖK

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Berdan ULAŞ



ÖZET

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT KATALİZÖR VE MEMBRAN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE YAKIT PİLİ PERFORMANS TESTLERİ

ULAŞ, Berdan

Doktora Tezi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

I. Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

II. Tez Danışmanı: Prof. Dr. İrfan AR

Temmuz 2021, 211 sayfa

Bu tez çalışmasında Nafion membrana alternatif, ucuz ve proton iletkenliği yüksek membranlar araştırılmıştır. Anot katalizör olarak ise Pd bazlı katalizörlerin, ikinci ve üçüncü metaller ile alaşımlanarak hem aktivitesinin hem de kararlılığının artırılması hedeflenmiştir.

Bu çalışmada proton değişim membranlı yakıt pilleri (PEMYP) için Pd bazlı anot katalizörler ve sülfolanmış poli (eter-eter-keton) (SPEEK) bazlı proton değişim membranları incelenmiştir. Anot katalizör olarak karbon nanotüp destekli PdNi (PdNi/CNT), Co@Ag@Pd (Co@Ag@Pd/CNT), PdPtAu (PdPtAu/CNT), PdAgCr (PdAgCr/CNT) ve PdAgNi (PdAgNi/CNT) elektrokatalizörleri NaBH₄ indirgeme yöntemiyle, değişen atomik molar oranlarda sentezlenmiştir. Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C, Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₅₀Co₅₀/CNT, Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT, Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörlerinin formik asit elektrooksidasyonu için spesifik aktiviteleri sırasıyla 1.60, 2.32, 6.89, 9.87, 36.8 ve 51.6 mA/cm² olarak bulunurken; kütleli aktiviteleri sırasıyla 428.3, 613.9, 649.69, 931.29, 1909.8 ve 2231.4 mA/mg Pd olarak tespit edilmiştir. SPEEK/PES karışım membranları değişen oranlarda floroborik asit (FBA) ile katkılanarak, termal olarak çapraz bağlanmış SPEEK/PES/FBA kompozit membranları elde edilmiştir. SPEEK/PES/FBA-10 membranı diğer oranlara göre proton iletkenliği açısından daha iyi performans göstermiştir ve mekanik özellikleri PEMYP'lerde membran olarak kullanılması açısından tatmin edici bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Formik asit yakıt pili, Proton değişimli membran, Anot katalizör, SPEEK, Paladyum.

ABSTRACT

ANODE CATALYST AND MEMBRANE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND FUEL CELL PERFORMANCE TESTS FOR PEM FUEL CELL

ULAŞ, Berdan

PhD Thesis, Department of Chemical Engineering

I. Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hilal DEMİR KIVRAK

II. Supervisor: Prof. Dr. İrfan AR

July 2021, 211 pages

In this thesis, an alternative to Nafion membrane, cheap and high proton conductivity membranes were investigated. As the anode catalyst, it is aimed to increase both the activity and stability of the Pd-based catalysts by alloying them with the second and third metals.

In this study, Pd-based anode catalysts and sulfonated poly(ether-ether-ketone) (SPEEK)-based proton exchange membranes for proton exchange membrane fuel cells (PEMYP) were investigated. Carbon nanotube supported PdNi (PdNi/CNT), Co@Ag@Pd (Co@Ag@Pd/CNT), PdPtAu (PdPtAu/CNT), PdAgCr (PdAgCr/CNT), and PdAgNi (PdAgNi/CNT) electrocatalysts as anode catalysts were synthesized by the NaBH₄ reduction method at varying atomic molar ratios. While the specific activities of Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C, Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₅₀Co₅₀/CNT, Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT, Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT for formic acid electrooxidation were found as 1.60, 2.32, 6.89, 9.87, 36.8 ve 51.6 mA/cm², respectively, their mass activities were determined as 428.3, 613.9, 649.7, 931.3, 1909.8 and 2231.4 mA/mg Pd, respectively.

Thermally cross-linked SPEEK/PES/FBA composite membranes were obtained by doping SPEEK/PES blend membranes with varying amounts of fluoroboric acid (FBA). SPEEK/PES/FBA-10 membrane showed better performance in terms of proton conductivity compared to other ratios and its mechanical properties were found to be satisfactory for use as a membrane in PEMYPs.

Keywords: Formic acid fuel cell, Proton exchange membrane, Anode catalyst, SPEEK, Palladium.



ÖN SÖZ

Doktora eğitimim boyunca öğrenme sürecini hep taze tutan ve bu süreçte kariyerim için yeni fırsatlar yaratan danışmanım Doç. Dr. Hilal DEMİR-KIVRAK'a anlayışı, özverisi ve insani değerlere olan bağlılığını bu süreçte öncelediği için çok teşekkür ederim.

Doktora tezimde yer alan membran sentezi ve karakterizasyonu kısmı Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde gerçekleştirilmiştir. Bu duruma imkân sağlayarak, bilgi ve tecrübesini aktaran eş danışmanım Prof. Dr. İrfan AR'a teşekkür ederim. Ayrıca tezimde emeği olan Doç. Dr. Alpay ŞAHİN'e, sabrı ve ilgisi için teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesi üyeleri Doç. Dr. Murat RAKAP ve Doç. Dr. Hilal ÇELİK KAZICI'ya katkı ve önerilerinden dolayı teşekkür ederim.

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden çalışma arkadaşlarım ve meslektaşlarım Yonca YILMAZ, Ömer Faruk ER, Ümit ECER, Şakir YILMAZ, Kadir SELÇUK ve Aykut ÇAĞLAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez sürecinde yardımlarını esirgemeyen meslektaşlarım Öğr. Gör. Yavuz YAĞIZATLI, Öğr. Gör. Özgü YÖRÜK ve Gülce AÇIL'a teşekkürlerimi sunarım.

Destek ve tavsiyeleriyle daima yanımda olan ve yolumu aydınlatan kıymetli dostlarım Ceren SEDEF ve Dr. Havva Tümay TEMİZ'e en içten duygularla teşekkür ederim.

Son olarak bana doktora yapma imkânını sağlayan, bu yolda sabır gösteren, önerileriyle ve varlıklarıyla bu süreci kolaylaştıran sevgili ailem Kasım ULAŞ, Fatma ULAŞ ve Doç. Dr. Özlem ULAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

2021

Berdan ULAŞ



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
ÖN SÖZ.....	v
ÇİZELGELER LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xxiii
EKLER DİZİNİ.....	xxvii
1. GİRİŞ	1
1.1. Yakıt Pilleri.....	1
1.1.1. Yakıt pilinin tarihçesi	1
1.1.2. Yakıt pili tanımı ve önemi	3
1.1.3. Yakıt pillerinin çalışma prensibi	3
1.1.4. Yakıt Pili Çeşitleri	4
1.1.4.1. Fosforik asit yakıt pili (FAYP).....	5
1.1.4.2. Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP)	5
1.1.4.3. Katı oksit yakıt pili (KOYP)	6
1.1.4.4. Alkali yakıt pili (AYP).....	7
1.1.4.5. Proton değişimli membran yakıt pili (PEMYP).....	7
1.1.4.5.1. Doğrudan dimetil eter yakıt pili (DMEYP)	11
1.1.4.5.2. Doğrudan alkol yakıt pilleri (DAYP)	12
1.1.4.5.3. Doğrudan hidrazin yakıt pili (DHYP)	15
1.1.4.5.4. Doğrudan formik asit yakıt pili (DFAYP).....	16
1.2. Yakıt Pili Bileşenleri	17
1.2.1. Membranlar	17
1.2.1.1. Polimer elektrolit membranlar	18

	Sayfa
1.2.2. Katalizörler	19
1.2.2.1. Anot katalizörleri.....	19
1.2.3. Bipolar plakalar	21
1.2.4. Gaz difüzyon tabakası (GDL)	22
1.3. Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri.....	23
1.3.1. Membran karakterizasyonu için kullanılan yöntemler	23
1.3.1.1. FTIR	23
1.3.1.2. TGA.....	24
1.3.1.3. NMR.....	25
1.3.2. Katalizör karakterizasyonu	25
1.3.2.1. XPS.....	25
1.3.2.2. XRD	26
1.3.2.3. TEM	27
1.3.2.4. ICP-MS.....	28
1.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri.....	28
1.4.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)	29
1.4.2. Döngüsel Voltametri	30
1.4.3. Kronoamperometri	30
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ.....	31
2.1. SPEEK Bazlı Membranlar	31
2.2. PES Bazlı Membranlar	36
2.3. Pd Bazlı Anot Katalizörler	41
2.4. Pt Bazlı Anot Katalizörler	47
3. MATERYAL YÖNTEM.....	53
3.1. PdAgNi/CNT Katalizörlerinin Hazırlanması	53
3.1.1. PdAgNi/CNT'lerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu.....	53

3.2. PdNi/CNT Katalizörlerinin Hazırlanması	53
3.2.1. PdNi/CNT'lerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu.....	54
3.3. PdCo, PdMn, PdV ve PdZn Katalizörlerinin Hazırlanması	54
3.3.1. PdM/CNT'lerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu	55
3.4. CoAgPd/CNT Katalizörlerinin Hazırlanması.....	55
3.4.1. CoAgPd/CNT'lerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu	56
3.5. PdPtAu/CNT Katalizörlerinin Hazırlanması	56
3.5.1. PdPtAu/CNT'lerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu	57
3.6. Kompozit Membranların Sentezi.....	57
3.6.1. SPEEK membranlarının sentezi	57
3.6.2. PES membranlarının sentezi.....	58
3.6.3. SPEEK/PES membranlarının sentezi	58
3.6.4. SPEEK/PES/FBA membranlarının sentezi	58
3.7. Membran Karakterizasyon Yöntemleri	59
3.7.1. Su tutma kapasitesi	59
3.7.2. Yüzey alanı analizi	59
3.7.3. Şişme analizi.....	60
3.7.4. Empedans analizi.....	60
3.7.5. İyon değişim kapasitesi	61
3.7.6. Dinamik mekanik analiz	61
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
4.1. Pd/C, PdAg/CNT ve PdAgNi/CNT Katalizörleri.....	63
4.1.1. PdAg/C ve PdAgNi/C katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu	63
4.1.2. PdAg/C ve PdAgNi/C elektrokatalizörlerinin elektrokimyasal performansı	72
4.2. PdNi/CNT Katalizörleri.....	79
4.2.1. PdNi/CNT katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu	80

4.2.2. PdNi/CNT elektrokatalizörlerinin elektrokimyasal performansı	85
4.3. Pd ₅₀ Co ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ V ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ Mn ₅₀ /CNT ve Pd ₅₀ Zn ₅₀ /CNT Elektrokatalizörleri	91
4.3.1. Pd ₅₀ Co ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ V ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ Mn ₅₀ /CNT ve Pd ₅₀ Zn ₅₀ /CNT katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu	91
4.3.2. Pd ₅₀ Co ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ Mn ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ Zn ₅₀ /CNT ve Pd ₅₀ V ₅₀ /CNT'nin elektrokimyasal performansı	98
4.4. Co@Ag@Pd/CNT ve Ag@Pd/CNT Elektrokatalizörleri	100
4.4.1. Ag@Pd/CNT ve Co@Ag@Pd/CNT katalizörlerinin karakterizasyonu	100
4.4.2. Pd@Ag/CNT, Ag@Pd/CNT, Co@Ag@Pd/CNT elektrokimyasal performansı.....	104
4.5. PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT Elektrokatalizörleri	111
4.5.1. PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	112
4.5.2. Pd/CNT, PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT elektrokimyasal performansı	121
4.6. PdAgCr/CNT Elektrokatalizörleri	127
4.6.1. PdAg/CNT ve PdAgCr/CNT katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu	127
4.6.2. PdAgCr/CNT elektrokimyasal performansı	131
4.7. PEMYP için SPEEK/PES ve SPEEK/PES/FBA Membranlar	134
4.7.1. PES ve SPEEK polimerlerinin yapısal özellikleri.....	134
4.7.2. PES ve SPEEK membranlarının özellikleri	136
4.7.3. SPEEK/PES_DMF karışım membranları.....	141
4.7.4. Değişik sülfonasyon derecelerinde hazırlanan SPEEK_DMF membranlar.....	145
4.7.5. SPEEK-315_DMF, SPEEK-415_DMF ve SPEEK-515_DMF ile hazırlanan karışım membranlar	149
4.7.6. SPEEK-315_DMSO, SPEEK-415_DMSO ve SPEEK-515_DMSO ile hazırlanan karışım membranlar	154

	Sayfa
4.7.7. SPEEK-315/PES (90:10)_DMSO, SPEEK-415/PES (90:10)_DMSO ve SPEEK-515/PES (90:10)_DMSO ile hazırlanan karışım membranlar	161
4.7.8. SPEEK-515/PES/FBA kompozit membranlar	166
5. SONUÇ	179
KAYNAKLAR.....	183
EKLER	203
ÖZ GEÇMİŞ	211





ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Pd, Ag ve Ni metallerin Pd ₅₀ Ag ₅₀ /C and Pd ₇₀ Ag ₂₀ Ni ₁₀ /C elektrokatalizörleri için olası kimyasal durumları	69
Çizelge 4.2. Pd/C, Pd ₅₀ Ag ₅₀ /C ve Pd ₇₀ Ag ₂₀ Ni ₁₀ /C katalizörlerinin BET analizi sonuçları	72
Çizelge 4.3. CV’de gözlemlenen piklerin analizi	77
Çizelge 4.4. Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT, Pd ₇₀ Ni ₃₀ /CNT, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT ve Pd ₄₀ Ni ₆₀ /CNT’nin özellikleri.....	84
Çizelge 4.5. PdNi/CNT elektrokatalizörlerinin elektrokimyasal özellikleri	87
Çizelge 4.6. Formik asit elektrooksidasyonu için Pd temelli katalizörlerin literatür özeti	89
Çizelge 4.7. Pd ₅₀ Co ₅₀ /CNT ve Pd ₅₀ Zn ₅₀ /CNT elektrokatalizörlerinin muhtemel kimyasal durumları.....	97
Çizelge 4.8. Ag ₂₀ @Pd ₈₀ /CNT ve Co _{0.072} @Ag _{19.98} @Pd _{79.98} /CNT katalizörlerinin metal içeriklerinin olası kimyasal durumları.....	104
Çizelge 4.9. PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin BET analizi sonuçları.....	117
Çizelge 4.10. Pf, Pt ve Au’nun relatif şiddete göre muhtemel kimyasal durumları.....	117
Çizelge 4.11. Pt/CNT, PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT elektrokimyasal özellikleri.....	123
Çizelge 4.12. Pd/CNT, Pd ₅₀ Ag ₅₀ /CNT ve Pd _{65.6} Ag _{33.6} Cr _{0.78} /CNT katalizörlerinin BET analiz	129
Çizelge 4.13. Sentezlenen elektrokatalizörlerin formik asit elektrooksidasyonu performansları	133
Çizelge 4.14. PES_DMAC membranının şişme ve su tutma özellikleri.....	137
Çizelge 4.15. SPEEK_DMAC membranının şişme ve su tutma özellikleri.....	137
Çizelge 4.16. SPEEK 315_DMSO, SPEEK 415_DMSO ve SPEEK 515_DMSO sülfonasyon dereceleri	158
Çizelge 4.17. SPEEK-315_DMSO, SPEEK-415_DMSO ve SPEEK-515_DMSO’nun iyon değişim kapasiteleri.....	160
Çizelge 4.18. SPEEK ve SPEEK/PES karışım membranlarının DMA analiz sonuçları	164

Çizelge 4.19. SPEEK/PES/FBA membranlarının iyon değişim kapasitesi	176
--	-----

Çizelge 4.20. SPEEK/PES/FBA membranlarının DMA analiz sonuçları.....	177
--	-----



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Grove tarafından tasarlanan yakıt pili	1
Şekil 1.2. Proton değişim membran yakıt pilinin şematik gösterimi.	4
Şekil 1.3. Tipik polarizasyon kayıpları.	10
Şekil 1.4. Metanol elektrokoksasyonu için paralel yollar.	13
Şekil 1.5. Yakıt pilinin bileşenleri.....	17
Şekil 1.6. XRD cihazının şematik gösterimi	27
Şekil 3.1. Membranların proton iletkenliği belirlenmesinde kullanılan hücre.....	61
Şekil 4.1. Pd ₉₀ Ag ₁₀ /C, Pd ₇₀ Ag ₃₀ /C, Pd ₅₀ Ag ₅₀ /C ve Pd ₄₀ Ag ₆₀ /C elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.	64
Şekil 4.2. Pd ₈₀ Ag ₁₀ Ni ₁₀ /C, Pd ₇₀ Ag ₂₀ Ni ₁₀ /C, Pd ₇₀ Ag ₁₀ Ni ₂₀ /C, Pd ₆₀ Ag ₃₀ Ni ₁₀ /C, Pd ₅₀ Ag ₄₀ Ni ₁₀ /C elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.....	65
Şekil 4.3. Pd ₅₀ Ag ₅₀ /C elektrokatalizörünün a) C 1s, b) O 1s, c) Ag 3d ve d) Pd 3d kısmi spektrumları.....	67
Şekil 4.4. Pd ₅₀ Ag ₅₀ /C elektrokatalizörünün a) genel taraması b) C 1s, c) O 1s, d) Pd 3d e) Ag 3d ve f) Ni 2p kısmi spektrumları.	68
Şekil 4.5. Pd ₅₀ Ag ₅₀ C katalizörünün TEM ve (g) HRTEM görüntüleri.	70
Şekil 4.6. Pd ₂₀ Ag ₇₀ Ni ₁₀ /C katalizörünün TEM ve (f) HRTEM görüntüleri.....	71
Şekil 4.7. Pd/C, Pd ₅₀ Ag ₅₀ /C ve Pd ₇₀ Ag ₂₀ Ni ₁₀ /C katalizörlerinin N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.	72
Şekil 4.8. PdAg/C ve Pd/C ile modifiye edilmiş elektrotlar için 0,5 M H ₂ SO ₄ solüsyonunda döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV/s).....	73
Şekil 4.9. PdAgNi/C ve Pd/C ile modifiye edilmiş elektrotlar için 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV/s).	74

Şekil 4.10. a) PdAg/C ve b) PdAgNi/C katalizörleri ile modifiye edilmiş elektrotlar için 0.5 M H ₂ SO ₄ +1 M HCOOH çözeltisinde elde edilen döngüsel voltamogramlar	76
Şekil 4.11. Pd/C, Pd ₅₀ Ag ₅₀ /C, and Pd ₇₀ Ag ₂₀ Ni ₁₀ /C elektrokatalizörlerinin 0.1 V potansiyelde 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CA sonuçları.....	78
Şekil 4.12. Pd/C, Pd ₅₀ Ag ₅₀ /C, and Pd ₇₀ Ag ₂₀ Ni ₁₀ /C elektrokatalizörlerinin 0.45 V potansiyelde 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki EIS sonuçları.	79
Şekil 4.13. Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT, Pd ₇₀ Ni ₂₀ /CNT, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT ve Pd ₄₀ Ni ₆₀ /CNT katalizörlerinin XRD desenleri.....	81
Şekil 4.14. Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT'nin TEM ve HAAD-STEM görüntüleri ve karşılık gelen partikül boyut dağılım histogramları.....	82
Şekil 4.15. Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT, Pd ₇₀ Ni ₂₀ /CNT, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT ve Pd ₄₀ Ni ₆₀ /CNT katalizörlerinin BET izotermi.	83
Şekil 4.16. Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT, Pd ₇₀ Ni ₃₀ /CNT, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT ve Pd ₄₀ Ni ₆₀ /CNT katalizörlerinin atomik molar oranları.....	84
Şekil 4.17. Pd/CNT, Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT, Pd ₇₀ Ni ₃₀ /CNT, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT ve Pd ₄₀ Ni ₆₀ /CNT'nin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki CV eğrileri.	86
Şekil 4.18. Pd/CNT, Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT, Pd ₇₀ Ni ₃₀ /CNT, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT ve Pd ₄₀ Ni ₆₀ /CNT'nin 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CV eğrileri.....	86
Şekil 4.19. Pd/CNT, Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT, Pd ₇₀ Ni ₃₀ /CNT, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT ve Pd ₄₀ Ni ₆₀ /CNT'nin 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CA eğrileri.....	88
Şekil 4.20. Pd/CNT, Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT, Pd ₇₀ Ni ₃₀ /CNT, Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT ve Pd ₄₀ Ni ₆₀ /CNT'nin 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki EIS profilleri.....	90
Şekil 4.21. Pd ₅₀ Co ₅₀ /CNT elektrokatalizörünün XRD deseni.....	92
Şekil 4.22. Pd ₅₀ Zn ₅₀ /CNT elektrokatalizörünün XRD deseni.....	92
Şekil 4.23. Pd ₅₀ Mn ₅₀ /CNT elektrokatalizörünün XRD deseni.....	93

Şekil	Sayfa
Şekil 4.24. Pd ₅₀ V ₅₀ /CNT elektrokatalizörünün XRD deseni.	93
Şekil 4.25. Pd ₅₀ Co ₅₀ /CNT elektrokatalizörünün TEM fotoğrafları ve ilgili partikül boyut dağılımı histogramları.	94
Şekil 4.26. a) C (mavi), b) Pd (yeşil), c) Co (pembe), ve d) PdCo/CNT'nin TEM elementel haritalama fotoğrafı.....	95
Şekil 4.27. Pd ₅₀ Co ₅₀ /CNT elektrokatalizörünün a) genel, b) Pd 3d ve c) Co 2p spektrumları.....	96
Şekil 4.28. Pd ₅₀ Zn ₅₀ /CNT elektrokatalizörünün a) genel, b) Pd 3d ve c) Zn 2p spektrumları.....	97
Şekil 4.29. Pd ₅₀ Co ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ Mn ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ Zn ₅₀ /CNT ve Pd ₅₀ V ₅₀ /CNT katalizörlerinin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki CV eğrileri	98
Şekil 4.30. Pd ₅₀ Co ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ Mn ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ Zn ₅₀ /CNT ve Pd ₅₀ V ₅₀ /CNT'nin 0.5 M H ₂ SO ₄ + HCOOH çözeltisindeki CV eğrileri.	99
Şekil 4.31. Pd ₅₀ Co ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ Mn ₅₀ /CNT, Pd ₅₀ Zn ₅₀ /CNT ve Pd ₅₀ V ₅₀ /CNT 0.5 M H ₂ SO ₄ + HCOOH çözeltisindeki CA eğrileri.	100
Şekil 4.32. Pd/CNT, Ag ₂₀ @Pd ₈₀ /CNT ve Co _{0.072} Ag _{19.98} @Pd _{79.98} /CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.....	101
Şekil 4.33. a) Ag ₂₀ @Pd ₈₀ /CNT ve b) Co _{0.072} @Ag _{19.98} @Pd _{79.98} /CNT elektrokatalizörlerinin TEM görüntüleri.	102
Şekil 4.34. Ag ₂₀ @Pd ₈₀ /CNT için a) Pd 3d ve b) Ag 3d ve Co _{0.072} Ag _{19.98} @Pd _{79.98} /CNT için c) genel tarama d) Pd 3d ve e) Ag 3d.	103
Şekil 4.35. Pd ₅₀ @Ag ₅₀ /CNT ve Ag ₅₀ @Pd ₅₀ /CNT elektrokatalizörlerinin a) 0.5 M H ₂ SO ₄ ve b) 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CV eğrileri.	105
Şekil 4.36. Ag@Pd/CNT elektrokatalizörlerinin a) 0.5 M H ₂ SO ₄ ve b) 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CV eğrileri.....	106
Şekil 4.37. a) Değişen oranlarda Co@Ag@Pd/CNT elektrokatalizörlerinin b) Ag ₂₀ @Co ₈₀ /CNT ve Co _{0.072} @Ag _{19.98} @Pd _{79.98} /CNT 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki CV eğrileri.....	108

Şekil 4.38. a) Değişen oranlarda Co@Ag@Pd/CNT ve b) Ag ₂₀ @Co ₈₀ /CNT ve Co _{0.072} @Ag _{19.98} @Pd _{79.98} /CNT 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CV eğrileri.....	109
Şekil 4.39. Pd/CNT, Ag ₂₀ @Co ₈₀ /CNT ve Co _{0.072} @Ag _{19.98} @Pd _{79.98} /CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CA eğrileri.....	110
Şekil 4.40. Pd/CNT, Ag ₂₀ @Co ₈₀ /CNT ve Co _{0.072} @Ag _{19.98} @Pd _{79.98} /CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki EIS profilleri.....	111
Şekil 4.41. PtAu/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.	113
Şekil 4.42. Yüksek Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.	113
Şekil 4.43. Düşük Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.....	114
Şekil 4.44. PtAu/CNT elektrokatalizörlerinin BET izotermli.	115
Şekil 4.45. Yüksek Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin BET izotermli.	115
Şekil 4.46. Düşük Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin BET izotermli.	116
Şekil 4.47. Pd ₇₅ Pt ₅ Au ₂₀ /CNT elektrokatalizörünün Pd 4f, Pt 4f ve Au 4f çekirdek seviyesinde XPS spektrumları.....	118
Şekil 4.48. Pd ₇₅ Pt ₅ Au ₂₀ /CNT elektrokatalizörünün a-d) TEM fotoğrafları, e-f) HRTEM fotoğrafları, (g) EDX spektrumu ve h) partikül boyut dağılımı.....	119
Şekil 4.49. a) Pt/CNT b) Pt ₅₀ Au ₅₀ /CNT ve c) Pd ₇₅ Pt ₅ Au ₂₀ /CNT elektrokatalizörlerinin TPR profilleri.	120
Şekil 4.50. a) PtAu/CNT ve b) PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki döngüsel voltamogramları.....	124
Şekil 4.51. a) PtAu/CNT, b) yüksek Pt içerikli PdPtAu/CNT ve c) düşük Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki döngüsel voltamogramları.....	125
Şekil 4.52. Pt/CNT, Pt ₅₀ Au ₅₀ /CNT, and Pd ₇₅ Pt ₅ Au ₂₀ /CNT elektrokatalizörlerinin 0 V potansiyeldeki CA profilleri.....	126
Şekil 4.53. Pt/CNT, Pt ₅₀ Au ₅₀ /CNT ve Pd ₇₅ Pt ₅ Au ₂₀ /CNT elektrokatalizörlerinin -0.2 V potansiyelde 0,5 M H ₂ SO ₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki EIS profilleri.	127

Şekil 4.54. Pd/CNT, Pd ₅₀ Ag ₅₀ /CNT ve Pd _{65.6} Ag _{33.6} Cr _{0.80} /CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri ve BET izotermi	128
Şekil 4.55. (a-c) Pd ₅₀ Ag ₅₀ /MWCNT ve (d-f) Pd _{65.6} Ag _{33.6} Cr _{0.80} /MWCNT elektrokatalizörlerinin TEM fotoğrafları ve ilgili partikül boyut dağılımı histogramları.....	130
Şekil 4.56. Pd/CNT, Pd ₅₀ Ag ₅₀ /CNT ve Pd _{65.6} Ag _{33.6} Cr _{0.80} /CNT elektrokatalizörlerinin 5.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki CV profilleri.....	131
Şekil 4.57. Pd/CNT, Pd ₅₀ Ag ₅₀ /CNT ve Pd _{65.6} Ag _{33.6} Cr _{0.80} /CNT elektrokatalizörlerinin 5.5 M H ₂ SO ₄ +5 M HCOOH çözeltisindeki CV profilleri.....	132
Şekil 4.58. Pd/CNT, Pd ₅₀ Ag ₅₀ /CNT ve Pd _{65.6} Ag _{33.6} Cr _{0.80} /CNT elektrokatalizörlerinin 5.5 M H ₂ SO ₄ +5 M HCOOH çözeltisindeki CA profilleri.....	133
Şekil 4.59. PES polimerinin a) FTIR spektrumu ve b) kimyasal yapısı.	135
Şekil 4.60. SPEEK polimerinin a) FTIR spektrumu ve b) kimyasal yapısı.	135
Şekil 4.61. PES_DMAC membranının değişen sıcaklıklardaki empedans sonuçları.	138
Şekil 4.62. PES_DMAC membranının proton iletkenliği- sıcaklık ilişkisi.	139
Şekil 4.63. SPEEK_DMAC membranının değişen sıcaklıklardaki empedans sonuçları.....	140
Şekil 4.64. SPEEK_DMAC membranının proton iletkenliği- sıcaklık ilişkisi.	141
Şekil 4.65. SPEEK/PES_DMF membranlarının su tutma kapasitesi.	142
Şekil 4.66. SPEEK/PES_DMF membranlarının kalınlık değişimi analizleri.	142
Şekil 4.67. SPEEK/PES_DMF membranlarının boyut değişim analizleri.....	143
Şekil 4.68. SPEEK/PES_DMF karışım membranlarının değişik sıcaklıklardaki proton iletkenliği.	144
Şekil 4.69. SPEEK-315_DMF, SPEEK-415_DMF ve SPEEK-515_DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki su tutma kapasiteleri.	146
Şekil 4.70. SPEEK-315_DMF, SPEEK-415_DMF ve SPEEK-515_DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki şişme özellikleri.	147
Şekil 4.71. SPEEK-315_DMF, SPEEK-415_DMF ve SPEEK-515_DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki boyut değişimleri.	147
Şekil 4.72. SPEEK-415_DMF ve SPEEK-515_DMF membranlarının sıcaklığa karşı proton iletkenlikleri.	148

Şekil 4.73. SPEEK-315/PES (90:10) _DMF, SPEEK-415/PES (90:10) _DMF ve SPEEK-515/PES (90:10) _DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki su tutma kapasiteleri.	149
Şekil 4.74. SPEEK-315/PES (90:10) _DMF, SPEEK-415/PES (90:10) _DMF ve SPEEK-515/PES (90:10) _DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki şişme özellikleri.....	150
Şekil 4.75. SPEEK-315/PES (90:10) _DMF, SPEEK-415/PES (90:10) _DMF ve SPEEK-515/PES (90:10) _DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki boyut değişimleri.....	151
Şekil 4.76. SPEEK-315/PES_DMF ve SPEEK-415/PES_DMF membranlarının empedans analizleri.	152
Şekil 4.77. SPEEK-315/PES_DMF, SPEEK-415/PES_DMF ve SPEEK-515/PES_DMF membranlarının empedans analizleri.	153
Şekil 4.78. SPEEK 315 _DMSO, SPEEK 415 _DMSO, SPEEK 515 _DMSO ve Nafion 117'nin su tutma kapasiteleri.	155
Şekil 4.79. SPEEK 315 _DMSO, SPEEK 415 _DMSO, SPEEK 515 _DMSO ve Nafion 117'nin kalınlık değişimleri.	155
Şekil 4.80. SPEEK 315 _DMSO, SPEEK 415 _DMSO, SPEEK 515 _DMSO ve Nafion 117'nin boyut değişimleri.	156
Şekil 4.81. SPEEK 315 _DMSO, SPEEK 415 _DMSO ve SPEEK 515 _DMSO'in NMR sonuçları.	157
Şekil 4.82. SPEEK polimerinin yapısı.	158
Şekil 4.83. SPEEK 315, SPEEK 415 ve SPEEK 515 membranlarının FTIR sonuçları.	158
Şekil 4.84. SPEEK _DMSO membranlarının proton iletkenlikleri.	159
Şekil 4.85. SPEEK/PES (90:10) membranlarının FTIR desenleri.	160
Şekil 4.86. SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının su tutma kapasiteleri.	161
Şekil 4.87. SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının kalınlık değişimleri.....	162
Şekil 4.88. SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının boyut değişimleri.....	162

Şekil	Sayfa
Şekil 4.89. SPEEK-415/PES ve SPEEK-315/PES membranlarının empedans sonuçları.....	163
Şekil 4.90. SPEEK-515/PES, SPEEK-415/PES ve SPEEK-315/PES membranlarının empedans sonuçları.	163
Şekil 4.91. SPEEK/PES/FBA membranlarının FTIR spektrumları.	166
Şekil 4.92. SPEEK/PES/FBA membranlarının XRD desenleri.	167
Şekil 4.93. SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarının DSC termogramları.	167
Şekil 4.94. Katkılı membranların TGA termogramları.	168
Şekil 4.95. Katkılı membranların DTA eğrileri.	169
Şekil 4.96. SPEEK/PES/FBA membranlarının DSC termogramları.	170
Şekil 4.97. SPEEK/PES/FBA membranlarının su tutma kapasiteleri.	171
Şekil 4.98. SPEEK/PES/FBA membranlarının şişme analizleri.	172
Şekil 4.99. SPEEK/PES/FBA membranlarının boyut değişimi.	174
Şekil 4.100. SPEEK/PES/FBA membranlarının empedans sonuçları.	175



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
°C	Santigrat derece sıcaklığı
m ³	Metreküp
m ²	Metrekare
V	Volt
g	Gram
kg	Kilogram
mg	Miligram
L	Litre
mL	Mililitre
A	Amper
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
cm	Santimetre
nm	Nanometre
M	Molarite
%	Yüzde
kW	Kilowatt
kJ	Kilojoule
t	Membranların ortalama kalınlığı
w	Membran genişliği
L	Elektrotlar arası mesafe
α	Partikül başına yüzey alanı
d	Küresel partikül çapı
ρ	Partikül yoğunluğu
µL	Mikrolitre

Kısaltmalar**Açıklama**

BET	Brunauer-Emmett-Teller
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
EDX	Enerji Yayılımlı X-Işını
XRD	X-Işını Kırınım Cihazı
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
FAYP	Fosforik Asit Yakıt Pili
EKYP	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
KOYP	Katı Oksit Yakıt Pili
AYP	Alkali Yakıt Pili
PEMYP	Proton Değişimli Membran Yakıt Pili
DMEYP	Doğrudan Dimetil Eter Yakıt Pili
DMYP	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
DEYP	Doğrudan Etanol Yakıt Pili
DEGYP	Doğrudan Etilen Glikol Yakıt Pili
DPYP	Doğrudan Propanol Yakıt Pili
DHYP	Doğrudan Hidrazin Yakıt Pili
AEM	Anyon Değişimli Membran
CEM	Katyon Değişimli Membran
HER	Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
ORR	Oksijen İndirgeme Reaksiyonu
PFSA	Perflorosülfonik Asit
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
CV	Döngüsel Voltametri
CA	Kronoamperometri
PEEK	Poli (eter eter keton)
SPEEK	Sülfolanmış Poli (eter eter keton)
PES	Poli (etersülfon)

Kısaltmalar**Açıklama****FBA**

Floroborik Asit

IEC

İyon Değişim Kapasitesi

DMA

Dinamik Mekanik Analiz

ECSA

Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı

DMAC

Dimetil Asetamit

DMF

Dimetilformamid

DMSO

Dimetil Sülfoksit





EKLER DİZİNİ

Sayfa

Ek 1. PES membranının değişen sıcaklıklara göre proton iletkenlikleri.....	185
Ek 2. SPEEK polimerinin empedans analizi sonuçları.....	186
Ek 3. SPEEK-315/PES membranının empedans sonuçları.....	187
Ek 4. SPEEK-415/PES membranının empedans sonuçları.....	188
Ek 5. SPEEK-415/PES membranının empedans sonuçları.....	189
Ek 6. SPEEK/PES/FBA membranlarının proton iletkenlikleri.....	190
Ek 7. SPEEK/PES/FBA membranlarının IEC için ham verileri.....	191

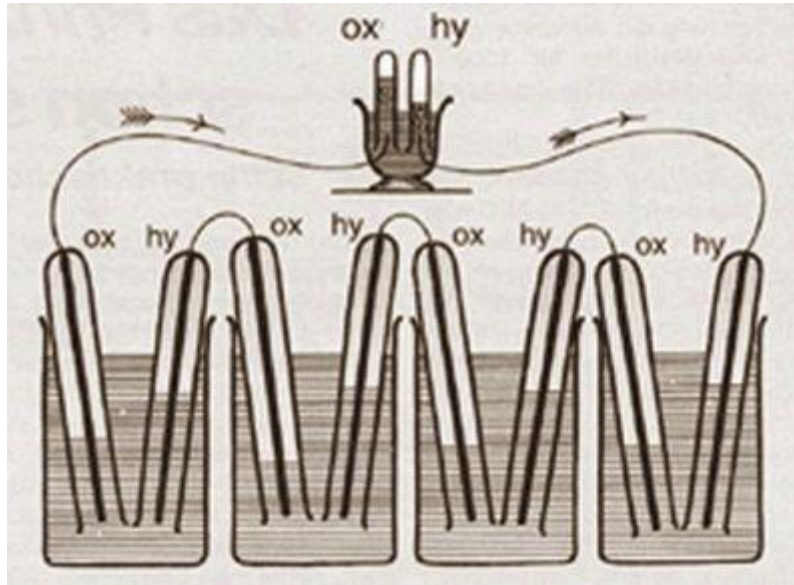


1. GİRİŞ

1.1. Yakıt Pilleri

1.1.1. Yakıt pilinin tarihçesi

18. yüzyılın sonları ve 19. yüzyılın başları yakıt pilleri ile ilgili ilk gelişmelerin kaydedildiği bir dönem olmuştur. Yakıt pilleri ilk bakışta yeni bir teknoloji zannedilmektedir ama yakıt pilinin tarihi 150 yıl öncesine kadar dayanmaktadır. İlk yakıt pilini geliştiren bilim adamı konusu biraz spekülatif bir konudur. Ama ilk yakıt pili mucitleri konusunda Alman Christian Friedrich Schönbein ve Galli Sir William Robert Grove öne çıkmaktadır ve yaygın düşünce Sir William Robert Grove'un ilk yakıt pilini tasarlayan bilim adamı olduğu yönündedir (Andújar ve Segura, 2009). Yakıt pili teorisi her ne kadar daha önce ortaya koyulmuş olsa da Grove seyreltik sülfürik asit ve platin elektrotlar kullanarak; hidrojen ve oksijen gazları ile bir elektrokimyasal reaksiyon tasarlanmıştır ve bunun sonucunda akım oluşturmuştur (Ortiz-Rivera ve ark., 2007; Andújar ve Segura, 2009). Sonrasında ise elektrokimyasal hücreleri seri bağlayarak daha yüksek akıma ulaştı. Bu son haliyle günümüzdeki yakıt pili konfigürasyonu ile tanımlanabilecek bir yakıt pili icat etti.



Şekil 1.1. Grove tarafından tasarlanan yakıt pili (Hasanov, 20019).

Grove tarafından geliştirilen yakıt pilinin bir üst seviyeye taşınabilmesi için teorik çalışmalar çeşitli araştırmacılar tarafından irdelenmiştir. Grove öncelikle yakıt pilinin performansının başlıca elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanına bağlı olduğunu literatüre kazandırmıştır. Bunun üzerine Ludwig Mond ve Charles Langer elektrotların yapımında gözenekli malzemelerden istifade etmişlerdir (Lucia, 2014). Kömürü ise saf hidrojenin ikamesi olarak kullanmışlardır ve bu şartlarda 0.73 V potansiyelde 20 mA/m² akım elde etmişlerdir (Rayment ve Sherwin, 2003). Friedrich Wilhelm Ostwald ise yakıt pillerini, yaygın teknoloji olan içten yanmalı motorlarla kıyasladı ve yakıt pillerinin düşük emisyonu ve daha yüksek verimliliğini vurgulamıştır (Andújar ve Segura, 2009). Walther Hermann Nernst o dönemdeki mevcut literatüre, zirkonyumu katı elektrolit olarak sokmayı başarmıştır. Özetlenen bu yakıt pili gelişim sürecinin bir çıktısı olarak yakıt pilinin ilk pratik uygulamaları, kronolojik olarak aşağıda verilmiştir (Öztürk ve ark., 2021):

- William W. Jacques, 100 tübüler ünite içeren bir yığın ile 1.5 kW'lık yüksek güçlü bir yakıt hücresi elde etti.
- Emil Baur ilk erimiş karbonat yakıt pili sistemini tasarladı ve kullandı.
- Sir Francis Thomas Bacon % 60 enerji verimliliğine sahip olan 5 kW'lık bir yakıt hücresi yığını (40 hücre) üretmeyi başardı. Bu araştırmacı ayrıca forklift ve uzay araçları için de çalışmalar yürüttü.
- NASA tarafından tasarlanan Mercury-Gemini uzay programında, uzayda kalacak olan araçlarda yakıt pilleri kullanılmıştır.
- Allis Chalmers, asbest içine gömülü platin ve potasyum hidroksit ile kaplı hidrojen-oksijen beslemeli bipolar gözenekli elektrotlardan oluşan yakıt hücresi tasarladı ve bu yakıt pili ile 15 kW güç elde ederek, bir traktörü opere etti.
- General Motors bir alt yüklenici tarafından geliştirilen 160 kW'lık alkalin yakıt hücresi ile opere edilen bir minibüs yaptı.
- Siemens tarafından denizaltılarda kullanılmak üzere alkali yakıt pilleri tasarlandı ve ticarileşti.
- Yakıt pillerinin kalbi olarak nitelendirilen membranlar konusunda önemli gelişmeler elde edilmiştir. Nafion membran, Dupont tarafından yakıt pillerinde kullanılmak üzere üretilmiştir ve proton iletim etkinliği, mekanik kararlılığı gibi özelliklerinden dolayı günümüzde dahi yaygın bir şekilde kullanımı devam etmektedir.

- Dünyaca ünlü otomobil firmaları (Honda, Hyundai, Peugeot, Toyota, Mitsubishi, Ford vb.) yakıt hücresi teknolojisini araçlara uyarlamak için yoğun çalışmalar yapmış ve bu amaçla hidrojen yakıt hücreleri ile çalışan birçok prototipi tanıtmışlardır.
- Günümüzde Toyota ve Hyundai yakıt pili ile opera edilen otomobil sektöründe lider durumdadır. Toyota, yakıt pilli Mirai modeli 2019'da 10000 adet olarak açıklarken 2020'de bu sayının 30000 olacağını duyurmuştur. Yakıt pilli otomobil sektöründe Hyundai ve Toyota'yı, Honda ve Daimler takip etmektedir.

1.1.2. Yakıt pili tanımı ve önemi

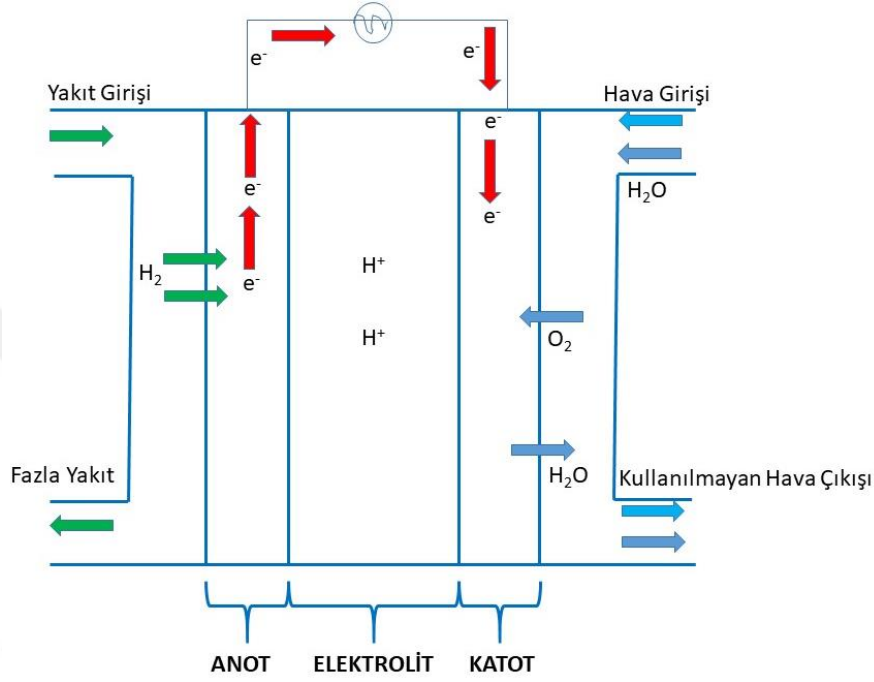
Son yıllarda, petrol arzındaki kesintiler, fosil yakıtların tükenme tehlikesi ve maliyet artışları, yenilenebilir enerji kaynaklarının öneminin anlaşılmasını hızlandırmıştır. Özellikle fosil yakıtlara dayanan enerji dönüşüm sistemleri, fosil yakıt rezervi sınırlı olan ülkelerde önemli bir maliyet haline gelmiştir. Ayrıca bu sistemlerin çevreye olumsuz etkileri de yenilikçi, ucuz ve çevre dostu alternatif teknolojilerin kullanımının önünü açmıştır.

Yakıt pili, bir kimyasal reaksiyonun serbest enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren bir elektrokimyasal cihazdır. Eğer reaksiyonun girdileri hidrojen ve oksijen ise yan ürünler ısı ve su buharıdır. Dolayısıyla çoğu enerji dönüşüm sistemlerinde olduğu gibi SO_x ve NO_x salınımı söz konusu değildir. Yakıt pilleri; yakıt ve oksijen beslemesi devam ettiği sürece elektrik üretebilir. Yakıt hücresi enerji santrali emisyonları, konvansiyonel içten yanmalı motorlara göre çok daha düşüktür. Ayrıca yakıt hücresinden elde edilen su temizdir ve herhangi bir ön arıtma gerektirmez. Yakıt hücreli enerji santrali, geleneksel buhar veya gaz türbini santraline kıyasla çok az gürültü üretir. Gürültü, yalnızca katot havasını pompalamak için kullanılan kompresörden kaynaklanmaktadır. Yakıt hücresi çalışmasından kül veya büyük hacimli atık üretilmez. Yakıt pilleri sahip olduğu bu avantajlardan dolayı araştırmacıların ilgisini çekmektedir. Bu konudaki çalışmalar daha ucuz ve performansı yüksek anot katalizör ve membran sistemleri geliştirmeye odaklanmaktadır.

1.1.3. Yakıt pillerinin çalışma prensibi

Bir yakıt pili basitçe; bir anot, bir katot ve bu iki kısmı birbirinden ayıran, yakıt pilinin kalbi olarak nitelendirilebilecek elektrolit membrandan oluşur. Yakıt olarak hidrojen anot tarafından yakıt piline beslenirken, oksijen katottan tarafından beslenir. Her iki tarafta da elektrokatalitik reaksiyonlar gerçekleşir, dolayısıyla elektrotların yüzey alanı performans

açısından kritik öneme sahiptir (Saleh ve Easton, 2013). Anottan beslenen hidrojen, anot katalizör yardımıyla protonlarına ayrılır ve bu ayrılan protonlar, bir proton iletken membran ile katot tarafına taşınır. Katot tarafındaki oksijen ile protonların birleşmesi sonucunda, su açığa çıkar. Anottaki elektronlar ise bir dış devreden iletilir ve bu sayede elektrik üretilir. Söz konusu işlemin şematik gösterimi Şekil 1.2’de gösterilirken, ilintili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 1.2. Proton değişim membran yakıt pilinin şematik gösterimi.



1.1.4. Yakıt Pili Çeşitleri

Literatürde bazı kaynaklara göre yakıt pilleri, operasyon sıcaklığına göre sınıflandırılmıştır. Yakıt pilleri, düşük sıcaklık yakıt pilleri ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri olarak sınıflandırılmıştır. Fakat son yıllarda yapılan çalışmalar yakıt pillerinin elektrolit cinsine göre sınıflandırmanın daha amaca uygun olduğunu göstermektedir. Elektrolit tiplerine göre yakıt pilleri; fosforik asit yakıt pilleri (FAYP), erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP), katı oksit yakıt pilleri (KOYP), alkali yakıt pilleri (AYP) ve proton değişimli membran (polimer elektrolit membran) yakıt pilleri (PEMYP) olarak sınıflandırılabilir (Giorgi ve Leccese, 2013).

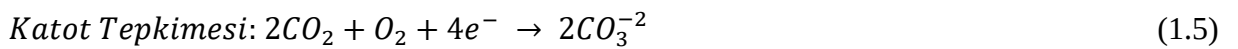
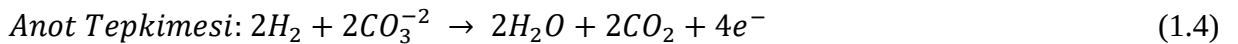
1.1.4.1. Fosforik asit yakıt pili (FAYP)

Fosforik asit yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen, oksitleyici olarak hava ve elektrolit olarak ise fosforik asit kullanılmaktadır. Bu yakıt pilleri yaklaşık olarak 190°C’de opere edilmektedir (Song ve ark., 2000). Yakıt pillerinin genel çalışma prensibine uygun olarak, anot tarafından beslenen hidrojen, anot katalizör tabakasında protonlara ve elektronlara ayrılırlar. Anot katalizör tabakasındaki bu protonlar fosforik asit elektroliti ile katot tarafına doğru aktarılırlar. Katot tarafından beslenen oksijen ise katot katalizör tabakasında oksijen indirgeme reaksiyonuna maruz kalır (Bhosale ve ark., 2020).

FAYP’ler çok önemli avantajlar sunmaktadır. Bunların başında elektrolit olarak kullanılan fosforik asidin ucuz olması ve yakıt pilinin düşük sıcaklıkta opere edilebilmesi gelmektedir (Choudhury, 2007). Bu avantajların yanı sıra, fosforik asit yakıt pilleri membrandan gaz geçişi, elektrolitte taşma ve düşük sıcaklıklarda membrandaki proton iletim aktivitesinin azalması gibi dezavantajlara da sahiptir (Chippar ve Ju, 2013).

1.1.4.2. Erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP)

Elektrolit olarak alkali karbonat tuzlarının kullanıldığı EKYP’ler, yaklaşık 650°C’de %60 civarı bir verimle işletilebilmektedir (Lee ve ark., 2018). Yakıt olarak gazlaştırılmış biyokütle, doğalgaz, propan, biyogaz, karbon monoksit, etanol ve sentez gazı kullanılmaktadır (Cassir ve ark., 2012). EKYP’lerde genel yakıt pili çalışma prensibi bazı farklarla yine geçerlidir. Bu yakıt pilinde katottan anota iletilen karbonat, anotta hidrojen iyonları ile reaksiyona girer. Anot tarafından katot tarafına iletilen elektronlar sayesinde ise elektrik üretilir. Bu yakıt pillerinde dış devreden sadece elektronlar iletilmez; aynı zamanda anotta açığa çıkan karbon dioksit de iletilir (Watanabe, 2012). Anottan gelen karbondioksit, havadan gelen hidrojen ve dış devreden iletilen elektronlar ile meydana gelen tepkimeler aşağıda gösterilmiştir. EKYP’lerde meydana gelen anot, katot ve toplam tepkimeler aşağıda verilmiştir (Nagamoto, 2001).



1.1.4.3. Katı oksit yakıt pili (KOYP)

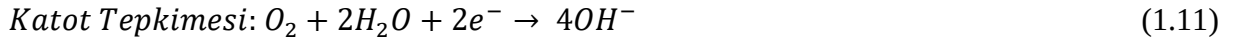
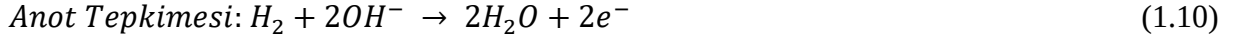
KOYP'ler de EKYP'ler gibi yüksek sıcaklıklarda çalışırlar. Bu yakıt pilinin yaklaşık operasyon sıcaklığı 800-1000°C arasındadır (Meulenberg ve ark., 2001). Bu yakıt pilinde anot tarafından hidrojen, katot tarafından ise oksijen beslenir. Katottan verilen oksijen katot katalizör tabakasında oksijen iyonlarına ayrılır. Bu iyonlar seramik bazlı elektrolit ile anot tarafına taşınırken, katot tarafında gerçekleşen reaksiyon sonucu ortaya çıkan $2e^-$, katottan anota iletilir. Anot tarafında ise; katottan gelen O^{2-} ve $2e^-$, hidrojen ile reaksiyona girer ve su açığa çıkar (Minh, 2004). Suyun fazlası anot tarafından tahliye edilir. Yukarıda bildirilen KOYP çalışma prensibi ile ilgili olarak anot, katot ve toplam tepkime Eş. 1.7-1.9'da verilmiştir (Arteaga-Pérez ve ark., 2012).



Çok yüksek sıcaklıklarda çalışması, KOYP'lerin en temel dezavantajıdır ama bu sıcaklıklar KOYP'lerin işletilmesi için kullanılacak yakıt tipleri konusunda çeşitliliğe olanak sağlamaktadır (Xu ve ark., 2016). Ayrıca artan sıcaklıklarla birlikte katalizör seçim kriterleri de daha ucuz olanlara yönelmektedir. Çünkü gerçekleşen tepkimenin kinetiği yüksek sıcaklıklarda hızlanmaktadır. Bu avantajlara rağmen yüksek sıcaklıkta opere edilen bir yakıt pilleri için çeşitli kısıtlar da söz konusudur. Her şeyden önce yüksek sıcaklığı sağlamak önemli bir maliyet getirmektedir. Çünkü kullanılan bu malzemenin dayanıklı olması beklenmektedir. Sıcaklığın yakıt pili sistemini yıpratacağı göz önünü alınırsa, KOYP'lerin servis ömürleri yarışan diğer yakıt pillerine göre daha kısa olacağı aşikardır. Tüm bu dezavantajlar KOYP'lerin ticarileşme öyküsünü geciktirmektedir ve daha düşük sıcaklıklarda araştırmalar yürütülmektedir. Bu araştırmalarda başlıca motivasyon düşük sıcaklıklarda reaksiyon kinetiğinin kontrolü ve membranın iyonik iletkenliğinin devamının sağlanmasıdır (Momma ve ark., 2009).

1.1.4.4. Alkali yakıt pili (AYP)

AYP'lerde elektrolit olarak ağırlıkça yaklaşık %85'lik potasyum hidroksit kullanılır ve yakıt pilleri için orta derece bir sıcaklık olan 250°C'de opere edilir (Xu ve ark., 2016). AYP'lerin performansı konusunda ipucu verebilecek güç yoğunluğu parametresi ortalama 150 mW cm⁻² olarak bildirilmektedir (Brandon ve Parkes, 2016).

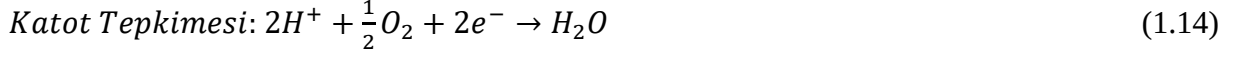


AYP'lerde yakıt olarak sıklıkla metanol veya hidrojen kullanılmaktadır ve diğer yakıt pillerine göre daha yüksek elektriksel verime sahiptir (Mulder, 2009; Yu ve ark., 2010). Ayrıca katot tarafında ilerleyen oksijen indirgeme reaksiyonunun alkali ortamda daha hızlı bir kinetikle gerçekleşmesi, bu yakıt pilinin önemli bir avantajıdır (Pan ve ark., 2018). Ama diğer yakıt pillerinde de karşılaşılan bazı problemler, henüz AYP için de aşılmış değildir. Mesela anot katalizörün CO zehirlenmesine maruz kalması, bu yakıt pilinin performansını negatif anlamda etkileyen önemli bir olumsuzluktur (Tewari ve ark., 2006). Ayrıca elektrolit olarak KOH kullanılması bazı ek maliyetler getirmektedir. Bunların başında kullanılan oksijen ve hidrojenin saf olarak kullanılması gerekliliği gelmektedir (Urquidi-Macdonald ve ark., 2005).

1.1.4.5. Proton değişimli membran yakıt pili (PEMYP)

Proton değişimli yakıt pilleri, membran olarak polimerik malzeme kullanıldığı için polimer elektrolit yakıt pili olarak da adlandırılır. PEMYP'ler düşük sıcaklıklarda ve 1-8 atm basınçta opere edilirler, bu yüzden yakıt olarak kullanılan hidrojen saf halde kullanılır (Qi ve ark., 2002; Askaripour, 2019). PEMYP'ler opere edildikleri sıcaklıklara göre düşük sıcaklık PEMYP ve yüksek sıcaklıklı PEMYP olmak üzere iki kategoride sınıflandırılır. Düşük sıcaklıklı PEMYP'ler ve yüksek sıcaklıklı PEMYP'ler sırasıyla 60-80°C ve 110-180°C sıcaklıklarında işletilmekle beraber elektriksel verimleri %50 civarındadır (Nomnqa ve ark., 2016). PEMYP'lerde hidrojen anottan beslenir ve anot katalizör tabakasında proton ve elektronlara ayrışır. Oluşan protonlar, proton değişken membrandan katoda iletilirken, elektronlar bir dış devreden katot tarafına aktarılır. Dış devreden aktarılan elektronlar elektrik

akımını oluştururlar. Çünkü proton iletken membran iyonik olarak iletken iken elektriksel anlamda yalıtkandır. Anottan katota giden elektronlar ve protonlar, katot katalizör tabakasında oksijen ile tepkimeye girerler ve su açığa çıkar (Taner, 2018). Bu prensip PEMYP'lerin anot, katot ve toplam reaksiyonlarından da takip edilebilir.



PEMYP, anot ve katot katalizörü arasına sıkıştırılmış katı bir proton değişimli membrandan oluşur. Yukarıda bahsedildiği gibi bu membranın görevi bir gaz sütunu oluşturarak protonları katot tarafına taşımaktır.

Bir yakıt pilinin termodinamik verimi ile ilgili yorumlar yapabilmek için Gibbs Serbest Enerji (ΔG) kavramından faydalanılır. Çünkü ΔG kavramı; sabit sıcaklık ve basınç kabullerinden dolayı kimyasal tepkimelere uygulama açısından Helmholtz Serbest Enerji (ΔA) kavramına göre pratik bir bakış sunar. PEM yakıt pillerinin detaylı bir termodinamik analizi Spiegel tarafından incelenmiştir ve aşağıda özetlenmiştir (Spiegel, 2007):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.16)$$

ΔG 'nin negatif ya da pozitif olması bir reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında bilgi vermektedir. Aşağıda verilen PEMYP'ler için toplam tepkimenin ΔG değerinin negatif olması reaksiyonun gerçekleşeceğini göstermektedir.



Bir elektrokimyasal reaksiyon için Eş. 1.17'deki iş terimi, genleşme işinin yanı sıra anottan katota yükün iletilmesinden sorumlu olan elektriksel işi de içermektedir. Tersinir kabulü doğrultusunda anot ve katot gerilimleri V_{anot} ve V_{katot} olarak gösterilmiştir. Gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon tarafından yapılabilecek maksimum elektrik işi ise W_{elk} olarak sembolize edilmiştir.

$$W_{elk} = Q \cdot (V_{katot} - V_{anot}) \quad (1.17)$$

Eş. 1.17'deki $(V_{katot} - V_{anot})$ ifadesi V_r ile sembolize edilmiştir ve Eş. 1.18 elde edilmiştir.

$$W_{elk} = V_r \cdot Q \quad (1.18)$$

$$Q = n \cdot F \quad (1.19)$$

W_{elk} 'nin tersinir koşullarda ΔG 'ye eşit olduğu düşünülürse ve Eş. 1.19 ile Eş. 1.18 birleştirilirse:

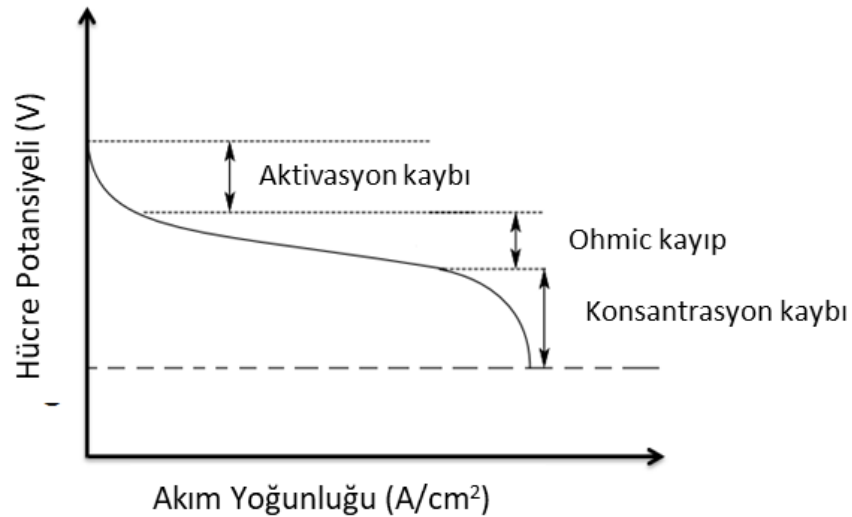
$$\Delta G = -n \cdot F \cdot V_r \quad (1.20)$$

$$V_r = -\frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{n \cdot F} \quad (1.21)$$

Standart sıcaklık ve basınçta yakıt pilinden elde edilecek maksimum voltaj Eş. 1.21 ile hesaplanabilir. Bu denklemden faydalanarak bir PEMYP'nin elektromotif kuvveti 1.229 V olarak hesaplanmıştır. Bu teorik değerden sapmalar gözlenebilir. Çünkü bu işlemler tersinir kabulü ile gerçekleştirilmiştir ve tersinmez kayıplar göz ardı edilmiştir (Spiegel, 2007). Yakıt hücresi sistemindeki bu tersinmez kayıplar, polarizasyon olarak adlandırılır. Teorik olarak yakıt hücresinden 1.229 V voltaj elde edilmelidir. Fakat yakıt hücresindeki tersinmez kayıplar yüzünden bu değer elde edilemez. Tersinmez kayıplara polarizasyon adı verilir. Polarizasyon eğrisi ise belirli bir akım yoğunluğu yüklemesi için yakıt hücresinin voltaj çıkışını gösterir (Spiegel, 2007). Polarizasyon eğrileri genellikle yakıt hücresinden sabit bir akım çeken ve yakıt hücresi çıkış voltajını ölçen bir potansiyostat/galvanostat ile elde edilir (Wilberforce ve ark., 2017). Yakıt hücreleri için elde edilen polarizasyon eğrileri birbiriyle benzerlik gösterir ve bu eğrinin 3 bölgeden oluştuğu literatürde sıklıkla vurgulanmıştır ve Şekil 1.3'de gösterilmiştir.

- ✓ *Aktivasyon Polarizasyonu:* Aktivasyon polarizasyonu katalizör yüzeyindeki elektrokatalitik reaksiyonunun sahip olduğu aktivasyon enerjisinin aşılması için gereken aşırı potansiyeldir. Bu polarizasyon, düşük akım yoğunluğundaki kayıpların büyük bir kısmını oluşturur. Katalizör aktivasyon eşiğini düşürür ancak oksijen indirgeme reaksiyonunun yavaş yürüyen kinetiğinden dolayı voltaj kaybı gerçekleşir. Toplam aktivasyon polarizasyonu aşırı voltajı 0.1 ile 0.2 V arasındadır ama bu durum maksimum potansiyeli 1 V'un altına düşürür (Sahin, 2013).

- ✓ *Ohmik polarizasyon:* İletken malzemeler yük akışına karşı bir iç dirence sahiptirler. Bu iç dirençten kaynaklı olarak hücre voltajında bir kayıp gerçekleşir ve bu kayıp ohmik polarizasyon olarak adlandırılır (Sieniutycz ve Szwast, 2018). Elektrik direncine katkıda bulunan elektrolit, katalizör katmanı, gaz difüzyon katmanı, çift kutuplu plakalar, arayüz kontakları ve terminal bağlantıları gibi yakıt pili bileşenlerindeki elektriksel dirençler, ohmik polarizasyonunun temel nedenlerindendir. Bir başka önemli etken ise elektrolitin iyonik hareketliliğe karşı gösterdiği dirençtir (Sahin, 2013).
- ✓ *Konsantrasyon polarizasyonu:* Bir yakıt hücresine, daha önce de bahsedildiği gibi anottan yakıt, katottan ise oksidan beslenir. Yakıt hücresinin yüksek performansta opere edilebilmesi için ise elde edilen ürünlerin sürekli sistemden çıkarılması gerekir. Katalizör katmanındaki reaktant ve ürün konsantrasyonları, yakıt pilinin performansı için çok önemlidir. Katalizör tabakalarındaki reaktantların tükenip; yeni gelen reaktantların, katalizör tabakasına hızlıca iletilmemesi konsantrasyon polarizasyonunun nedenlerinden biridir. Bir başka neden ise ürünlerin membrandan geçerken hakim olan kütle transfer mekanizması olan difüzyon hızlarının düşük olmasıdır. Bir yakıt pilinin çalışma prensibi düşünüldüğünde, bu bahsedilen problemleri tetikleyebilecek katalizör yüzeyine gazların difüzyonundaki gecikme gibi nedenler de konsantrasyon polarizasyonuna neden olacaktır (Sahin, 2013).



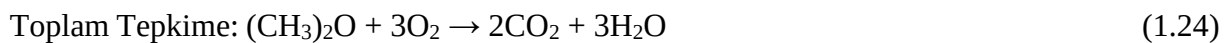
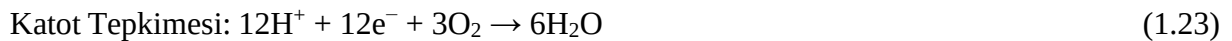
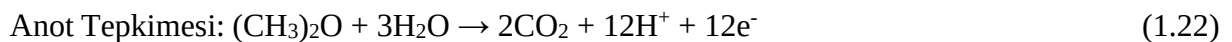
Şekil 1.3. Tipik polarizasyon kayıpları (Abaza ve ark., 2021).

PEMYP'lerin düşük çalışma sıcaklığı, yüksek akım yoğunluğunda sürekli çalışma, düşük ağırlık, kompaktlık, düşük maliyet ve hacim, uzun stack ömrü, hızlı başlatma ve kesintili çalışmaya uygunluk gibi birçok avantajı vardır (Blunier ve Miraoui, 2010; Feroldi ve Basualdo, 2012). Bu özellikler, PEMYP'leri, hem taşınabilir uygulamalar açısından hem de sabit güç kaynakları için önemli bir çözüm olarak öne çıkarmaktadır. Bu yüzden GE-FCS, Plug Power, Hyundai, Ballard, Intelligent Energy, Ford, NovArs, Smart fuel cell, GM, Sanyo, Nuvera, Toshiba, Hydorgenics, Daimler-Chrysler, Renault, Toyota, Nissan, BMW ve UTC gibi birçok firma PEMYP teknolojiye yatırım yapmaktadır (Schaller ve Gruber, 2000).

Doğrudan sıvı yakıt pillerinin bir kısmı da PEMYP başlığında incelenmektedir. Doğrudan beslemeli yakıt pilleri asidik ve alkali olmak üzere iki gruba ayrılır. Asidik yakıt pillerinde anotta oluşan protonları katoda iletmek için Nafion membran gibi proton iletken membranlar kullanılır. Bu bölümde, proton değişken membranlı doğrudan sıvı yakıt pilleri incelenmiştir.

1.1.4.5.1. Doğrudan dimetil eter yakıt pili (DMEYP)

Dimetil eter molekül formülü göz önüne alındığında en basit eterdir (Ogawa ve ark., 2003). Fizikokimyasal özelliklerinin propan ve bütana benzemesi depolama ve işletme açısından varolan tecrübenin kullanılabileceğini göstermektedir (Sorenson ve Mikkelsen, 1995). Dimetil ether uçucudur ama kanserojen, muatajenik, teratojenik ve toksik özelliklere sahip değildir (Semelsberger ve ark., 2006). DMEYP'de genellikle sıvı halde kullanılır ama doğada gaz halinde bulunurlar. Standart hücre potansiyeli 1.2 V'dur ve anot tarafından katoda $12 e^-$ transfer edilir. Transfer edilen bu elektron sayısının çok yüksek olması (doğrudan metanol yakıt pilinin 2 katı) kullanılan yakıt miktarının azaltılması ile maliyet açısından avantaj sağlamaktadır. Bu yakıt pilindeki temel yan ürünler formaldehit ve metanoldür. Dimetil eterin oksidasyon verimi metanolden daha az olduğu için bazı araştırmacılar bu iki yakıtı karıştırma yoluna gitmişlerdir ve başarılı sonuçlar elde etmişlerdir. Bir DMEYP'nin anot, katot ve toplam reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Basri ve Kamarudin, 2021; Ulas ve Kivrak, 2021).

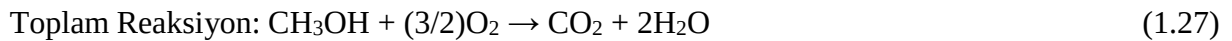
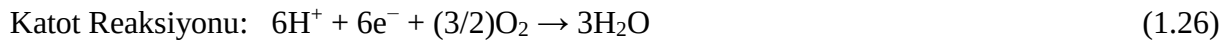
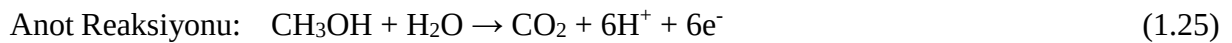


DMEYP diğer yakıt pillerine göre rapor edilen bazı avantajları vardır. Bunlardan en önemlisi tam oksidasyonun gerçekleşmesi ile 12 e⁻ açığa çıkmasıdır. C-C bağına sahip olmaması da tam oksidasyonun gerçekleşmesine olanak sağlar. Ayrıca dipol momentleri küçük olduğu için elektrolitten yakıt geçişinin az olması konusunda üstünlüklere sahiptir. Patlayıcılık özellikleri metanol ve hidrojene göre daha az olduğu için otomobillerde yakıt olarak kullanımında, güvenlik açısından yönetilebilir şartlara sahiptir (Basri ve Kamarudin, 2021; Ulas ve Kivrak, 2021).

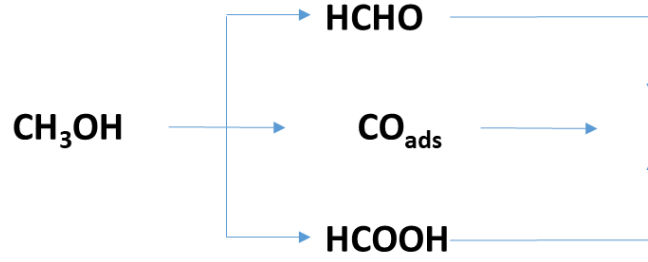
1.1.4.5.2. Doğrudan alkol yakıt pilleri (DAYP)

Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP)

Doğrudan metanol yakıt pili (DMYP) teknolojisi, sıvı yakıtın avantajları nedeniyle özellikle taşınabilir elektronik ve araç uygulamaları için umut vaat eden bir polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi çeşididir. Bu enerji dönüşüm sisteminde, yakıt olarak metanol kullanır ve standart hücre potansiyeli 1.213 V'dir (Das ve ark., 2020; Burhan ve ark., 2021). Bu yakıt pillerinde anotta, metanol CO₂'ye oksitlenir ve oksijen ise suya ve buhara indirgenir. İlgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Sıvı ile çalışan DMYP'de, metanol konsantrasyonu hem güç hem de verimlilik açısından önemlidir. Çok yüksek bir metanol konsantrasyonu, membrandan metanol geçişini artırarak metanol kayıplarına yol açar ve katot katalizörünü metanol oksidasyonunu da teşvik ederse, katot potansiyelini düşüren karışık bir oksijen/metanol potansiyeli oluşumuna yol açar (Dohle ve ark., 2007).



Asidik elektrolit içindeki saf Pt üzerindeki metanol elektrooksidasyon mekanizması birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir ve yaygın olarak önerilen mekanizma Şekil 1.4'de gösterilmiştir.

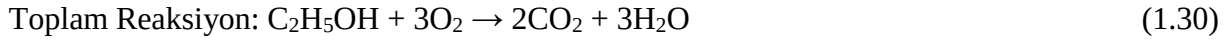
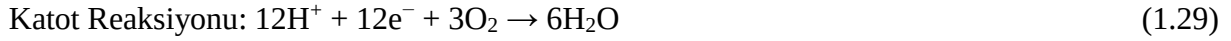
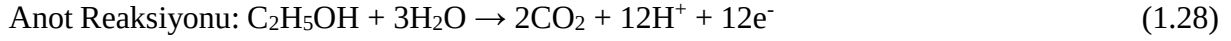


Şekil 1.4. Metanol elektrooksidasyonu için paralel yollar (Çögenli ve Bayrakçeken, 2020).

DMYP'ler, alkol beslemeli yakıt pilleri arasındaki en popüler yakıt pildir. Bu durumun başlıca sebebi elektrokimyasal aktivitesinin, diğer yakıt pillerine göre daha iyi olmasına rağmen maliyetinin daha düşük olmasıdır. DMYP; yüksek verimliliği, düşük emisyonları ve hızlı ve rahat yakıt ikmali nedeniyle, araçlar ve küçük sabit uygulamalar için diğer doğrudan sıvı yakıt pilleri arasında ticarileşmeye en yakın yakıt pildir. Bir dezavantaj olarak, DMYP'nin hem verimliliği hem de spesifik gücü PEMYP'lere göre düşüktür ve katalizör yükü hidrojen bazlı PEMYP'ye kıyasla daha yüksektir (Scott ve Xing, 2012; Breeze, 2017; Das ve ark., 2020).

Doğrudan etanol yakıt pili (DEYP)

Etanolü bir yakıt olarak metanolden ayıran ve avantaj sağlayan en önemli özelliği yenilenebilir olmasıdır (Dagle ve ark., 2020). Etanol; biyokütle veya tarım ürünlerinden üretilir (Mielenz, 2001). Metanole göre bir başka avantajı ise etanolün toksisite göstermemesidir (Pereira ve ark., 2014). Ayrıca etanolün enerji yoğunluğu ve DEYP'nin standart hücre potansiyeli literatürde sırasıyla 8030 Wh kg^{-1} ve 1.145 V olarak bildirilmiştir ve membrandan geçişinin metanole kıyasla daha düşük olduğu vurgulanmıştır (Fujiwara ve ark., 2008). Bir DEYP için aşılması gereken en önemli problem ise güçlü bir C-C bağı içermesinden dolayı tam oksidasyona ancak yüksek sıcaklıklarda ulaşılmasıdır (Ferre-Vilaplana ve ark., 2016). Pratik açıdan bu durum çok yönetilebilir görünmemektedir. Çünkü artan sıcaklıklarda DEYP'lerde kullanılan membranlar dehidrasyona uğrarlar (Zhou ve ark., 2004). Etanol, düşük elektrokimyasal aktivitesi nedeniyle anotta daha yavaş bir oksidasyon süreci gösterir, bu da DEYP'nin güç yoğunluğu çıkışının DMYP'den daha düşük olmasına neden olur (Pereira ve ark., 2014). DEYP'lerin oksidasyon sürecinde açığa çıkan asetik asit ve formaldehit gibi maddeler, yakıt pilinin performansını düşürür (Zheng ve ark., 2020). Bunlardan asetik ise oksitlenme özelliğinin az olmasından dolayı elektrooksidasyon sürecinde katalizör yüzeyinden ayrılmaz (De Souza ve ark., 2002). Aşağıda bir DEYP'nin anot, katot ve toplam reaksiyonları verilmiştir (Akhairi ve Kamarudin, 2016).



Doğrudan etilen glikol yakıt pili (DEGYP)

Yakıt pillerinde yakıt olarak kullanılan alkoller arasında etilen glikol, 4.8 A/mL'lik teorik enerji kapasitesi ile dikkat çekmektedir (Pan ve ark., 2019). Ayrıca diğer alkoller gibi etilen glikol de depolama açısından hidrojene göre avantajlara sahiptir. Kaynama noktasının yüksek olması, toksisite göstermemesi ve enerji verimliliğinin yüksek olması etilen glikolün diğer avantajlarıdır (Livshits ve Peled, 2006). Ama yapısında bulunan C-C bağları nedeniyle etilen glikolün tam oksidasyonu hala problematiktir (Takeguchi ve ark., 2011). Araştırmacılar bu dezavantajın üstesinden gelmek için etilen glikol elektrooksidasyonu konusunda yenilikçi katalizör çalışmalarına ağırlık vermektedir. Bu doğrultuda, etilen glikolün CO₂'ye tam oksidasyonu etilen glikol molekülü başına 10 elektron açığa çıkması anlamına gelir ancak bu tam oksidasyon henüz başarılamamıştır (Daş ve ark., 2021).



Genel olarak, DEGYP'ler, kullanılan membrana göre asidik proton değişimli membran bazlı DEGYP'ler (PEM-DEGYP'ler) ve alkalın anyon değişimli membran bazlı DEGYP'ler (AEM-DEGFC'ler) olmak üzere iki grupta incelenebilir (An ve ark., 2010; Pan ve ark., 2018). Asidik ortamda gerçekleşen etilen glikol elektrooksidasyonunun ana ürünleri glikolik asit ve CO₂ iken alkalın ortamdaki ana ürünler glikolat, oksalat ve karbonattır (Bambagioni ve ark., 2010; Halseid ve ark., 2010). Adsorbe edilmiş CO ara türleri hem asidik hem de alkali ortamda mevcuttur (Serov ve Kwak, 2010). Bu durum, aktif ve seçici elektrokatalizörlerin elektrokimyasal aktivitesini önemli ölçüde düşürür. Asidik ortamda gerçekleşen etilen glikol oksidasyonu fazlasıyla karmaşıktır ve PEM bazlı DEGYP, yüksek sıcaklıklarda daha yüksek verimiyle çalışır. Başka bir deyişle etilen glikol elektrooksidasyonu düşük sıcaklıkla yavaş bir kinetiğe sahiptir. Ayrıca asidik ortamda CO zehirlenmesi, kullanılan elektrokatalizörler açısından çok önemli problemdir ve yakıt pilinin performansı açısından kritiktir. Araştırmacılar asidik ortamdaki bu problemlerin en pratik çözüm yolunun alkali ortamda elektrooksidasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi olduğunu öne sürmüştür (Pan ve ark., 2020). Alkali ortam,

asidik ortama göre oksijen indirgeme reaksiyonunun daha hızlı ilerlemesi ve daha ucuz katalizörlerin kullanımına olanak sağlaması açısından bazı avantajlar sunar ve alkali ortamın daha az korozyon olması ve buna bağlı olarak yakıt hücresinin potansiyel olarak daha uzun ömürlü olmasını sağlar (An ve ark., 2010)

Alkali DEGFC'lerde, OH^- iyonlarını yürütmek için bir anyon değişim membranı (AEM) kullanılır ve özellikle Pt ve Pd bazlı katalizörler, alkali ortamda etilen glikol elektrokimyasasyonu için gelişmiş katalitik aktiviteler gösterir (Demarconnay ve ark., 2007; Bambagioni ve ark., 2010).

Doğrudan propanol yakıt pili (DPYP)

DPYP'ler diğer alkol yakıt pilleri ile kıyaslandığında önemli bazı avantajlara sahiptir. Metanol (6,1 kWh/kg) veya etanol (8,0 kWh/kg) ile karşılaştırıldığında, 2-propanol yaklaşık 8,6 kWh/kg gibi yüksek gravimetrik enerji yoğunluğuna sahiptir ve bu değer benzine (11 kWh/kg) nispeten yakındır (Zakil ve ark., 2016).

2-Propanol (izopropil alkol), suyla azeotrop oluşturan en basit sekonder alkoldür ve normal kaynama noktası 82.6°C 'dir (Asadi ve ark., 2021). Tipik bir düşük sıcaklıkta opere edilen yakıt pili olan DPYP'de, sulu 2-propanol solüsyonu hücrenin anot tarafına beslenir ve bir peristaltik pompa ile sirküle edilir. Oksidan olarak ise hava (veya oksijen) katot tarafından beslenir. Anot ve katot katalitik tabakasında ise sırasıyla alkol elektrokimyasasyonu ve oksijen indirgeme reaksiyonları meydana gelir (Cao ve Bergens, 2003).

DPYP sistemlerinde asidik ortamda anottan katoda iyon transferini sağlamak için çoğunlukla ince bir katı polimer elektrolit kullanılır. DuPont tarafından geliştirilen Nafion, bir perflorosülfonik asit (PFSA) polimeridir ve genellikle DPYP'lerde elektrolit olarak kullanılır. Flemion, Aciplex ve Fumion F gibi benzer yapıya sahip diğer PFSA polimerleri sırasıyla Asahi Glass Company, Asahi Kasei ve FuMA-Tech tarafından piyasaya sunulmuştur (Jones, 2012). Bu polimerler şimdiye kadar DPYP sistemlerinde çok az çalışılmış olsalar da, aynı zamanda iyi proton iletkenliği sergilerler ve DPYP'lerde kolaylıkla kullanılabilirler.

1.1.4.5.3. Doğrudan hidrazin yakıt pili (DHYP)

N_2H_4 , düşük maliyeti nedeniyle yakıt pili uygulamalarında umut verici bir yakıttır. Azot ve hidrojen gibi sınırsız girdiler ile üretilen hidrazin basit bir sentez aşamasına sahiptir (Trojan, 1953). Yürütülen çalışmalar hidrazinin standart oksidasyon potansiyelinin -1.21 V

olduğunu göstermektedir (Rothgery, 2000). Hidrazin her ne kadar toksisiteye sahip olsa da sahip olduğu yüksek enerji yoğunluğu, düşük üretim maliyeti, kararlılığı ve karbon içermemesi nedeniyle iyi bir yakıt olarak gösterilmektedir (Tamašauskaitė ve ark., 2021). Ayrıca DHYP sistemlerinin CO₂ salınımı göstermemesi ve pahalı değerli metaller dışındaki metaller ile de kolayca oksitlenebilmesi, bu sistemleri daha da cazip kılmaktadır (Serov ve Kwak, 2010).

Hidrazin ve oksijenle opere edilen bir DHYP, alkali ve asidik ortamda çalıştırılabilir. DHYP performansı, membran tipinden (CEM veya AEM), anot ve katot katalizörlerinin yüzey alanından ve yakıt hücresi çalışma koşullarından (örneğin, hidrazin besleme konsantrasyonu, oksijen besleme konsantrasyonu ve hücre sıcaklığı) etkilenir. AEM kullanılan DHYP'ler, 84 mW/cm² güç yoğunluğuyla, CEM kullanılan DHFC'lerden daha yüksek performans göstermektedir (Serov ve Kwak, 2010). 1.02 W/cm²'lik en yüksek güç yoğunluğu, anot yakıtı olarak alkalın N₂H₄ çözeltisi, katot oksidan olarak asidik H₂O₂, CEM olarak Nafion 112, Au/C bazlı katot ve kompozit Ni-Pt/C bazlı anot kullanılarak elde edildi (Serov ve Kwak, 2010). Genel olarak, bir oksitleyici olarak H₂O₂ kullanımı, O₂ veya havaya kıyasla daha yüksek performansa olanak sağlar, ancak H₂O₂ oldukça reaktif, aşındırıcı ve pahalıdır (Gouda ve Sayed, 1973; Lao ve ark., 2010).

1.1.4.5.4. Doğrudan formik asit yakıt pili (DFAYP)

Formik asit küçük bir organik molekül olarak kabul edilir. Formik asitin yakıt pillerinde kullanılması birçok avantaj sağlamaktadır. Bunların en önemlisi düşük sıcaklıklarda opere edilebilme özelliğidir. Ayrıca metanol için dezavantaj olarak karşımıza çıkan yakıtın membrandan geçişi formik asit için çok düşüktür. Bir yakıtta olması gereken temel özellik olan enerji yoğunluğu da formik asit için tatmin edici büyüklüktedir (Liu ve ark., 2015). Formik asit organik bir yapıda olmasına rağmen toksisite göstermez ve hatta gıda katkısı olarak da kullanılmaktadır (Wang ve ark., 2008).

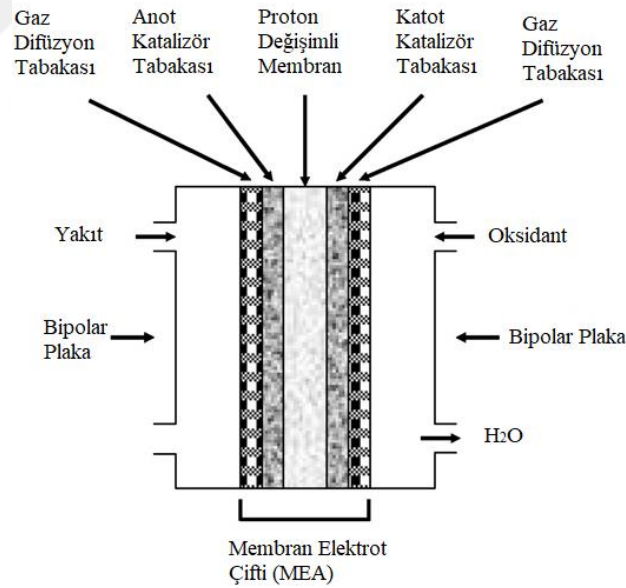
Formik asit bir anot katalizör ile birlikte hidrojen açığa çıkarması için katalizlenebilir ve bu reaksiyon dolaylı ve doğrudan olmak üzere iki yoldan gerçekleşir. Dolaylı yoldan gerçekleşen reaksiyonda, katalizörü zehirleyen CO oluşumu gerçekleşir. Doğrudan yoldan ilerleyen reaksiyon için ise bu durum söz konusu değildir. DFAYP'ler diğer yakıt pilleri gibi anot, katot ve proton değişim membrandan meydana gelmektedir. Formik asidin, proton ve elektronlara ayrıştığı yer anot katalizör tabakasıdır. Anot katalizör tabakasında ortaya çıkan protonlar, proton iletken membran sayesinde anottan katota iletilir. Elektronlar ise dış devreden

katot tarafına hareket ederek elektrik üretimini sağlar. Bu olaylar silsilesinin reaksiyonel gösterimi aşağıda verilmiştir (Aslam ve ark., 2012).



1.2. Yakıt Pili Bileşenleri

Hidrojen oksidasyon reaksiyonunun (HOR) ve oksijen indirgeme reaksiyonunun (ORR) verimli bir şekilde gerçekleşebilmesi için, malzeme seçimi çok önemli bir yer tutmaktadır. Bu bağlamda yakıt pillerinin bileşenleri aşağıda incelenmiştir.



Şekil 1.5. Yakıt pilinin bileşenleri (Cheng ve ark., 2007).

1.2.1. Membranlar

Polimer değişimli membran, anot ve katot katalizör tabakaları arasında bulunur. Polimer değişimli membranların işlevleri: anot/katottan beslenen gazlar ve elektronları ayırması ve protonları anottan, katot katalizör tabakasına iletmesidir (Wang ve ark., 2011). Bu temel

görevleri düşünüldüğünde membranların hidrojen ve oksijenin geçişine izin vermemesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Ayrıca elektriksel olarak da yalıtkan olmalıdır (Ilie ve ark., 2016).

PEM yakıt hücreleri için membran olarak bir genellikle perflorosülfonik asit (PFSA) içeren membranlar kullanılır (Subianto ve ark., 2013). Ana zincir oldukça hidrofobik iken yan zincirlerin bir uç grubu olarak sülfonik asit grubu oldukça hidrofiliktir (Fujinami ve ark., 2019). Bu sayede su adsorpsiyonu gerçekleşir ve proton iletimi sağlanır. Membran hidrasyonunun önemi ise bu bahsedilen mekanizmadan gelmektedir. Proton iletimi için yeterli suyun var olması gerekir ama bu değer bir optimum noktaya sahiptir. Çünkü fazla su varlığında gaz difüzyon tabakası ve katalizör tabakasını su basması söz konusudur (Song ve ark., 2006; Tsai ve Lin, 2011).

Membranların proton iletkenliklerinin yüksek olması ve elektrik dirençlerinin düşük olması istenir. Proton iletiminde, sistemdeki suyun varlığı önemli bir etkidir. Suyun daha az olduğu bölgelerde proton iletimine karşı direncin daha yüksek olduğu bilinmektedir (Ghaemi ve ark., 2008). Kimyasal olarak ise kararlı olmaları önemli bir tercih sebebidir. Çünkü sistemde bulunan veya beslenen diğer kimyasallarla reaksiyona girmesi istenmez. Başka bir deyişle membran anot ve katotla temas halinde olduğu için oksitleyicilerin kimyasal reaktivitelerine karşı nötr olmalıdır. Ya da oluşan CO ve CO₂'nin membranların yapısını bozan etkilerine karşı dayanıklı olmalıdır. Membranlarda aranan bir diğer özellik ise mekanik dayanıklılıktır. Çünkü yakıt pili sistemlerinde uygulanan basınç ve sıcaklığa dayanım, yakıt pilinin opere edilebilmesi için hayati önemdedir. Özellikle proton iletiminden sorumlu olan fonksiyonel grupların varlığı mekanik dayanımı olumsuz etkilemektedir. Bu olumsuzluk mekanik dayanımı dengeleyecek inorganik katkılama veya karışım membranları ile dengelenmelidir (Sahin, 2013).

1.2.1.1. Polimer elektrolit membranlar

Katı polimer elektrolit membranlar, bir PEM yakıt hücresinin en önemli bileşenlerinden biridir ve hatta yakıt pilinin kalbi olarak adlandırılır. En önemli görevi ise anot ve katot arasındaki proton transferini sağlamasıdır. Doğal olarak anot ve katot taraflarını birbirinden ayırır ve yakıt geçişini azaltır. Bu tür membranlar, adından da anlaşılacağı gibi proton iletirken, elektriksel olarak yalıtkan olmalıdır. Bu temel görevinden dolayı proton iletkenliğinin 80°C'de 0.1 S/cm gibi yüksek bir değer olması istenir. Ayrıca hem kimyasal hem de termal olarak kararlı olması istenir. En yaygın kullanılan polimer elektrolit membran Nafion'dur ve Dupont firması tarafından piyasaya sürülmüştür. Nafion sahip olduğu florlu hidrofobik omurga, termal ve

kimyasal kararlılığın temel sebebidir. Yan zincirlerde yer alan hidrofilik gruplar ise anottan katota proton taşıyıcı görevini üstlenirler. Bu membran dışında çeşitli PFSA membranlar piyasaya sürülmüştür ama bu membranların camsı geçiş sıcaklığının düşük olması en önemli dezavantajdır. Düşük camsı geçiş sıcaklığı hem yakıt pili çalışma sıcaklığını sınırlandırmaktadır hem de hızlı dehidrasyon sonucunda performansı azaltmaktadır (Kim ve Pivovar, 2007; Wei, 2019).

Proton, elektronik kabuğa sahip olmayan tek iyondur, bu nedenle kuvvetlidir. Proton difüzyonu esas olarak iki mekanizma ile açıklanabilir. Bunlardan birincisi Grotthuss mekanizmasıdır. Bu mekanizma serbest proton mekanizması olarak da bilinir. Grotthuss mekanizması, sabit bir oksijen atomundan, komşu bir oksijen atomuna proton sıçramalarından oluşur (Junoh ve ark., 2020; Phuc ve ark., 2020). Vehicle mekanizmasında ise protonlar bir oksijen iyonuna bağlanır ve bu "araç" ile birlikte hareket eder. Böylece oluşan hidroksit iyonları, normal oksijen iyonlarına çok benzer şekilde yapı boyunca hareket eder. Hidroksit iyonları, daha küçük boyutlarından dolayı oksijen iyonlarından daha düşük bir difüzyon aktivasyon enerjisine sahip olabilir. Hidroksit iyonları, boşluk difüzyonu veya interstisyel difüzyon kullanılarak yapı boyunca yayılabilir (Kreuer ve ark., 1982; Ludueña ve ark., 2011).

1.2.2. Katalizörler

Yakıt pilleri bileşenleri arasında en önemli olanlarından birisi de elektrokatalizörlerdir. Saf hidrojen ve hava ile çalışan yakıt pilleri için hem anot hem de katot reaksiyonlarını katalizlemesi açısından en aktif olan elektrokatalizör platindir. Pt nanopartikülleri maliyeti düşürmek için genellikle bir karbon destek üzerine yüklenir. Elektrokatalizör konusundaki araştırmalar değerli metal içeriği azaltılarak performansın stabilizasyonu üzerine odaklanmıştır. PEMYP'de katalizörler hem anot katalizör tabakası hem de katot katalizör tabakasında kullanılmaktadır.

1.2.2.1. Anot katalizörleri

Formik asidin bir anot katalizörü üzerinde ayrışması ya doğrudan ya da dolaylı yolu izler. Dolaylı yolda, HCOOH'nin yüzey zehirleyicisi CO'ya dehidrasyonu meydana gelir. Başka bir deyişle, dehidrojenasyon reaksiyonu (direkt yol) formik asit elektooksidasyonu için istenen yoldur (Tang ve ark., 2021). Doğrudan sıvı beslemeli yakıt pilleri için birçok anot katalizör literatürde rapor edilmiştir.

Pt ve Pd, uzun zamandır formik asidin elektrokoksiasyon aktivitesinin araştırıldığı iki ana elektrokatalizördür. Birkaç çalışmada, Pd bazlı katalizörlerden ziyade Pt ve Pt bazlı katalizörlerin daha yüksek zehirlenme eğilimine sahip olduğu bildirilmiştir (Obradović ve ark., 2009). Ek olarak, formik asidin dehidrojenasyon yolu ile CO₂'ye oksiasyonu, herhangi bir ara ürün oluşumu olmaksızın, Pd bazlı katalizörler üzerinde gerçekleşmektedir (Luo ve ark., 2012). Pd ve Pt, dış kabuklarında aynı sayıda elektrona sahiptir ve bunların fizikokimyasal özellikleri birbirine oldukça yakındır. Öte yandan, Pd'nin yeryüzündeki bolluğu nedeniyle, Pd metali Pt'ye göre çok daha uygun maliyetliydi (Nikolic ve ark., 2013). Ama son zamanlarda bu durum tam tersine dönmüştür ve Pd fiyatı Pt'ye göre daha yüksektir. Literatürde Pd'nin CO zehirlenmesine karşı daha yüksek dirence sahip olduğu defalarca bildirilmiştir. Formik asit elektrokoksiasyonuna ek olarak, Pd bazlı elektrokatalizörler, çok sayıda substratın oksiasyonu için alkali ortamda yüksek aktivite göstermektedir (Rahim ve ark., 2004). Pd, formik asit elektrokoksiasyonu sırasında yüksek bir başlangıç aktivitesi gösterirken, uzun vadeli performans sırasında bu aktiviteyi kaybeder. Bu sonuç çoğunlukla Pd'nin büyük ölçüde CO ve elektrolitin bazı anyonları tarafından zehirlenmesi ile açıklanmaktadır. Ayrıca asidik koşullardaki yüksek çözünme hızı, Pd bazlı katalizörlerin dayanıklılığını ve kararlılığını zayıflatır. Bu nedenle, Pd'nin katalitik performansını iyileştirmek için farklı stratejiler arayan çok sayıda çalışma yapılmıştır. Pd'nin farklı metallerle alaşımlanması, oksitleyici aktivitesini korurken, katalizörün maliyetini düşürür. Alaşımların gelişmiş performansı, genellikle ligand ve topluluk etkilerinin birleşmesi ile açıklanır (Ulas ve Kivrak, 2020). Topluluk etkileri, yüzeyin elektronik durumundaki ve katalitik özelliklerindeki değişiklikler olarak tanımlanırken, ligand etkileri genellikle yüzey atomlarının kimyasal özelliklerindeki değişiklikleri temsil eder (Ulas ve Kivrak, 2020).

Pd bazlı nanopartiküller, elektrodpozisyon, kimyasal indirgeme, iyon değişimi, solvotermal, sol-jel, koloidal ve polyol olmak üzere çeşitli tekniklerle sentezlenmektedir. Bildiğimiz kadarıyla literatürde en sık bildirilen yöntem koloidal sentez yöntemidir (Huang ve ark., 2008). Pd nanopartikülünü koloidal yöntemle sentezlemek için bir redüksiyon ajanı ve stabilizatör gereklidir. İndirgeyici bir ajan, metal tuzunun Pd⁰'a indirgenmesini sağlarken, stabilizatör sentezlenen partiküllerin aglomerasyonunu önler. Bu yöntemde, Pd tuzu ve indirgeyici ajan konsantrasyonu, metal tuzunun şeklini ve boyutunu önemli ölçüde etkiler. Ayrıca, Pd tuzu miktarının indirgeyici maddeye oranı, sentez sonrası oluşan yan ürünlerin ana nedenidir. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), yan ürünlerin tespiti için en yaygın kullanılan tekniktir (Kivrak ve ark., 2019). Yüksek homojenliğe sahip küçük kristallerin oluşumu, yüzey alanını artırır ve böylelikle aktif bölgeleri ve katalitik aktiviteyi artır. Pd bazlı

katalizörlerin katalitik aktivitesini iyileştirmek için yüzey aktif maddeler, polimerler ve ligandlar kullanılarak farklı stratejiler izlenmektedir. Bu strateji çoğunlukla organik türlerin istenmeyen adsorpsiyonu nedeniyle azalmış aktif alanlarla sonuçlanır. Bu durumun üstesinden gelmek için yüzey alanı yüksek destek malzemeleri araştırılmaktadır. Yüksek elektriksel iletkenlikleri ve kimyasal stabiliteleri ile karbon nanotüpler bu destek malzemelerinden biridir (Ulas ve Kivrak, 2021). HCOOH'nin Pd üzerinde elektrooksidasyonu aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir:



Bu reaksiyonda, HCOO, bir ara ürün olarak Pd yüzeyine adsorbe olur. Pd-O arasındaki bağın gücü, katalitik aktivite için birincil belirleyici konumdadır. Bu bağ; Pd'nin d-bant merkezi ile Fermi seviyesi arasındaki fark arttıkça zayıflarken, tersi durumda güçlenir. HCOO-Pd arasındaki bağ kuvvetini etkileyen d-bant merkez konumu, yüksek elektrokatalitik aktivite elde etmek için optimize edilmelidir. Son zamanlarda, Pd'ye geçiş metalleri eklenerek d-band merkez konumunu optimize etmek daha yaygın hale gelmiştir. Pd katalizörüne ikinci bir geçiş metalinin eklenmesi, Pd-Pd bağının sıkıştırılmasına ve dolayısıyla yüzeyin elektronik yapısının değişmesine neden olur (Ulas ve Kivrak, 2020; Ulas ve Kivrak, 2021).

1.2.3. Bipolar plakalar

Bipolar plakalar yakıt pillerinin ana komponentlerinden biridir. Bipolar plakaların genel görevleri aşağıdaki gibidir:

- a) Anot ve katottan elektronların toplanması ve iletilmesini sağlar. Ayrıca bipolar plakalar ve yakıt hücrelerini birbirine bağlamayı ve gerekli voltajda bir yığın oluşturmayı içeren devreyi kapatmak için elektron iletme yeteneğine sahiptir.
- b) Bir akış yolu yaratarak gazların elektrot yüzeyinde dağıtılmasını sağlar.
- c) Mekanik mukavemetin sağlanması, polimer membran tabakasının ve elektrotların korunması ve istif setine geri basınç uygulanması.
- d) Yakıt hücresinin sıcaklığını düzenlemeye ve ısıyı elektrottan soğutma kanallarına çıkarılmasına yardımcı olmak için termal dengeyi sağlamak;

e) Hücrelerin birbirinden ayrılmasında işlevsel rol oynar (Middelmann ve ark., 2003; Weil ve ark., 2007; Iranzo ve ark., 2010).

Bipolar plakalar genellikle iki malzemeden yapılır. Bunlar grafit ve metal bazlı malzemelerdir. Ancak kompozit bipolar plakaların kullanımı yaygınlaşmıştır. Grafit bipolar plakalar, yüksek gözeneklilik ve maliyetli işleme nedeni olmak üzere iki probleme sahiptir. Bu plakaların düşük mukavemeti nedeniyle, kalınlıkları hesaba katıldığında, istifin ağırlığını ve ağırlığını artırır. Metal çift kutuplu plakalarda çoğunlukla korozyon sorunları vardır. Metallerin kaplanması üzerine birçok araştırma yapılmıştır. Krom nitrür, titanyum nitrür, zirkonyum nitrür, kalay oksit gibi kaplamalar ve polianilin gibi iletken polimerler, plakaları korozyona dirençli hale getiren paslanmaz çelik 316, titanyum ve alüminyum gibi metallerle kaplanmıştır. Yine de bu kaplamalar 4000 saatten fazla dayanamaz. Yüksek yoğunluklu metallerle ilgili diğer bir sorun, taşınabilir yığınlar da göz ardı edilememesidir. Dizüstü bilgisayarlarda, cep telefonlarında, otobüslerde, arabalarda ve araçlarda kullanıldığı için ağırlık parametresi oldukça önemli bir konudur. Günümüzde ağırlık ve fiyat iki önemli parametre haline gelmiştir. Bir hidrojen yakıt hücresinin yapımı ve malzeme seçimi bu hücrelerin otomobillerde kullanılması açısından çok önemlidir. Bu nedenle, katalizörler, elektrotlar ve bipolar plakalar üzerindeki parçaların fiyatını ve ağırlığını azaltmak için çok fazla araştırma yapılmıştır. Hücre ağırlığının yüzde sekseni ve yığın fiyatının % 45'i bipolar plakalardan kaynaklanmaktadır. Polimer kompozit malzemelerin yaygınlaşmasının temel nedenlerinden biri maliyeti ve ağırlığı azaltmaktır. Polimer kompozit numunelerin yoğunluğu genellikle metal numunelerin yoğunluğunun üçte birinden daha azdır. Bu kompozitlerin maliyeti, grafitik ve metalik çift kutuplu plakalardan çok daha düşüktür (Tawfik ve ark., 2012; Taherian, 2019).

1.2.4. Gaz difüzyon tabakası (GDL)

GDL'nin temel işlevi reaktif gazın, akış kanallarından katalizör tabakasına etkili bir şekilde taşınması, sıvı suyun katalizör tabakasından akış kanallarına boşaltılması olduğu için H₂/hava sistemini etkileme kabiliyetine sahiptir ve bu açıdan yakıt hücresinin kritik bileşenlerinden biridir. Diğer önemli fonksiyonları ise düşük dirençli elektronları iletme ve membranı düşük nemde ıslak durumda tutmaktır (Chen ve ark., 2021; Yang ve ark., 2021).

PEMYP'nin güç performansı; su yönetimi, gözeneklilik ve GDL'nin kademeli yapısı gibi birbirine bağlı özelliklerden büyük ölçüde etkilenir. GDL, hidrofobiklik (su çıkarma) ve hidrofiliklik (su tutma) gibi birleşik ve dengeli özelliklere sahip olmalıdır. Yakıt hücresi sisteminin su basması ve yüksek nem olmadan çalışmasını sağlamak için bu özelliklerin

dikkatlice dengelenmesi gerekir. Damlacığın gözenek boyutu ve yüzey özelliği su damlacıklarının akışını etkiler. İdeal GDL'ler, optimum bükülme sertliği, gözeneklilik, yüzey temas açısı, hava geçirgenliği, su buharı difüzyonu, elektrik/elektronik iletkenlik, çatlaksız yüzey morfolojisi, yüksek mekanik bütünlük ve iyi gaz difüzyonu gibi özelliklere sahip olmalıdır. Donma dâhil çeşitli çalışma koşullarında dayanıklılığın yanı sıra gelişmiş oksidatif stabilite de önemli bir parametredir (Sahin, 2013; Park ve ark., 2015; Ozden ve ark., 2019).

1.3. Yapısal Karakterizasyon Yöntemleri

1.3.1. Membran karakterizasyonu için kullanılan yöntemler

1.3.1.1. FTIR

FTIR; kızılötesi (IR) spektroskopi yönteminin, Fourier dönüşümü anlamına gelir. IR spektroskopisinde, IR radyasyonu bir numuneden geçirilir. IR radyasyonunun bir kısmı numune tarafından emilir ve bir kısmı iletilir. Ortaya çıkan spektrum, numunenin moleküler bir parmak izini oluşturarak, moleküler absorpsiyon ve iletimi temsil eder. İki parmak izi asla eşleşmediğinden, benzer şekilde hiçbir benzersiz moleküler yapı aynı IR spektrumunu üretmez. Bu, IR spektroskopisini çeşitli analiz türleri için yararlı kılar. Materyali oluşturan atomların bağları arasındaki titreşim frekanslarına karşılık gelen absorpsiyon pikleri ile bir numunenin parmak izini temsil eder (Mohamed ve ark., 2017).

FTIR spektrometresi, dispersif cihazlarda karşılaşılan sınırlamaların üstesinden gelmek için geliştirilmiştir. Bu cihazlardaki temel problem, tarama sürecinin yavaş olmasıdır. Tüm IR frekanslarını tek tek ölçmek yerine aynı anda ölçmek için bir yöntem ihtiyacı vardı. İnterferometre adı verilen çok basit bir optik cihaz kullanan bir çözüm geliştirildi. Girişim ölçer, tüm IR frekanslarının "kodlandığı" benzersiz bir sinyal türü üretti. Sinyal saniye cinsinden ölçüldüğünden, örnek başına zaman ögesi azaltıldı. Girişimölçerlerin çoğu, gelen kızılötesi ışını alan ve onu iki optik ışına bölen bir ışın ayırıcı kullanır. Bir ışın, yerine sabitlenmiş düz bir aynadan yansır. Diğer ışın, bu aynanın ışın ayırıcıdan çok kısa bir mesafe (tipik olarak birkaç milimetre) uzağa hareket etmesini sağlayan bir mekanizmaya sahip düz bir aynadan yansır. Bir ışının kat ettiği yol sabit uzunlukta olduğundan ve diğeri aynası hareket ettikçe sürekli değiştiğinden, interferometreden çıkan sinyal, bu iki ışının birbirine "karışmasının" sonucudur. Ortaya çıkan sinyale interferogram denir. IR bölgesi genel olarak üç küçük alana bölünmüştür: yakın IR ($400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$), orta IR ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) ve uzak IR ($14,000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). Elektronik

geçişler gibi, titreşim geçişleri de farklı enerjilere karşılık gelir ve moleküller IR radyasyonunu yalnızca belirli dalga boylarında ve frekanslarda emer. Kimyasal bağlar karakteristik frekanslarda titreşir ve IR radyasyonuna maruz kaldıklarında, titreşim modlarına uyan frekanslarda radyasyonu emerler. Radyasyon absorpsiyon frekansının ölçülmesi, fonksiyonel grupları ve bileşikleri tanımlamak için kullanılabilir bir spektrum üretir. Bazı safsızlıklar, IR bölgesinde kendi karakteristik bantlarını üretir. Bu bantların spektral ölçümleri, safsızlıkların konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılır. Analist, tanımlama yapmak için her frekanstaki yoğunluğun bir grafiği olan bir frekans spektrumuna ihtiyaç duyduğundan, ölçülen interferogram sinyali doğrudan yorumlanamaz. Fourier dönüşümü (FT) adı verilen iyi bilinen matematiksel bir teknik olan, tek tek frekansların "kodunun çözülmesi" için bir yöntem kullanılır. Dönüşüm, daha sonra kullanıcıya analiz için istenen spektral bilgiyi sunan bir bilgisayar tarafından gerçekleştirilir (Dutta, 2017).

1.3.1.2. TGA

Termogravimetrik analiz (TGA), bir numunenin ağırlığının veya kütlesinin numune sıcaklığının bir fonksiyonu olarak veya izotermal deneylerde zamanın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü deneysel bir tekniktir. Bu tür ölçümleri gerçekleştirmek için kullanılan cihaza termogravimetrik analizör, TGA denir (Fedelich, 2019).

Örnek birkaç farklı yoldan biriyle malzeme kaybettiğinde veya çevresindeki atmosferle reaksiyona girdiğinde kütle değişiklikleri meydana gelir. Bu, TGA eğrisinde adımlar veya DTG eğrisinde pikler oluşturur. Bir dizi farklı etki, bir numunenin kütle kaybetmesine, hatta kazanmasına ve dolayısıyla TGA eğrisinde etkiler üretmesine neden olabilir. Bunlar aşağıda sıralanmıştır (Loganathan ve ark., 2017; Mukasyan, 2017):

- Uçucu bileşenlerin buharlaşması
- Metallerin havada veya oksijenle oksidasyonu.
- Organik maddelerin havada veya oksijenle oksidatif ayrışması.
- Gazlı ürünlerin oluşumu ile inert bir atmosferde termal ayrışma.
- Atmosferden bir başlangıç malzemesinin alındığı heterojen kimyasal reaksiyonlar,
- Ferromanyetik malzemeler. Bazı malzemelerin manyetik özellikleri sıcaklıkla değişir (Curie geçişi). Numune homojen olmayan bir manyetik alanda ölçülürse, geçişteki manyetik çekimdeki değişiklik bir TGA sinyali oluşturur. Manyetik alan, numuneye yakın fırının altına kalıcı bir mıknatıs yerleştirilerek üretilir.

1.3.1.3. NMR

Nükleer manyetik rezonans (NMR); yüksek çözünürlüklü sıvı ve katı hal NMR spektroskopisi, manyetik rezonans görüntüleme (MRI), relaksometri ve difüzyometri içeren çok yönlü bir tekniktir. Bu yöntemler, enstrümantasyon, numune hazırlama, veri analizi vb. gibi birçok açıdan farklı görünse de, aynı manyetik rezonans ilkesini paylaşırlar: manyetik özelliklere sahip atomların çekirdeklerinin yönelimiyle tanımlanan çeşitli enerji seviyelerine dağıtılmış bir çekirdek koleksiyonu (Janovick ve ark., 2020).

Sözde termal dengeye ulaştıktan sonra, çekirdekler ikinci bir zayıf adiofrekans alanı ile ışınlanır. Uyarılmış çekirdekler fazla enerjilerini geri verir ve iki gevşeme süreciyle, ya çevre ile etkileşim (kafes) ya da daha düşük enerji seviyelerinde komşu çekirdeklerle enerji alışverişi yoluyla düşük enerji seviyelerine geri döner. Birincisi spin-kafes gevşemesi olarak adlandırılır ve bir zaman sabiti, spin-kafes gevşeme süresi (T_1) ile karakterize edilirken, ikinci proses olan spin-spin gevşemesi, zaman sabiti spin-spin gevşeme süresi (T_2) ile karakterize edilir. Çekirdeklerin zaman ölçeği büyük ölçüde bileşiğin moleküler ağırlığına, çekirdeklerin kimyasal ortamına ve numunenin fiziksel durumuna (sıvı veya katı) bağlıdır; bu nedenle, her NMR uygulaması için kritiktir. Gevşeme mekanizmaları, çekirdekten kısa bir mesafede görünen, çekirdeğin atomik ve elektronik ortamı tarafından üretilen ve moleküler hareket tarafından modüle edilen yerel manyetik alanları içerir. Bu yerel alanlar, çekirdeklerin Larmor frekansında veya yakınında dalgalanma gösterirlerse, gevşemeyi indükleyebilirler; bu nedenle gevşeme süreleri, çözelti içindeki moleküler dinamikleri incelemek için değerli parametrelerdir (Janovick ve ark., 2020).

1.3.2. Katalizör karakterizasyonu

1.3.2.1. XPS

X-ışınları Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) tekniği; kinetik enerjileri bilinen elektronların enerji ile uyarılması ve bu bilinenler yardımıyla bağlanma enerjilerinin hesaplanabilmesi teorisine dayanmaktadır. Orbitalerde spesifik bağlanma enerjilerine sahip olan iç kabuk elektronları bulunmaktadır. XPS analizi numunenin yüzeyinden koparılan elektronun, bahsedilen spesifik bağlanma enerjisine göre değerlendirilmesi ilkesine dayanır. Analizi yapılan numunenin yüzeyine X ışınları gönderildiğinde, oluşan fotonlar yüzeyden 1 μm kadar içeriye nüfuz eder. Bu fotonların atomla etkileşmesi sonucunda, iç kabuk elektronları

uyarılır ve elektron atomdan fırlar. Bu elektronlar ultra yüksek vakuma kapılırlar ve bu sayede yüzey kirliliği yapmazlar. XPS analizinde, elektronu koparmak için gönderilen fotonun enerjisi, kopan elektronun sahip olduğu kinetik enerji ve bağlanma enerjisi arasındaki ilişki aşağıda verilmiştir (Aziz ve Ismail, 2017; Kivrak ve ark., 2019).

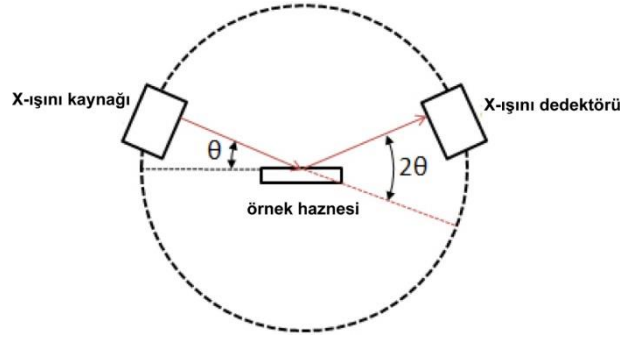
$$E_k = h\nu - E_b \quad (1.38)$$

XPS cihazının çalışma prensibi kopan elektronların kinetik enerjilerinin ölçümüne dayanır. Bu yüzden numune ile detektör arasında ayırma açısından kuvvetli bir analizör vardır. XPS’de dedektör olarak yüzeye çarpan elektronların yüzeyden daha fazla elektron fırlatmasına olanak sağlayan elektron çoğaltıcılar kullanılmaktadır (Kivrak ve ark., 2019; Shard, 2020).

1.3.2.2. XRD

XRD analizinde en önemli unsur atomların dizilişini gösteren kristal yapıdır ve XRD cihazı kristal yapıları belirlemek için kullanılır. XRD analizinin katıların kristal yapılarını belirlemede kullanılması, katı materyallerin atomik mesafeleri ile X ışını dalga boylarının yakın olmasına dayanmaktadır. SEM ve TEM yöntemlerinde kullanılan elektron saçılması ince film karakterizasyonunda, X ışınlarına göre daha yaygın kullanılmaktadır. Ama kristal kafes parametrelerinin belirlenmesi için X ışınları daha kesin bilgiler verirler. Bu kesinlik X ışınlarının daha derine etki etme özelliğinden ileri gelmektedir ve nanometrik ölçeklerde dahi saçılma desenleri elde edilebilir. Kesinliği etkileyen bir başka parametre ise elektronların saçılma açılarının, x ışınlarının saçılma açılarından daha küçük olmasıdır. Bahsedilen bu saçılmalar, kırınım olarak da ifade edilebilir. Gelen X ışınlarının kırınımı Bragg kanununa uygun olarak gerçekleşir ve söz konusu eşitlik aşağıda verilmiştir. Bragg kanundaki d atomlar arası uzaklık, n sabit, Θ X-ışınının geliş açısı ve λ X-ışınının dalga boyu olarak tanımlanır (Toney, 1992; Kivrak ve ark., 2019; Saini ve Kaur, 2021).

$$n \lambda = 2d \sin \Theta \quad (1.39)$$



Şekil 1.6. XRD cihazının şematik gösterimi (Kivrak ve ark., 2019).

1.3.2.3. TEM

Nano ölçekli yapıların geleneksel ışın mikroskobu ile incelenmesi zordur. Transmisyon elektron mikroskobu (TEM), karakteristik boyutları boyut olarak 100 nm'den küçük olan partiküllerin özelliklerini incelemek için iyi bir alternatiftir. Tüm transmisyon elektron mikroskopları; bir elektron yayan kaynak, doğrusal bir hızlandırıcı, numunenin belirli bir bölümünü aydınlatmak için kondansatör açıklığına sahip iki veya üç aşamalı bir yoğunlaştırıcı mercek sistemi, numune tutucu, büyütülmüş bir görüntü oluşturan objektif mercek, elektronları belirli açılarla sınırlamak için objektif bir açıklık, büyütmeyi adım adım geliştirmek için çok mercekli bir projektör sistemi, kırınım bilgisinin nereden geldiğini seçmek için bir seçilmiş alan açıklığı şeridi ve son olarak iki boyutlu bir elektron detektörüne sahiptir. Ek olarak, taramalı transmisyon elektron mikroskopları, numune boyunca odaklanmış bir elektron probunu taramak için numunenin üzerinde saptırma bobinlerine, numunenin altındaki karşılık gelen bir dizi tarama bobinlerine ve belirli açısal aralıklarda pikoammetre olarak işlev görebilen çeşitli dedektörlere sahiptir. Elektron yayan katotlar olarak farklı malzemeler kullanılabilir (Tang ve Yang, 2017; Kivrak ve ark., 2019).

Geleneksel görüntüleme için objektif bir açıklık seçilmelidir. Optik eksen üzerinde ortalanmış küçük bir iğne deliği, parlak alanlı bir görüntü üretir; bunun kontrastı, kristalli numuneler için esas olarak kırınım durumuna (yani, kristal oryantasyonu) ve ayrıca numunenin kütle kalınlığına (yani saçılma gücü ve sayısı) bağlıdır. Amorf nesneler için kontrast neredeyse tamamen kütle-kalınlıktaki üründen kaynaklanır. Numunesiz bölgeler tekdüze parlaktır (% 100 yoğunluk). Tam olarak kırılan bir ışını seçen küçük bir iğne deliği, kontrastı neredeyse tamamen kristalin yönüne ve kalınlığına bağlı olan bir karanlık alan görüntüsü üretir. Örneği olmayan bölgeler tekdüze karanlıktır. Objektif açıklığı eksen dışı bir yansıma üzerine ortalamaktan

kaçınmak yaygın bir uygulamadır, bu da lens sapmalarını artıracaktır (Walther, 2017; Kivrak ve ark., 2019).

1.3.2.4. ICP-MS

Çevre, ilaç, gıda, tarım, jeoloji gibi çeşitli türden numuneler üzerinde temel bir analiz yapmak, çeşitli süreçleri anlamak ve ilgili sağlık risklerini ve tehlikelerini en aza indirmek için büyük önem taşımaktadır. Yeni bir malzeme bulma sürecinde, saflığının güvenilir bir şekilde tanımlanması ve doğrulanması, kullanılan analitik tekniğe bağlıdır. Endüktif olarak eşleşmiş plazma (ICP), temel analiz için kullanılan güçlü bir yöntemdir. Atomizasyon, buharlaşma ve uyarma için elektrotsuz deşarjların kullanılması ve ardından bir argon ICP meşalesi atomik emisyon spektroskopisi, atomik floresans spektroskopisi ve kütle spektrometrisi (MS) gibi ICP tabanlı tekniklerin geliştirilmesine yol açtı. Bundan önceki atomik emisyon spektroskopisi sadece alev temelliydi. ICP, periyodik tablodaki tüm elementleri hassas bir şekilde tanımlayabilen ve ölçebilen ve solüsyonda litre başına 1-10 ng analit elementine kadar eş zamanlı olarak 20 farklı eser elementi tespit edebilen güçlü bir karakterizasyon tekniğidir (Rettberg, 2016; Nageswaran ve ark., 2017).

Temelde ICP-AES cihazlarıyla aynı olan bir argon ICP, tüm ticari ICP-MS cihazlarında standart iyon kaynağı olarak kullanılır. Bir plazma, içinden argonun aktığı bir kuvars meşalesinin ucuna sarılan bir bobin tarafından indüklenen radyofrekans (RF) manyetik alanları tarafından üretilir. Argonu, Ar atomları ile çarpışan ve sonuçta iyonlaşmaya ve plazma tutuşmasına neden olan elektronlarla karşılaşması için yüksek voltajlı bir kıvılcım kullanılır. Bu enerji transferine, elektrot içermediği için endüktif kuplaj denir. Salınan manyetik alan tarafından sürekli olarak indüklenen elektronların ve iyonların hareketi Ar atomları ile çarpışmalara, yani gazın omik ısınmasına neden olarak 10000 K kadar yüksek sıcaklıklara neden olur. Plazma 0,75 ile 1,6 kW arası güçlerde, 40.68 MHz frekansta ve atmosferik basınçta çalışır. Bazı RF jeneratörleri 27.12 MHz frekans kullanır ve daha yüksek güç seviyelerine (yaklaşık 2 kW'a kadar) ulaşır (Cubadda, 2007).

1.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon Yöntemleri

Bu bölümde tez kapsamında kullanılan elektrokimyasal empedans spektroskopisi, kronoamperometri ve döngüsel voltametri teknikleri teorik detaylarıyla incelenmiştir.

1.4.1. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS)

Bir yakıt hücresinde, belirli bir akımda gözlemlenen voltaj kaybı hem ohmik hem de ohmik olmayan kayıplardan kaynaklanır. Ohmik kayıplar zamandan bağımsızdır ve bu nedenle doğru akım (DC) teknikleri kullanılarak incelenebilirken, adsorpsiyon süreçleri, yük ve kütle transfer dirençleri ile oluşturulan ohmik olmayan kayıplar zamana/frekansa bağlıdır. Bu durumda, basit direnç kavramı, zamana bağlı voltaj ile zamana bağlı akım arasındaki oran olarak tanımlanan ve bir alternatif akım (AC) tekniği kullanılarak ölçülen empedans kavramı ile değiştirilir. Empedans ölçümleri, sisteme sinüzoidal bir pertürbasyon verilerek ve geniş bir frekans aralığında empedansın ölçülmesi ile gerçekleştirilir. Bu, bir frekans tepkisi analizörü (FRA) ve bir yük bankası sistemi kullanılarak elde edilebilir. Pertürbasyon FRA tarafından sağlanır ve yük bankası marifetiyle yakıt hücresine uygulanır ve söz konusu sistemin yanıtı FRA tarafından yakalanıp ve bir empedans spektrumu olarak sunulur. Empedans spektrumu genellikle, empedansın hayali kısmına karşı gerçek kısmının gösterildiği Nyquist grafiği olarak ve empedansın frekansının veya fazının bir fonksiyonu olarak çizildiği bir Bode grafiği olarak sunulur (Chang ve Park, 2010; Nnamchi ve Obayi, 2018; Kumar ve Kalkal, 2021).

Empedans, akım/potansiyeldeki değişiklikler üzerinden potansiyel/akımdaki değişimler ölçülerek belirlenir ve bu değerlendirme ancak potansiyel/akım ve akım/gerilim ile doğrusal olarak değiştiğinde kabul edilebilir. Yakıt hücresi sistemlerinde olan bu olmadığından, testleri gerçekleştirmek için seçilen genliğin doğrusal olması için küçük olması gerekir. Genellikle, genlik aralığı DC değerinin %1 ila %10'u arasındadır. Potansiyostatik modda normalde 5–50 mV'lık bir genlik kullanılırken, galvanostatik modda genlik 5–50 mA'da tutulur. Empedans spektrumu genellikle 1 mHz ile 100 kHz arasında bir frekans aralığında ölçülür (Lasia, 2002; Orazem ve Tribollet, 2008).

Yakıt pili sistemlerinde, EIS ölçümleri hem yerinde hem de ex situ olarak gerçekleştirilebilir. In-situ ölçümler yakıt hücresinin optimum tasarım parametrelerinin ve çalışma koşullarının belirlenmesi hakkında önemli bilgiler verir. Ex-situ ölçümlerde, yakıt hücresinin bileşenleri tek tek incelenebilir ve literatürde bu tarz çalışmalara sıklıkla rastlanmaktadır. Bu bileşenler; membranlar, bipolar plakalar, katalizörler, difüzyon tabakaları ve bipolar plakalardır. Empedans spektrumunun en yaygın gösterim şekli Nyquist grafiğidir. (Lasia, 2002; Orazem ve Tribollet, 2008; Chang ve Park, 2010).

1.4.2. Döngüsel voltametri

Döngüsel voltametri, en yaygın kullanım alanı bir elektrokatalizörün aktivitesinin saptanmasıdır. Aynı zamanda elektrokimyasal reaksiyonların kalitatif ve kantitatif karakterizasyonu da bu teknikle gerçekleştirilir. Başka bir deyişle, bir katalizörün elektrokimyasal aktif yüzey alanı belirlemek için her iki elektrotta meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonları tanımlanmaktadır. Bir reaksiyon özelinde düşünüldüğünde ise düşük bir voltajdan yüksek bir voltaja gerçekleştirilen bir taramada, elektrokimyasal bir reaksiyona işaret eden bir voltajda bir pik gözlemlenir. İleri taramada elde edilen pik aktif türlerin oksidasyonunu gösterirken, ters taramada elde edilen pik indirgemesini gösterir (Mabbott, 1983; Marken ve ark., 2010).

CV ölçümlerinin doğru potansiyel aralıklarda gerçekleştirilmesi çok önemlidir. Çünkü ölçümler elektrotlarda gerçekleştirilen farklı reaksiyonlara işaret etmektedir. Yakıt pili ölçümlerinde ise tarama hızı olarak 10–50 mV/s aralığında çalışılmaktadır. CV ölçümleri genellikle geleneksel bir üç elektrotlu sistemde ve ex-situ olarak gerçekleştirilir. Üç elektrot (çalışma, referans ve karşı elektrot), istenen voltaj taramasını, çalışma ve referans elektrotlarına uygulamak ve çalışma elektrotundaki akım yanıtını ölçmek için kullanılan bir potansiyostata bağlanır. CV operasyonu esnasında yükler karşıt ve çalışma elektrotu arasında akarlar (Bott, 1997; Marken ve ark., 2010).

1.4.3. Kronoamperometri

Kronoamperometri, çalışma elektrodunun voltajının bir başlangıç değerinden son değere kademelendirildiği ve bu elektrotta faradaik işlemlerden ortaya çıkan akımın zamanla ölçüldüğü elektrokimyasal bir tekniktir. Bu teknik ile potansiyel tarama teknikleri arasındaki en büyük fark, voltaj taraması yerine sabit bir potansiyel uygulanmasına dayanır. CA ölçümleri yaygın olarak difüzyon katsayılarını (oksijen geçirgenliği gibi) tahmin etmek, katalizör aktivitelerini, stabilitelerini ve zehirlenmeyi incelemek için kullanılır (Westbroek, 2005; Pinto ve ark., 2018).

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Tezin bu bölümünde PEMYP'ler için daha önce raporlanan SPEEK bazlı ve PES bazlı membranlar bildirilmiştir. Bunun yanı sıra elektrokatalizörler ise Pd bazlı ve Pt bazlı elektrokatalizörler başlıklarında incelenmiştir.

2.1. SPEEK Bazlı Membranlar

Chia ve ark. tarafından yürütülen bu çalışmada silika ve silikotungstik asit (SiWA), solüsyon döküm yöntemi ile düşük maliyetli membran oluşturmak amacıyla incelenmiştir. Kullanılan katkı maddelerinin optimum oranları belirlenip, ağırlıkça %5 SiWA ve ağırlıkça %10 silika içeren SPEEK membranın orta derecede düşük metanol geçirgenliği ve yüksek proton iletkenliği nedeniyle en iyi performansa sahip olduğu bildirilmiştir. Ayrıca birleştirme ajanları olarak (3-aminopropil) trietoksisilan (APTES) ve karbonildiimidazol (CDI) kullanılması ile membran performansının arttığı vurgulanmıştır. SPEEK'e APTES ve CDI'nin eklenmesi, katkı maddelerinin homojenliğini ve dağılımının iyileştirilmesinin yanında organik SPEEK ve inorganik katkı maddeleri arasındaki uyumluluğun arttığı belirtilmiştir. Çalışmada iyi bir boyutsal stabiliteye sahip olan membran, ticari Nafion 117 membranından 1.3 kata kadar ve işlem görmemiş SPEEK membranından 6.5 kata kadar daha yüksek seçiciliğe (10.60×10^4 S.s/cm³) ulaşıldığı rapor edilmiştir (Chia ve ark., 2020).

Liew ve ark. yaptıkları bu çalışmada membranın; düşük oksijen geçirgenliği, iyi proton iletkenliği ve anti-biyokirlenme özelliklerine sahip mikrobiyal yakıt hücresi (MYK) uygulamalarında kullanılmak üzere yeni bir membran tasarlamayı amaçladıkları belirtilmiştir. Bu çalışmada Gümüş Grafen Oksit/Grafen Oksit/Sülfonlanmış Polieter Eter Keton (AgGO-GO-SPEEK) ve Grafen Oksit/Sülfonlanmış Polieter Eter Keton (GO-SPEEK) kompozit membranları hazırlanmıştır. Burada AgGO-GO-SPEEK membranın oksijen difüzyon katsayısının Nafion®117 membranına göre % 76,7 daha düşük ve proton iletkenliğinin % 54,2 daha yüksek olduğu, MYP uygulamalarında daha yüksek seçicilik sağladığı rapor edilmiştir. GO-SPEEK ile MYP'nin en yüksek maksimum güç yoğunluğunun 1134 mW/m² ve tüm MYP sistemi için zenginleştirmeden sonraki beslenme döngüsünde elde edilen voltajın 620 mV – 650 mV olduğu rapor edilmiştir. 100 günlük çalışmadan sonra AgGO-GO-SPEEK membranlı MYP ile en yüksek maksimum güç yoğunluğuna (896 mW/m²) ulaşıldığı ve EIS sonuçları

değerlendirildiğinde membranın direnci açısından en düşük artışa sahip olduğu bildirilmiştir. AgGO-GO-SPEEK iyi bir anti-biyolojik kirlenme özelliğinden ve membrandan daha iyi iyon taşınması nedeniyle daha istikrarlı ve uzun bir üretimin gerçekleşmesini sağladığı belirtilmiştir. Araştırmacıların çalışmalarında, AgGO-GO-SPEEK membranının MYP'ler için Nafion® 117'nin yerine kullanılabilecek alternatif bir membran olduğu rapor edilmiştir (Ben Liew ve ark., 2020).

Han ve ark. DMYP'de çapraz bağlı sülfonatlı poli (eter eter keton) (C-SPEEK) membranlar, klorometil yan grupları (SPEEK-Cl) ve grafen katkılı poli (2,5-benzimidazol) ile SPEEK kullanılarak hazırlandığı belirtilmiştir. C-SPEEK membranları bozunmaya uğramamış bir SPEEK membran ve GO ile ABPBI-GO gibi SPEEK ve GO bazlı dolgulardan oluşan SPEEK kompozit membranlara kıyasla azaltılmış metanol geçirgenliği ve önemli ölçüde gelişmiş fizikokimyasal stabilite sergilediği rapor edilmiştir. Ayrıca C-SPEEK membranlarının proton iletkenlikleri, bozulmamış SPEEK ve SPEEK kompozit (SPEEK/GO ve SPEEK/ABPBI-GO) membranlarından daha küçük olmasına rağmen, C-SPEEK membranları kullanan membran elektrot tertibatlarının (MEA'lar) hücre performansları ABPBI-GO'nun (çapraz bağlayıcı) optimize edilmiş içeriği, SPEEK-Cl ile etkin bir kovalent bağlı ağ yapısı oluşturarak ABPBI-GO'nun iyi dağılması nedeniyle bozulmamış SPEEK ve SPEEK kompozit membranlarını kullananlardan daha iyi metanol geçirgenliğine sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca MEA'nın 1.5 M metanol/hava besleme koşulu ile C-SPEEK membranlı maksimum güç yoğunluğu (86 mW/cm^2), 60°C 'de SPEEK kompozit (69 mW/cm^2) ve bozulmamış SPEEK (71 mW/cm^2) ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Han ve ark., 2020).

Kim ve ark. tarafından yürütülen çalışmada sülfolanmış poli (eter eter keton) (SPEEK) matrisine amin işlevselleştirilmiş karbon nanotüp (ANCT) gömülü potansiyel bir proton iletken malzeme sentezleyip incelenmiştir. SPEEK/ACNT kompozitinin yapısal, morfolojik, fizyokimyasal, elektrokimyasal ve termomekanik özellikleri incelenerek SPEEK'ten elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığı belirtilmiştir. Sentezlenen ACNT ile birleştirilmiş SPEEK membranı yoğun morfolojik yapısından dolayı proton değişim membranı olarak gelişmiş özellikler sergilediği; buna örnek olarak SPEEK/ACNT, tek başına SPEEK'ten daha yüksek termal stabiliteye ve gerilme mukavemetine sahip olduğu rapor edilmiştir. Araştırmacılar ACNT'nin amin işlevselleştirilmiş yapısının, SPEEK ile olan matrisindeki asit-baz iletkenliğini etkilediğini vurgulamışlardır. Ayrıca su tutma kapasitesi ve proton iletkenliğinin artmasından dolayı SPEEK/ACNT membranının daha yüksek performans gösterdiği bildirilmiştir (Kim ve ark., 2020).

Qu ve ark. bu çalışmada SPEEK membranını geliştirerek proton iletkenliğini arttırmak için sülfolanmış poli (eter eter keton) (SPEEK) matrisine trimesik asit ve melamin (TMA.M) aracılığıyla yapı içerisine nano-birleştirilmiş bir kristalin gömmüşlerdir. SPEEK ve TMA · M arasında hidrojen bağı varlığı FTIR analizi ile tespit edilmiştir. Ayrıca SEM ve XRD TMA · M'nin SPEEK matrisi içinde faz ayrılması olmadığı ve homojen bir şekilde dağıldığı vurgulanmıştır. Ayrıca 250°C'ye kadar proton değişim membranı özelliğini koruduğu termogravimetrik analiz yöntemi ile doğrulanmıştır. Kompozit membranların performansının bozulmamış SPEEK membranına göre boyutsal kararlılığı ve mekanik özelliklerinin daha üstün olduğu rapor edilmiştir. TMA · M membranının düzenli bir nanoyapı içermesi ve yüksek oranda su molekülü ve hidrojen bağı ihtiva etmesinden dolayı % 20'lik SPEEK/TMA · M membranının proton iletkenliği 25 °C'de 0.00513 S/cm'ye ulaştığı rapor edilmiştir (Qu ve ark., 2020).

Ata ve ark. kompozit katyon değişim membranlar (CEM) geliştirdiklerini bildirmişlerdir. PEMYP çalışmalarında SPEEK'in, endüstri standardı Nafion'a göre daha etkili ve daha ucuz bir iyonomer olarak hazırlandığı belirtilmiştir. SPEEK polimer membranın yeterli iyonik iletkenliğe sahip olmasının yanı sıra bazı mekanik ve kimyasal stabilite problemleri olduğu, bunu da membranı optimize etmek için Cloisite® 15A, Cloisite® 30B ve MMT adı verilen iyi bilinen organik/inorganik killerle kompozit karıştırma yapıldığı araştırmacılar tarafında rapor edilmiştir. EIS kullanılarak membranların proton iletkenlikleri ve H NMR ile sülfonasyon derecesi belirlenmiştir. Sentezlenen membranların su tutma kapasitesi ve yakıt hücresi performansları da araştırılmıştır. Buna göre SPEEK'in asidik sülfonik gruplarının organik/inorganik killerle etkileşime girdiği ve kısmi bariyerin bir sonucu olarak iyonik iletkenliğin azaldığı ancak güç yoğunluklarının arttığı belirtilmiştir. SPEEK-Cloisite® 30B kompozit membranın, saf SPEEK membrandan (35 mW/cm²) daha yüksek olan 40 mW/cm² güç yoğunluk değerine sahip olduğu vurgulanmıştır. Nihai kompozit membranların proton iletkenliklerinin bu membranlar için sırasıyla 0,065 ve 0,075 S/cm olduğu bildirilmiştir (Ata ve ark., 2020).

Zhou ve ark. tarafından yürütülen çalışmada hem yüksek proton iletkenliği hem de mükemmel stabilite poli (viniliden florür) katkılı poli (stiren sülfonik asit) (PSSA-g-PVDF) nanofiberlerin sülfonat içine gömülmesiyle basitçe hazırlandığı belirtilmiştir. Yeni nanofiber geliştirilmiş membranın (NEM), modifiye edilmemiş SPEEK membranından 2,4 kat daha yüksek olan 720,6 mS/cm'lik ultra yüksek bir proton iletkenliğine sahip olduğu rapor edilmiştir. Matris ile nanolifler arasındaki ara yüzde elde edilen ve asitle yoğunlaştırılmış katman olarak bilinen uzun menzilli sürekli proton taşıma kanalının, ilk kez TEM ölçümü ile doğrudan doğrulandığı bildirilmiştir. PSSA-g-PVDF nanoliflerin sağlam üç boyutlu ağı, NEM'lere

mükemmel boyutsal, termal ve mekanik stabilite kazandırdığı vurgulanmıştır. Ayrıca yüksek iletkenlik ve kararlılık nedeniyle, NEM'lerin yakıt hücrelerinde çok umut verici olduğu rapor edilmiştir (Zhou ve ark., 2020).

Trindade ve ark. sülfolanmış poli (eter eter keton)/polibenzimidazol (SPEEK/PBI) karışım membranını, mikrodalga destekli solvotermal yöntemle farklı miktarlarda metal organik (Zr-BDC) katkısı ile sentezlendiklerini bildirmişlerdir. Bu kompozit membranların sentezleri ve karakterizasyonlarının, PEM olarak uygulamalarını doğrulamak adına yapıldığı belirtilmiştir. Kompozit membranlar üzerindeki Zr-BDC etkisi, morfoloji analizi ve termal ve kimyasal stabilite araştırması yoluyla değerlendirilmiştir. Buna göre termal ve şişme analizlerinin, Zr-BDC varlığı tarafından sağlanan karışımların stabilitesini arttırdığı ve proton iletkenliklerini geliştirdiği bildirilmiştir. SPEEK/PBI karışımlarına ağırlıkça %12.5 Zr-BDC'nin dahil edilmesi, 80 °C'de analiz edilen iki farklı PBI konsantrasyonunda yüksek proton iletkenliği sağladığı belirtilmiştir. Bu da SPEEK/PBI/Zr-BDC sisteminde hidrojen bağlarının kopma ve oluşma sürecinin proton iletkenliğinin artmasında bazı olumlu etkilere sahip olabileceğine atfedilmiştir (Trindade ve ark., 2020).

Martina ve ark. tarafından yapılan çalışmada, sülfonlanmış silika partikülleri, çeşitli oranlarda SPEEK/sülfonatlı poli (viniliden florideco heksafloropropilen) (SPVdF-HFP) karışım membranının çözücü döküm yöntemiyle sentezlendiği belirtilmiştir. Polimer elektrolitlerini karakterize etmek için XRD, FTIR, SEM, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDAX) kullanıldığı belirtilmiştir. İyon değişim kapasitesi, su tutma kapasitesi, şişme oranı, sıcaklığa bağlı proton iletkenliği ve hazırlanan polimer kompozitler için performans gibi fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonlarının da analiz edildiği bildirilmiştir. XRD ve FTIR, hazırlanan polimer elektrolitlerin faz analizini ve istenen yapının oluşumunu doğruladığı vurgulanmıştır. Ağırlıkça %6 S-SiO₂ için, polimer membran ilgili örneklerle karşılaştırıldığında yüksek su alımı (% 36.5), şişme oranı (% 15.9) ve iyon değişim kapasitesi (1.70 meq g⁻¹) değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ağırlıkça %80 SPEEK, % 20 SPVdF-HFP ve %6 S-SiO₂ katkılı polimer membran için elde edilen en yüksek proton iletkenlik değerinin ise $7,9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ olduğu rapor edilmiştir. %100 RH altında 90 °C'de 0.95 V OCV ile akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu değerinin 354 mA/cm ve 110 mW/cm olduğu belirtilmiştir (Martina ve ark., 2020).

Ayyaru ve ark. tarafından yürütülen çalışmada sülfonatlı grafen oksit (SGO), sülfürik asit kullanılarak hazırlandığı ve mikrobiyal yakıt hücresi (MYP) uygulamalarında nanokompozit proton değişim membranları hazırlamak SPEEK ile karıştırıldığı bildirilmiştir. SPEEK-SGO'nun proton iletkenliği, su tutma kapasitesi, iyon değişim kapasitesi (IEC) ve

MYP performansının, işlem görmemiş SPEEK ve SPEEK-GO ile karşılaştırıldığı bildirilmiştir. Bir SPEEK membranında sülfolanmış GO (ağırlıkça% 2) ilave edilmesiyle proton iletkenliğini arttırdığı ve SPEEK ($570 \pm 4 \text{ mW/m}^2$) ve SPEEK- GO ile karşılaştırıldığında $1.028 \pm 7 \text{ mW/m}^2$ maksimum güç yoğunluğu gösterdiği açıklanmıştır. Ayrıca tek hücre MYP'de GO ($704 \pm 6 \text{ mWm}^{-2}$) membranlar, % 2 membran SPEEK-SGO, Nafion 115 (sülfonatlı tetrafloroetilen) membranlarından ($512 \pm 6 \text{ mW/m}^2$) bir kat daha fazla performans sergilediği görülmüştür. SGO membranlarının iyileşen yakıt pili performansları, membranın daha yüksek su tutma kapasitesi, proton iletkenliğini ve IEC'ye sahip olmasının doğal bir sonucu olarak değerlendirilmiştir. Bu gelişen parametreler SGO yapısında bulunan sülfonik asit $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ ve $-\text{COOH}$ varlığına atfedilmiştir (Ayyaru ve Ahn, 2021).

Wang ve ark. tarafından yürütülen çalışmada SPEEK matrisine fosfotungstik asit (HPW) ve Al katkılı seryum bazlı oksitler (Al-CeZrO_4) eklenerek geliştirilmiş bir SPEEK nanokompozit membranların hazırlandığı belirtilmiştir. HPW, Al-CeZrO_4 ile hareketsizleştirilip, iyi bir şekilde dağılmış asit-baz çiftleri oluşturulduğu bildirilmiştir. Membran matrisine eklenen Al-CeZrO_4 'ün, iletkenlikten ödün vermeden bozulmamış (temel) SPEEK membranın kimyasal stabilitesini iyileştirmeye yardımcı olduğu bildirilmiştir. Ayrıca HPW'nin eklenmesinin, asit-baz etkileşimleri yoluyla protonların iletimini daha da geliştirdiği rapor edilmiştir. Uygulanan stabilite testlerinde, SPEEK/ Al-CeZrO_4 nanokompozit membranın bir Fenton çözeltisine 80°C 'de 108 saat daldırıldığında, proton iletkenliğinde %34.9'luk bir kayıp gözlemlendiğini, bu da bozulmamış SPEEK membranından %24.1 daha az olduğunu göstermiştir. Aynı zamanda, SPEEK/ Al-CeZrO_4 /HPW nanokompozit membranın proton iletkenliği, SPEEK/ AlCeZrO_4 nanokompozit membrana kıyasla %15,5 arttığı bildirilmiştir. Bu sonuçlar ışığında Al-CeZrO_4 /HPW'nin, SPEEK membranlarının hem proton iletkenliğini hem de kimyasal stabilitesini iyileştirmek için etkili bir inorganik nano dolgu maddesi olduğunu göstermektedir (Wang ve ark., 2020).

Trindade ve ark. tarafından yürütülen çalışmada SPEEK membranının genel performansını dengelemek için, imidazolyum hidrojen sülfat (Im.HSO_4), 1-metilimidazolyum hidrojen sülfat (MI.HSO_4) ve 1-butil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat (BMI.HSO_4) katkılarının polimer matrisine eklendiği belirtilmiştir. Bir dizi SPEEK/iyonik sıvı kompozit membranının, döküm yöntemi ile başarıyla sentezlendiği bildirilmiştir. Karşılaştırmalı çalışmalar, ağırlıkça %5 MI.HSO_4 veya BMI.HSO_4 IL katkılı membranların, işlem görmemiş SPEEK membran ile karşılaştırıldığında, 80°C 'de proton iletkenliği için sırasıyla % 50 ve % 30 artış gösterdiği belirtilmiştir. PEMYP performansı, ağırlıkça % 5 BMI.HSO_4 IL (SBMI5) katkılı membranın, sıcaklık arttıkça performans kaybı gerçekleşmeden en yüksek akım

yoğunluğu değerine ve en yüksek güç yoğunluğuna ulaştığı rapor edilmiştir. Çalışmada söz konusu katkılı membranların yakıt pilleri uygulaması için umut verici olduğu ileri sürülmüştür (Trindade ve ark., 2020).

Li ve ark. tarafından yürütülen çalışmada nanofiber kompozit membran (NFCM), yüksek proton iletim kabiliyetine bağlı olarak proton değişim membranı olarak kullanımı için büyük potansiyel gösterdiği ancak alt düzlem boyunca iletkenliğin engellendiği bildirilmiştir. Burada, SPEEK nanofiberin, ilk kez 2–5 nm kuantum noktalarının (QD'ler) homojen şekilde doldurulmasıyla sentezlendiği açıklanmıştır. Paralelinde kitosan, hibrit nanofiber kompozit membranın (HNFCM) hazırlanması için fiber mat gözeneklerine eklenmiştir. QD'lerin çok sayıda proton ileten grup sağladığı ($-NH - / - NH_2$ ve $-CO_2H$) belirtilmiştir. Bu gruplar, SPEEK'teki $-SO_3H$ grupları ile sıralı asit-baz çiftleri oluşturmuştur. Bu şekilde, HNFCM ekranları hem düzlem içi hem de düzlem dışı proton iletimini önemli ölçüde artırdığı, transfer anizotropisini azalttığı ve böylece hidrojen yakıt hücresi performansını artırdığı vurgulanmıştır. Bu HNFCM ile $90^\circ C$ ve %100 bağıl nemde 456 mS cm^{-1} kadar yüksek düzlemsel iletkenlik elde edilmiştir. Bunun da hücre güç yoğunluğunda artışa neden olduğu bildirilmiştir (Li ve ark., 2020).

Çalı ve ark. yapılan çalışmada SPEEK bazlı, termal olarak çapraz bağlı polimer membranlar, katkı maddesi olarak kaolinit ve sepiolit killeri kullanılarak sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Membranların karakterizasyon testleri, yani mekanik stabilite, termal gravimetrik analiz, iyon değişim kabiliyeti, şişme özellikleri, su tutma kapasiteleri, EIS ve FTIR gibi analizler gerçekleştirilmiştir. Sepiyolit ve kaolinit ilavesi ile termal stabilitenin arttığı ve termal çapraz bağlanmanın, sentezlenen membranların şişme kapasitesini düşürdüğü belirtilmiştir. Proton iletkenliklerinin; %9 kaolinit ilave edilerek 0.172 'den 0.268 S cm^{-1} 'e ve SPEEK membranın polimer yapısına %9 sepiolit ilave edilerek $80^\circ C$ 'de 0.329 S cm^{-1} 'e yükseldiği rapor edilmiştir. Yakıt hücresi akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu sırasıyla 141 mA cm^{-2} ve 84.6 mW cm^{-2} olarak bildirilmiştir (Çalı ve ark., 2020).

2.2. PES Bazlı Membranlar

Krishnan ve ark. tarafından yapılan çalışmada hidrokinon 2-potasyum sülfonat (HPS) ve bisfenol A ve 4-florofenil sülfon gibi monomerler kullanılarak sülfolanmış polieter sülfon kopolimerleri (PES) sentezlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunda HPS'nin molar oranı değiştirilerek farklı oranda hidrofilik gruplar içeren PES'ler sentezlenmiştir. 1H NMR, FT-IR ve TGA teknikleriyle polimerlerin kimyasal yapısı ve termal stabilitesi karakterize edilmiştir.

Polimer yapısında molar olarak %60 HPS birimi içeren PES 60 membranı için proton iletkenliği değeri 0.091 S/cm olarak bulunmuş ve bu membranın kaynayan suda çözünmeden iyi bir stabilite gösterdiği belirtilmiştir. TGA analizleri PES 60'ın 272°C'ye kadar stabil olduğunu göstermiştir. Hidrojen ve oksijenin sırasıyla yakıt ve oksidan olarak kullanıldığı bir tek hücre düzeneğinde PES 60 membranı katalizörle kaplanarak performans değerlendirmesi yapılmıştır. Performansın sıcaklıkla arttığı belirtilmiş ve 70°C İÇİN 0.6 V'taki akım yoğunluğu 1400 mA/cm² olarak rapor edilmiştir (Krishnan ve ark., 2006).

Krishnan2010 ve ark. tarafından yapılan çalışmada polimer veya kopolimerlerin boyutsal ve termal stabilitelerini modifiye etmek veya arttırmak amacıyla kullanılan polimer karıştırma yöntemi uygulanmıştır. Bu kapsamda ticari monomerler kullanılarak sülfolanmış polibenzimidazol homopolimer (MS-p-PBI 100) ve sülfolanmış poli-aril eter benzimidazol kopolimerleri (MS-p-PBI 50, 60, 70, 80, 90) sentezlenmiştir. ¹H NMR, FT-IR ve TGA teknikleriyle polimerlerin kimyasal yapısı ve termal stabilitesi karakterize edilmiştir. Dimetal asetamid kullanılarak sülfolanmış polieter sülfon (PES 70)'un ve MS-p-PBI 100'ün tuz formlarından karışım membranlar hazırlanmıştır. Söz konusu membranlar kaynayan suda yüksek stabilite göstermiştir. Ağırlıkça %1 MS-p-PBI 100 ve %99 PES 70 kullanılarak üretilen karışım membranda şişme azaltılmış ve boyutsal stabilite elde edilmiş ve proton iletkenliğinde iyileşme sağlanmıştır. Bu nedenle proton değişim membran yakıt hücresi ve direkt metanol yakıt hücresinde kullanılmak üzere hazırlanan membran elektron düzeneği için bu membran seçilmiştir. Elde edilen akım yoğunlukları 0.4 V'ta 800 mA/cm² ve 230 mA/cm² olarak rapor edilmiştir. Karışım membranda kalınlığın fazla olmasının ve metanol geçirgenliğinin azaltılmış olması ile elektrot yapılarında iyileşme sağlanmasının gerekliliği vurgulanmıştır. Karışım membran proton değişim membran yakıt hücresinde ticari Nafion 112 membrana kıyasla daha düşük performans göstermiş olup bu durum düşük proton iletkenliği ve yüksek membran kalınlığı ile açıklanmıştır (Krishnan ve ark., 2010).

Krishnan ve ark. tarafından yapılan çalışmada yakıt hücrelerinin yüksek sıcaklık ve düşük bağıl nem koşullarında çalıştırılması durumunda karşılaşılan membran dehidrasyonu ve sızıntı problemlerine dikkat çekilmiştir. Bu kapsamda sülfolanmış polieter sülfon (PES-70), %5-20 oranında 7nm çapa ve 390±40 m²/g yüzey alanına sahip silika nanopartiküllerle doldurulmuştur. Çalışma kapsamında kullanılan PES 70'in Tg değeri 235±5°C ve teorik iyon değişim kapasitesi değeri 1.68 mmol/g olarak belirtilmiştir. Basit bir karıştırma işlemi partikül ve polimer çözeltilerinin bulanık ve oldukça anizotropik ve düzensiz şekilli membranlar ile sonuçlanırken bilyeli öğütme işlemiyle istenilen şekilde membranlar elde edilebilmiştir. SEM analizleriyle anizotropinin azaldığı ve TEM analizleriyle nanopartiküllerin polimer matriksine

düzgün bir şekilde yerleştirilebildiği gösterilmiştir. Silika oranı arttıkça çekme dayanımı ve Young's modülü'sün arttığı öte yandan termal stabilitenin değişmediği görülmüştür. %5 oranında silika nanopartikül içeren PES70-S05 membran 2 mS/cm ile maksimum proton iletkenliği göstermiştir. Yakıt hücresinde ise bu membran ile 0.7V'ta 173 mA/cm² akım yoğunluğu elde edilmiştir. Bu değer PES 70 ile elde edilen değer yaklaşık 3.4 katı olmuştur. Bu çalışma ile silika nanopartiküllerin membranın mekanik stabilitesini arttırdığı ve hidrasyon davranışını geliştirdiği belirtilmiştir (Krishnan ve ark., 2011).

Seo ve ark. tarafından yapılan çalışmada sülfolanmış amin-polieter sülfon (S-APES) nitratlama, indirgeme ve sülfolama basamakları sonucunda elde edilmiştir. Polieter sülfon amonyum nitrat ve trifloroasetik anhidrid ile reaksiyona sokulup nitratlanmış polieter sülfon elde edildikten sonra kalak (II) klorür ve sodyum iyodatla indirgenerek amino polieter sülfon elde edilmiştir. S-APES için ise 1,3-propansülfon ve amino-polieter sülfon ile sodyum metoksit reaksiyonu kullanılmıştır. Farklı derecelerdeki nitratlama ve indirgeme süreçleri optimizasyon sayesinde başarıyla gerçekleştirilmiştir. Nitro grubunun amino grubuna indirgenmesi kantstatşf olarak gerçekleştirilmiş ve bu sayede sülfonik asit içeriği kontrol edilmiştir. Elde edilen filmler tuz formundan asit formuna seyreltik HCl kullanılarak getirilmiştir. Farklı oranlarda sülfolanmış grup içeren S-APES'lerin analizinde FT-IR, ¹H NMR spektroskopisi, differansiyel taramalı kalorimetri (DSC), ve termogravimetrik analiz (TGA) yöntemleri kullanılmıştır. Sülfolanmış polimerin su ve metanolla interaksiyonunun incelenmesi amacıyla sorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Proton iletkenliğinin bir ölçüsü olan iyon değişim kapasitesi değerlendirilmiştir. S-APES membranları için 25°C'de ölçülen iletkenlik değerleri 1.05×10^{-3} ile 4.83×10^{-3} S/cm, suda şişme değerleri 30.25 ile 66.50%, iyon değişim kapasitesi 0.38 ile 0.82 meq/g, ve 25°C'deki metanol difüzyon katsayıları 3.10×10^{-7} ile 4.82×10^{-7} cm²/S arasında değişim göstermiştir (Seo ve ark., 2010).

Li ve Wang tarafından yapılan çalışmada inorganik-organik kompozit membranların sentezi için sülfolanmış polieter sülfon Cardo (SPES-C) ile fosfotungstik asit (PWA) kullanılmıştır. FT-IR, XRD, TGA ve SEM teknikleriyle kompozit membranlar karakterize edilmiştir. FT-IR ve XRD ölçümleri polimer matriks içinde PWA partiküllerinin varlığını doğrulamıştır. PWA partikülleri ile SPES-C polimeri arasındaki spesifik interaksiyon FT-IR spektrumu ile gösterilmiştir. Kompozit membranların 200°C'ye kadar gösterdiği termal stabilite TGA sonuçlarıyla kanıtlanmıştır. Nano boyuttaki PWA partiküllerinin polimer matriks içindeki homojen dağılımı SEM mikrograflarıyla gösterilmiştir. Söz konusu kompozit oluşturma işlemi proton iletkenliğini arttırmıştır. Buna göre ticari Nafion 115 için 90°C ve 110°C'de sırasıyla 4.1×10^{-2} S/cm ve 4.7×10^{-2} S/cm olan proton iletkenlik değerleri aynı

sıcaklıklarda kompozit membran için 4.5×10^{-2} S/cm ve 6.7×10^{-2} S/cm olarak elde edilmiştir (Li ve Wang, 2006).

Heo ve ark. tarafından yürütülen çalışmada 4,4'-dihidroksitilben, hidrokinon 2-potasyum sülfonat (HPS) ve 4-florofenil sülfon kullanılarak çapraz bağlanabilir özellikte sülfolanmış polieter sülfon kopolimer (PES) sentezlenmiştir. Çapraz bağlanmış PES (c-PES) elde edilmesi için çapraz bağlanabilir membrana UV irradyasyonu uygulanmıştır. İçeriğinde molar yüzde olarak %70 oranında HPS birimi içeren c-PES 70 membran için proton iletkenliği 0.12 S/cm ve kaynar suda yüksek çözünmezlik rapor edilmiştir. Hidrojen ve oksijenin yakıt ve oksidan olarak kullanıldığı proton değişim membran yakıt hücresi uygulamasında 0.6 V ve 70°C için akım yoğunluğu 1500 mA/cm² olarak rapor edilmiştir (Heo ve ark., 2007).

Assumma ve ark. tarafından yapılan çalışmada sülfolanmış polieter sülfonun (S-PES) kimyasal modifikasyonu sonucunda sülfonimid grupları içeren polieter sülfon (SI-PES) sentezi yapılmıştır. Önerilen sentez prosedürünün koşulları tüm sülfonik grupların sülfonimide dönüştürülmesi hedefiyle optimize edilmiştir. Aril sülfonik asidin daha asidik özellikteki aril triflorometan sülfonimid ile değiştirilmesinin neden olduğu etki termal, dinamik mekanik analiz, su bağlama ve iletkenlik ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Benzer iyon değişim kapasitesi değerlerinde ($1.8 \text{ H}^+/\text{dm}^3$, 60°C ve 95% bağıl nem) SI-PES VE S-PES için iletkenlik değerleri 9.5 mS/cm ve 3.5 mS/cm olarak elde edilmiştir. Öte yandan 60°C'de su bağlama değeri SI-PES için 3 kat daha fazladır. İletkenlik ve su bağlama değerlerinin farklı sıcaklıklardaki değişiminin SI-PES membranlar için incelendiği grafiklerde iyon değişim kapasitesine bağlı olarak eğim değerlerinin önemli oranda değiştiği gözlenmiş ve bu durum membran morfolojisinde gerçekleşen önemli değişikliklerle açıklanmıştır (Assumma ve ark., 2014).

Wang ve ark. çözelti dökme yöntemi kullanılarak sülfolanmış poliimid ve polieter sülfon karışım membranları hazırlanmıştır. SPE membran ile dört farklı karışım membranının su tutma ve şişme özellikleri kıyaslanmıştır. PES kullanımının membranın stabilitesini arttırdığı ve şişmeyi kısıtladığı belirlenmiş fakat su almasını azaltmada pek etkin olamamıştır. Sentezlenen membranların yakıt hücresi performansları da değerlendirilmiş ve karışımdaki PES oranının %20'nin üzerine çıkartılmasının performansı azalttığı belirlenmiştir (Wang ve ark., 2008).

Kim ve ark. tarafından yürütülen çalışmada sülfolanmış poli-arilen eter sülfon ile poliviniliden florid-ko-hekaflopropilen (PVdF-HFP) veya polieter sülfon (PES) karıştırılarak direkt metanol yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere proton değişim membranları hazırlanmıştır. Hedeflenen değişim metanol geçirgenliğinin azaltılması ve bu sırada yüksek

proton iletkenliğinin korunması olarak belirtilmiştir. Karışım membrana eklenen ikincil polimer; PES veya PVdF'nin SPAES'deki oranı %10 ile %40 arasında değiştirilmiştir. Bu değişimle yakıt hücresi performansı, membran morfolojisi, mekanik özellikler, metanol geçirgenliği ve proton iletkenliğindeki değişimler incelenmiştir. Hidrofobik bir polimerin yapıya eklenmesi karışım membranda yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olmuştur. PES/SPES karışım membranın mekanik özellikleri SPAES'deki sülfonik gruplar ile PES'in interaksiyonu sayesinde geliştirilmiştir. Öte yandan SPAES ile PVdF arasındaki uyumsuzluk PVdF/SPAES karışım membranının çekme dayanımının azalmasına neden olmuştur. Artan PES ve PVdF oranları karışım membranlarda metanol geçirgenliğinin azalmasına neden olmuştur. SPAES membrana kıyasla SPAES/PES karışım membranları daha iyi proton iletkenliği ve daha düşük metanol geçirgenliği göstermiş olup söz konusu çalışmada üretilen karışım membranların direkt metanol yakıt hücrelerinde kullanıma uygun oldukları belirtilmiştir (Kim ve ark., 2014).

Palma ve ark. tarafından rapor edilen çalışmada polieter sülfon (PES) ile Fe_3O_4 nanopartiküller kullanılarak nanokompozitler sentezlenmiş ve mikrobiyal yakıt hücresinde proton değişim membranı olarak kullanılmıştır. Sentezlenen membranların performansı ticari Nafion 117 ve CMI 7000 ile karşılaştırılmıştır. Lineer Taramalı Voltametri kullanılarak maksimum akım ve güç elde edilmek hedefiyle nanopartikül miktarı optimize edilmiştir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda ağırlıkça %20 nanopartikül kullanımıyla maksimum güç yoğunluğu $9.59 \pm 1.18 \text{ mW/m}^2$ ve akım yoğunluğu $38.38 \pm 4.73 \text{ mA/m}^2$ olarak rapor edilmiştir. Sentezlenen membran için yapılan mekanik analizler nanopartikül içeriğindeki artışın membran kırılma dayanımını arttırdığı öte yandan çekme dayanımının mikrobiyal yakıt hücresi uygulamaları için uygun olduğu belirtilmiştir (Di Palma ve ark., 2018).

Rahimnejad ve ark. tarafından yürütülen bir başka çalışmada Fe_3O_4 /PES nanokompozit membranların mikrobiyal yakıt hücresindeki performansı incelenmiş ve ticari Nafion 117 ile kıyaslanmıştır. Söz konusu çalışmada en yüksek performans %15 Fe_3O_4 eklenen membran için maksimum güç v akım yoğunluğu değerleri 20 mW/m^2 ve 148 mA/m^2 olarak bulunmuştur. Elde edilen maksimum voltaj 656 mV olup bu değer 72 saatlik operasyon süresi boyunca stabilitesini korumuştur. Bu değerler aynı konfigürasyondaki yakıt hücresinde Nafion 117 kullanılması durumunda ise 15.4 mW/m^2 ve 112 mW/m^2 olarak elde edilmiştir (Rahimnejad ve ark., 2012).

Nagar ve ark. tarafından yapılan çalışmada sülfolanmış polieter sülfonun (SPES) polianilin nanopartiküller (PANi) ile yüzey ve matris bazında doplanması sonucunda poli-iyon nanokompozit membran sentezlenmiştir. Burada amaç direkt metanol yakıt hücresi

uygulamalarında kullanılmak üzere membranın proton iletkenliğinin artırılmasıdır. Sentezlenen membran efektif iyonik interaksyon, yüksek termal stabiliteye sahip bir morfoloji ve uygun bir çekme mukavemeti (60 Mpa) ile anlamlı bir iyon değişim kapasitesi değeri (2.2 meq/g) göstermiştir. Membranda düşük metanol geçirgenliği ($7.46 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) ve yüksek proton iletkenliği (0.098 S/cm) ile yeterli hidrolitik ve oksidatif stabilite ölçülmüştür. Tek hücreli bir yakıt hücresi tasarımında güç ve akım yoğunlukları $99 \text{ mW}/\text{cm}^2$ ile $250 \text{ mA}/\text{cm}^2$ olarak rapor edilmiştir. Sentezlenen membran için elde edilen yüksek akım ve güç yoğunlukları SPES'teki sülfonik asit grupları ile PANi'deki amin grupları arasındaki yoğun etkileşim ile açıklanmıştır (Nagar ve ark., 2020).

2.3. Pd Bazlı Anot Katalizörler

Luo ve ark., paladyumun formik asit elektrooksidasyonu için yüksek başlangıç aktivitesine sahip olduğunu ve diğer metallere göre bu aktivitenin çok daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Ama DFAYP'nin H_2 -PEMFC'ye kıyasla performansının daha düşük olması ve anot katalizörün zehirlenmesi bu yakıt pilinin ticarileşmesinin önündeki en büyük engel olduğu araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır ve bu dezavantajların ortadan kaldırılması için turmalin ile modifiye edilmiş Pd (Pd/TNP@SC) hazırlamışlardır. Burada kullanılan destek malzemesinin; kızılötesi radyasyonunu verimli bir şekilde kullanılması ve polarizasyon kaynaklı elektrik alanında avantajlar sunduğu öne sürülmüştür. Çalışma kapsamındaki ölçümlerden, turmalinin elektrik alanı ve uzak kızılötesi radyasyonunun varlığı doğrulanırken; daha küçük Pd nanopartiküllerinin sentezlenmesinin, Pd-O bağımlı zayıflattığını, moleküler titreşimi ve göç oranını artırdığını ve CO_{ad} 'ı kendiliğinden CO_2 'ye dönüştürmek için OH_{ad} 'a ayırdığını göstermektedir. Bu çalışmada incelenen tüm Pd/TNP@SC katalizörleri arasında Pd/TNP@SC-800 katalizörünün, en güçlü elektrik alanına ve uzak kızılötesi radyasyona sahip olduğu ve FAEO için en iyi aktiviteyi sergilediği bildirilmiştir. Ayrıca turmalinsiz olandan 3.1 kat daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir (Luo ve ark., 2020).

Formik asit oksidasyonu için anti-CO zehirlenmesi özelliği fazlasıyla önem arz etmektedir. Bao ve ark., N-katkılı grafen aerogelini (PdNi/GA-N) destek malzemesi olarak kullanarak PdNi alaşımı sentezlemişlerdir. Bu katalizör sisteminin gelişmiş anti-CO zehirlenmesi özelliğinden dolayı geniş bir potansiyel aralığında formik asit elektrooksidasyonuna yönelik katalitik aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur. Bu katalizör, grafen aerogel, polivinilpirolidon, Pd ve Ni karışım çözeltisinin basitçe dondurularak kurutulması ve ardından N_2/H_2 ortamında termal tavlama indirgeme yaklaşımı ile

hazırlanmıştır. Pd–Ni alaşımı, 3 boyutlu gözenekli hiyerarşik mimari yapıya sahip azot katkılı grafen yüzey üzerine sabitlenmiştir. Bu yapının, formik asit oksidasyonu için geniş bir potansiyel aralığında (0.2-0.6 V) 836 mA/mg'lik maksimum kütleli aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir. CO sıyırma deneyleri, PdNi/GA-N'nin Pd/GA-N ve Pd/C örneklerine kıyasla 60 ve 40 mV daha düşük potansiyele sahip olduğu ve daha yüksek anti-CO zehirlenme kabiliyeti gösterdiği bildirilmiştir. Araştırmacılar katalizörün bu performansını GA-N desteği ile Pd-Ni alaşımı arasındaki etkileşimden kaynaklanan yüksek anti-CO zehirlenmesi yeteneğine ve güçlü elektronik etkiye atfetmişlerdir (Bao ve ark., 2021).

Zhang ve ark. formik asit oksidasyonuna yönelik olarak literatürde birçok PdCu bazlı katalizörlerin rapor edildiğini ancak bu rapor edilen çalışmalarda hala beklenenden daha düşük elektrokatalitik aktivitelerin bildirildiği vurgulanmıştır. Bunun üzerine araştırmacılar, nanotwin açısından zengin PdCuW trimetalik nano zincirlerini modifiye edilmiş bir poliol yöntemi kullanarak sentezlemişlerdir. Nanotwinlerin kristal kusurların bulunduğu tespit edilmiştir ve bu kusurlar Pd, Cu ve dahil edilen W arasındaki kafes uyumsuzluğu ile ilişkili olabileceği belirtilmiştir. Nanotwinlerin, formik asit oksidasyonunun tepe akım yoğunluğunu oldukça iyileştirmek için mükemmel aktif bölgeler olarak işlev görebileceği keşfedilmiştir. Ek olarak, W ve Cu'ya göre uyarlanmış PdCuW nano zincirleri, Pd'nin elektronik yapısını, yük aktarım direncini azaltmak için uygun bağlanma enerjisi ile optimize ederek büyük ölçüde geliştirilmiş katalitik aktivite ile sonuçlandığı vurgulanmıştır. Bu çalışma, katalitik performansı, özellikle de formik asit elektrooksidasyon aktivitesini önemli ölçüde artırmak için W ile birlikte katalizör mimarisinin önemini vurgulamaktadır (Zhang ve ark., 2020).

Liu ve ark. tarafından yürütülen çalışmada formik asit elektrooksidasyonu için yüksek aktivite ve kararlılık sergileyen, çiçek görümlü karbon destekli (Pd–Ni/C) Pd ve Ni nanopartiküllerin sentezlenmiştir. Karbon matrisinin 3 boyutlu çiçek benzeri yapısının, malzemeye hızlı madde taşıma özelliği sağladığı ve katalitik aktif alanları ortaya çıkardığı vurgulanmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi sonuçları ayrıca Ni'nin varlığının Pd'nin CO zehirlenme toleransını önemli ölçüde arttırdığını doğrulamaktadır. Özel hibrit yapıları ve Pd ile Ni'nin benzersiz sinerjistik etkisinin, Pd–Ni/C elektrokatalizörlerinin iyi elektrokatalitik performans sergilemesini sağladığı belirtilmiştir. Araştırmacılar, elde ettikleri bulguların Pd–Ni/C'nin DFAYP'nin anot elektrokatalizörleri için umut verici bir aday olduğuna işaret ettiğini iddia etmişlerdir (Liu ve ark., 2019).

Lou ve ark. DFAYP'lerin enerji alanında büyük bir uygulama potansiyeline sahip olduğunu, ancak bunların ticarileştirilmesi, CO zehirlenmesi ve Pd bazlı anot katalizörlerinin düşük performansı ile engellendiğini vurgulamışlardır ve bu motivasyonla Pd, organik-

inorganik hibrit imidazol iyonik sıvı polioksometalatlar ve iyi dispersiyonlu ve daha küçük Pd nanopartiküllere sahip N, P kodlu kömür bazlı karbon liflerinden oluşan yeni kompozit katalizörler sentezlemişlerdir. Fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlar, hazırlandığı şekilde Pd bazlı kompozit katalizörlerin, formik asit elektrooksidasyonunda mükemmel CO zehirlenmesi direncine ve gelişmiş elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir. Uzun alkil zinciri ile imidazol iyonik sıvı polioksometalat ile modifiye edilmiş bir katalizörün CO oksidasyon başlangıç potansiyeli, modifiye edilmemiş katalizörünkinden 0.1 V daha düşük olduğu bildirilmiştir ve Pd katalizörünün formik asit oksidasyonu için kütle aktivitesi 754.1 mA/mg Pd olarak rapor edilmiştir (Lou ve ark., 2020).

Li ve ark. Pd bazlı malzemeler üzerindeki formik asit ayrışmasının / elektrooksidasyonunun katalitik özelliklerinden esinlenerek, buradaki CO zehirlenme sorununu çözmek için metaller arası bimetalik Pd-Sn nanonet ağlarını (NNW'ler) sentezlemişlerdir. Yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğunu iddia ettikleri ticari Pd siyah ile karşılaştırıldığında, intermetalik Pd₃Sn₂ NNW'lerdeki güçlü Pd-Sn elektronik etkileşimi sayesinde 80 ° C'de formik asit ayrışmasının tam inhibisyonunu indüklediğini vurgulamışlardır. Buna paralel olarak, Pd₃Sn₂ KBB'ler, ticari Pd siyahından 2.1 kat daha yüksek olan 448 A/g Pd kütle aktivitesi rapor edilmiştir. Artan elektrokatalitik aktivite Pd ve Sn arasındaki sinerjik etki ile açıklanmıştır. Kararlı metaller arası yapı ve üç boyutlu olarak birbirine bağlı mimari, Pd₃Sn₂ NNW'lere daha iyi elektrokimyasal ve elektrokatalitik dayanıklılık kazandırdığı araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır (Li ve ark., 2020).

Pd bazlı malzemelerin, formik asit oksidasyon reaksiyonu için yüksek aktivite ve kararlılık göstermesi literatürde sıklıkla vurgulanmıştır ancak adsorbe edilmiş karbon monoksit türlerinin (CO_{ads}) zehirlenmesi nedeniyle kararlılık konusunda bazı dezavantajlar söz konusudur. Shen ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Pd atomları izole edilerek CO_{ad} gibi adsorbe edilmiş türlerin oluşumunu azaltmak amacıyla PdBi (O-PdBi) nanopartikülleri hazırlanmıştır. O-PdBi'nin Pd'ye göre geliştirilmiş CO zehirlenme toleransı, formik asit elektrooksidasyonu sırasında üstün aktivite ve stabiliteye sebebiyet verdiği vurgulanmıştır. Diferansiyel elektrokimyasal kütle spektrometresi (DEMS) ve CO sıyırma sonuçlarının, O-PdBi üzerindeki CO_{ad} oluşumunun etkili bir şekilde bastırıldığını gösterdiği bildirilmiştir. Pd-Bi yüzeyindeki Bi atomlarının daha yüksek içeriğine ek olarak, sıralı atomik dağılımın bu etkide önemli bir rol oynadığı araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır. Araştırmacılar, bu çalışmanın, sıralı intermetalik Pd tabanlı nanokatalizörlerin üstünlüğünü gösterdiğini vurgulamışlardır ve CO_{ad} oluşumu engellenerek formik asit elektrooksidasyonu için yüksek kararlılık elde edildiği bildirilmiştir (Shen ve ark., 2020).

Zhou ve ark. tarafından yürütülen çalışmada metal-destek etkileşiminin iyileştirilmesinin yakıt hücresi katalizörü tasarımında kritik bir öneme sahip olduğu vurgulanmıştır. Söz konusu çalışmada Pd@CeO₂ sistemi baz alınarak, formik asit elektrooksidasyonu için geliştirilmiş termal tavlama ile Pd–O–Ce katalizörü sentezlenmiştir. Pd nanopartikülleri için destek malzemesi olarak CeO₂ nanokristal kullanıldığı belirtilmiştir. Formik asit oksidasyonu ve anti-CO zehirlenmesi için en iyi katalitik performansı Ce⁺³ ve daha fazla Pd–O–Ce bağlantısı nedeniyle CeO₂ plakalarının gösterdiği vurgulanmıştır. Araştırmacılar bu sonucun en önemli nedeninin daha fazla kenar/köşe kusurundan ileri geldiğini iddia etmişlerdir. Pd–O–Ce bağlantılarının bu etkileşiminin, bir dizi kristal yapı, yüzey kimyasal durumu ve Raman analizi ile teyit edildiği ve azot ortamında termal tavlama ile aktivitenin gelişebileceğinden söz edilmiştir. Yüksek oksijen boşluğu ve güçlü Pd –O–Ce bağlantıları nedeniyle, tüm termal tavllanmış Pd@CeO₂ katalizörleri için artan katalitik aktivite ve stabilitenin, katalitik kinetikler ve hızlı yük transferinin temel nedeni olduğu öngörülmüştür. Pd@CeO₂ plakalı katalizörler ile kütle aktivitede yaklaşık 1.93 kat artış sağlandığı ve Pd–O–Ce bağlantısının geliştirilmesinin önemi vurgulanmıştır. Araştırmacılar Pd–O–Ce bağlantısının oluşum mekanizması da araştırmışlardır (Zhou ve ark., 2020).

Liu ve ark. tarafından yürütülen çalışmada doğrudan formik asitli yakıt hücrelerinin ticarileştirilmesindeki en kritik adımın, elektrokatalizörlerin yüksek performans ve mükemmel stabilite göstermesi olduğu vurgulanmış ve bu motivasyonla boron-nitrojen fonksiyonelleştirilmiş karbon nanotüpler (PdMoP_x/OB-CNT-N) üzerinde desteklenen üçlü PdMoP_x nanopartiküllerin sentezlenmiştir. Sentez yöntemi bir indirgeyici ajan ile fosforun basit bir şekilde katılanması esasına dayandırılmıştır. 4–6 nm boyutlarındaki üçlü PdMoP nanopartiküllerinin OB-CNT-N üzerinde iyi bir dispersiyona sahip olduğu belirtilmiştir. Hazırlanan katalizör grupları arasında PdMoP_{0.01}/OB-CNT-N katalizörünün en yüksek elektrokatalitik performansı sergilediği ve kütle aktivitenin (2176 mA/mg Pd) ve stabilitenin ticari Pd/C'den 7 ve 8.7 kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir. Araştırmacılar katalizörün elektrokatalitik performansındaki bu fevkalade artışın, esas olarak Pd'nin elektronik yapısını değiştiren Pd-Mo'nun ikili aktif bölgelerinin ortaya çıkmasına ve böylece etkili reaksiyon merkezini artıran Mo ve P'nin eklenmesinden kaynaklandığını ileri sürmüşlerdir. Ayrıca araştırmacılar fonksiyonelleştirilmiş destek malzemesi ile katalizör arasındaki sinerjinin, yük transfer oranını hızlandırdığını ve kütle transfer sürecini önemli ölçüde etkilediğini iddia etmişlerdir (Liu ve ark., 2020).

Shen ve ark. bimetalik Pd-bazlı elektrokatalizörlerin, katalizör sistemini oluşturan monometalik hallerinden genellikle daha yüksek formik asit oksidasyon verimine sahip

olduğunu belirtmişlerdir ve bunun sebebinin söz konusu reaksiyon üzerindeki topluluk etkileri ve elektronik etkiler olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ama araştırmacılar literatürde genellikle elektronik etkilerin daha fazla rapor edildiğini ve topluluk etkisinin biraz ihmal edildiğini iddia etmişlerdir. Araştırmacılar buradan yola çıkarak, Sn/SnO_x ile zenginleştirilmiş yüzeye sahip bir dizi Pd–Sn nanokatalizörünü kolay ve hızlı bir yöntemle sentezlemişlerdir. Formik asit elektrooksidasyonu performansı, kafes genişlemesinin neden olduğu gerilme suşlarının inhibe edici etkisi ve buna bağlı olarak Pd bölgelerini kısıtlayarak topluluk etkilerinin teşvik edici etkisi ile belirlendiğine dikkat çekilmiştir. Tüm Pd – Sn alaşımlarının, topluluk etkilerinin formik asit elektrooksidasyon performansını geliştirmede ana rol oynadığını gösteren artan spesifik aktivitelere sahip olduğu rapor edilmiştir. Gerilme suşlarının önleyici etkisi, spesifik aktivite ve suşlar arasında volkanik tipte bir ilişkiye sebebiyet verdiği bildirilmiştir. Ayrıca stabilitedeki artış, kronoamperometri ve karbon monoksit (CO) sıyırma sonuçlarının ortaya koyduğu gibi benzer bir eğilim göstermiştir. Hem Pd-Sn nanokatalizörler üzerindeki gelişmiş formik asit elektrooksidasyon aktivitesi ve stabilite, Pd bölgelerine adsorbe edilmiş format ve CO'nun bağlanma gücünün, sürekli Pd bölgelerine göre çok daha zayıf olmasına bağlanmıştır. Araştırmacılar, sürekli Pd alanlarının toplu etkiler yoluyla sınırlandırılmasının, Pd bazlı elektrokatalizörlerin formik asit elektrooksidasyonu performansını artırmak için etkili bir strateji olduğunu ileri sürmüşlerdir (Shen ve ark., 2020).

Kang ve ark. indirgeyici bir atmosfer altında ve yüksek sıcaklıkta ısıl işlemle formik asit oksidasyon reaksiyonu için karbon siyahı destekli oldukça aktif ve dayanıklı bimetalik PdFe katalizörü hazırlamışlardır. Bimetalik PdFe katalizörünün, Pd d-bant merkezinin ve yapısal modifikasyonların küçülmesine neden olan Pd ve Fe arasındaki yüksek alaşımlama derecesi nedeniyle, formik asit elektrooksidasyonu için, düzensiz PdFe ve saf Pd katalizörlerinden önemli ölçüde daha iyi katalitik aktivite ve dayanıklılık sergilediği rapor edilmiştir. Ayrıca Pd'nin, yüzey segregasyonu ile bir süper örgü kristal bir yapı oluşturduğu bildirilmiştir. Bimetalik PdFe katalizörünün gelişmiş katalitik özellikleri; döngüsel voltametri, CO oksidasyon yöntemleri, kronoamperometri, X-ışını fotoelektron spektroskopisi gibi fizikokimyasal analizler ve X-ışını absorpsiyon spektroskopisi gibi senkrotron radyasyon yöntemleri gibi çeşitli elektrokimyasal analizlerle analiz edilmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teori hesaplaması, bimetalik PdFe katalizörünün formik asit elektrooksidasyonu için yüksek aktivite gösterdiğine işaret etmiştir. Ek olarak, bimetalik PdFe katalizörüne dayalı tek bir yakıt hücresinin de imal edildiği ve diğer katalizörlere dayalı olanlara kıyasla daha yüksek hücre performansı sergilediği belirtilmiştir. Araştırmacılar rapor ettikleri sonuçların formik asit

elektrooksidasyonu için oldukça aktif ve dayanıklı Pd alaşım katalizörlerinin geliştirilmesine ve DFAYP'lerin ticarileştirilmesine yardımcı olacağını ileri sürmüşlerdir (Kang ve ark., 2020).

El-Nowihy ve ark. formik asit elektrooksidasyonu için çeşitli Pd bazlı elektrokatalizörler tasarlamışlardır. Au nanopartiküllerinin (nano-Au), Pd nanopartiküllerinin (nano-Pd) ve kobalt oksit nanopartiküllerinin (nano-CoO_x) sırayla bir camı karbon üzerine elektrodpozite edildiği üçlü CoO_x/Pd/Au katalizörünün formik asit elektrooksidasyonun performansı araştırılmıştır. Bu çalışma, katalizörün formik asit elektrooksidasyonuna yönelik elektrokatalitik aktivitesinin, katalizörün bileşimine, yükleme seviyesine ve biriktirme sırasına bağlı olduğunu ortaya koymuştur. FE-SEM, EDS ve XRD'den, sırasıyla yüzey morfolojisini, bileşimini ve kristalografik yapısını belirlemek için faydalanılmıştır. Döngüsel voltametri, çeşitli elektrotların elektrokimyasal yüzey alanını ve aktivitelerini araştırmak için kullanılmıştır. Pd/GC, Au / Pd/GC ve Pd/Au/GC katalizörleriyle karşılaştırıldığında, üçlü CoO_x/Pd/Au/GC katalizörü, formik asit elektrooksidasyonu için daha yüksek bir oksidasyon pikine sahip olduğu rapor edilmiştir ve elektrokatalitik aktivite deki artışın yaklaşık 8 kat olduğu bildirilmiştir. Ayrıca formik asit akımının daha yüksek kararlılığı ile birlikte formik asit elektrooksidasyonuna ait pikin başlangıç potansiyelinde önemli bir negatif kayma (yaklaşık 70 mV) rapor edilmiştir ve kapasitans ölçümleri, gözlemlenen katalitik aktivite sırasına uygun olarak daha yüksek kapasitans açısından üçlü katalizörün diğer katalizörlere göre üstünlüğünü ortaya koymuştur. CoO_x/Pd/Au/GC elektrot/elektrolit arayüzünün kapasitansı, Pd/GC elektrodundan on kat daha yüksek olduğu bildirilmiştir (El-Nowihy ve El-Deab, 2020).

Bao ve ark. tarafından yürütülen çalışmada ısı tavlama genellikle katalizörlerin performansının artırılması için kullanıldığını ama bu artışın nedeninin hala muğlak olduğu belirtilmiştir. Yürüttükleri çalışmada formik asit oksidasyon reaksiyonunun gelişmiş aktif bölgeler sağlamak için ısı tavlama yoluyla ümit verici bir Pd/FeP sistemi tasarlamışlardır. CO sıyırma tekniği kullanılarak Pd/FeP katalizöründe iki tür Pd ve Pd@FeP aktif bölgesi belirlenmiştir. Düşük aktif/kararsız Pd bölgelerinin termal tavlama ve elektrokimyasal indirgeme yoluyla daha aktif Pd@FeP sahalarına dönüşebileceği vurgulanmıştır. Tavlanmış Pd/FeP katalizörünün katalitik aktivitesi Pd/FeP ve Pd/C katalizörlerinden sırasıyla 1.6 kat ve 2.8 kat daha yüksektir. Pd@FeP aktif bölge oluşumu sayesinde maksimum katalitik verimliliğin % 65 oranında arttığı bildirilmiştir. CA sonuçları ise söz konusu katalizör sisteminin kararlılığının yüksek olduğunu göstermiştir (Bao ve ark., 2020).

2.4. Pt Bazlı Anot Katalizörler

Piwowar ve ark. literatürde platine altın ilavesinin, düşük sıcaklıktaki doğrudan yakıt hücrelerine karşı önemli bir reaksiyon olan formik asit oksidasyonuna yönelik elektrokatalitik aktiviteyi arttırdığı ile ilgili birçok çalışma olduğunu ileri sürmüşlerdir. Çeşitli Pt-Au sistemleri, formik asit oksidasyonuna karşı sinerjistik etki sergilediğine dair bir bilgiye ulaşılırken, yüzeyin elektronik özelliklerindeki değişikliklerden veya geometrik etkiden kaynaklanabilecek artan katalitik aktiviteye ilişkin herhangi bir fikir birliği olmadığı araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır. Bu durumun olası nedenlerinden birinin, özellikle değerlik bandı ile ilgili Pt-Au sistemlerinin elektronik özelliklerinin nadiren doğrudan ölçülmesi ve deneysel veri yerine yazarların DFT hesaplamasının sonuçlarını sunması olarak belirtilmiştir. Araştırmacılar hem elektronik hem de geometrik faktörlerin rolünü daha iyi anlamak için elektronik özelliklerdeki değişikliklerin takip edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. Elektronik özellikleri incelemek için, toplu etkinin en aza indirildiği Pt-Au yüzeylerinin değerlik bandı spektrumlarını elde etmeye olanak sağlayan bir yaklaşım ile söz konusu çalışma yürütülmüştür. Pt ve Au arasındaki katalitik formik asit elektrooksidasyonuna yönelik sinerji araştırmacılar tarafından net bir şekilde vurgulanmıştır. Araştırmacılar, Pt ve Au'nun ayrı fazlar oluşturduğu Pt-Au sistemlerinde, formik asit oksidasyonundaki sinerjistik etkinin, büyük olasılıkla saf metallerin özelliklerinin üst üste binmesinin ötesinde elektronik özelliklerde meydana gelen değişikliklerden değil, geometrik efekt gibi diğer faktörlerden kaynaklandığı sonucuna varmışlardır (Piwowar ve Lewera, 2020).

Sıvı yakıtların elektrooksidasyonu için yüksek performanslı anodik elektrokatalizörlerin olmaması, büyük ölçekli yakıt hücreleri uygulamalarının gerçekleştirilmesinde zorlukların devam ettiğini vurgulayan Zhai ve ark. tarafından yürütülen çalışmada üç boyutlu (3D) dendrit yapısına sahip PtCo nanokatalizörlerini hazırlamak için basit bir ıslak emdirme yöntemi kullanılmıştır. Hazırlanan PtCo katalizörünün formik asit elektrooksidasyonu için kütle ve spesifik aktivitesi sırasıyla 1216.9 mA/mg Pt ve 3.36 mA/cm² olarak rapor edilmiştir ve bu değerlerin ticari Pt/C'ye göre 4.3 ve 8.3 kata daha yüksek olduğu vurgulanmıştır. Dahası, Pt₄Co₁ nanodendritler kararlılık testine en az 500 döngü boyunca daha az aktivite kaybı ile dayandığı ve bunun da yakıt hücreleri için önemli bir parametre olduğu belirtilmiştir. Araştırmacılar bu çalışmanın, katalizörlerin morfolojilerini tasarlayarak elektrokatalitik performanslarını arttırmak için yeni bir yol açtığını ve Pt tabanlı nanokatalizör sistemini yakıt hücrelerinde ve ötesinde ticari uygulama için çok daha güçlü bir hale getirdiğini iddia etmişlerdir (Zhai ve ark., 2019).

Liang ve ark. tarafından yürütülen çalışmada Pt ve Au metalleri arasında karışabilirlik olmamasına rağmen, PtAu alaşımlı nanopartiküllerin stabilize edici ajan olarak sodyum sitrat mevcudiyeti ile emprenye yöntemi ile başarılı bir şekilde sentezlendiği rapor edilmiştir. İndirgeyici/metal konsantrasyon oranının, ortaya çıkan bimetalik katalizörlerin hem partikül boyutu hem de nanoyapı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Reaksiyon sırasında, düşük bir indirgeyici/metal konsantrasyonu oranının, bir çekirdek-kabuk yapısının oluşmasına neden olduğu, fazla indirgeyici ile yüksek bir oranının ise alaşım nanopartiküllerinin oluşumuyla sonuçlandığı vurgulanmıştır. Ek olarak, reaksiyon sırasında aşırı indirgeyici, çekirdek-kabuk yapısına sahip katalizörlere kıyasla alaşım yapıları PtAu nanopartiküllerinin daha küçük ve daha monodispers partiküller olduğuna dikkat çekilmiştir. Araştırmacılar, alaşım yapıları PtAu/C katalizörünün, çekirdek-kabuk yapısına sahip PtAu/C katalizöründen çok daha yüksek katalitik aktivite sergilediğini bildirmişlerdir. Artan elektrokatalitik aktivite formik asidin doğrudan oksidasyonunu destekleyen PtAu alaşım nanopartiküllerindeki Pt topluluk etkisine atfedilmiştir. Araştırmacılar katalizörlerin yapısı, partikül boyutu ve dolayısıyla katalitik aktivitesinin, reaktantın ekleme tekniğini değiştirerek basit bir şekilde kontrol edilebileceğini ve bu açıdan söz konusu çalışmanın formik asit oksidasyonu için oldukça aktif bimetalik PtAu katalizörlerinin hazırlanmasında yeni bir bakış açısı sunduğunu ileri sürmüştür (Liang ve ark., 2019).

Chen ve ark. tarafından yürütülen çalışmada H₂O/etanol/tetrahidrofur (THF) karışımı çözücüsünde kimyasal indirgeme yöntemi ile yüksek alaşım derecesine ve farklı Pt/Ru atom oranına sahip bir dizi karbon destekli bimetalik Pt-Ru katalizörü hazırlanmıştır. Katalizörlerin yapısal ve elektronik özellikleri, X-ışını yansıması (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), transmisyon elektron mikroskobu (TEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu Pt-Ru nanopartikülleri üzerindeki formik asidin elektrooksidasyonu, döngüsel voltametri, kronoamperometri ve CO sıyırma ölçümleri kullanılarak incelenmiştir. Araştırmacılar, Pt-Ru katalizörünün alaşım derecesinin ve Pt/Ru atomik oranının, çift işlevli mekanizma ve elektronik etki nedeniyle formik asit elektrooksidasyonu için Pt-Ru/C katalizörünün elektrokatalitik aktivitesinde önemli bir rol oynadığını iddia etmişlerdir. Ayrıca formik asitin, asidik elektrolitte Pt elektrotu üzerindeki metanol elektrooksidasyonunda bir ara ürün olduğundan yola çıkan araştırmacılar, metanol elektrooksidasyonu için Pt-Ru katalizörünün önemli bir performans göstereceğini iddia etmişlerdir (Chen ve ark., 2010).

Liao ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, Au_{core}@Pt_{cluster} parçacıkları bir dizi numune hazırlamak için platinin altın üzerinde indirgenerek biriktirilmesi, farklı atomik Pt: Au oranlarına sahip nanopartiküller kullanılarak araştırılmıştır. UV-vis spektrumu, TEM ve XRD,

çekirdek-küme örneklerini karakterize etmek için kullanılmıştır. Elektrokimyasal testler (döngüsel voltammerty (CV)), çekirdek-küme yapısının, ticari Pt/C elektrokatalizörüne kıyasla, formik asidin elektrooksidasyonuna yönelik katalitik aktivitesini önemli ölçüde iyileştirebileceğini göstermiştir. Araştırmacılar aktivitedeki bu iyileşmeyi, Au çekirdek ve Pt kümesi arasındaki etkileşime atfetmişlerdir (Liao ve ark., 2017).

Fedorczyk ve ark. tarafından yürütülen çalışmada, birkaç nanometre çapındaki bimetalik Au@Pt nanopartiküllerinden oluşan organik-inorganik hibrit sistem, iletken polimer matrisinde homojen bir şekilde dağılmıştır. Camsı karbon elektrot üzerine basit bir elektrokimyasal/kimyasal yöntemle sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizör, formik asit elektrooksidasyonu için 9.7 A/mgPt spesifik katalitik aktivite sergilemiştir. Bu gelişmiş performansın nedeni, bimetalik katalizör için matris olarak kullanılan polimer yapısına ve Au@Pt nanopartiküllerinin oluşum mekanizmasına bağlanmıştır. İki farklı prosedür vasıtasıyla elde edilen hibrit sistemlerin elektrokatalitik aktivitesi, sentez koşullarının katalizörün özellikleri üzerindeki etkisini daha iyi anlamak için karşılaştırılmıştır. Kompozitler, HR-TEM, X-ışını kırınımı ve X-ışını floresan yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Au@Pt kompozitindeki nanopartiküllerin dağılımı ise EDX elemental haritalama ile belirlenmiştir (Fedorczyk ve ark., 2017).

Wang ve ark. tarafından yürütülen çalışmada farklı miktarlarda Tb içeren titanyum suboksit (Ti_4O_7) destekli Pt-Tb katalizörleri, $NaBH_4$ indirgeme reaksiyonu ile sentezlendi. Katalizörlerin yapısı ve morfolojisi X-ışını kırınımı (XRD), enerji dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve transmisyon elektron mikroskobu (TEM) ile karakterize edilmiş ve element değerlik durumları X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile incelenmiştir. Formik asit oksidasyonu için bu katalizörlerin elektrokimyasal performansları döngüsel voltametri (CV), kronoamperometri (CA) ve CO sıyırma yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, Pt-% 2.5 Tb/ Ti_4O_7 katalizörünün, Pt/ Ti_4O_7 katalizöründen önemli ölçüde daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu ortaya çıkardı. CO sıyırma sonuçlarına göre, Tb'nin performans artırıcı etkisi iki işlevli bir mekanizma ile açıklanmıştır (Wang ve ark., 2016).

Yin ve ark. tarafından yürütülen çalışmada PtAu/C alaşım katalizörü ilk olarak her iki metal öncüsünün mikrodalga koşulları altında birlikte indirgenmesiyle sentezlenmiştir. Ardından Au atomlarının, elde edilen PtAu/C katalizörünün dış yüzeyine göçünü sağlamak için ısıtılardan geçirilmiştir. PtAu/C katalizörlerinin kristal yapıları ve yüzey Au içerikleri, sırasıyla X-ışını kırınımı ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Elektrokatalitik aktivite ve dayanıklılık ölçümleri, Pt/C katalizörüne göre PtAu/C katalizörleri formik asit elektrooksidasyonu için üstün katalitik performans sergilemiştir. Ayrıca, ısıtılardan

görmüş PtAu/C alaşım katalizörünün 3600 s reaksiyon süresinden sonraki ilk ve son etkinliği, işlenmemiş PtAu/C katalizörününkinden iki ve beş kat daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. PtAu/C katalizörlerinin performans artışı elektronik etki ve topluluk etkisine atfedilmiştir (Yin ve ark., 2011).

Liao ve ark. formik asit elektrooksidasyonu için aktif ve dayanıklı katalizörlerin tasarımı için Pt bazlı katalizörlerin yüzeyindeki üç komşu platin atomunun miktarının kontrol edilmesinin gerekli olduğunu işaret etmiştir. Bu gereksinim, Pt-Pd/C yüzeyindeki üç komşu Pt atomunun miktarını ayarlanabilir hale getirerek, galvanik yer değiştirme yoluyla çeşitli Pt: Pd molar oranlarına sahip Pt dekore Pd/C hazırlanarak incelenmiştir. Dekore edilmiş nanoyapılar, XPS, HS-LEIS, döngüsel voltametri ve kronoamperometrik ölçümlerle incelenmiştir. Formik asit elektrooksidasyonu için Pt-Pd/C'nin Pd/C'den daha üstün aktivite ve dayanıklılık sergilediği bildirilmiştir ($3,91 \text{ A/mg} > 0,04 \text{ A/mg}$). Pt-Pd/C'nin kontrollü sentezi, aktif Pd ve Pt bölgelerinin oluşumuna ve CO oluşumunun inhibisyonuna yol açarak, formik asit elektrooksidasyonuna karşı eşi görülmemiş elektrokatalitik performansa sebebiyet verdiği rapor edilmiştir. Bu bulguların, formik asit elektrooksidasyonu için katalizörlerin dekore edilmiş yüzeylerinin tasarımı ve nano-mühendislik üzerinde derin etkileri olduğu araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır (Liao ve ark., 2014).

Si ve ark. Pt modifiye Pd/C katalizörlerini galvanik değiştirme yöntemi ile sentezlemişlerdir. Pt modifikasyonu olan ve olmayan katalizörler, XRD, XPS, EDX ve elektrokimyasal testlerle karakterize edilmiştir. Sentetik koşulların değişmesine bağlı olarak Pt ile dekore edilmiş Pd'nin atomik oranı, fiziksel karakterizasyonlarla doğrulanmıştır. Pt-Pd/C katalizörlerinin yapı/yüzey bileşimindeki varyasyon, farklı reaksiyon mekanizmalarına yol açmış ve elektrokimyasal testlerle doğrulanan formik asit elektrooksidasyonunun performansını değiştirmiştir. Pt ile modifiye edilen Pd/C katalizörünün, formik asit elektrooksidasyonu için tatmin edici performansa ve stabiliteye sahip olduğu bildirilmiştir (Si ve ark., 2014).

Zhao ve ark. tarafından yürütülen çalışmada titanyum suboksit (Ti_4O_7), ticari TiO_2 ve karbon siyahı üzerinde desteklenen Pt katalizörleri, sırasıyla borohidrür indirgeme yöntemi ile hazırlanmıştır ve doğrudan formik asit yakıt hücreleri için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. TEM görüntüleri, Pt nanopartiküllerinin, Ti_4O_7 'nin, hidrofobikliği ve yüksek yoğunluğu nedeniyle, TiO_2 ve karbon siyahına kıyasla Ti_4O_7 üzerinde daha zayıf bir dispersiyona sahip olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, CV ve CA sonuçlarına göre, Pt/ Ti_4O_7 katalizörünün daha iyi katalitik aktiviteye ve stabiliteye sahip olduğu bulunmuştur. Yüksek elektriksel iletkenliğin yanı sıra, XPS analizlerinden, Ti_4O_7 destek malzemesinin neden olduğu daha

yüksek metalik Pt içeriğinin de Pt/Ti₄O₇'nin daha iyi katalitik performansına katkıda bulunduğu önerilmektedir (Zhao ve ark., 2014).

Han ve ark. tarafından yürütülen çalışmada Pt-Au alaşımlı nanoteller, alternatif bir akım uygulanarak mikroeletrotlar üzerinde kontrollü bir şekilde elektrodpoze edilmiştir ve formik asit oksidasyonu için elektrokatalizör olarak kullanılmıştır. Alternatif akımın ve elektrolit bileşiminin frekansı ve voltajı; morfolojileri, alaşım yapılarını ve bileşimi tam olarak kontrol etmek için ayarlanmıştır. Pt-Au alaşımlı nanotellerin özellikleri taramalı elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı ve transmisyon elektron spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Formik asit oksidasyonunun Pt-Au alaşımlı nanotel elektrodundaki elektrokatalitik performansı, döngüsel voltametri ve kronoamperometri ile incelenmiştir. Sonuçlar, Pt-Au alaşımlı nanotellerin yüksek kristal morfolojilere, kontrol edilebilir bimetalik bileşime ve esas olarak (1 1 1) kristal oryantasyonunda tek fazlı alaşım yapılarına sahip olduğunu göstermiştir. Formik asit oksidasyonunun elektrokatalitik aktivitesi büyük ölçüde bimetalik Pt/Au bileşimine bağlı olduğu vurgulanmıştır. Pt₃₅Au₆₅ alaşım nanotellerinin, Pt ve Au bileşenlerinin topluluk etkisi sayesinde asidik çözeltide formik asidin elektrooksidasyonu için üstün elektrokatalitik performans ve yüksek stabilite sergilediği rapor edilmiştir (Han ve ark., 2016).

Perales ve ark. tarafından Tl modifiye Pt tek kristal elektrotlar üzerinde formik asit elektrooksidasyonu sülfürik asit ortamında incelenmiştir. Voltammetrik deneyler, Tl tarafından modifiye edilen Pt (100) 'ün, formik asit oksidasyonu için, hem oksidasyon başlangıç potansiyelini düşürerek hem de pozitif devam eden taramada maksimum akım yoğunluğunu artırarak önemli bir gelişme gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Pt (s) [(100) x (111)] kademeli yüzeylerde de benzer bir davranış gözlemlenmiştir. Öte yandan, Pt (111) yüzeyleri için, Tl'nin dahil edilmesi ayrıca oksidasyon başlangıcının daha düşük potansiyel değerlere kaymasına, pozitif ve negatif yön arasındaki histerisise bir azalmaya ve ayrıca oksidasyon akımlarında bir artışa neden olmuştur. Bu sonuçlar, CO adsorpsiyon bandının, Pt (100) ve onun komşu yüzeyleri Tl atom tarafından modifiye edildiğinde tamamen kaybolduğu ve daha düşük aşırı gerilimlerde CO₂ oluşumuna yol açan in situ-FTIR deneyleri kullanılarak doğrulanmıştır (Perales-Rondón ve ark., 2017).

Zhong ve ark. Pt nanopartikülü ile süslenmiş etilen diamin (ED) işlevselleştirilmiş grafen (ED-Gh) hazırlamak için yeni ve basit bir sentez yöntemi bildirmişlerdir. Elde edilen malzemenin morfolojisi, mikro yapısı, SEM, TEM, Raman spektroskopisi, XPS ve XRD ile karakterize edilmiştir. Formik asit elektrooksidasyonuna yönelik elektrokimyasal çalışmalar, döngüsel voltametri (CV) ve kronoamperometri (CA) ile incelenmiştir. Bu sonuçlara göre, kristal boyutu yaklaşık 5 nm olan Pt nanopartikülünün, ED-Gh üzerinde yüksek oranda

dağıldığını ve katalizörün iyi elektrokatalitik aktivite ve uzun vadeli stabilite sergilediği rapor edilmiştir. Bu nedenle ED-Gh malzemesinin doğrudan formik asit yakıt hücrelerinde Pt için potansiyel bir destek olabileceği vurgulanmıştır (Zhong ve ark., 2014).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. PdAgNi/CNT Katalizörlerinin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar, yani karbon Vulcan XC-72, Nafion 117, AgNO_3 , NiCl_2 , K_2PdCl_4 analitik saflıktadır ve Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. PdAgNi/C elektrokatalizörleri NaBH_4 indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Destek malzemesi olarak kullanılan karbon destek üzerine yüklenen metallerin yüzdesi ağırlıkça % 10'dur. Karbon, 10 ml saf su içinde çözülür. Daha sonra Pd, Ag ve Ni tuzları bu çözeltiye eklenir. Elde edilen son çözelti, ultrasonik banyo ve manyetik karıştırıcı ile çözüldü. Daha sonra, katalizör çözeltisine NaBH_4 ilave edildi ve karışım, 40 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Sonra katalizör çözeltisi kurutuldu ve süzüldü. Sonuç olarak, Pd/C, PdAg/C ve PdAgNi/C, değişen atomik oranlarda sentezlenmiştir.

3.1.1. PdAgNi/CNT'lerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Elektrokatalizörlerin kristal yapısı XRD (Persee XD Serisi X-ışını difraktometresi, Cu $\text{K}\alpha$) kullanılarak karakterize edilmiştir ve kristal boyutu Scherrer denklemi ile belirlenmiştir. Elektrokatalizörlerin atomik molar oranları ve kimyasal durumları ICP-MS (Agilent 7800) ve XPS (Specs-Flex) ile belirlenmiştir. Partikül boyutu ve metallerin destek malzemesi üzerindeki dağılımı ise TEM ile belirlenmiştir. Katalizörlerin yüzey alanını belirlemek için BET (Micromeritics Tristar II 3020) analizi kullanıldı.

Elektrokimyasal karakterizasyon için CHI 660 E potansiyostat kullanıldı. Camsı karbon elektrot (GCE), Ag/AgCl ve platin tel sırasıyla çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrot olarak kullanıldı. Katalizör-Nafion karışımından üç mikrolitre, her elektrokimyasal karakterizasyon ölçümü için GCE yüzeyine damlatılmıştır. Elektrokatalizörlerin performansı CV, CA ve EIS ölçümleri için 0.5 M H_2SO_4 + 1 M HCOOH solüsyonunda (1: 1) değerlendirildi.

3.2. PdNi/CNT Katalizörlerinin Hazırlanması

Karbon nanotüpler (CNT'ler), Nafion 117, NiCl_2 ve K_2PdCl_4 analitik saflıktadır ve Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. PdNi/CNT katalizörü NaBH_4 indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. Metal tuzları ve CNT'lerin çözeltilerini hazırlamak için deiyonize su kullanılmıştır. Bu çözeltiye damla damla NaBH_4 ilave edilmiştir. Son olarak karışım yıkandı,

süzüldü ve kurutuldu. Bu yöntem kullanılarak 90:10, 70:30, 50:50 ve 40:60 Pd: Ni oranlarına sahip % 10 PdNi/CNT katalizörleri hazırlandı.

3.2.1. PdNi/CNT'lerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu XRD (PANalytical Empyrean), TEM, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon (Micromeritics 3Flex) ve ICP-MS (Agilent 7800) kullanılarak yapıldı. Numunelerin kristallliği XRD kullanılarak belirlenirken, ortalama partikül boyutu ve BET yüzey alanını belirlemek için TEM ve BET yöntemleri kullanılmıştır. Metallerin atomik molar oranını kontrol etmek için ICP-MS kullanılmıştır.

Elektrokimyasal deneyler için CHI660E potansiyostat kullanılmıştır. Camsı karbon elektrot (GCE), Ag/AgCl ve çalışma elektrotu olarak sırasıyla platin tel, referans elektrot ve karşı elektrottan oluşan üç elektrotlu bir sistem kullanılmıştır. 1 µL Nafion içeren katalizör çamuru, çalışma elektrodunun yüzeyine damlatılmıştır. Ölçümler 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde 50 mV/s tarama hızında yürütülmüştür.

3.3. PdCo, PdMn, PdV ve PdZn Katalizörlerinin Hazırlanması

Potasyum palladyum (II) klorür (K₂PdCl₄, % 98), kobalt (II) klorür (CoCl₂, % 97), manganez (II) klorür (MnCl₂, % 98), çinko klorür (ZnCl₂, % 99.999), vanadyum (V) oksit (V₂O₅, ≥98%), çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT, ≥98%), sodyum borohidrit (NaBH₄, >% 99), sülfürik asit (H₂SO₄, % 95–97), formik asit (HCOOH, ≥98 %), Nafion® 117 solüsyonu (düşük alifatik alkoller ve su karışımında % 5), Nafion® 117 membran (kalınlık 0,007 inç), ticari platin siyah (Pt siyah, ≥% 99,9), referans elektrot (Ag / AgCl), platin tel (L x diam. 50cm x 0.2mm) ve çalışma elektrodu (camsı karbon) Sigma-Aldrich'ten satın alındı ve alındığı gibi kullanıldı.

Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT ve Pd₅₀Mn₅₀/CNT katalizörleri NaBH₄ indirgeme yöntemi ile sentezlendi. Pd yüklemesi ağırlıkça % 10 olarak ayarlandı. Bimetalik katalizörler 50:50 metal oranlarına göre sentezlendi. İlk olarak, sırasıyla Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT ve Pd₅₀Mn₅₀/CNT katalizörleri için uygun miktarda K₂PdCl₄ ve CoCl₂, ZnCl₂, V₂O₅ ve MnCl₂ gibi ikinci metallerin öncülleri suda çözüldü. Ardından, destek maddesi CNT sonikasyon altında çözeltiye eklenmiştir. Çözelti belli bir süre karıştırıldı. Hesaplanan NaBH₄ miktarı, karıştırılan çözeltiye damla damla ilave edildi. Daha sonra çözelti süzüldü, yıkandı ve 85°C'de vakum altında kurutuldu.

3.3.1. PdM/CNT'lerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT ve Pd₅₀Zn₅₀/CNT katalizörleri XRD analizi ile karakterize edildi ve Pd₅₀Co₅₀/CNT katalizörü TEM, ICP-OES ve XPS analizi ile karakterize edildi. Bu katalizörlerin kristallliği XRD ile $2\theta=20-90^\circ$ de $4^\circ/\text{dk}$ aralıklarla, radyasyon kaynağı olarak Cu-Ka ($\lambda=1.5405\text{\AA}$) kullanılarak PANalytical Empyrean ile araştırıldı ve kristalit boyutu Scherrer denklemi kullanılarak belirlendi. Morfoloji ve partikül boyutu, 200 kV'de çalışan TEM (Zeiss Sigma 300) ile incelenmiştir. Pd₅₀Co₅₀/CNT katalizörünün gerçek molar oranı, ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300DV) ile elde edildi. XPS analizi, Pd₅₀Co₅₀/CNT katalizörünün oksidasyon durumunu tanımlamak için Specs-Flex cihazı ile uygulandı.

Elektrokimyasal ölçümler (CV ve CA) CHI 660 E potansiyostat kullanılarak yapıldı. Camısı karbon elektrot (GCE), Pt tel ve Ag / AgCl elektrot sırasıyla çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrot olarak kullanıldı. Katalizör çamuru, elde edilen katalizör ve Nafion karıştırılarak hazırlandı. Elektrokimyasal ölçümler, bu katalizör çamurunun çalışma elektrotunun yüzeyine damlatılmasıyla gerçekleştirildi. Formik asit elektrooksidasyon ölçümleri CV ve CA kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

3.4. CoAgPd/CNT Katalizörlerinin Hazırlanması

İki metalli Pd₅₀Ag₅₀/CNT, Pd₅₀Co₅₀/CNT, Ag₅₀Pd₅₀/CNT katalizörleri NaBH₄ indirgeme yöntemi ile hazırlandı. Karbon destek üzerindeki Pd yükü ağırlıkça % 5'dir. Arzu edilen Pd: Ag, Pd: Co ve Ag: Pd oranları için hesaplanan Pd, Co ve Ag başlangıç tuzları saf suya ilave edildi ve CNT eklendi. Bu karışım belli bir süre karıştırıldı ve metal öncülerin indirgenmesi için NaBH₄ eklendi. NaBH₄ eklendikten sonra, bu karışım tekrardan karıştırıldı ve süzüldü. Tamamen yıkandıktan sonra, bu karışım 85°C 'de 12 saat kurutuldu.

Değişen Ag: Pd oranlarında bimetalik katalizörler Ag@Pd/CNT katalizörleri, NaBH₄ sıralı indirgeme yöntemi ile hazırlandı. Ag@Pd/CNT katalizörlerini hazırlamak için Pd/CNT katalizörü hazırlandı. Daha sonra, istenen Ag: Pd oranları için hesaplanan Ag öncüleri miktarı saf suya ilave edildi ve Pd/CNT katalizörü ilave edildi. Bunu takiben çözelti karıştırıldı ve metal öncülerin indirgenmesi için NaBH₄ eklendi. NaBH₄ eklendikten sonra, son çözeltiye karıştırma, yıkama, süzme ve kurutma işlemleri uygulandı.

Co@Ag@Pd/CNT katalizörleri de NaBH₄ sıralı indirgeme yöntemi ile hazırlandı. İlk olarak Pd/CNT katalizörü hazırlandı ve ardından Ag₂₀@Pd₈₀/CNT katalizörü sıralı indirgeme

yöntemi ile hazırlandı. Son olarak, gerekli miktarda Co öncülü saf su içinde çözüldü ve $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ katalizörü ile karıştırıldı. Elde edilen karışım NaBH_4 ile indirgendi, süzüldü, yıkandı ve kurutuldu.

3.4.1. CoAgPd/CNT'lerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Elektrot hazırlanması safhasında öncelikle camı karbon elektrot alümina ile temizlenmiştir. Ardından 5 mg katalizör 1 ml Nafion çözeltisinde çözülerek katalizör çamuru hazırlanmıştır. Bunu takiben, 5 μL katalizör çamuru camı karbon elektrot üzerine damlatıldı. Son olarak elektrot, çözücüyü uçurmak için oda sıcaklığında kurutma işlemi uygulandı.

Pd/CNT , bimetalik $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}/\text{CNT}$, $\text{Ag}_{50}\text{Pd}_{50}/\text{CNT}$ katalizörlerinin formik asit elektrooksidasyonun aktivitelerini araştırmak için 0.5 M H_2SO_4 + 1 M HCOOH çözeltisinde CV, CA ve EIS ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Sıralı indirgeme ile sentezlenen değişen Ag/Pd oranlarında $\text{Ag}@\text{Pd}/\text{CNT}$ katalizörleri, değişen Co/Ag/Pd atomik oranlarında hazırlanan $\text{Co}@\text{Ag}@\text{Pd}/\text{CNT}$ katalizörleri. Bu ölçümleri gerçekleştirebilmek için üç elektrotlu CHI 660E potansiyostat sistemi kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörler XRD, XPS ve TEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

3.5. PdPtAu/CNT Katalizörlerinin Hazırlanması

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar, yani karbon nanotüp, Nafion 117, PdCl_2 , $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve AuCl , Sigma-Aldrich'ten satın alındı. PdPtAu/CNT katalizörleri NaBH_4 indirgeme yöntemi kullanılarak hazırlandı. Sentez, karbon destek üzerindeki Pt yüklemesi ağırlıkça % 10 olacak şekilde gerçekleştirildi. İlk olarak 0.05 g CNT, 10 ml saf su içinde dağıtıldı ve çözeltiye Pd, Pt ve Au ilave edildi. Daha sonra çözelti önce ultrasonik banyoda ve ardından manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Sonra, NaBH_4 , katalizör çamuruna ilave edildi ve karışım, yeniden manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Son olarak karışım süzüldü ve 80°C 'de kurutuldu. PdPtAu/CNT alaşım katalizörleri 10:60:30, 20:60:20, 30:60:10, 10:70:20, 20:70:10, 10:80:10, 50:10:40, 60: 5: 35, 75: 5: 20: 80: 1: 19 ve 90: 1: 9 gibi farklı atomik oranlarda sentezlenmiştir.

3.5.1. PdPtAu/CNT'lerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonu

Elektrokimyasal ölçümler için geleneksel üç elektrotlu hücreye sahip CHI 660 E potansiyostat kullanıldı. Camı karbon elektrot (GCE), Ag / AgCl ve platin tel sırasıyla çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşı elektrot olarak kullanıldı. Çalışma elektrodu hazırlamak için 3 mg katalizör 1000 μ L Nafion 117 solüsyonuna dağıtıldı ve bu çözeltiden 3 μ L GCE yüzeyine aktarıldı. Formik asit elektrooksidasyonu için hazırlanan katalizörler, 50 mV/s tarama hızında 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde CV, CA, EIS ve LSV ile araştırılmıştır.

Sentezlenen katalizörler, yapısal özelliklerini aydınlatmak için XRD (Persee XD Serisi X-ışını difraktometresi, Cu Ka) kullanılmıştır ve ortalama parçacık boyutlarını hesaplamak için Scherrer denkleminde faydalanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizleri Micromeritics Tristar II 3020 kullanılarak yapılmıştır. TPR deneyleri Micromeritics ChemiSorb 2720 ile yürütülmüştür. Ortalama parçacık boyutunun belirlenmesi için enerji dağıtıcı bir X-ışını detektörü (Hitachi H-8000 TEM) ile donatılmış (TEM) kullanıldı. Hazırlanan katalizörlerin oksidasyon durumunu belirlemek için Specs-Flex cihazı ile XPS analizi yapıldı.

3.6. Kompozit Membranların Sentezi

3.6.1. SPEEK membranlarının sentezi

Öncelikle, PEEK pelletleri 100°C sıcaklıkta 24 saat kurutuldu. Ardından 50°C sıcaklıkta 1-30 oranında (PEEK-H₂SO₄) karışımı istenilen sülfonasyon derecesine göre değişen sürelerde şiddetli bir şekilde karıştırıldı. Elde edilen çözelti sülfonasyon süresi sonunda bir ayırma hunisine alınarak buz içine damla damla döküldü. Ürünlerin rengi beyaz olana kadar buz içinde karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra mevcut çözelti 1 gün buzdolabında deiyonize su içinde bekletildi. Daha sonra ise yıkama suyu, pH 6-7 olana kadar yıkama işlemi uygulanır. Son olarak ise SPEEK'ler 80°C'de etüve koyuldu ve 1 gece kurutuldu. Söz konusu membranların film haline getirilmesi için ise 2 gram SPEEK kütleye %10 olacak şekilde (20 ml) DMSO çözücüsünde 24 saat boyunca oda sıcaklığında çözülür. Ardından çözelti bir teflon tavaya dökülür ve 24 saat boyunca 60°C'de, sonrasında ise 80°C'de kuruyana kadar vakum etüvde bekletilir. Söz konusu SPEEK membranlar karakterizasyon işleminden önce termal çaprazlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için membranlar 120°C'de arasında kağıt bulunan iki cam levha arasında 24 saat bekletilmiştir.

3.6.2. PES membranlarının sentezi

2 g PES polimeri 20 ml DMSO içerisinde oda sıcaklığında 24 saat boyunca çözülür. Ardından teflon tavaya döküm yapılır ve 24 saat boyunca 60°C’de, sonrasında ise 80°C’de kuruyana kadar vakum etüvde bekletilir. Söz konusu PES membranlar, karakterizasyon işleminden önce termal çaprazlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için membranlar 120°C’de arasında kağıt bulunan iki cam levha arasında 24 saat bekletilmiştir.

3.6.3. SPEEK/PES membranlarının sentezi

İstenilen miktarda SPEEK (%50 SPEEK - %50 PES için 1 gr SPEEK) kütlege %10 olacak şekilde 24 saat boyunca, oda sıcaklığında DMSO’da çözülür. Aynı anda, ayrı bir kapta PES kütlege %10 olacak şekilde 24 saat DMSO’da çözülür. 24 saat sonunda PES çözeltisi SPEEK çözeltisi üzerine ilave edilir ve 24 saat karışmaya bırakılır. Son olarak çözelti teflon tavaya dökülür ve 24 saat boyunca 60°C’de, daha sonra ise 80°C’de kuruyana kadar kurutmaya bırakılır. Söz konusu SPEEK/PES karışım membranlar, karakterizasyon işleminden önce termal çaprazlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem için membranlar 120°C’de arasında kağıt bulunan iki cam levha arasında 24 saat bekletilmiştir.

3.6.4. SPEEK/PES/FBA membranlarının sentezi

SPEEK-515/PES (90:10) membranı üzerine %5, %10, %15 ve %20 oranlarında FBA yükleme yapılmıştır. Öncelikle PEEK polimeri daha önce anlatıldığı sülfonasyon işlemine tabi tutulmuştur. Ardından polimer oranı %10 olacak şekilde SPEEK ve PES, DMSO’da çözülmüştür ve belirlenen oranda FBA bu çözeltiye eklenmiştir. Son çözelti 24 saat boyunca karıştırılıp, döküm işlemi yapılmıştır. Son olarak çözeltinin film haline gelmesi için kurutma işlemi yapılmıştır.

3.7. Membran Karakterizasyon Yöntemleri

3.7.1. Su tutma kapasitesi

Hazırlanan PES, SPEEK, değişen oranlarda SPEEK/PES ve SPEEK/PES/FBA membranlardan 4 cm² boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Bu numuneler 3 saat boyunca 105°C'ye ayarlanmış etüvde bekletildi. Ardından bu numunelerin ağırlıkları hassas terazi ile ölçüldü. Bu numuneler sonrasında 50 ml deiyonize su içeren bir beher içerisine koyulur ve 24 saat bekletilir. Su tutma kapasitesi deneyleri hem oda sıcaklığında hem de 80°C'de gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda etüvden alınan numunelerin yeniden ağırlıkları ölçülür. Bu ölçümler sonucunda elde edilen veriler Eş. 3.1'de yerine koyulur ve membranların su tutma kapasiteleri belirlenir.

$$\% \text{ Su tutma kapasitesi} = \frac{m_{wet} - m_{dry}}{m_{dry}} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada, m_{wet} ve m_{dry} membranların ıslak ve kuru haldeki ağırlıklarını sembolize etmektedir.

3.7.2. Yüzey alanı analizi

Hazırlanan PES, SPEEK, değişen oranlarda SPEEK/PES ve SPEEK/PES/FBA membranlardan 4 cm² boyutlarında ve kare şeklinde numuneler kesilerek hazırlanmıştır. Bu numuneler 3 saat boyunca 105°C'ye ayarlanmış etüvde bekletildi ve kare şeklindeki membranların her kenarı dijital kumpas ile ölçüldü. Bu numuneler, sonrasında 50 ml deiyonize su içerisinde 24 saat bekletilir. Yüzey alanı analizi deneyleri hem oda sıcaklığında hem de 80°C'de gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda etüvden alınan numunelerin kenar uzunlukları tekrardan kumpas ile ölçüldü. Bu ölçümler sonucunda elde edilen veriler Eş. 3.2'de yerine koyulur ve membranların yüzey alanı değişimleri belirlenir.

$$\% \text{ Yüzey alanı değişimi} = \frac{A_{wet} - A_{dry}}{A_{dry}} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada, A_{wet} ve A_{dry} membranların ıslak ve kuru haldeki yüzey alanlarını sembolize etmektedir.

3.7.3. Şişme analizi

PES, SPEEK, değişen oranlarda SPEEK/PES ve SPEEK/PES/FBA membranlardan 4 cm² boyutlarında kare numuneler hazırlanmıştır. Bu numuneler 3 saat boyunca 105°C'ye ayarlanmış etüvde bekletildi. Ardından bu numunelerin kalınlıkları membranların 10 farklı yerinden kalınlık ölçer ile ölçüldü. Bu numuneler sonrasında 50 ml deiyonize su içeren bir beher içerisine koyulur ve 24 saat bekletilir. Şişme analizi deneyleri hem oda sıcaklığında hem de 80°C'de gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda etüvden alınan numunelerin yeniden kalınlıkları membranların 10 farklı yerinden ölçülür ve ortalamaları kaydedilir. Bu ölçümler sonucunda elde edilen veriler Eş. 3.3'de yerine koyulur ve membranların su tutma kapasiteleri belirlenir.

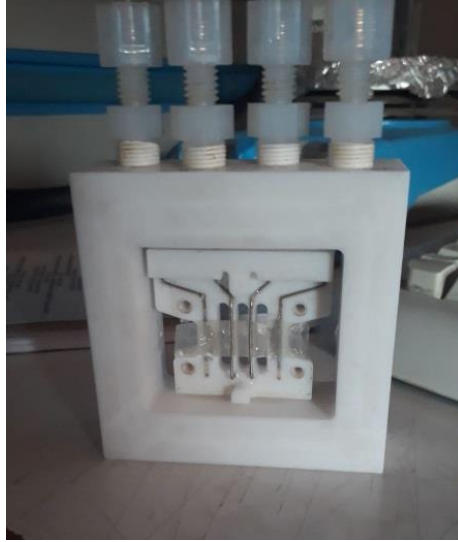
$$\% \text{ Şişme} = \frac{t_{wet} - t_{dry}}{t_{dry}} \times 100 \quad (3.3)$$

Burada, t_{wet} ve t_{dry} membranların ıslak ve kuru haldeki ağırlıklarını sembolize etmektedir.

3.7.4. Empedans analizi

Membranlarda aranılan en önemli özelliklerden bir tanesi de proton iletkenliğidir. Sentezlenen SPEEK, PES, SPEEK/PES ve SPEEK/PES/FBA membranlarının proton iletkenlikleri 4 proflu teknikle belirlenmiştir. 1x4 cm boyutlarında kesilen membranlar 50 mL 2 M H₂SO₄'de 24 saat bekletildi. Ardından membranlar 24 saat saf suda bekletildi. Bu membranların empedans ölçüleri esnasında elektrolit olarak 0.05 M H₂SO₄ kullanılmıştır. Membranların ortalama kalınlığı (t), elektrotlar arası mesafe (L) ve membran genişliği (w) kullanılarak Eş. 3.4 yardımıyla membranların proton iletkenlik değerleri belirlenmiştir.

$$\sigma = \frac{L}{R.w.t} \quad (3.4)$$



Şekil 3.1. Membranların proton iletkenliği belirlenmesinde kullanılan hücre.

3.7.5. İyon değişim kapasitesi

İyon değişim kapasitesi (IEC) deneyinden önce membran 100°C sıcaklıkta 24 saat kurutulur. Kurutma işleminden sonra yaklaşık 0.1 g kesilen membran 50 ml 2 M H₂SO₄ içinde 24 saat ve saf su içerisinde 24 saat bekletilmiştir. Ardından 0.1 M NaCl içinde 48 saat bekletilir ve 48 saat sonunda 0.01 M NaOH çözeltisi ile titre edilir. pH değerinin 7 olduğu anda tüketilen titrant miktarı Eşitlik 3.5’de yerine koyulur ve iyon değişim kapasitesi belirlenir.

$$IEC = \frac{(N_{NaCl} \times V_{NaCl}) - (N_{NaOH} \times V_{NaOH})}{m_{membran}} \quad (3.5)$$

3.7.6. Dinamik mekanik analiz

Hazırlanan membranların dinamik mekanik analizi (DMA), gerilme mukavemetini belirlemek için 3 mm/dak kroshed hızında Shimadzu mekanik direnç analizörü ile oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Testlerden önce numuneler uygun boyutlarda kesilmiştir ve 40°C’de bir fırında kurutulmuştur.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Pd/C, PdAg/CNT ve PdAgNi/CNT Katalizörleri

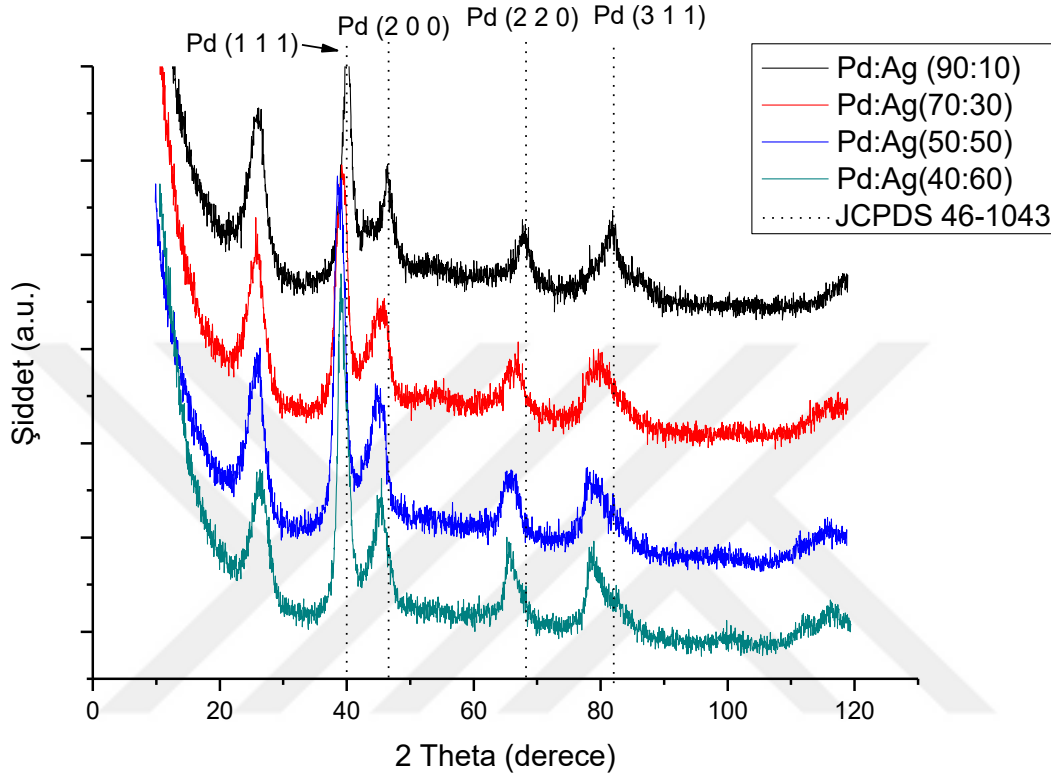
Tezin bu bölümünde Pd/C, PdAg/C ve PdAgNi/C elektrokatalizörleri, NaBH₄ indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörler Pd, Ag ve Ni'nin atomik molar oranları değiştirilerek hazırlanmıştır. Elektrokatalizörlerin kimyasal ve oksidasyon durumlarını belirleyebilmek için XPS analiz yöntemi kullanılmıştır. Ayrıca katalizörlerin yüzey kompozisyonları da XPS ile belirlenmiştir. Değişen metal oranlarında sentezlenen katalizörlerin yığın kompozisyonları ise ICP-MS ile belirlenmiştir. Ayrıca söz konusu katalizörler BET, XRD, TEM ve HRTEM ile de karakterize edilmiştir. Bu katalizörlerin elektrokimyasal olarak aktivitesini ve stabilitesini belirlemek için ise CV, CA ve EIS yöntemleri kullanılmıştır.

4.1.1. PdAg/C ve PdAgNi/C katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu

Pd/C, PdAg/C ve PdAgNi/C katalizörleri NaBH₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. PdAgNi/C katalizörleri 80:10:10, 70:20:10, 70:10:20, 60:30:10, 50:40:10, ve 50:30:20 atomik molar oranlarında hazırlanırken; PdAg/C katalizörleri 90:10, 70:30, 50:50 ve 40:60 oranlarında sentezlenmiştir. Söz konusu iki metalli ve üç metalli katalizörlerin önce elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir ve iyi sonuç alınan katalizörlere karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Bu doğrultuda Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C katalizörlerinin XPS, TEM, BET ve XRD sonuçları bu bölümde verilmiştir.

Pd₉₀Ag₁₀/C, Pd₇₀Ag₃₀/C, Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₄₀Ag₆₀/C elektrokatalizörlerinin XRD desenleri Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'de tespit edilen 25° civarındaki pik, C (0 0 2) düzlemine atfedilmiştir. Pd₉₀Ag₁₀/C elektrokatalizörüne ait kırınım deseninde yaklaşık 40.1°, 46.5°, 67.7° ve 81.8° 2θ açılarında gözlemlenen pikler sırasıyla Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) yüzeylerine ait olduğu vurgulanmıştır. Şekil 4.1 dikkatli bir şekilde değerlendirildiğinde, molar metal oranı bakımından Pd/Ag oranı arttıkça Pd piklerinin Ag piklerine doğru bir kayma gösterdiği dikkat çekmiştir. Örneğin Pd₆₀Ag₄₀/C elektrokatalizörü için; Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) yüzeyleri sırasıyla 38.7°, 44.9°, 64.7° ve 78.4° 2θ açılarında gözlemlenmiştir. Pd₉₀Ag₁₀/C ve Pd₆₀Ag₄₀/C karşılaştırıldığında, karşılık gelen düzlemler arasında yaklaşık 1.5°'lik bir kayma söz konusudur. Başka bir deyişle elde

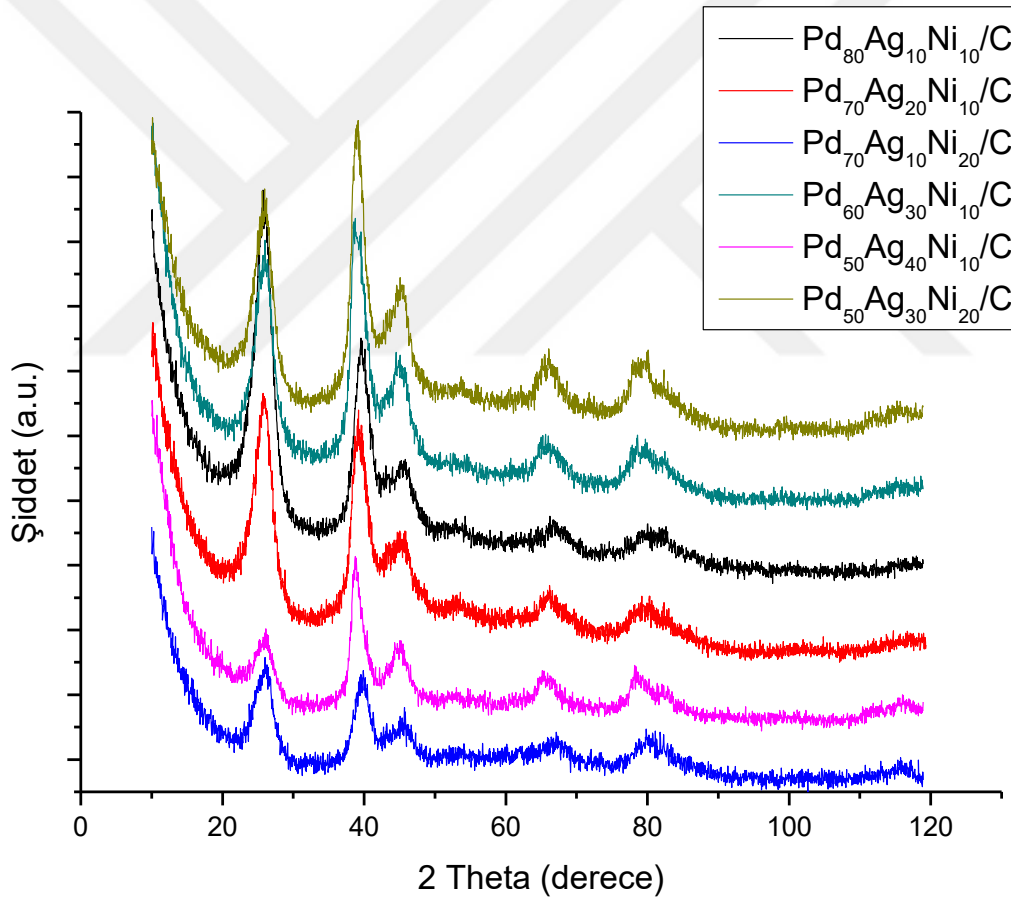
edilen PdAg/C katalizörlerinin XRD desenlerinde elde edilen pikler, Pd (JCPDS Card No. 46-1043) ve Ag (JCPDS Card No. 04-0783) arasındadır. Bu sonuçlar, PdAg/C katalizörü için yeni bir faz oluşumunun söz konusu olduğu yönünde yorumlanmıştır (Nabid ve ark., 2017).



Şekil 4.1. Pd₉₀Ag₁₀/C, Pd₇₀Ag₃₀/C, Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₄₀Ag₆₀/C elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.

Şekil 4.2; Pd₈₀Ag₁₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Ag₁₀Ni₂₀/C, Pd₆₀Ag₃₀Ni₁₀/C, Pd₅₀Ag₄₀Ni₁₀/C ve Pd₅₀Ag₃₀Ni₂₀/C'nin XRD desenlerini göstermektedir. Söz konusu kırınım desenlerinden Pd₈₀Ag₁₀Ni₁₀/C ve Pd₉₀Ag₁₀/C elektrokatalizörlerine ait olan difraksiyon pikleri karşılaştırıldığında Pd (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerinin gözlemlendiği 2 θ açıları için sırasıyla 0.5°, 0.6°, 1.5° ve 1.8° negatif kayma tespit edilmiştir. Benzer kaymalar Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Ag₁₀Ni₂₀/C, Pd₆₀Ag₃₀Ni₁₀/C, Pd₅₀Ag₄₀Ni₁₀/C ve Pd₅₀Ag₃₀Ni₂₀/C elektrokatalizörlerin kırınım desenlerindeki pikler için de tespit edilmiştir. Ayrıca Pd₅₀Ag₃₀Ni₂₀/C, Pd₆₀Ag₃₀Ni₁₀/C ve Pd₅₀Ag₄₀Ni₁₀/C katalizörlerinin difraksiyon desenlerinde 82.6° 2 θ açısında Ag (3 3 1) yüzeyinden kaynaklandığı düşünülen omuz pikler elde edilmiştir. Bu bahsedilen Ag (3 3 1) yüzeyine ait pikin belirginleşmesi, Pd₅₀Ag₃₀Ni₂₀/C, Pd₆₀Ag₃₀Ni₁₀/C ve Pd₅₀Ag₄₀Ni₁₀/C elektrokatalizörlerinin sahip olduğu molar Ag/Pd oranlarının diğer

elektrokatalizörlere göre nispeten daha yüksek olmasına bağlanmıştır. Bu omuz pik, iki metalli katalizörler arasında sadece $\text{Pd}_{40}\text{Ag}_{60}/\text{C}$ elektrokatalizörünün kırınım deseninde gözlemlenmiştir. Bu durum Pd'nin çok baskın bir varlığının yanı sıra katalizör sisteminde Ag'nin de bulunduğu işaret etmektedir. Üç metalli katalizörler için elde edilen kırınım desenlerindeki pik konumları değerlendirildiğinde; Pd (JCPDS 46-1043), Ag (JCPDS 04-0783) ve Ni (JCPDS 04-0850) standart kartları tarafından işaret edilen pikler dışında da bazı piklerin bulunduğu tespit edilmiştir ve bu durum söz konusu katalizörlerin yeni bir alaşım fazına sahip olduğu olgusuyla açıklanmıştır. $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{10}\text{Ni}_{10}/\text{C}$, $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{C}$, $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{10}\text{Ni}_{20}/\text{C}$, $\text{Pd}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Ni}_{10}/\text{C}$, $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{40}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ ve $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{30}\text{Ni}_{20}/\text{C}$ elektrokatalizörlerinin kristal boyutları Scherrer denklemi ile sırasıyla 3.34, 3.19, 3.63, 3.59, 4.44 ve 4.06 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2. $\text{Pd}_{80}\text{Ag}_{10}\text{Ni}_{10}/\text{C}$, $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{C}$, $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{10}\text{Ni}_{20}/\text{C}$, $\text{Pd}_{60}\text{Ag}_{30}\text{Ni}_{10}/\text{C}$, $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{40}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ ve $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{30}\text{Ni}_{20}/\text{C}$ elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.

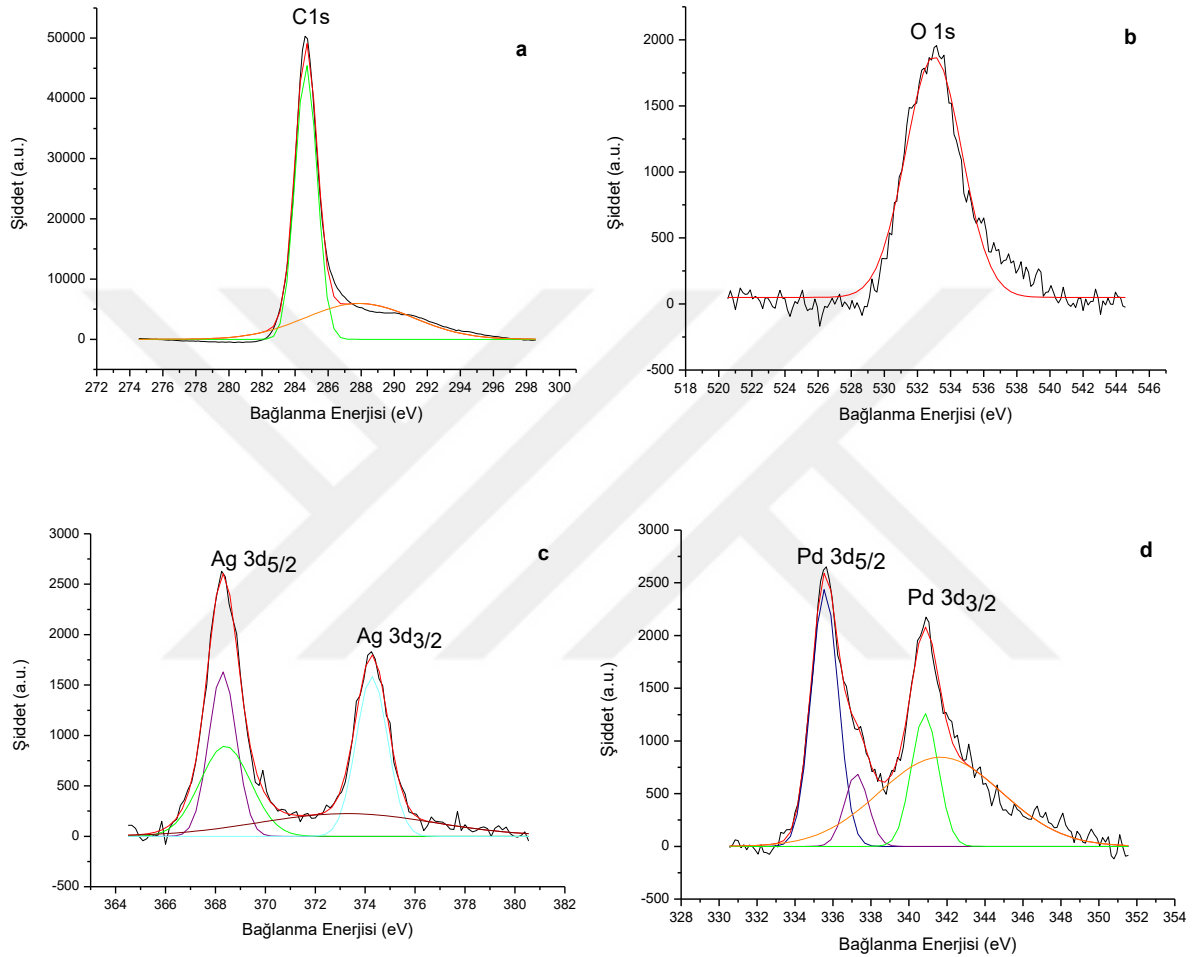
Hazırlanan katalizörlerden $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ ve $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{C}$ elektrokatalizörlerinin kimyasal durumları ve yüzeydeki metal kompozisyonları XPS analizi kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{C}$ ve $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ 'nin C 1s, O 1s, Pd 3d, Ag

3d ve genel XPS spektrumuna ait grafikler verilmiştir. Elde edilen XPS spektrumları Origin 7.5 yazılımı kullanılarak dekonvüle edildi. Tüm piklerin bağlanma enerjisi, çalışmamızda 284.6 eV olarak bulunan C 1s bağlanma enerjisine göre ayarlanmıştır ve kimyasal kaymalar düzenlenmiştir. Şekil 4.4a'daki genel XPS araştırmasından; C 1s, O 1s, Pd 3d, Ag 3d ve Ni 2p piklerinin karakteristik pikleri grafik üzerinde işaretlenmiştir ve söz konusu pikler açıkça görülmektedir.

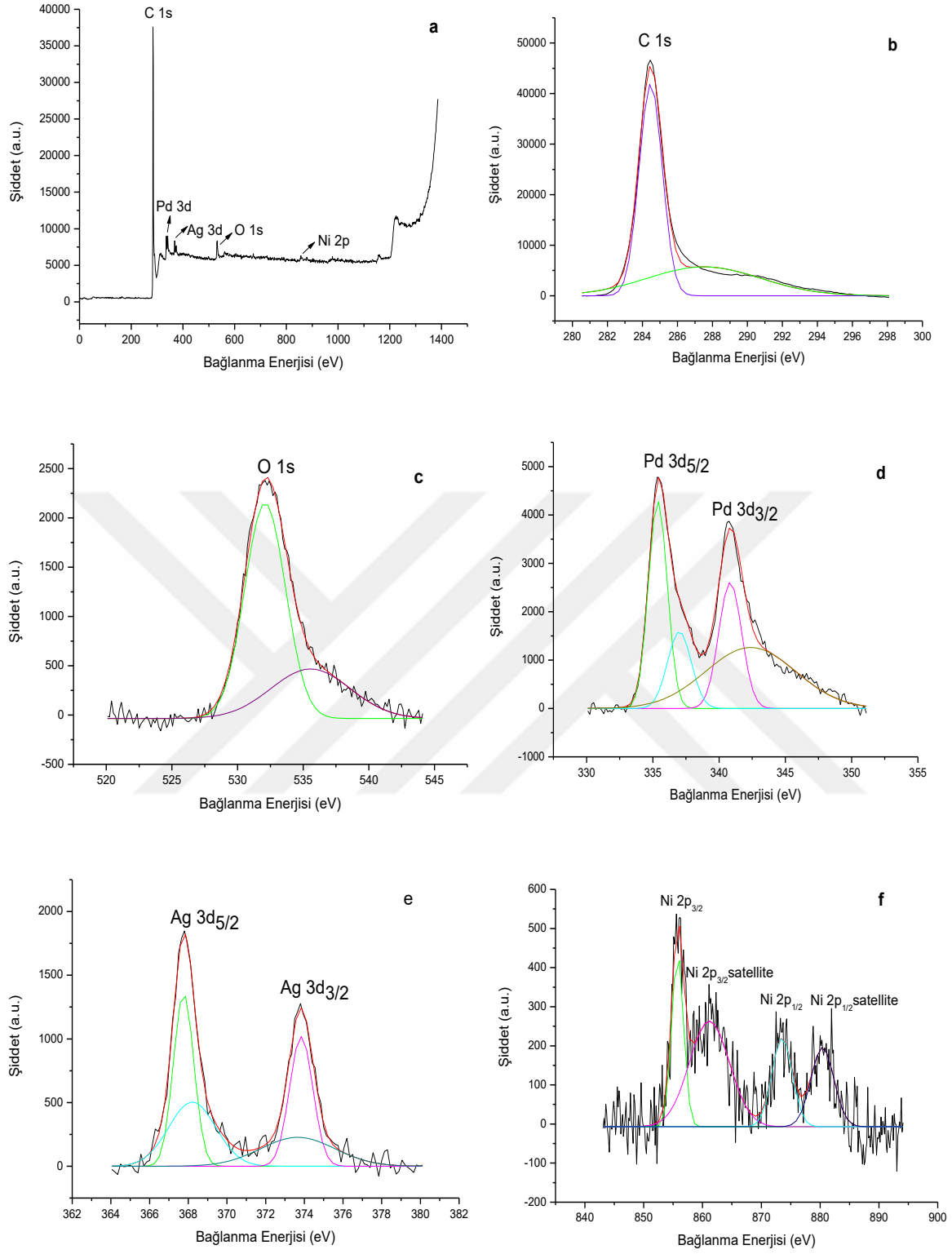
Şekil 4.3d ve Şekil 4.4d, Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin Pd 3d kısmi XPS taramasını göstermektedir. Pd₅₀Ag₅₀/C katalizörünün kısmi XPS spektrumundaki Pd 3d pikleri 340.9 ve 335.5 eV'de gözlenirken, bu pikler Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin XPS spektrumlarında 340.8 ve 335.4 eV'ye gözlemlenmiştir. Bu Pd 3d pik konumlarından bir negatif kayma olduğu aşikârdır ve bu kaymanın PdAg/C katalizörüne Ni eklenmesiyle birlikte yüzeyin elektronik durumunun farklılaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Metin ve ark., 2017). Ayrıca Pd 3d piklerinin bağlanma enerjileri Pd/C katalizörüne göre de negatif bir kayma göstermiştir. Başka bir deyişle Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C katalizörleri yüzey oksidasyon durumları Pd/C'ye göre farklılık göstermektedir. Şekil 4.3d ve Şekil 4.4d'den, yüzeyde bir miktar Pd oksitler olmasına rağmen yüzey bileşiminin ağırlıklı olarak elementel Pd'den oluştuğu görülebilmektedir.

Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin XPS spektrumlarındaki Ag 3d pikleri Şekil 4.3c ve e'de verilmiştir. Pd₅₀Ag₅₀/C için, Ag 3d_{5/2} ve Ag 3d_{3/2} pikleri sırasıyla 368.3 ve 374.3eV bağlanma enerjisinde yer almaktadır. Bu pikler, Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C katalizörü için ise 367.9 ve 373.8 eV'de gözlemlenmiştir. Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin Ag 3d pikleri, standart Ag piklerinden daha düşük bağlanma enerjisi değerlerine kaymıştır. Literatürde, bu durum Ag'den Pd'ye elektron transferinin gerçekleşmesi ve ayrıca kullanılan metallerin atomik olarak karışmasına atfedilmiştir (Sanyal ve ark., 2013; Liu ve ark., 2016). Ayrıca elektrokatalizörlerin Pd 3d, Ag 3d ve Ni 2p spektrumlarının kimyasal durumları Çizelge 4.1'de özetlenmiştir. Bu sonuçlara göre katalizör sisteminde yer alan metaller Pd⁰, PdO, Ag⁰ ve Ag₂O formundadır. Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C, Ni(OH)₂ ve NiO türlerini içerirken Pd₅₀Ag₅₀/C bu türleri içermemektedir. Katalizör sistemi içinde bulunan Pd'nin elementel durumları, relatif şiddet değerleri kullanılarak oransal olarak hesaplanmıştır. Bu oranlar Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C için sırasıyla % 45.36 ve % 48.63 olarak bulunmuştur. Ag⁰ için de benzer şekilde hesaplanan değerler % 52.93 ve % 47.8 olarak bulundu. XPS sonuçları, hedeflenen Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C alaşımlı elektrokatalizörlerin başarıyla sentezlendiğini doğrulamaktadır. Ayrıca, Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin molar atomik oranının Pd₄₈Ag₂₉Ni₂₃/C olduğu bulunmuştur. Hedeflenen ve elde edilen atomik molar oranlar arasındaki bu fark, metallerin yalnızca yüzeyde değil, aynı zamanda yığın halinde

de mevcut olmasıyla açıklanabilir. ICP-MS sonuçlarından, $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ katalizörünün içerdiği metallerin molar atomik oranları 73.4: 16.6: 10 olarak bulunmuştur. Bu sonucun istenen sonuca yakın olması yukarıdaki bahsedilen yüzeydeki ve yığındaki metal miktarları ile ilgili yorumu güçlendirmektedir.



Şekil 4.3. $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{C}$ elektrokatalizörünün a) C 1s, b) O 1s, c) Ag 3d ve d) Pd 3d kısmi spektrumları.

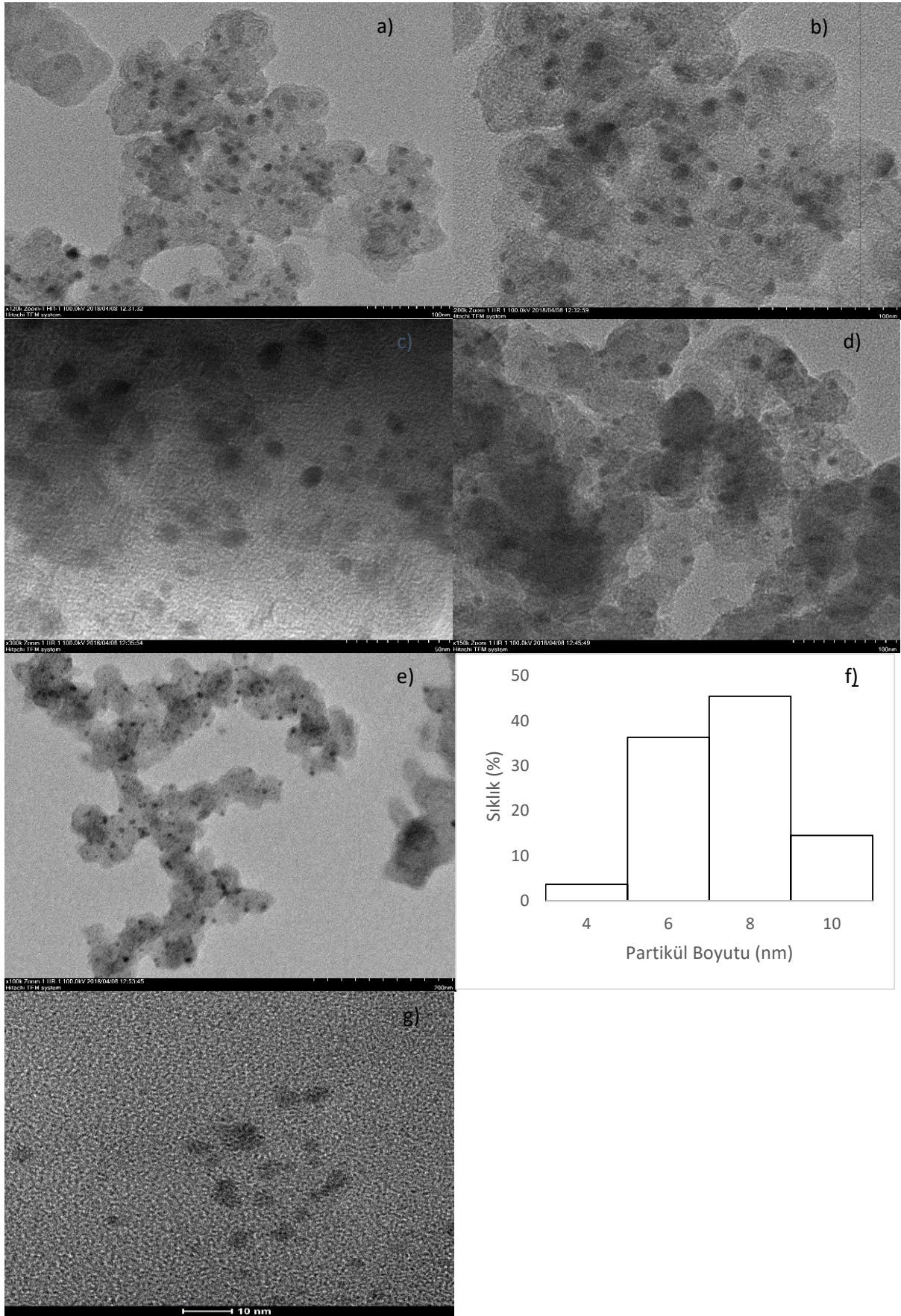


Şekil 4.4. $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{C}$ elektrokatalizörünün a) genel taraması b) C 1s, c) O 1s, d) Pd 3d e) Ag 3d ve f) Ni 2p kısmi spektrumları.

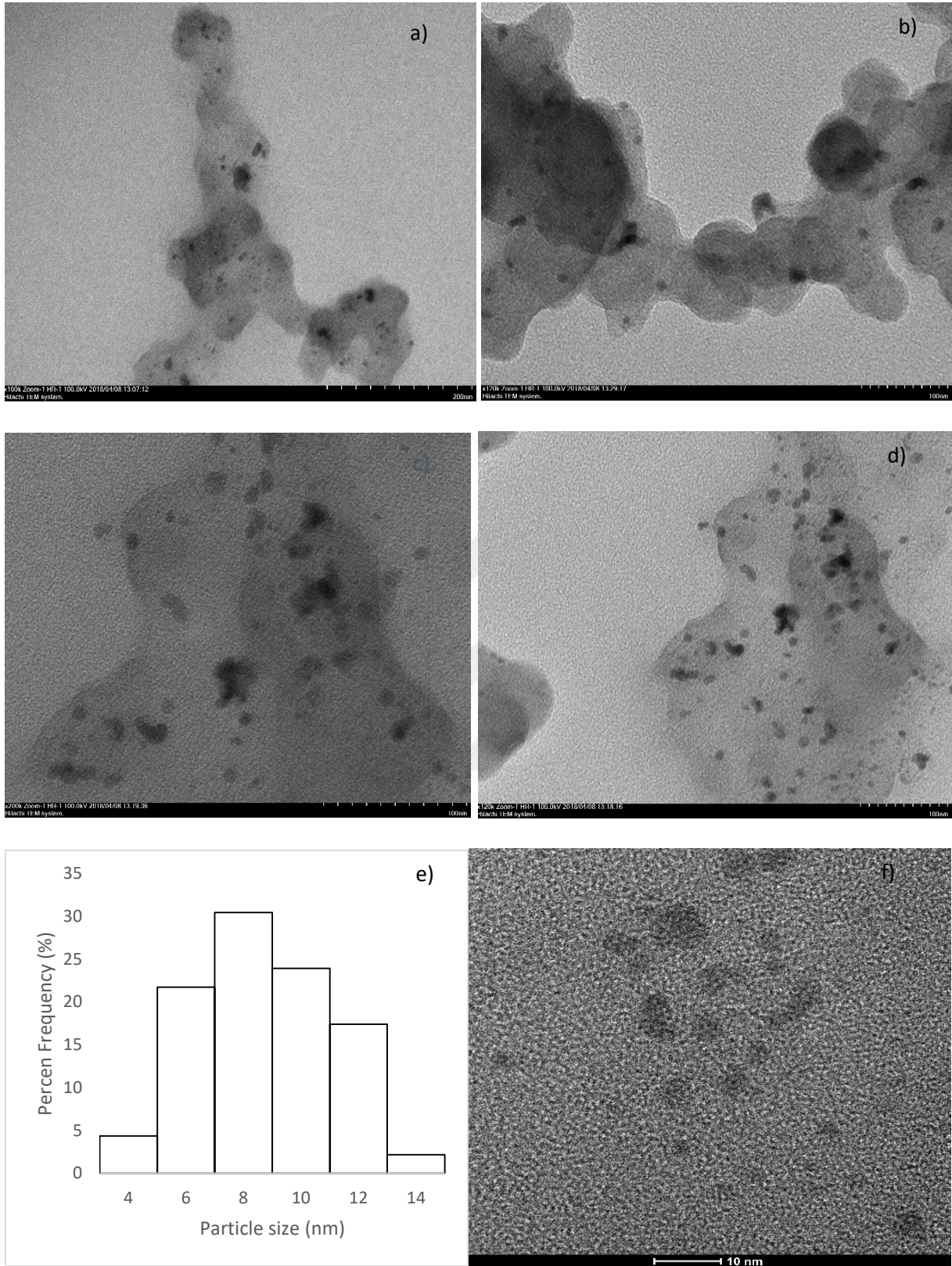
Çizelge 4.1. Pd, Ag ve Ni metallerin Pd₅₀Ag₅₀/C and Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C elektrokatalizörleri için olası kimyasal durumları

Katalizör	Tür	Bağlanma Enerjisi (eV)	Muhtemel Kimyasal Durum	Relatif Şiddet (%)
Pd ₅₀ Ag ₅₀ /C	Pd 3d	340.9	Pd ⁰	15.36
		341.7	PdO	47.27
		335.5	Pd ⁰	30.00
		337.3	PdO	7.37
	Ag 3d	374.3	Ag ⁰	27.93
		373.5	Ag ₂ O	21.89
		368.3	Ag ⁰	25.00
		368.5	Ag ₂ O	25.17
	Pd 3d	340.8	Pd ⁰	20.51
		342.4	PdO	38.96
Pd ₇₀ Ag ₂₀ Ni ₁₀ /C		335.4	Pd ⁰	27.62
		336.9	PdO	12.91
	Ag 3d	373.8	Ag ₂ O	25.14
		373.5	Ag ⁰	22.63
		367.9	Ag ⁰	25.17
		368.1	AgO	27.05
	Ni 2p	856.1	NiO	20.89
		861.3	NiO	41.89
		873.4	Ni(OH) ₂	18.37
		880.3	Ni(OH) ₂	18.84

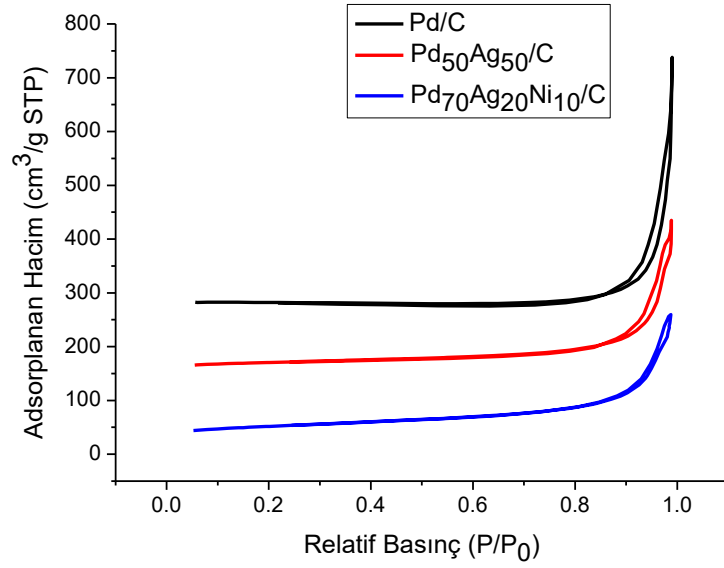
Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin TEM görüntüleri Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Partiküllerin büyük çoğunluğunun homojen olarak dağılmasına rağmen sentez yönteminde metal indirgeme işleminin hızlı bir şekilde gerçekleşmesi nedeniyle küçük bir topaklaşma gözlemlenmiştir. ImageJ yazılımı kullanılarak Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C için ortalama partikül boyutu 7.2 nm ve 7.0 nm olarak bulunmuştur. Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'daki partikül boyutu dağılımından görüldüğü gibi, partiküllerin büyük bir kısmı dar bir aralıkta saçılmıştır. Şekil 4.5g ve Şekil 4.6f, Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C katalizörlerinin HRTEM görüntülerini göstermektedir ve partiküllerin dar bir aralıkta (10 nm'den az), çok yakın partikül boyutunda dağılım gösterdiği açıkça görülmektedir. Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C katalizörleri için elde edilen ortalama partikül boyutları XRD'den bulunan kristal boyutlardan daha büyüktür. Bu durum, biraz spekülasyon olmakla beraber aglomerasyonun kabul edilemez derecede olmadığını göstermektedir.



Şekil 4.5. $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{C}$ katalizörünün TEM ve (g) HRTEM görüntüleri.



Şekil 4.6. $\text{Pd}_{20}\text{Ag}_{70}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ katalizörünün TEM ve (f) HRTEM görüntüleri.



Şekil 4.7. Pd/C, Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.

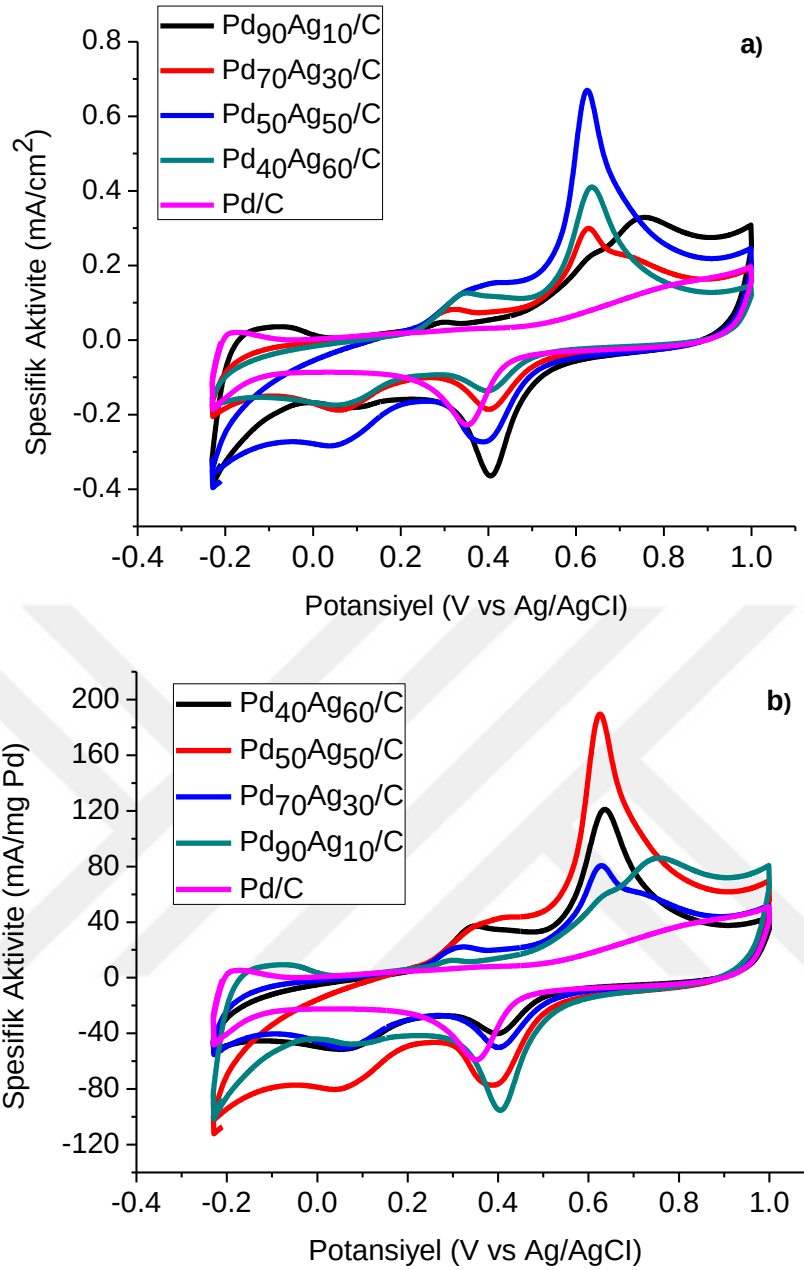
Pd/C, Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.7'de verilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin tümü, katalizörlerin mezogözenekli yapısını gösteren Tip V adsorpsiyon izotermine uygunluk göstermiştir. Pd/C, Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C katalizörlerinin gözenek boyutları sırasıyla 14,9, 27,3 ve 15,9 nm olarak bulunmuş ve sırasıyla 0,86, 0,87 ve 0,88 bağıl basınçta H1 tipi histerezis göstermiştir. BET yüzey alanları ise 124,7, 256,4 ve 179,5 m²/g olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2. Pd/C, Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C katalizörlerinin BET analizi sonuçları

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Boyutu (nm)
Pd	124,7	0,679	14,9
PdAg (50:50)	154,3	0,93	27,3
PdAgNi (70:20:10)	179,5	0,357	15,9

4.1.2. PdAg/C ve PdAgNi/C elektrokatalizörlerinin elektrokimyasal performansı

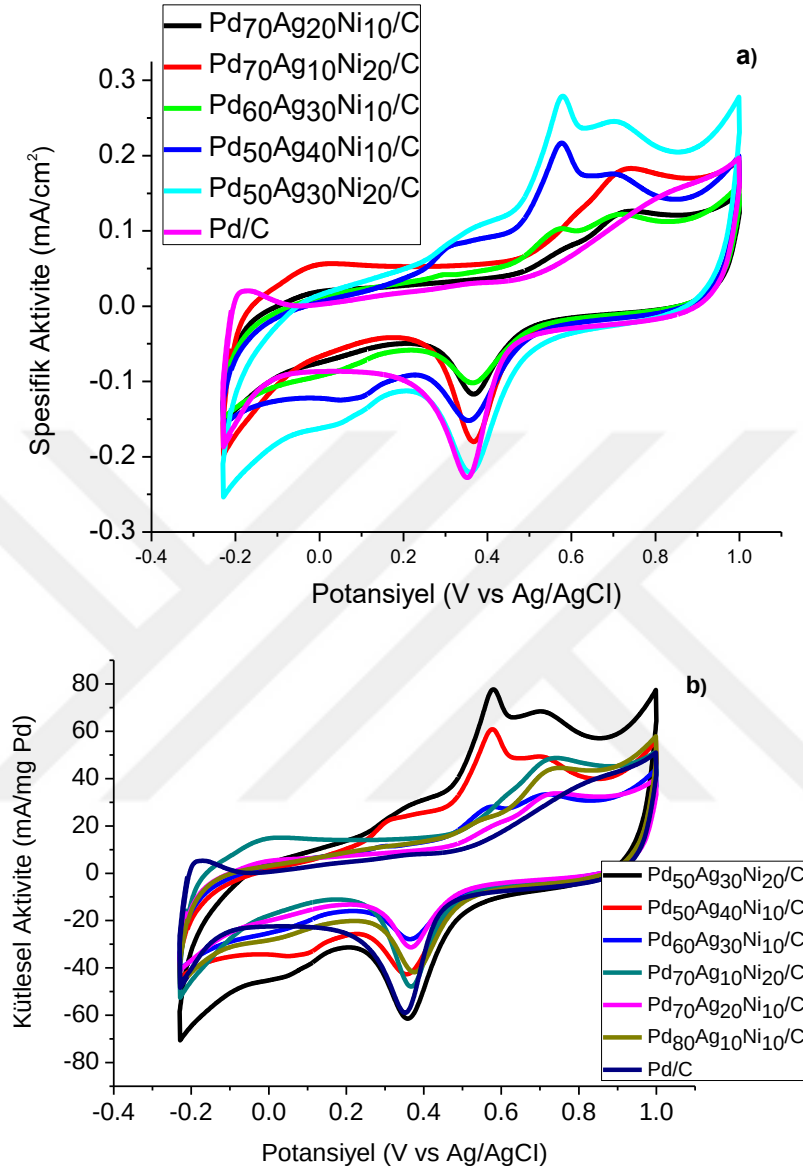
PdAg/C ve PdAgNi/C elektrokatalizörlerinin yardımcı elektrolit olarak kullanılan H₂SO₄ içindeki döngüsel voltametri sonuçları Şekil 4.8'de verilmiştir. İncelenen elektrokatalizörlerin voltamogramları iki farklı formda verilmiştir ve değerlendirilmiştir. Şekil 4.8a ve Şekil 4.9a'da, elektrokatalizörlerin performansı akım yoğunluğu cinsinden verilirken; Şekil 4.8b ve Şekil 4.9b'de, kullanılan Pd miktarı ile normalize edilerek kütle aktivite gösterilmiştir.



Şekil 4.8. PdAg/C ve Pd/C ile modifiye edilmiş elektrotlar için 0.5 M H₂SO₄ solüsyonunda döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV/s).

Pd/C elektrokatalizörü için -0.2-0.1 V potansiyel aralığında geniş bir H₂ adsorpsiyon desorpsiyon bölgesi gözlemlenirken; Pd₉₀Ag₁₀/C dışındaki diğer elektrokatalizörler için net bir H₂ adsorpsiyon desorpsiyon bölgesi gözlemlenmemiştir. Pd/C üzerine eklenen Ag ve Ni metallerinin bütün adsorpsiyon özelliklerini keskin bir şekilde değiştirdiği söylenebilir (Hu ve ark., 2016). Şekil 4.8a ve b'den görülebileceği üzere hazırlanan elektrokatalizörlerin oksidasyon ve redüksiyon pikleri açıkça görülmektedir. Burada, 0.7 V potansiyel civarındaki oksidasyon piki PdO'dan kaynaklanmaktadır ve H₂SO₄ çözeltisinde yürütülen çalışmalarda Ni

veya NiO pikleri gözlemlenmemiştir. Bunun nedeni, Ni'nin standart potansiyelinin sıfırdan küçük olması ve Ni'nin H_2SO_4 çözeltisinde çözünmesi olabilir (Hu ve ark., 2016).

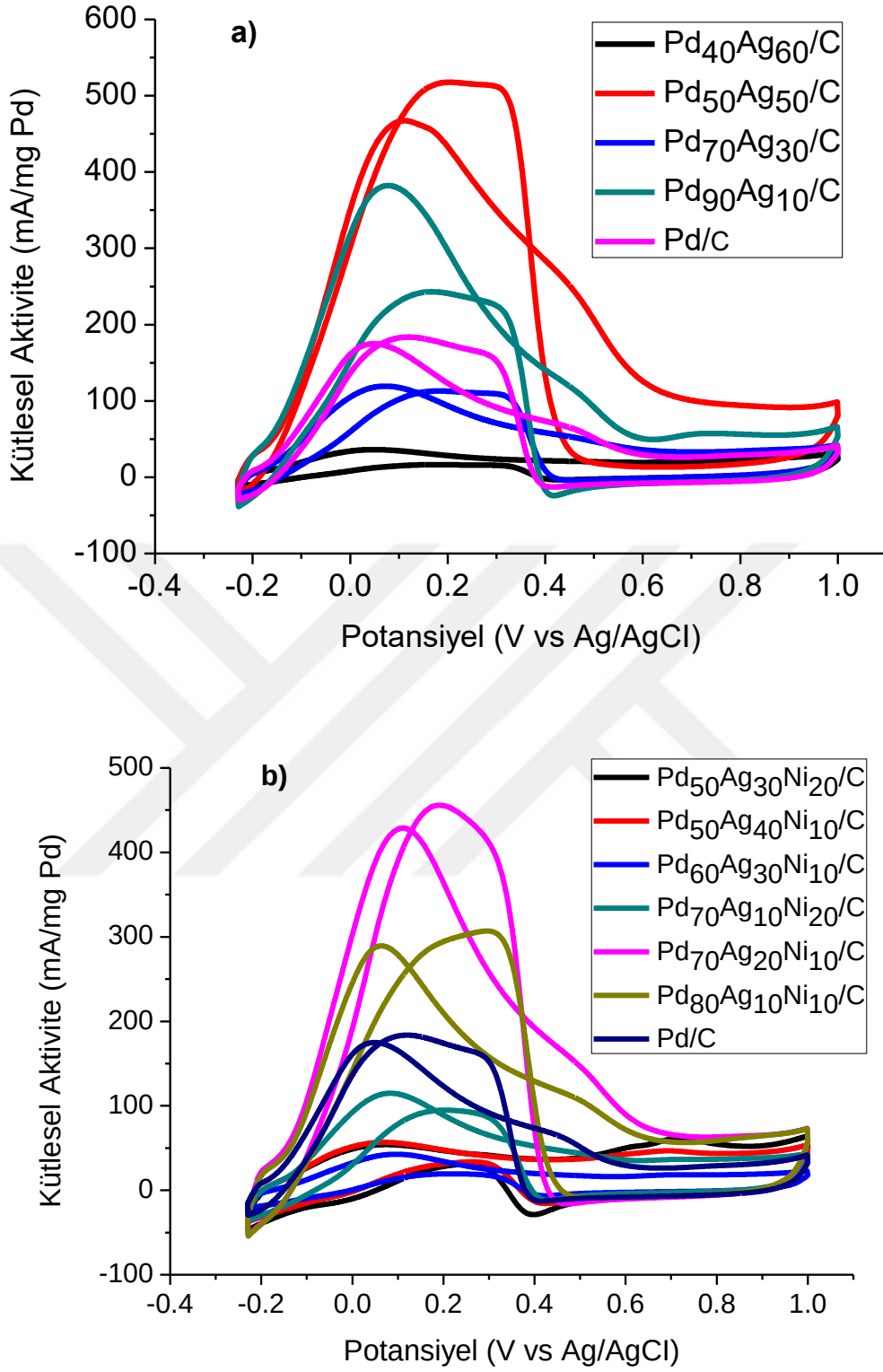


Şekil 4.9. PdAgNi/C ve Pd/C ile modifiye edilmiş elektrotlar için 0.5 M H_2SO_4 çözeltisindeki döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV/s).

Pd/C, PdAg/C ve PdAgNi/C'nin formik asit elektrooksidasyonu için elektrokatalitik aktiviteleri, 50 mV/s tarama hızında 0.5 M H_2SO_4 +1.0 M $HCOOH$ çözeltisinde CV ile araştırılmıştır. İleri taramada yüksek potansiyelde gözlemlenen oksidasyon piki, CO_{ads} bileşiklerinin oksidasyonuna bağlanırken, düşük potansiyellerdeki oksidasyon pikleri, formik asit dehidrojenasyonuna atfedilmektedir (Guo ve ark., 2014; Li ve ark., 2016). Geri taramada ise gözlemlenen pik, zehirlenmemiş yüzeydeki toplam formik asit elektrooksidasyonuna işaret

etmektedir (Kristian ve ark., 2008; Guo ve ark., 2014). Elektrokatalizörlerin performansını değerlendirirken, gerçek çalışma koşullarına daha uygun olan ileri taramadan elde edilen veriler kullanılmıştır. Şekil 4.10'da; Pd/C, Pd₉₀Ag₁₀/C, Pd₇₀Ag₃₀/C ve Pd₅₀Ag₅₀/C'nin voltamogramları verilmiştir. Şekil 4.10a'dan görülebileceği gibi, iki metalli elektrokatalizörler arasında Pd₅₀Ag₅₀/C, 1.65 mA/cm² (467.4 mA/mg Pd) maksimum akım yoğunluğu ile en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi sergilemiştir ve maksimum akım yoğunluğu Pd/C'den 2.4 kat daha yüksektir. Çizelge 4.3, maksimum akım yoğunluğu, kütle aktivite, ileri (I_f) ve ters (I_r) taramanın maksimum akım oranlarını göstermektedir ve tüm elektrokatalizörlere ait piklerin potansiyeli de bu tabloda özetlenmiştir. Bu tabloya göre hemen hemen tüm Ag içeren iki metalli elektrokatalizörler, Pd/C'ninkinden daha yüksek maksimum akım yoğunluğuna sahiptir. Ag'nin Pd'ye eklenmesiyle elektrokatalitik aktivitenin artması, bu iki metal arasındaki sinerjistik etki ve elektronik etkiyle açıklanabilir (Hu ve ark., 2016; Nabid ve ark., 2017). Bu sinerjik etki, yukarıda da bahsedildiği gibi Ag'den Pd'ye gerçekleşen elektron transferinden kaynaklanmış olabilir. Şekil 4.10'dan, Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin en yüksek maksimum akım yoğunluğuna (1.601 mA/cm²) ve kütle aktiviteye (428.3 mA/mg Pd) sahip olduğu sonucuna varılabilir. Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin maksimum akım yoğunluğu, Pd/C'ninkinden (0.675 mA/cm²) yaklaşık 1.92 kat daha yüksektir.

Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C elektrokatalizörlerinin formik asit elektrooksidasyonu için voltamogramları, performanslarının belirlenmesi için karşılaştırılmıştır. Pd₅₀Ag₅₀/C ve Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C elektrokatalizörlerinin maksimum akım yoğunlukları hemen hemen aynı olduğu için I_f/I_r oranları kullanılarak bir karşılaştırma yapılmıştır. Çizelge 4.3'ten Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C ve Pd₅₀Ag₅₀/C'nin I_f/I_r oranlarının 1.01 ve 0.86 olduğu görülmektedir. Buradan da anlaşılabileceği üzere Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C elektrokatalizörünün formik asit elektrooksidasyonu için performansı Pd₅₀Ag₅₀/C'den daha yüksektir. Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin elektrokatalitik aktivitesi, sinerjistik etki ve Ni, Pd ve Ag atomlarının optimum bileşimi ile açıklanabilir (Tedsree ve ark., 2011; Yurderi ve ark., 2014). Pd₅₀Ag₄₀Ni₁₀/C ve Pd₅₀Ag₃₀Ni₂₀/C'nin voltamogramlarında ileri taramada yaklaşık 0.7 V potansiyelde bir pik gözlemlenmiştir. Bu pik, elektrokatalizörlerdeki formik asit elektrooksidasyonunun sadece dehidrojenasyonla değil, aynı zamanda dehidrasyon yolu (dolaylı yol) ile de gerçekleştiğini göstermektedir (Jiang ve ark., 2014; Yao ve ark., 2015). Başka bir deyişle Pd₅₀Ag₄₀Ni₁₀/C ve Pd₅₀Ag₃₀Ni₂₀/C dışındaki elektrokatalizörler için CO zehirlenmesine işaret eden herhangi bir pik gözlemlenmemiştir.



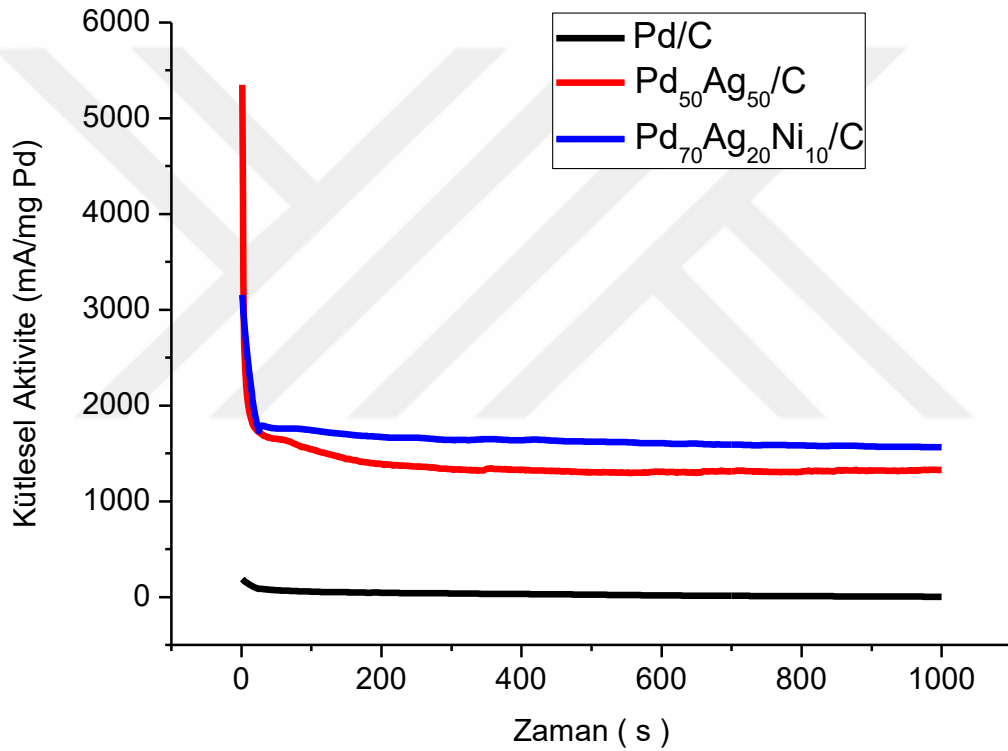
Şekil 4.10. a) PdAg/C ve b) PdAgNi/C katalizörleri ile modifiye edilmiş elektrotlar için 0.5 M H₂SO₄+1 M HCOOH çözeltisinde elde edilen döngüsel voltamogramlar (tarama hızı: 50 mV/s).

Çizelge 4.3. CV’de gözlemlenen piklerin analizi

Elektrokatalizörler	İleri tarama		Geri tarama		I_f/I_r	Spesifik aktivite (mA/cm ⁻²)
	I_f (mA/cm ⁻²)	E (V)	I_r (mA/cm ⁻²)	E (V)		
Pd	0.79	0,05	0.76	0,12	1.04	0.68
PdAg (40:60)	0.16	0.05	0.08	0.18	2.12	0.12
PdAg (50:50)	1.53	0.12	1.78	0.21	0.86	1.65
PdAg (70:30)	0.53	0.07	0.44	0.19	1.22	0.44
PdAg (90:10)	1.61	0.08	1.02	0.17	1.57	1.46
PdAgNi (50:30:20)	0.36	0.07	0.31	0.25	1.19	0.19
PdAgNi (50:40:10)	0.33	0.07	0.21	0.26	1.57	0.20
PdAgNi (60:30:10)	0.24	0.09	0.11	0.22	2.14	0.16
PdAgNi (70:10:20)	0.57	0.09	0.40	0.20	1.4	0.43
PdAgNi (70:20:10)	1.79	0.11	1.77	0.19	1.01	1.60
PdAgNi (80:10:10)	1.29	0.06	1.19	0.30	1.08	1.10

Zhu ve ark. karbon destekli PdSn bazlı elektrokatalizörlerin formik asit elektrooksidasyonu için aktivitesini araştırmışlardır (Zhu ve ark., 2014). PdSn/C, PdSnAg/C, PdSnNi/C ve PdSnCo/C'nin maksimum akım yoğunlukları 1.07, 2.59, 1.7 ve 1.35 mA/cm² olarak rapor edilmiştir. Hu ve ark. ise PdNi/C, PdCu/C ve PdNiCu/C katalizörlerinin maksimum pik yoğunluklarını 2.3, 3.0 ve 3.3 mA/cm² olarak bildirmişlerdir (Hu ve ark., 2016). Bu çalışmalarda kütlece sırasıyla destek malzemeleri üzerine %20 ve %40 metal yüklemeleri gerçekleştirilmiştir. Ancak bu çalışmada, nispeten daha düşük metal yüklemeli (ağırlıkça% 10) Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C ve Pd₅₀Ag₅₀/C katalizörlerinin literatür ile karşılaştırılabilir performanslar göstermesi dikkate değerdir. Öte yandan, hazırlanan katalizörlere göre daha yüksek spesifik aktivite sergileyen PdHx ve dendritik Pd katalizörlerinin yüksek sıcaklıklarda (sırasıyla 150-200°C ve 95°C) sentezlenmiş olması dikkat çekicidir (Zhang ve ark., 2018). Bu tez kapsamında araştırılan PdAg/C ve PdAgNi/C'nin -0.25 V olan başlangıç potansiyellerinin rapor edilen diğer katalizör sistemlerine göre daha düşük olması, formik asit elektrooksidasyonu için daha hızlı reaksiyon kinetiğine sahip olduklarına işaret etmektedir.

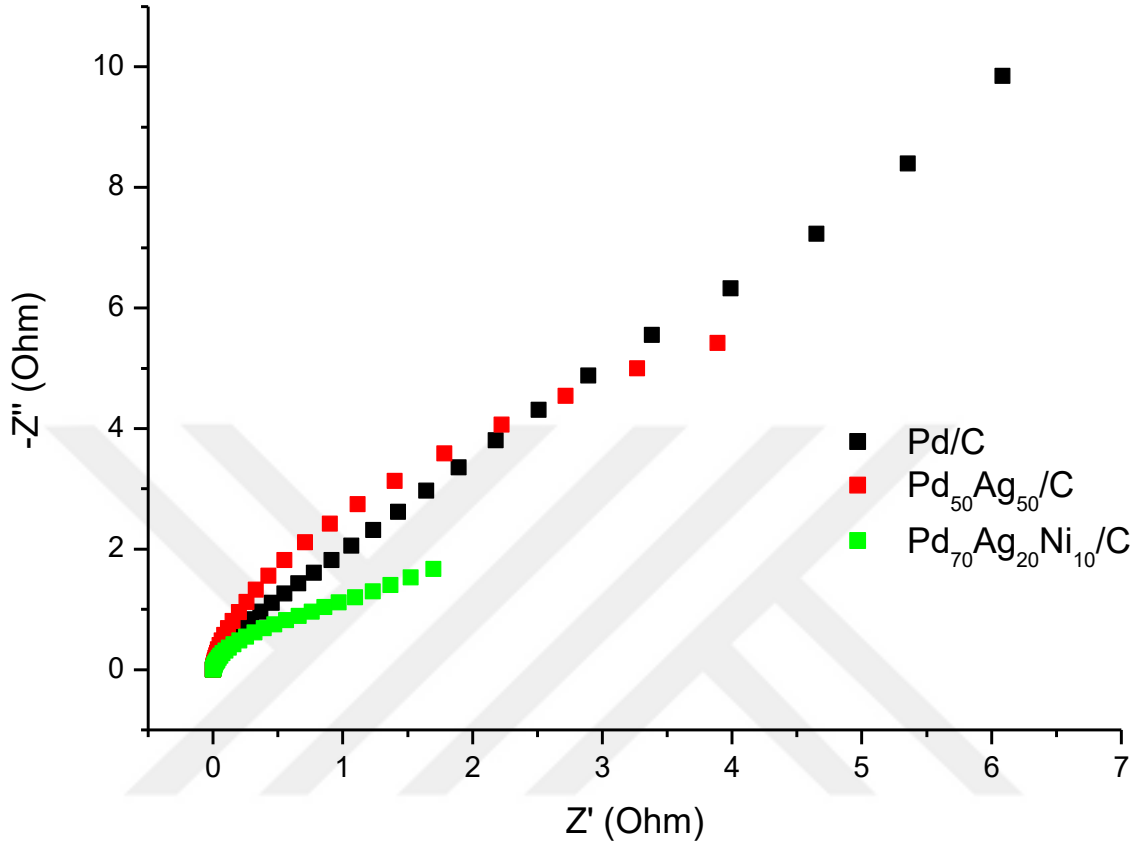
Hazırlanan katalizörlerin kararlılığı ve katalitik aktivitesi, CA yöntemi kullanılarak araştırılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.11'de özetlenmiştir. Şekil 4.11; 0,1 V potansiyelde 0,5 M H_2SO_4 + 1 M $HCOOH$ çözeltisinde Pd/C, $Pd_{50}Ag_{50}/C$ ve $Pd_{70}Ag_{20}Ni_{10}/C$ 'nin CA sonuçlarını göstermektedir. Akım değerleri kullanılan Pd miktarına göre düzenlenmiştir. Şekil 4.11'e göre, $Pd_{50}Ag_{50}/C$ ve $Pd_{70}Ag_{20}Ni_{10}/C$ elektrokatalizörlerinin kronoamperometrik eğrilerinde önemli ölçüde başlangıç akım düşüşü gözlemlenmiştir. Bu akım düşüşlerinin katalizör yüzeyinde bulunan ara ürünlerden kaynaklandığı düşünülmektedir (Bulut ve ark., 2018). $Pd_{50}Ag_{50}/C$, diğer elektrokatalizörlere kıyasla en yüksek başlangıç akımını göstermiştir ama $Pd_{70}Ag_{20}Ni_{10}/C$ daha uzun süreli kararlılığa ve daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahiptir.



Şekil 4.11. Pd/C, $Pd_{50}Ag_{50}/C$ ve $Pd_{70}Ag_{20}Ni_{10}/C$ elektrokatalizörlerinin 0.1 V potansiyelde 0.5 M H_2SO_4 + 1 M $HCOOH$ çözeltisindeki CA sonuçları.

EIS sonuçlarından elde edilen Nyquist grafikleri, formik asit elektrooksidasyonuna yönelik en iyi elektrokatalizörleri belirlemek ve CV sonuçlarını desteklemek için kullanılmıştır. Nyquist grafiklerinin şeklinin genellikle yarım daire olduğu ve bu yarım dairelerin çapının yük transfer direnci ve dolayısıyla kullanılan elektrokatalizörlerin elektrokatalitik aktivitesi ile ilişkili olduğu bilinmektedir. Başka bir deyişle, yarım dairenin çapı küçüldükçe yük transfer direnci azalır ve dolayısıyla elektrokatalitik aktivite artar. Şekil 4.12'den açıkça görülebileceği gibi, yük transfer dirençleri $Pd/C > Pd_{50}Ag_{50}/C > Pd_{70}Ag_{20}Ni_{10}/C$ şeklinde sıralanabilir. Sonuç

olarak, en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ elektrokatalizörü göstermiştir ve bu sonuçlar elde edilen CV sonuçlarıyla paralellik arz etmektedir.



Şekil 4.12. Pd/C , $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{C}$ ve $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{C}$ elektrokatalizörlerinin 0.45 V potansiyelde 0.5 M H_2SO_4 + 1 M HCOOH çözeltisindeki EIS sonuçları.

4.2. PdNi/CNT Katalizörleri

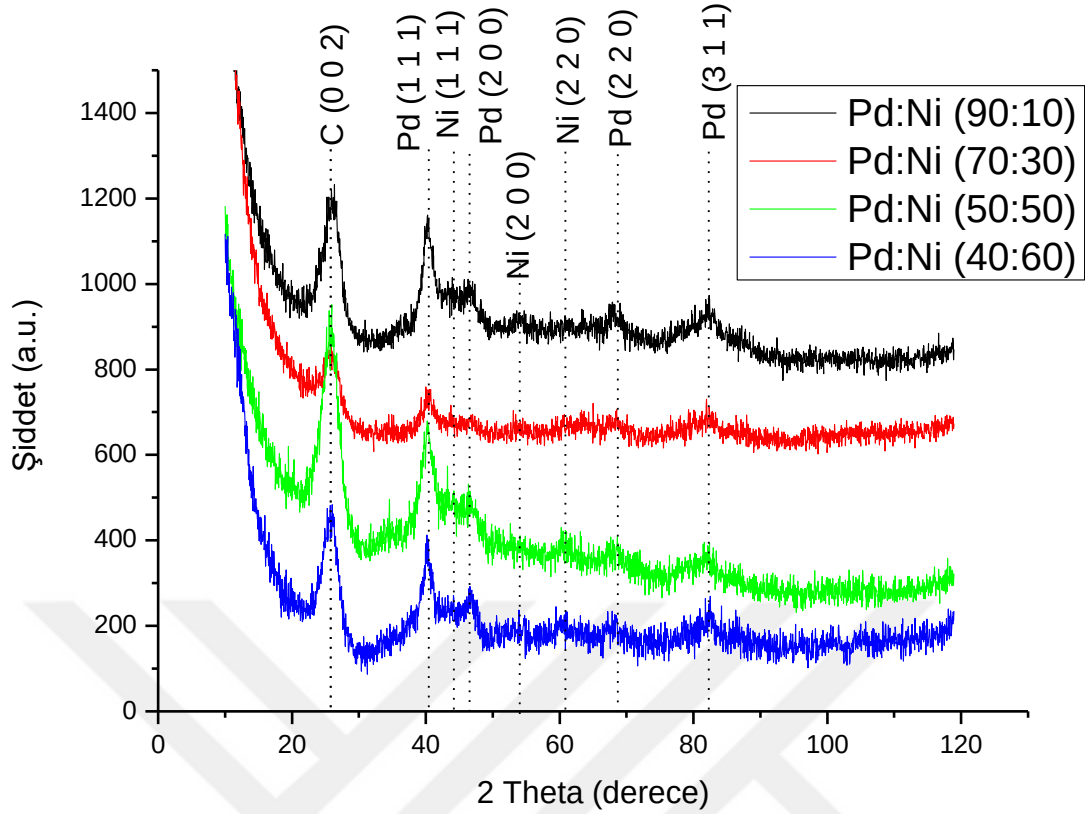
Söz konusu tez çalışmasının bu bölümünde Pd/CNT ve PdNi/CNT elektrokatalizörleri, NaBH_4 indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörler Pd ve Ni'nin atomik molar oranları değiştirilerek hazırlanmıştır. Değişen metal oranlarında sentezlenen katalizörlerin yığın kompozisyonları ise ICP-MS ile belirlenmiştir. Ayrıca söz konusu katalizörler BET, XRD, TEM ve HRTEM ile de karakterize edilmiştir. Bu katalizörlerin elektrokimyasal olarak aktivitesini ve kararlılığını belirlemek için ise CV, CA ve EIS yöntemleri kullanılmıştır.

4.2.1. PdNi/CNT katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu

Pd/CNT ve PdNi/CNT katalizörleri NaBH_4 indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. PdNi/C katalizörü 90:10, 70:30, 50:50 ve 40:60 atomik molar oranlarında hazırlanmıştır. Söz konusu bimetalik katalizörlerin önce elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir ve iyi sonuç alınan katalizörlere karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Bu doğrultuda $\text{Pd}_{90}\text{Ag}_{10}/\text{C}$ ve Pd/C katalizörlerinin ICP-MS, TEM, BET ve XRD sonuçları bu bölümde verilmiştir.

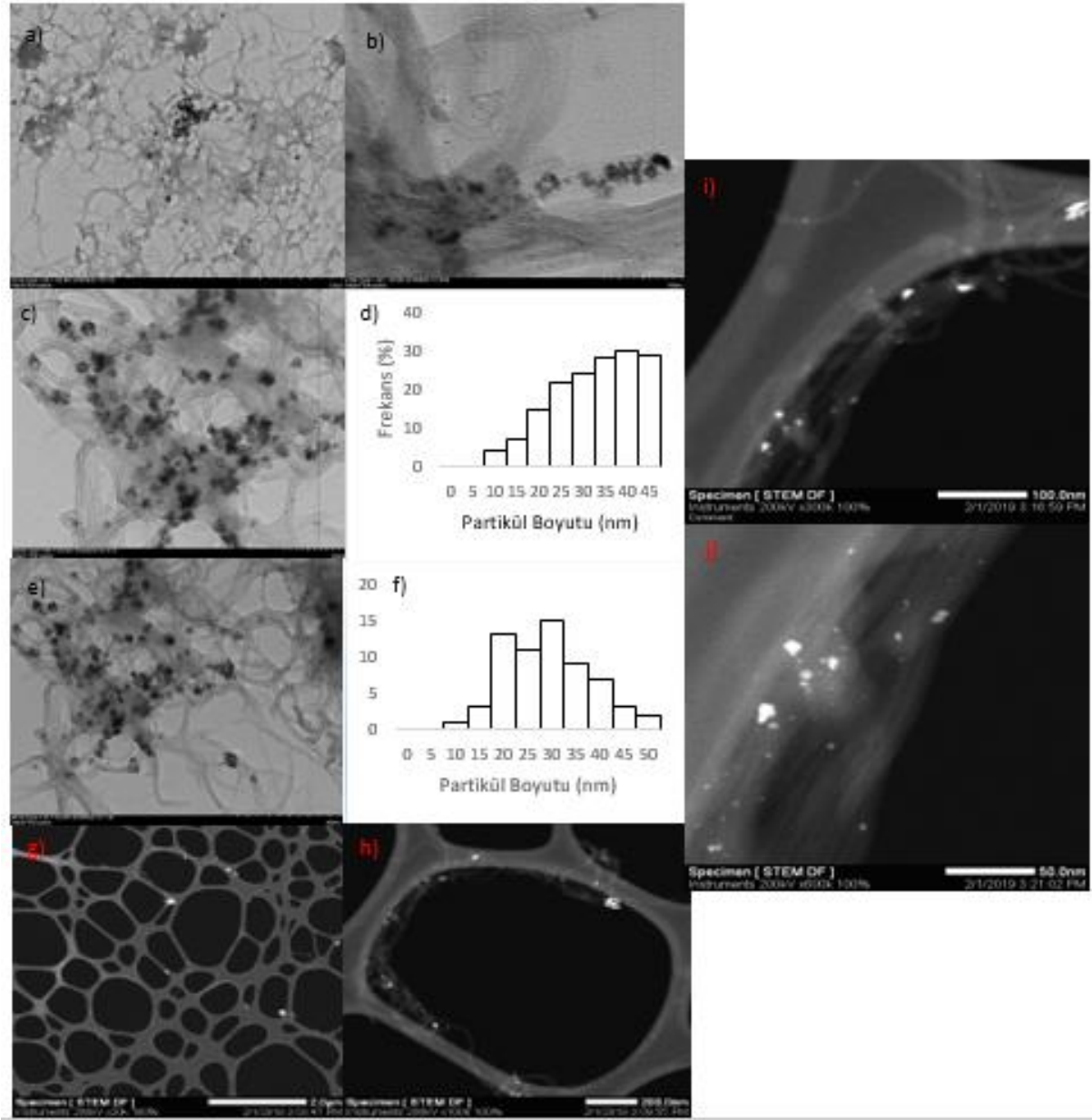
Değişen atomik oranlardaki PdNi/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri Şekil 4.13'de verilmiştir. C (0 0 2) düzleminden kaynaklanan kırınım piki 25° 2θ açısında gözlemlenmiştir. $\text{Pd}_{90}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$ için 40.2° , 46.3° , 67.9° ve 82.2° 'deki kırınım pikleri sırasıyla Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) yüzeylerine karşılık gelmektedir. $\text{Pd}_{70}\text{Ni}_{30}/\text{CNT}$ elektrokatalizörü için de aynı Pd düzlemlerine ait pikler gözlemlenmiştir, ancak bu piklerin bulundukları 2θ açılarında bir miktar kaymalar tespit edilmiştir. $\text{Pd}_{70}\text{Ni}_{30}/\text{CNT}$ elektrokatalizörü için Pd'nin (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerine ait kırınım pikleri 40.4° , 46.8° , 68.4° ve 82.3° 2θ açılarında yer almaktadır. 63.5° 2θ açısında gözlemlenen Ni (2 2 0) kırınım piki $\text{Pd}_{90}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{70}\text{Ni}_{30}/\text{CNT}$ elektrokatalizörleri için çok belirgin değil iken $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{CNT}$ elektrokatalizörleri için çok daha belirgindir.

Şekil 4.13'den, Pd piklerinin, katalizör sistemindeki artan Ni miktarı ile pozitif bir kayma gösterdiği görülmektedir. $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{CNT}$ katalizörlerinin XRD desenlerinde yaklaşık $2\theta=62^\circ$ civarında yapıda NiO varlığına işaret eden NiO (2 2 0) piki yer almaktadır (NiO JCPDS Card No: 47-1049). Bu pik $\text{Pd}_{90}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$ için neredeyse sönümlenmişken, $\text{Pd}_{70}\text{Ni}_{30}/\text{CNT}$ için çok belirgin olmasa da gözlemlenmiştir. Ayrıca, $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{CNT}$ elektrokatalizörleri için daha belirgin olmakla beraber tüm elektrokatalizörler için 44.0° 2θ açısında Ni (1 1 1) düzleminden kaynaklanan difraksiyon piki yer almaktadır. Ni/Pd oranının artmasıyla birlikte gözlenen piklerdeki kayma ve Pd ve Ni standart kart değerlerinden farklı 2θ açılarında gözlemlenen pikler, yeni bir fazın oluşması ile açıklanabilir (Ribeiro ve ark., 2008). $\text{Pd}_{90}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{70}\text{Ni}_{30}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin kristal boyutları Scherrer denklemi ile sırasıyla 16.2, 15.5, 17.4 ve 14.5 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.13. Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT katalizörlerinin XRD desenleri.

Pd₉₀Ni₁₀/CNT'nin morfolojisi TEM analizi ile karakterize edilmiştir ve ortalama partikül boyutu Image J yazılımı kullanılarak elde edilmiştir. Şekil 14 (a-f), PdNi/CNT'nin TEM ve HAAD-STEM görüntüleri ile karşılık gelen parçacık boyutu histogramlarını göstermektedir. Aglomerasyona bağlı olarak nanopartiküllerin homojen olmayan dağılımı Şekil 4.14c'den görülebilir. Bununla birlikte, Şekil 4.14a ve Şekil 4.14b'den aglomerasyon seviyelerinin nispeten düşük olduğu sonucuna varılabilir. Ek olarak, Şekil 4.14f'de, Pd ve Ni nanopartiküllerinin çok duvarlı CNT'nin dış yüzeyine bağlandığı açıkça görülmüştür. Şekil 4.14d ve Şekil 4.14e, nanopartiküllerin büyük bir kısmının dar bir aralıkta dağıldığını göstermektedir. Çok duvarlı CNT'nin yapısı, HAAD-STEM görüntüsünden açıkça görülmüştür (Şekil 4.14g). Nanopartiküllerin aglomere olduğu gerçeği HAAD-STEM görüntüsü ile de doğrulanmıştır (Şekil 4.14h). CNT desteğine tutunan nanopartiküller, Şekil 4.14g ve f'deki HAAD-STEM görüntüleri ile daha net bir şekilde takip edilebilir. Image J yazılımı kullanılarak küresel nanopartiküllerin ortalama partikül boyutu 26.7 nm olarak bulunmuştur.



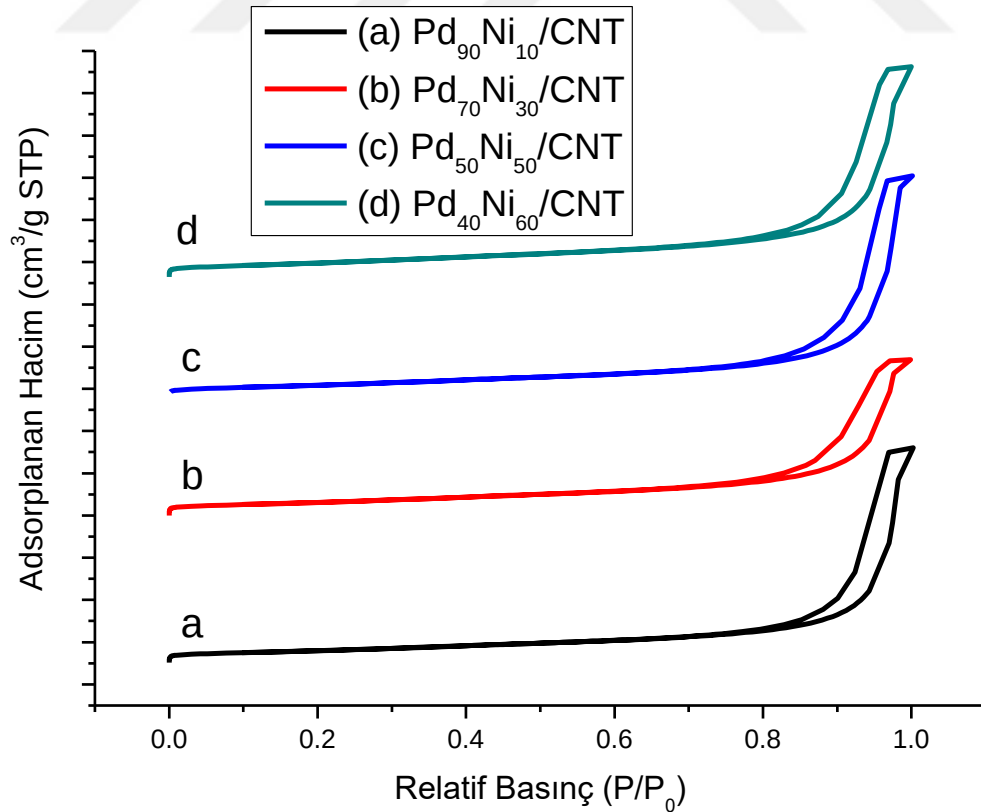
Şekil 4.14. Pd₉₀Ni₁₀/CNT'nin TEM ve HAAD-STEM görüntüleri ve karşılık gelen partikül boyut dağılım histogramları.

Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT elektrokatalizörlerinin BET yüzey alanlarını, gözenek hacmini ve ortalama partikül boyutlarını hesaplayarak karakterize etmek için N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.15'te verilmiştir. Tüm katalizörler, ilgili IUPAC sınıflandırmasına göre elektrokatalizörlerin mezogözenekli yapısını gösteren, H3 tipi histerezis döngüleri ile tip V şeklinde izoterm sergilemişlerdir. Elde edilen BET izotermelerinde düşük nispi basınçlarda ($P/P_0 < 0.1$) yatay bir eğilim gözlemlenmiştir ve bu da Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT elektrokatalizörlerinin mikro gözeneklere sahip olmadığını kanıtlamaktadır. Elektrokatalizörlerdeki makro gözeneklerin varlığı ise nispeten yüksek kısmi

basınçlarda ($P/P_0 > 0.9$) adsorpsiyonun devam etmesine neden olmuş olabilir. $Pd_{90}Ni_{10}/CNT$, $Pd_{70}Ni_{30}/CNT$, $Pd_{50}Ni_{50}/CNT$ ve $Pd_{40}Ni_{60}/CNT$ 'lerin BET yüzey alanları sırasıyla 215.3, 233.2, 239.9 ve 254.4 m^2/g olarak bildirilmiştir. Pd:Ni oranının azalmasıyla BET yüzey alanı ve gözenek hacmi değerlerindeki artış Çizelge 4.4'den izlenebilir. Hazırlanan katalizörlerin ortalama partikül boyutu, tüm partiküllerin aynı partikül ebadına sahip olduğu ve bu partiküllerin şekil olarak küresel olduğu varsayılarak hesaplanmıştır (Dodd ve ark., 2006). Aşağıdaki denklem ve BET analizinden toplanan veriler bu hesaplama için kullanılmıştır;

$$\alpha = \frac{6}{\rho \times d} \quad (4.1)$$

Burada α gram partikül başına yüzey alanı, d küresel partikül çapı ve ρ partikül yoğunluğudur. Bu ilişkiye göre hazırlanan $Pd_{90}Ni_{10}/CNT$, $Pd_{70}Ni_{30}/CNT$, $Pd_{50}Ni_{50}/CNT$ ve $Pd_{40}Ni_{60}/CNT$ katalizörlerinin ortalama partikül boyutu sırasıyla 27.9, 25.7, 25.0 ve 23.6 nm olarak bulunmuştur. Ortalama partikül boyutu açısından BET ve TEM sonuçlarının benzerliği, partiküllerin küresel olduğunu ve dar bir partikül boyut skalasında dağıldığını göstermektedir.

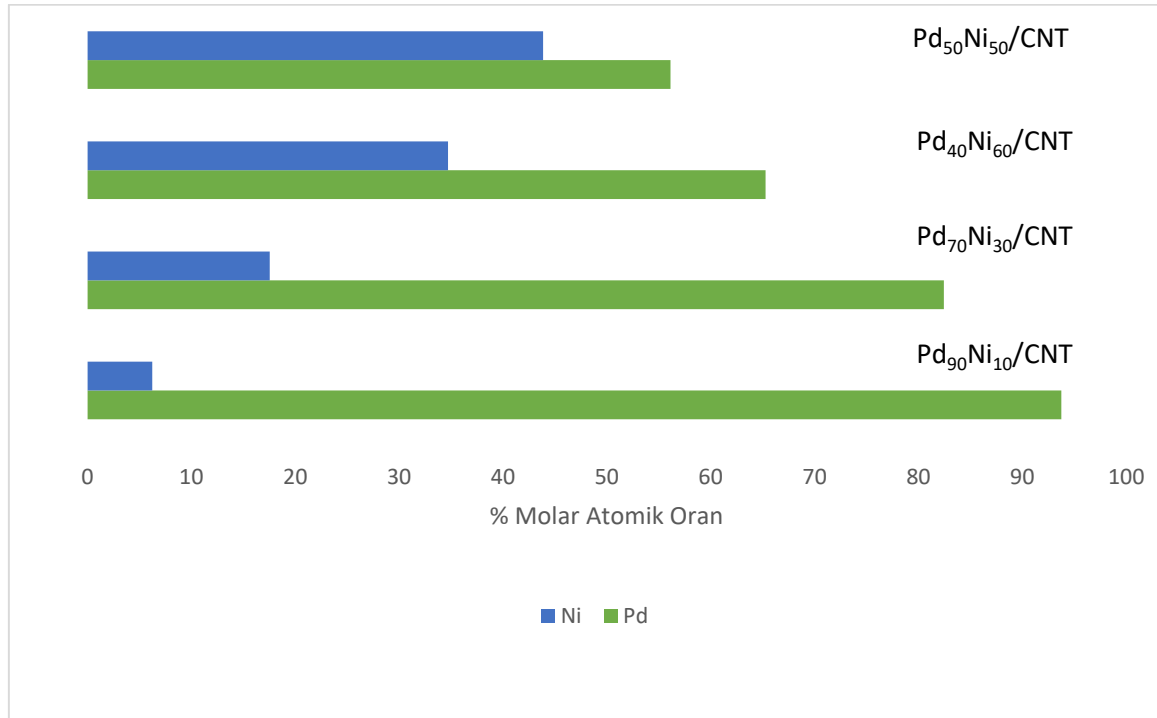


Şekil 4.15. $Pd_{90}Ni_{10}/CNT$, $Pd_{70}Ni_{30}/CNT$, $Pd_{50}Ni_{50}/CNT$ ve $Pd_{40}Ni_{60}/CNT$ katalizörlerinin BET izotermi.

Çizelge 4.4. Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT'nin özellikleri

Numuneler	BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama partikül boyutu (nm)
Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT	215.3	0.584	27.9
Pd ₇₀ Ni ₃₀ /CNT	233.2	0.617	25.7
Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT	239.9	0.656	25.0
Pd ₄₀ Ni ₆₀ /CNT	254.4	0.707	23.6

PdNi/CNT elektrokatalizörlerinin Pd: Ni oranını kontrol etmek için ICP-MS çalışması yürütülmüştür ve Şekil 4.16, PdNi katalizörlerinin atomik molar oranını göstermektedir. Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT elektrokatalizörlerinin molar Pd: Ni oranları sırasıyla 93.9: 6.1, 82.4: 17.6, 65.2: 34.8 ve 56.1: 43.9 olarak bulunmuştur. Bu oranların hedeflenen atomik metal oranları olan 90:10, 70:30, 50:50 ve 40:60'a yakınlığı aşıkârdır. Bu nedenle PdNi katalizörlerinin Pd: Ni oranları açısından başarıyla sentezlendiği söylenebilir.

Şekil 4.16. Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT katalizörlerinin atomik molar oranları.

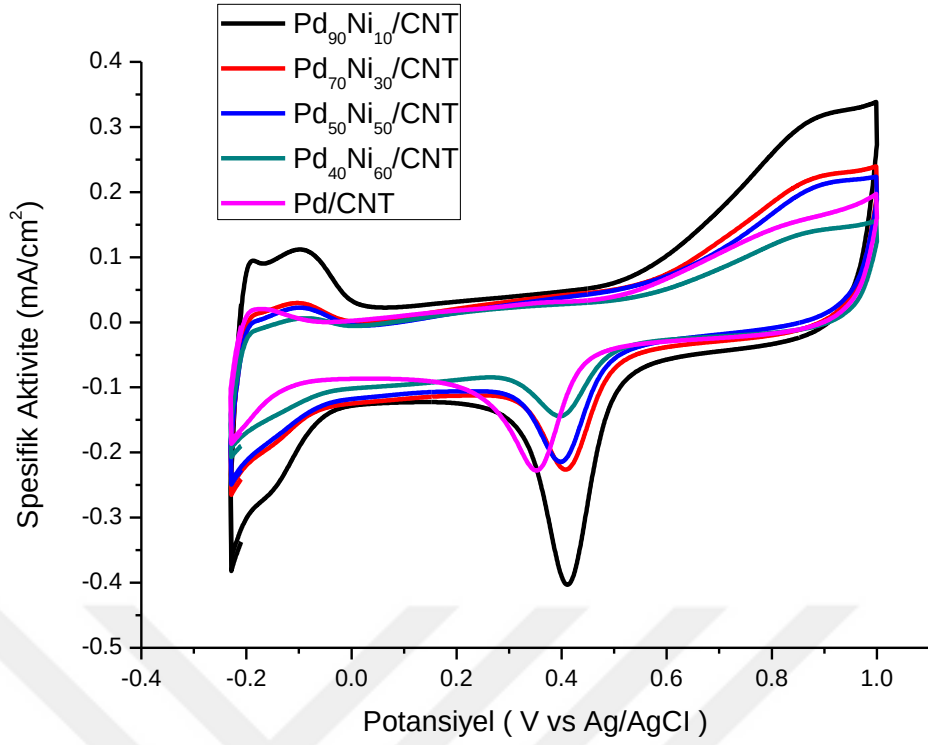
4.2.2. PdNi/CNT elektrokatalizörlerinin elektrokimyasal performansı

Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT, Pd₄₀Ni₆₀/CNT ve Pd/CNT elektrokatalizörlerinin elektrokimyasal performansları CV, CA ve EIS kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.17, 50 mV/s tarama hızında 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen PdNi/CNT elektrokatalizörlerinin voltamogramlarını göstermektedir. PdNi/CNT'lerin bariz bir şekilde görülen ve kolaylıkla tanımlanabilecek hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon bölgesi (-0.2-0 V vs Ag/AgCl), çift katman bölgesi (0-0.3 V vs Ag/AgCl) ve oksit oluşumuyla ilgili pikler (0.3-1 V vs Ag/AgCl) sergilediği açıkça görülmektedir. Ayrıca oksitlerin indirgenmesini gösteren ters taramada, piklerin Ni ilavesiyle pozitif kayma gösterdiği açıktır. Bu, PdNi alaşımının oksofilik yapısına bağlanabilir (Li ve ark., 2017). Elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA), ters taramada PdO indirgeme piki kullanılarak hesaplanmıştır. PdNi/CNT'ler için ECSA değerleri Eş. 4.2 kullanılarak elde edilir (Zhang ve ark., 2015):

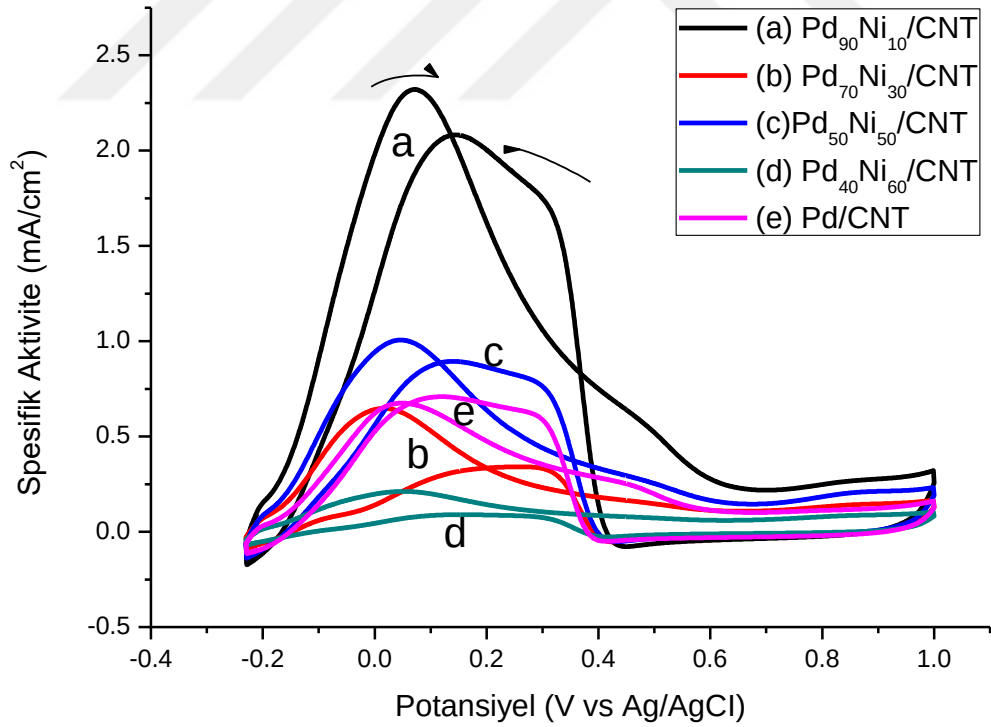
$$ECSA = \frac{Q}{0.405 \times Pd_m} \quad (4.2)$$

Burada Q (mC), PdO indirgeme pikinin alanı olan kolumbik yük, Pd_m (g) Pd miktarıdır ve 0.405 mC/cm² sayısı ise bir tek tabaka PdO indirgenmesi için gereken yük gereksinimidir.

Söz konusu formül ile bulunan ECSA değerleri Çizelge 4.5'de özetlenmiştir ve buna göre Pd/CNT, Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT'nin ECSA değerleri sırasıyla 22,7, 43,0, 21,4, 20,5 ve 12,5 m²/g olarak bulunmuştur. Pd₉₀Ni₁₀/CNT, diğer elektrokatalizörler arasında en yüksek ECSA değerine sahip elektrokatalizördür ve bu elektrokatalizörün elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı değeri, Pd/CNT'ninkinden 1.89 kat daha yüksektir. Bu sonuç, Pd₉₀Ni₁₀/CNT katalizörünün formik asit elektrooksidasyonu için elektrokimyasal performansının çok daha iyi olabileceğine işaret etmektedir.



Şekil 4.17. Pd/CNT, Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT'nin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki CV eğrileri.



Şekil 4.18. Pd/CNT, Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT'nin 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CV eğrileri.

Çizelge 4.5. PdNi/CNT elektrokatalizörlerinin elektrokimyasal özellikleri

Katalizörler	İleri tarama pik potansiyeli (V)	Spesifik aktivite (mA/cm ²)	Kütlesel aktivite (mA/mg Pd)	Başlangıç potansiyeli (V)	ECSA (m ² /g)
Pd/CNT	0,049	0.68	176.2	-0.189	22.7
Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT	0.072	2.32	613.9	-0.193	43.0
Pd ₇₀ Ni ₃₀ /CNT	0.015	0.65	175.0	-0.195	21.4
Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT	0.047	1.01	274.8	-0.191	20.5
Pd ₄₀ Ni ₆₀ /CNT	0,052	0.21	58.5	-0.179	12.5

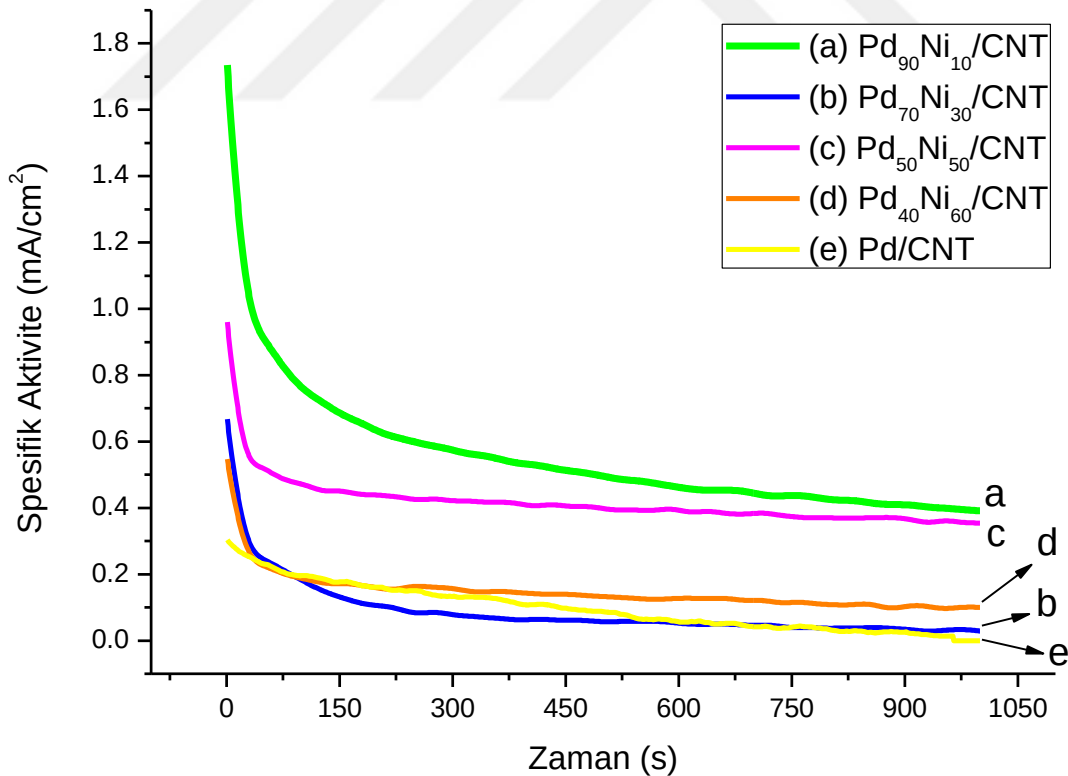
Şekil 4.18; Pd/CNT, Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CV profillerini göstermektedir. Geri taramada 0.1 V civarında gözlemlenen pik, yüzeyde adsorbe edilmiş karbonlu bileşikler olmaksızın genel formik asit elektrooksidasyonunu göstermektedir (Liu ve ark., 2009). Geri taramadaki çalışma koşulları gerçek çalışma koşullarından önemli ölçüde saptığı için, elektrokatalizörlerin performansları ileri taramaya göre değerlendirilmiştir. Şekil 4.18'den görülebileceği üzere, elektrokatalizörlerin voltamogramlarında ileri taramada 0.06 V'de oksidasyon pikleri gözlemlenmiştir. Formik asit elektrooksidasyonuna işaret eden bu pikin düşük potansiyelerde yer alması, söz konusu reaksiyonun tepkime yolu olarak dehidrojenasyon ile açıklanabileceğine delalettir (Guo ve ark., 2014; Li ve ark., 2016).

Çizelge 4.5'e göre, Pd₄₀Ni₆₀/CNT dışındaki tüm iki metalli katalizörlerin başlangıç potansiyeli, Pd/CNT'ye kıyasla negatif potansiyelerde yer almaktadır, bu da formik asit elektrooksidasyonunun Ni varlığıyla daha kolay gerçekleştiğine işaret etmektedir (Xu ve ark., 2008). Pd/CNT, Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT'nin spesifik aktiviteleri sırasıyla 0.68, 2.32, 0.65, 1.01 ve 0.21 mA/cm² olarak bulunmuştur ve Çizelge 4.5'de özetlenmiştir. Çizelge 4.5'den görülebileceği gibi, Pd₄₀Ni₆₀/CNT'nin spesifik aktivitesi diğer katalizörlerden önemli ölçüde daha düşüktür. Bu durumun söz konusu elektrokatalizörün yapısındaki NiO'dan kaynaklandığı düşünülmektedir. NiO'nun Pd yüzeyinde yeterince yer kaplamayamaması, Ni'nin elektrokatalitik aktiviteye olan pozitif katkısını sınırlandırmıştır (El-Nagar ve ark., 2012). Elektrokatalizörlerin XRD deseninden en şiddetli NiO piklerinin

$\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{CNT}$ 'da olduğu açıkça görülmektedir ve bu durum yukarıda yapılan yorumu güçlendirmektedir. Ayrıca $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{CNT}$ elektrokatalizörünün ECSA değerinin, diğer elektrokatalizörlere göre daha düşük olması da NiO 'nun negatif etkisini kanıtlar niteliktedir.

$\text{Pd}_{90}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$, Pd/CNT 'den 3.4 kat daha yüksek olmak kaydıyla en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi göstermiştir. İlgili literatüre göre, Pd ve Ni arasındaki sinerjistik etki, artan elektrokatalitik aktiviteye neden olmuş olabilir (Nurunnabi ve ark., 2006; Ye ve ark., 2018). Bu çalışmada hazırlanan iki metalli katalizörlerin parçacık boyutu ve BET yüzey alanları birbirine çok yakındır. Bu sonuçlara dayanarak, kullanılan metallerin optimum oranının, $\text{Pd}_{90}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$ 'nin daha yüksek elektrokatalitik aktivite göstermesinin ana nedeni olabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.6, sonuçlarımız ile literatürde bildirilen diğer çalışmalar arasında bir karşılaştırmayı göstermektedir. Buradan, $\text{Pd}_{90}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$ 'nin son yıllarda bildirilen katalizörlerden üstün performans gösterdiği sonucuna varılabilir. Bu kadar hızlı ve basit bir yöntemle sentezlenen katalizörlerin aktivitesindeki önemli gelişmeler, yalnızca metal bileşimi değiştirilerek gerçekleştirildiği gözden kaçmamalıdır.



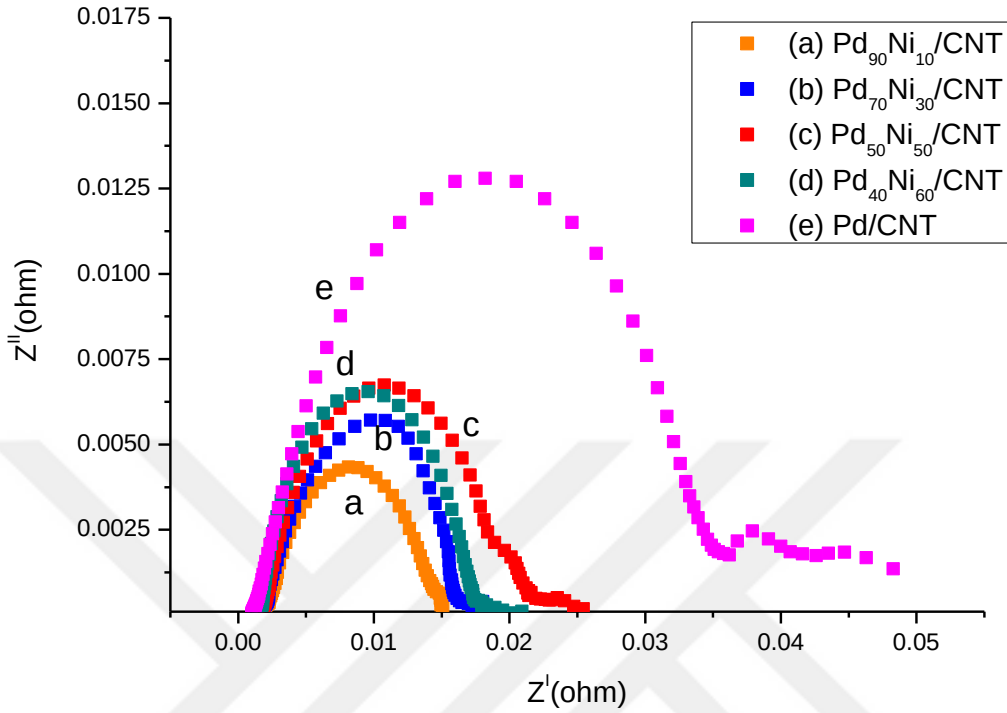
Şekil 4.19. Pd/CNT , $\text{Pd}_{90}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{70}\text{Ni}_{30}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{50}\text{Ni}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{60}/\text{CNT}$ 'nin 0.5 M H_2SO_4 + 1 M HCOOH çözeltisindeki CA eğrileri.

Çizelge 4.6. Formik asit elektrooksidasyonu için Pd temelli katalizörlerin literatür özeti

Katalizör	Çözelti	Spesifik aktivite veya kütlesel aktivite	Referanslar
PdNPs/NCB/CCE	1 M HCOOH + 0.5 M H ₂ SO ₄	24.90 mA/cm ²	(Habibi ve Mohammadyari, 2016)
PdRu	0.5 M HCOOH + 0.5 M HClO ₄	1.7-3.4 mA/cm ²	(Kang ve ark., 2018)
Dendritik Pd	0.5 M HCOOH + 0.1 M H ₂ SO ₄	2 mA/cm ²	(Ma ve ark., 2018)
Pd/Ni	1 M HCOOH + 0.5 M H ₂ SO ₄	260 mA/mg Pd	(Assaud ve ark., 2014)
Pd/PWA-C	0.5 M HCOOH + 0.1 M H ₂ SO ₄	1.25 mA/cm ²	(Tian ve ark., 2018)
Pt/CoAu	0.5 M HCOOH + 0.1 M H ₂ SO ₄	1.1 mA/cm ²	(Li ve ark., 2018)
Pd ₉₀ Ni ₁₀ /CNT	1 M HCOOH + 0.5 M H ₂ SO ₄	2.32 mA/cm ²	Bu çalışma
Pd ₅₀ Ni ₅₀ /CNT	1 M HCOOH + 0.5 M H ₂ SO ₄	1.01 mA/cm ²	Bu çalışma
Pd ₇₀ Ni ₃₀ /CNT	1 M HCOOH + 0.5 M H ₂ SO ₄	0.65 mA/cm ²	Bu çalışma

CA, tüm PdNi/CNT katalizörlerinin 1000 saniye süreyle -0.1 V'de kararlılığını değerlendirmek için kullanılmıştır ve sonuçlar Şekil 4.19'da sunulmuştur. 1000 saniyenin sonundaki Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT, Pd₄₀Ni₆₀/CNT Pd₇₀Ni₃₀/CNT ve Pd/CNT için spesifik aktivite değerleri 0.39, 0.36, 0.1, 0.03 ve 0.01 mA/cm² olarak bulunmuştur. Şekil 4.19'dan görülebileceği gibi, Pd₉₀Ni₁₀/CNT'nin spesifik aktivitesi başlangıçta keskin bir şekilde düşmesine rağmen, 1000 saniye boyunca en yüksek spesifik aktiviteyi sergilemiştir. Ek olarak,

tüm iki metalli katalizörler, Pd ve Ni arasında yukarıda bahsedilen sinerjizmi destekler şekilde Pd/CNT'ninkinden çok daha iyi kararlılık göstermiştir.



Şekil 4.20. Pd/CNT, Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT'nin 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki EIS profilleri.

PdNi/CNT elektrokatalizörlerinin elektron transfer potansiyeli; Pd/CNT, Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT elektrokatalizörlerinin EIS ve ilgili Nyquist grafikleri kullanılarak araştırılmıştır ve ilgili grafik Şekil 4.20'de verilmiştir. Yük transfer direncinin (R_{ct}), elde edilen yarım daire çapına göre yorumlanabileceği literatürden bilinmektedir. Başka bir deyişle, daha küçük yarım daire çaplı eğriler gösteren katalizörler daha küçük R_{ct} ve daha yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahiptir. Buna göre, Şekil 4.20'den, Pd₉₀Ni₁₀/CNT elektrokatalizörünün diğerlerine göre en düşük R_{ct} ve en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu açıktır. Ayrıca, tüm bimetalik PdNi/CNT'lerin R_{ct} 'si, Pd/CNT'den daha düşüktür. EIS sonuçları CV ve CA sonuçları ile uyumludur. Pd'nin yüzeyindeki formik asit elektrooksidasyon reaksiyonunun mekanizması hakkındaki açıklamalar tartışmalı olsa da, araştırmacılar karbonlu bileşiklerin, -OH ve -COOH gruplarının Pd'nin yüzeyini zehirlediğini öne sürüyorlar (Wang ve ark., 2014; Wang ve ark., 2014). Dahası, Zhou ve ark. yük aktarım direncinin artmasıyla zehirlenme toleransının azaldığını rapor etmişlerdir (Zhou ve ark., 2010). Buna göre, en düşük yük transfer direncini gösteren Pd₉₀Ni₁₀/CNT'nin, en yüksek zehirlenme toleransına sahip olduğu sonucuna varılabilir.

4.3. Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT ve Pd₅₀Zn₅₀/CNT Elektrokatalizörleri

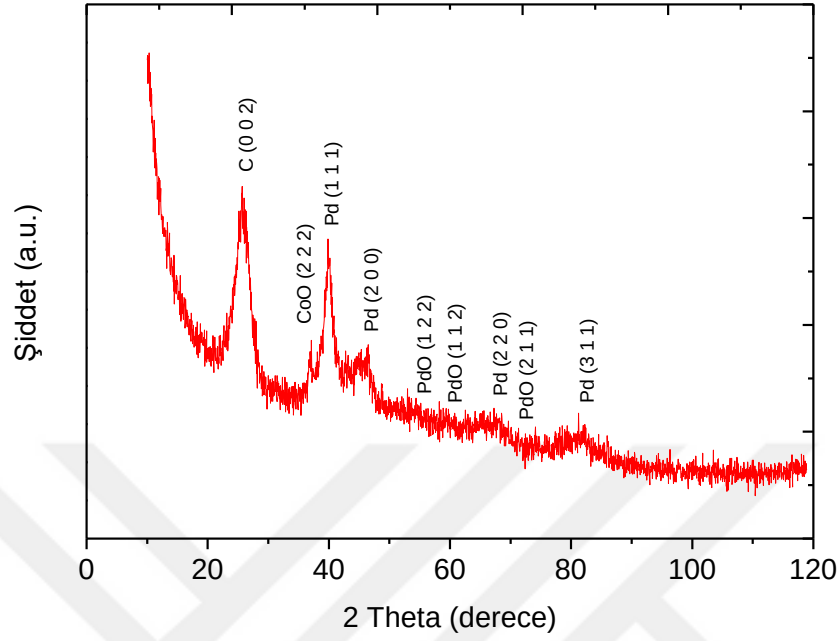
Söz konusu tez çalışmasının bu bölümünde Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT ve Pd₅₀Zn₅₀/CNT elektrokatalizörleri, NaBH₄ indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen bu katalizörler Pd, Co, V, Mn ve Zn'nin atomik molar oranları değiştirilerek hazırlanmıştır. Değişen metal oranlarında sentezlenen katalizörlerin yığın kompozisyonları ise ICP-OES ile belirlenmiştir. Ayrıca söz konusu katalizörler XRD, TEM ve XPS ile karakterize edilmiştir. Bu katalizörlerin elektrokimyasal olarak aktivitesini ve kararlılığını belirlemek için ise CV ve CA yöntemleri kullanılmıştır.

4.3.1. Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT ve Pd₅₀Zn₅₀/CNT katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu

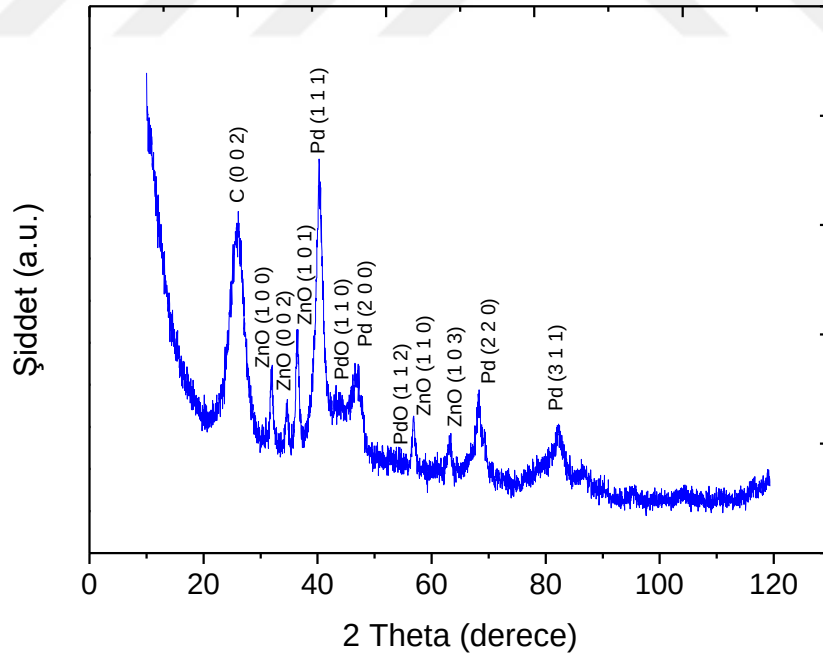
Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT ve Pd₅₀Zn₅₀/CNT elektrokatalizörleri NaBH₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır. Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT ve Pd₅₀Zn₅₀/CNT elektrokatalizörlerinin hepsi 50:50 atomik molar oranında hazırlanmıştır. Söz konusu iki metalli katalizörlerin önce elektrokimyasal testleri gerçekleştirilmiştir ve en iyi ve en kötü performans gösteren elektrokatalizörlere karakterizasyon işlemleri uygulanmıştır. Bu doğrultuda Pd₅₀Co₅₀/C ve Pd₅₀Zn₅₀/CNT katalizörlerinin ICP-OES, TEM, XPS ve XRD sonuçları bu bölümde verilmiştir.

Şekil 4.21, Şekil 4.22, Şekil 4.23 ve Şekil 4.24 sırasıyla Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀V₅₀/CNT'nin XRD analiz sonuçlarını göstermektedir. 25.7°, 37.1°, 39.9°, 46.5°, 66.7° ve 81.3° 2 θ değerindeki kırınım pikleri C (0 0 2), CoO (2 2 2), Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) düzlemlerine atfedilmiştir (Şekil 4.21) (Lin ve ark., 2014). Ek olarak, düşük şiddetli PdO'ya işaret eden pikler tespit edilmiştir ve bu tespit PdCo/CNT'nin XPS sonuçları ile de doğrulanmıştır. Pd₅₀Co₅₀/CNT elektrokatalizörü için bunların dışında herhangi bir Co piki gözlemlenmemiştir. Bu durum Co'nun Pd'nin kafes yapısına girmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ulas ve ark., 2019). Pd₅₀Mn₅₀/CNT için 19.1°, 40.1°, 46.5°, 67.9° ve 81.6° 2 θ değerindeki kırınım pikleri sırasıyla Mn₂O₃ (2 0 0), Pd (1 1 1), PdO (1 1 0), Pd (2 0 0), PdO (1 1 2), Pd (2 2 0) ve Pd (3 1 1) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.23) (Park ve ark., 2015). PdV'nin XRD deseninden (Şekil 4.24), Pd ve PdO'nun (JCPDS kartı: 44-0253 ve 41-1426) pikleri dışında VO₂ ve V₂O₅ piklerinin de gözlemlendiği görülebilmektedir. Tüm Pd bazlı bimetalik katalizörlerin kırınım pikleri, bildirilen Pd/CNT katalizörüne göre kaymalar göstermektedir. Bu, bir alaşımlama aşamasının söz konusu olduğunu göstermektedir. Ayrıca

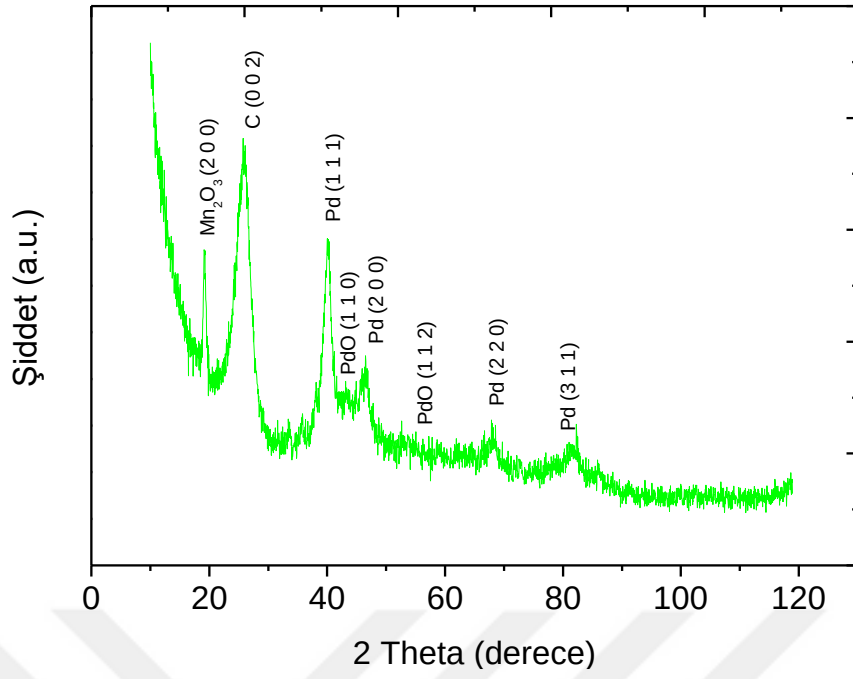
$\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{50}\text{Mn}_{50}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{50}\text{V}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{50}\text{Zn}_{50}/\text{CNT}$ 'nin kristal boyutu Scherrer denklemi kullanılarak hesaplandı ve sırasıyla 6.87, 7.19, 6.55 ve 18.7 nm olarak bulundu.



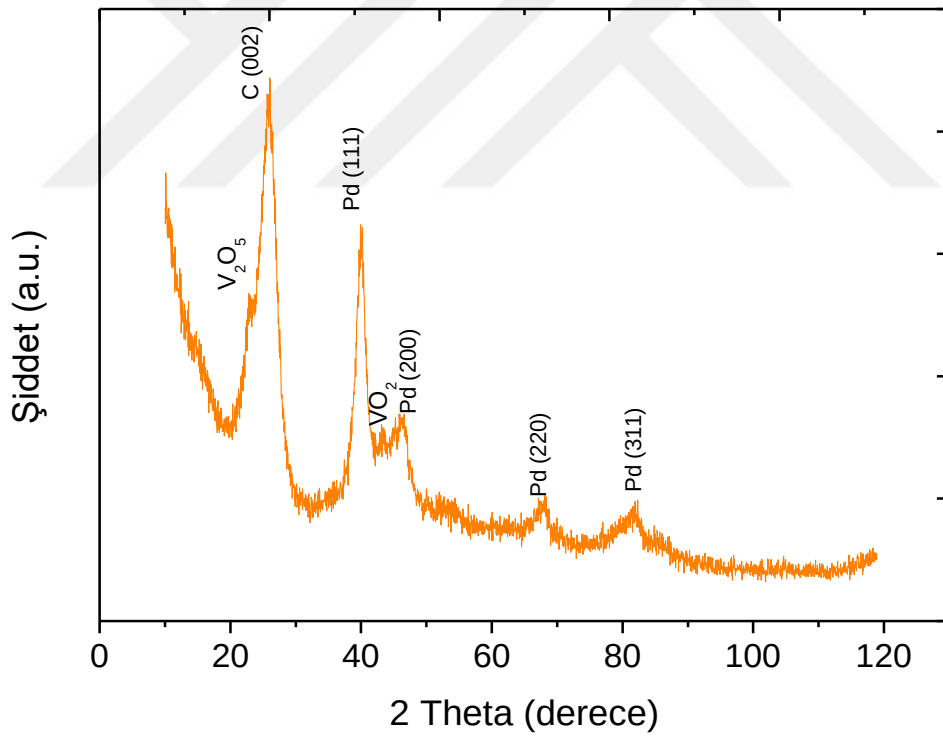
Şekil 4.21. $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}/\text{CNT}$ elektrokatalizörünün XRD deseni.



Şekil 4.22. $\text{Pd}_{50}\text{Zn}_{50}/\text{CNT}$ elektrokatalizörünün XRD deseni.



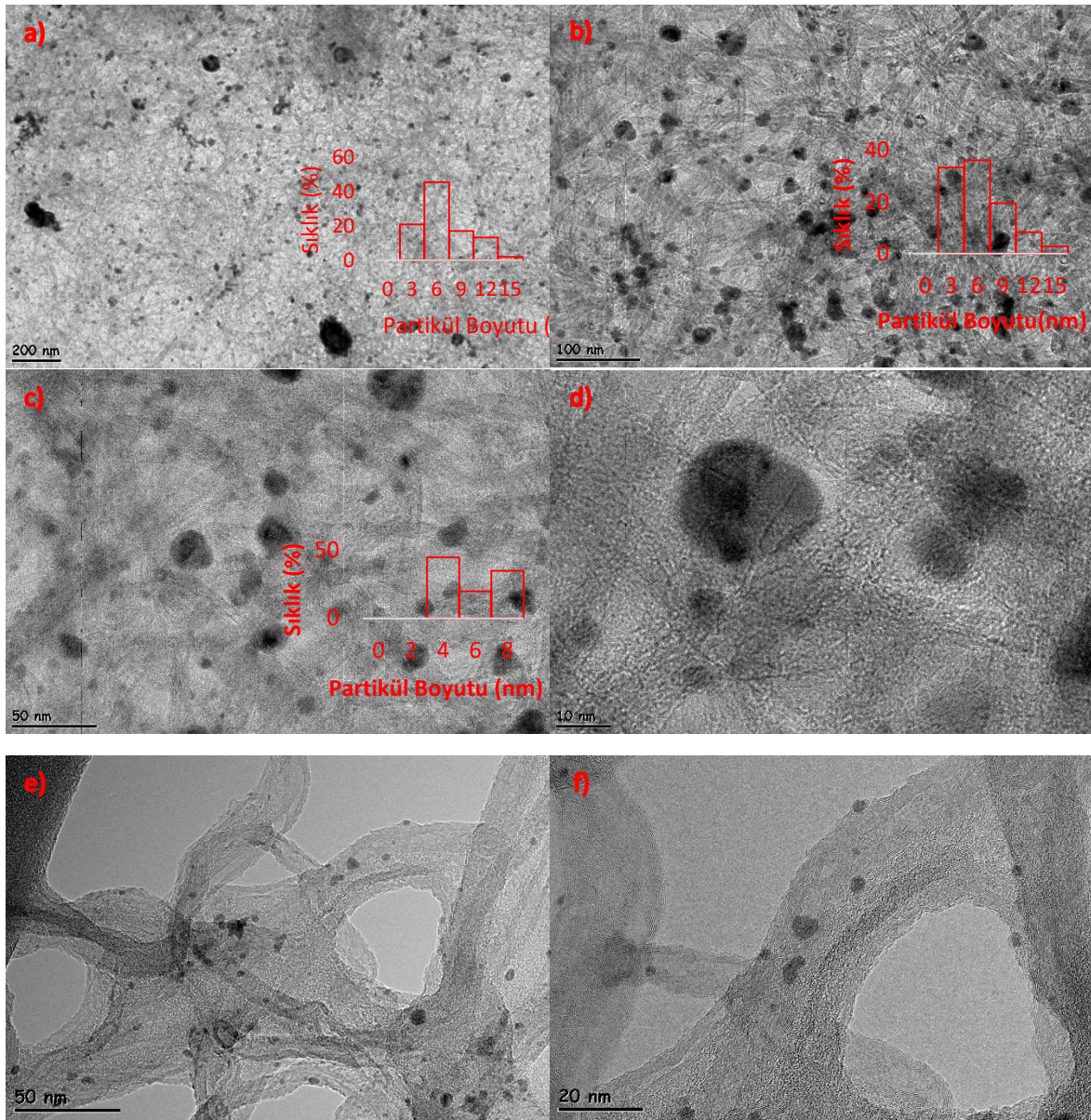
Şekil 4.23. Pd₅₀Mn₅₀/CNT elektrokatalizörünün XRD deseni.



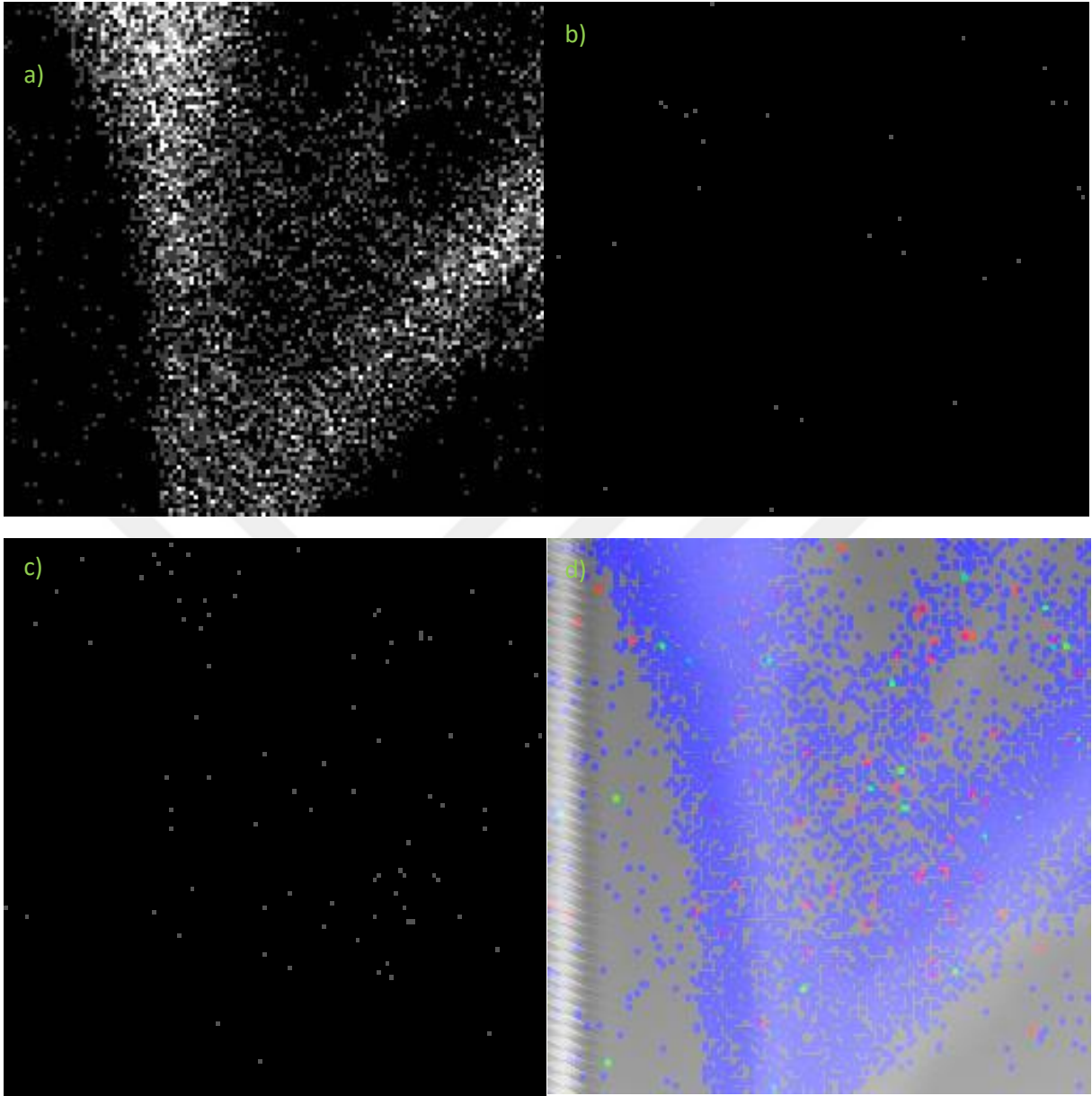
Şekil 4.24. Pd₅₀V₅₀/CNT elektrokatalizörünün XRD deseni.

Pd₅₀Co₅₀/CNT için TEM görüntüleri ve bunlara karşılık gelen partikül boyutu dağılımları Şekil 4.25'de verilmiştir. Şekil 4.25a, b ve c, nanopartiküllerin dar bir boyut aralığında homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Şekil 4.25e ve f'den görülebileceği gibi,

nanopartiküllerin çok büyük bir kısmı CNT'nin iç duvarına tutunmuştur. Pd₅₀Co₅₀/CNT'nin ortalama parçacık boyutu 5.3 nm olarak bulunmuştur ve bu değer Scherrer denkleminde elde edilen kristal boyutuyla uyumludur. Şekil 4.26, Pd₅₀Co₅₀/CNT'nin TEM elementel haritalama görüntülerini göstermektedir. Bu görüntüler CNT üzerindeki homojen metal dağılımını doğrulamaktadır. Düşük metal yükleme oranı nedeniyle XRD ve XPS sonuçlarında gözlemlenen alaşım yapısının varlığı kısmen doğrulanmıştır. ICP-OES analizinden ise Pd₅₀Co₅₀/CNT'nin gerçek molar oranı Pd₄₃Co₅₇/CNT olarak belirlenmiştir. Bu oran, sentezin başarılı olduğunu gösteren hedef Pd: Co oranına yakındır.



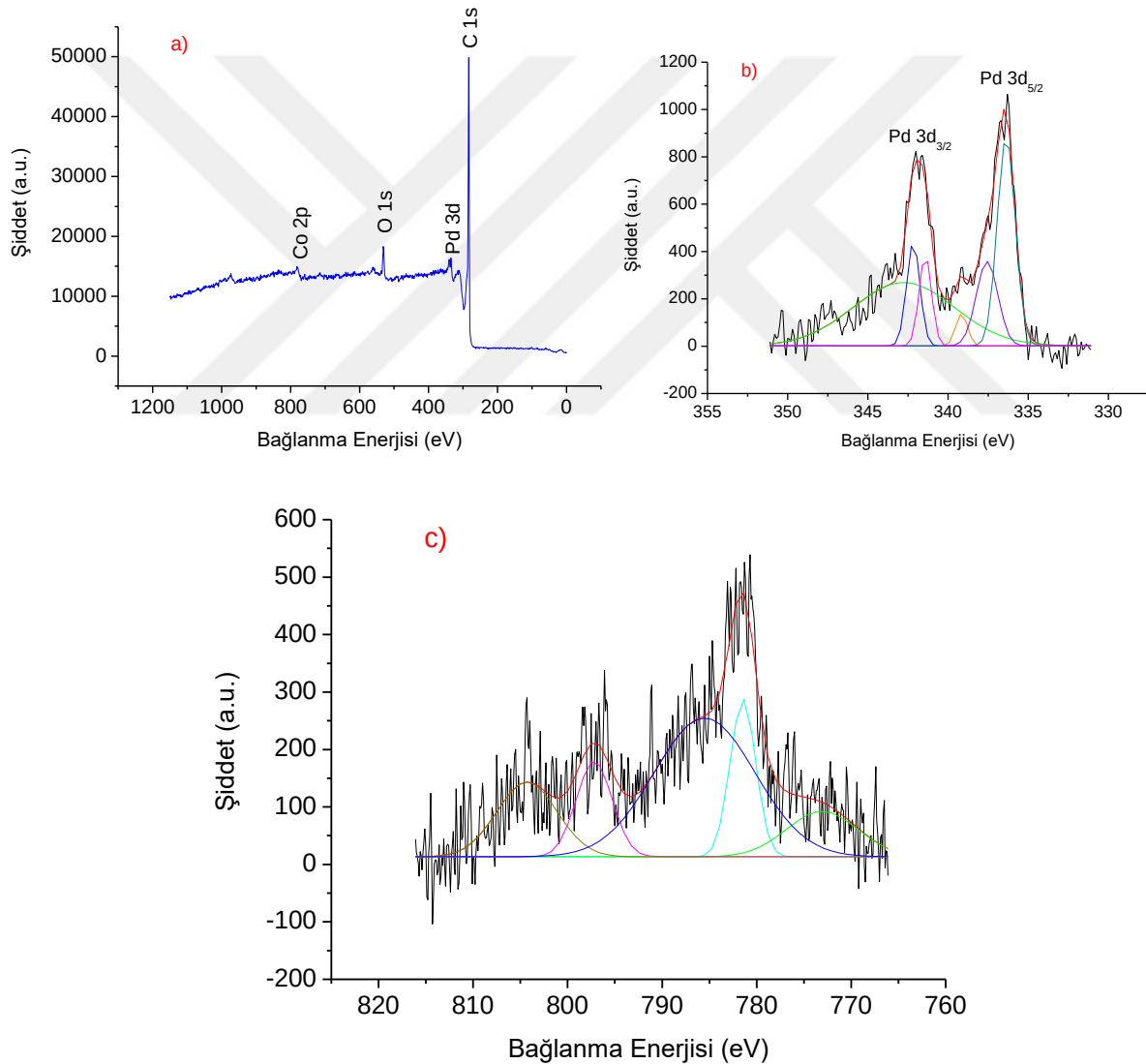
Şekil 4.25. Pd₅₀Co₅₀/CNT elektrokatalizörünün TEM fotoğrafları ve ilgili partikül boyut dağılımı histogramları.



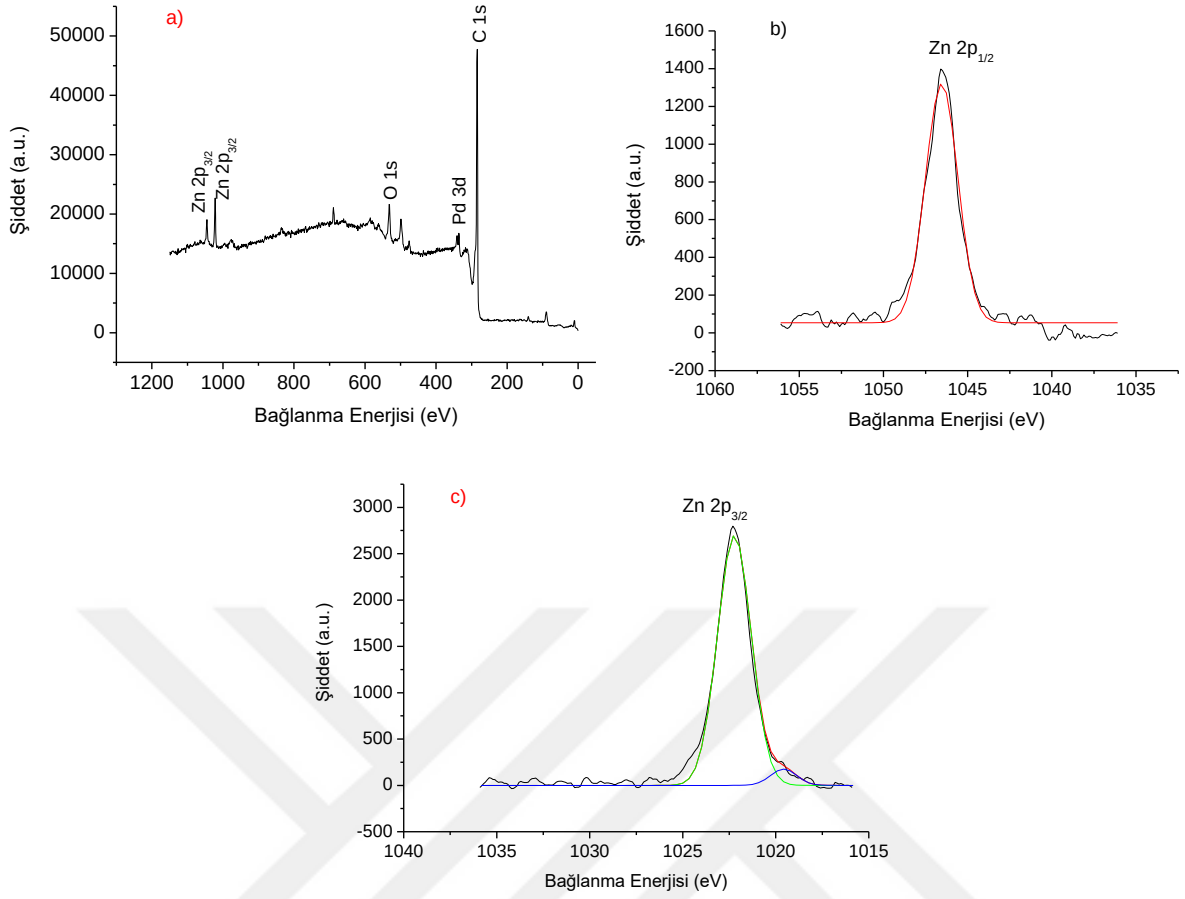
Şekil 4.26. a) C (mavi), b) Pd (yeşil), c) Co (pembe), ve d) PdCo/CNT'nin TEM elementel haritalama fotoğrafı.

Hazırlanan iki metalli katalizörler arasında Pd, Zn ve Co'nun kimyasal durumunu belirlemek için XPS kullanılmıştır. Mn için XPS analizine gerek duyulmamıştır çünkü PdMn elektrokatalizörünün performansı yeterli bulunmamıştır. XPS spektrumundaki kimyasal kaymalar, C1 s pikinin (284.6 eV) bağlanma enerjisi kullanılarak düzenlenmiştir. Şekil 4.27 ve Şekil 4.28; Pd₅₀Co₅₀/CNT ve Pd₅₀Zn₅₀/CNT'nin genel ve çekirdek seviyesindeki spektrumlarını göstermektedir. Pd₅₀Co₅₀/CNT'nin genel XPS spektrumunda Pd 3d, Co 2p, C 1s ve O 1s pikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.27a). Şekil 4.27 ve Çizelge 4.7'de gösterilen XPS sonuçları, hazırlanan Pd₅₀Co₅₀/CNT'nin yüzeyindeki Pd'nin, az miktarda PdO ve sentez için kullanılan Pd tuzu

bulunmasına rağmen çoğunlukla Pd'nin elementel formlarından oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca katalizör sistemindeki Co'nun ağırlıklı olarak Co_3O_4 şeklinde bulunduğu tespit edilmiştir. Dahası, Pd ve Co'nun bağlanma enerjisinde pozitif kayma gözlemlenmiştir, bu kayma metaller arasındaki alaşımlanmanın başarılı bir şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir (Şen ve ark., 2018). $\text{Pd}_{50}\text{Zn}_{50}/\text{CNT}$ 'nin genel spektrumunda ise Zn 2p, Pd 3d, C 1s ve O 1s pikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.28). Şekil 4.28b ve c'den görülebileceği gibi, 1045.2 ve 1022 eV'de bulunan Zn $2p_{1/2}$ ve Zn $2p_{3/2}$ piklerinde küçük bir kayma gözlemlenmiştir (BinSabt ve ark., 2016). Çizelge 4.7'den, $\text{Pd}_{50}\text{Zn}_{50}/\text{CNT}$ yapısındaki çinkonun, ZnO varlığına rağmen ağırlıklı olarak Zn^0 şeklinde olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 4.27. $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}/\text{CNT}$ elektrokatalizörünün a) genel, b) Pd 3d ve c) Co 2p spektrumları.



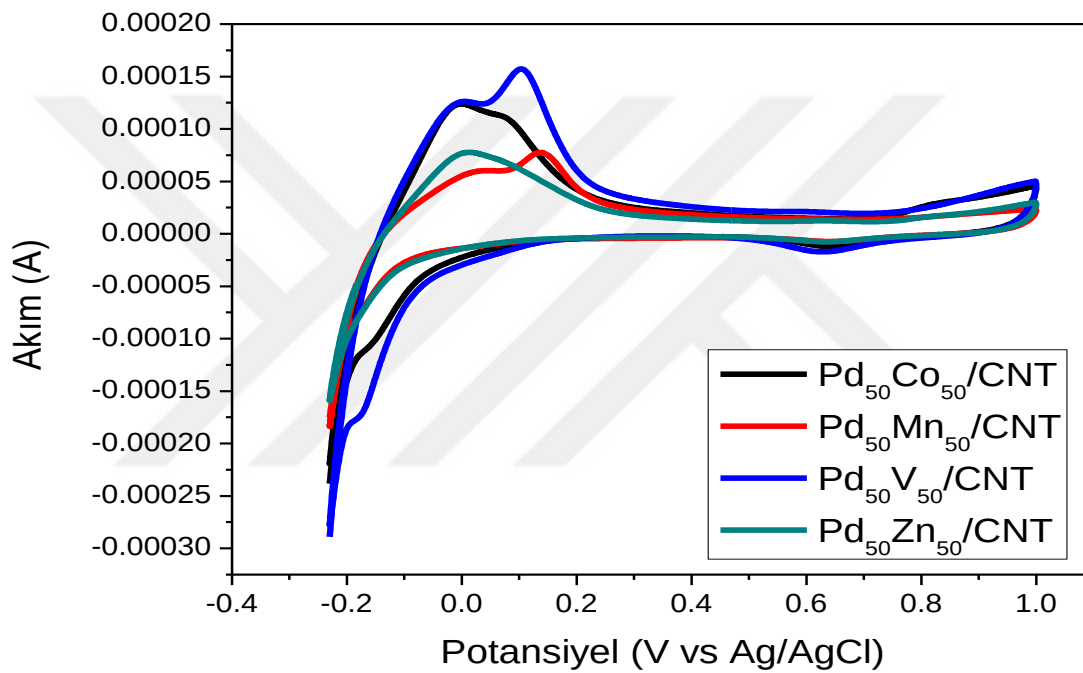
Şekil 4.28. $\text{Pd}_{50}\text{Zn}_{50}/\text{CNT}$ elektrokatalizörünün a) genel, b) Pd 3d ve c) Zn 2p spektrumları.

Çizelge 4.7. $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{50}\text{Zn}_{50}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin muhtemel kimyasal durumları

Katalizör	Türler	Bağlanma Enerjisi (eV)	Muhtemel Kimyasal Durum	Relatif Şiddet (%)
PdCo/CNT	Pd 3d	341.7	PdO_x/Pd	11.2
		341.3	Pd	17.6
		340.3	PdO_x/Pd	14.9
		338.2	K_2PdCl_4	5.6
		336.5	PdO	14.9
	Co 2p	335.5	Pd^0	35.7
		772.9	Co	9.6
		781.4	$\text{Co}(\text{OH})_2$	30.1
		785.6	Co_2O_3	26.7
		797.5	Co_3O_4	18.7
PdZn/CNT	Zn 2p	804.2	Co_3O_4	15.0
		1045.2	Zn	31.5
		1022.2	Zn	64.3
		1020.8	ZnO	4.2

4.3.2. Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀V₅₀/CNT'nin elektrokimyasal performansı

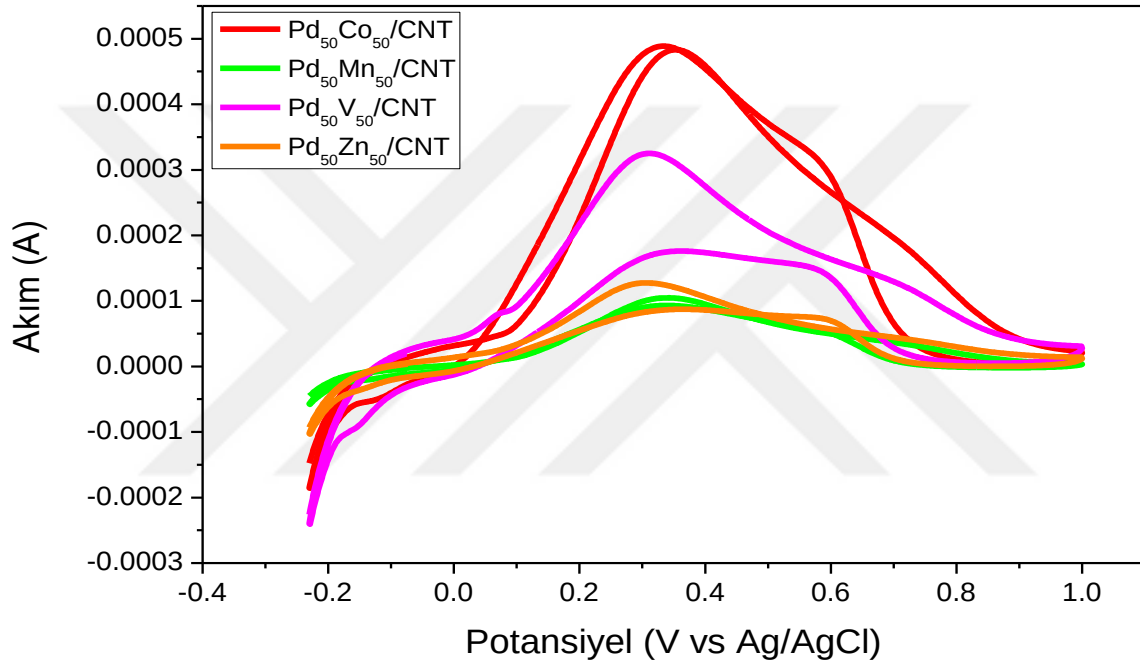
Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀V₅₀/CNT elektrokatalizörlerinin formik asit elektrooksidasyonu aktivitesini incelemek için CV ve CA yöntemleri kullanılmıştır. Bu katalizörlerin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisi içindeki CV sonuçları Şekil 4.29'de gösterilmektedir. Şekil 4.29'de, Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀V₅₀/CNT katalizörleri -0.2 ile 0.2 V potansiyelde hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon pikleri sergilemiştir. Buna ek olarak, geri taramada PdO'ya ait pikler 0.6 V potansiyelde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.29. Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀V₅₀/CNT katalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki CV eğrileri.

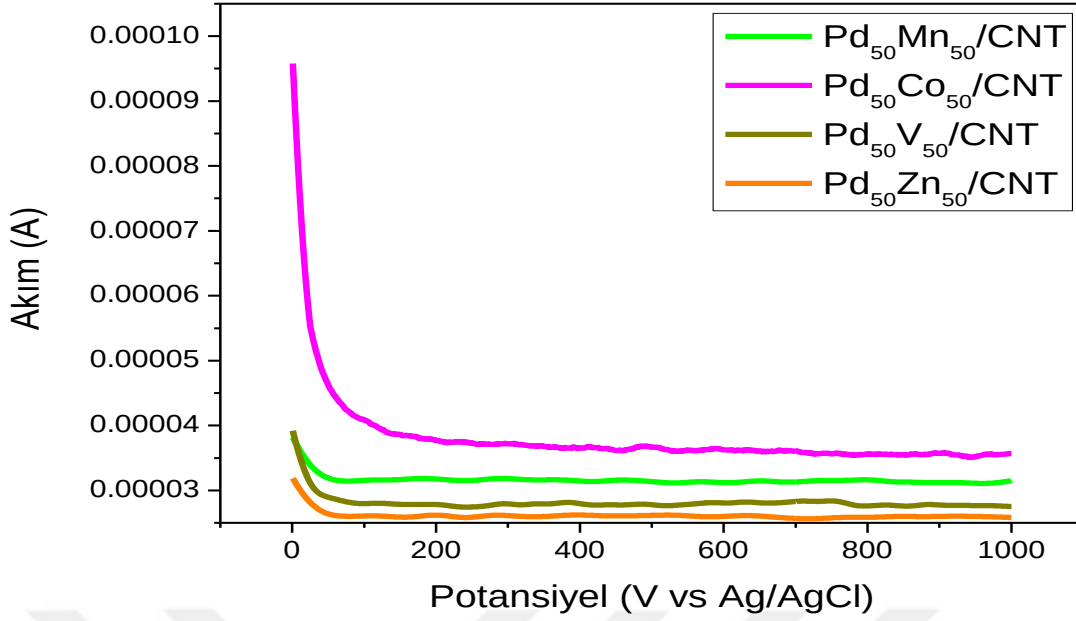
Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀V₅₀/CNT'nin formik asit elektrooksidasyonu için elektrokimyasal aktiviteleri CV ile 0.5 M H₂SO₄ + 1.0 M HCOOH çözeltisinde belirlenmiştir (Şekil 4.30). Şekil 4.30'da gösterildiği gibi, pozitif yönde, Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀V₅₀/CNT elektrokatalizörlerinde formik asit elektrooksidasyonu 0–0.1 V civarında başlarken, tüm katalizörler için 0.2 ile 0.4 V arasında bir oksidasyon piki ortaya çıkmıştır. Ayrıca, geri taramada 0.2 V potansiyelde elde edilen pik, ileri taramada ortaya çıkan karbonlu türlerin varlığı ile ilgili olabilir (Corradini ve ark., 2018). Co, Zn, V ve Mn nanopartikülleri ile alaşımlanmış Pd'nin elektrokatalitik aktivitesi ve zehirlenme toleransı sinerjistik etkilerden dolayı tek Pd'ye göre daha yüksektir (Ye ve ark.,

2018). Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀Mn₅₀/CNT elektrokatalizörlerinin spesifik aktiviteleri sırasıyla 6.89, 4.59, 1.80 ve 1.47 mA/cm² olarak bulunurken, kütleli aktivite sırasıyla 649.69, 432.87, 169.75 ve 138.63 mA/mg Pd olarak belirlenmiştir. Ayrıca, önceki çalışmamızda, Pd/CNT katalizörünün spesifik ve kütleli aktivitesi sırasıyla 0.68 mA/cm² ve 176.2 mA/mg Pd olarak bulunmuştur. Pd₅₀Co₅₀/CNT elektrokatalizörü, diğer katalizörlere göre daha yüksek formik asit elektrooksidasyon aktivitesine sahiptir. Pd₅₀Co₅₀/CNT elektrokatalizörünün spesifik aktivitesi, Pd/CNT'den yaklaşık 10.1 kat daha yüksektir.



Şekil 4.30. Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀V₅₀/CNT'nin 0.5 M H₂SO₄ + HCOOH çözeltisindeki CV eğrileri.

Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀V₅₀/CNT katalizörlerinin 1000 saniyedeki kararlılığını belirlemek için CA ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu elektrokatalizörlerin CA eğrileri Şekil 4.31'de verilmiştir. 1000 saniye sonra, Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT ve Pd₅₀Zn₅₀/CNT elektrokatalizörlerinin spesifik aktivitesi 0.51, 0.39, 0.45 ve 0.36 mA/cm² olarak bulunmuştur. Şekil 4.31'de görüldüğü gibi, Pd₅₀Co₅₀/CNT'nin spesifik aktivitesi, diğer katalizörlere göre daha yüksektir. Bu katalizörün başlangıç akım düşüşü diğer katalizörlere göre çok daha yüksektir. Bu olumsuz duruma rağmen kararlılık açısından en iyi performansı Pd₅₀Co₅₀/CNT elektrokatalizörü göstermiştir.



Şekil 4.31. Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀Mn₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀V₅₀/CNT 0.5 M H₂SO₄ + HCOOH çözeltisindeki CA eğrileri.

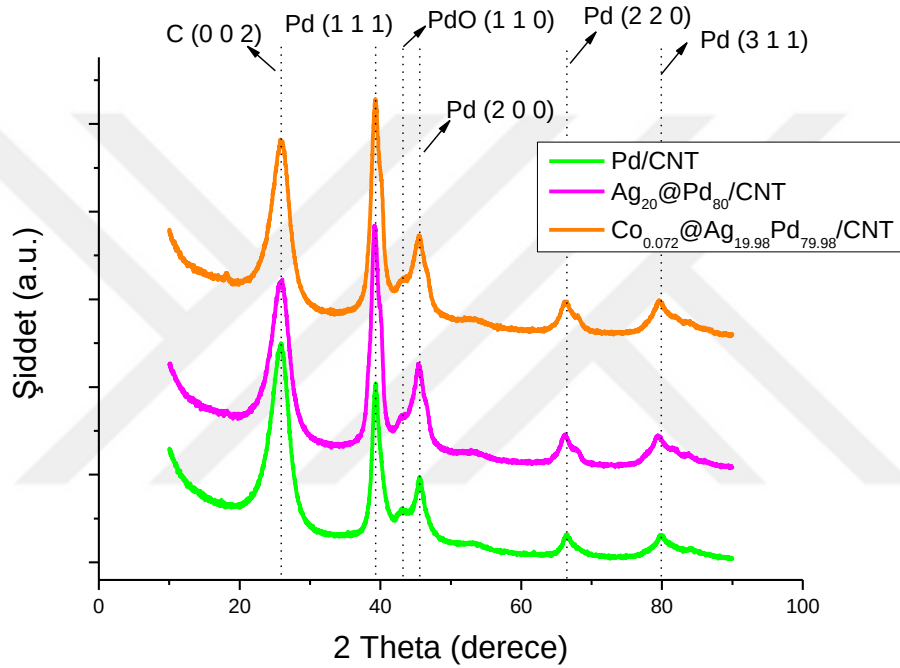
4.4. Co@Ag@Pd/CNT ve Ag@Pd/CNT Elektrokatalizörleri

Söz konusu tez çalışmasının bu bölümünde Pd/CNT, Ag@Pd/CNT ve Co@Ag@Pd/CNT elektrokatalizörleri, NaBH₄ sıralı indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen Ag@Pd/CNT ve Co@Ag@Pd/CNT elektrokatalizörleri, atomik molar oranları değiştirilerek hazırlanmıştır. Söz konusu katalizörler XRD, TEM ve XPS ile karakterize edilmiştir. Bu katalizörlerin, elektrokimyasal aktivitesini ve kararlılığını belirlemek için ise CV, CA ve EIS yöntemleri kullanılmıştır.

4.4.1. Ag@Pd/CNT ve Co@Ag@Pd/CNT katalizörlerinin karakterizasyonu

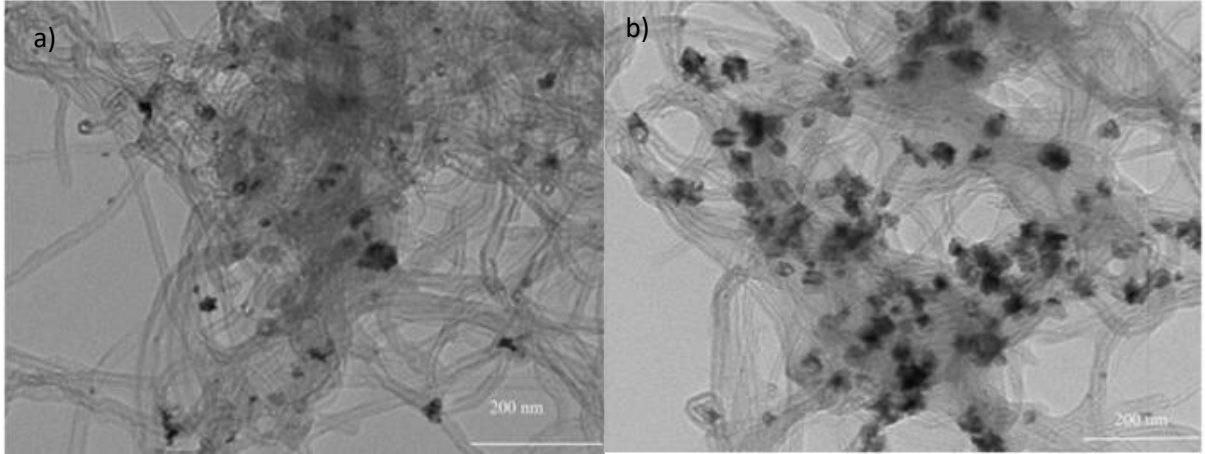
Şekil 4.32 Ag₂₀Pd₈₀/CNT ve Ag_{19.98}Pd_{79.98}Co_{0.072}/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenlerini göstermektedir. Bu desenlerden görülebileceği gibi Ag₂₀Pd₈₀/CNT ve Ag_{19.98}Pd_{79.98}Co_{0.072}/CNT elektrokatalizörlerinin kırınım desenlerinin genel trendi Pd/CNT'ninkine benzemektedir. Bu durum, kullanılan diğer metallere kıyasla daha yüksek miktarda Pd kullanılmasından kaynaklanmaktadır. 25.9° 2θ açısındaki pik C (0 0 2) düzleminin yansımaya atfedilmiştir. Pd/CNT, Ag₂₀Pd₈₀/CNT ve Ag_{19.98}Pd_{79.98}Co_{0.072}/CNT'nin XRD desenlerinde yaklaşık 39°, 45°, 66° ve 79° 2θ açılarındaki difraksiyon pikleri, sırasıyla yüzey merkezli kübik (fcc) Pd'nin (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır.

(JCPDS no. 46-1043). Pd/CNT, Ag₂₀Pd₈₀/CNT ve Ag_{19.98}Pd_{79.98}Co_{0.072}/CNT için 43° 2θ açısındaki kırınım piki PdO (1 1 0) düzlemine atfedilebilir (Lin ve ark., 2014). Ag₂₀Pd₈₀/CNT ve Ag_{19.98}Pd_{79.98}Co_{0.072}/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenlerinde 68.1° 2θ açısında gözlemlenen omuz pik Ag₂O'dan kaynaklanmaktadır (Yang ve ark., 2016). Ayrıca, Ag₂₀Pd₈₀/CNT ve Ag_{19.98}Pd_{79.98}Co_{0.072}/CNT elektrokatalizörleri Pd/CNT'ye göre 0.1°'lik bir kayma göstermiştir. Bu durum katalizörlerin elektronik durumunun değişimine bağlanmıştır. Ag₂₀Pd₈₀/CNT ve Ag_{19.98}Pd_{79.98}Co_{0.072}/CNT elektrokatalizörlerinin kristal boyutu 12.1 ve 19.2 nm olarak belirlenmiştir.



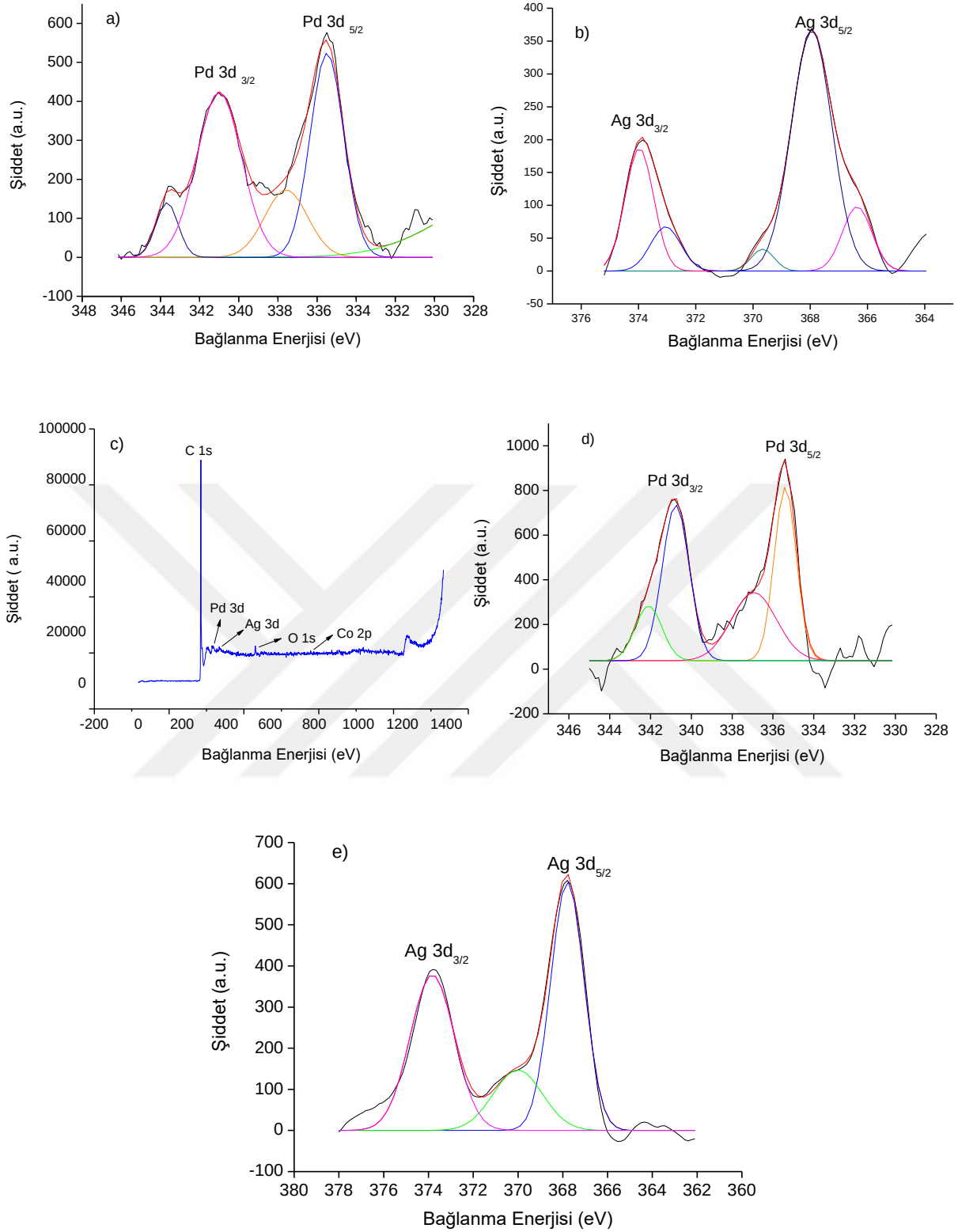
Şekil 4.32. Pd/CNT, Ag₂₀@Pd₈₀/CNT ve Co_{0.072}Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.

Ag₂₀@Pd₈₀/CNT ve Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörlerinin morfolojisi ve partikül boyutu, TEM analiz yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Sıralı indirgeme yöntemiyle sentezlenen Ag₂₀@Pd₈₀/CNT ve Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT katalizörlerinin TEM görüntüleri Şekil 4.33'de verilmiştir. Şekilden nanopartiküllerin çoğunun, kümelenme olmaksızın CNT desteği üzerinde homojen bir şekilde dağıldığı söylenebilir. Ayrıca Ag₂₀@Pd₈₀/CNT ve Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörleri boyutları bakımından dar bir ölçekte dağılmıştır. Ag₂₀@Pd₈₀/CNT ve Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörlerinin ortalama partikül boyutları Image J yazılımı kullanılarak sırasıyla 16 ve 25 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.33. a) $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ ve b) $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin TEM görüntüleri.

$\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ ve $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin oksidasyon durumunu belirlemek için XPS kullanılmıştır. Tüm piklerin bağlanma enerjileri, C 1 s pikinin bağlanma enerjisi (284.6 eV) referans alınarak belirlenmiştir. Çekirdek seviyesindeki spektrumlar Şekil 4.34'te gösterilmiştir. $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ 'nin dekonvüle edilmiş XPS grafikleri, gözlemlenen aşırı gürültü nedeniyle verilmemiştir. $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ 'nin genel taramasında C 1s, O 1s, Pd 3d ve Ag 3d piklerinin tespit edildiği Şekil 4.34c'den görülebilir. $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ ve $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin Pd 3d spektrumları, bu katalizörlerin ana bileşenin Pd^0 olduğunu göstermektedir. $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ ve $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin Pd 3d_{3/2} pikleri 341.0 ve 340.7 eV'de yer alırken, Pd 3d_{5/2} pikleri 335.5 ve 335.4 eV bağlanma enerjisinde yer almaktadır. Çizelge 4.8'den görülebileceği gibi, Ag 3d_{3/2} ve Ag 3d_{5/2} pikleri, $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ elektrokatalizörü için 374.1 ve 368.0 eV bağlanma enerjisinde ortaya çıkmıştır. Aynı pikler $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ elektrokatalizörü için ise 373.8 ve 368.0 eV'de gözlemlenmiştir. Co ilavesiyle Ag 3d_{3/2} pikinde gözlemlenen kayma, katalizörlerin elektronik durumunda önemli bir değişiklik olduğunu göstermektedir. Hem $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ hem de $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ için ana bileşenler sırasıyla Ag^0 ve Pd^0 olarak bildirilmiştir. Bununla birlikte, AgO, AgNO₃, PdO ve PdCl₂'nin hem $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ hem de $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ 'nin yapısında mevcut olduğu düşünülmektedir. Bu durum kullanılan sentez yöntemi ile Pd ve Ag tuzlarının yetersiz indirgenmesine bağlanabilir.



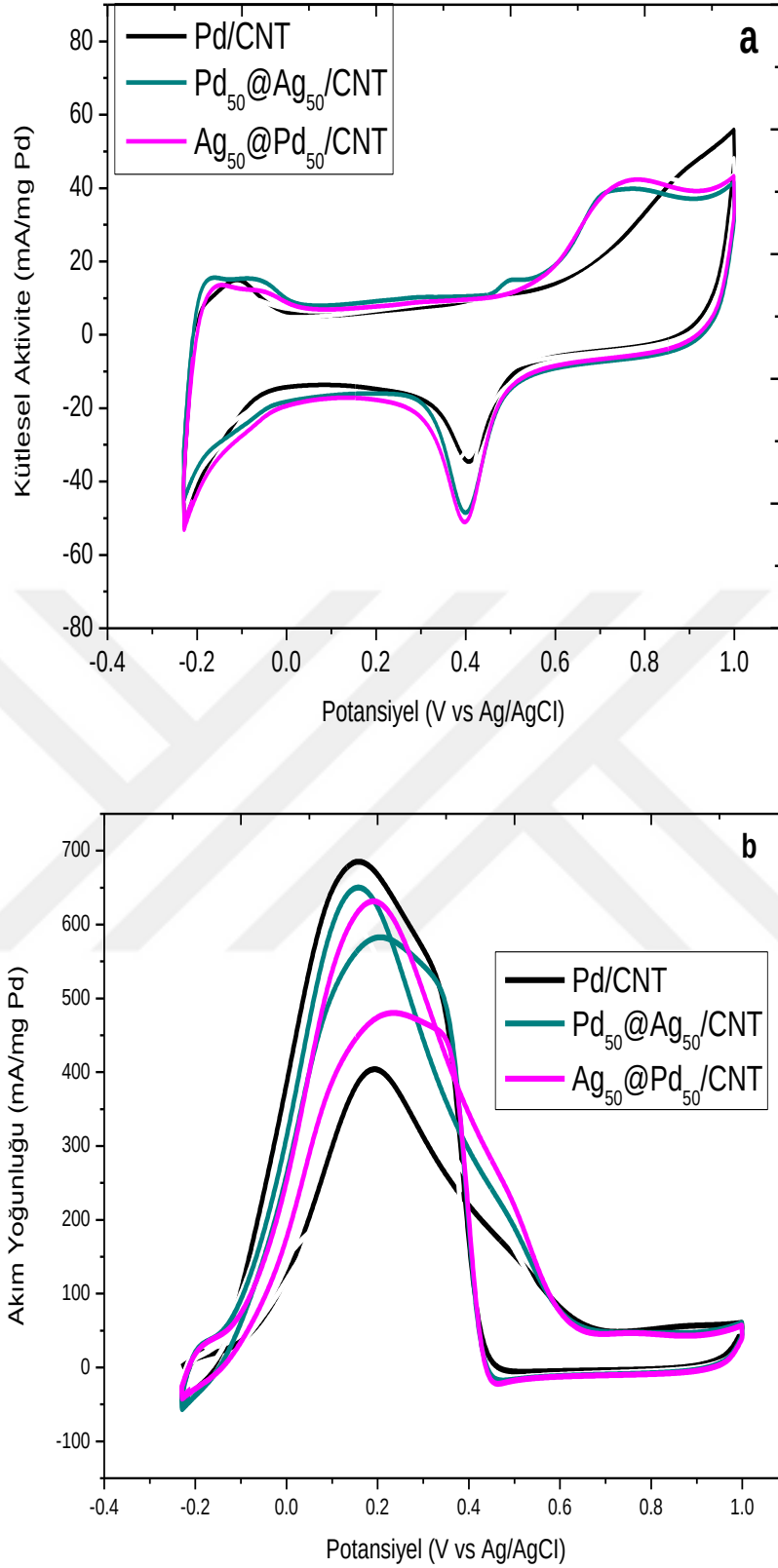
Şekil 4.34. $\text{Ag}_{20}\text{@Pd}_{80}/\text{CNT}$ için a) Pd 3d ve b) Ag 3d ve $\text{Co}_{0.072}\text{Ag}_{19.98}\text{@Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ için c) genel tarama d) Pd 3d ve e) Ag 3d.

Çizelge 4.8. $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ ve $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ katalizörlerinin metal içeriklerinin olası kimyasal durumları

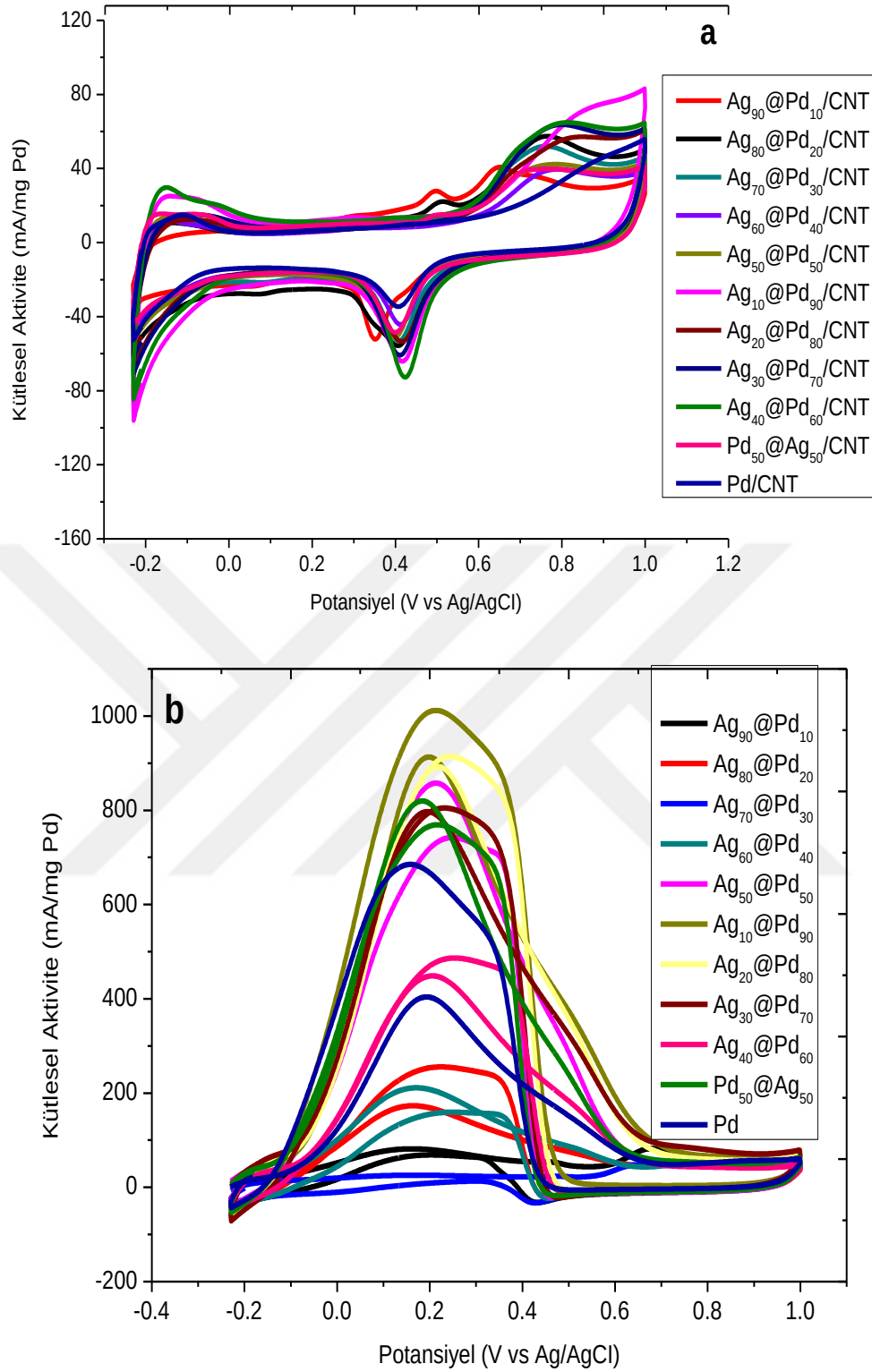
Elektrokatalizörler	Türler	Bağlanma Enerjisi (eV)	Muhtemel Kimyasal Durum	Relatif Şiddet (%)
$\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$	Pd 3d	335.5	Pd	41.6
		337.6	PdCl_2	13.7
		341.0	Pd	33.6
		343.7	PdO	11.1
	Ag 3d	366.8	AgO	13
		369.6	AgNO_3	4.5
		368.0	Ag	49.1
		373.1	AgO_2	8.9
		374.1	Ag	24.5
		335.4	Pd	37.5
$\text{Ag}_{19.98}\text{Pd}_{79.98}\text{Co}_{0.072}/\text{CNT}$	Pd 3d	336.9	PdO	15.8
		340.7	Pd	33.8
		342.1	PdO	12.9
	Ag 3d	368.0	Ag	53.6
		369.7	AgNO_3	13.0
		373.8	Ag	33.4

4.4.2. $\text{Pd}@\text{Ag}/\text{CNT}$, $\text{Ag}@\text{Pd}/\text{CNT}$, $\text{Co}@\text{Ag}@\text{Pd}/\text{CNT}$ elektrokimyasal performansı

$\text{Pd}@\text{Ag}/\text{CNT}$, $\text{Ag}@\text{Pd}/\text{CNT}$ ve $\text{Co}@\text{Ag}@\text{Pd}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin formik asit elektrooksidasyonu aktivitesini incelemek için EIS, CV ve CA yöntemleri kullanılmıştır. Tezin bu bölümünde öncelikle $\text{Pd}_{50}@\text{Ag}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Ag}_{50}@\text{Pd}_{50}/\text{CNT}$ elektrokatalizörleri sıralı indirgeme yöntemiyle sentezlenmiştir ve bu bimetalik elektrokatalizörlerin formik asit elektrooksidasyon performansları araştırılmıştır. $\text{Pd}_{50}@\text{Ag}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Ag}_{50}@\text{Pd}_{50}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin elektrokimyasal performansları Şekil 4.35'te verilmiştir. $\text{Pd}_{50}@\text{Ag}_{50}/\text{CNT}$ elektrokatalizörü, $\text{Ag}_{50}@\text{Pd}_{50}/\text{CNT}$ 'ye göre daha yüksek kütleli aktiviteye sahiptir ama zehirlenme toleransı ile ilgili önemli bilgiler veren I_f/I_r dikkate alındığında $\text{Ag}_{50}@\text{Pd}_{50}/\text{CNT}$ katalizörünün daha yüksek performansa sahip olduğu görülmektedir. Bu oran $\text{Ag}_{50}@\text{Pd}_{50}/\text{CNT}$ için 1.31 olarak bulunurken, $\text{Pd}_{50}@\text{Ag}_{50}/\text{CNT}$ için 1.12 olarak belirlenmiştir. Bu yüzden $\text{Ag}_{50}@\text{Pd}_{50}/\text{CNT}$ katalizörünün değişen oranları da sentezlenmiştir ve formik asit elektrooksidasyonu için aktivitesi incelenmiştir.



Şekil 4.35. Pd₅₀@Ag₅₀/CNT ve Ag₅₀@Pd₅₀/CNT elektrokatalizörlerinin a) 0.5 M H₂SO₄ ve b) 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CV eğrileri.

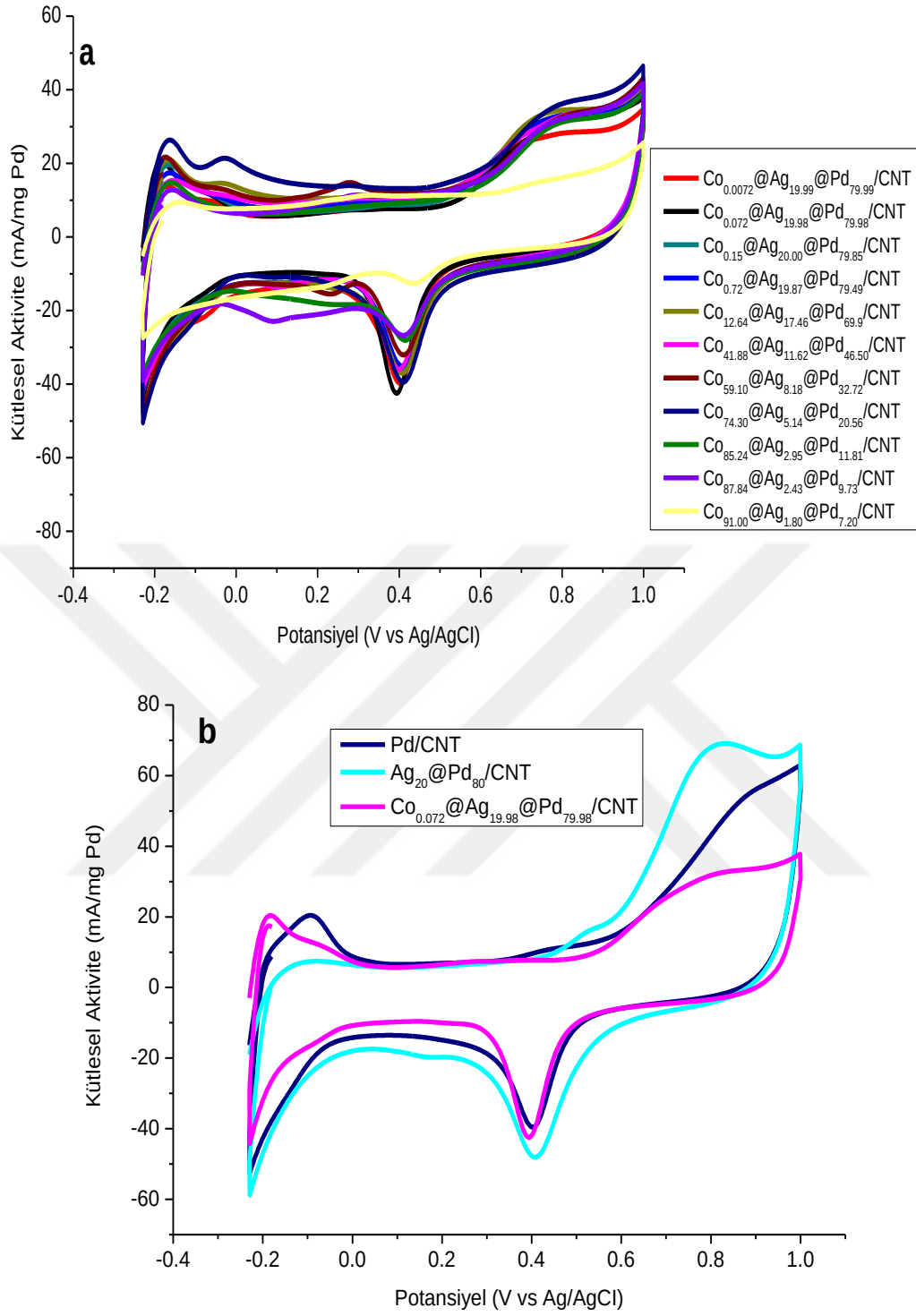


Şekil 4.36. Ag@Pd/CNT elektrokatalizörlerinin a) 0.5 M H₂SO₄ ve b) 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CV eğrileri.

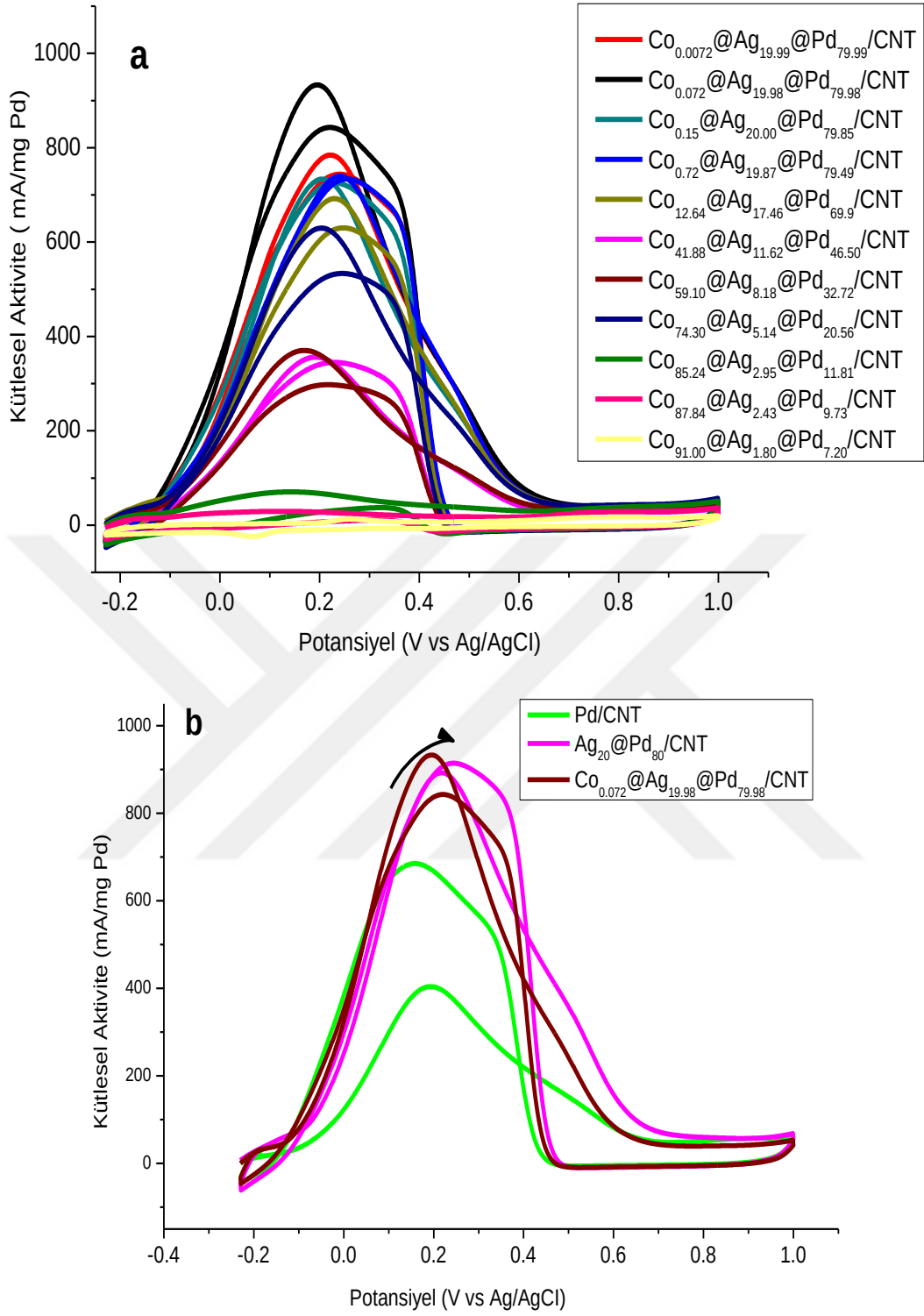
Şekil 4.36 değişen Ag:Pd oranlarındaki Ag@Pd/CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde 50 mV/s tarama hızındaki voltamogramlarını göstermektedir. Şekil 4.36a'dan, Pd/CNT elektrokatalizörünün elektrokimyasal olarak aktif

yüzey alanının diğer iki metalli katalizörlerden daha küçük olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Şekil 4.36b'den ise ileri taramada en yüksek formik asit dehidrojenasyon pikine $\text{Ag}_{10}\text{Pd}_{90}/\text{CNT}$ piki sahip olduğu tespit edilmiştir ama bu elektrokatalizörün ters taramadaki piki de çok yüksektir. Bu anlamda en yüksek I_f/I_r değerine $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ katalizörü sahiptir. Bu yüzden Co ilavesi bu katalizörün üzerine yapılmıştır.

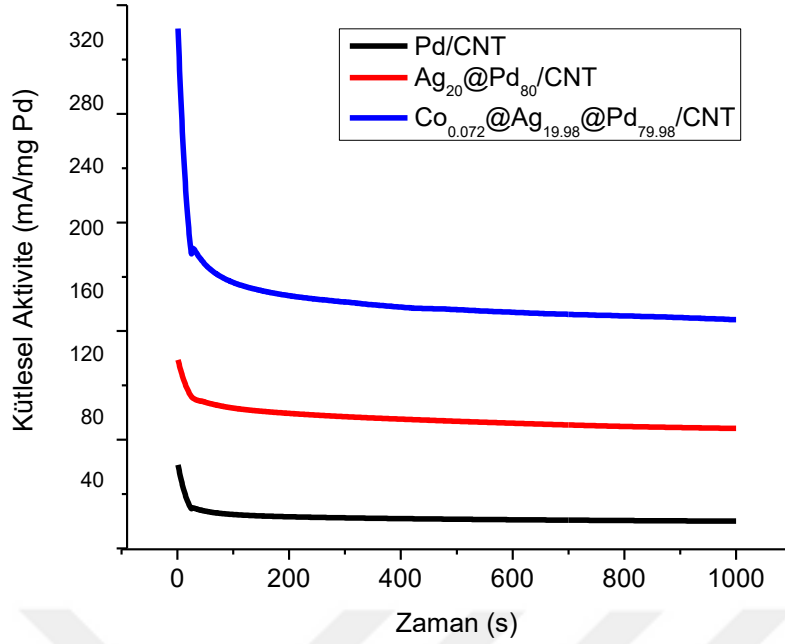
$\text{Co}@\text{Ag}@\text{Pd}/\text{CNT}$ elektrokatalizörleri, NaBH_4 indirgeme yöntemi kullanılarak sıralı indirgeme yoluyla sentezlendi. Önce 0.5 M H_2SO_4 ölçümleri, ardından formik asit elektrooksidasyon ölçümleri, CV ile -0.23 V ile 1 V potansiyel aralığında, 0.5 M H_2SO_4 + 1 M formik asit çözeltisinde ve 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de verilmiştir. Şekil 4.37, Co ilavesi ile birlikte formik asit elektrooksidasyonunda adsorpsiyon/desorpsiyon arasındaki farkın azaldığını göstermektedir. $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ katalizörünün üzerine eklenen Co miktarı arttırıldıkça aktif sitelerin etrafında topaklaşmaya dayalı olarak mevcut kütleli aktivitenin azaldığı tespit edilmiştir. Bir başka yaklaşım ise Co miktarı arttıkça, Pd/Ag arasında elektron transferinin inhibe olmasıdır ve bu durum indirgeme pikinin, oksidasyon pikinden daha yüksek olmasına neden olmuştur. En yüksek kütleli aktivite $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ elektrokatalizörü için 931.29 mA/mg Pd olarak ölçülmüştür. Bu değer, düşük miktarda Co'nun formik asit elektrooksidasyonu için çok daha etkili olduğunu göstermektedir. $\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$ elektrokatalizörü kütleli aktivite bakımından $\text{Ag}_{20}@\text{Pd}_{80}/\text{CNT}$ elektrokatalizörüne yakın bir performans göstermesine rağmen I_f/I_r oranı bakımından çok daha potansiyele sahip bir elektrokatalizör olduğu aşikârdır ($1.05 > 0.98$).



Şekil 4.37. a) Değişen oranlarda Co@Ag@Pd/CNT elektrokatalizörlerinin b) Ag₂₀@Co₈₀/CNT ve Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki CV eğrileri.

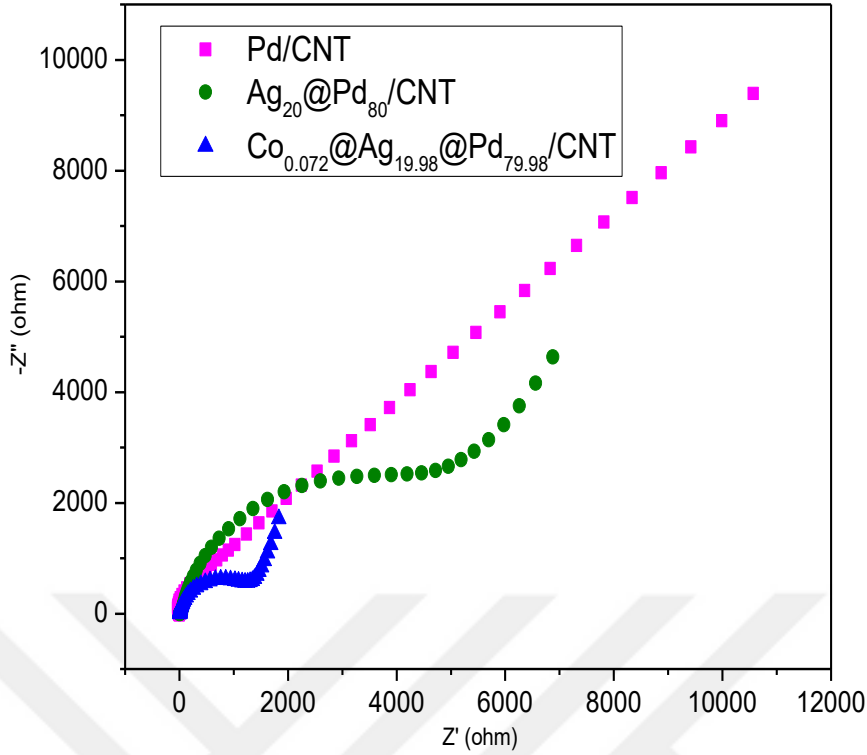


Şekil 4.38. a) Değişen oranlarda Co@Ag@Pd/CNT ve b) Ag₂₀@Co₈₀/CNT ve Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CV eğrileri.



Şekil 4.39. Pd/CNT, Ag₂₀@Co₈₀/CNT ve Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CA eğrileri.

Pd/CNT, Ag@Pd/CNT ve Co@Ag@Pd/CNT elektrokatalizörlerinin kararlılığı -0.1 V potansiyelde CA ile araştırılmıştır. Şekil 4.39, Ag₂₀@Co₈₀/CNT ve Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki CA sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.39; Ag₂₀@Pd₈₀/CNT ve Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörlerinin, Pd/CNT katalizöründen daha iyi kararlılığa sahip olduğunu açıkça göstermektedir. Pd/CNT ve Ag₂₀@Pd₈₀/CNT elektrokatalizörlerinin başlangıç akım düşüşü çok azdır ama bu düşüş daha küçük akım değerlerinde gerçekleşmiştir. Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörü ise zehirlenme kaynaklı ilk başlangıç akım düşüşü çok fazladır ama sonraki 1000 s boyunca akım değeri neredeyse sabit kalmıştır.



Şekil 4.40. Pd/CNT, Ag₂₀@Co₈₀/CNT ve Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki EIS profilleri.

EIS sonuçları, 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisinde Pd/CNT, Ag@Pd/CNT ve Co@Ag@Pd/CNT katalizörleri için ölçülmüştür. Şekil 4.40, EIS sonuçlarından elde edilen verilere göre çizilen Nyquist grafiği verilerini göstermektedir. Nyquist grafiği, yarım daireler olarak bilinir ve bu yarım dairelerin çapı, kullanılan katalizörün elektrokatalitik aktivitesi ve yük transfer direnci hakkında bilgi verir. Buna göre, yarım daire çapı küçüldüğünde, elektron transfer direncinin azaldığı ve katalizörün elektrokatalitik aktivitesinin arttığı varsayılmaktadır. Şekil 4.40, yük transfer direnci için Pd/CNT > Ag₂₀@Pd₈₀/CNT > Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT sıralamasının söz konusu olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT katalizörünün en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür ve bu sonuçlar CV ve CA sonuçlarıyla uyumludur.

4.5. PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT Elektrokatalizörleri

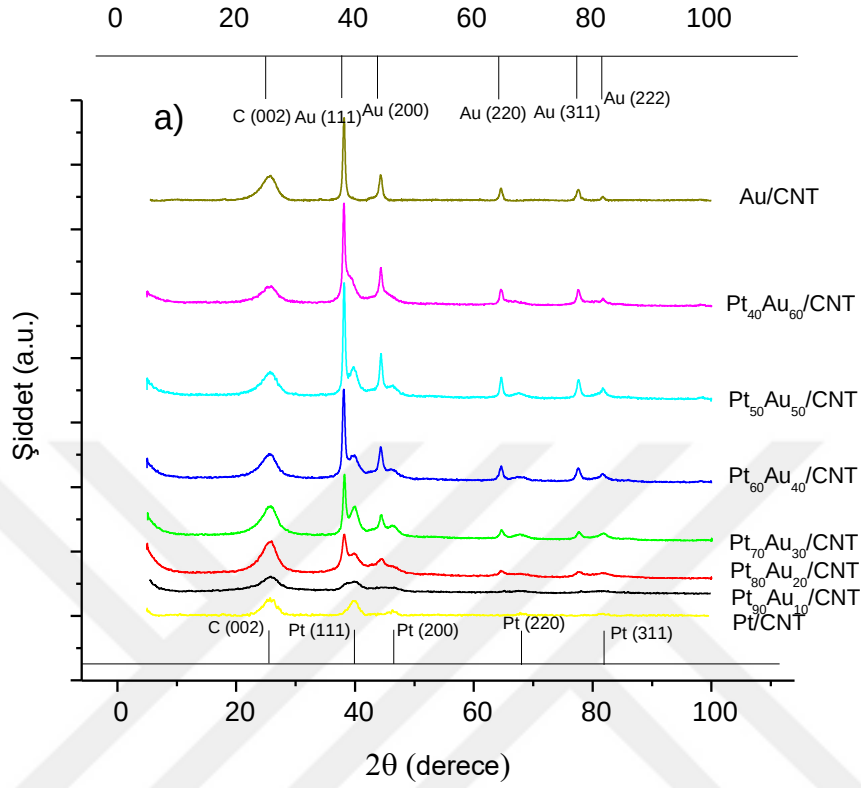
Söz konusu tez çalışmasının bu bölümünde Pd/CNT, PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT elektrokatalizörleri, NaBH₄ indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT atomik molar oranları değiştirilerek hazırlanmıştır. Söz konusu

katalizörler XRD, BET ve TPR ile karakterize edilmiştir. Bu katalizörlerin elektrokimyasal olarak aktivitesini ve kararlılığını belirlemek için ise CV, CA ve EIS yöntemleri kullanılmıştır.

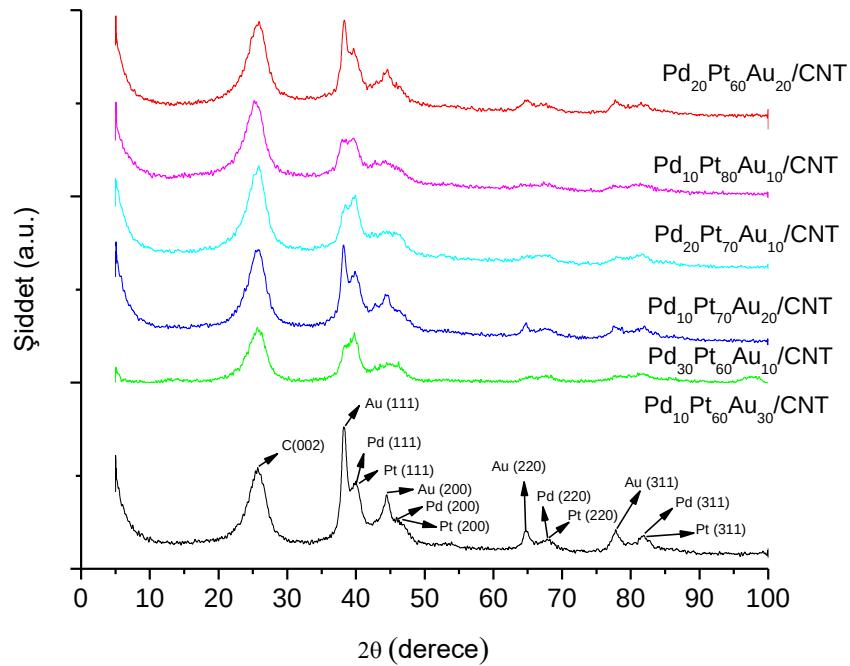
4.5.1. PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu

Elektrokatalizörlerin ve karbon desteğinin kristallliğini göstermek için, Pt/CNT Au/CNT, PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT'nin XRD desenleri Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43'de gösterilmiştir. Tüm XRD desenlerinde yaklaşık 25° 2θ açısında gözlemlenen difraksiyon piki hekzagonal karbonun (0 0 2) düzleminden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.41'dan görülebileceği gibi, 40.1° , 46.5° , 67.9° ve 81.8° 2θ açılarında gözlemlenen karakteristik pikler, yüzey merkezli kübik (fcc) Pt'nin sırasıyla (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerine karşılık gelmektedir. 38.2° , 44.3° , 64.6° , 77.7° ve 81.7° 'deki kırınım pikleri ise Au (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) ve (2 2 2) yüzeylerine atfedilebilir. İki metalli elektrokatalizörlerden elde edilen XRD desenlerinde, fcc Pt ve Au'nun tüm pikleri gözlemlenmiştir. Pt/CNT elektrokatalizörünün XRD deseninden görüldüğü gibi (Şekil 4.41), Pt (2 2 0) ve Pt (3 1 1) düzlemlerine işaret eden piklerin şiddetleri düşüktür ve bu pikler Au ilavesiyle neredeyse kaybolmuştur. Başka bir deyişle, iki metalli katalizörlerin XRD desenleri genel bir trend olarak Au/CNT'ninkine benzemektedir. Bu durum, Au'nun Pt üzerinde birikmesiyle açıklanabilir (Liao ve ark., 2017). Dahası, Pt ve Au'nun (1 1 1) yüzeyinin kırınım piklerinin iki ayrı Au ve Pt pikinden oluşması, metallerin kısmi alaşımlanmasına işaret eder (Han ve ark., 2016). Elektrokatalizör sistemindeki Au oranı arttıkça, PtAu/CNT katalizörlerinin karakteristik piklerinde negatif kaymalar gözlenmiştir. Bu kayma değeri, iki metalli katalizörler arasında en düşük Au içeriğine sahip olan Pt₉₀Au₁₀/CNT için 0.33° olarak bulunmuştur. Bu durum literatürde birçok defa Pt ve Au'dan oluşan yeni bir fazın ortaya çıktığı şeklinde yorumlanmıştır (Liu ve ark., 2012). PdPtAu/CNT'nin XRD deseninde 39° , 45° , 66° ve 82° 2θ açılarındaki kırınım pikleri, fcc Pd ve Pt'nin (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) yüzeylerine karşılık gelir. Ayrıca, fcc Au'nun (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerinin gözlemlendiği Şekil 4.42'den görülebilmektedir. Şekil 4.42, Pt içeriği düşük üç metalli katalizörlerin XRD desenlerini göstermektedir. Bu elektrokatalizörlerin molar atomik Pt oranı, diğer metallere kıyasla çok daha düşük olduğundan, XRD desenlerinde Pt pikleri gözlemlenmemiştir. Benzer şekilde, en yüksek Au miktarına sahip Pd₅₀Pt₁₀Au₄₀/CNT elektrokatalizörünün keskin ve yüksek şiddetli Au pikleri gösterdiği ve bu piklerin şiddetinin, Au'nun atomik molar oranının azalmasıyla, yani Pd₆₀Pt₅Au₃₅/CNT, Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT, Pd₈₀Pt₁Au₁₉/CNT ve Pd₉₀Pt₁₀Au₁/CNT elektrokatalizörleri için önemli

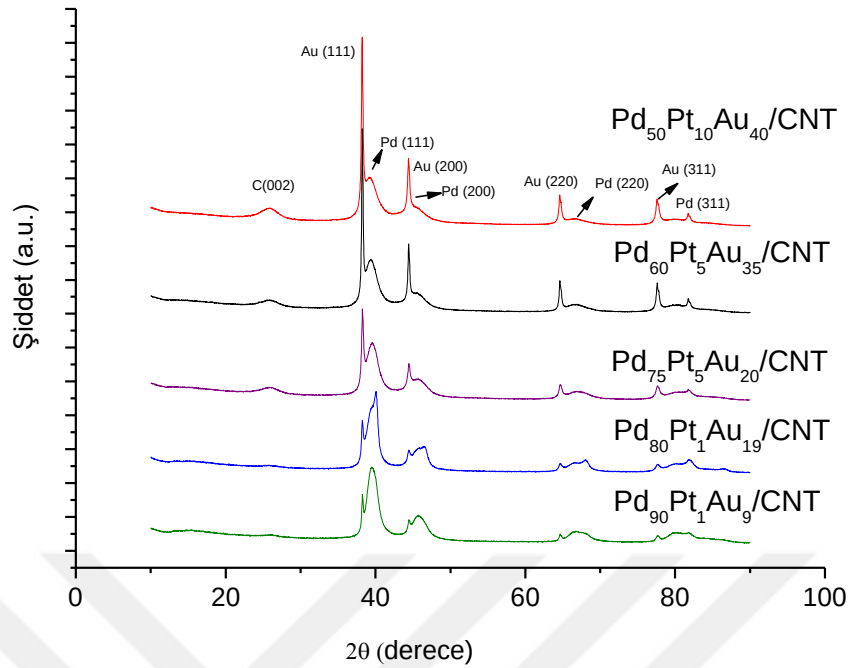
ölçüde azaldığı görülmüştür. PdPtAu/CNT'lerin kristal boyutları Debye-Scherrer denklemi kullanılarak 12 ± 3 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.41. PtAu/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.

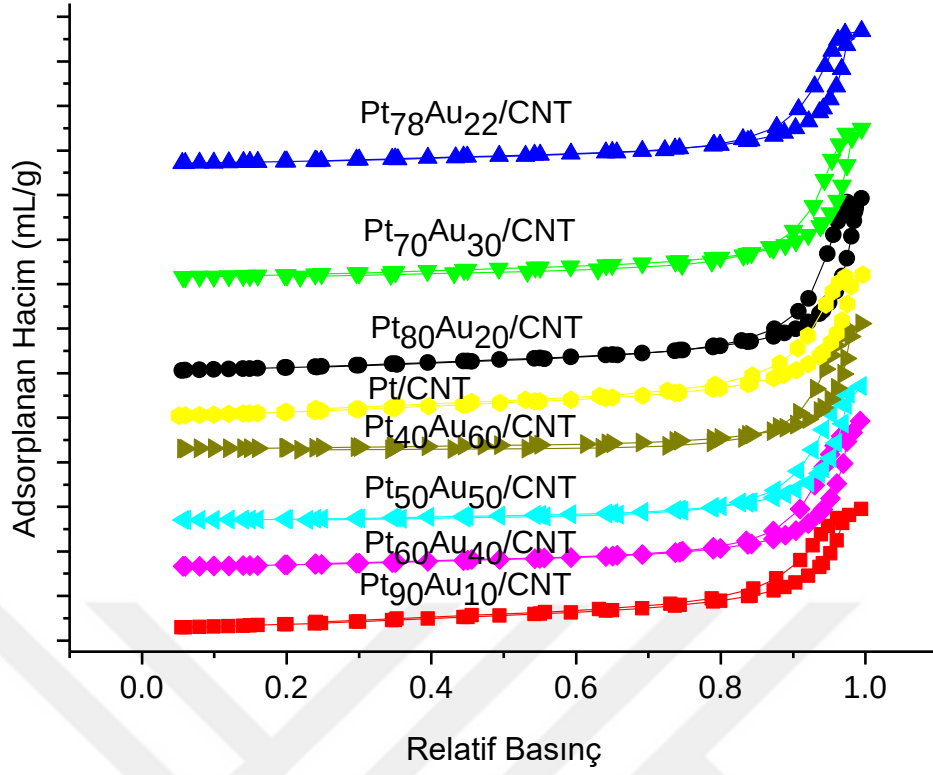


Şekil 4.42. Yüksek Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.

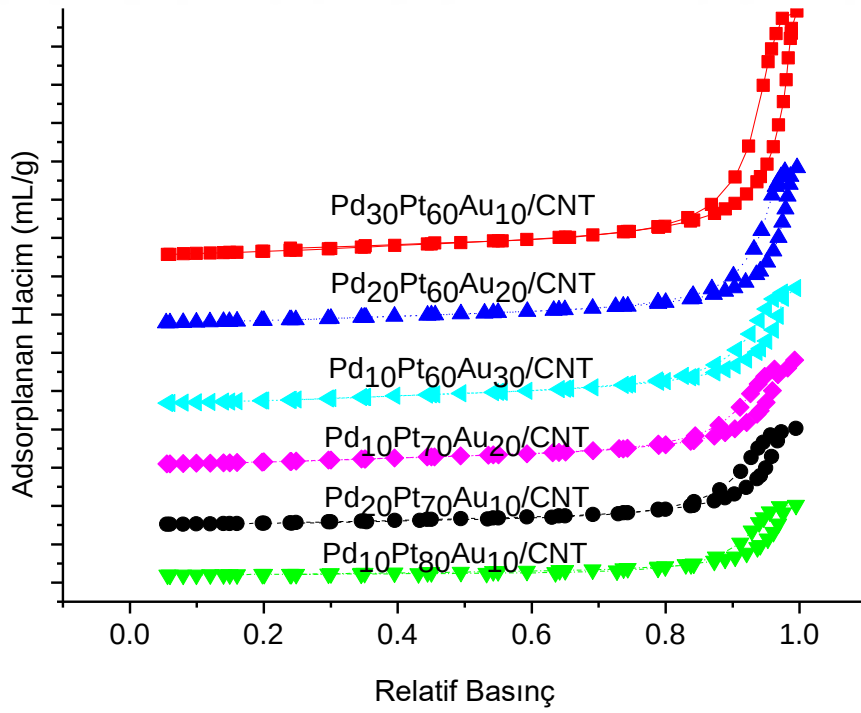


Şekil 4.43. Düşük Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri.

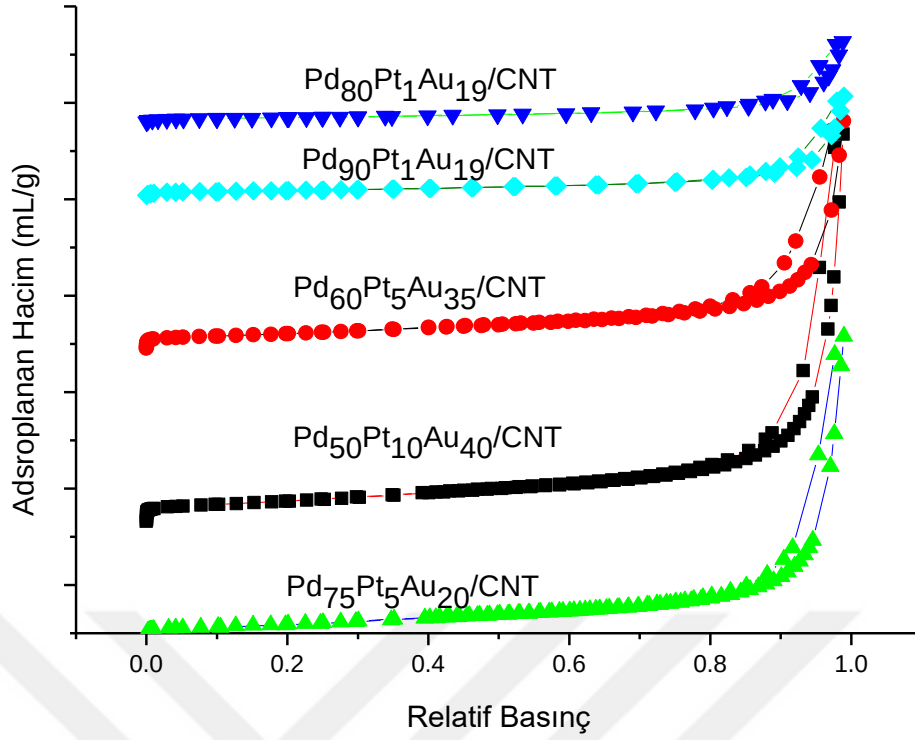
PdPtAu/CNT, PtAu/CNT ve Pt/CNT elektrokatalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da verilmiştir. Tüm bu elektrokatalizörlerin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon davranışının, tip V adsorpsiyon izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. İki metalli katalizörlerin göreceli olarak 0.80'lik bir kısmı basınçta bir histerezis ve 0.83'lük bir kısmı basınçta ise üç metalli katalizörlerin bir histerezis sergilediği gözlenmiştir. Katalizörlerin histerezis davranışı, düzenli bir mezogözenekli yapı sergileyen H1 tipi histerezise benzemektedir. Monometalik, bimetalik ve trimetalik katalizörlerin ortalama gözenek çapları ve BET yüzey alanları Çizelge 4.9'da özetlenmiştir. Hazırlanan elektrokatalizörlerin BJH yöntemi kullanılarak hesaplanan ortalama gözenek çapları 13-29 nm arasında değişmektedir ve bu sonuçlara göre katalizörler mezogözeneklidir. Çizelge 4.9'dan, Pt/CNT'nin üzerine Au eklendikçe BET yüzey alanının azaldığı açıkça görülmektedir. PtAu/CNT katalizörüne Pd eklendiğinde, $Pd_{30}Pt_{60}Au_{10}/CNT$ elektrokatalizörünün yüzey alanında önemli bir artış gözlenmiştir. Diğer metallerin (Pt ve Au) Pd ilavesinin neden olduğu topluluk boyut etkisi nedeniyle yüzeyden ayrıldığı düşünülmektedir. Özellikle, $Pd_{30}Pt_{60}Au_{10}$ katalizörünün XRD deseninde gözlemlenen geniş pikler bu yorumu desteklemektedir.



Şekil 4.44. PtAu/CNT elektrokatalizörlerinin BET izotermeleri.



Şekil 4.45. Yüksek Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin BET izotermeleri.



Şekil 4.46. Düşük Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin BET izotermeleri.

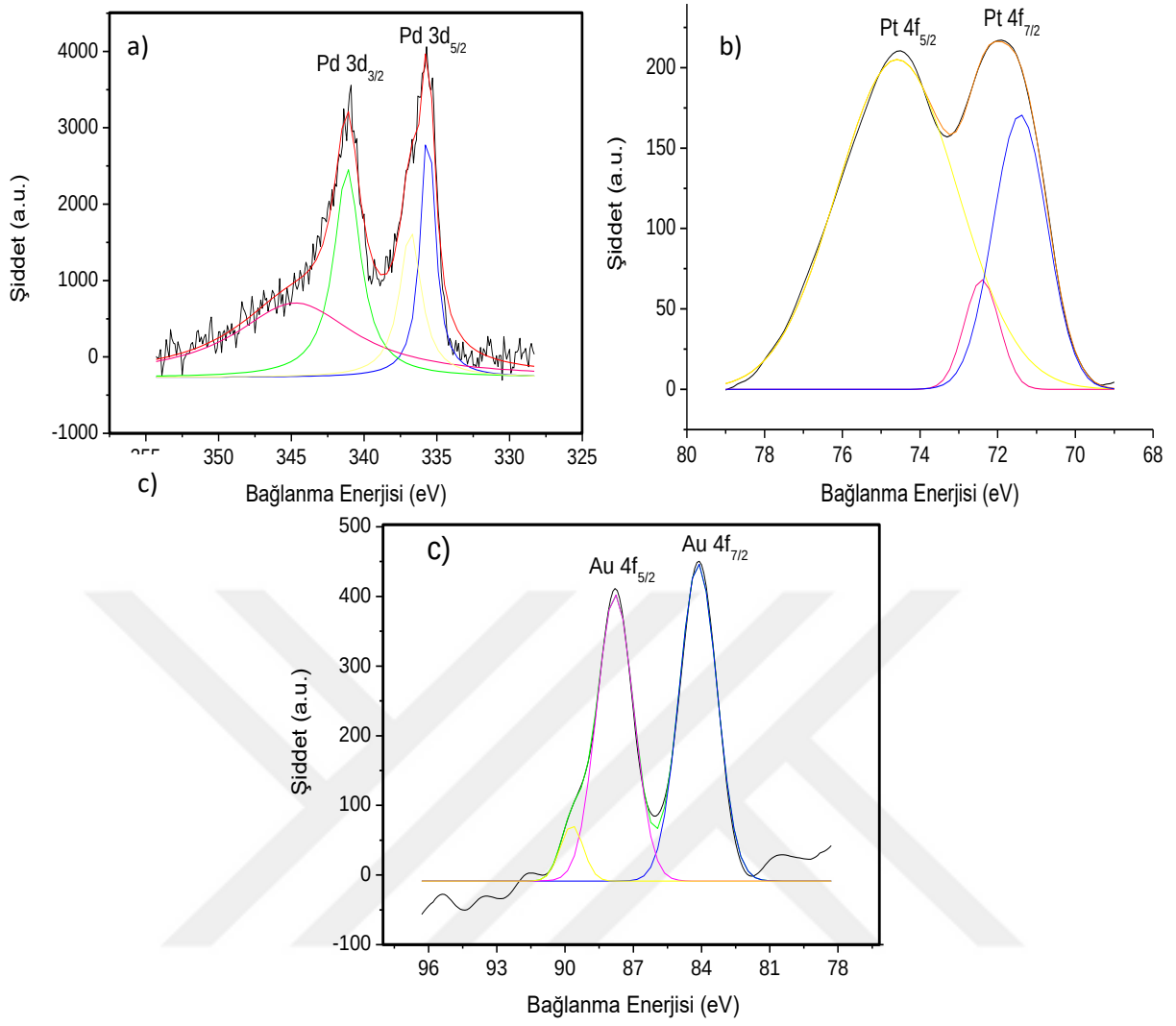
Çizelge 4.9. PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin BET analizi sonuçları

Elektrokatalizörler	BET Yüzey Alanı (m^2g^{-1})	Gözenek Hacmi (mlg^{-1})	Gözenek Boyutu (nm)
Pt/CNT	265.2	1	14.1
Pt ₉₀ Au ₁₀ /CNT	256.4	0.93	13.4
Pt ₈₀ Au ₂₀ /CNT	246.4	1.3	20.1
Pt ₇₈ Au ₂₂ /CNT	238.6	1	21.2
Pt ₇₀ Au ₃₀ /CNT	227.0	1.05	19.9
Pt ₆₀ Au ₄₀ /CNT	206.6	1.1	22.3
Pt ₅₀ Au ₅₀ /CNT	197.4	1	26.6
Pt ₄₀ Au ₆₀ /CNT	166.0	0.83	28.7
Pd ₁₀ Pt ₈₀ Au ₁₀ /CNT	143.9	0.61	22.8
Pd ₂₀ Pt ₇₀ Au ₁₀ /CNT	220.8	0.85	18.3
Pd ₁₀ Pt ₇₀ Au ₂₀ /CNT	230.3	0.94	16.0
Pd ₃₀ Pt ₆₀ Au ₁₀ /CNT	355.5	1.98	22.4
Pd ₂₀ Pt ₆₀ Au ₂₀ /CNT	229.6	1.35	21.5
Pd ₁₀ Pt ₆₀ Au ₃₀ /CNT	243.0	1.03	15.4
Pd ₁₀ Pt ₈₀ Au ₁₀ /CNT	161.1	0.73	18.1
Pd ₅₀ Pt ₁₀ Au ₄₀ /CNT	117.5	0.73	17.4
Pd ₇₅ Pt ₅ Au ₂₀ /CNT	120.1	0.97	18.4
Pd ₈₀ Pt ₁ Au ₁₉ /CNT	39.6	0.26	17.1
Pd ₉₀ Pt ₁ Au ₉ /CNT	45.1	0.32	26.7

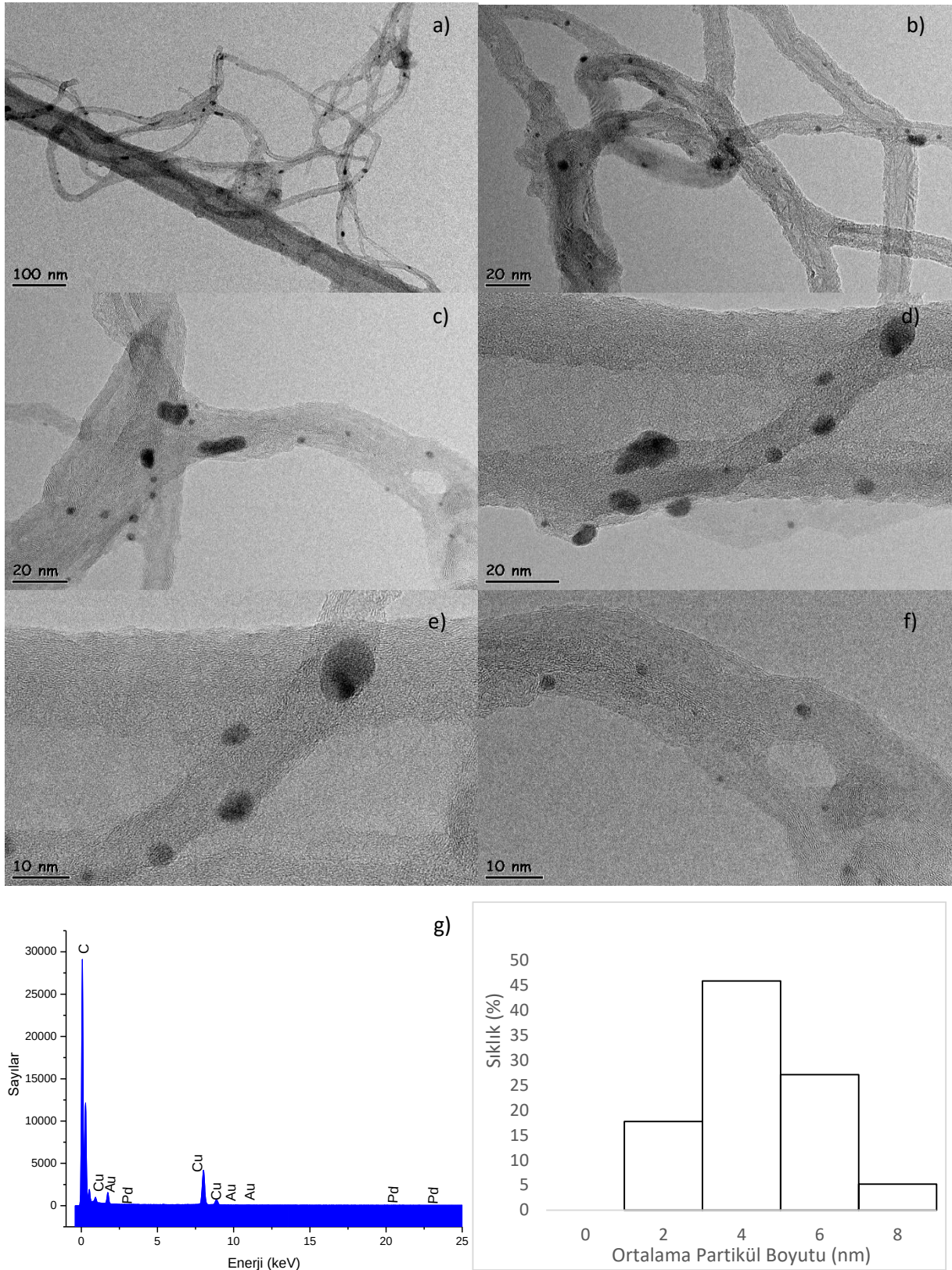
$\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ elektrokatalizöründe Pd, Pt ve Au'nun olası kimyasal durumunu belirlemek için XPS analizi uygulanmıştır. Tüm pikler, 284.6 eV bağlanma enerjisindeki C 1s piki referans alınarak kalibre edilmiştir. Tüm spektrumların dekonvülyasyon işlemi Origin 7.5 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.47; $\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ 'nin Pd 3d, Pt 4f ve Au 4f spektrumlarını göstermektedir. 341.1 ve 335.8 eV bağlanma enerjisindeki pikler sırasıyla metalik Pd 3d_{3/2} ve Pd 3d_{5/2}'ye atanmıştır (Şekil 4.47) (Gil ve ark., 2019). Ek olarak, 344.6 ve 336.7 eV bağlanma enerjisindeki pikler, sırasıyla yapıdaki PdCl₂ ve PdO varlığından kaynaklanmaktadır (Militello ve Simko, 1994; Suhonen ve ark., 2001). Katalizör sistemindeki PdCl₂'nin varlığı, başlangıç maddesi olarak kullanılan PdCl₂'nin tamamen indirgenememesine bağlanırken, PdO oluşumu atmosfere maruz kalan katalizörün yüzey oksidasyonundan kaynaklanmaktadır (Liu ve ark., 2019). 74.6 ve 71.4 eV bağlanma enerjisindeki, Pt 4f'nin yüksek çözünürlüklü değerlik spektrumunda gözlemlenen pikler, Pt'nin elementel durumundaki varlığında atfedilmiştir (sırasıyla Pt 4f_{5/2} ve Pt 4f_{7/2}) (Jacob ve ark., 2015). Ayrıca, katalizör atmosfere maruz kaldığında, az miktarda PtO'nun da oluştuğu düşünülmektedir. Au 4f çekirdek seviyesinin XPS spektrumları, Au 4f_{5/2} ve Au 4f_{7/2} piklerinin sırasıyla 87.8 ve 84.1 eV bağlanma enerjisinde bulunduğunu göstermektedir (Şekil 4.47c) (Wang ve ark., 2006). 89.6 eV bağlanma enerjisinde gözlemlenen pik ise AuCl'den kaynaklanmaktadır (Kitagawa ve ark., 1991). XPS sonuçlarından, kullanılan tüm metallerin ağırlıklı olarak temel hallerinde olduğu saptanmıştır ve bu nedenle elektrokatalizörün sentezinin başarılı olduğu sonucuna varılmıştır (Çizelge 4.10).

Çizelge 4.10. Pd, Pt ve Au'nun relatif şiddete göre muhtemel kimyasal durumları

Elektrokatalizörler	Türler	Bağlanma Enerjisi (eV)	Muhtemel Kimyasal Durum	Relatif Şiddet (%)
$\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$	Pd 3d	344.6	PdCl ₂	9.37
		341.1	Pd ⁰	32.5
		336.7	PdO	21.3
		335.8	Pd ⁰	36.9
	Pt 4f	74.6	Pt ⁰	46.2
		72.4	PtO	15.4
		71.4	Pt ⁰	38.4
	Au 4f	89.6	AuCl	7.6
		87.8	Au ⁰	43.8
		84.1	Au ⁰	48.6



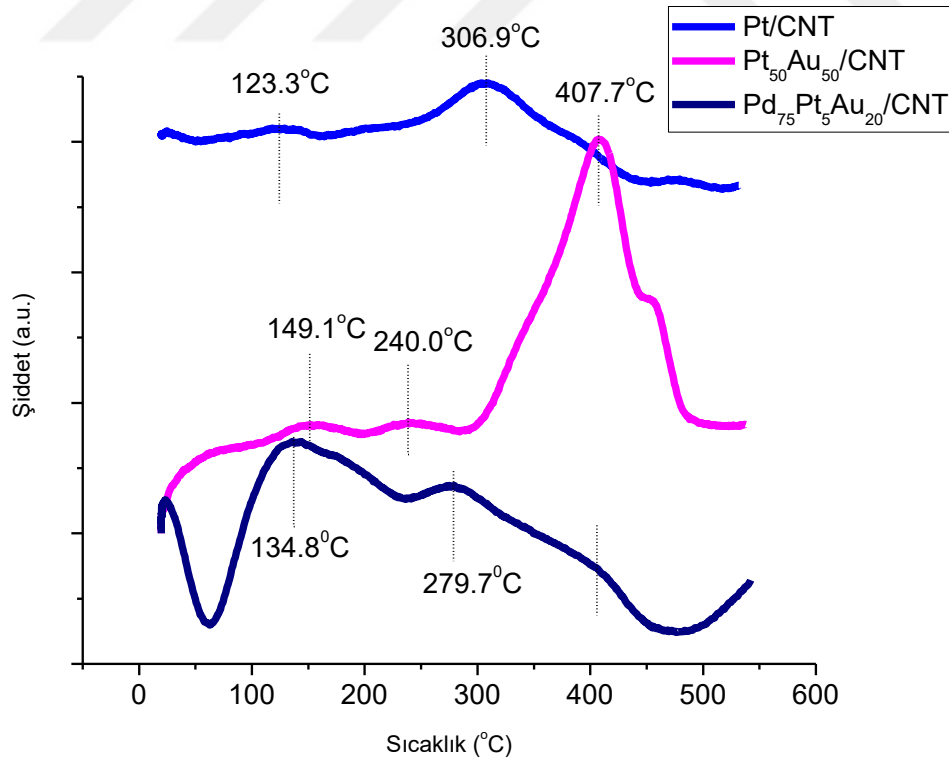
Şekil 4.47. Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT elektrokatalizörünün Pd 4f, Pt 4f ve Au 4f çekirdek seviyesinde XPS spektrumları.



Şekil 4.48. $\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ elektrokatalizörünün a-d) TEM fotoğrafları, e-f) HRTEM fotoğrafları, (g) EDX spektrumu ve h) partikül boyut dağılımı.

$\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ 'nin TEM görüntüleri Şekil 4.48'de gösterilmiştir. Şekil 4.48a ve b, nanopartiküllerin destek malzemesi üzerinde homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Ortalama partikül boyutu Image J yazılımı kullanılarak 3.72 nm olarak hesaplanmıştır. Nanopartiküllerin MWCNT'nin iç duvarına eklemelendiği Şekil 4.48c-f'deki HRTEM görüntülerinden de açıkça görülmektedir. Ayrıca elektrokatalizörün EDX spektrumunda, Pd ve Au pikleri gözlemlenmiştir, ancak Pt pikleri tespit edilememiştir. Bunun nedeni, katalizör sisteminde çok az miktarda Pt'nin bulunmasıdır.

Sıcaklık programlı indirgeme (TPR) deneyleri ile belirlenen H_2 atmosferindeki katalizörlerin indirgeme kabiliyeti Şekil 4.49'da gösterilmiştir. Pt/CNT , $\text{Pt}_{50}\text{Au}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ için sırasıyla 123.3°C, 149.1°C ve 134.8°C'de bulunan pikler H_2 indirgeme pikleridir. Bu TPR pikleri, Pt'nin pozitif değerliğinin sürekli çok aşamalı tek elektron azalmasından kaynaklanmaktadır (Li ve ark., 2017). Pt/CNT elektrokatalizörünün indirgeme sıcaklığı diğer katalizörlerden daha düşüktür ve bu, Pt ve karbon nanotüplerin daha güçlü etkileşimine atfedilebilir (Fu ve ark., 2007). Pt/CNT , $\text{Pt}_{50}\text{Au}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ için sırasıyla 306.9°C, 240.0°C ve 279.7°C'deki pikler CNT'nin gazlaştırılmasından kaynaklanmaktadır (Plomp ve ark., 2009). Ayrıca 407.7°C'deki indirgeme piki, Au_xO_y indirgemesine bağlanabilir.



Şekil 4.49. a) Pt/CNT b) $\text{Pt}_{50}\text{Au}_{50}/\text{CNT}$ ve c) $\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin TPR profilleri.

4.5.2. Pd/CNT, PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT elektrokimyasal performansı

PtAu/CNT'lerin ve PdPtAu/CNT'lerin formik asit elektrooksidasyon aktivitelerini belirlemek için CV, CA ve EIS yöntemleri kullanılmıştır. Farklı atomik oranlarda Pt/CNT, PtAu/CNT'ler ve PdPtAu/CNT'lerin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki döngüsel voltamogramları Şekil 4.50a ve Şekil 4.50b'de gösterilmiştir. Bu voltamogramlarda -0.2 V ile -0.02 V potansiyel aralığında tipik bir hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon bölgesi gözlemlenmiştir. Ayrıca, geri taramada, 0.4 V potansiyelin etrafındaki pik, Pt oksitlerin indirgenmesine atfedilmektedir. Öte yandan, Au'nun molar oranı arttıkça, bu pik daha düşük potansiyel değerlere doğru kaymış ve şiddeti azalmıştır. Bu, PtAu/CNT katalizöründeki Au'nun varlığından kaynaklanmaktadır (Zhang ve ark., 2013).

Yüksek ve düşük Pt içerikli PdPtAu/CNT'ler ve PtAu/CNT'lerin, 0.5 M H₂SO₄ ve 1 M HCOOH çözeltisindeki CV sonuçları Şekil 4.51a, Şekil 4.51b ve Şekil 4.51c'de gösterilmiştir. Hazırlanan elektrokatalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri, Pt/CNT elektrokatalizörü ile karşılaştırılmıştır. CV ölçümlerinde; ileri tarama ve zehirlenme toleransı açısından gerçek çalışma koşullarına daha yakın olduğundan, katalizörlerin performansı ileri taramadaki oksidasyon piklerine göre değerlendirilmiştir (Guo ve ark., 2014). Önceki çalışmalarda ileri taramada yaklaşık 0.6 V potansiyeldeki oksidasyon pikinin CO_{ads} bileşiklerinin oksidasyonundan kaynaklanabileceği ve 0.2 V civarındaki oksidasyon pikinin formik asit dehidrojenasyonuna bağlanabileceği vurgulanmıştır (Guo ve ark., 2014; Li ve ark., 2016). Geri taramadaki pik ise metal oksitlerin indirgenmesinden sonra temiz yüzeydeki formik asidin elektrooksidasyonuna işaret etmektedir (Liao ve ark., 2017). Bu çalışmada, formik asit dehidrojenasyonu, iki metalli elektrokatalizörler arasında sadece Pt₅₀Au₅₀/CNT ve Pt₈₀Au₂₀/CNT için gözlenmiştir (Şekil 4.51a). Katalizör performansını değerlendirmek için ileri (I_f) ve geri (I_r) taramanın maksimum akım oranları hesaplanmıştır ve Çizelge 4.11'de özetlenmiştir. Pt₄₀Au₆₀/CNT, Pt₅₀Au₅₀/CNT, Pt₆₀Au₄₀/CNT, Pt₇₀Au₃₀/CNT, Pt₇₈Au₂₂/CNT, Pt₈₀Au₂₀/CNT ve Pt₉₀Au₁₀/CNT elektrokatalizörlerinin I_f/I_r oranları sırasıyla 0.105, 0.237, 0.149, 0.148, 0.138, 0.114 ve 0.128 olarak hesaplanmıştır.

Pt₅₀Au₅₀/CNT elektrokatalizörünün, Pt/CNT ve diğer iki metalli katalizörlere kıyasla en yüksek katalitik aktiviteyi gösterdiği açıktır. Au ilavesinin elektrokatalitik aktivite üzerindeki olumlu etkisi; bimetalik PtAu yüzeyindeki Pt bağlanma bölgesi yoğunluğunun azaltılmasına bağlanabilir (Huang ve ark., 2009). Bu yolla, CO zehirlenmesi saf Pt yüzeyine göre azaltılmıştır. PdPtAu/CNT'lerin voltamogramları, PtAu/CNT'lerinki ile benzerlikler göstermektedir (Şekil 4.51b). Bununla birlikte, yaklaşık 0.2 V potansiyelde, yüksek oranda Pt

içeren PdPtAu/CNT'lerin oksidasyon pikleri, PtAu/CNT katalizörlerinininkilerden daha belirgindir. Başka bir deyişle, PtAu/CNT yüzeyindeki CO zehirlenmesi Pd ilavesi ile önemli ölçüde azaltılmıştır. Bu durum Pd'nin PtAu/CNT katalizörüne eklendiğinde, formik asit elektrooksidasyonunun ağırlıklı olarak doğrudan yolla gerçekleşmesi gerçeğine atfedilmiştir (Jiang ve ark., 2014). Bununla bağlantılı olarak, Pd ilavesi, katalizörlerin CO zehirlenmesine karşı direncini artırır ve yüzeyin elektronik yapısının değişmesinden kaynaklanan sinerjik etki yoluyla elektrokatalitik aktivitesini artırır (Gu ve ark., 2011; Wang ve ark., 2013). Ancak, Pd ilavesiyle artan elektrokatalitik aktivite ve CO zehirlenme toleransı, iyi bir anot katalizör performansı için hala yetersizdir. Çünkü Şekil 4.51a ve Şekil 4.51b'den açıkça görülebileceği gibi, ileri taramada 0.1 V potansiyelde PtAu/CNT ve yüksek Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörleri için gözlenen oksidasyon pikleri, katalizörlerin ciddi bir CO zehirlenmesine maruz kaldığını göstermiştir. Bunu ortadan kaldırmak için, PdPtAu/CNT' elektrokatalizörlerinin formik asit elektrooksidasyon aktivitesini diğer üç metalli katalizörlerden daha düşük Pt oranıyla hazırlanmış olan Pd₅₀Pt₁₀Au₄₀/CNT, Pd₆₀Pt₅Au₃₅/CNT, Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT ve Pd₈₀Pt₁Au₁₉/CNT' elektrokatalizörleri araştırılmıştır.

Pt/CNT, PtAu/CNT'ler ve yüksek Pt içerikli PdPtAu/CNT'ler için formik asit dehidrojenasyonuna işaret eden pikler çok belirsiz iken, düşük Pt içerikli PdPtAu/CNT'ler ileri taramada 0.1 V potansiyel civarında belirgin oksidasyon piklerine sahiptir ve bu voltamogramlarda dehidrasyon yoluna işaret eden pikler gözlemlenmemiştir. Başka bir deyişle, düşük Pt içeriğine sahip PdPtAu/CNT katalizörleri, bu çalışmada hem formik asit dehidrojenasyonu hem de CO zehirlenmesi toleransı açısından diğer katalizörlere göre üstün performansa sahiptir. Şekil 4.51c'den görüldüğü gibi, Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT, bu bölümdeki tüm elektrokatalizörler arasında 36.8 mA/cm²'lik spesifik aktivite ve 0.989'luk I_f/I_r oranı ile en potansiyelli katalizör özelliği göstermiştir. Bu sonuçlar, Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT'nin, Pd, Pt ve Au'nun optimum molar oranları ile açıklanmıştır.

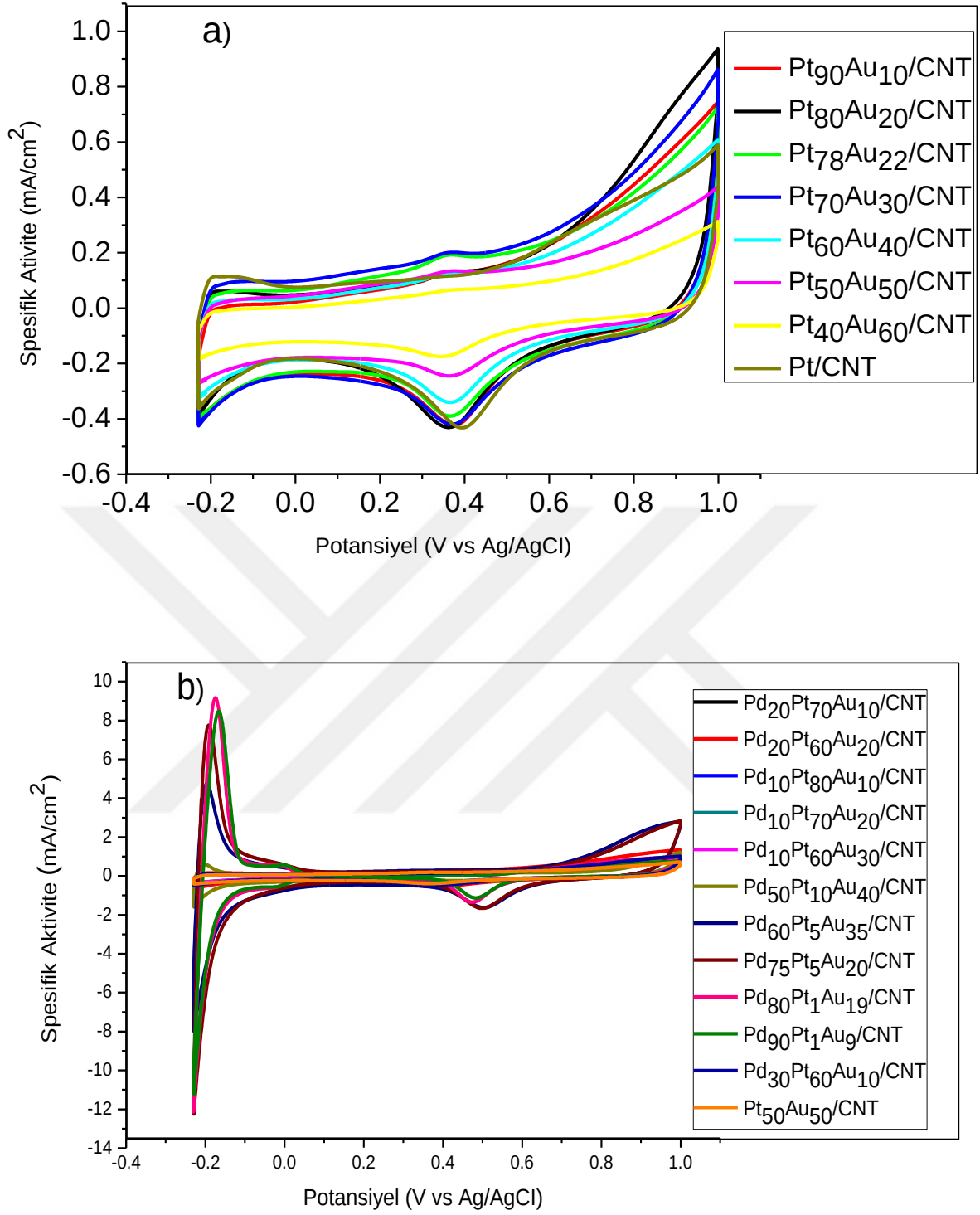
Ayrıca, Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT katalizörü, bu çalışmadaki diğer katalizörlere kıyasla 1909.8 mA/mg Pd ile en yüksek kütleli aktiviteye sahiptir. Bu sonuçlar, formik asit elektrooksidasyonu için anot katalizörü olarak Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT'nin iyi bir performans gösterdiğini ortaya koymuştur ve Pd, Pt ve Au için molar oranların optimizasyonunun önemini göstermiştir. Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT'nin yüksek performansı, Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT'nin d-bandı merkez konumunun diğer katalizörlere göre optimum değerine daha yakın olmasına bağlanabilir. d-bandı merkez konumunun fermi seviyesinden uzaklaşması, Pd ve format iyonları arasındaki bağ gücünün zayıflamasına neden olur (Hu ve ark., 2014). Bu nedenle, ikinci bir metal

ilavesiyle bağlanma kuvvetinin optimizasyonu, formik asit elektrooksidasyonuna yönelik yüksek elektrokatalitik aktivite için çok önemlidir (Chen ve ark., 2007; Chen ve Chen, 2011).

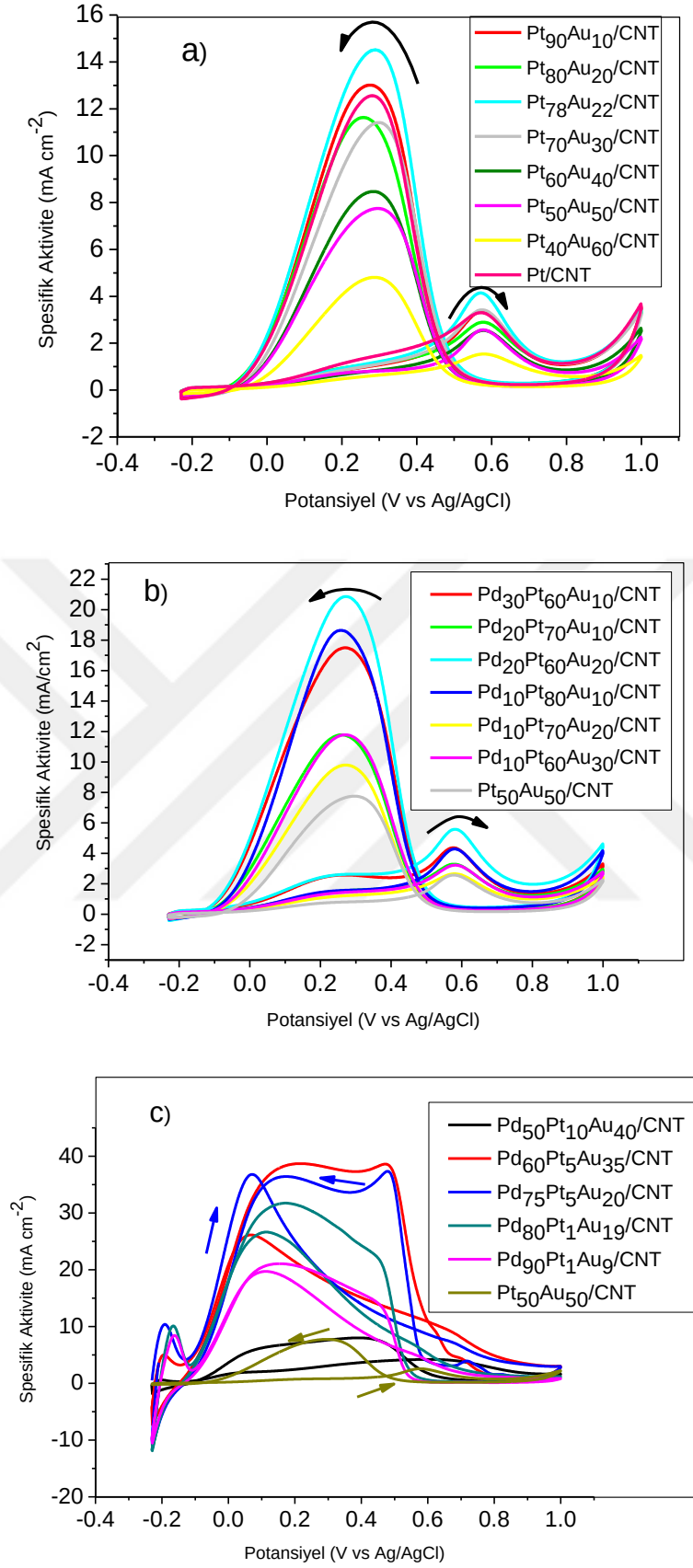
Özetle, elektrokatalitik olarak çok aktif Pt, Au ile modifiye edilerek daha kararlı hale getirilmiştir. Ancak istenen reaksiyon yolu yani seçicilik sağlanamamıştır. Pd'nin en önemli rolü ise formik asit elektrooksidasyonu sırasında katalizör sisteminin zehirlenmesini önleyerek elektrokimyasal aktiviteyi dolaylı olarak arttırmaktır. Bu motivasyon ile katalizör sistemindeki Pt molar oranı agresif bir şekilde düşürülmüş ve katalizör sisteminin d-band merkezi optimum değerine yaklaştırılmaya çalışılmıştır.

Çizelge 4.11. Pt/CNT, PtAu/CNT ve PdPtAu/CNT elektrokimyasal özellikleri

Elektrokatalizör	İleri Tarama		Geri Tarama		I_f / I_r
	$I_f \times 10^3$ (A)	E / V	$I_r \times 10^3$ (A)	E (V)	
Pt ₄₀ Au ₆₀ /CNT	0.031	0.58	0.296	0,28	0.105
Pt ₅₀ Au ₅₀ /CNT	0.117	0.58	0.492	0,29	0.237
Pt ₆₀ Au ₄₀ /CNT	0.087	0.58	0.584	0,28	0.149
Pt ₇₀ Au ₃₀ /CNT	0.116	0.57	0.784	0,30	0.148
Pt ₇₈ Au ₂₂ /CNT	0.138	0.57	0.998	0,29	0.138
Pt ₈₀ Au ₂₀ /CNT	0.085	0.58	0.743	0,26	0.114
Pt ₉₀ Au ₁₀ /CNT	0.116	0.57	0.903	0,26	0.128
Pd ₃₀ Pt ₆₀ Au ₁₀ /CNT	0.140	0.58	0.818	0,27	0.171
Pd ₂₀ Pt ₇₀ Au ₁₀ /CNT	0.114	0.58	0.812	0,26	0.140
Pd ₂₀ Pt ₆₀ Au ₂₀ /CNT	0.208	0.58	1.208	0,27	0.172
Pd ₁₀ Pt ₈₀ Au ₁₀ /CNT	0.189	0.58	0.978	0.26	0.193
Pd ₁₀ Pt ₇₀ Au ₂₀ /CNT	0.081	0.58	0.669	0,27	0.121
Pd ₁₀ Pt ₆₀ Au ₃₀ /CNT	0.111	0.57	0.811	0.25	0.137
Pd ₅₀ Pt ₁₀ Au ₄₀ /CNT	0.292	0.01	6.193	0.39	0.047
Pd ₆₀ Pt ₅ Au ₃₅ /CNT	1.603	0.07	2.682	0.22	0.598
Pd ₇₅ Pt ₅ Au ₂₀ /CNT	2.313	0.07	2.337	0.17	0.989
Pd ₈₀ Pt ₁ Au ₁₉ /CNT	1.654	0.12	1.807	0.17	0.915
Pd ₉₀ Pt ₁ Au ₉ /CNT	1.239	0.12	1.469	0.15	0.843
Pt	0.252	0.57	1.207	0,27	0.208



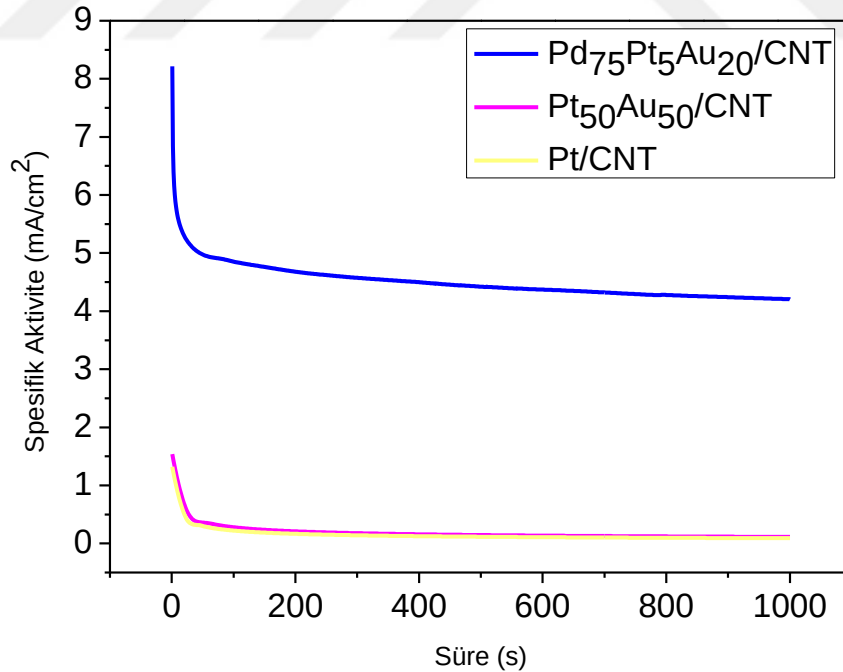
Şekil 4.50. a) PtAu/CNT ve b) PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki döngüsel voltamogramları.



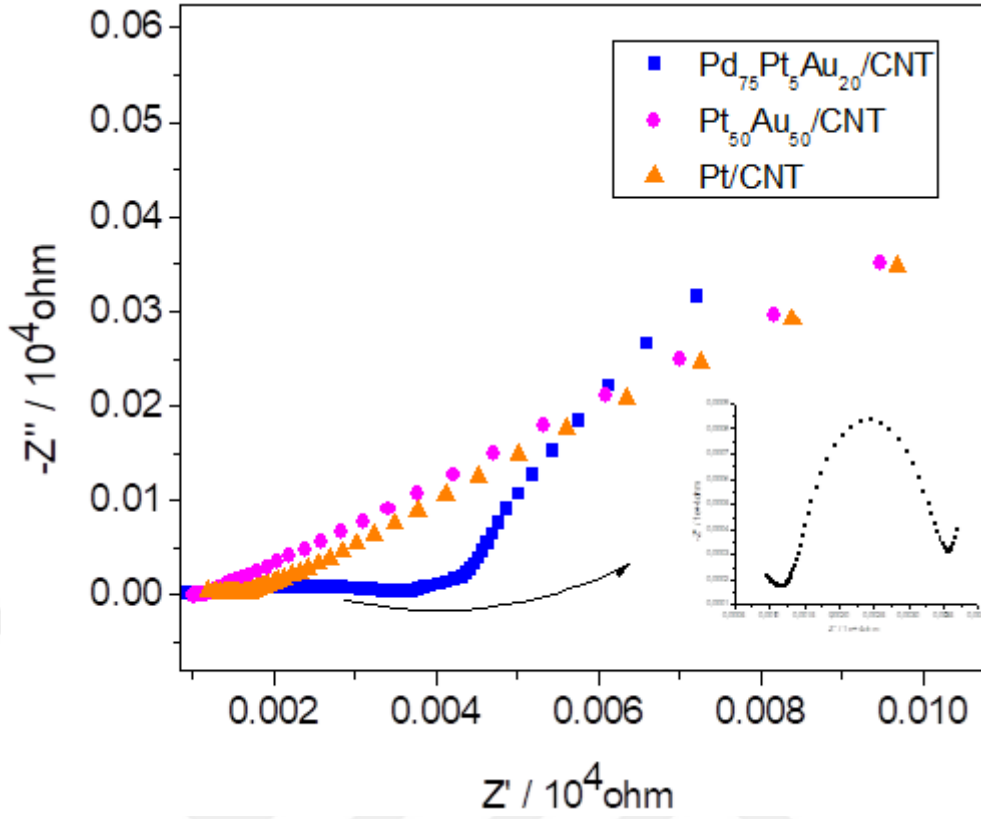
Şekil 4.51. a) PtAu/CNT, b) yüksek Pt içerikli PdPtAu/CNT ve c) düşük Pt içerikli PdPtAu/CNT elektrokatalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki döngüsel voltamogramları.

0,5 M H_2SO_4 + 1 M $HCOOH$ çözeltisindeki $Pd_{75}Pt_5Au_{20}/CNT$, $Pt_{50}Au_{50}/CNT$ ve Pt/CNT 'nin 1000 saniye için kaydedilmiş kronoamperometrik eğrileri Şekil 4.52'de gösterilmiştir. $Pd_{75}Pt_5Au_{20}/CNT$ 'nin CA eğrisinden görülebileceği gibi, başlangıç akım yoğunluğu aniden azalmıştır ve bu durum asidik ortamda Pd'nin ayrışmasına atfedilmiştir (Baranova ve ark., 2010). Bununla birlikte, $Pd_{75}Pt_5Au_{20}/CNT$; $Pt_{50}Au_{50}/CNT$ ve Pt/CNT 'ye kıyasla en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi ve formik asit elektrooksidasyonuna karşı uzun süreli kararlılığı sergilemiştir. $Pt_{50}Au_{50}/CNT$ ve Pt/CNT elektrokatalizörlerinin nispeten düşük elektrokatalitik aktivitesi, daha önce CV sonuçlarından da gösterilen yüzey zehirlenmesinden kaynaklanmaktadır.

Pt/CNT , $Pt_{50}Au_{50}/CNT$ ve $Pd_{75}Pt_5Au_{20}/CNT$ elektrokatalizörlerinin -0.2 V potansiyelde 0,5 M H_2SO_4 + 1 M $HCOOH$ çözeltisi içindeki EIS profilleri Şekil 4.53'de verilmiştir. Yük transfer direnci, Nyquist grafiğinin yarım daire çapı kullanılarak hesaplanabilir (Bulut ve ark., 2018). Şekil 4.53'den, $Pd_{75}Pt_5Au_{20}/CNT$ 'nin yük transfer direncinin Pt/CNT ve $Pt_{50}Au_{50}/CNT$ 'ninkilerden daha düşük olduğu açıkça görülebilir, bu da $Pd_{75}Pt_5Au_{20}/CNT$ 'nin; Pt/CNT ve $Pt_{50}Au_{50}/CNT$ 'ye kıyasla daha yüksek reaksiyon hızına sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.52. Pt/CNT , $Pt_{50}Au_{50}/CNT$, and $Pd_{75}Pt_5Au_{20}/CNT$ elektrokatalizörlerinin 0 V potansiyeldeki CA profilleri.



Şekil 4.53. Pt/CNT, Pt₅₀Au₅₀/CNT ve Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT elektrokatalizörlerinin -0.2 V potansiyelde 0,5 M H₂SO₄ + 1 M HCOOH çözeltisindeki EIS profilleri.

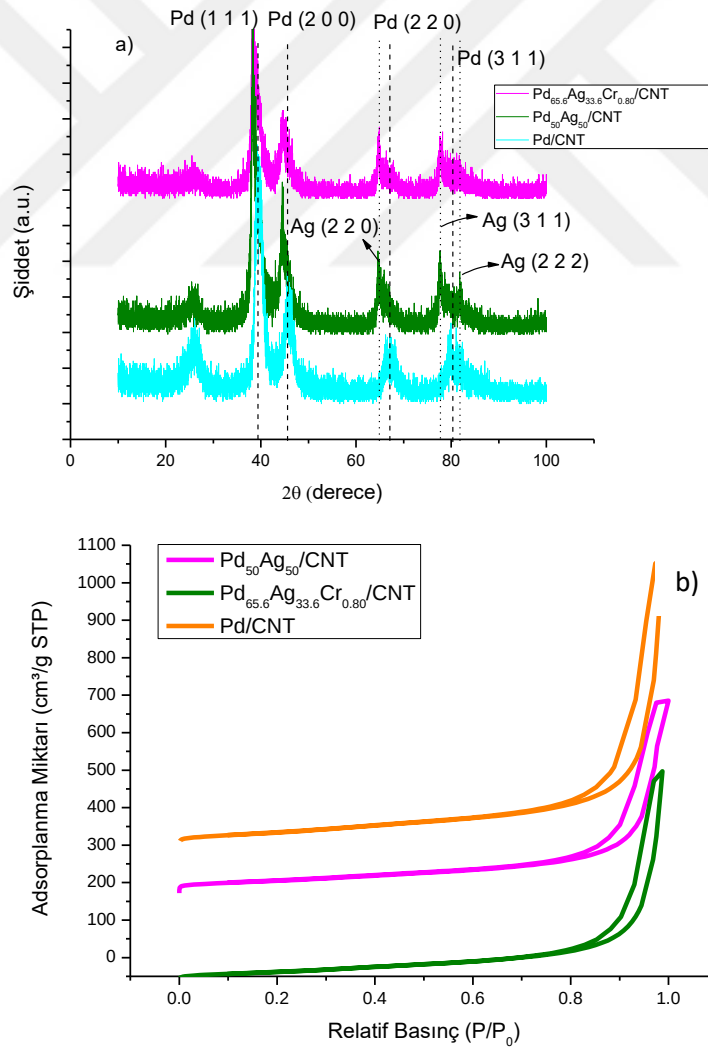
4.6. PdAgCr/CNT Elektrokatalizörleri

Söz konusu tez çalışmasının bu bölümünde Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.78}/MWCNT elektrokatalizörleri, NaBH₄ indirgeme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Sentezlenen PdAg/CNT ve PdAgCr/CNT elektrokatalizörlerinin atomik molar oranları değiştirilerek hazırlanmıştır. Söz konusu katalizörler XRD, BET ve TEM yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Bu katalizörlerin elektrokimyasal olarak aktivitesini ve kararlılığını belirlemek için ise CV ve CA yöntemleri kullanılmıştır.

4.6.1. PdAg/CNT ve PdAgCr/CNT katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu

Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT'nin kristal fazlarının belirlenmesi için kullanılan XRD analizinin sonuçları Şekil 4.54a'da gösterilmiştir. Bu XRD deseninde 25° 2θ açısında gözlemlenen difraksiyon piki C (0 0 2) yüzeyinin yansımaya aittir. Pd/CNT için 39.4°, 45.6°, 67.1° ve 80.3° 2θ açısında gözlenen kırınım pikleri, sırasıyla Pd'nin (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) düzlemlerinden kaynaklanmaktadır. Pd₅₀Ag₅₀/CNT'nin XRD deseninde

39.3°, 44.6°, 64.8°, 66.0°, 77.6°, 79.0° ve 81.9° 2 θ açılarında gözlemlenen pikler sırasıyla Pd (1 1 1), Pd (2 0 0), Ag (2 2 0), Pd (2 2 0), Ag (3 1 1), Pd (3 1 1) ve Ag (2 2 2) düzlemlerine atfedilmiştir. Karakteristik yüzey merkezli kübik Pd piklerinin, Ag ilavesiyle negatif bir kayma gösterdiği verilen pik konumlarından anlaşılmaktadır; bu, PdAg alaşımının oluşumuna atfedilmiştir (Ulas ve ark., 2019). Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörünün XRD desenlerinde gözlemlenen Pd (1 1 1), Ag (2 2 0), Pd (2 2 0) ve Ag (3 1 1) düzlemlerine ait kırınım pikleri Pd₅₀Ag₅₀/CNT ile karşılaştırıldığında sırasıyla 0.20°, 0.10°, 0.40° ve 0.10° pozitif kayma göstermiştir. Katalizör sistemindeki Cr'nin atomik molar oranı nispeten düşük olmasına rağmen, bu kaymalar Cr ilavesiyle Pd₅₀Ag₅₀/CNT'nin yüzeyinde değişiklikler olduğunu göstermektedir. Ayrıca, sentezlenen katalizörlerin kristal boyutu Debye-Scherrer denklemi ile hesaplanmış ve Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT için sırasıyla 4.85 nm, 5.66 nm ve 5.26 nm olarak bulunmuştur.



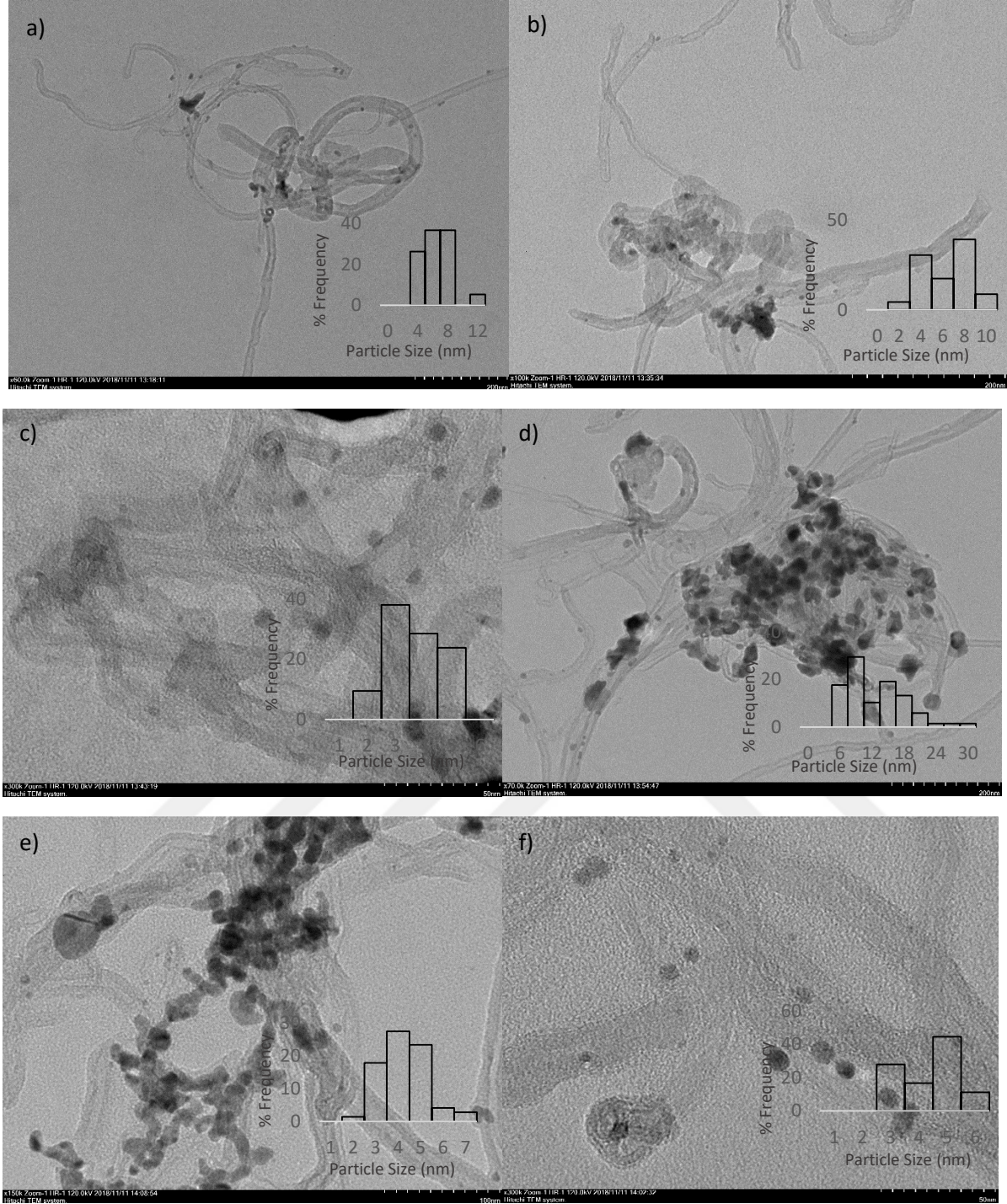
Şekil 4.54. Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörlerinin XRD desenleri ve BET izoterimi.

Şekil 4.54b, Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT/CNT elektrokatalizörlerinin BET izotermeleri, bu yapıların mezogözenekli yapısını doğrulayan Tip V izotermelerine benzerlik göstermektedir. Hazırlanan katalizörlerin histerisis tipinin H3 olduğu tespit edilmiştir ve bu davranış uzun ve dar gözeneklerin varlığına işaret etmektedir (Boningari ve ark., 2018). Tüm katalizörlerin izotermelerinin, P/P₀ = 0.8'den sonra keskin bir şekilde yükselmesi, büyük mezo-gözeneklerin oluştuğunu göstermektedir. Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörlerinin BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama partikül boyutu değerleri Çizelge 4.12'de özetlenmiştir.

Çizelge 4.12. Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.78}/CNT katalizörlerinin BET analiz verileri

Örnekler	BET yüzey alanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	BET'ten hesaplanan ortalama partikül boyutu (nm)
Pd/CNT	173.1	0.875	34.6
Pd ₅₀ Ag ₅₀ /CNT	128.9	0.787	46.6
Pd _{65.6} Ag _{33.6} Cr _{0.78} /CNT	127.3	0.878	47.1

Bu kısımda, sentezlenen katalizörlerin yüzey morfolojisi TEM ile değerlendirilmiştir. Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörlerinin TEM görüntüleri ve bunlara karşılık gelen partikül boyut dağılımı histogramları Şekil 4.55'de verilmiştir. PdAg ve PdAgCr alaşımlarının nano boyutlarda ve küre şeklinde olduğu açıkça TEM fotoğraflarından görülmektedir. Parçacıkların, gözlenen aglomerasyona rağmen CNT desteği üzerinde dar bir boyut skalasında dağıldığı belirlenmiştir. Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT'nin ortalama partikül boyutu Image J yazılımı kullanılarak sırasıyla 5.2 nm ve 9.2 nm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçların, XRD'den elde edilen kristal boyutları ile uyumlu olduğu görülmüştür.

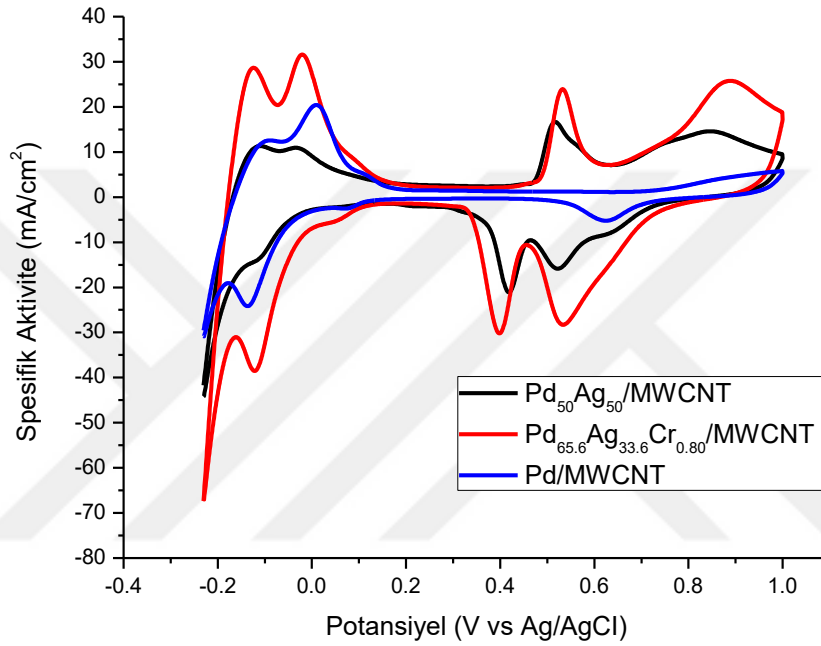


Şekil 4.55. (a-c) Pd₅₀Ag₅₀/MWCNT ve (d-f) Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/MWCNT elektrokatalizörlerinin TEM fotoğrafları ve ilgili partikül boyut dağılımı histogramları.

Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörlerinin atomik molar bileşimi ICP-MS analizleri ile kontrol edilmiştir. Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT'nin Pd: Ag ve Pd: Ag: Cr oranları 54:46 ve 62.2: 36.7: 1.1 olarak bulundu. ICP-MS sonuçlarından görülebileceği gibi, katalizörlerin metal oranları, hedeflenen oranlara çok yakındır (sırasıyla Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT için 50:50 ve 65.6: 33.6: 0.78).

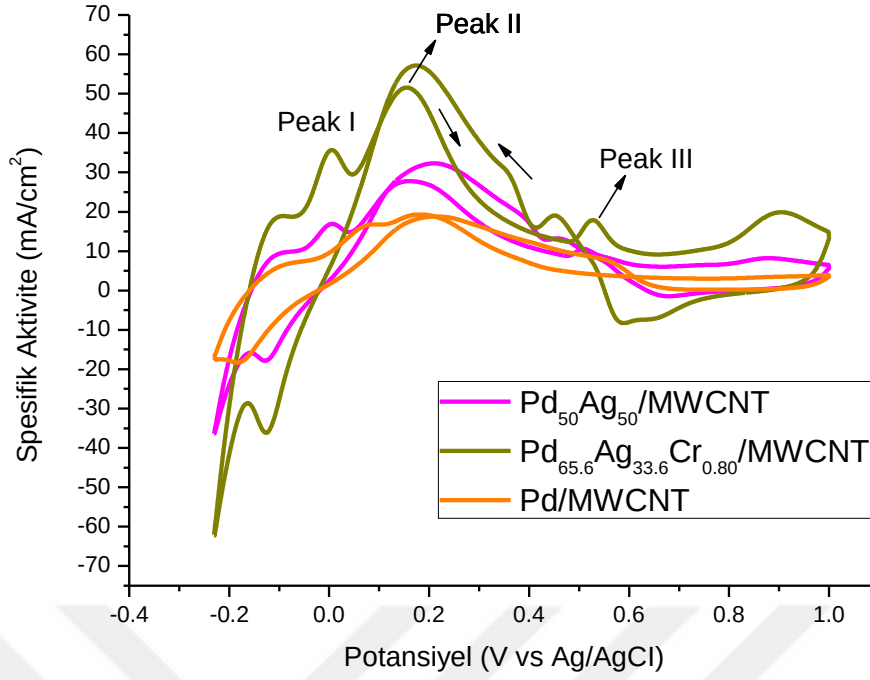
4.6.2. PdAgCr/CNT elektrokimyasal performansı

Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörlerinin formik asit elektrooksidasyonu açısından elektrokatalitik davranışı CV ve CA kullanılarak 5.5 M H₂SO₄ ve 5 M HCOOH + 5.5 M H₂SO₄ çözeltilerinde incelenmiştir. İlgili sonuçlar Şekil 4.56, Şekil 4.57 ve Şekil 4.58'de gösterilmiştir. Elektrokimyasal deneyler, 5.5 M H₂SO₄, 45°C'lik bir çözelti sıcaklığı ve elektrot yüzeyine aktarılan 10 µL katalizör çamuru ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.56. Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörlerinin 5.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki CV profilleri.

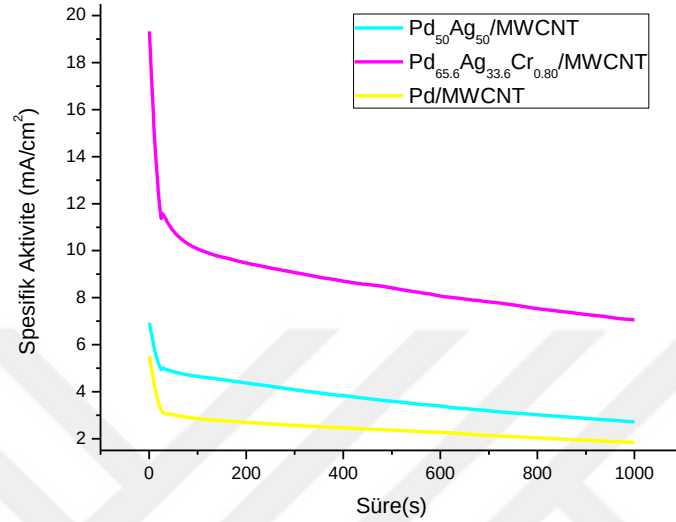
Şekil 4.56, sentezlenen katalizörlerin H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen voltamogramlarını göstermektedir ve elde edilen CV profilleri mevcut literatür ile iyi bir uyum içerisindedir (Yin ve ark., 2012; Çögenli ve Ayşe, 2018). Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörlerinin çok belirgin adsorpsiyon-desorpsiyon bölgeleri sergilediği açıkça görülmektedir. Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörleri için ileri taramadaki 0.53 V civarındaki pikler, Ag'nin oksidasyonundan ve geri taramadaki yaklaşık 0.40 V ve 0.53 V potansiyeldeki pikler sırasıyla AgO ve PdO indirgemesinden kaynaklanmaktadır (Li ve ark., 2013; Zhu ve ark., 2014; Liu ve ark., 2016). Ayrıca, Şekil 4.56'da Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörünün Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd/CNT'den daha yüksek elektrokimyasal yüzey alanına sahip olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.57. Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörlerinin 5.5 M H₂SO₄ + 5 M HCOOH çözeltisindeki CV profilleri.

Şekil 4.57'den görüldüğü gibi, her üç elektrokatalizörün tümünün ileri ve geri taramalarında üç farklı oksidasyon ve iki anodik pik gözlemlenmiştir. İleri taramada yaklaşık 0.005 V ve 0.16 V potansiyelde gözlemlenen I ve II pikleri dehidrojenasyon yoluyla gerçekleşen formik asit elektrooksidasyonuna atfedilmiştir ve katalizörlerin elektrokatalitik aktiviteleri genellikle bu piklere göre belirlenmektedir (Han ve ark., 2016). 0.53 V potansiyelde gözlemlenen pik III ise dehidrasyon yolu ile oluşan CO'dan kaynaklanmaktadır. Başka bir deyişle, söz konusu katalizörlerin maruz kaldığı CO zehirlenmesine işaret etmektedir (Zhang ve ark., 2011). CO zehirlenmesine işaret eden bu pikler Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT katalizörleri için belirgin iken, Pd/CNT için yaklaşık 0.53 V potansiyelde omuz pik olarak karşımıza çıkmıştır (Şekil 4.57). Bununla birlikte, Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörü, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd/CNT'den sırasıyla 1.86 ve 2.73 kat daha yüksek olan 51.6 mA/cm²'lik spesifik aktivite ile en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi göstermiştir. Cr ilavesiyle artan elektrokatalitik aktivitenin, Cr ve Pd arasındaki sinerjik etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu sinerjik etkinin en büyük bileşeninin, Pd yüzeyinin elektronik değişiminden dolayı oluştuğu düşünülmektedir (Elhamdaoui ve ark., 1994). Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT tarafından sergilenen elektrokatalitik aktivite, literatürde bildirilen diğer anot katalizörlerden çok daha yüksektir. Ayrıca, dehidrojenasyon yoluyla gerçekleşen formik asit elektrooksidasyonuna işaret eden oksidasyon pikleri Pd/CNT, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT için 0.21, 0.16 ve 0.15 V potansiyelde konumlanmıştır. Şekil 4.57'de

gösterildiği gibi, $\text{Pd}_{65.6}\text{Ag}_{33.6}\text{Cr}_{0.80}/\text{CNT}$, diğer katalizörlere kıyasla negatif bir kayma göstermiştir ve bu durum $\text{Pd}_{65.6}\text{Ag}_{33.6}\text{Cr}_{0.80}/\text{CNT}$ elektrokatalizörünün formik asit elektrooksidasyonu için diğerlerine göre daha yüksek performansa sahip olduğunu göstermektedir (Han ve ark., 2016).



Şekil 4.58. Pd/CNT , $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{65.6}\text{Ag}_{33.6}\text{Cr}_{0.80}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin 5.5 M H_2SO_4 + 5 M HCOOH çözeltisindeki CA profilleri.

Pd/CNT , $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{65.6}\text{Ag}_{33.6}\text{Cr}_{0.80}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin kararlılığı CA yöntemiyle test edildi ve sonuçlar Şekil 4.58'de gösterilmiştir. $\text{Pd}_{65.6}\text{Ag}_{33.6}\text{Cr}_{0.80}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{CNT}$ ve Pd/CNT yüzeyinde CO birikiminden kaynaklanan başlangıç akım düşüşü Şekil 4.58'den açıkça görülmektedir (Liao ve ark., 2017). Bu sonuç, yukarıda belirtilen CV sonuçlarını desteklemektedir. 1000 saniye sonunda $\text{Pd}_{65.6}\text{Ag}_{33.6}\text{Cr}_{0.80}/\text{CNT}$, Pd/CNT ve $\text{Pd}_{50}\text{Ag}_{50}/\text{CNT}$ ile karşılaştırıldığında 3.9 kat ve 2.6 kat daha yüksek spesifik aktiviteye sahiptir.

Çizelge 4.13. Sentezlenen elektrokatalizörlerin formik asit elektrooksidasyonu performansları

Katalizör	Kütlesel Aktivite (mA/mg Pd)	Spesifik Aktivite (mA/cm ²)
$\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{C}$	428.3	1.60
$\text{Pd}_{90}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$	613.9	2.32
$\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}/\text{CNT}$	649.69	6.89
$\text{Co}_{0.072}@\text{Ag}_{19.98}@\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$	931.29	9.87
$\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$	1909.8	36.8
$\text{Pd}_{65.6}\text{Ag}_{33.6}\text{Cr}_{0.80}/\text{CNT}$	2678.4	51.6

Çizelge 4.13, bu tez kapsamında incelenen katalizörlerin formik asit elektrooksidasyon aktivitelerini özetlemektedir. $\text{Pd}_{70}\text{Ag}_{20}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{90}\text{Ni}_{10}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}/\text{CNT}$,

$\text{Co}_{0.072}\text{Ag}_{19.98}\text{Pd}_{79.98}/\text{CNT}$, $\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ ve $\text{Pd}_{65.6}\text{Ag}_{33.6}\text{Cr}_{0.80}/\text{CNT}$ elektrokatalizörlerinin formik asit elektrokoksasyonu için spesifik aktiviteleri sırasıyla 1.60, 2.32, 6.89, 9.87, 36.8 ve 51.6 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Aynı elektrokatalizörlerin kütesel aktiviteleri sırasıyla 428.3, 613.9, 649.69, 931.29, 1909.8, 2231.4 mA/mg Pd olarak tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında elektrokimyasal olarak en yüksek performansı $\text{Pd}_{65.6}\text{Ag}_{33.6}\text{Cr}_{0.80}/\text{CNT}$ katalizörü göstermiştir. Ama söz konusu elektrokatalizörün ölçümlerinin çok yüksek formik asit derişimlerinde gerçekleştirildiği göz önünde bulundurulursa, $\text{Pd}_{75}\text{Pt}_5\text{Au}_{20}/\text{CNT}$ katalizörünün performansının daha tatmin edici olduğu sonucuna varılabilir. Bu katalizörün performansının yüksekliği formik asit elektrokoksasyonu için iyi aktivite gösteren Pd ve Pt'nin birlikte kullanılmasına bağlanabilir. Özellikle düşük miktarda kullanılan Pt'nin, CO zehirlenmesinden yüksek miktardaki Pd ile korunmasının da bu yüksek performansa pozitif katkıda bulunduğu düşünülmektedir.

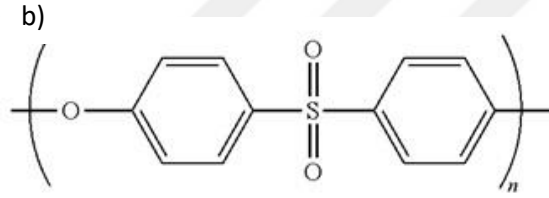
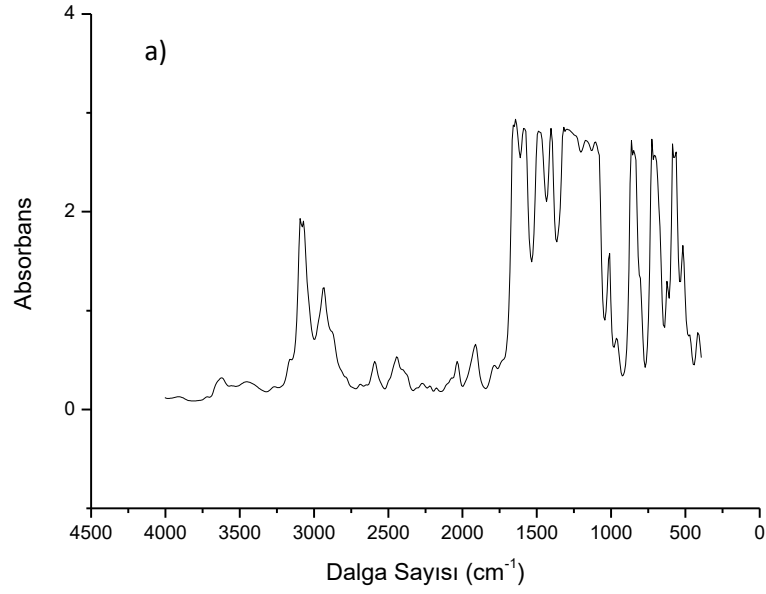
4.7. PEMYP için SPEEK/PES ve SPEEK/PES/FBA Membranlar

Tezin bu bölümünde PEMYP'lerde kullanılmak üzere karışım membranları incelenmiştir. Öncelikle PEEK polimeri sülfolanmıştır ve elektrofilik yer değıştirme reaksiyonu ile sülfonik asit grupları aromatik halkaya sokularak SPEEK polimeri elde edilmiştir (Jun ve ark., 2012). Nihai kompozit membran olarak, SPEEK/PES/FBA'nın hazırlanması amaçlanmıştır. Bu doğrultuda önce SPEEK ve PES membranlarının özellikleri belirlenmiştir. Daha sonra ise SPEEK/PES membranları sentezlenmiştir ve bu membran üzerine, inorganik katkılama ile SPEEK/PES/FBA membranları elde edilmiştir.

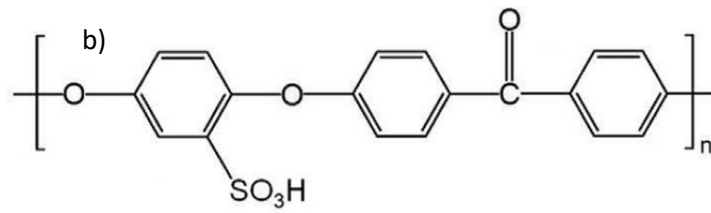
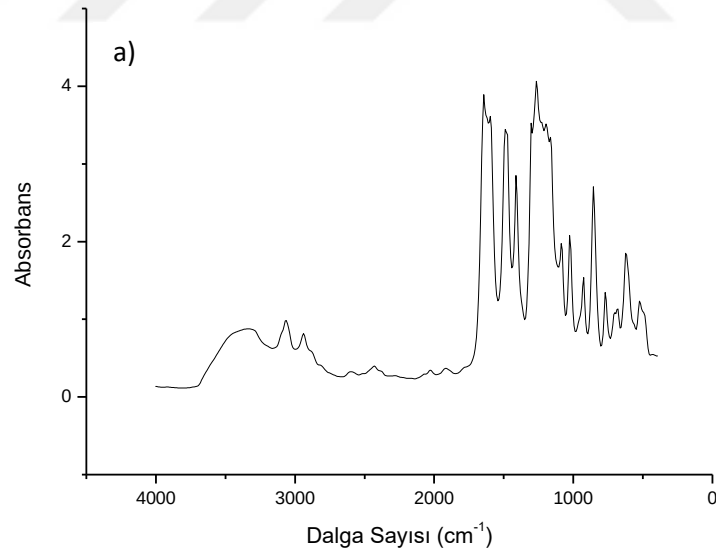
4.7.1. PES ve SPEEK polimerlerinin yapısal özellikleri

SPEEK ve PES membranlarının kimyasal yapıları FTIR analizi ile araştırılmıştır ve ilgili grafikler Şekil 4.59 ve Şekil 4.60'da verilmiştir. Söz konusu membranları elde etmek için PES ve SPEEK polimerleri DMAC çözücüsü ile muamele edilerek film haline getirilmiştir.

Şekil 4.59'de; 725, 863, 1010, 1164, 1488, 1589, 1643 ve 1658, 2931, 3070, 3093 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen pikler sırasıyla C-S bağlarının gerilme titreşimi, polimerik zincirin C-H aromatik grubu, C-O bağlarının gerilme titreşimi, SO_2 gruplarının simetrik titreşimi, aromatik iskelet titreşimi, aromatik iskelet titreşimi, aromatik iskelet titreşimi, CH_2 asimetrik alifatik gerilme, C-H aromatik gerilme ve C-H aromatik gerilmeden kaynaklanmaktadır (Belfer ve ark., 2000; Zhu ve ark., 2015).



Şekil 4.59. PES polimerinin a) FTIR spektrumu ve b) kimyasal yapısı.



Şekil 4.60. SPEEK polimerinin a) FTIR spektrumu ve b) kimyasal yapısı.

Şekil 4.60'dan SPEEK membranının, sırasıyla 1025 cm^{-1} ve 1081 cm^{-1} 'deki iki absorpsiyon pikinin varlığı, sırasıyla sülfonik asit gruplarının simetrik ve asimetrik O=S=O gerilme titreşimlerine atfedilmiştir. Bu bantlar, Jaafar ve ark. tarafından sentezlenen SPEEK membranının FTIR spektrumu ile paralellik göstermektedir (Jaafar ve ark., 2007). Yaklaşık 1490 cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenen pik ise 1,2,4-süstitüsyona karşılık gelen SPEEK polimerlerindeki C-C aromatik halkasının varlığına işaret etmektedir. Ayrıca, 1224 cm^{-1} dalga boyundaki pik, SPEEK'deki aromatik C-O-C yapısının varlığından kaynaklanmaktadır (Lau ve Ismail, 2009).

4.7.2. PES ve SPEEK membranlarının özellikleri

Bu bölümde DMAC ile sentezlenen SPEEK ve PES membranlarının, membran özellikleri incelenmiştir. Kısım 4.7.2'de incelenen SPEEK membranlarının sülfonasyon süresi 4 saat 45 dakikadır. Bu membranları karakterize etmek için su tutma kapasitesi, boyut analizi, kalınlık değişimi ve empedans analizi gibi yöntemler uygulanmıştır. PES ve SPEEK membranlarının bu özelliklerinin belirlenmesi, sonraki bölümlerde verilecek olan SPEEK/PES ve SPEEK/PES/FBA membranlarına bir temel oluşturacaktır.

Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15 sırasıyla PES ve SPEEK membranlarının su tutma kapasitesi, boyut analizi ve kalınlık değişimi gibi özelliklerini göstermektedir. Çizelge 4.14'deki verilerden PES membranının yüzey alanında bir değişim gözlemlenmezken, bu membranın % 3.44 su tutma kapasitesi ve % 3.6 kalınlık değişimine sahip olduğu belirlenmiştir. PES membranının düşük su tutma kapasitesi göstermesi, bu polimerin hidrofobik yapısından kaynaklanmaktadır ve literatürle uyumluluk göstermektedir (Rahimpour, 2011). Bir membranın yapısındaki iyon kümeleri tarafından oluşturulan hidrofilik bölgelerin su emiliminden, polimer omurgadan kaynaklı hidrofobik bölgelerin ise mekanik kararlılıktan sorumlu olduğu bilinmektedir (Dai ve ark., 2007). Bu doğrultuda düşünüldüğünde, PES membranının mekanik özelliklere yapacağı olası pozitif katkı, sahip olduğu düşük su tutma kapasitesini tölere edilebilir hale getirmektedir.

Çizelge 4.15'de ise SPEEK membranının su tutma kapasitesi, boyut analizi ve kalınlık değişimi verileri özetlenmiştir. Buna göre SPEEK membranının boyut ve kalınlık değişimi sırasıyla %-10.1 ve % -4.05 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan membranın bir bölümünün suya geçtiği açıkça görülmektedir. Ayrıca su tutma kapasitesi % 10.5 olarak tespit edilmiştir. Bu su tutma kapasitesi literatürdeki benzer sülfonasyon derecelerindeki membranlara göre daha

düşük bulunmuştur ve çözücü olarak DMAC yerine DMF denenmiştir. Bu çözücü değişikliğinin sonuçları kısım 4.7.3’de verilmiştir.

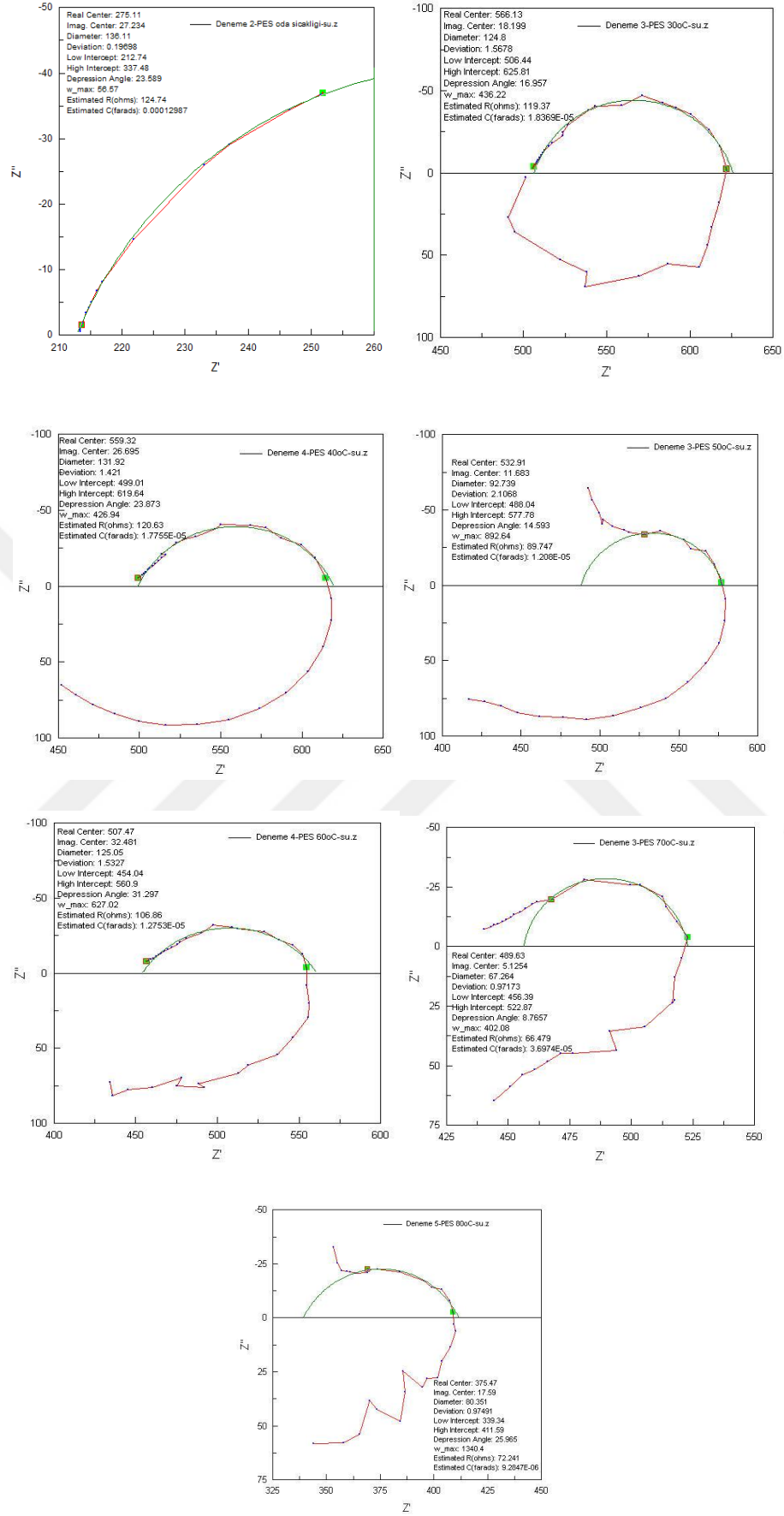
Çizelge 4.14. PES_DMCA mebranının şişme ve su tutma özellikleri

	Kalınlık (µm)	Boyut (cm ²)	Ağırlık (g)
Kuru PES	103.5	4.18	0.0582 g
Islak PES	107.2	4.18	0.0602 g
	% Kalınlık değişimi	% Boyut değişimi	% Su tutma kapasitesi
	3.58	0	3.44

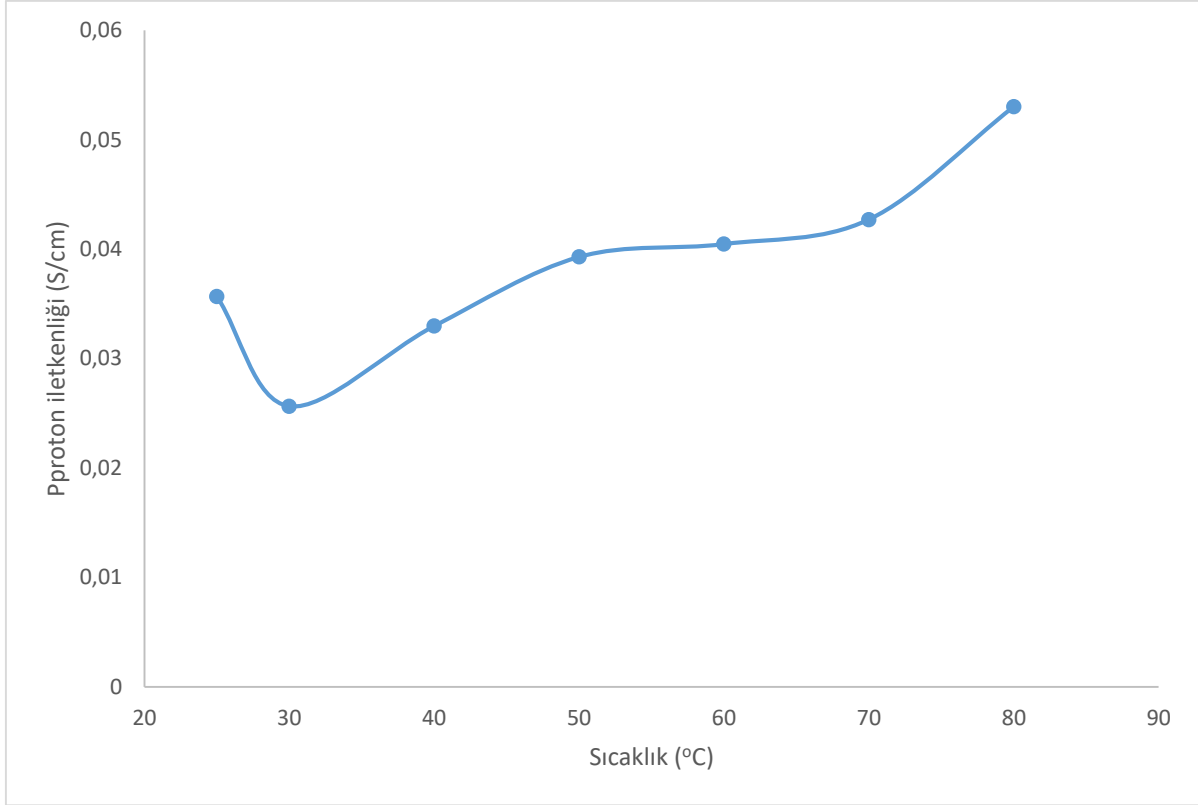
Çizelge 4.15. SPEEK_DMCA mebranının şişme ve su tutma özellikleri

	Kalınlık (µm)	Boyut (cm ²)	Ağırlık (g)
SPEEK Kuru	59.2	3.395	0.0285
SPEEK Yaş	56.8	3.0525	0.0315
	Kalınlık değişimi (%)	Boyut değişimi (%)	Su tutma kapasitesi (%)
	- 4.05	-10.1	10.5

Şekil 4.61’de, PES membranının cole cole diyagramları gösterilmiştir ve buradan bulunan direnç değerleri kullanılarak belirlenen proton iletkenlikleri Ek-1’de verilmiştir. Şekil 4.62’de ise bu veriler kullanılarak, söz konusu membranın sıcaklıkla ilişkisi, proton iletkenliği özelinde verilmiştir. Her bir sıcaklık için 4 tekrarlı ölçümler alınmıştır ve proton iletkenliği bu değerlerin ortalamaları kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.61’de ise bu ortalama en yakın olduğu düşünülen cole cole diyagramı verilmiştir. PES membranının kalınlık değişiminin az olması, membrandaki difüzyon direncinin etkisinin azalmasına neden olmuştur. Sıcaklık arttıkça, proton iletkenliğinin arttığı görülmektedir. Bu durum artan sıcaklıkla birlikte difüzyon hızının, zincir hareketliliğinin ve iyonik hareketliliğin artması sonucunda su moleküllerinin daha fazla serbest hacimle karşılaşmasına atfedilebilir (Vijayakumar ve Khastgir, 2018).

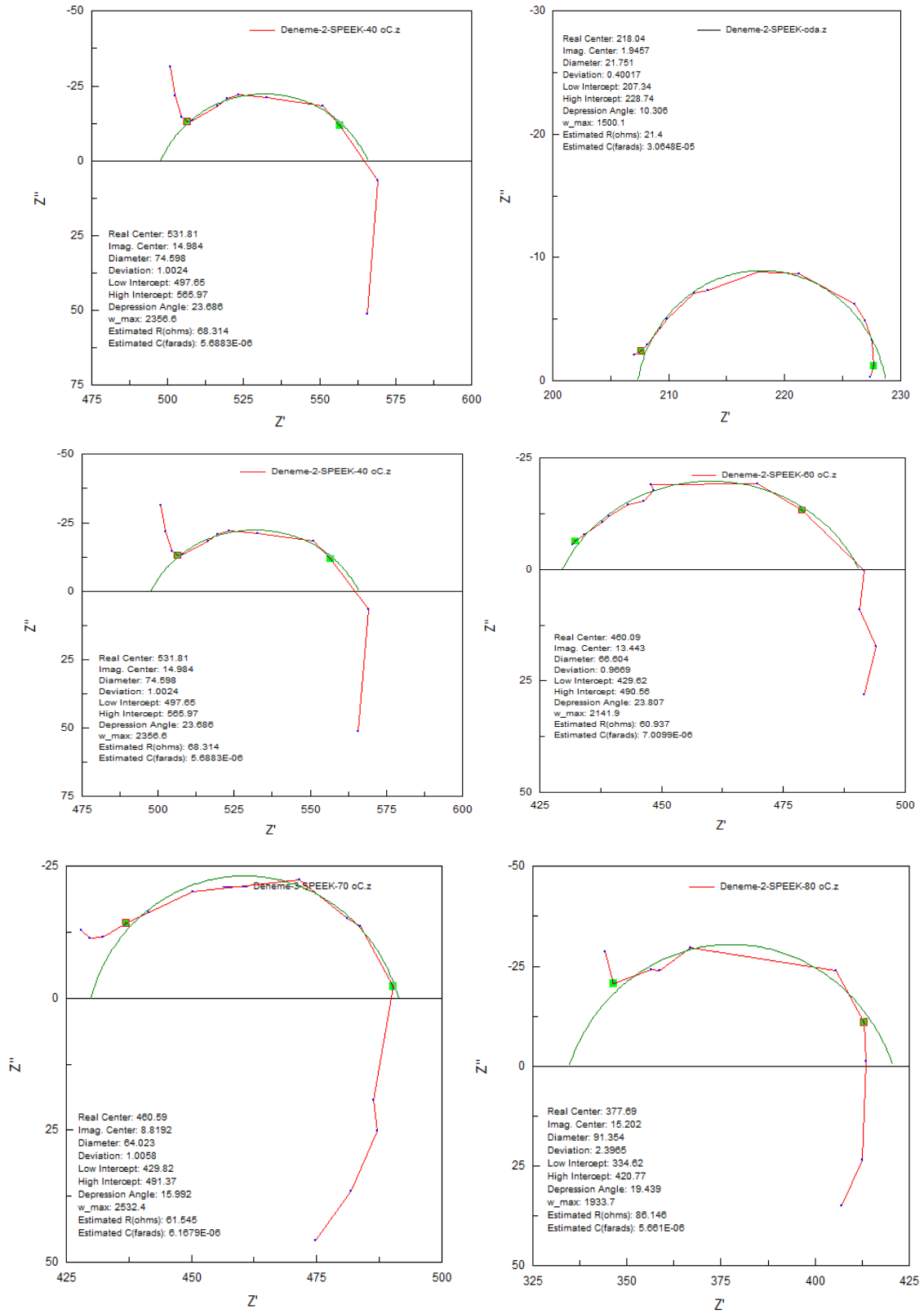


Şekil 4.61. PES_DMAC membranının değişen sıcaklıklardaki empedans sonuçları.

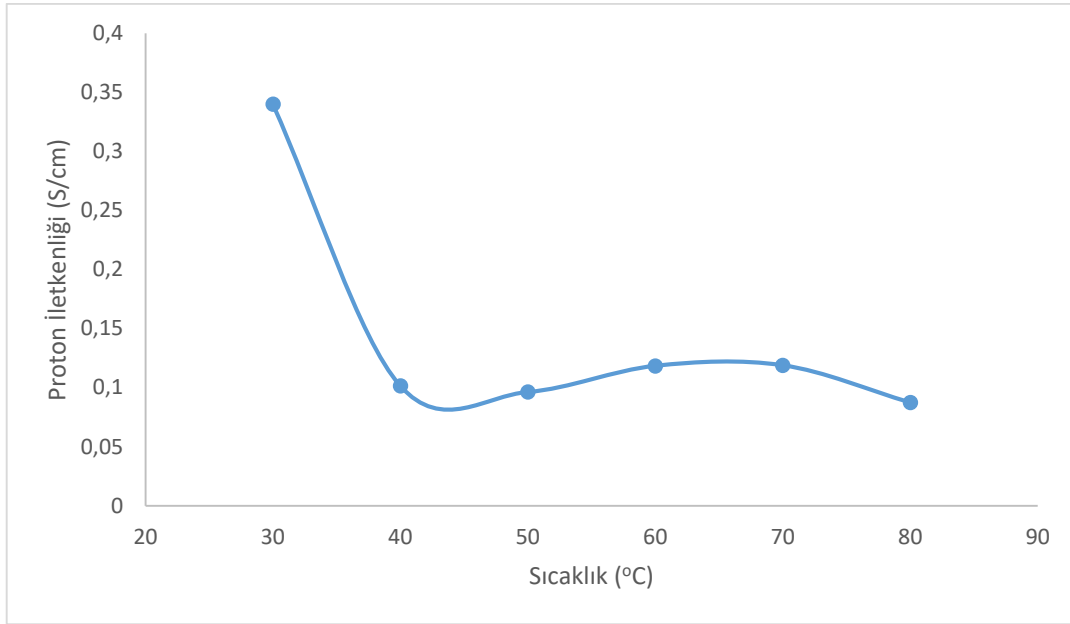


Şekil 4.62. PES_DMAC membranının proton iletkenliği- sıcaklık ilişkisi.

Şekil 4.63’de SPEEK membranının cole cole diyagramları gösterilmiştir ve buradan bulunan direnç değerleri kullanılarak belirlenen proton iletkenlikleri Ek-2’de verilmiştir. Şekil 4.64’de ise bu veriler kullanılarak, söz konusu membranın sıcaklıkla ilişkisi proton iletkenliği özelinde verilmiştir. Her bir sıcaklık için 4 tekrarlı ölçümler alınmıştır ve proton iletkenliği bu değerlerin ortalamaları kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.62 ve Şekil 4.64 birlikte değerlendirildiğinde, ölçümü alınan ilk sıcaklıklarda (sırasıyla 25° ve 30°C) proton iletkenlik değerlerinin, grafiklerin genel trendlerinden saptığı görülmüştür ve bu durum membranların elektrolit içinde yeterince bekletilmeden empedans analizinin gerçekleştirilmesine bağlanmıştır. 30°C’deki proton iletkenliği verisi hariç tutularak düşünüldüğünde; sıcaklık arttıkça SPEEK membranının proton iletkenliğinin arttığı görülmektedir. Bu artış trendi 70°C’ye kadar devam etmektedir ve bu sıcaklıktan sonra proton iletkenliğinde küçük bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu durum SPEEK polimerinin hidrolitik direncinin çok iyi olmamasından kaynaklanabilir. Hidrolitik direnç ile ilgili bu bulgu, söz konusu membranın su tutma deneyleri ile de doğrulanmıştır. Başka bir deyişle, membranın kalınlık ve boyut değişiminin negatif olması, membranın bir kısmının suda çözündüğüne işaret etmektedir. Nitekim çapraz bağlama yapılmayan SPEEK membranlarının suda çözünebileceği daha önce literatürde rapor edilmiştir (Mikhailenko ve ark., 2004; Fathima ve ark., 2007).



Şekil 4.63. SPEEK_DMAC membranının değişen sıcaklıklardaki empedans sonuçları.



Şekil 4.64. SPEEK_DMAC membranının proton iletkenliği- sıcaklık ilişkisi.

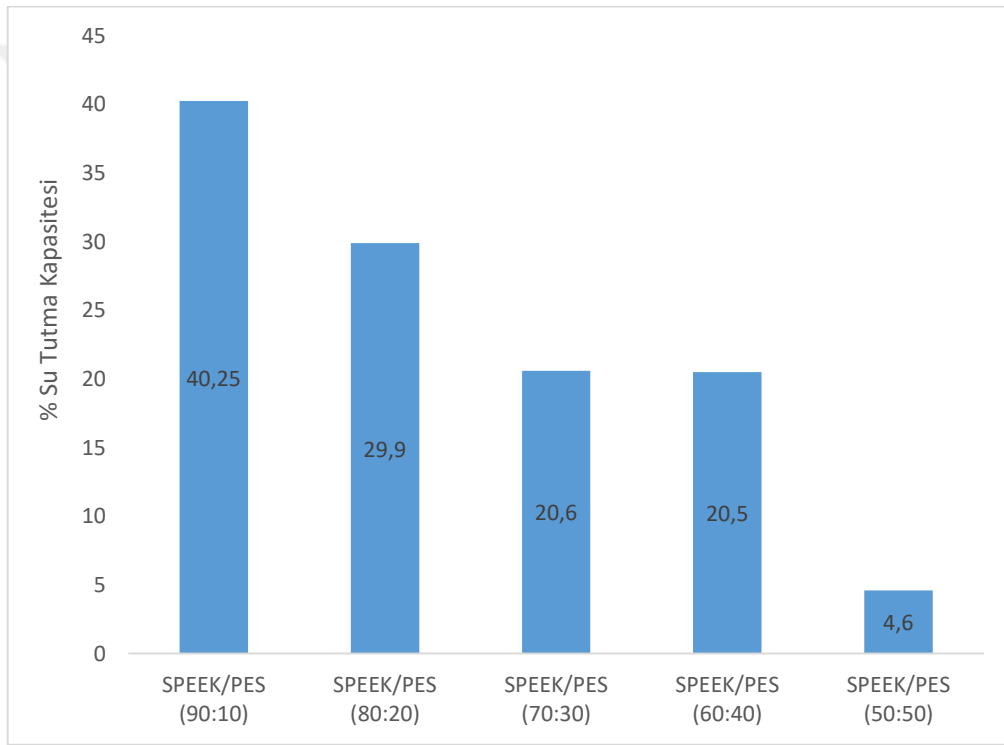
4.7.3. SPEEK/PES_DMF karışım membranları

SPEEK/PES_DMF kısaltması, SPEEK ve PES'ten oluşan ve sentez aşamasında çözücü olarak DMF kullanılan karışım membranını göstermektedir. Burada sentezlenen membranların polimer oranı %10'dur ve membran özellikleri incelenmeden önce termal çaprazlamaya tabi tutulmuştur. Sülfonasyon süresi 4 saat 45 dakika olarak belirlenmiştir.

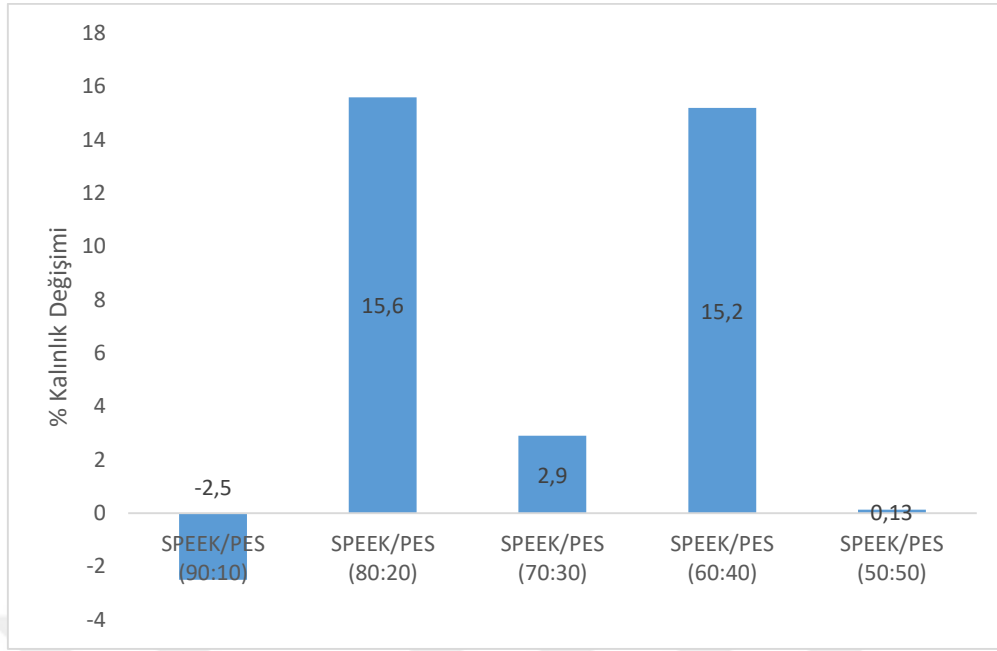
Şekil 4.65, Şekil 4.66 ve Şekil 4.67; değişen oranlardaki SPEEK/PES karışım membranlarının oda sıcaklığındaki su tutma kapasitesi, kalınlık değişimi ve boyut değişimi grafiklerini göstermektedir. SPEEK/PES (50:50), SPEEK/PES (60:40), SPEEK/PES (70:30), SPEEK/PES (80:20) ve SPEEK/PES (90:10) membranlarının oda sıcaklığındaki su tutma kapasiteleri %4.6, %20.5, %20.6, %29.9 ve %40.25 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan, SPEEK oranı arttıkça, su tutma kapasitesinin arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum proton iletim mekanizmasında başrolü oynayan sülfonik asit gruplarının nicelik olarak artmasından kaynaklanmaktadır.

SPEEK/PES (50:50) membranı %4.6 su tutma kapasitesine sahiptir. Kalınlık değişimi ve boyut değişimi değerleri çok küçük olsa da, polimerin bir kısmının suya geçtiği görülmektedir. PES'in hidrofobik yapısı dikkate alındığında suya geçen polimerin SPEEK olduğu düşünülmektedir. Bu durum empedans analizi sonuçlarının diğer oranlardaki membranlara göre daha düşük olmasıyla da doğrulanabilir.

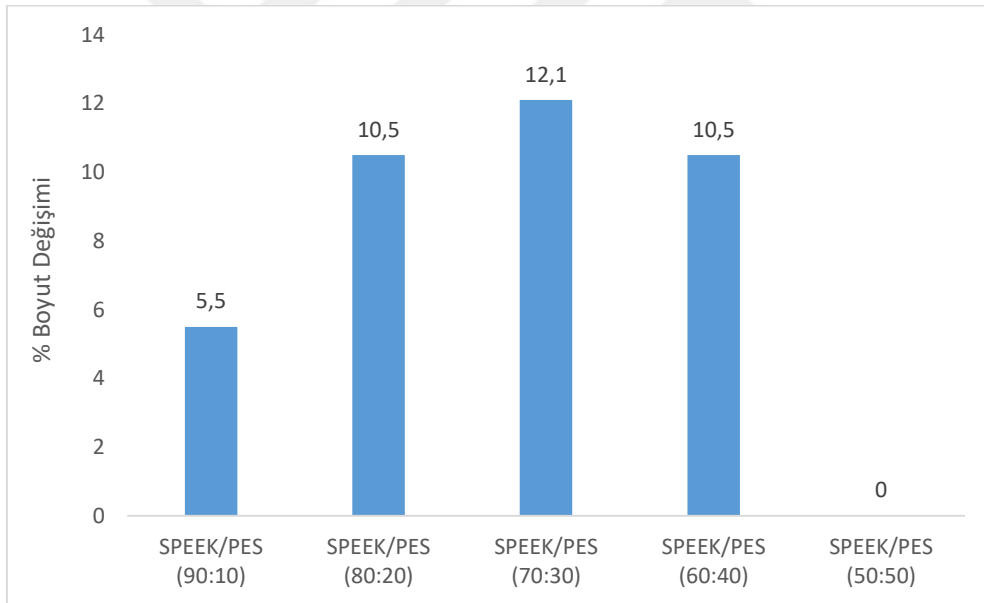
SPEEK/PES (70:30) ve SPEEK/PES (60:40) membranlarının su tutma kapasiteleri hemen hemen aynıdır ve %20 civarındadır. Kalınlık değişimlerine bakıldığında ise SPEEK/PES (70:30) membranının çok az (%2.9) şişme gösterirken; SPEEK/PES (60:40) ve SPEEK/PES (80:20) membranlarının birbirine çok yakın ama yüksek bir şişme değerine (~%15) sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu üç membranın boyut değişimlerinin de birbirine yakın olduğu düşünülürse, proton iletkenliklerine etki eden en önemli faktörün şişme değerleri olduğu aşikârdır. 30°C sıcaklıkta bu 3 membran arasında en yüksek proton iletkenliğini, en düşük şişme özelliğini SPEEK/PES (70:30) membranı göstermiştir. Ama su tutma kapasitesi, artan sıcaklıklarda bu proton iletkenliğini muhafaza etmeye yetmemiştir.



Şekil 4.65. SPEEK/PES_DMF membranlarının su tutma kapasitesi.



Şekil 4.66. SPEEK/PES_DMF membranlarının kalınlık değişimi analizleri.

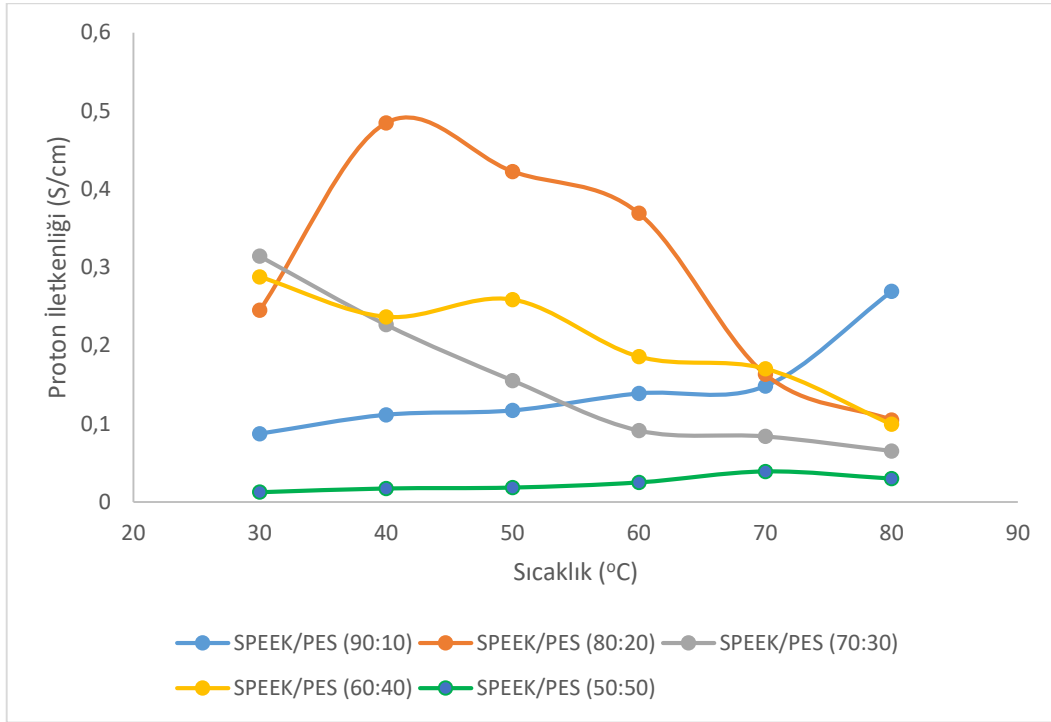


Şekil 4.67. SPEEK/PES_DMF membranlarının boyut değişim analizleri.

Şekil 4.68’de değişen oranlarda SPEEK/PES karışım membranlarının proton iletkenlik davranışları verilmiştir. Bu membranların hepsi termal çaprazlama işlemine tabi tutulmuştur ve sentez işleminde çözücü olarak DMF kullanılmıştır. Empedans analizleri ise elektrolit olarak saf su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek su tutma kapasitesine ise %40.25 ile SPEEK/PES (90:10) membranı sahiptir. Bu membranı sırasıyla SPEEK/PES (80:20), SPEEK/PES (70:30), SPEEK/PES (60:40) ve SPEEK/PES (50:50) membranları izlemektedir.

SPEEK/PES (90:10) membranı en yüksek su tutma kapasitesine sahip olmasına rağmen düşük sıcaklıklarda diğer membranlara göre daha kötü performans göstermiştir. Bunun nedeni Şekil 4.66'da verilen kalınlık değişimi grafiklerinden anlaşılabılır. Burada söz konusu membranın kalınlığının %-2.5 azaldığı görülmektedir. SPEEK/PES (90:10) membranı ve SPEEK/PES (80:20) membranı birlikte değerlendirildiğinde; SPEEK/PES (80:20) membranı daha yüksek şişme özelliği göstermiştir. Bu özellik membranın kütle transfer direncini arttıracaktır ve dolayısıyla proton iletkenliğinin negatif etkilenmesine neden olacaktır. Ama tam aksine şişme özelliği daha düşük olan SPEEK/PES (90:10) membranı daha düşük proton iletkenliğine sahiptir. Bu durum SPEEK/PES (90:10) membrnında proton iletimi için başrol oynayan –SO₃H gruplarının bir kısmının yapıdan ayrıldığına işaret etmektedir (Kim ve ark., 2017). Bu denli yüksek bir su tutma kapasitesine rağmen SPEEK/PES (90:10) membrnının hiç şişme göstermemesi ve boyut değişiminin çok sınırlı kalması (5.5%) bu fikri desteklemektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise durum biraz tersine dönmektedir. PEM yakıt pili operasyon sıcaklığı 80°C civarında olduğu için bu sıcaklıktaki proton iletim davranışları, membranların kullanılabilirliği hakkında önemli bilgiler verecektir. SPEEK/PES (90:10) membranı beklendiği gibi en yüksek proton iletkenliğine sahiptir ve SPEEK oranı arttıkça membranların proton iletkenliklerinin arttığı gözlemlenmiştir. SPEEK/PES (90:10) membrnının bu davranışı artan sıcaklıkla birlikte iyonik hareketliliğin de artmasından kaynaklanmaktadır. Bu membranın çok yüksek su tutma kapasitesine sahip olması, artan sıcaklıkla birlikte membranın tuttuğu su buharlaşsa bile proton iletim mekanizmasını sekteye uğratmamasına neden olmuştur. Bu membranın gösterdiği davranışa yakın bir davranış SPEEK/PES (80:20), SPEEK/PES (70:30) ve SPEEK/PES (60:40) membranlarında da gözlemlenmemiştir. Yani artan sıcaklıkla birlikte yine iyonik hareketlilik artmıştır ama proton iletim mekanizması için gereken su buharlaştığı için membranların proton iletkenlikleri sıcaklık arttıkça düşmüştür.

Şekil 4.68'den görüldüğü üzere, SPEEK/PES (50:50) membrnının proton iletkenliği sıcaklık 30-60°C aralığında neredeyse sabit iken, 70°C ve üzerinde bir miktar artış göstermiştir. Düşük sıcaklıklardaki tatmin etmeyen proton iletkenliklerinin nedeni Şekil 4.65'den takip edilebilir. Burada membranın su tutma kapasitesinin çok düşük olduğu görülmektedir. Proton iletim mekanizmalarından Grotthuss mekanizmasının su molekülleri üzerinden gerçekleştiğini göz önüne alırsak, bu sonuç kolayca anlaşılabılır. Ayrıca bu membranın boyut değişimi göstermemesi PES'in hidrofobik yapısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.68. SPEEK/PES_DMF karışım membranlarının değişik sıcaklıklardaki proton iletkenliği.

Bu membranların empedans sonuçlarından proton iletkenlik değerlerinin çok yüksek çıktığı görülmektedir. Ama bu sonuç diğer sonuçlarla birlikte değerlendirildiğinde membranın homojen olmadığı sonucuna varılmıştır ve nitel gözlemler de bunu desteklemektedir. Bu sonuçlar, uygulanan deneysel yöntemde revizyon yapmayı zorunlu kılmıştır.

4.7.4. Değişik sülfonasyon derecelerinde hazırlanan SPEEK_DMF membranlar

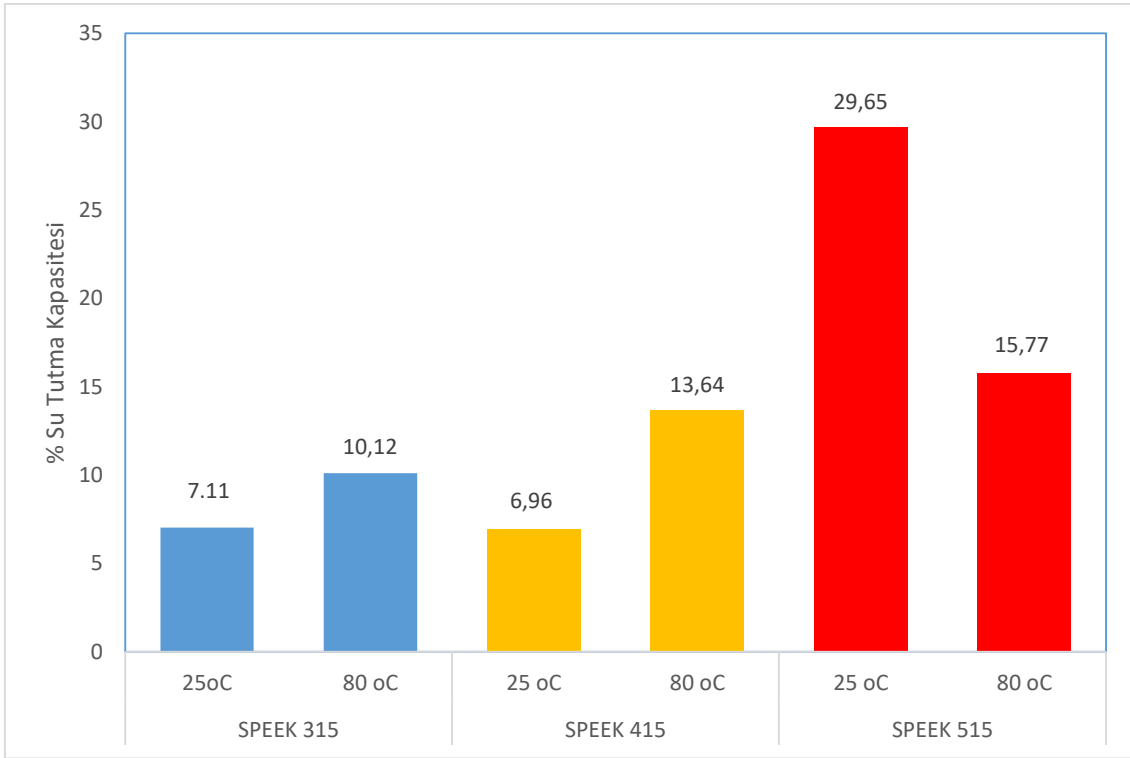
Kısım 4.7.3’de sonuçları rapor edilen membranlar 4 saat 45 dakika sülfonasyon süresine tabi tutularak hazırlanmıştır. Ama bu membranların daha yüksek proton iletkenliği ve mekanik dayanım göstermesi için bu özellikleri başlıca etkileyen SPEEK polimerinin sülfonasyon derecesi araştırılmalıdır. Membranların sülfonasyon dereceleri, sülfonasyon işleminin süresi ile kontrol edilmiştir. Bu tez kapsamında 3 saat 15 dakika, 4 saat 15 dakika ve 5 saat 15 dakika sülfonasyon süresi ile sülfolanmış PEEK polimerleri sırasıyla SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 kodları ile gösterilmiştir.

Şekil 4.69, Şekil 4.70 ve Şekil 4.71’de SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarının sırasıyla su tutma kapasiteleri, şişme davranışları ve boyut değişimleri gösterilmiştir. Şekil 4.69’dan, sıcaklık 25°C’den 80°C’ye yükseltildiğinde, SPEEK-315 ve

SPEEK-415 membranlarının su tutma kapasitelerinin arttığı görülmektedir. SPEEK-515 membranının su tutma kapasitesi ise artan sıcaklıkla birlikte düşmüştür. Bu durum SPEEK-515 membranının tuttuğu su içeriğinin büyük kısmının serbest su olduğuna işaret etmektedir (Gahlot ve Kulshrestha, 2015). SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarının 25°C'deki su tutma kapasiteleri sırasıyla 7.11%, 6.96% ve 29.65% olarak rapor edilirken; 80°C'deki su tutma kapasiteleri 10.12%, 13.64% ve 15.77% olarak belirlenmiştir. Burada SPEEK-415 membranının SPEEK-315'den daha düşük su tutma kapasitesine sahip olması beklenmeyen bir sonuçtur. Bu sonuç Şekil 4.70'de verilen şişme analizi ve Şekil 4.71'deki boyut değişimi sonuçlarıyla birlikte düşünüldüğünde, membranın hidrolitik dayanımının iyi olmadığı sonucuna varılmıştır. Çünkü bu membranın oda sıcaklığındaki % şişme değeri ve % boyut değişimi sırasıyla -2.37% ve -4.76% olarak bulunurken; 80°C'deki boyut değişimi -23.72% olarak rapor edilmiştir. Bu sonuçlar polimerin önemli bir bölümünün artan sıcaklıkla suya geçtiğini göstermektedir.

SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarının su tutma analizleri ve şişme ölçümlerinin paralellik gösterdiği Şekil 4.69 ve Şekil 4.70'den açıkça görülmektedir. Başka bir deyişle su tutma kapasitesi yüksek olan membranların şişme gösterdiği görülmektedir (Şahin ve Ar, 2015). Bu durum, membranların yeterli esneklikte olmadığına işaret etmektedir. Şekil 4.71; SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarının boyut değişimlerini göstermektedir. SPEEK-315 ve SPEEK-515 membranlarının oda sıcaklığındaki boyut değişimleri hariç bütün analiz sonuçlarında negatif boyut değişimi değerlerine ulaşılmıştır. Dolayısıyla membranların bir kısmının suya karşı dayanıklılığının yüksek olmadığı aşıkardır. Özellikle SPEEK-415 membranının boyutu 80°C'de 20% civarında küçülmüştür.

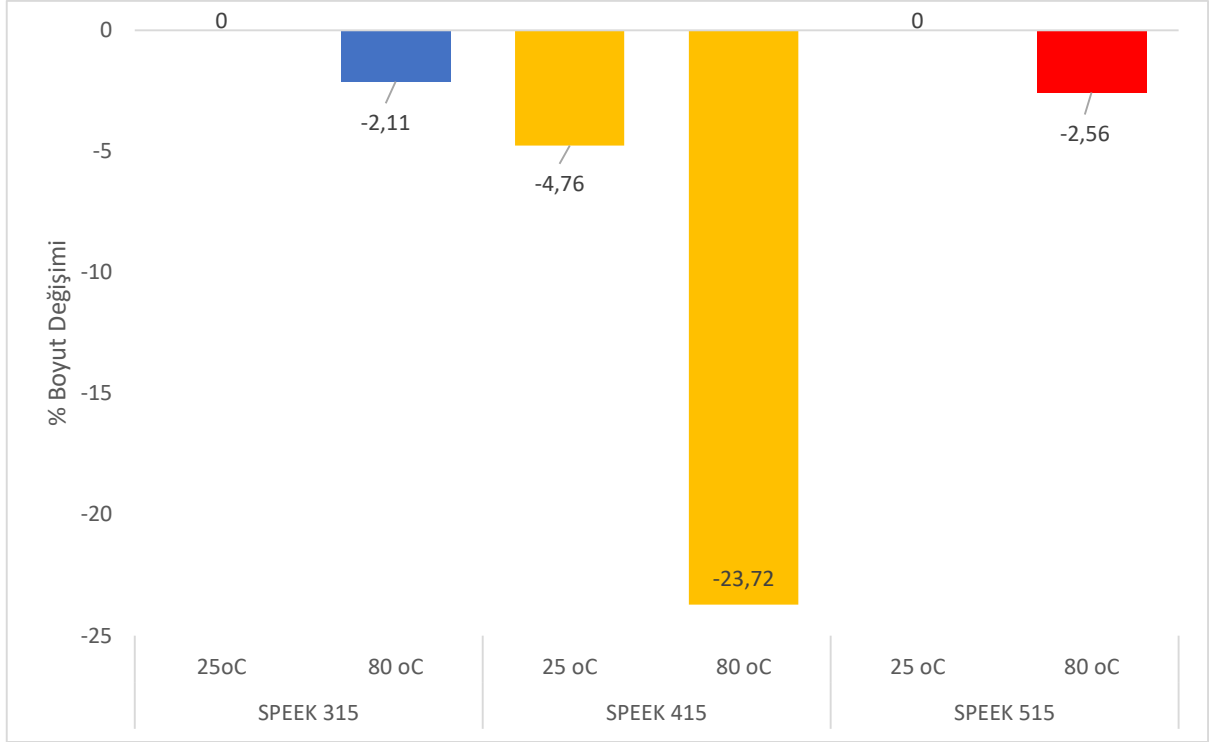
Şekil 4.72'de ise SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarının empedans sonuçları verilmiştir. SPEEK-315 membranının empedans analizinden ise tekrarlanabilir anlamlı sonuçlar bulunamamıştır. Çünkü kullanılan DMF çözücüsü ile 3 saat 15 dakika sülfonasyon süresi, PEEK sülfonasyonu için yeterli olmamıştır ve çok kırılgan bir membran elde edilmiştir. Başka bir deyişle SPEEK-315 membranının film oluşturma yeteneğinin iyi olmaması, empedans analizlerinden sağlıklı sonuçların alınmasının önüne geçmiştir. Şekil 4.72'den, SPEEK-515'in her sıcaklıkta SPEEK-415'den daha yüksek proton iletkenliğine sahip olduğu görülmektedir. SPEEK-515 membranının proton iletkenliği, artan sıcaklıkla birlikte devamlı olarak artmıştır. Bu durum yukarıda da belirtildiği üzere artan iyonik hareketliliğe atfedilmiştir (Sahin, 2018). SPEEK-415 membranının proton iletkenliği ise 70°C'den sonra düşmektedir. Bu düşüş membranın hidrolitik dayanımının düşük olmasına bağlanabilir.



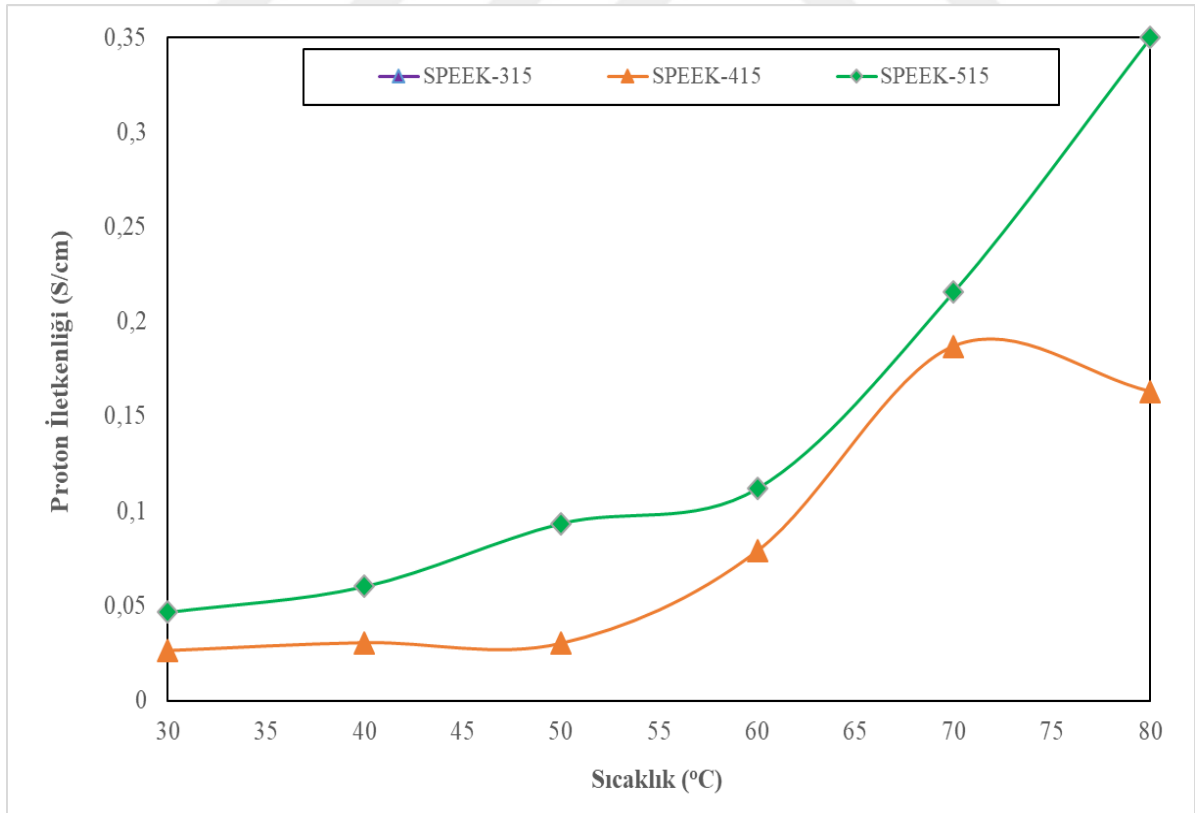
Şekil 4.69. SPEEK-315_DMF, SPEEK-415_DMF ve SPEEK-515_DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki su tutma kapasiteleri.



Şekil 4.70. SPEEK-315_DMF, SPEEK-415_DMF ve SPEEK-515_DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki şişme özellikleri.



Şekil 4.71. SPEEK-315_DMF, SPEEK-415_DMF ve SPEEK-515_DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki boyut değişimleri.



Şekil 4.72. SPEEK-415_DMF ve SPEEK-515_DMF membranlarının sıcaklığa karşı proton iletkenlikleri.

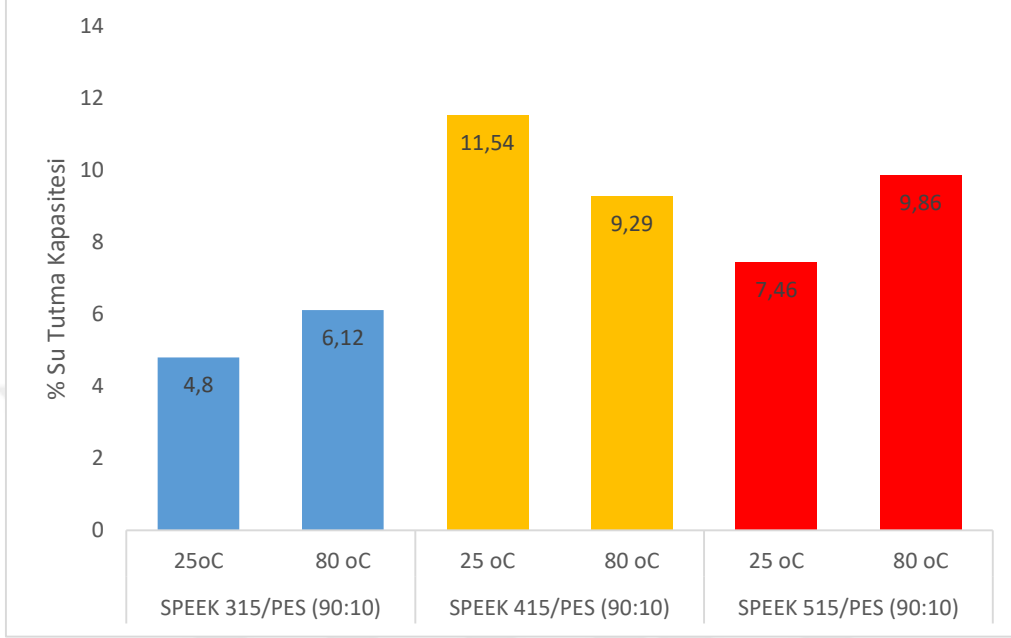
4.7.5. SPEEK-315_DMF, SPEEK-415_DMF ve SPEEK-515_DMF ile hazırlanan karışım membranlar

Kısım 4.7.4’de verilen SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 polimerlerle SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranları sentezlenmiştir. Oran olarak en yüksek SPEEK/PES oranı olan 90:10 oranının tercih edilme sebebi, değişik sülfonasyon derecelerinde hazırlanan SPEEK polimerlerinin karışım membran performansına etkisini daha doğru anlayabilmektir. Ayrıca SPEEK/PES karışım membranları ile yapılan SPEEK:PES oranı optimizasyonunda en iyi proton iletkenliği gösteren oranın SPEEK/PES (90:10) olması da önemli bir etkidir.

SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki su tutma kapasiteleri Şekil 4.73’de gösterilmiştir. Şekil 4.73’den, SPEEK-415/PES (90:10) membranı dışındaki diğer membranların su tutma kapasitelerinin artan sıcaklıkla birlikte arttığı görülmektedir. SPEEK-415/PES (90:10) membranının ise 25°C’deki %11.54 olarak ölçülen su tutma kapasitesinin büyük oranda serbest su olduğu düşünülmektedir. Ayrıca membran matrisinde bulunan SPEEK polimerinin sülfonasyon derecesi arttıkça, membranların su tutma kapasiteleri de artmıştır. Mesela 80°C’de SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının su tutma kapasiteleri sırasıyla %6.12, %9.29 ve %9.86 olarak bulunmuştur. Daha önce de belirtildiği üzere, bu durum yapıdaki sülfonik asit gruplarının artmasıyla açıklanabilir (Yang, 2008). Ayrıca PES polimerinin yapıya girmesi, SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK 515 membranlarının su tutma kapasitelerini önemli ölçüde düşürmüştür (25°C’deki SPEEK-415/PES (90:10) membranı hariç tutulmuştur. Bu membrandaki su tutma kapasitesinin olduğundan daha yüksek çıktığı ve membranın tuttuğu su içeriğinin “serbest su” olduğu belirtilmiştir.). PES’in su tutma kapasitesine yaptığı bu negatif yöndeki katkı, bu polimerin hidrofobik yapısına atfedilmiştir (Rahimpour, 2011). Ama bu polimer matrisinde PES’i bulundurmamızın nedeni, mekanik olarak membranı PEM yakıt pilinde kullanılabilir seviyeye çıkarmasıdır. Bu gerekliliğin ana motivasyonu şu maddelerle rahatça açıklanabilir:

- SPEEK membranının içerdiği sülfonik asit grubunun miktarı ile proton iletkenliği arasında bir korelasyon vardır,
- Artan sülfonasyon derecelerinde ise SPEEK membranının mekanik dayanımı ve stabilitesi düşmektedir,

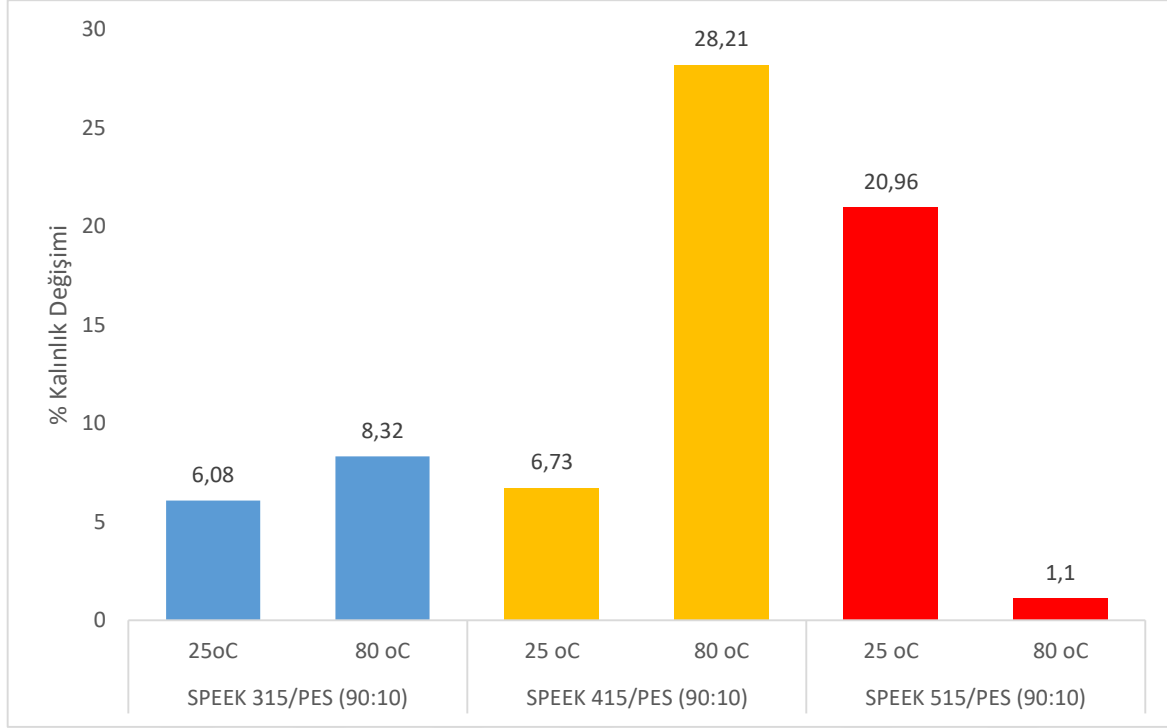
- Dolayısıyla membran mekanik olarak zafiyet göstermeksizin, yüksek sülfonasyon derecelerine çıkabilmek için hidrofobik ve mekanik özellikleri iyi bir polimerin matrise sokulması gerekmektedir.



Şekil 4.73. SPEEK-315/PES (90:10) _DMF, SPEEK-415/PES (90:10) _DMF ve SPEEK-515/PES (90:10) _DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki su tutma kapasiteleri.

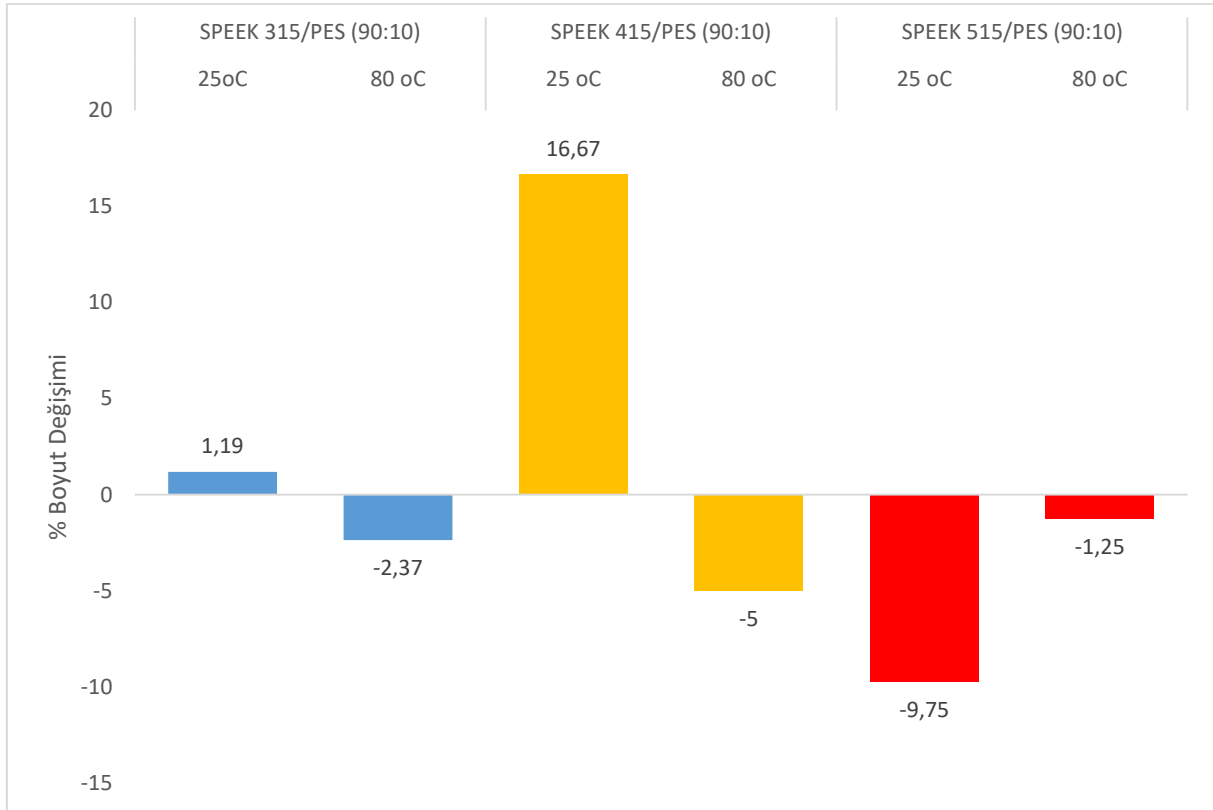
Şekil 4.74’de, SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki şişme özellikleri verilmiştir. SPEEK-315/PES (90:10) membranı hem 25°C hem de 80°C sıcaklıkta, SPEEK-315 membranına göre daha düşük şişme göstermiştir. Bu SPEEK-315/PES (90:10) membranının, SPEEK-315 membranına göre daha düşük kütle transfer direncine sahip olduğuna ve buna bağlı olarak daha yüksek proton iletkenliği göstereceğine işaret etmektedir. SPEEK-415 membranının 25°C’deki negatif şişme değeri, PES polimeri eklenerek elde edilen SPEEK-415/PES (90:10) membranında normal bir şişme değerine evrilmiştir. Bu gelişme PES polimerinin karışım membranının kararlılığına pozitif yönde etki ettiğine işaret etmektedir. Ama SPEEK-415/PES (90:10) membranının 80°C’deki şişme analizi sonucunun çok yüksek çıktığı Şekil 4.75’den açıkça görülmektedir. Bu denli yüksek şişme değeri, bu membranın boyut değişiminin negatif çıkmasıyla açıklanabilir. Çünkü membranın boyutu küçülmüştür ve dolayısıyla membranının tuttuğu su, şişmesine neden olmuş olabilir. Benzer bir duruma SPEEK-515/PES (90:10) membranının 25°C’deki şişme analizlerinde de karşılaşılmıştır ve aynı açıklama bu membran

için de geçerlidir. Ama şöyle bir gerçek vardır ki en düşük şişme özelliğine sahip olan SPEEK-515/PES (90:10) membranının, 80°C’de en yüksek proton iletkenliğine sahip olması beklenmektedir.



Şekil 4.74. SPEEK-315/PES (90:10) _DMF, SPEEK-415/PES (90:10) _DMF ve SPEEK-515/PES (90:10) _DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki şişme özellikleri.

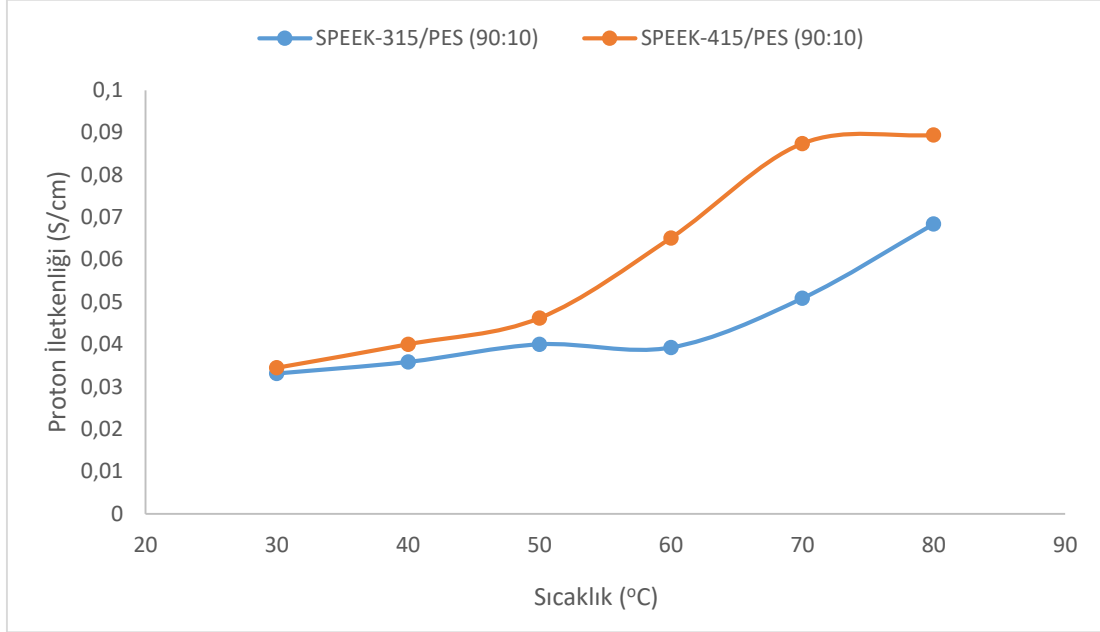
Şekil 4.75’de SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki boyut değişimleri verilmiştir. SPEEK-315/PES (90:10) ve SPEEK-315’in boyut değişimlerinin her iki sıcaklık için de hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Bunun temel nedeninin sülfonik asit grupları sınırlı olan SPEEK-315 membranının su içinde çözünmemesidir. SPEEK-415/PES (90:10) membranı ise SPEEK-415’e göre daha kararlı görünmektedir. 25°C’de -4.76% olan boyut değişimi yapıya PES girmesiyle %16.67’ye yükselmiştir. 80°C’de ise suya geçen polimer yüzdesi -23.72%’den -5%’e gerilemiştir. SPEEK-515/PES (90:10) membranı ise su tutma değerleriyle açıklanamayan bir davranış göstermiştir. Ama yine de 80°C’deki polimerin suya geçme oranı SPEEK-515’den daha düşüktür.



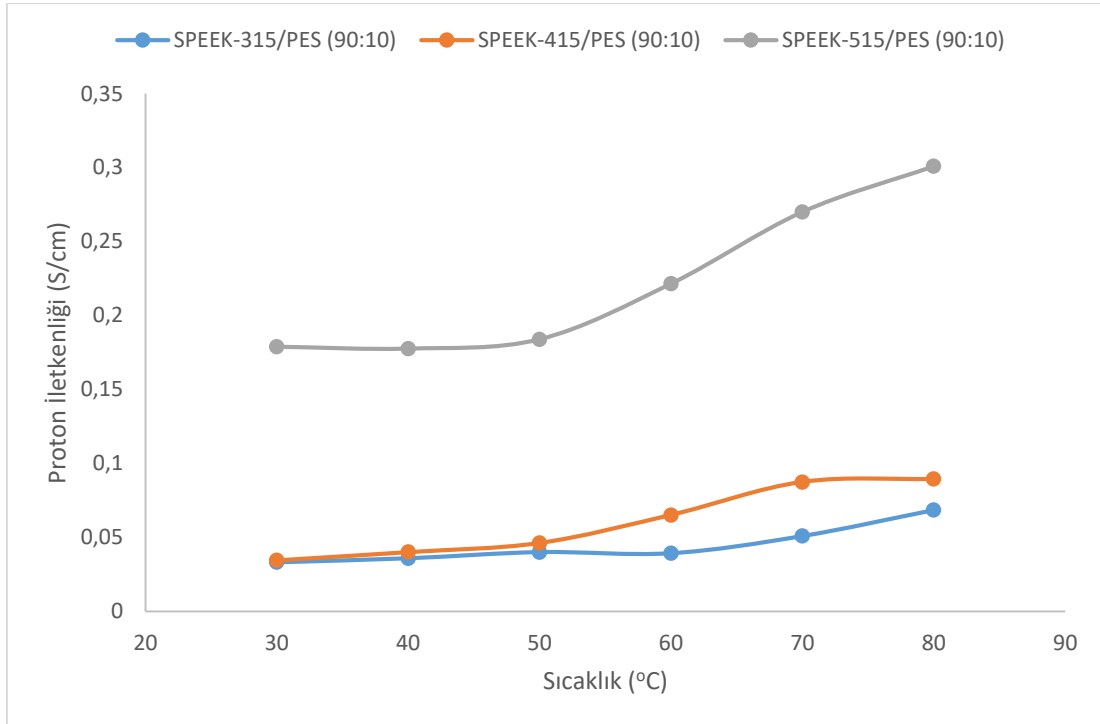
Şekil 4.75. SPEEK-315/PES (90:10) _DMF, SPEEK-415/PES (90:10) _DMF ve SPEEK-515/PES (90:10) _DMF membranlarının 25°C ve 80°C sıcaklıklardaki boyut değişimleri.

Şekil 4.76’da SPEEK-315/PES (90:10) ve SPEEK-415/PES (90:10) membranlarının; Şekil 4.77’de ise SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının empedans analiz sonuçları verilmiştir. SPEEK-315 membranının empedans sonuçları tutarlı sonuçlar alınmadığı için verilmemiştir. Ama bu polimer matrisine PES eklenmesiyle ile daha kararlı hale gelen membranın proton iletkenliğinin sıcaklık arttıkça arttığı Şekil 4.76’da açıkça görülmektedir. SPEEK-315/PES (90:10) membranının proton iletkenliği 60°C’ye kadar çok fazla artmasa da, bu sıcaklıktan sonra dramatik bir artış gözlemlenmiştir. SPEEK-415/PES (90:10) membranının proton iletkenliği ise sıcaklıkla birlikte daha düzenli bir artış göstermiştir. SPEEK-515/PES (90:10) membranının proton iletkenliği de 50°C’ye kadar kaydadeğer bir değişim göstermezken, bu sıcaklıktan sonra neredeyse doğrusal bir artış elde edilmiştir. SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının 80°C’deki proton iletkenlikleri sırasıyla SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarından daha düşük bulunmuştur. Bunun nedeni PES’in yapıya girmesiyle proton iletkenliğini sağlayan sülfonik asit grubunun yoğunluğunun azalmasıdır. Ayrıca beklendiği gibi sentezlenen membranların proton iletkenlikleri büyükten küçüğe doğru SPEEK-515/PES

(90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-315/PES (90:10) olarak sıralanabilir. Bu daha önce de belirtildiği üzere SPEEK polimerinin sülfonasyon derecesi ve proton iletkenliği arasındaki korelasyon ile açıklanabilir.



Şekil 4.76. SPEEK-315/PES_DMF ve SPEEK-415/PES_DMF membranlarının empedans analizleri.



Şekil 4.77. SPEEK-315/PES_DMF, SPEEK-415/PES_DMF ve SPEEK-515/PES_DMF membranlarının empedans analizleri.

Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde ortaya çıkan problemler ve muhtemel çözümler aşağıda maddeler halinde sıralanmıştır:

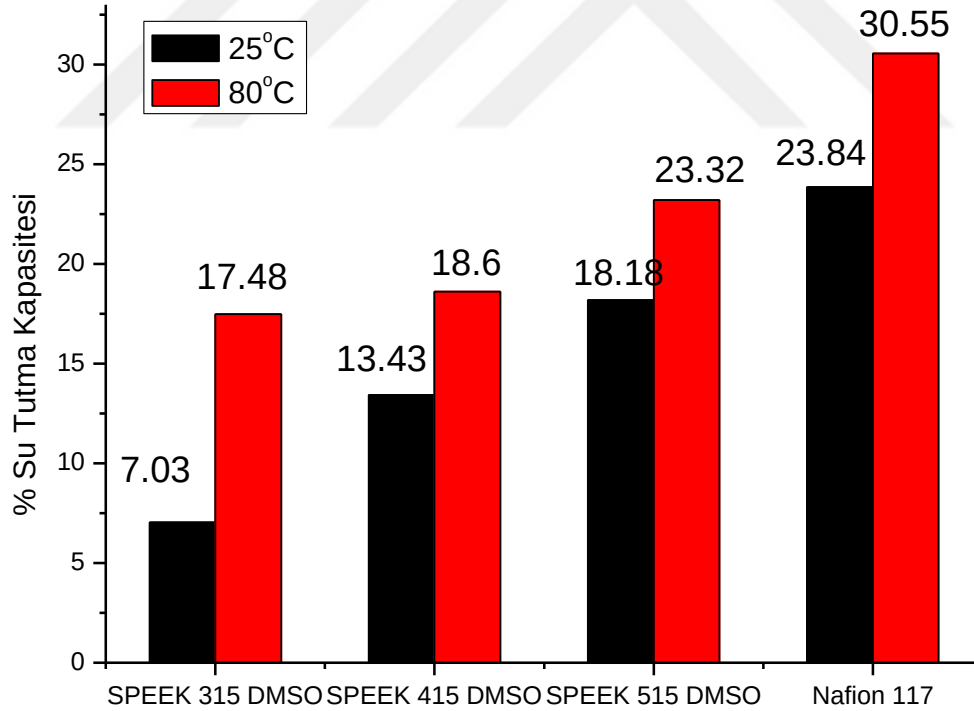
- Nitel gözlemler doğrultusunda membranların homojen olmadığı görülmüştür. Nitel gözlemlerin yanı sıra empedans, su tutma ve şişme analizleri de bu düşüncüyü desteklemektedir.
- Tekrarlanabilirlik ile ilgili aksaklıklar tespit edilmiştir. Bu aksaklıkların da temel nedeninin homojen membranlar elde edilememesiyle ilgili olduğu düşünülmektedir.
- Yukarıda bahsedilen problemlerin kök nedeninin SPEEK membranının tam olarak çözünmemesi ve SPEEK polimerinin tam olarak nötralleştirilememesi olduğu düşünülmektedir.
- SPEEK polimerinin çözücüsü olarak tezin bu kısmına kadar DMAC ve DMF denenmiştir. Özellikle düşük sülfonasyon derecelerinde SPEEK polimerinin DMAC ve DMF ile tam olarak çözülemediği belirlenmiştir.
- Literatürde çözücülerin etkisinin membranın proton iletim özelliğine etkisinin incelendiği çalışmalardan, en uygun çözücünün DMSO olduğu karara varılmıştır. Tez çalışmasının kalanında polimerler DMSO ile çözülmüştür.
- Nötralleştirme ile ilgili problemin çözülmesi için SPEEK polimeri 1 gece deiyonize suda bekletilecektir. Bu sayede çok yavaş ilerleyen difüzyon mekanizması için süre tanınmış olunacaktır ve tam bir nötralleşme sağlanacaktır.
- Söz konusu membranların hepsine termal çaprazlama yapılacaktır.
- Empedans analizlerinde tekrarlanabilirliği sağlamak için saf su yerine membranın tam olarak protonlanabileceği 0.05 M H₂SO₄ kullanılacaktır.

4.7.6. SPEEK-315_DMSO, SPEEK-415_DMSO ve SPEEK-515_DMSO ile hazırlanan karışım membranlar

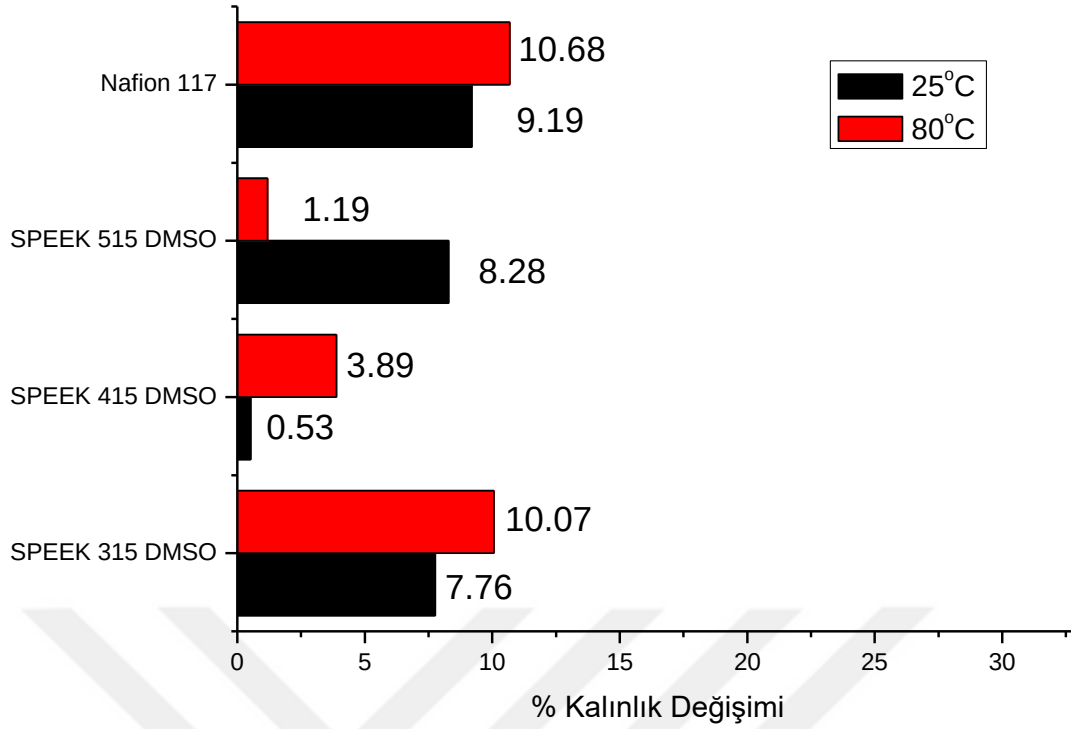
Şekil 4.78, Şekil 4.79 ve Şekil 4.80’de; SPEEK-315_DMSO, SPEEK-415_DMSO, SPEEK-515_DMSO ve ticari Nafion 117’nin oda sıcaklığında ve 80°C’deki su tutma kapasitesi, boyut değişimi ve kalınlık değişimleri incelenmiştir. Şekil 4.78’den; SPEEK-315, SPEEK-415, SPEEK-515 ve ticari Nafion 117 için oda sıcaklığındaki % su tutma kapasiteleri sırasıyla 7.11, 13.43, 18.18 ve 23.84 olarak bulunmuştur. Benzer bir trend 80°C’de elde edilen su tutma kapasitelerinde de gözlemlenmiştir. Bu sıcaklıktaki % su tutma kapasiteleri 17.48,

18.6, 23.32 ve 30.55 olarak raporlanmıştır. Her iki sıcaklık için de su tutma kapasitelerinin sülfonasyon dereceleri arttıkça arttığı görülmektedir. Ayrıca incelenen bütün membranların beklendiği şekilde 80°C'deki su tutma kapasiteleri, oda sıcaklığındakinden daha yüksektir. Bu durum ise artan sıcaklıkla birlikte iyonik hareketliliğin ve difüzyon hızının artmasına atfedilmektedir (Gao ve ark., 2018; Sahin, 2018; Salarizadeh ve ark., 2019).

Şekil 4.79'da; SPEEK 315, SPEEK 415, SPEEK 515 ve Nafion 117 membranlarının oda sıcaklığında ve 80°C'deki şişme özellikleri gösterilmiştir. Şekil 4.79'dan görüldüğü üzere, sentezlenen membranlar Nafion 117'ye göre daha düşük şişme göstermiştir. SPEEK-515 hariç sentezlenen membranların 80°C'deki şişme oranları oda sıcaklığındakinden daha yüksektir. Bu durum SPEEK-515'in tuttuğu suyun bağlı su olmamasıyla ve yükselen sıcaklıklarda buharlaşması ile açıklanabilir. Sonuç olarak sentezlenen membranların iyi su tutma özelliklerinin yanı sıra nispeten düşük şişme özelliği göstermesi, bu membranlardaki kütle transfer direncinin düşük ve proton iletkenliklerinin ise yüksek olacağına işaret etmektedir (He ve ark., 2014; Yin ve ark., 2015).

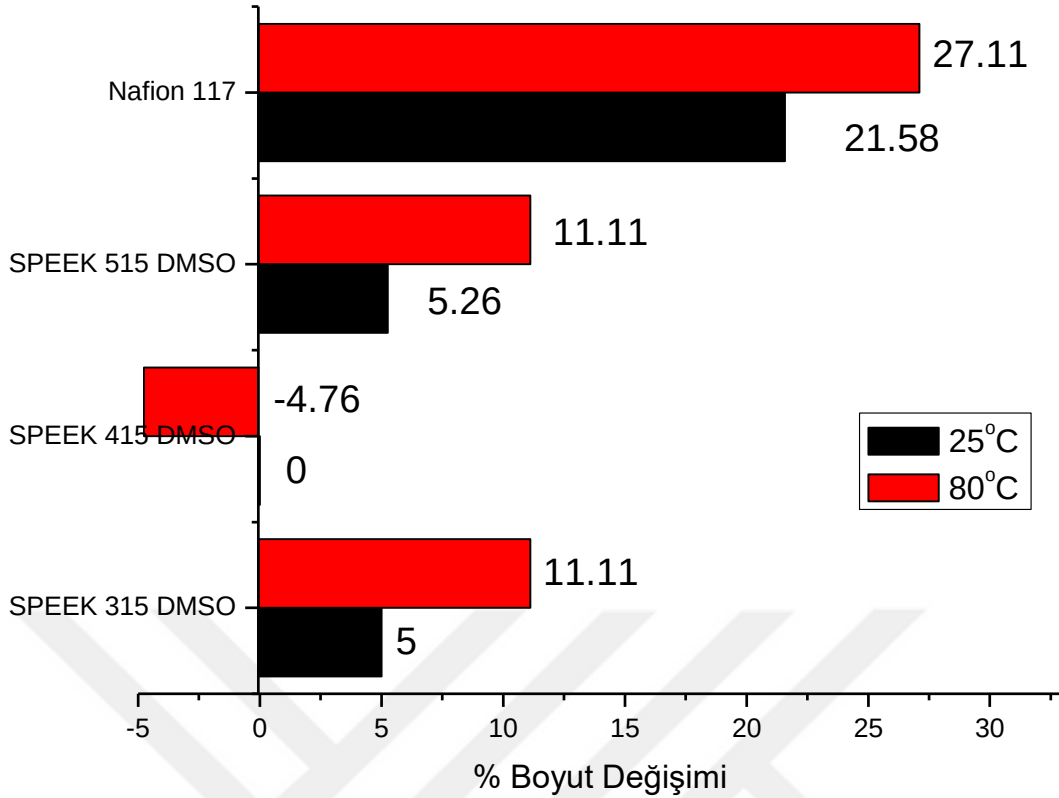


Şekil 4.78. SPEEK 315_DMSO, SPEEK 415_DMSO, SPEEK 515_DMSO ve Nafion 117'nin su tutma kapasiteleri.



Şekil 4.79. SPEEK 315_DMSO, SPEEK 415_DMSO, SPEEK 515_DMSO ve Nafion 117'nin kalınlık değişimleri.

Şekil 4.80; SPEEK 315, SPEEK 415, SPEEK 515 ve Nafion 117'nin boyut değişimlerini göstermektedir. SPEEK-315 ve SPEEK 515'in hem oda sıcaklığında hem de 80°C'de hemen hemen aynı yüzey değişimine sahip olduğu görülmektedir. SPEEK 515'in SPEEK 315'e göre kalınlık değişiminin daha az olması ama su tutma kapasitesinin bariz bir şekilde daha fazla olması, SPEEK-515'in istenen membran özelliklerini sağladığına işaret etmektedir. Yani yüksek miktarda su tutmasına rağmen şişme göstermemesi ve deforme olmaması bu membranın umut vaat edici olduğuna işaret etmektedir. SPEEK-415 ise her iki sıcaklık için de en düşük şişme özelliği göstermesinin ve su tutma kapasitesinin SPEEK-315 ile yakın olmasının nedeni Şekil 4.80'de daha net anlaşılmıştır. Şekil 4.80'de, SPEEK-415'in yüksek sıcaklıklarda çözünmeye başladığı ve polimer matrisin bir kısmının suya geçtiği, -4.76 gibi negatif bir % yüzey değişiminden anlaşılmaktadır (Gao ve ark., 2005; Roy ve ark., 2012).



Şekil 4.80. SPEEK 315_DMSO, SPEEK 415_DMSO, SPEEK 515_DMSO ve Nafion 117'nin boyut değişimleri.

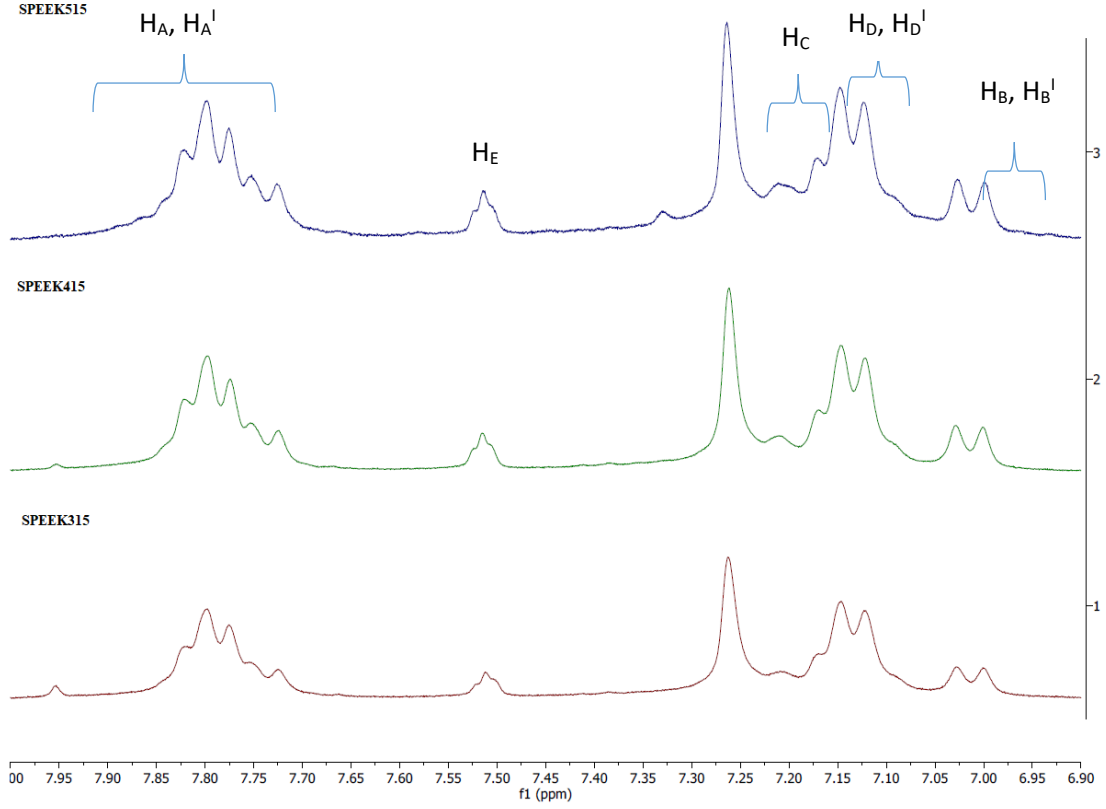
SPEEK'in yapısı ve sülfonasyon derecesi, $^1\text{H-NMR}$ kullanılarak belirlenmiştir. SPEEK'in tekrarlayan birimi için aromatik protonların spektrumları Şekil 4.81'de isimlendirilerek verilmiştir. Bu isimlendirmenin molekül karşılığı ise Şekil 4.82'de gösterilmiştir. Sülfonik asit gruplarının varlığı H_E 'nin 7.50 ppm değerine kaymasından anlaşılabilir. 7.15 ve 7.25 ppm'deki dubletler, hidrokinon halkadaki H_C ve H_D 'ye atfedilmektedir. 7.27 ppm'deki pikin şiddetinin, sülfonasyon derecesi arttıkça arttığı gözlemlenmiştir. H_E pikinin şiddeti, yapıdaki sülfonik asit gruplarının varlığı ile bağlantılıdır ve bu pikin alanı sülfonasyon derecesinin hesaplanması için kullanılır. Sülfonasyon derecesinin hesaplanması için aşağıdaki denklem kullanılabilir (Carbone ve ark., 2006; Lau ve Ismail, 2009; Knauth ve ark., 2011):

$$n/(12 - 2n) = \Delta\text{H}_\text{E}/\Sigma\Delta\text{H}_{\text{A,A'},\text{B,B'},\text{C,D}} \quad (4.1)$$

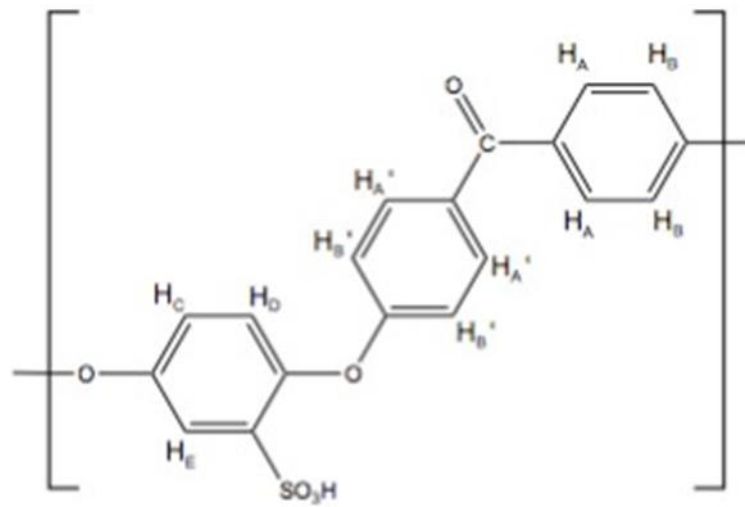
$$\text{DS} = n \times \% 100 \quad (4.2)$$

Burada ΔH_E , H_E sinyalinin pik alanıdır ve $\Sigma\Delta\text{H}_{\text{A,A'},\text{B,B'},\text{C,D}}$, diğer tüm aromatik hidrojenlere karşılık gelen sinyallerin tepe alanının toplamıdır. Sülfonasyon derecesi (DS) ise

takip eden formülle hesaplanabilir. Bu formüllerden SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515'in sülfonasyon dereceleri 44.96%, 49.05% ve 56.09 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.16).



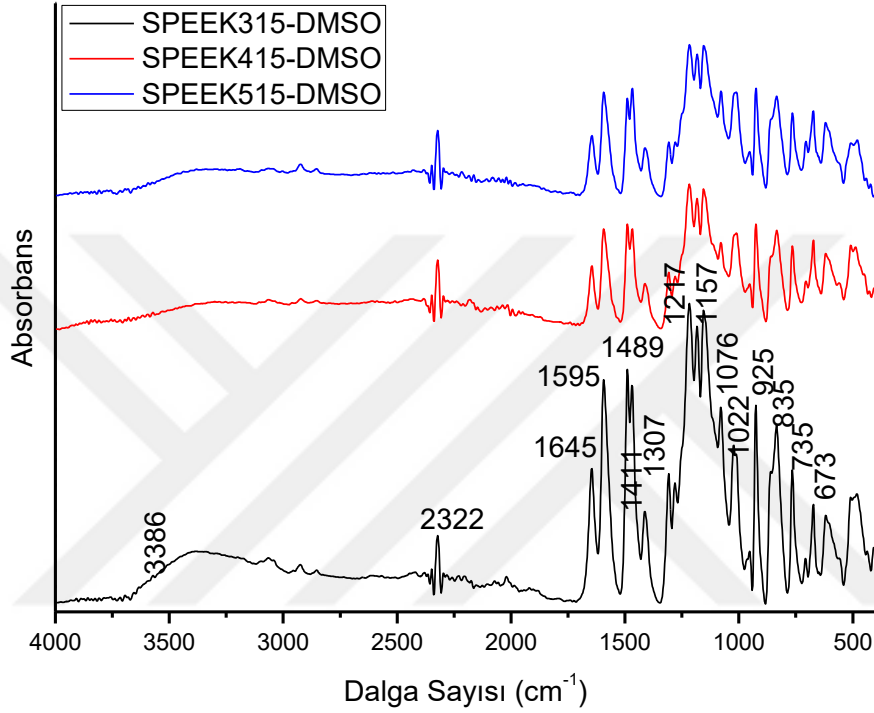
Şekil 4.81. SPEEK 315_DMSO, SPEEK 415_DMSO ve SPEEK 515_DMSO'in NMR sonuçları.



Şekil 4.82. SPEEK polimerinin yapısı.

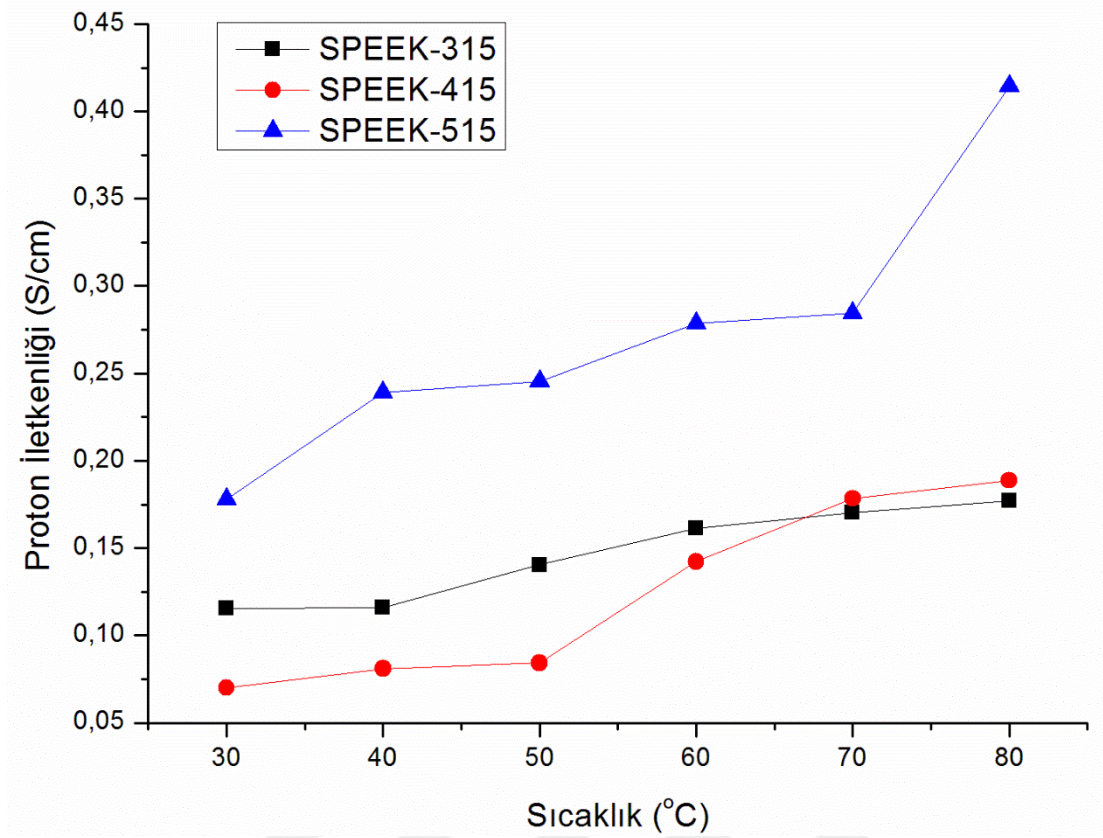
Çizelge 4.16. SPEEK 315_DMSO, SPEEK 415_DMSO ve SPEEK 515_DMSO sülfonasyon dereceleri

Polimerler	DS (%)
SPEEK-315_DMSO	44.96
SPEEK-415_DMSO	49.05
SPEEK-515_DMSO	56.09



Şekil 4.83. SPEEK 315, SPEEK 415 ve SPEEK 515 membranlarının FTIR sonuçları.

Şekil 4.83’de; SPEEK 315, SPEEK 415 ve SPEEK 515’in FTIR sonuçları gösterilmiştir. 1645, 1595, 1489, 1257, 1217, 1076, 1022, 705 cm^{-1} dalga boyunda gözlemlenen pikler sırasıyla C=O gerilme titreşimi, -C=C- gerilme titreşimi, -C=C- gerilme titreşimi, asimetrik OS=O gerilmesi, C-O-C gerilme titreşimi, simetrik O=S=O gerilmesi, S=O ve S-O gerilme titreşimine aittir (Song ve ark., 2011).



Şekil 4.84. SPEEK_DMSO membranlarının proton iletkenlikleri.

SPEEK membranlarının proton iletkenlikleri Şekil 4.84’de gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere düşük sıcaklıklarda SPEEK-315, SPEEK-415’den daha yüksek proton iletkenliğine sahiptir. Ama daha yüksek sıcaklıklarda (özellikle 70°C’den) sonra SPEEK-415’in proton iletkenliği SPEEK-315’den daha yüksektir. Bunun nedeni SPEEK-415’in bir kısmının asit çözeltisine geçmesinden kaynaklanmaktadır. SPEEK-515 ise su tutma, boyut ve şişme analizleriyle de paralel olarak diğer membranlardan açık ara daha yüksek proton iletkenliğine sahiptir. Tüm membranlarda artan sıcaklıkla birlikte proton iletkenliği artmıştır ve bu artan iyonik hareketliliğinin doğal bir sonucudur (Lakshmi ve ark., 2005; Fathima ve ark., 2007).

Sentezlenen SPEEK membranlarının iyon değişim kapasiteleri Çizelge 4.17’de verilmiştir. İyon değişim kapasiteleri takip eden formül ile hesaplanmıştır. Buna göre SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 sırasıyla 0.0219, 0.0279 ve 0.0464 meq/g iyon değişim kapasitesine sahiptir. Bu sonuçlar empedans analiz sonuçlarını desteklemektedir.

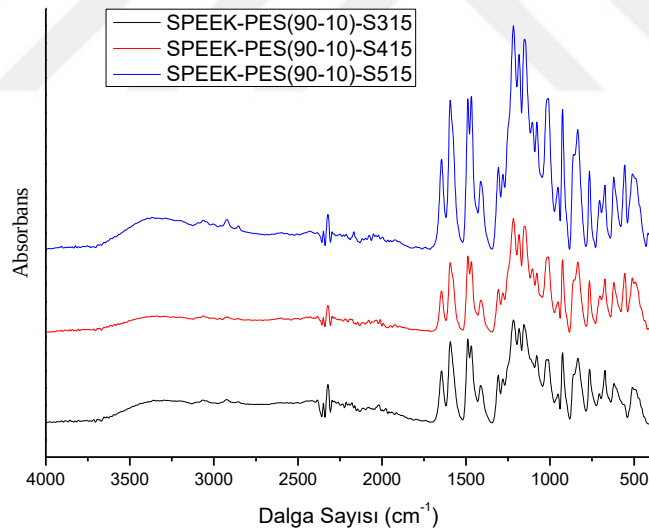
$$IEC(\text{meq} / \text{g}) = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{\text{Kuru Membran Ağırlığı}} \quad (4.3)$$

Çizelge 4.17. SPEEK-315_DMSO, SPEEK-415_DMSO ve SPEEK-515_DMSO'nun iyon değişim kapasiteleri

	Membran Kuru ağırlığı (g)	Harcanan NaOH miktarı (ml)	IEC (meq/g)
SPEEK 315-DMSO	0,0388	0,213	0,0219
SPEEK 415-DMSO	0,0387	0,270	0,0279
SPEEK 515-DMSO	0,0364	0,420	0,0464

4.7.7. DMSO ile hazırlanan karışım membranlar

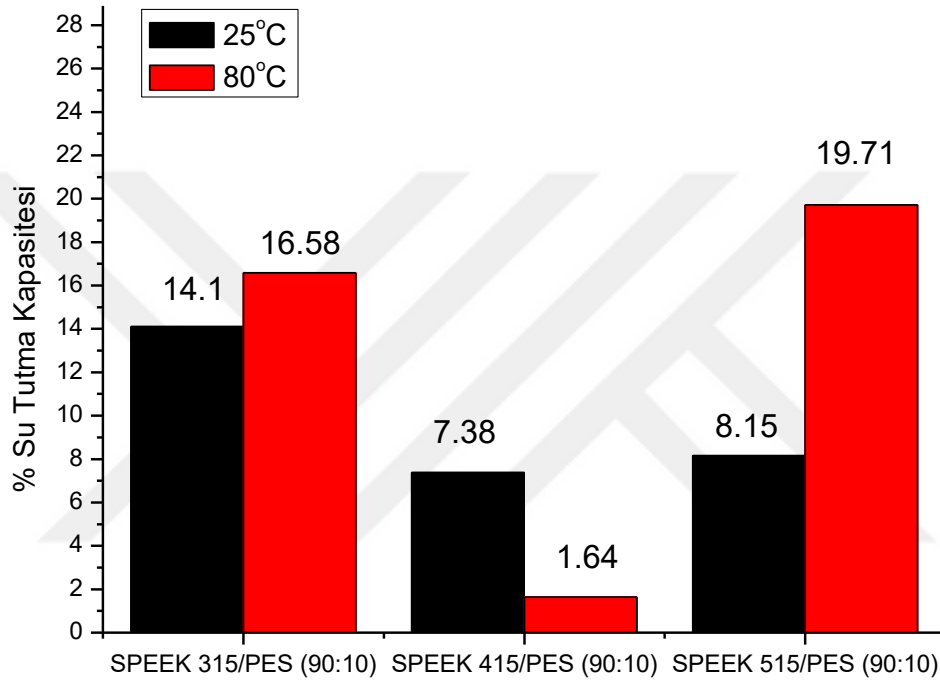
Şekil 4.85; SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının FTIR desenlerini göstermektedir. Her üç membranın da daha önce belirtilen SPEEK ve PES'in karakteristik piklerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıntılı pik etiketleri önceki bölümlerde verildiği için bu bölümde yeniden verilmemiştir. Önceki bölümlerde tespit edilen piklerden farklı bir pik gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.85. SPEEK/PES (90:10) membranlarının FTIR desenleri.

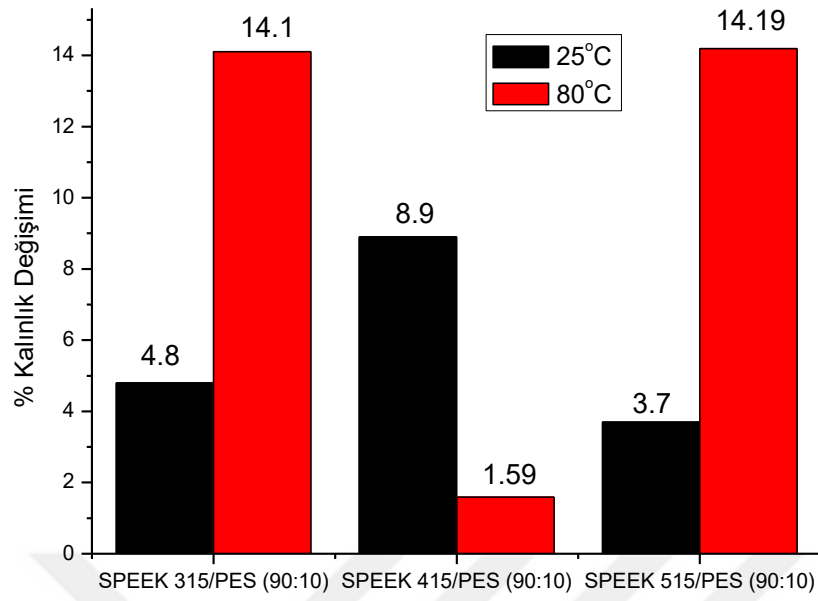
SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının oda sıcaklığındaki ve 80°C'deki su tutma kapasiteleri Şekil 4.86'da gösterilmektedir. SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının, oda sıcaklığındaki su tutma kapasiteleri sırasıyla %14.1, %7.38 ve %8.15 olarak belirlenmiştir. Aynı membranların 80°C'deki su tutma kapasiteleri sırasıyla

%16.58, %1.64 ve %19.71 olarak bulunmuştur. SPEEK-315/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının su tutma kapasiteleri sıcaklık arttıkça artmıştır. Bu durum artan sıcaklıkla, iyonik hareketliliğin artmasına atfedilmiştir. SPEEK-415/PES (90:10) membranında ise tam tersi bir durum söz konusudur. Çünkü bu membranın bir kısmının suya geçtiği düşünülmektedir. Ayrıca bütün karışım membranlar, saf SPEEK'lere göre daha düşük su tutma kapasitesine sahiptir. Bu davranış PES'in hidrofobik yapısı ile açıklanabilir (Sun, 2010; Abdallah ve ark., 2015).

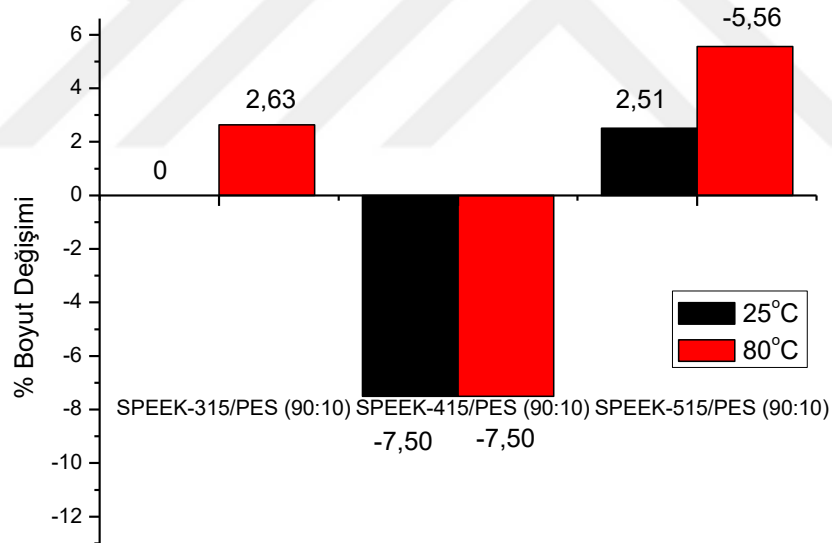


Şekil 4.86. SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının su tutma kapasiteleri.

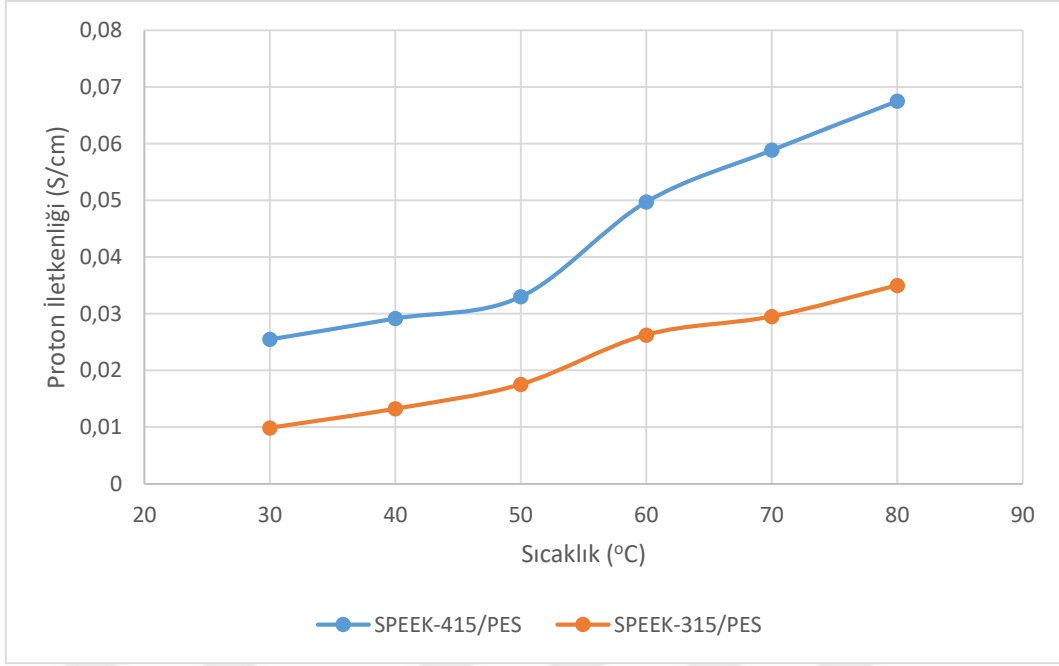
Şekil 4.87’de; SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının oda sıcaklığındaki ve 80°C’deki şişme özellikleri incelenmiştir. Şekil 4.87’den, SPEEK-315/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının benzer şişme değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ama SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının su tutma kapasitesinin, SPEEK-315/PES (90:10) membranının neredeyse 2 katı olması, SPEEK-515/PES (90:10) membranının esnek bir yapıya sahip olduğunu ve SPEEK ve PES polimerlerinin kovalent bağlarla bağlandığına işaret etmektedir. SPEEK-415/PES (90:10) membranının ise 80°C’deki şişme değerinin oda sıcaklığındakine göre daha düşük olduğu görülmektedir (8.9>1.59). Bu membranın diğerlerine göre daha kararsız yapıda olduğu ve tuttuğu suyun bu yüzden buharlaştığı düşünülmektedir.



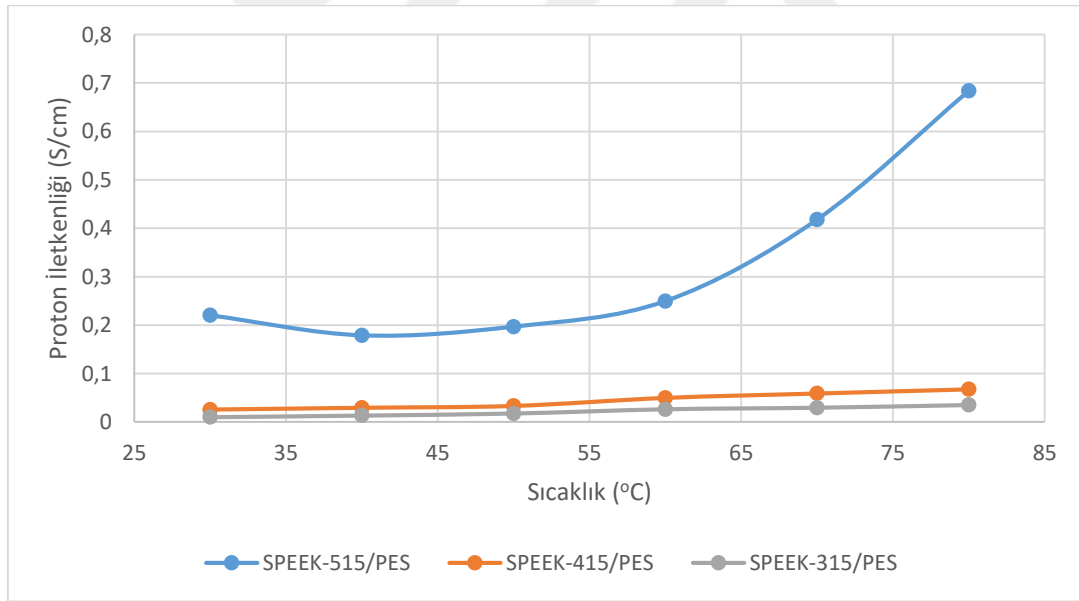
Şekil 4.87. SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının kalınlık değişimleri.



Şekil 4.88. SPEEK-315/PES (90:10), SPEEK-415/PES (90:10) ve SPEEK-515/PES (90:10) membranlarının boyut değişimleri.



Şekil 4.89. SPEEK-415/PES ve SPEEK-315/PES membranlarının empedans sonuçları.



Şekil 4.90. SPEEK-515/PES, SPEEK-415/PES ve SPEEK-315/PES membranlarının empedans sonuçları.

Şekil 4.89 ve Şekil 4.90; SPEEK-515/PES, SPEEK-415/PES ve SPEEK-315/PES membranlarının empedans sonuçlarını göstermektedir. Daha önce de sebebi açıklandığı üzere, tüm karışım membranların artan sıcaklıkla birlikte proton iletkenliği artmıştır. Ayrıca SPEEK-515/PES, SPEEK-415/PES ve SPEEK-315/PES membranlarının proton iletkenlikleri sırasıyla SPEEK-515, SPEEK-415 ve SPEEK-315'den daha düşük olduğu tespit edilmiştir. PES

ilavesinin yol açtığı proton iletkenliğindeki düşüş, PES'in su tutma kapasitesini düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. SPEEK-415/PES membranının, SPEEK-315/PES membranı ile yakın proton iletkenliğine sahip olduğu, Şekil 4.88'den net bir şekilde anlaşılabilir. Burada SPEEK-415/PES membranının yüzey değişimi %-7.5 olarak bulunmuştur. Yani proton iletkenliğini sağlayan $-SO_3H$ gruplarının elektrolite geçtiği söylenebilir.

SPEEK-515/PES membranının diğer sülfonasyon derecelerinde hazırlanan SPEEK/PES membranlarından daha yüksek proton iletkenliği göstermiştir. SPEEK-515/PES membranının proton iletkenliği; sıcaklık $30^{\circ}C$ 'den $80^{\circ}C$ 'ye çıkarıldığında, 0.22 S/cm 'den 0.683 S/cm 'ye çıkmıştır. SPEEK-415/PES ve SPEEK-515/PES membranlarının $80^{\circ}C$ 'deki proton iletkenlikleri ise 0.0675 ve 0.035 S/cm olarak bulunmuştur. SPEEK-515/PES membranının diğerlerine göre daha yüksek proton iletkenliğine sahip olması sülfonasyon derecesinin daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu membranın su tutma kapasitesinin (%19.71) diğerlerine göre daha yüksek olması da SPEEK-515/PES için rapor edilen yüksek proton iletkenliğinin bir başka nedenidir.

Çizelge 4.18. SPEEK ve SPEEK/PES karışım membranlarının DMA analiz sonuçları

Membranlar	Maksimum çekme dayanımı (MPa)	Young modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)
SPEEK-315_DMSO	36	226	41
SPEEK-415_DMSO	33	214	42
SPEEK-515_DMSO	32	201	36
SPEEK-315/PES_DMSO	44	248	51
SPEEK-415/PES_DMSO	44	244	46
SPEEK-515/PES_DMSO	41	236	48

SPEEK-315_DMSO, SPEEK-415_DMSO, SPEEK-515_DMSO, SPEEK-315/PES_DMSO, SPEEK-415/PES_DMSO ve SPEEK-515/PES_DMSO membranlarının mekanik özellikleri DMA ile belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.18'de özetlenmiştir. SPEEK membranlarına PES eklendiğinde bütün mekanik özelliklerde artış gözlemlenmiştir. PES eklenmesi ile SPEEK-315_DMSO, SPEEK-415_DMSO ve SPEEK-515_DMSO membranlarının maksimum çekme dayanımları sırasıyla 36, 33 ve 32 MPa'dan 44, 44 ve 41 MPa'ya yükselmiştir. Benzer şekilde kopma anındaki uzama değerleri de %41, %42

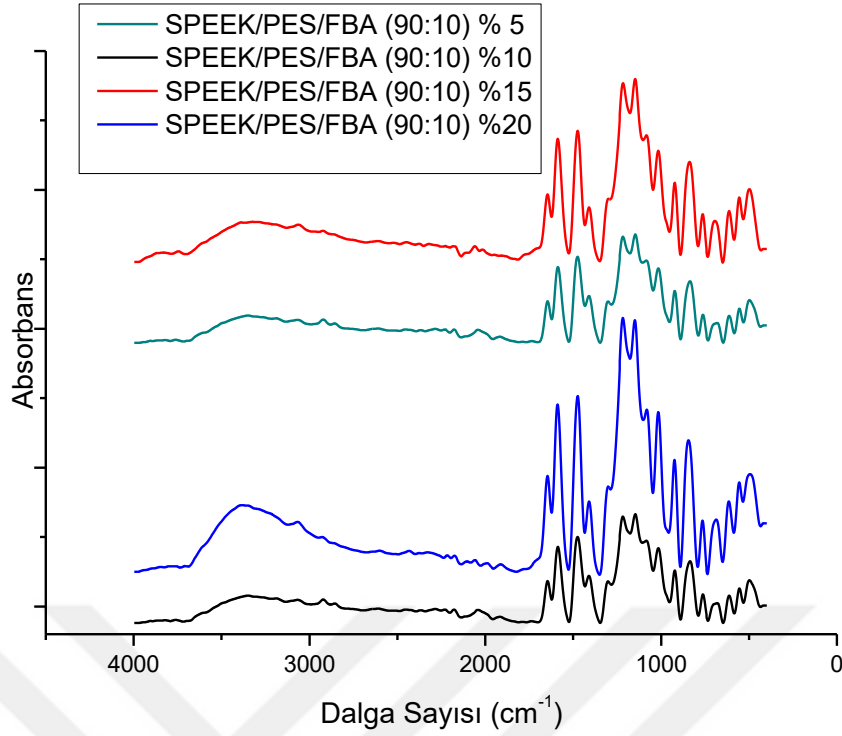
ve %36'dan sırasıyla %51, %46 ve %48'e yükselmiştir. Bu durum daha önce de literatürde rapor edildiği üzere PES polimerinin çok iyi mekanik özelliklere sahip olmasıyla açıklanmıştır.

SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarının Young modülü değerleri sırasıyla 36, 33 ve 32 MPa olarak bulunmuştur. SPEEK-315'in en yüksek ve SPEEK-515'in en düşük Young modülü değerlerine sahip olması, membranların sülfonasyon derecelerine atfedilmiştir. Sülfonik asit gruplarının ana zincire bağlanmasıyla daha elastik membranlar elde edilmiştir. Young modülünün de malzemenin rijit olduğuna işaret ettiği düşünülürse, söz konusu yaklaşım doğrulanmış olacaktır.

4.7.8. SPEEK-515/PES/FBA kompozit membranlar

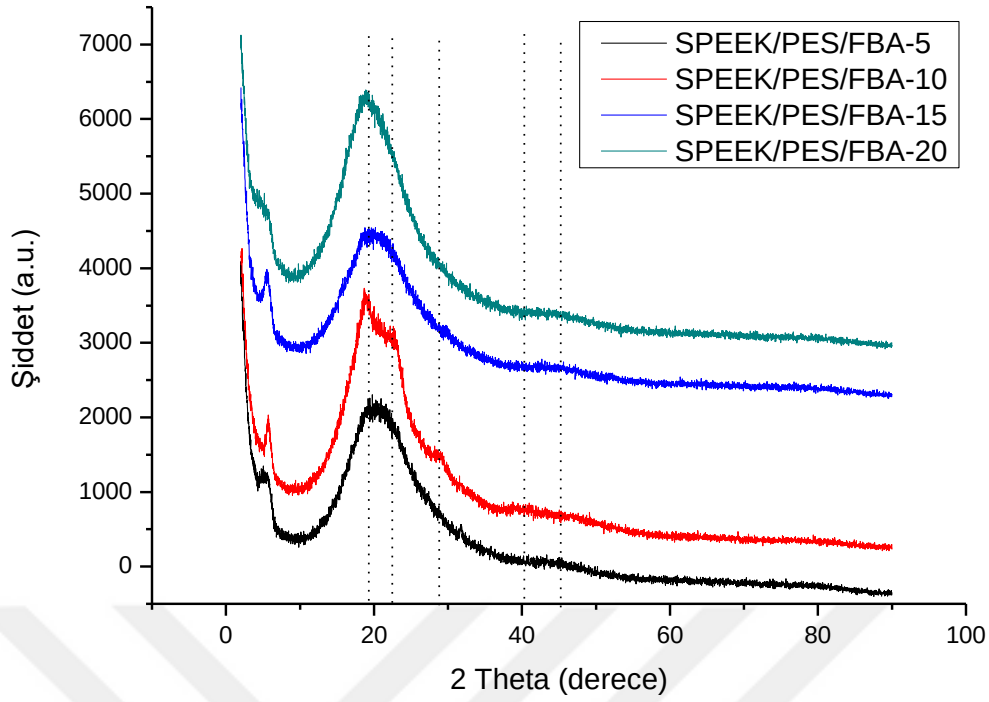
SPEEK-515/PES (90:10)_DMSO membranlarının mekanik dayanıklılığını ve su karşısında gösterdiği kararlılığı arttırmak için deneysel yöntemde önemli bir değişiklik yapılmıştır. Membran dökümü sonrası termal çaprazlama koşulları 180°C'de 2 gün olarak revize edilmiştir. Bu bölümde incelenen tüm membranlar, revize edilen yeni termal çaprazlama koşullarına göre muamele görmüştür.

SPEEK-515/PES/FBA-5, SPEEK-515/PES/FBA-10, SPEEK-515/PES/FBA-15 ve SPEEK-515/PES/FBA-20 membranlarının FTIR spektrumları Şekil 4.91'de verilmiştir. Bu membranların SPEEK/PES oranı 90/10'dur. Hazırlanan kompozit membranların FTIR spektrumları, SPEEK-515/PES ile karşılaştırılmıştır. SPEEK-515/PES membranının FTIR deseninde 1030-1090 cm^{-1} arasında yer alan piklerin önemli ölçüde kayma gösterdiği tespit edilmiştir (Beg ve Clark, 1962). Söz konusu bölgenin B-F vibrasyonuna işaret ettiği göz önüne alındığında, membran yapısına floroborik asitin girdiği yorumu yapılabilir. Ayrıca 770-790 cm^{-1} arasında da benzer bir durum söz konusudur ve bu bölge de B-F bağlarının simetrik titreşimine işaret etmektedir (Beg ve Clark, 1962). Bu bölgedeki pik, özellikle SPEEK/PES/FBA-10 ve SPEEK/PES/FBA-5 için görünür bir şekilde yayvanlaşmıştır. Bu sonuçlardan FBA'nın membran yapısına girdiği sonucuna varılabilir.

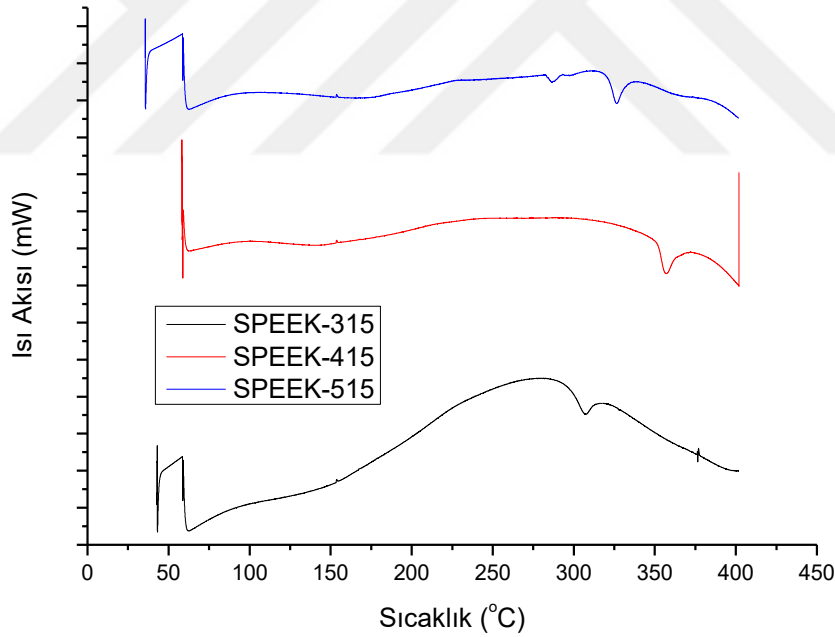


Şekil 4.91. SPEEK/PES/FBA membranlarının FTIR spektrumları.

Şekil 4.92; SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının XRD desenlerini göstermektedir. SPEEK/PES/FBA-5 membranının XRD deseninde 19.44° , 31.8° ve 45.0° 2θ açılarında difraksiyon pikleri gözlemlenmiştir. PEEK'in sülfonasyonu, zincir konformasyonunu değiştirmiştir ve böylece, 19° 2θ açısında geniş bir pik meydana gelmiştir ve bu pik hem amorf hem de kristal yapıda bir karışıma işaret etmektedir. Başka bir deyişle sülfonasyon işlemi PEEK'in kristalinitesini kaybetmesine neden olmuştur ve bu pik PEEK'in (1 1 0) düzlemine atfedilmiştir (Selvakumar ve ark., 2019). Söz konusu pik SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 için sırasıyla 0.64° , 0.27° ve 0.59° negatif kayma göstermiştir. Bu kaymaların sebebi ise yapıda PES olması ve karakteristik pikinin yer aldığı 2θ açısının PEEK ile çok yakın olmasıdır (Gohari ve Abu-Zahra, 2018). SPEEK/PES/FBA-5 ve SPEEK/PES/FBA-10 membranların 31.8° ve 29.05° 2θ açılarında belirgin omuz pik şeklinde gözlemlenen (2 1 1) kristal düzlemine ait kırınım piki, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarında amorf yapıya işaret eden yaklaşık $2\theta=19^\circ$ yer alan yayvan pik tarafından sönmülmüştür (Selvakumar ve ark., 2019). Ayrıca SPEEK/PES/FBA-10 membranının XRD deseninde $2\theta=22.59^\circ$ 'de yer alan omuz pik, PEEK'in (2 0 0) düzlemine atfedilmiştir. Ayrıca tüm katkılı membranlar için $2\theta=45^\circ$ civarında gözlemlenen difraksiyon piki α -B (2 0 2) yüzeyinden kaynaklanmaktadır (PDF12-0377) (Sun ve ark., 2017).



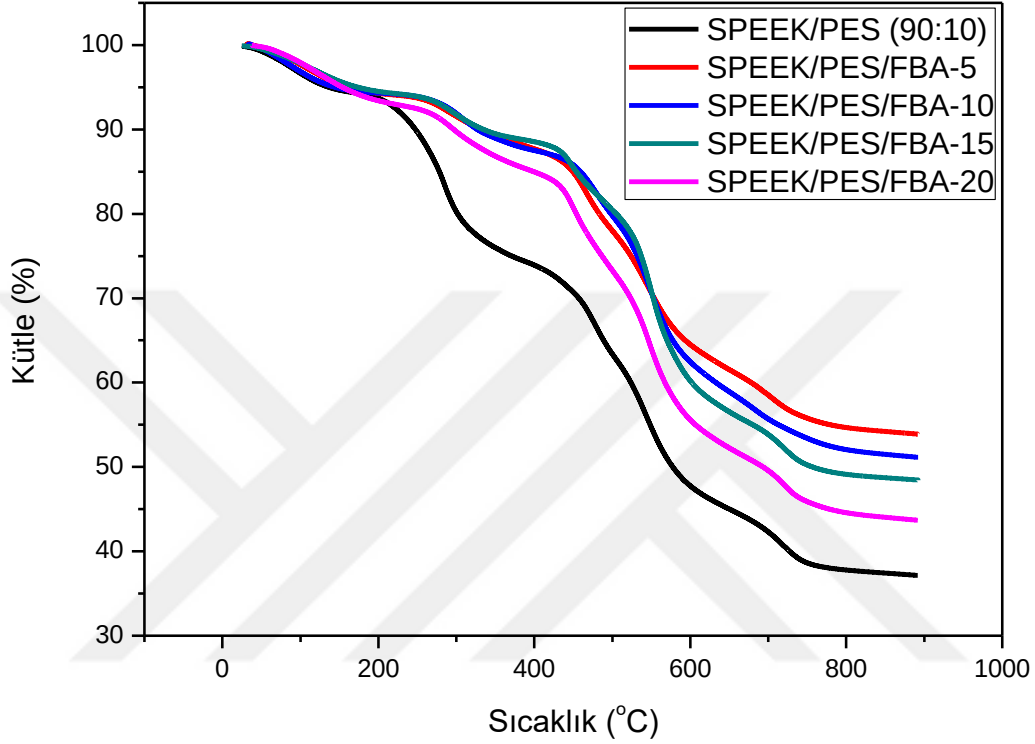
Şekil 4.92. SPEEK/PES/FBA membranlarının XRD desenleri.



Şekil 4.93. SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarının DSC termogramları.

Değişik sülfonasyon derecelerinde sentezlenen SPEEK polimerlerinin DSC termogramları Şekil 4.93’de gösterilmiştir. PEEK polimerinin camısı geçiş sıcaklığının (T_g) 143°C olduğu literatürde daha önce rapor edilmiştir (Skirbutis ve ark., 2017). SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarının camısı geçiş sıcaklıkları sırasıyla 202°C, 208°C ve 210°C olarak bulunmuştur. Bu değerler, SPEEK membranlarının literatürde rapor edilen camısı

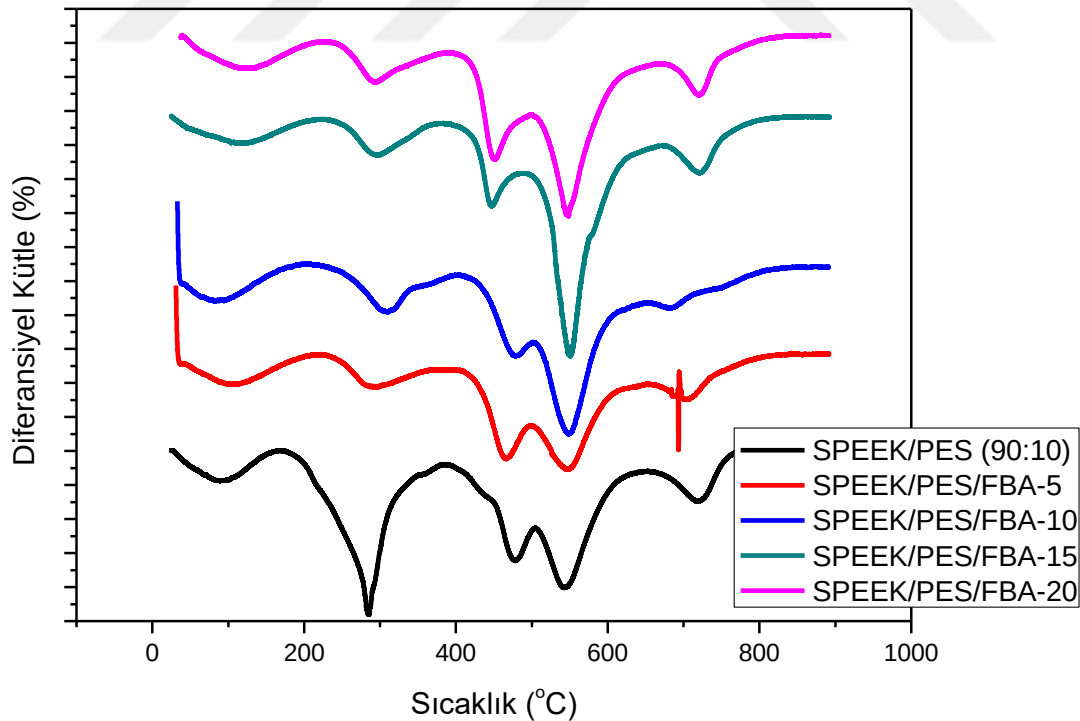
geçiş sıcaklıkları ile uyumluluk göstermektedir ($T_g \sim 200^\circ\text{C}$) (Molla ve Compan, 2014). SPEEK membranlar için tespit edilen bu camsı geçiş sıcaklıkları, yaklaşık 110°C camsı geçiş sıcaklığına sahip olan Nafion 117 membranından daha iyi termal dayanıma sahiptir. Ayrıca SPEEK-315, SPEEK-415 ve SPEEK-515 membranlarının kristallenme sıcaklıkları sırasıyla 308°C , 358°C ve 327°C olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.94. Katkılı membranların TGA termogramları.

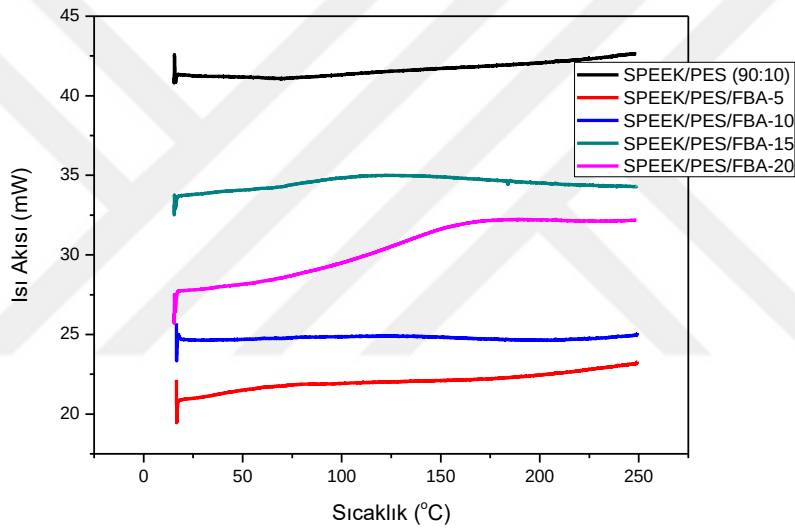
SPEEK/PES (90:10), SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının TGA eğrileri Şekil 4.94'te gösterilmiştir. Şekil 4.94'den bütün katkılı membranlardaki kütle kaybının SPEEK/PES (90:10) membranından daha az olduğu görülmektedir. Bu durum SPEEK, PES ve FBA'nın arayüzey etkileşimine atfedilmiştir. FBA katkısı, membran yapısındaki bağlı suyun kaybolmasını engelleyerek, entalpi sıcaklığını yüksek değerlere kaydıracağı düşünülmektedir (M ve ark., 2020). FBA eklenmesi ile artan termal kararlılığın bir başka nedeni ise bor ve florun termal kararlılığı yükseltici özelliğinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Pu ve ark., 2010; Riedl ve ark., 2015). Flor yapıda bulunan hidrojen bağlarındaki H^+ iyonlarını aktive ederek, proton iletimini kolaylaştırdığı düşünülmektedir. SPEEK/PES (90:10) için kütle kaybı 3 farklı bölgede gerçekleşmiştir ve bunlar Şekil 4.94'ten görüldüğü üzere yaklaşık olarak 200°C 'nin altı, 200 - 480°C ve 480 - 800°C aralıklarıdır. 200°C 'nin altındaki kütle kaybı termal dehidrasyona (fiziksel

olarak adsorplanmış su veya artık nemlilik) bağlanırken, 200-480°C aralığındaki kütle kaybı sülfonik asit gruplarının termal degradasyonuna, yan zincirlerin ve kısmen ana zincirin bozunmasına atfedilmiştir. 480-800°C arasındaki kütle kaybı ise SPEEK ve PES polimerlerinin ana zincirinin bozunmasına atfedilmiştir (Peera ve ark., 2013). Kütle kaybı gözlemlenen bu bölgelerdeki membranların toplam kütlelerindeki kayıplar yaklaşık olarak sırasıyla % 7.3, % 14.6 ve %38.4 olarak bulunmuştur. SPEEK/PES (90:10) membranı, son bozunmadan sonra kütlelerinin yaklaşık %37'sini korumuştur. SPEEK-515 membranının ise kütlelerinin %91.4'ünü kaybettiği göz önüne alınırsa, yapıya PES'in girmesiyle termal özelliklerin geliştiği söylenebilir. Bu ağırlık kayıplarının benzerleri, katkılı membranlar için de gözlemlenmiştir. Ama yukarıda da bahsedildiği üzere FBA eklenmesiyle membran sistemine daha fazla su bağlanmıştır ve sülfonik asit grupları artan sıcaklıkla birlikte daha yavaş bozunma göstermiştir. HBF₄ gruplarının ise 160-500°C arasında bozunduğu tespit edilmiştir (Yang ve ark., 2015; M ve ark., 2020). Son bozunmadan sonra SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranları sırasıyla kütlelerinin %53.8, %51.1, %48.5 ve %43.7'sini korumuştur. Katkılı membranların termal dayanımının, SPEEK/PES (90:10) membranından daha iyi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.95. Katkılı membranların DTA eğrileri.

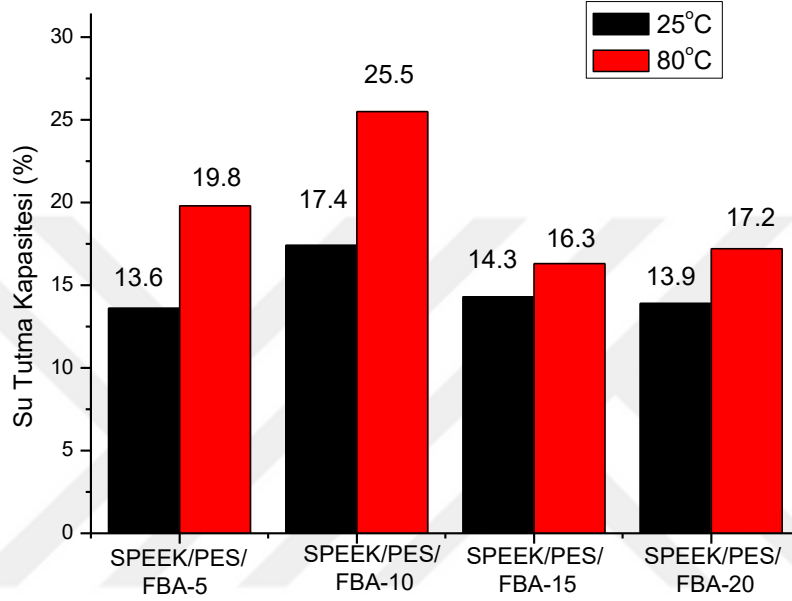
SPEEK/PES (90:10), SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının DTA eğrileri Şekil 4.95’de incelenmiştir. SPEEK/PES (90:10) ve katkılı membranların DTA grafiğinde yaklaşık 88.8, 283.8, 474.5, 543.2 ve 719.1°C merkezli ekzotermik pikler gözlemlenmiştir. Tüm membranlar için gözlemlenen ilk pik suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. 283.8 ve 474.5 °C’de gözlemlenen pikler ise daha önce de belirtildiği gibi sülfonik asit ve HBF_4 gruplarının bozunmasına bağlanmıştır. Bu aralıkta, katkılı membranlara ait termogramların SPEEK/PES (90:10) membranından farklılaşması, yapıdaki HBF_4 gruplarından kaynaklanmaktadır. 543.2 ve 719.1°C’deki ekzotermik pikler ise SPEEK ve PES’in ana yapısının bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.96. SPEEK/PES/FBA membranlarının DSC termogramları.

PES ve özellikle FBA katkısından sonra camsı geçiş sıcaklığındaki değişimi gözlemek için katkılı ve SPEEK/PES karışım membranları DSC yöntemi ile incelenmiştir. İlgili DSC termogramları Şekil 4.96’da verilmiştir. Daha önce membran matrisinde kullanılan SPEEK-515 membranının camsı geçiş sıcaklığının 210°C olarak saptandığı rapor edilmişti. PES’in camsı geçiş sıcaklığı ise literatürde 225°C olarak bildirilmiştir. SPEEK/PES (90:10) membranının camsı geçiş sıcaklığı ise 214.4°C olarak belirlenmiştir. PES eklenmesiyle camsı geçiş sıcaklığının arttığı gözlemlenmiştir. FBA eklenmesiyle ise camsı geçiş sıcaklıkları %5, %10, %15 ve %20 FBA oranları için sırasıyla 126.6 °C, 99.6 °C, 99.36 °C ve 103.2 °C olarak rapor edilmiştir.

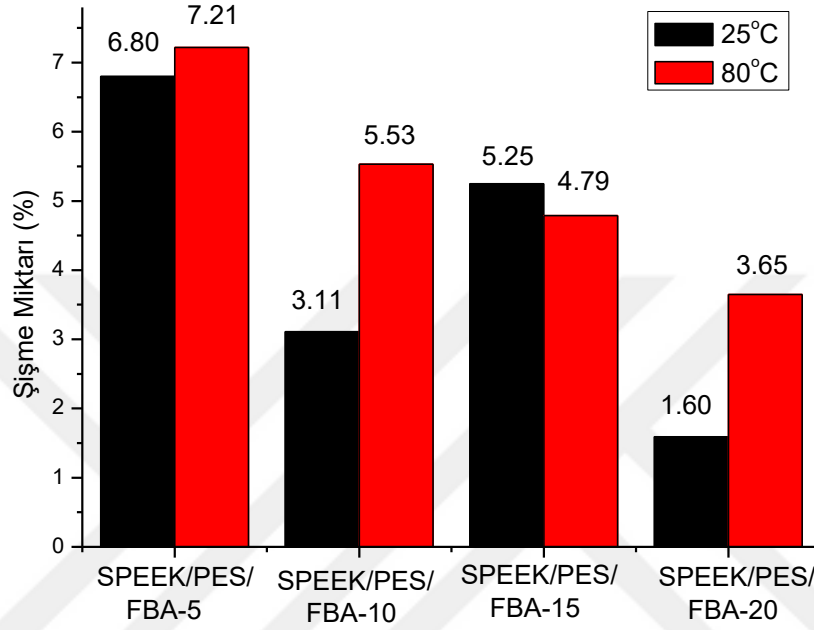
Camsı geçiş sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda proton iletkenliğinin Arrhenius tipi bir yasaya uyduğu, üstündeki sıcaklıklarda ise VTF formülüne uygunluk gösterdiği bilinmektedir. Ayrıca polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı altındaki sıcaklıklarda daha iyi proton iletkenliği gösterdiği daha önce rapor edilmiştir (Peighambardoust ve ark., 2010). PEMYP'lerin 80°C'de opere edildiği düşünülürse, sentezlenen katkılı membranların bu çalışma koşullarına uygun olduğu söylenebilir.



Şekil 4.97. SPEEK/PES/FBA membranlarının su tutma kapasiteleri.

SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının su tutma kapasiteleri Şekil 4.97'de gösterilmiştir. SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının 25°C'deki su tutma kapasiteleri sırasıyla %13.6, %17.4, %14.3 ve %13.9 olarak bulunurken; 80°C'deki su tutma kapasitelerinin sırasıyla %19.8, %25.5, %16.3 ve %17.2 olduğu tespit edilmiştir. 25°C'deki ve 80°C'deki su tutma kapasiteleri benzer bir trend göstermiştir. Her iki sıcaklıkta da su tutma kapasiteleri %10 FBA katkı oranına kadar artmıştır ve sonra azalmaya başlamıştır. Bu durum SPEEK/PES karışım membranı için optimum FBA katkı oranının %10 olduğuna işaret etmektedir. Bu değer üstündeki katkılamlarda, aglomerasyon söz konusu olmuş olabilir. Ayrıca sıcaklık 25°C'den 80°C'ye yükseltildiğinde tüm katkılı membranların su tutma kapasitesi, artan iyonik hareketlilikten dolayı artmıştır. Ayrıca %5 ve %10 FBA katkısı ile SPEEK-515/PES membranının 80°C'deki su tutma kapasitesi %19.71'den sırasıyla %19.8 ve %25.5'e yükselmiştir. 25°C'deki su tutma

kapasiteleri ise SPEEK-515/PES için %8.15 iken; FBA katkılması ile birlikte SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 için sırasıyla %8.45, %9.25, %6.15 ve %5.75 artış göstermiştir. Bu durum optimum FBA katkısıyla borun higroskopik özelliğinin öne çıkabileceğini göstermektedir (Moon ve ark., 2004).

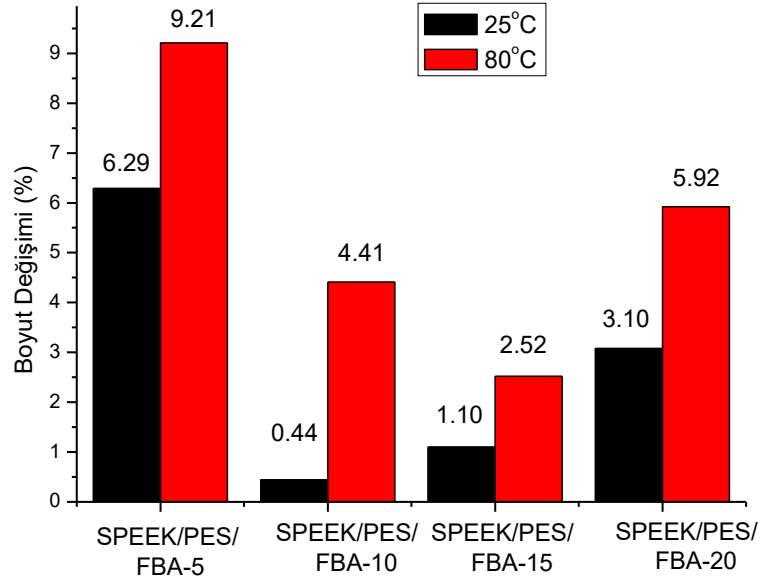


Şekil 4.98. SPEEK/PES/FBA membranlarının şişme analizleri.

SPEEK/PES /FBA-5, SPEEK/PES/ FBA-10, SPEEK/PES/ FBA-15 ve SPEEK/PES/ FBA-20 membranlarının 25°C ve 80°C'deki kalınlık değişimleri Şekil 4.98'de gösterilmiştir. SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının 25°C'deki kalınlık değişimleri sırasıyla %6.80, %3.11, %5.25 ve %1.60 olarak bulunurken; aynı membranların 80°C'deki kalınlık değişimleri sırasıyla %7.21, %5.53, %4.79 ve %3.65 olarak tespit edilmiştir. İncelenen membranların şişme değerleri literatüre göre çok daha düşüktür. Özellikle SPEEK/PES/FBA-10 membranı her iki sıcaklıkta da en yüksek su tutma özelliğine sahip olmasına rağmen şişme oranı çok düşüktür (25°C ve 80°C için sırasıyla %3.11 ve %5.53). SPEEK/PES/FBA membranının su tutma kapasitesi yüksek olmasına rağmen nispeten çok düşük şişme özellikleri göstermesi, membranın görece olarak esnek olduğuna işaret etmektedir. Flor'un yapıya girmesinin membranların esnekliğine önemli derecede katkı yaptığı düşünülmektedir. Flor, elektronegatifliği ile polimer zincirleri arasındaki moleküller arası kuvvetleri azaltarak membranlara esneklik kazandırmıştır (Pu ve ark., 2010). SPEEK/PES/FBA-5 membranı ise yine yüksek su tutma kapasitesine sahip olmasına rağmen

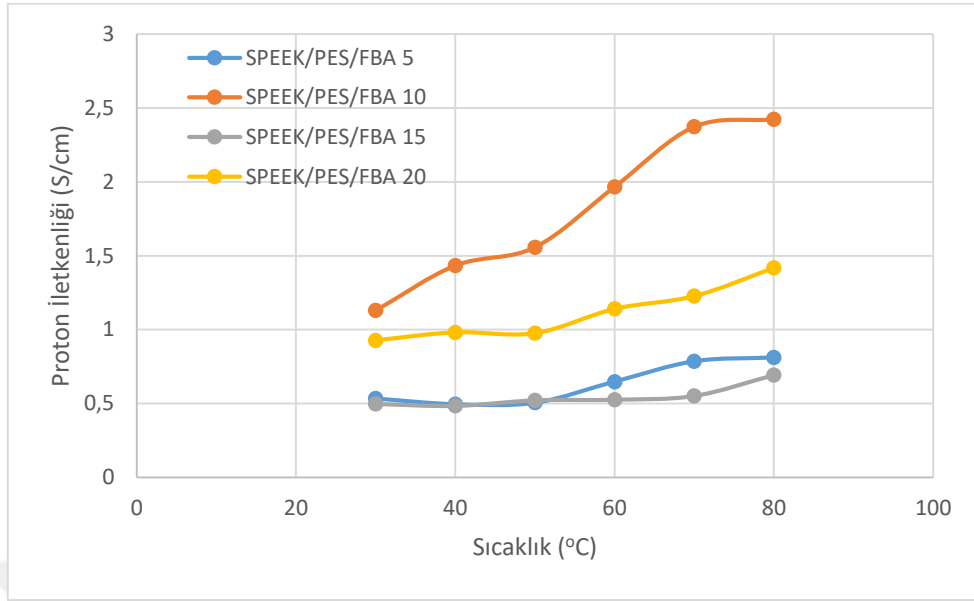
şişme analizi sonuçları diğer membranlara göre daha yüksektir ve bu durum söz konusu membranın yeteri kadar esnek olmadığına işaret etmektedir. SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranları da %13.9-17.2 arasından değişen su tutma kapasitelerine rağmen %1.10-%5.92 arasında değişen şişme değerlerine sahiptir. Özetle, SPEEK/PES/FBA-5 membranı dışındaki tüm katkılı membranlar istenen esnekliği ulaşmıştır ve bu durum yapıdaki florun membran matrisine esneklik katmasından kaynaklanmaktadır (Li ve ark., 2015). SPEEK-515/PES membranının kalınlık değişimi 25°C ve 80°C için sırasıyla %3.7 ve %14.19 olarak bulunmuştur. SPEEK-515/PES membranına FBA eklenmesiyle tüm katkılı membranların 80°C'deki şişme oranı düşmüştür. SPEEK/PES/FBA-5 ve SPEEK/PES/FBA-15 hariç olmak üzere, diğer katkılı membranların 25°C'deki kalınlık değişimleri, FBA katkısıyla SPEEK-515/PES membranına göre düşüş göstermiştir. FBA katkısıyla membranın şişme özelliklerinin iyileşmesi; FBA'nın membran serbest hacmini düşürerek şişmeyi engellemesi ile açıklanabilir (Devrim ve ark., 2009).

SPEEK/PES /FBA-5, SPEEK/PES /FBA-10, SPEEK/PES /FBA-15 ve SPEEK/PES /FBA-20 membranlarının 25°C ve 80°C'deki boyut değişimleri Şekil 4.99'da gösterilmiştir. SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının 25°C'deki boyut değişimleri sırasıyla %6.29, %0.44, %1.10 ve %3.10 olarak bulunurken; aynı membranların 80°C'deki boyut değişimleri sırasıyla %9.21, %4.41, %2.52 ve %5.92 olarak tespit edilmiştir. SPEEK/PES/FBA-10 membranı en yüksek su tutma kapasitesi değerlerine sahip olmasına rağmen boyut değişimi çok sınırlıdır. Benzer bir durum SPEEK/PES/FBA-15 membranı için de geçerlidir. Bu membranın da boyut değişim değerleri çok düşüktür ama su tutma kapasiteleri ile birlikte düşünüldüğünde, SPEEK/PES/FBA-10 daha stabil fiber iskelete sahiptir (Sahin, 2018). SPEEK/PES/FBA-5 membranı, SPEEK/PES/FBA-10'dan daha düşük su tutma kapasitesine sahip olmasına rağmen ($19.8 < 25.5$), boyut değişimi bariz şekilde daha yüksektir ($9.21 > 4.41$). Özellikle SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20'nin su tutma kapasitelerinin birbirine yakın olduğu göz önüne alındığında, FBA oranı arttıkça boyut değişiminin azaldığı görülmüştür. Bu durum daha önce de belirtildiği üzere FBA'nın yapıya esneklik katmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.99. SPEEK/PES/FBA membranlarının boyut değişimi.

Şekil 4.100, SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının empedans sonuçlarını göstermektedir. Tüm katkılı membranların proton iletkenliği artan sıcaklıkla birlikte artmıştır. Bu durum artan sıcaklıkla birlikte proton mobilitésinin artmasına atfedilmiştir (Hu ve ark., 2011). Sıcaklık ve proton iletkenliği arasındaki bu ilişki, membranların termal kararlılığının yüksek olduğuna ve yapıda sülfonik asit gruplarının bulunduğu işaret etmektedir (Devrim ve ark., 2009). SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının 25°C'deki proton iletkenlikleri sırasıyla 0.53 S/cm, 1.13 S/cm, 0.50 S/cm ve 0.93 S/cm olarak bulunurken; 80°C'deki proton iletkenlikleri sırasıyla 0.81 S/cm, 2.42 S/cm, 0.69 S/cm ve 1.41 S/cm olarak tespit edilmiştir. SPEEK-515/PES membranının 80°C'deki proton iletkenliği daha önce de 0.69 S/cm olarak rapor edilmişti. SPEEK/PES/FBA-20 dışındaki katkılı membranların hepsi SPEEK-515/PES membranından daha yüksek proton iletkenliğine sahiptir. SPEEK/PES/FBA-20'nin, SPEEK-515/PES membranından daha düşük proton iletkenliğine sahip olması; optimum katkılama oranının üzerindeki inorganik katkılamaların, proton iletim kanallarını kapatmış olmasına atfedilmiştir (Yagizatlı ve ark., 2020). Ayrıca olması gerekenden fazla inorganik katkılamanın, aglomerasyona neden olabileceği literatürde birçok kez vurgulanmıştır (Salarizadeh ve ark., 2017). FBA'nın yapısındaki B ve F elektronegatiflikleri arasındaki fark da, FBA eklenmesiyle artan proton iletkenliğinin bir başka nedenidir. Bu elektronegatiflik farkı, B-F etrafındaki elektron bulutu yoğunluğunu etkileyerek, daha yüksek gözenek boyutuna sebebiyet verir. Bu nedenle FBA eklenmesiyle proton iletkenlikleri artmıştır (Yoon ve ark., 2020).



Şekil 4.100. SPEEK/PES/FBA membranlarının empedans sonuçları.

SPEEK/PES/FBA-10 membranı diğer katkılı membranlar içinde hem oda sıcaklığında hem de 80°C’de en yüksek su tutma kapasitesi gösteren membrandır. Ayrıca bu membranın şişme değerleri de yüksek su tutma kapasitesi ile birlikte değerlendirildiğinde, diğer membranlara oranla daha düşük çıkmıştır. Dolayısıyla SPEEK/PES/FBA-10 membranının empedans sonuçları; su tutma kapasitesi, şişme ve boyut analizi ile paralellik göstermektedir. Su tutma kapasitesinin proton iletim performansını pozitif yönde etkilediği bilinmektedir. Özellikle bağlı su Grotthus mekanizmasının yürümesi için gerekli iken, serbest su vehicle mekanizmasının gerçekleşmesine olanak sağlamaktadır (Namazi ve Ahmadi, 2011). Membran yapısındaki sülfonik asit grupları içeren hidrofilik alanlar, su varlığında şişer ve proton taşınması için yollar sağlar (Chen ve ark., 2015).

Bir membranın iyon değiştirme kapasitesi, yapısında bulunan ve proton iletkenliğini etkileyen iyon değiştirebilen bölgeleri ölçen bir faktördür. Çizelge 4.19; SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının iyon değişim kapasitesini göstermektedir. İyon değişim kapasitesi ölçümleri 3 kez tekrarlanmış ve değerler ortalama değerlerden %2-5 sapmıştır. SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının iyon değişim kapasiteleri sırasıyla 1.53, 1.68, 1.41 ve 1.53 meq/g olarak belirlenmiştir. Katkı miktarı %5 FBA’dan %10 FBA’ya arttırıldığında, membranın iyon değişim kapasitesinde hafif bir artış olmuştur. %10 FBA katkılamaından daha yüksek değerlerde ise iyon değişim kapasitesinde düşüş

gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar su tutma kapasitesi sonuçları ile paralellik göstermektedir. Katkı maddesi, SPEEK/PES membranının hidrofilik davranışını güçlendirmiştir ve böylelikle su tutma kapasitesini arttırmıştır. Su tutma kapasitesindeki artış ise ekstra proton taşıma mekanizması sağlamıştır (Sahin ve ark., 2019). Ama %10 FBA katkılamasından daha yüksek orandaki katkılamalarda FBA'nın proton taşınım kanallarını kapattığı düşünülmektedir.

Çizelge 4.19. SPEEK/PES/FBA membranlarının iyon değişim kapasitesi

Membranlar	İyon Değişim Kapasitesi (meq/g)
SPEEK/PES/FBA-5	1.53
SPEEK/PES/FBA-10	1.68
SPEEK/PES/FBA-15	1.41
SPEEK/PES/FBA-20	1.53

SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının mekanik özellikleri DMA ile belirlenmiştir ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.20'de özetlenmiştir. SPEEK/PES membranının çekme dayanımı 41 MPa olarak bulunurken, SPEEK/PES/FBA-10 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının çekme dayanımları 64 ve 78 MPa olarak bulunmuştur. Diğer iki membranın çekme dayanımları ise (SPEEK/PES/FBA-5 ve SPEEK/PES/FBA-15) FBA'nın yapıya girmesinden negatif etkilenmişlerdir. Buradan FBA katkılama miktarının mekanik özelliklere etkisinin anlamlı olduğu sonucuna varılabilir. Başka bir deyişle SPEEK/PES/FBA-10 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranları SPEEK-515_DMSO ve SPEEK-515/PES_DMSO membranlarına göre daha iyi mekanik kararlılık göstermiştir. Ayrıca söz konusu membranlar literatürde rapor edilen Nafion membrandan (43 MPa çekme dayanımı) daha iyi mekanik kararlılık göstermiştir (Subianto ve ark., 2013). Kompozit membranların kopma değerindeki uzama, FBA ilavesinin artmasıyla önemli ölçüde azalma göstermiştir. FBA eklenmesi polimerik zarı kırılğan hale getirmiştir. Dolayısıyla inorganik katkıların eklenmesi kopma değerindeki uzamanın azalmasına neden olmuştur. Kompozit membranların Young modülleri de çekme dayanımları ile paralel sonuçlar göstermiştir. SPEEK/PES/FBA-5 ve SPEEK/PES/FBA-15 membranlarının Young modülü değerleri SPEEK/PES/FBA-10 ve SPEEK/PES/FBA-20'ye göre daha düşük çıkmıştır. Young modülü arttıkça malzemenin kalıcı şekil değişimi olmadan dayanabileceği kuvvetin de arttığı

bilinmektedir. Buradan hareketle SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10 ve SPEEK/PES/FBA-20 kompozit membranlarının SPEEK-515_DMSO ve SPEEK-515/PES_DMSO membranlarından daha elastik olduğu söylenebilir. Söz konusu elastiklik yapıdaki flordan kaynaklandığı daha önce de belirtilmişti.

Su yönetimi, polimer elektrolit yakıt pillerinin çalışması için önemli bir zorluktur. Membranı tamamen nemli tutmak için yakıt hücresindeki basıncı su buharı basıncının üzerine çıkarmak gerekir. Tam nemlendirilmiş beslemelerle çalışan hidrasyon yöntemlerinde ise yakıt hücresinde oluşan suyun gaz akış kanallarını tıkaması söz konusu olabilir. Bununla birlikte, su aktivitesini birin altında tutarak taşkınlardan kurtulmak söz konusudur ama bu durumda membranın kuruması söz konusudur ve buna bağlı olarak proton iletkenliği azalabilir. Membranın su tutması sonucu maruz kalabileceği şişme, membrandan bir iç basınç oluşturur ve bu iç basınç, membrana elektrotların uyguladığı basınç ile dengelenir. Dolayısıyla membranların mekanik özelliklerinin iyi olması membranın kararlılığını, performansını ve ömrünü belirleyen önemli bir faktördür. Bu tez kapsamında SPEEK/PES/FBA-10 membranı yüksek proton iletkenliğinin yanı sıra çok iyi mekanik ve termal özelliklere sahiptir.

Çizelge 4.20. SPEEK/PES/FBA membranlarının DMA analiz sonuçları

Membran	Maksimum çekme dayanımı (MPa)	Young modülü (MPa)	Kopma uzaması (%)
SPEEK/PES/FBA-5	26	252	11
SPEEK/PES/FBA-10	64	436	32
SPEEK/PES/FBA-15	27	215	12
SPEEK/PES/FBA-20	78	541	44

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında Nafion membrana alternatif, ucuz ve proton iletkenliği yüksek membranlar araştırılmıştır. Anot katalizör olarak Pd bazlı katalizörlerin, ikinci ve üçüncü metaller ile alaşımlanarak hem aktivitesinin hem de kararlılığının artırılması hedeflenmiştir. Membran ve anot katalizörlerin yakıt pilinin önemli birer maliyet kalemi olduğu düşünülürse, yakıt pilleri için yenilikçi ve ucuz malzemelerin geliştirilmesi, tüm yakıt pili sisteminin daha düşük maliyetle daha yüksek performansa ulaşacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada PEMYP'ler için çeşitli anot katalizörler ve proton iletken membranlar geliştirilmiştir. Anot katalizörlerin performansları bir PEMYP türü olan DFAYP özelinde değerlendirilmiştir. Tez kapsamında öncelikle değişen molar metal oranlarında PdNi/CNT, Co@Ag@Pd/CNT, PdPtAu/CNT, PdAgCr/CNT ve PdAgNi/CNT elektrokatalizörleri NaBH₄ indirgeme yöntemiyle hazırlanmıştır.

PdNi/CNT elektrokatalizörleri 90:10, 70:30, 50:50 ve 40:60 Pd: Ni oranlarında hazırlanmıştır. Pd/CNT, Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₇₀Ni₃₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT ve Pd₄₀Ni₆₀/CNT'nin formik asit elektrooksidasyonu için spesifik aktiviteleri sırasıyla 0.68, 2.32, 0.65, 1.01 ve 0.21 mA/cm² olarak bulunmuştur. Pd₄₀Ni₆₀/CNT dışındaki tüm iki metalli katalizörlerin başlangıç potansiyeli, Pd/CNT'ye kıyasla negatif potansiyellerde yer almaktadır, bu da formik asit elektrooksidasyonunun Ni varlığıyla daha kolay gerçekleştiğine işaret etmektedir. CA ölçümlerinden 1000 saniyenin sonundaki Pd₉₀Ni₁₀/CNT, Pd₅₀Ni₅₀/CNT, Pd₄₀Ni₆₀/CNT Pd₇₀Ni₃₀/CNT ve Pd/CNT için spesifik aktivite değerleri 0.39, 0.36, 0.1, 0.03 ve 0.01 mA/cm² olarak bulunmuştur.

PdAgNi/C katalizörleri 80:10:10, 70:20:10, 70:10:20, 60:30:10, 50:40:10, ve 50:30:20 atomik molar oranlarında hazırlanırken; PdAg/C katalizörleri 90:10, 70:30, 50:50 ve 40:60 oranlarında sentezlenmiştir. Pd₅₀Ag₅₀/C, 1.65 mA/cm² (467.4 mA/mg Pd) maksimum akım yoğunluğu ile en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi sergilemiştir ve maksimum akım yoğunluğu Pd/C'den 2.4 kat daha yüksektir. Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin üç metalli PdAgNi elektrokatalizörleri arasında en yüksek maksimum akım yoğunluğuna (1.601 mA/cm²) ve kütleli aktiviteye (428.3 mA/mg Pd) sahip olduğu sonucuna varılabilir. Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C'nin maksimum akım yoğunluğu, Pd/C'ninkinden (0.675 mA/cm²) yaklaşık 1.92 kat daha yüksektir. Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C ve Pd₅₀Ag₅₀/C'nin I_f/I_r oranlarının 1.01 ve 0.86 olarak bulunmuştur. Başka bir deyişle Pd₇₀Ag₂₀Ni₁₀/C elektrokatalizörü bu katalizör grubu içinde formik asit elektrooksidasyonu için en yüksek performansı göstermiştir.

PdCo/CNT, PdV/CNT, PdMn/CNT ve PdZn/CNT elektrokatalizörleri 50:50 molar metalik oranda sentezlenmiştir. Pd₅₀Co₅₀/CNT, Pd₅₀V₅₀/CNT, Pd₅₀Zn₅₀/CNT ve Pd₅₀Mn₅₀/CNT elektrokatalizörlerinin formik asit elektrooksidasyonu için spesifik aktiviteleri sırasıyla 6.89, 4.59, 1.80 ve 1.47 mA/cm² olarak bulunurken, kütleli aktivite sırasıyla 649.69, 432.87, 169.75 ve 138.63 mA/mg Pd olarak belirlenmiştir. Pd₅₀Co₅₀/CNT elektrokatalizörü, diğerlerine göre daha yüksek formik asit elektrooksidasyon aktivitesine sahiptir. Pd₅₀Co₅₀/CNT elektrokatalizörünün spesifik aktivitesi, Pd/CNT'den yaklaşık 10.1 kat daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

PdPtAu/CNT alaşım katalizörleri 10:60:30, 20:60:20, 30:60:10, 10:70:20, 20:70:10, 10:80:10, 50:10:40, 60: 5: 35, 75: 5: 20: 80: 1: 19 ve 90: 1: 9 gibi farklı atomik oranlarda sentezlenmiştir. Pt₄₀Au₆₀/CNT, Pt₅₀Au₅₀/CNT, Pt₆₀Au₄₀/CNT, Pt₇₀Au₃₀/CNT, Pt₇₈Au₂₂/CNT, Pt₈₀Au₂₀/CNT ve Pt₉₀Au₁₀/CNT elektrokatalizörlerinin I_f/I_r oranları sırasıyla 0.105, 0.237, 0.149, 0.148, 0.138, 0.114 ve 0.128 olarak hesaplanmıştır. Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT, bu bölümdeki tüm elektrokatalizörler arasında 36.8 mA/cm²'lik spesifik aktivite ve 0.989'luk I_f/I_r oranı ile en potansiyelli katalizör özelliği göstermiştir. Ayrıca, Pd₇₅Pt₅Au₂₀/CNT katalizörü 1909.8 mA/mg Pd ile kütleli aktivite göstermiştir.

Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörü formik asit elektrooksidasyonu için Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd/CNT'den sırasıyla 1.86 ve 2.73 kat daha yüksek olan 51.6 mA/cm²'lik spesifik aktivite ile en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi göstermiştir. Ayrıca Pd_{65.6}Ag_{33.6}Cr_{0.80}/CNT elektrokatalizörü, Pd₅₀Ag₅₀/CNT ve Pd/CNT'den daha kararlı olduğu CA sonuçlarından gözlemlenmiştir.

Değişen oranlarda AgPd/CNT ve CoAgPd/CNT katalizörleri sıralı indirgeme yöntemi ile sentezlenmiştir. İki metalli elektrokatalizörler arasında en yüksek formik asit elektrooksidasyon performansına Ag₂₀@Pd₈₀/CNT'nin sahip olduğu bulunmuştur. Bu yüzden Co ilavesi bu katalizörün üzerine yapılmıştır ve üç metalik elektrokatalizörler arasında Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörü, 931.29 mA/mg Pd kütleli aktivite ile en yüksek elektrokatalitik aktiviteyi göstermiştir. Co_{0.072}@Ag_{19.98}@Pd_{79.98}/CNT elektrokatalizörü kütleli aktivite bakımından Ag₂₀@Pd₈₀/CNT elektrokatalizörüne yakın bir performans göstermesine rağmen I_f/I_r oranı bakımından çok daha potansiyele sahip bir elektrokatalizör olduğu kanaatine varılmıştır (1.05>0.98).

Bu çalışmada PEMYP için SPEEK, PES, SPEEK/PES ve SPEEK/PES/FBA proton değişim membranlarının proton iletkenlikleri ve bunu etkileyen su tutma kapasitesi, boyut değişimi, yüzey değişimi, IEC ve DMA gibi bazı parametreler incelenmiştir. SPEEK/PES karışım membranları arasında hem proton iletkenliği hem de mekanik özellikler bakımından en

iyi özelliklere SPEEK/PES (90:10) membranı göstermiştir ve FBA katkılanması bu membranın üzerine yapılmıştır. SPEEK/PES/FBA-5, SPEEK/PES/FBA-10, SPEEK/PES/FBA-15 ve SPEEK/PES/FBA-20 membranlarının 25°C'deki proton iletkenlikleri sırasıyla 0.53 S/cm, 1.13 S/cm, 0.50 S/cm ve 0.93 S/cm olarak bulunurken; 80°C'deki proton iletkenlikleri sırasıyla 0.81 S/cm, 2.42 S/cm, 0.69 S/cm ve 1.41 S/cm olarak belirlenmiştir. SPEEK/PES/FBA-10 membranın diğer oranlara göre proton iletkenliği açısından daha iyi performans göstermiştir ve mekanik özellikleri PEMYP'lerde membran olarak kullanılması açısından uygun bulunmuştur.





KAYNAKLAR

- Abaza, A., El-Sehiemy, R. A., Mahmoud, K., Lehtonen, M., Darwish, M. M. F., 2021. Optimal estimation of proton exchange membrane fuel cells parameter based on coyote optimization algorithm. *Applied Sciences*, **11**: 20-52.
- Abdallah, H., El-Gendi, A., Khedr, M., El-Zanati, E., 2015. Hydrophobic polyethersulfone porous membranes for membrane distillation. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **9**: 84-93.
- Akhairi, M. A. F., Kamarudin, S. K., 2016. Catalysts in direct ethanol fuel cell (DEFC): An overview. *International Journal Of Hydrogen Energy*, **41**: 4214-4228.
- An, L., Zhao, T., Shen, S., Wu, Q., Chen, R., 2010. Performance of a direct ethylene glycol fuel cell with an anion-exchange membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 4329-4335.
- Andújar, J. M., Segura, F., 2009. Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **13**: 2309-2322.
- Arteaga-Pérez, L. E., Peralta-Suárez, L. M., Casas-Ledón, Y., Prieto-García, J. O., 2012. Comprehensive simple model on solid oxide fuel cells. *ISRN Chemical Engineering*, **2012**: 1-7.
- Asadi, M., Salami, M., Hajikhani, M., Emam-Djomeh, Z., Aghakhani, A., Ghasemi, A. J. F. B., 2021. Electrospray production of curcumin-walnut protein nanoparticles. **16**: 15-26.
- Askaripour, H., 2019. Effect of operating conditions on the performance of a PEM fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **144**: 1-10.
- Aslam, N. M., Masdar, M. S., Kamarudin, S. K., Daud, W. R. W., 2012. Overview on direct formic acid fuel cells (DFAFCS) as an energy sources. *APCBEE Procedia*, **3**: 33-39.
- Assaud, L., Monyoncho, E., Pitzschel, K., Allagui, A., Petit, M., Hanbücken, M., Baranova, E. A., Santinacci, L., 2014. 3D-nanoarchitected Pd/Ni catalysts prepared by atomic layer deposition for the electrooxidation of formic acid. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **5**: 162.
- Assumma, L., Iojoiu, C., Albayrak Ari, G., Cointeaux, L., Sanchez, J.-Y., 2014. Polyethersulfone containing sulfonimide groups as proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 2740-2750.
- Ata, K. C., Kadioğlu, T., Türkmen, A. C., Çelik, C., Akay, R. G., 2020. Investigation of the effects of SPEEK and its clay composite membranes on the performance of Direct Borohydride Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**: 5430-5437.
- Ayyaru, S., Ahn, Y.-H., 2021. Enhanced performance of sulfonated go in speak proton-exchange membrane for microbial fuel-cell application. *Journal of Environmental Engineering*, **147**: 04020153.
- Aziz, M., Ismail, A. F., 2017. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Chapter 5. *Membrane Characterization* (Editör: H. Nidal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley). Elsevier, Cambridge. 81-93.
- Bambagioni, V., Bevilacqua, M., Bianchini, C., Filippi, J., Marchionni, A., Vizza, F., Wang, L., Shen, P., 2010. Ethylene glycol electrooxidation on smooth and nanostructured Pd electrodes in alkaline media. *Fuel Cells*, **10**: 582-590.
- Bao, Y., Liu, H., Liu, Z., Wang, F., Feng, L., 2020. Pd/FeP catalyst engineering via thermal annealing for improved formic acid electrochemical oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **274**: 119106.

- Bao, Y., Zha, M., Sun, P., Hu, G., Feng, L., 2021. PdNi/N-doped graphene aerogel with over wide potential activity for formic acid electrooxidation. *Journal of Energy Chemistry*, **59**: 748-754.
- Baranova, E. A., Miles, N., Mercier, P. H. J., Le Page, Y., Patarachao, B., 2010. Formic acid electro-oxidation on carbon supported $\text{Pd}_x\text{Pt}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles synthesized via modified polyol method. *Electrochimica Acta*, **55**: 8182-8188.
- Basri, S., Kamarudin, S. K., 2021. Direct Dimethyl Ether Fuel Cells (DDMEFCs), Chapter 8. *Direct Liquid Fuel Cells* (Editor: R.G. Akay, A.B. Yurtcan). Academic Press, Cambridge. 177-189.
- Beg, M. A. A., Clark, H. C., 1962. Chemistry of the trifluoromethyl group: Part IV. Diphenyltrifluoromethylphosphine and complex formation by phenyltrifluoromethylphosphines. *Canadian Journal of Chemistry*, **40**: 283-288.
- Belfer, S., Fainchtein, R., Purinson, Y., Kedem, O., 2000. Surface characterization by FTIR-ATR spectroscopy of polyethersulfone membranes-unmodified, modified and protein fouled. *Journal of Membrane Science*, **172**: 113-124.
- Ben Liew, K., Leong, J. X., Wan Daud, W. R., Ahmad, A., Hwang, J. J., Wu, W., 2020. Incorporation of silver graphene oxide and graphene oxide nanoparticles in sulfonated polyether ether ketone membrane for power generation in microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, **449**: 227490.
- Bhosale, A. C., Suseendiran, S. R., Ramya, R., Choudhury, S. R., Rengaswamy, R., 2020. Phosphoric Acid Fuel Cells, *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences* (Editor: A. Bhosale). Elsevier, Cambridge.
- BinSabt, M., Nazeer, A. A., Madkour, M., Al-Sagheer, F., 2016. Hydrothermally modified PVA/ZnS-NCQD nanocoating for stainless steel corrosion protection in saline water. *RSC advances*, **6**: 6888-6895.
- Blunier, B., Miraoui, A., 2010. Proton exchange membrane fuel cell air management in automotive applications. *Journal of Fuel Cell Science Technology*, **7**: 041007.
- Boningari, T., Pappas, D. K., Smirniotis, P. G., 2018. Metal oxide-confined interweaved titania nanotubes M/TNT (M= Mn, Cu, Ce, Fe, V, Cr, and Co) for the selective catalytic reduction of NO_x in the presence of excess oxygen. *Journal of Catalysis*, **365**: 320-333.
- Bott, A. W., 1997. A comparison of cyclic voltammetry and cyclic staircase voltammetry. *Current Separations*, **16**: 23-26.
- Brandon, N. P., Parkes, M. A., 2016. Fuel Cells: Materials, Current as of 5 February 2017. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* (Editor: N.P. Brandon). Elsevier, Cambridge. 1-6.
- Breeze, P., 2017. Direct Methanol Fuel Cell, Chapter 8. *Fuel Cells* (Editor: P. Breeze). Academic Press, Cambridge. 75-82.
- Bulut, A., Yurderi, M., Alal, O., Kivrak, H., Kaya, M., Zahmakiran, M., 2018. Synthesis, characterization, and enhanced formic acid electrooxidation activity of carbon supported MnO_x promoted Pd nanoparticles. *Advanced Powder Technology*, **29**: 1409-1416.
- Burhan, H., Cellat, K., Yilmaz, G., Şen, F., 2021. Direct Methanol Fuel Cells (DMFCs), Chapter 3. *Direct Liquid Fuel Cells* (Editor: R.G. Akay, A. Bayrakçeken). Academic Press, Cambridge. 71-94.
- Cao, D., Bergens, S. H., 2003. A direct 2-propanol polymer electrolyte fuel cell. *Journal of Power Sources*, **124**: 12-17.
- Carbone, A., Pedicini, R., Portale, G., Longo, A., D'Ilario, L., Passalacqua, E., 2006. Sulphonated poly (ether ether ketone) membranes for fuel cell application: Thermal and structural characterisation. *Journal of Power Sources*, **163**: 18-26.

- Cassir, M., McPhail, S., Moreno, A., 2012. Strategies and new developments in the field of molten carbonates and high-temperature fuel cells in the carbon cycle. *International Journal of Hydrogen Energy*, **37**: 19345-19350.
- Chang, B.-Y., Park, S.-M., 2010. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annual Review of Analytical Chemistry*, **3**: 207-229.
- Chen, Q., Niu, Z., Li, H., Jiao, K., Wang, Y., 2021. Recent progress of gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cell: Two-phase flow and material properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**: 8640-8671.
- Chen, W., Chen, S., 2011. Iridium-platinum alloy nanoparticles: Composition-dependent electrocatalytic activity for formic acid oxidation. *Journal of Materials Chemistry*, **21**: 9169-9178.
- Chen, W., Kim, J., Sun, S., Chen, S., 2007. Composition effects of FePt alloy nanoparticles on the electro-oxidation of formic acid. *Langmuir*, **23**: 11303-11310.
- Chen, X. C., Kortright, J. B., Balsara, N. P., 2015. Water uptake and proton conductivity in porous block copolymer electrolyte membranes. *Macromolecules*, **48**: 5648-5655.
- Chen, Y., Zhou, Y., Tang, Y., Lu, T., 2010. Electrocatalytic properties of carbon-supported Pt-Ru catalysts with the high alloying degree for formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*, **195**: 4129-4134.
- Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z.-S., Wang, H., Shen, J., 2007. A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. *Journal of Power Sources*, **165**: 739-756.
- Chia, M. Y., Thiam, H. S., Leong, L. K., Koo, C. H., Saw, L. H., 2020. Study on improvement of the selectivity of proton exchange membrane via incorporation of silicotungstic acid-doped silica into SPEEK. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**: 22315-22323.
- Chippar, P., Ju, H., 2013. Numerical modeling and investigation of gas crossover effects in high temperature proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 7704-7714.
- Choudhury, S. R., 2007. Phosphoric Acid Fuel Cell Technology, *Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology* (Editor: S. Basu). Springer, New York. 188-216.
- Corradini, P. G., Santos, N. A., Perez, J., 2018. Pt-Sn-Eu/C catalysts: application of rare earth metals as anodes in direct ethanol fuel cells. *Fuel Cells*, **18**: 73-81.
- Cubadda, F., 2007. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Chapter 19. *Food Toxicants Analysis* (Editor: Y. Picó). Elsevier, Amsterdam. 697-751.
- Çalı, A., Şahin, A., Ar, İ., 2020. Incorporating sepiolite and kaolinite to improve the performance of SPEEK composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **98**: 892-904.
- Çögenli, M., Bayrakçeken, A., 2020. Formic acid and methanol oxidation for pt/c catalyst depending on rotating speed, scan rate and concentration. *Brilliant Engineering*, **1**: 1-4.
- Çögenli, M. S., Ayşe, B. Y., 2018. Graphene aerogel supported platinum nanoparticles for formic acid electro-oxidation. *Materials Research Express*, **5**: 075513.
- Dagle, R. A., Winkelman, A. D., Ramasamy, K. K., Lebarbier Dagle, V., Weber, R. S., 2020. Ethanol as a renewable building block for fuels and chemicals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **59**: 4843-4853.
- Dai, H., Guan, R., Li, C., Liu, J., 2007. Development and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) for proton exchange membrane materials. *Solid State Ionics*, **178**: 339-345.

- Das, S., Dutta, K., Nessim, G. D., Kader, M. A., 2020. Introduction to Direct Methanol Fuel Cells, Chapter 1. **Direct Methanol Fuel Cell Technology** (Editör: K. Dutta). Elsevier, Amsterdam. 1-12.
- Daş, E., Ungan, H., Bayrakçıken, A., Fıçıcılar, B., 2021. Other Possible Fuels and Possible Use of Blended Fuels in Fuel Cells, Chapter 12. **Direct Liquid Fuel Cells** (Editör: G. Akay, A. Yurtcan). Academic Press, Amsterdam. 249-273.
- De Souza, J., Queiroz, S., Bergamaski, K., Gonzalez, E., Nart, F., 2002. Electro-oxidation of ethanol on Pt, Rh, and PtRh electrodes. A study using DEMS and in-situ FTIR techniques. **The Journal of Physical Chemistry B**, **106**: 9825-9830.
- Demarconnay, L., Brimaud, S., Coutanceau, C., Léger, J.-M., 2007. Ethylene glycol electrooxidation in alkaline medium at multi-metallic Pt based catalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **601**: 169-180.
- Devrim, Y., Erkan, S., Baç, N., Eroğlu, I., 2009. Preparation and characterization of sulfonated polysulfone/titanium dioxide composite membranes for proton exchange membrane fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, **34**: 3467-3475.
- Di Palma, L., Bavasso, I., Sarasini, F., Tirillò, J., Puglia, D., Dominici, F., Torre, L., 2018. Synthesis, characterization and performance evaluation of Fe₃O₄/PES nano composite membranes for microbial fuel cell. **European Polymer Journal**, **99**: 222-229.
- Dodd, A., McKinley, A., Saunders, M., Tsuzuki, T., 2006. Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide. **Journal of Nanoparticle Research**, **8**: 43-51.
- Dohle, H., Mergel, J., Ghosh, P. C., 2007. DMFC at low air flow operation: Study of parasitic hydrogen generation. **Electrochimica Acta**, **52**: 6060-6067.
- Dutta, A., 2017. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Chapter 4. **Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization** (Editör: S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra). Elsevier, Amsterdam. 73-93.
- El-Nagar, G. A., Mohammad, A. M., El-Deab, M. S., El-Anadoul, B. E., 2012. Facilitated electro-oxidation of formic acid at nickel oxide nanoparticles modified electrodes. **Journal of The Electrochemical Society**, **159**: F249.
- El-Nowihy, G. H., El-Deab, M. S., 2020. Boosted electrocatalytic oxidation of formic acid at CoOx/Pd/Au nanoparticle-based ternary catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, **45**: 21297-21307.
- Elhamdaoui, A., Bergeret, G., Massardier, J., Primet, M., Renouprez, A., 1994. CO and NO Interaction with Pd-Ag and Pd-Cr Bimetallic Catalysts.: 1. X-Ray-Diffraction, Infrared-Spectroscopy, and Thermoreaction. **Journal of Catalysis**, **148**: 47-55.
- Fathima, N. N., Aravindhan, R., Lawrence, D., Yugandhar, U., Moorthy, T., Nair, B. U., 2007. SPEEK polymeric membranes for fuel cell application and their characterization: A review. **Journal of Scientific and Industrial Research**, **66**: 209-219.
- Fedelich, N., 2019. TGA-FTIR, Chapter 3 **Evolved Gas Analysis** (Editör: N. Fedelich). Hanser, Munich. 18-30.
- Fedorczyk, A., Pomorski, R., Chmielewski, M., Ratajczak, J., Kaszkur, Z., Skompska, M., 2017. Bimetallic Au@Pt nanoparticles dispersed in conducting polymer—A catalyst of enhanced activity towards formic acid electrooxidation. **Electrochimica Acta**, **246**: 1029-1041.
- Feroldi, D., Basualdo, M., 2012. Description of PEM Fuel Cells System, Chapter 1. **PEM Fuel Cells with Bio-Ethanol Processor Systems** (Editör: M.S. Basualdo, D. Feroldi, R. Outbib). Springer, New York. 49-72.
- Ferre-Vilaplana, A., Buso-Rogero, C., Feliu, J. M., Herrero, E., 2016. Cleavage of the C–C bond in the ethanol oxidation reaction on platinum. Insight from experiments and calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, **120**: 11590-11597.

- Fu, X., Yu, H., Peng, F., Wang, H., Qian, Y., 2007. Facile preparation of RuO₂/CNT catalyst by a homogenous oxidation precipitation method and its catalytic performance. ***Applied Catalysis A: General*, 321:** 190-197.
- Fujinami, S., Hoshino, T., Nakatani, T., Miyajima, T., Hikima, T., Takata, M., 2019. Morphological changes of hydrophobic matrix and hydrophilic ionomers in water-swollen perfluorinated sulfonic acid membranes detected using small-angle X-ray scattering. ***Polymer*, 180:** 121699.
- Fujiwara, N., Siroma, Z., Yamazaki, S.-i., Ioroi, T., Senoh, H., Yasuda, K., 2008. Direct ethanol fuel cells using an anion exchange membrane. ***Journal of Power Sources*, 185:** 621-626.
- Gahlot, S., Kulshrestha, V., 2015. Dramatic improvement in water retention and proton conductivity in electrically aligned functionalized CNT/SPEEK nanohybrid pem. ***ACS Applied Materials & Interfaces*, 7:** 264-272.
- Gao, S., Xu, H., Fang, Z., Ouadah, A., Chen, H., Chen, X., Shi, L., Ma, B., Jing, C., Zhu, C., 2018. Highly sulfonated poly(ether ether ketone) grafted on graphene oxide as nanohybrid proton exchange membrane applied in fuel cells. ***Electrochimica Acta*, 283:** 428-437.
- Gao, Y., Robertson, G. P., Guiver, M. D., Jian, X., Mikhailenko, S. D., Kaliaguine, S., 2005. Proton exchange membranes based on sulfonated poly(phthalazinone ether ketone)s/aminated polymer blends. ***Solid State Ionics*, 176:** 409-415.
- Ghaemi, M., Ataherian, F., Zolfaghari, A., Jafari, S., 2008. Charge storage mechanism of sonochemically prepared MnO₂ as supercapacitor electrode: effects of physisorbed water and proton conduction. ***Electrochimica Acta*, 53:** 4607-4614.
- Gil, J. C., Ferreira, L. F., Silva, V. C., Oliveira, A. C., de Oliveira, R. R., Jacinto, M. J., 2019. Facile fabrication of functionalized core-shell Fe₃O₄@SiO₂@Pd microspheres by urea-assisted hydrothermal route and their application in the reduction of nitro compounds. ***Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 11:** 100220.
- Giorgi, L., Leccese, F., 2013. Fuel cells: Technologies and applications. ***The Open Fuel Cells Journal*, 6:** 1-20.
- Gohari, B., Abu-Zahra, N., 2018. Polyethersulfone membranes prepared with 3-aminopropyltriethoxysilane modified alumina nanoparticles for Cu(ii) removal from water. ***ACS Omega*, 3:** 10154-10162.
- Gouda, V., Sayed, S., 1973. Corrosion inhibition of steel by hydrazine. ***Corrosion Science*, 13:** 647-652.
- Gu, X., Lu, Z.-H., Jiang, H.-L., Akita, T., Xu, Q., 2011. Synergistic catalysis of metal–organic framework-immobilized au–pd nanoparticles in dehydrogenation of formic acid for chemical hydrogen storage. ***Journal of the American Chemical Society*, 133:** 11822-11825.
- Guo, Z., Zhang, X., Sun, H., Dai, X., Yang, Y., Li, X., Meng, T., 2014. Novel honeycomb nanosphere Au@Pt bimetallic nanostructure as a high performance electrocatalyst for methanol and formic acid oxidation. ***Electrochimica Acta*, 134:** 411-417.
- Guo, Z., Zhang, X., Sun, H., Dai, X., Yang, Y., Li, X., Meng, T., 2014. Novel honeycomb nanosphere Au@ Pt bimetallic nanostructure as a high performance electrocatalyst for methanol and formic acid oxidation. ***Electrochimica Acta*, 134:** 411-417.
- Habibi, B., Mohammadyari, S., 2016. Palladium nanoparticles/nanostructured carbon black composite on carbon–ceramic electrode as an electrocatalyst for formic acid fuel cells. ***Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58:** 245-251.
- Halseid, M. C., Jusys, Z., Behm, R. J., 2010. Electrooxidation of ethylene glycol on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperatures and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. ***Journal of Electroanalytical Chemistry*, 644:** 103-109.

- Han, J., Kim, K., Kim, S., Lee, H., Kim, J., Ko, T., Bae, J., Choi, W. J., Sung, Y.-E., Lee, J.-C., 2020. Cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) membranes formed by poly(2,5-benzimidazole)-grafted graphene oxide as a novel cross-linker for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, **448**: 227427.
- Han, Y., Ouyang, Y., Xie, Z., Chen, J., Chang, F., Yu, G., 2016. Controlled growth of Pt–Au alloy nanowires and their performance for formic acid electrooxidation. *Journal of Materials Science & Technology*, **32**: 639-645.
- Hasanov, M., 2019. Review of components and materials for proton exchange membrane unitized reversible fuel cells. *Faculty of Electrical Engineering and Information Technology*, **1**: 1-10.
- He, G., Nie, L., Han, X., Dong, H., Li, Y., Wu, H., He, X., Hu, J., Jiang, Z., 2014. Constructing facile proton-conduction pathway within sulfonated poly(ether ether ketone) membrane by incorporating poly(phosphonic acid)/silica nanotubes. *Journal of Power Sources*, **259**: 203-212.
- Heo, K. B., Lee, H. J., Kim, H. J., Kim, B. S., Lee, S. Y., Cho, E., Oh, I. H., Hong, S. A., Lim, T. H., 2007. Synthesis and characterization of cross-linked poly(ether sulfone) for a fuel cell membrane. *Journal of Power Sources*, **172**: 215-219.
- Hu, C., Mu, X., Fan, J., Ma, H., Zhao, X., Chen, G., Zhou, Z., Zheng, N., 2016. Interfacial effects in PdAg bimetallic nanosheets for selective dehydrogenation of formic acid. *Chemnanomat*, **2**: 28-32.
- Hu, J., Luo, J., Wagner, P., Agert, C., Conrad, O., 2011. Thermal behaviours and single cell performance of PBI-OO/PFSA blend membranes composited with lewis acid nanoparticles for intermediate temperature DMFC application. *Fuel Cells*, **11**: 756-763.
- Hu, S., Munoz, F., Noborikawa, J., Haan, J., Scudiero, L., Ha, S., 2016. Carbon supported Pd-based bimetallic and trimetallic catalyst for formic acid electrochemical oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **180**: 758-765.
- Hu, S., Scudiero, L., Ha, S., 2014. Electronic effect of Pd-transition metal bimetallic surfaces toward formic acid electrochemical oxidation. *Electrochemistry Communications*, **38**: 107-109.
- Huang, J., Hou, H., You, T., 2009. Highly efficient electrocatalytic oxidation of formic acid by electrospun carbon nanofiber-supported $\text{Pt}_x\text{Au}_{100-x}$ bimetallic electrocatalyst. *Electrochemistry Communications*, **11**: 1281-1284.
- Huang, Y., Zhou, X., Liao, J., Liu, C., Lu, T., Xing, W., 2008. Preparation of Pd/C catalyst for formic acid oxidation using a novel colloid method. *Electrochemistry communications*, **10**: 621-624.
- Ilie, V. R., Martemianov, S., Thomas, A., 2016. Investigation of the local temperature and overheat inside the membrane electrode assembly of PEM fuel cell. *international journal of hydrogen energy*, **41**: 15528-15537.
- Iranzo, A., Muñoz, M., López, E., Pino, J., Rosa, F., 2010. Experimental fuel cell performance analysis under different operating conditions and bipolar plate designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 11437-11447.
- Jaafar, J., Ismail, A. F., Mustafa, A., 2007. Physicochemical study of poly(ether ether ketone) electrolyte membranes sulfonated with mixtures of fuming sulfuric acid and sulfuric acid for direct methanol fuel cell application. *Materials Science and Engineering: A*, **460-461**: 475-484.
- Jacob, J. M., Corradini, P. G., Antolini, E., Santos, N. A., Perez, J., 2015. Electro-oxidation of ethanol on ternary Pt–Sn–Ce/C catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **165**: 176-184.
- Janovick, J., Spyros, A., Dais, P., Hatzakis, E., 2020. Nuclear Magnetic Resonance, Chapter 4. *Chemical Analysis of Food* (Editor: Y. Pico). Academic Press, Amsterdam. 135-175.

- Jiang, K., Zhang, H.-X., Zou, S., Cai, W.-B., 2014. Electrocatalysis of formic acid on palladium and platinum surfaces: from fundamental mechanisms to fuel cell applications. **Physical Chemistry Chemical Physics**, **16**: 20360-20376.
- Jones, D., 2012. Membrane Materials and Technology for Low Temperature Fuel Cells, Chapter 2. **Polymer Electrolyte Membrane Direct Methanol Fuel Cell Technology** (Editör: C. Hartnig, C. Roth). Amsterdam. 27-56.
- Jun, M., Choi, Y., Kim, J., 2012. Solvent casting effects of sulfonated poly (ether ether ketone) for Polymer electrolyte membrane fuel cell. **Journal of Membrane Science**, **396**: 32-37.
- Junoh, H., Jaafar, J., Nordin, N. A. H. M., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Aziz, F., Yusof, N., 2020. Chapter 15 - Synthetic polymer-based membranes for direct methanol fuel cell (DMFC) applications, **Synthetic Polymeric Membranes for Advanced Water Treatment, Gas Separation, and Energy Sustainability** (Editör: A.F. Ismail, W.N.W. Salleh, N. Yusof). Elsevier, 337-363.
- Kang, X., Miao, K., Guo, Z., Zou, J., Shi, Z., Lin, Z., Huang, J., Chen, S., 2018. PdRu alloy nanoparticles of solid solution in atomic scale: Size effects on electronic structure and catalytic activity towards electrooxidation of formic acid and methanol. **Journal of Catalysis**, **364**: 183-191.
- Kang, Y. S., Choi, D., Cho, J., Park, H.-Y., Lee, K.-S., Ahn, M., Jang, I., Park, T., Ham, H. C., Yoo, S. J., 2020. Highly active and durable ordered intermetallic PdFe electrocatalyst for formic acid electrooxidation reaction. **ACS Applied Energy Materials**, **3**: 4226-4237.
- Kim, A. R., Vinothkannan, M., Song, M. H., Lee, J.-Y., Lee, H.-K., Yoo, D. J., 2020. Amine functionalized carbon nanotube (ACNT) filled in sulfonated poly(ether ether ketone) membrane: Effects of ACNT in improving polymer electrolyte fuel cell performance under reduced relative humidity. **Composites Part B: Engineering**, **188**: 107890.
- Kim, A. R., Vinothkannan, M., Yoo, D. J., 2017. Sulfonated-fluorinated copolymer blending membranes containing SPEEK for use as the electrolyte in polymer electrolyte fuel cells (PEFC). **International Journal of Hydrogen Energy**, **42**: 4349-4365.
- Kim, D. J., Lee, H. J., Nam, S. Y., 2014. Sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes blended with hydrophobic polymers for direct methanol fuel cell applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, **39**: 17524-17532.
- Kim, Y. S., Pivovar, B. S., 2007. Chapter Four - Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cells, **Advances in Fuel Cells** (Editör: T.S. Zhao, K.D. Kreuer, T. Van Nguyen). Elsevier Science, 187-234.
- Kitagawa, H., Kojima, N., Matsushita, N., Ban, T., Tsujikawa, I., 1991. Studies of mixed-valence states in three-dimensional halogen-bridged gold compounds, $\text{Cs}_2\text{AuAuX}_6$ (X = Cl, Br or I). Part 1. Synthesis, X-ray powder diffraction, and electron spin resonance studies of $\text{CsAu}_{0.6}\text{Br}_{2.6}$. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, **11**: 3115-3119.
- Kivrak, H., Kazici, H., Ulaş, B., 2019. Yakıt Pili Katalizörleri, Bölüm 3. **Yakıt Pili Katalizörlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu** (Editör: H. Kivrak). Gece Publishing, Ankara. 37-99.
- Knauth, P., Hou, H., Bloch, E., Sgreccia, E., Di Vona, M., 2011. Thermogravimetric analysis of SPEEK membranes: thermal stability, degree of sulfonation and cross-linking reaction. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, **92**: 361-365.
- Kreuer, K.-D., Rabenau, A., Weppner, W., 1982. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors. **Angewandte Chemie International Edition in English**, **21**: 208-209.

- Krishnan, N. N., Henkensmeier, D., Jang, J. H., Kim, H.-J., Rebbin, V., Oh, I.-H., Hong, S.-A., Nam, S.-W., Lim, T.-H., 2011. Sulfonated poly(ether sulfone)-based silica nanocomposite membranes for high temperature polymer electrolyte fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**: 7152-7161.
- Krishnan, N. N., Kim, H. J., Prasanna, M., Cho, E., Shin, E. M., Lee, S. Y., Oh, I. H., Hong, S. A., Lim, T. H., 2006. Synthesis and characterization of sulfonated poly(ether sulfone) copolymer membranes for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, **158**: 1246-1250.
- Krishnan, N. N., Lee, H.-J., Kim, H.-J., Kim, J.-Y., Hwang, I., Jang, J. H., Cho, E. A., Kim, S.-K., Henkensmeier, D., Hong, S.-A., Lim, T.-H., 2010. Sulfonated poly(ether sulfone)/sulfonated polybenzimidazole blend membrane for fuel cell applications. *European Polymer Journal*, **46**: 1633-1641.
- Kristian, N., Yan, Y., Wang, X., 2008. Highly efficient submonolayer Pt-decorated Au nanocatalysts for formic acid oxidation. *Chemical Communications*, **3**: 353-355.
- Kumar, S., Kalkal, A., 2021. Electrochemical Detection: Cyclic Voltammetry/Differential Pulse Voltammetry/Impedance Spectroscopy, Chapter 3. *Nanotechnology in Cancer Management* (Editör: K.R. Khondakar, A.K. Kaushik). Elsevier, Amsterdam. 43-71.
- Lakshmi, R. M., Meier-Haack, J., Schlenstedt, K., Vogel, C., Choudhary, V., Varma, I., 2005. Sulphonated poly (ether ether ketone) copolymers: synthesis, characterisation and membrane properties. *Journal of membrane science*, **261**: 27-35.
- Lao, S. J., Qin, H. Y., Ye, L. Q., Liu, B. H., Li, Z. P., 2010. A development of direct hydrazine/hydrogen peroxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, **195**: 4135-4138.
- Lasia, A., 2002. Modern Aspects of Electrochemistry, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications* (Editör: A. Lasia). Springer, Canada. 143-248.
- Lau, W.-J., Ismail, A. F., 2009. Effect of SPEEK content on the morphological and electrical properties of PES/SPEEK blend nanofiltration membranes. *Desalination*, **249**: 996-1005.
- Lau, W., Ismail, A., 2009. Theoretical studies on the morphological and electrical properties of blended PES/SPEEK nanofiltration membranes using different sulfonation degree of SPEEK. *Journal of Membrane Science*, **334**: 30-42.
- Lee, K.-J., Kim, T.-K., Koomson, S., Lee, C.-G., 2018. Performance of molten carbonate fuel cell with Li-Na and Li-K carbonate electrolyte at extremely high-temperature condition. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **35**: 2010-2014.
- Li, D., Meng, F., Wang, H., Jiang, X., Zhu, Y., 2016. Nanoporous AuPt alloy with low Pt content: a remarkable electrocatalyst with enhanced activity towards formic acid electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, **190**: 852-861.
- Li, F., Cao, B., Zhu, W., Song, H., Wang, K., Li, C., 2017. Hydrogenation of phenol over Pt/CNTs: the effects of Pt loading and reaction solvents. *Catalysts*, **7**: 145.
- Li, F., Xue, Q., Ma, G., Li, S., Hu, M., Yao, H., Wang, X., Chen, Y., 2020. Formic acid decomposition-inhibited intermetallic Pd₃Sn₂ nanonetworks for efficient formic acid electrooxidation. *Journal of Power Sources*, **450**: 227615.
- Li, J., Jia, H., Lin, J., Luo, H., Liu, Z., Xu, X., Huang, Y., Jin, P., Zhang, J., Abbas, S., Tang, C., 2015. Free-standing membranes made of activated boron nitride for efficient water cleaning. *RSC Advances*, **5**: 71537-71543.
- Li, L., Wang, Y., 2006. Proton conducting composite membranes from sulfonated polyethersulfone cardo and phosphotungstic acid for fuel cell application. *Journal of Power Sources*, **162**: 541-546.
- Li, P., Dang, J., Wu, W., Lin, J., Zhou, Z., Zhang, J., Wang, J., 2020. Nanofiber composite membrane using quantum dot hybridized SPEEK nanofiber for efficient through-plane proton conduction. *Journal of Membrane Science*, **609**: 118198.

- Li, X., Zhang, J., Kou, S., Yang, X., Guo, X., Yang, J., 2018. Pt/Co-Au dumbbell-like nanorods for enhanced electrocatalytic performance of formic acid electrooxidation. **Particle & Particle Systems Characterization**, **35**: 1700379.
- Li, Y., Cao, X., Wang, L., Wang, Y., Xu, Q., Li, Q., 2017. Light-induced deposition of Pd-based nanoalloy on TiO₂ nanotubes for formic acid electrooxidation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, **76**: 109-114.
- Li, Z., Li, Y., Lu, J., Zheng, F., Laven, J., Foyet, A., 2013. Polyaniline/Ag nanocomposite synthesized by using aniline as dispersant and stabilizer of nanosilver sol. **Journal of Applied Polymer Science**, **128**: 3933-3938.
- Liang, L., Vladimir, F., Ge, J., Liu, C., Xing, W., 2019. Highly active PtAu alloy surface towards selective formic acid electrooxidation. **Journal of Energy Chemistry**, **37**: 157-162.
- Liao, M., Li, W., Xi, X., Luo, C., Gui, S., Jiang, C., Mai, Z., Chen, B. H., 2017. Highly active Au_{core}@Pt_{cluster} catalyst for formic acid electrooxidation. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, **791**: 124-130.
- Liao, M., Wang, Y., Chen, G., Zhou, H., Li, Y., Zhong, C.-J., Chen, B. H., 2014. Reducing Pt use in the catalysts for formic acid electrooxidation via nanoengineered surface structure. **Journal of Power Sources**, **257**: 45-51.
- Lin, J., Mei, T., Lv, M., Zhao, Z., Wang, X., 2014. Size-controlled PdO/graphene oxides and their reduction products with high catalytic activity. **RSC Advances**, **4**: 29563-29570.
- Liu, B., Li, H., Die, L., Zhang, X., Fan, Z., Chen, J., 2009. Carbon nanotubes supported PtPd hollow nanospheres for formic acid electrooxidation. **Journal of Power Sources**, **186**: 62-66.
- Liu, D., Xie, M., Wang, C., Liao, L., Qiu, L., Ma, J., Huang, H., Long, R., Jiang, J., Xiong, Y., 2016. Pd-Ag alloy hollow nanostructures with interatomic charge polarization for enhanced electrocatalytic formic acid oxidation. **Nano Research**, **9**: 1590-1599.
- Liu, F., Zhu, Z., Fan, J., Li, Q., Min, Y., Xu, Q., 2020. Ternary PdMoP nanoparticles anchored on boron-nitrogen functionalized CNTs for high-efficiency formic acid electrooxidation. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, **8**: 17587-17596.
- Liu, J., Lan, L., Li, R., Liu, X., Wu, C., 2016. Agglomerated Ag-Pd catalyst with performance for hydrogen generation from formic acid at room temperature. **International Journal of Hydrogen Energy**, **41**: 951-958.
- Liu, X., Bu, Y., Cheng, T., Gao, W., Jiang, Q., 2019. Flower-like carbon supported Pd-Ni bimetal nanoparticles catalyst for formic acid electrooxidation. **Electrochimica Acta**, **324**: 134816.
- Liu, X., Li, S., Liu, Y., Cao, Y., 2015. Formic acid: A versatile renewable reagent for green and sustainable chemical synthesis. **Chinese Journal of Catalysis**, **36**: 1461-1475.
- Liu, Y., Ding, Y., Zhang, Y., Lei, Y., 2012. Pt-Au nanocorals, Pt nanofibers and Au microparticles prepared by electrospinning and calcination for nonenzymatic glucose sensing in neutral and alkaline environment. **Sensors and Actuators B: Chemical**, **171-172**: 954-961.
- Livshits, V., Peled, E., 2006. Progress in the development of a high-power, direct ethylene glycol fuel cell (DEGFC). **Journal of Power Sources**, **161**: 1187-1191.
- Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenth, G., Thomas, S., 2017. Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials, Chapter 4. **Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization** (Editor: S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra). Elsevier, Amsterdam. 67-108.

- Lou, M., Wang, R., Yang, L., Jia, D., Sun, Z., Wang, L., Guo, Y., Wang, X., Zhang, J., Shi, H., 2020. Ionic liquid polyoxometalate-enhanced Pd/N,P-codoped coal-based carbon fiber catalysts for formic acid electrooxidation. *Applied Surface Science*, **516**: 146137.
- Lucia, U., 2014. Overview on fuel cells. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, **30**: 164-169.
- Ludueña, G. A., Kühne, T. D., Sebastiani, D., 2011. Mixed grotthuss and vehicle transport mechanism in proton conducting polymers from ab initio molecular dynamics simulations. *Chemistry of Materials*, **23**: 1424-1429.
- Luo, G., Chen, A., Zhu, M., Zhao, K., Zhang, X., Hu, S., 2020. Improving the electrocatalytic performance of Pd for formic acid electrooxidation by introducing tourmaline. *Electrochimica Acta*, **360**: 137023.
- Luo, Q., Feng, G., Beller, M., Jiao, H., 2012. Formic acid dehydrogenation on Ni (111) and comparison with Pd (111) and Pt (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**: 4149-4156.
- M, R. P., Cao, G., Manimuthu, R. P., 2020. Cross-linked SPEEK-PEG-APTEOS-modified CaTiO₃ perovskites for efficient acid-base cation-exchange membrane fuel cell. *Energy & Fuels*, **34**: 10087-10099.
- Ma, T., Li, C., Liu, T., Yuan, Q., 2018. Size-controllable synthesis of dendritic Pd nanocrystals as improved electrocatalysts for formic acid fuel cells' application. *Journal of Saudi Chemical Society*, **22**: 846-854.
- Mabbott, G. A., 1983. An introduction to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, **60**: 697-712.
- Marken, F., Neudeck, A., Bond, A. M., 2010. Cyclic voltammetry, Part II. *Electroanalytical Methods* (Editor: F. Scholz). Springer, Berlin. 57-106.
- Martina, P., Gayathri, R., Pugalenth, M. R., Cao, G., Liu, C., Prabhu, M. R., 2020. Nanosulfonated silica incorporated SPEEK/SPVdF-HFP polymer blend membrane for PEM fuel cell application. *Ionics*, **26**: 3447-3458.
- Metin, Ö., Can, H., Şendil, K., Gültekin, M. S., 2017. Monodisperse Ag/Pd core/shell nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as highly efficient catalysts for the transfer hydrogenation of nitroarenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, **498**: 378-386.
- Meulenberg, W., Teller, O., Flesch, U., Buchkremer, H., Stöver, D., 2001. Improved contacting by the use of silver in solid oxide fuel cells up to an operating temperature of 800° C. *Journal of Materials Science*, **36**: 3189-3195.
- Middelmann, E., Kout, W., Vogelaar, B., Lenssen, J., de Waal, E., 2003. Bipolar plates for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **118**: 44-46.
- Mielenz, J. R., 2001. Ethanol production from biomass: technology and commercialization status. *Current Opinion in Microbiology*, **4**: 324-329.
- Mikhailenko, S. D., Wang, K., Kaliaguine, S., Xing, P., Robertson, G. P., Guiver, M. D., 2004. Proton conducting membranes based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK). *Journal of Membrane Science*, **233**: 93-99.
- Militello, M. C., Simko, S. J., 1994. Elemental Palladium by XPS. *Surface Science Spectra*, **3**: 387-394.
- Minh, N. Q., 2004. Solid oxide fuel cell technology—features and applications. *Solid State Ionics*, **174**: 271-277.
- Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., 2017. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, Chapter 1. *Membrane Characterization* (Editor: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe). Elsevier, Amsterdam. 3-29.

- Molla, S., Compan, V., 2014. Polymer blends of SPEEK for DMFC application at intermediate temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 5121-5136.
- Momma, T., Nara, H., Osaka, T., 2009. Micro Hybrid Power System: Fuel Cells/Capacitors, Chapter 1. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (Editor: J. Garche). Elsevier, Amsterdam. 1-12.
- Moon, O., Kang, B.-C., Lee, S.-B., Boo, J.-H., 2004. Temperature effect on structural properties of boron oxide thin films deposited by MOCVD method. *Thin Solid Films*, **464**: 164-169.
- Mukasyan, A. S., 2017. DTA/TGA-Based Methods, *Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis* (Editor: I.P. Borovinskaya, A.A. Gromov, E.A. Levashov, Y.M. Maksimov, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev). Elsevier, Amsterdam. 93-95.
- Mulder, G., 2009. Fuel Cells – Alkaline Fuel Cells | Overview, Chapter 3. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (Editor: J. Garche). Elsevier, Amsterdam. 321-328.
- Nabid, M. R., Bide, Y., Etemadi, B., 2017. Ag@ Pd nanoparticles immobilized on a nitrogen-doped graphene carbon nanotube aerogel as a superb catalyst for the dehydrogenation of formic acid. *New Journal of Chemistry*, **41**: 10773-10779.
- Nagamoto, H., 2001. Fuel Cells: Electrochemical Reactions, Chapter 1. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Editor: K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, B. Ilshner, E.J. Kramer, S. Mahajan, P. Veyssière). Elsevier, Oxford. 3359-3367.
- Nagar, H., Sahu, N., Basava Rao, V. V., Sridhar, S., 2020. Surface modification of sulfonated polyethersulfone membrane with polyaniline nanoparticles for application in direct methanol fuel cell. *Renewable Energy*, **146**: 1262-1277.
- Nageswaran, G., Choudhary, Y. S., Jagannathan, S., 2017. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Chapter 8. *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (Editor: S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra). Elsevier, Amsterdam. 163-194.
- Namazi, H., Ahmadi, H., 2011. Improving the proton conductivity and water uptake of polybenzimidazole-based proton exchange nanocomposite membranes with TiO₂ and SiO₂ nanoparticles chemically modified surfaces. *Journal of Power Sources*, **196**: 2573-2583.
- Nikolic, V. M., Zugic, D. L., Perovic, I. M., Saponjic, A. B., Babic, B. M., Pasti, I. A., Kaninski, M. P. M., 2013. Investigation of tungsten carbide supported Pd or Pt as anode catalysts for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, **38**: 11340-11345.
- Nnamchi, P. S., Obayi, C. S., 2018. Electrochemical Characterization of Nanomaterials, Chapter 4. *Characterization of Nanomaterials* (Editor: S. Mohan Bhagyaraj, O.S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas). Woodhead Publishing, Amsterdam. 103-127.
- Nomnqa, M., Ikhu-Omoregbe, D., Rabi, A., 2016. Parametric analysis of a high temperature pem fuel cell based microcogeneration system. *International Journal of Chemical Engineering*, **2016**: 4596251.
- Nurunnabi, M., Kado, S., Suzuki, K., Fujimoto, K.-i., Kunimori, K., Tomishige, K., 2006. Synergistic effect of Pd and Ni on resistance to carbon deposition over NiO–MgO solid solution supported Pd catalysts in oxidative steam reforming of methane under pressurized conditions. *Catalysis Communications*, **7**: 488-493.
- Obradović, M. D., Tripković, A. V., Gojković, S. L., 2009. The origin of high activity of Pt–Au surfaces in the formic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, **55**: 204-209.
- Ogawa, T., Inoue, N., Shikada, T., Ohno, Y., 2003. Direct dimethyl ether synthesis. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **12**: 219-227.

- Orazem, M. E., Tribollet, B., 2008. Electrochemical impedance spectroscopy. *University of Florida*, **1**: 383-389.
- Ortiz-Rivera, E. I., Reyes-Hernandez, A. L., Febo, R. A., 2007. *2007 IEEE Conference on the History of Electric Power*. 3-5 Aug. 2007, 117-122.
- Ozden, A., Shahgaldi, S., Li, X., Hamdullahpur, F., 2019. A review of gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells—With a focus on characteristics, characterization techniques, materials and designs. *Progress in Energy and Combustion Science*, **74**: 50-102.
- Öztürk, A., Akay, R. G., Erkan, S., Yurtcan, A. B., 2021. Introduction to Fuel Cells, Chapter 1. *Direct Liquid Fuel Cells* (Editör: G. Akay, A. Bayrakçekenan). Academic Press, Amsterdam. 1-47.
- Pan, Z., An, L., Zhao, T., Tang, Z., 2018. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. *Progress in Energy Combustion Science*, **66**: 141-175.
- Pan, Z., Bi, Y., An, L., 2020. A cost-effective and chemically stable electrode binder for alkaline-acid direct ethylene glycol fuel cells. *Applied Energy*, **258**: 114060.
- Pan, Z., Huang, B., An, L., 2019. Performance of a hybrid direct ethylene glycol fuel cell. *International Journal of Energy Research*, **43**: 2583-2591.
- Pan, Z. F., An, L., Zhao, T. S., Tang, Z. K., 2018. Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, **66**: 141-175.
- Park, J., Oh, H., Ha, T., Lee, Y. I., Min, K., 2015. A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: durability and degradation. *Applied Energy*, **155**: 866-880.
- Park, Y., Lee, S. W., Kim, K. H., Min, B.-K., Nayak, A. K., Pradhan, D., Sohn, Y., 2015. Understanding hydrothermal transformation from Mn_2O_3 particles to $\text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ nanosheets, nanobelts and single crystalline ultra-long $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ nanowires. *Scientific Reports*, **5**: 1-11.
- Peera, S. G., Meenakshi, S., Gopi, K. H., Bhat, S. D., Sridhar, P., Pitchumani, S., 2013. Impact on the ionic channels of sulfonated poly(ether ether ketone) due to the incorporation of polyphosphazene: a case study in direct methanol fuel cells. *RSC Advances*, **3**: 14048-14056.
- Peighambari, S. J., Rowshanzamir, S., Amjadi, M., 2010. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 9349-9384.
- Perales-Rondón, J. V., Busó-Rogero, C., Solla-Gullón, J., Herrero, E., Feliu, J. M., 2017. Formic acid electrooxidation on thallium modified platinum single crystal electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **800**: 82-88.
- Pereira, J., Falcão, D., Oliveira, V., Pinto, A., 2014. Performance of a passive direct ethanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, **256**: 14-19.
- Phuc, N. H. H., Xian, O. Y., Atsunori, M., 2020. 11 - New developments in hydrogen fuel cells, *New Dimensions in Production and Utilization of Hydrogen* (Editör: S. Nanda, D.-V.N. Vo, P. Nguyen-Tri). Elsevier, 273-298.
- Pinto, A. M. F. R., Oliveira, V. B., Falcão, D. S., 2018. Experimental Methods of Characterization, Chapter 4. *Direct Alcohol Fuel Cells for Portable Applications* (Editör: A.M.F.R. Pinto, V.B. Oliveira, D.S. Falcão). Academic Press, Amsterdam. 113-155.
- Piwowar, J., Lewera, A., 2020. Formic acid catalytic electrooxidation on Pt covered by Au adstructures – role of electronic surface properties. *Electrochimica Acta*, **362**: 137099.
- Plomp, A. J., Schubert, T., Storr, U., de Jong, K. P., Bitter, J. H., 2009. Reducibility of platinum supported on nanostructured carbons. *Topics in Catalysis*, **52**: 424-430.

- Pu, H., Wang, L., Pan, H., Wan, D., 2010. Synthesis and characterization of fluorine-containing polybenzimidazole for proton conducting membranes in fuel cells. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **48**: 2115-2122.
- Qi, Z., He, C., Kaufman, A., 2002. Effect of CO in the anode fuel on the performance of PEM fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*, **111**: 239-247.
- Qu, S., Li, M., Zhang, C., Duan, J., Wang, W., Li, J., Li, X., 2020. Improving the proton conductivity of sulfonated poly (ether ether ketone) membranes by incorporating a crystalline nanoassembly of trimesic acid and melamine. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**: 29883-29891.
- Rahim, M. A., Hameed, R. A., Khalil, M., 2004. Nickel as a catalyst for the electro-oxidation of methanol in alkaline medium. *Journal of Power Sources*, **134**: 160-169.
- Rahimnejad, M., Ghasemi, M., Najafpour, G. D., Ismail, M., Mohammad, A. W., Ghoreyshi, A. A., Hassan, S. H. A., 2012. Synthesis, characterization and application studies of self-made Fe₃O₄/PES nanocomposite membranes in microbial fuel cell. *Electrochimica Acta*, **85**: 700-706.
- Rahimpour, A., 2011. UV photo-grafting of hydrophilic monomers onto the surface of nanoporous PES membranes for improving surface properties. *Desalination*, **265**: 93-101.
- Rayment, C., Sherwin, S., 2003. Introduction to fuel cell technology. *Department of Aerospace Mechanical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, IN*, **46556**: 11-12.
- Rettberg, T., 2016. The Development of Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), Chapter 2. *The Encyclopedia of Mass Spectrometry* (Editor: M.L. Gross, R.M. Caprioli). Elsevier, Boston. 87-91.
- Ribeiro, J., Dos Anjos, D., Léger, J.-M., Hahn, F., Olivi, P., De Andrade, A., Tremiliosi-Filho, G., Kokoh, K., 2008. Effect of W on PtSn/C catalysts for ethanol electrooxidation. *Journal of Applied Electrochemistry*, **38**: 653-662.
- Riedl, H., Vieweg, A., Limbeck, A., Kalaš, J., Arndt, M., Polcik, P., Euchner, H., Bartosik, M., Mayrhofer, P. H., 2015. Thermal stability and mechanical properties of boron enhanced Mo-Si coatings. *Surface and Coatings Technology*, **280**: 282-290.
- Rothgery, E. F., *Hydrazine and Its Derivatives*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, E.F. Rothgery, Editor. 2000, Wiley: New Jersey. p. 562-617.
- Roy, C. J., Chorine, N., De Geest, B. G., De Smedt, S., Jonas, A. M., Demoustier-Champagne, S., 2012. Highly versatile approach for preparing functional hybrid multisegmented nanotubes and nanowires. *Chemistry of Materials*, **24**: 1562-1567.
- Sahin, A., 2018. The development of Speek/Pva/Teos blend membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, **271**: 127-136.
- Sahin, A., 2013. *Yakıt Hücrelerinde Kullanmak Üzere Nanokompozit Membran Sentezi ve Karakterizasyonu* (doktora tezi). Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sahin, A., Tasdemir, H. M., Ar, İ., 2019. Improved performance and durability of sulfonated polyether ether ketone/cerium phosphate composite membrane for proton exchange membrane fuel cells. *Ionics*, **25**: 5163-5175.
- Saini, B. S., Kaur, R., 2021. X-Ray Diffraction, Chapter 3. *Handbook of Modern Coating Technologies* (Editor: M. Aliofkhazraei, N. Ali, M. Chipara, N. Bensaada Laidani, J.T.M. De Hosson). Elsevier, Amsterdam. 85-141.
- Salarizadeh, P., Javanbakht, M., Pourmahdian, S., 2017. Enhancing the performance of SPEEK polymer electrolyte membranes using functionalized TiO₂ nanoparticles with proton hopping sites. *RSC Advances*, **7**: 8303-8313.
- Salarizadeh, P., Javanbakht, M., Pourmahdian, S., Hazer, M. S. A., Hooshyari, K., Askari, M. B., 2019. Novel proton exchange membranes based on proton conductive sulfonated

- PAMPS/PSSA-TiO₂ hybrid nanoparticles and sulfonated poly (ether ether ketone) for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**: 3099-3114.
- Saleh, F. S., Easton, E. B., 2013. Determining electrochemically active surface area in PEM fuel cell electrodes with electrochemical impedance spectroscopy and its application to catalyst durability. *Electrochimica Acta*, **114**: 278-284.
- Sanyal, U., Davis, D. T., Jagirdar, B. R., 2013. Bimetallic core-shell nanocomposites using weak reducing agent and their transformation to alloy nanostructures. *Dalton Transactions*, **42**: 7147-7157.
- Schaller, K. V., Gruber, C., 2000. Fuel cell drive and high dynamic energy storage systems — opportunities for the future city bus. *Fuel Cells Bulletin*, **3**: 9-13.
- Scott, K., Xing, L., 2012. Direct Methanol Fuel Cells, Chapter 3. *Advances in Chemical Engineering* (Editör: K. Sundmacher). Academic Press, Amsterdam. 145-196.
- Selvakumar, K., Rajendran, S., Ramesh Prabhu, M., 2019. Influence of barium zirconate on SPEEK-based polymer electrolytes for PEM fuel cell applications. *Ionics*, **25**: 2243-2253.
- Semelsberger, T. A., Borup, R. L., Greene, H. L., 2006. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. *Journal of Power Sources*, **156**: 497-511.
- Seo, D.-W., Lim, Y.-D., Lee, S.-H., Jeong, Y.-G., Hong, T.-W., Kim, W.-G., 2010. Preparation and characterization of sulfonated amine-poly(ether sulfone)s for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**: 13088-13095.
- Serov, A., Kwak, C., 2010. Recent achievements in direct ethylene glycol fuel cells (DEGFC). *Applied Catalysis B: Environmental*, **97**: 1-12.
- Serov, A., Kwak, C., 2010. Direct hydrazine fuel cells: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **98**: 1-9.
- Shard, A. G., 2020. X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Chapter 4.3.1. *Characterization of Nanoparticles* (Editör: V.-D. Hodoroaba, W.E.S. Unger, A.G. Shard). Elsevier, Amsterdam. 349-371.
- Shen, T., Chen, S., Zeng, R., Gong, M., Zhao, T., Lu, Y., Liu, X., Xiao, D., Yang, Y., Hu, J., Wang, D., Xin, H. L., Abruña, H. D., 2020. Tailoring the antipoisoning performance of Pd for formic acid electrooxidation via an ordered PdBi intermetallic. *ACS Catalysis*, **10**: 9977-9985.
- Shen, T., Lu, Y., Gong, M., Zhao, T., Hu, Y., Wang, D., 2020. Optimizing formic acid electro-oxidation performance by restricting the continuous Pd sites in Pd-Sn nanocatalysts. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**: 12239-12247.
- Si, F., Ge, J., Li, C., Liang, L., Liu, C., Xing, W., 2014. Investigations of Pt modified Pd/C catalyst synthesized by one-pot galvanic replacement for formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 2489-2496.
- Sieniutycz, S., Szwast, Z., 2018. Fuel Cells and Other Electrochemical Systems, Chapter 9. *Optimizing Thermal, Chemical, and Environmental Systems* (Editör: S. Sieniutycz, Z. Szwast). Elsevier, Amsterdam. 301-351.
- Skirbutis, G., Dzingutė, A., Masiliūnaitė, V., Šulcaitė, G., Žilinskas, J., 2017. A review of PEEK polymer's properties and its use in prosthodontics. *Stomatologija*, **19**: 19-23.
- Song, D., Wang, Q., Liu, Z.-S., Huang, C., 2006. Transient analysis for the cathode gas diffusion layer of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **159**: 928-942.
- Song, J.-M., Shin, J., Sohn, J.-Y., Nho, Y. C., 2011. Preparation and characterization of SPEEK membranes crosslinked by electron beam irradiation. *Macromolecular Research*, **19**: 1082.
- Song, R.-H., Kim, C.-S., Shin, D. R., 2000. Effects of flow rate and starvation of reactant gases on the performance of phosphoric acid fuel cells. *Journal of Power Sources*, **86**: 289-293.

- Sorenson, S. C., Mikkelsen, S.-E., 1995. Performance and emissions of a 0.273 liter direct injection diesel engine fuelled with neat dimethyl ether. *SAE Transactions*, **950064**: 80-90.
- Spiegel, C., 2007. Designing and building fuel cells, Chapter 3. *Fuel Cell Types* (Editor: C. Spiegel). Citeseer, New York. 36-51.
- Subianto, S., Pica, M., Casciola, M., Cojocaru, P., Merlo, L., Hards, G., Jones, D. J., 2013. Physical and chemical modification routes leading to improved mechanical properties of perfluorosulfonic acid membranes for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, **233**: 216-230.
- Suhonen, S., Valden, M., Pessa, M., Savimäki, A., Härkönen, M., Hietikko, M., Pursiainen, J., Laitinen, R., 2001. Characterization of alumina supported Pd catalysts modified by rare earth oxides using X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction: enhanced thermal stability of PdO in Nd/Pd catalysts. *Applied Catalysis A: General*, **207**: 113-120.
- Sun, X., 2010. Effects of the based membrane on the hydrophobicity of super-hydrophobic PES membrane and its structural properties. *Modern Applied Science*, **4**: 71.
- Sun, Z.-x., Wu, Y.-y., Han, X.-x., Zhang, G.-j., Liu, X.-f., 2017. Growth mechanisms of alpha-boron and beta-boron in a copper melt at ambient pressure and its stabilities. *CrystEngComm*, **19**: 3947-3954.
- Şahin, A., Ar, İ., 2015. Synthesis, characterization and fuel cell performance tests of boric acid and boron phosphate doped, sulphonated and phosphonated poly(vinyl alcohol) based composite membranes. *Journal of Power Sources*, **288**: 426-433.
- Şen, B., Demirkan, B., Levent, M., Şavk, A., Şen, F., 2018. Silica-based monodisperse PdCo nanohybrids as highly efficient and stable nanocatalyst for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**: 20234-20242.
- Taherian, R., 2019. Application of Polymer-Based Composites: Bipolar Plate of PEM Fuel Cells, Chapter 7. *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites* (Editor: R. Taherian, A. Kausar). William Andrew Publishing, Cambridge. 183-237.
- Takeguchi, T., Arikawa, H., Yamauchi, M., Abe, R., 2011. Selective ethylene glycol oxidation reaction for carbon neutral energy cycle system. *ECS Transactions*, **41**: 1755.
- Tamašauskaitė, T. L., Šimkūnaitė, D., Nacys, A., Balčiūnaitė, A., Zabelaitė, A., Norkus, E., 2021. Direct Hydrazine Fuel Cells (DHFCs), Chapter 11. *Direct Liquid Fuel Cells* (Editor: R.G. Akay, A.B. Yurtcan). Academic Press, Amsterdam. 233-248.
- Taner, T., 2018. Introductory Chapter: An Overview of PEM Fuel Cell Technology, *Proton Exchange Membrane Fuel Cell* (Editor: T. Taner). Intechopen Limited, London. 1-3.
- Tang, C. Y., Yang, Z., 2017. Transmission Electron Microscopy (TEM), Chapter 8. *Membrane Characterization* (Editor: N. Hilal, A.F. Ismail, T. Matsuura, D. Oatley-Radcliffe). Elsevier, Amsterdam. 145-159.
- Tang, M., Chen, W., Luo, S., Wu, X., Fan, X., Liao, Y., Song, X., Cheng, Y., Li, L., Tan, L., 2021. Trace Pd modified intermetallic PtBi nanoplates towards efficient formic acid electrocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **9**: 9602-9608.
- Tawfik, H., Hung, Y., Mahajan, D., 2012. Bipolar Plate Durability and Challenges, Chapter 5. *Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation* (Editor: M.M. Mench, E.C. Kumbur, T.N. Veziroglu). Academic Press, Boston. 249-291.
- Tedsree, K., Li, T., Jones, S., Chan, C. W. A., Yu, K. M. K., Bagot, P. A., Marquis, E. A., Smith, G. D., Tsang, S. C. E., 2011. Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag–Pd core–shell nanocatalyst. *Nature Nanotechnology*, **6**: 302-307.
- Tewari, A., Sambhy, V., Macdonald, M. U., Sen, A., 2006. Quantification of carbon dioxide poisoning in air breathing alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, **153**: 1-10.

- Tian, Q., Zhu, Z., Fu, B., Li, Y., 2018. Kinetic study of formic acid electrochemical oxidation on supported Pd based electrocatalysts. *Journal of The Electrochemical Society*, **165**: F1075-F1083.
- Toney, M. F., 1992. XRD: X-Ray Diffraction, Section 4.1. *Encyclopedia of Materials Characterization* (Editör: C.R. Brundle, C.A. Evans, S. Wilson). Butterworth-Heinemann, Boston. 198-213.
- Trindade, L. G., Zanchet, L., Dreon, R., Souza, J. C., Assis, M., Longo, E., Martini, E. M. A., Chiquito, A. J., Pontes, F. M., 2020. Microwave-assisted solvothermal preparation of Zr-BDC for modification of proton exchange membranes made of SPEEK/PBI blends. *Journal of Materials Science*, **55**: 14938-14952.
- Trindade, L. G., Zanchet, L., Souza, J. C., Leite, E. R., Martini, E. M. A., Pereira, E. C., 2020. Enhancement of sulfonated poly (ether ether ketone)-based proton exchange membranes doped with different ionic liquids cations. *Ionics*, **26**: 5661-5672.
- Troyan, J. E., 1953. Properties, production, and uses of hydrazine. *Industrial Engineering Chemistry*, **45**: 2608-2612.
- Tsai, J.-C., Lin, C.-K., 2011. Effect of PTFE content in gas diffusion layer based on Nafion®/PTFE membrane for low humidity proton exchange membrane fuel cell. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **42**: 945-951.
- Ulas, B., Caglar, A., Kivrak, A., Kivrak, H., 2019. Atomic molar ratio optimization of carbon nanotube supported PdAuCo catalysts for ethylene glycol and methanol electrooxidation in alkaline media. *Chemical Papers*, **73**: 425-434.
- Ulas, B., Kivrak, H., 2020. A review of Pd based multimetallic anode electrocatalysts for direct formic acid fuel cells. *General Chemistry*, **6**: 1-8.
- Ulas, B., Kivrak, H. D., 2021. Introduction to Other Organic Fuel-Based Fuel Cells, Chapter 6. *Direct Liquid Fuel Cells* (Editör: R.G. Akay, A.B. Yurtcan). Academic Press, Amsterdam. 137-148.
- Ulas, B., Kivrak, H. D., 2021. Direct Formic Acid and Formate Fuel Cells (Df(A)Fcs), Chapter 7. *Direct Liquid Fuel Cells* (Editör: R.G. Akay, A.B. Yurtcan). Academic Press, Amsterdam. 149-176.
- Urquidi-Macdonald, M., Sen, A., Grimes, P., Tewari, A., Sambhy, V., 2005. Design and test of a carbon-tolerant alkaline fuel cell. *Arxiv*, **1**: 1-38.
- Vijayakumar, V., Khastgir, D., 2018. Hybrid composite membranes of chitosan/sulfonated polyaniline/silica as polymer electrolyte membrane for fuel cells. *Carbohydrate Polymers*, **179**: 152-163.
- Walther, T., 2017. Transmission Electron Microscopy of Nanostructures, Chapter 4. *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization* (Editör: S. Thomas, R. Thomas, A.K. Zachariah, R.K. Mishra). Elsevier, Amsterdam. 105-134.
- Wang, L., Yi, B. L., Zhang, H. M., Xing, D. M., 2008. Characteristics of polyethersulfone/sulfonated polyimide blend membrane for proton exchange membrane fuel cell. *The Journal of Physical Chemistry B*, **112**: 4270-4275.
- Wang, R., Liu, J., Liu, P., Bi, X., Yan, X., Wang, W., Ge, X., Chen, M., Ding, Y., 2014. Dispersing Pt atoms onto nanoporous gold for high performance direct formic acid fuel cells. *Chemical Science*, **5**: 403-409.
- Wang, R., Liu, J., Liu, P., Bi, X., Yan, X., Wang, W., Meng, Y., Ge, X., Chen, M., Ding, Y., 2014. Ultra-thin layer structured anodes for highly durable low-Pt direct formic acid fuel cells. *Nano Research*, **7**: 1569-1580.
- Wang, S., Huang, J., Zhao, Y., Wang, S., Wang, X., Zhang, T., Wu, S., Zhang, S., Huang, W., 2006. Preparation, characterization and catalytic behavior of SnO₂ supported Au catalysts for low-temperature CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **259**: 245-252.

- Wang, X., Tang, Y., Gao, Y., Lu, T., 2008. Carbon-supported Pd–Ir catalyst as anodic catalyst in direct formic acid fuel cell. **Journal of Power Sources**, **175**: 784-788.
- Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., Adroher, X. C., 2011. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research. **Applied energy**, **88**: 981-1007.
- Wang, Y., You, J., Cheng, Z., Jiang, K., Zhang, L., Cai, W., Liu, Y.-Q., Li, S., 2020. A promising Al-CeZrO₄/HPW-incorporated SPEEK composite membrane with improved proton conductivity and chemical stability for PEM fuel cells. **High Performance Polymers**, **33**: 295-308.
- Wang, Y., Zhao, H., Tang, Q., Zhang, H., Li, C. M., Qi, T., 2016. Electrocatalysis of titanium suboxide-supported Pt–Tb towards formic acid electrooxidation. **International Journal of Hydrogen Energy**, **41**: 1568-1573.
- Wang, Z.-L., Yan, J.-M., Ping, Y., Wang, H.-L., Zheng, W.-T., Jiang, Q., 2013. An efficient CoAuPd/C Catalyst for hydrogen generation from formic acid at room temperature. **Angewandte Chemie International Edition**, **52**: 4406-4409.
- Watanabe2012Watanabe, T., 2012. Molten Carbonate Fuel Cells, Section 6. **Handbook of Climate Change Mitigation** (Editor: W.-Y. Chen, J. Seiner, T. Suzuki, M. Lackner). Springer US, New York, NY. 1729-1754.
- Wei, J., 2019. Chapter 9 - Proton-Conducting Materials Used as Polymer Electrolyte Membranes in Fuel Cells, **Polymer-Based Multifunctional Nanocomposites and Their Applications** (Editor: K. Song, C. Liu, J.Z. Guo). Elsevier, 245-260.
- Weil, K. S., Xia, G., Yang, Z. G., Kim, J. Y., 2007. Development of a niobium clad PEM fuel cell bipolar plate material. **International Journal of Hydrogen Energy**, **32**: 3724-3733.
- Westbroek, P., 2005. Electrochemical methods, Chapter 2. **Analytical Electrochemistry in Textiles** (Editor: P. Westbroek, G. Priniotakis, P. Kiekens). Woodhead Publishing, Amsterdam. 37-69.
- Wilberforce, T., El-Hassan, Z., Khatib, F., Al Makky, A., Baroutaji, A., Carton, J. G., Thompson, J., Olabi, A. G., 2017. Modelling and simulation of Proton Exchange Membrane fuel cell with serpentine bipolar plate using MATLAB. **International Journal of Hydrogen Energy**, **42**: 25639-25662.
- Xu, J., Zhao, T., Liang, Z., 2008. Carbon supported platinum–gold alloy catalyst for direct formic acid fuel cells. **Journal of Power Sources**, **185**: 857-861.
- Xu, M., Li, T., Yang, M., Andersson, M., 2016. Solid oxide fuel cell interconnect design optimization considering the thermal stresses. **Science Bulletin**, **61**: 1333-1344.
- Yagizatli, Y., Ulas, B., Cali, A., Sahin, A., Ar, I., 2020. Improved fuel cell properties of nano-TiO₂ doped poly(vinylidene fluoride) and phosphonated poly(vinyl alcohol) composite blend membranes for PEM fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, **45**: 35130-35138.
- Yang, H., Ren, Y.-y., Wang, T., Wang, C., 2016. Preparation and antibacterial activities of Ag/Ag⁺/Ag₃⁺ nanoparticle composites made by pomegranate (*Punica granatum*) rind extract. **Results in Physics**, **6**: 299-304.
- Yang, T., 2008. Preliminary study of SPEEK/PVA blend membranes for DMFC applications. **International Journal of Hydrogen Energy**, **33**: 6772-6779.
- Yang, X., Zhang, C., Wu, L., 2015. Nano γ -Fe₂O₃-supported fluoroboric acid: a novel magnetically recyclable catalyst for the synthesis of 12-substituted-benzo[h][1,3]dioxolo[4,5-b]-acridine-10,11-diones as potent antitumor agents. **RSC Advances**, **5**: 25115-25124.
- Yang, Y., Zhou, X., Li, B., Zhang, C., 2021. Recent progress of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Material and structure designs of microporous layer. **International Journal of Hydrogen Energy**, **46**: 4259-4282.

- Yao, S., Li, G., Liu, C., Xing, W., 2015. Enhanced catalytic performance of carbon supported palladium nanoparticles by in-situ synthesis for formic acid electrooxidation. **Journal of Power Sources**, **284**: 355-360.
- Ye, H., Li, Y., Chen, J., Sheng, J., Fu, X.-Z., Sun, R., Wong, C.-P., 2018. PdCu alloy nanoparticles supported on reduced graphene oxide for electrocatalytic oxidation of methanol. **Journal of Materials Science**, **53**: 15871-15881.
- Yin, M., Huang, Y., Lv, Q., Liang, L., Liao, J., Liu, C., Xing, W., 2011. Improved direct electrooxidation of formic acid by increasing Au fraction on the surface of PtAu alloy catalyst with heat treatment. **Electrochimica Acta**, **58**: 6-11.
- Yin, M., Li, Q., Jensen, J. O., Huang, Y., Cleemann, L. N., Bjerrum, N. J., Xing, W., 2012. Tungsten carbide promoted Pd and Pd-Co electrocatalysts for formic acid electrooxidation. **Journal of Power Sources**, **219**: 106-111.
- Yin, Y., Xu, T., He, G., Jiang, Z., Wu, H., 2015. Fabrication of sulfonated poly(ether ether ketone)-based hybrid proton-conducting membranes containing carboxyl or amino acid-functionalized titania by in situ sol-gel process. **Journal of Power Sources**, **276**: 271-278.
- Yoon, S. I., Ma, K. Y., Kim, T.-Y., Shin, H. S., 2020. Proton conductivity of a hexagonal boron nitride membrane and its energy applications. **Journal of Materials Chemistry A**, **8**: 2898-2912.
- Yu, E. H., Krewer, U., Scott, K., 2010. Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells. **Energies**, **3**: 1499-1528.
- Yurderi, M., Bulut, A., Zahmakiran, M., Kaya, M., 2014. Carbon supported trimetallic PdNiAg nanoparticles as highly active, selective and reusable catalyst in the formic acid decomposition. **Applied Catalysis B: Environmental**, **160**: 514-524.
- Zakil, F. A., Kamarudin, S., Basri, S., 2016. Modified Nafion membranes for direct alcohol fuel cells: An overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **65**: 841-852.
- Zhai, C., Zhang, H., Hu, J., Zeng, L., Xue, M., Du, Y., Zhu, M., 2019. Enhanced formic acid electrooxidation reaction enabled by 3D PtCo nanodendrites electrocatalyst. **Journal of Alloys and Compounds**, **774**: 274-281.
- Zhang, J., Chen, M., Li, H., Li, Y., Ye, J., Cao, Z., Fang, M., Kuang, Q., Zheng, J., Xie, Z., 2018. Stable palladium hydride as a superior anode electrocatalyst for direct formic acid fuel cells. **Nano Energy**, **44**: 127-134.
- Zhang, K., Bin, D., Yang, B., Wang, C., Ren, F., Du, Y., 2015. Ru-assisted synthesis of Pd/Ru nanodendrites with high activity for ethanol electrooxidation. **Nanoscale**, **7**: 12445-12451.
- Zhang, L. Y., Meng, X., Wu, H., Wang, F., Huang, H., Ouyang, Y., Yuan, W., Guo, C. X., Li, C. M., 2020. Tungsten-induced synthesis of defective palladium-copper-tungsten trimetallic nanochains to highly enhance activity for formic acid electrooxidation. **Materials Today Energy**, **18**: 100558.
- Zhang, Q., Yue, R., Jiang, F., Wang, H., Zhai, C., Yang, P., Du, Y., 2013. Au as an efficient promoter for electrocatalytic oxidation of formic acid and carbon monoxide: a comparison between Pt-on-Au and PtAu alloy catalysts. **Gold Bulletin**, **46**: 175-184.
- Zhang, Z., Wang, Y., Wang, X., 2011. Nanoporous bimetallic Pt-Au alloy nanocomposites with superior catalytic activity towards electro-oxidation of methanol and formic acid. **Nanoscale**, **3**: 1663-1674.
- Zhao, H., Wang, Y., Tang, Q., Wang, L., Zhang, H., Quan, C., Qi, T., 2014. Pt catalyst supported on titanium suboxide for formic acid electrooxidation reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**, **39**: 9621-9627.
- Zheng, Y., Wan, X., Cheng, X., Cheng, K., Dai, Z., Liu, Z., 2020. Advanced catalytic materials for ethanol oxidation in direct ethanol fuel cells. **Catalysts**, **10**: 166.

- Zhong, X., Wang, Z., Huang, Y., Yu, Y., Feng, Q., Li, Q., 2014. Fabrication of Pt nanoparticles on ethylene diamine functionalized graphene for formic acid electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **39**: 15920-15927.
- Zhou, W., Zhou, B., Li, W., Zhou, Z., Song, S., Sun, G., Xin, Q., Douvartzides, S., Goula, M., Tsiakaras, P., 2004. Performance comparison of low-temperature direct alcohol fuel cells with different anode catalysts. *Journal of Power Sources*, **126**: 16-22.
- Zhou, X., Zhu, B., Zhu, X., Miao, J., Sun, X., Zhou, Q., 2020. Novel nanofiber-enhanced SPEEK proton-exchange membranes with high conductivity and stability. *Polymer*, **210**: 123016.
- Zhou, Y., Liu, D., Liu, Z., Feng, L., Yang, J., 2020. Interfacial Pd–O–Ce linkage enhancement boosting formic acid electrooxidation. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**: 47065-47075.
- Zhou, Y., Liu, J., Ye, J., Zou, Z., Ye, J., Gu, J., Yu, T., Yang, A., 2010. Poisoning and regeneration of Pd catalyst in direct formic acid fuel cell. *Electrochimica Acta*, **55**: 5024-5027.
- Zhu, F., Wang, M., He, Y., Ma, G., Zhang, Z., Wang, X., 2014. A comparative study of elemental additives (Ni, Co and Ag) on electrocatalytic activity improvement of PdSn-based catalysts for ethanol and formic acid electro-oxidation. *Electrochimica Acta*, **148**: 291-301.
- Zhu, S., Shi, M., Zhao, S., Wang, Z., Wang, J., Wang, S., 2015. Preparation and characterization of a polyethersulfone/polyaniline nanocomposite membrane for ultrafiltration and as a substrate for a gas separation membrane. *RSC Advances*, **5**: 27211-27223.



EKLER

Ek 1. PES membranının değişen sıcaklıklara göre proton iletkenlikleri

Sıcaklık (°C)	Proton İletkenliği (S/cm)
25	0.0357
30	0.0257
40	0.0329
50	0.0393
60	0.0404
70	0.0427
80	0.0530

Ek 2. SPEEK polimerinin empedans analizi sonuçları

Sıcaklık °C	Proton İletkenliği (S/cm)
30	0.340
40	0.102
50	0.096
60	0.119
70	0.119
80	0.088

Ek 3. SPEEK-315/PES membranının empedans sonuçları

Sıcaklık °C	Proton İletkenliği (S/cm)
30	0.009865
40	0.013229
50	0.017537
60	0.026262
70	0.029501
80	0.034995

Ek 4. SPEEK-415/PES membranının empedans sonuçları

Sıcaklık °C	Proton İletkenliği (S/cm)
30	0.025497
40	0.029177
50	0.033023
60	0.04974
70	0.058861
80	0.067514

Ek 5. SPEEK-415/PES membranının empedans sonuçları

Sıcaklık	Proton İletkenliği (S/cm)
30	0.22012
40	0.178847
50	0.196827
60	0.249666
70	0.41798
80	0.683827

Ek 6. SPEEK/PES/FBA membranlarının değişen sıcaklıklardaki proton iletkenlikleri

Membranlar	Proton İletkenliği (S/cm)					
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
SPEEK/PES/FBA (90:10) %5	0.534	0.495	0.505	0.648	0.785	0.811
SPEEK/PES/FBA (90:10) %10	1.129	1.434	1.557	1.966	2.373	2.423
SPEEK/PES/FBA (90:10) %15	0.497	0.484	0.522	0.526	0.551	0.692
SPEEK/PES/FBA (90:10) %20	0.927	0.981	0.975	1.140	1.227	1.418

Ek 7. SPEEK/PES/FBA membranlarının IEC için ham verileri

Membranlar	Ağırlık (g)	Harcanan NaOH (ml)
SPEEK/PES/FBA-5	0.0170	2.6
SPEEK/PES/FBA-10	0.0225	3.79
SPEEK/PES/FBA-15	0.0362	5.12
SPEEK/PES/FBA-20	0.0262	4.01



ÖZ GEÇMİŞ

İlkokul ve ortaokulu Avni Akyol İlköğretim Okulu'nda tamamlamıştır. Lise eğitimini ise Çankaya Anadolu Lisesi'nde tamamlamıştır. 2007 yılında girdiği Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2012 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. Yüksek Lisans sürecinde, Prof. Dr. Mübeccel ERGUN danışmanlığında, tekstil boyalarının biyosorpsiyon ile giderimi konusunda çalışmalar yapmıştır. 2015 yılında ise Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimini tamamladı. 2016 yılında Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı ve Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora eğitimine başladı. Doktora eğitimi boyunca sıvı beslemeli yakıt pilleri için katalizörler, polimer elektrolit membranlar, sensörler ve adsorpsiyon konularında çalışmalar yapmıştır. Temmuz 2021 tarihinde doktorasını tamamlamıştır.