



**METAL ORGANİK ÇERÇEVE TABANLI AZOT
KATKILI YAPILARIN
PEM YAKIT PİLLERİNDE KULLANIMI**

Mohamed ALİ MOHAMUD

Doktora Tezi

**Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
2022**

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**METAL ORGANİK ÇERÇEVE TABANLI AZOT KATKILI YAPILARIN
PEM YAKIT PİLLERİNDE KULLANIMI**

(Utilization of Metal Organic Frameworks Based Nitrogen Doped Structures
in PEM Fuel Cells)

DOKTORA TEZİ

Mohamed ALİ MOHAMUD

Danışman: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Erzurum

Mart, 2022

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

METAL ORGANİK ÇERÇEVE TABANLI AZOT KATKILI YAPILARIN PEM YAKIT PİLLERİNDE KULLANIMI

Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN danışmanlığında, Mohamed ALI MOHAMUD tarafından hazırlanan bu çalışma, 03/03/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Nurhan KISHALI <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Soner KUŞLU <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Songül Duman <i>Erzurum Teknik Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğretim Üyesi Ramiz Gültekin Akay <i>kocaeli Üniversitesi</i>	Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Yönetim

Kurulunun .../.../.... Tarih

ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof.Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı ıslak imzalıdır

Bu çalışma Bap (Proje No: FDK-2021-9289) projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Graduate School of Natural and
Applied Sciences

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ REKTÖRLÜĞÜ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN danışmanlığında sunulan “Metal Organic Çerçeve Tabanlı Azot Katkılı Yapıların PEM Yakıt Pillerinde Kullanımı” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	6	30
Kuramsal Temeller	12	30
Materyal ve Yöntem	16	35
Bulgular	6	20
Tartışma	3	20
Tezin Geneli	8	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Sunulan bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ettiğimizi beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Mohamed ALI MOHAMUD	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
3.3.2022	3.3.2022
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

- ☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.
- ☐ Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimimin tez çalışması süresince 16SO-000528/2016 numaralı Doktora Burs Programı ile çalışmalarımı destekleyen Türkiye Yabancı Bursları (YTB) Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Doktora tezim boyunca başından sonuna kadar, bana her konuda yardımcı olan, tavsiyesini, nezaketini, teknik ve manevi desteğini esirgemeyen, detaylı ve yapıcı eleştirilerde bulunan değerli hocam Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a çok teşekkür ediyorum. Bana bilgi ve güven aşılayan Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN ile çalışmak çok rahattı.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana sürekli yardımları ve benim için kolaylaştırdığı her şey için Sayın Arş. Gör. Ayşenur ÖZTÜRK'ye teşekkür etmek istiyorum. Ayrıca, Sayın Dr. Hande UYGUN, Sayın Merve HURŞİT, Sayın Meryem SAMANCI, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Elif DAŞ, Sayın Yasemin AYKUT ve Sayın Emine ÖNER başta olmak üzere tez danışmanımın laboratuvarının şimdiki ve geçmişteki tüm Yüksek Lisans ve Doktora öğrencilerine teknik destekleri için teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezde ve hayatımın her anında bana manevi ve ahlaki rehberlik eden sevgili anneme, babama ve aileme sevgi dolu teşekkürlerimi borçluyum. Onların teşviki ve anlayışı olmasaydı, bu tezi bitirmem imkânsız olurdu.

Mohamed ALİ MOHAMUD

ÖZET

DOKTORA TEZİ

METAL ORGANİK ÇERÇEVE TABANLI AZOT KATKILI YAPILARIN PEM YAKIT PİLLERİNDE KULLANIMI

Mohamed ALİ MOHAMUD

Danışman: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Amaç: Bu çalışmanın amacı, PEM yakıt pillerinin performansını artırmak için katot elektrot olarak iki farklı zeolitik imidazolat çerçeveden (ZIF) piroliz yöntemiyle elde edilen azot katkılı karbon yapıların platin (Pt) katalizör desteği olarak sentezlenmesi, fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlarının yapılmasıdır.

Yöntem: Bu çalışma dört aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada ZIF-8 ve ZIF-67 kristal yapıları sentezlenmiştir. İkinci aşamada farklı sıcaklıklarda farklı azot katkılama yüzdelerine sahip destek malzemeleri elde etmek için piroliz işlemi yapılmış ve bu malzemeler fiziksel olarak SEM/EDS, XRD, FTIR, XRD, XPS, elementel analiz ve Raman analizleri ile karakterize edilmiştir. Üçüncü aşamada elde edilen destek malzemeleri üzerine Pt yüklenmesi mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak yapılmış ve sentezlenen Pt katalizörlerin karakterizasyonu XPS, TEM ve XRD ile gerçekleştirilmiştir. Dördüncü aşamada, sentezlenen destekli katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları PEM yakıt pili testleri ile incelenmiştir.

Bulguları: SEM/EDS, XRD, FTIR, XRD, XPS, elementel analiz ve Raman analizleri, sentezlenen ZIF-8 ve ZIF-67 yapıları ile farklı piroliz sıcaklıklarında elde edilen azot katkılı karbon yapılarının (NC-t) başarı ile sentezlendiğini göstermiştir. SEM/EDS analizleri ZIF malzemelerinin ZIF kristal yapısında yaygın olarak gözlenen eşkenar dörtgen şekline benzer bir morfolojide olduğunu göstermiştir. ZIF-67'den elde edilen destek malzemeleri ile sentezlenen katalizörler PEM yakıt pili testlerinde daha yüksek performans göstermiştir. ZIF-67'den 1000 °C piroliz sıcaklığında sentezlenen katalizör 0,6 V ta 380 mA/cm² akım yoğunluğuna ve 0,32 W/cm² güç yoğunluğuna sahiptir. ZIF-8 bazlı katalizörlerde ise en yüksek performans 800 °C piroliz sıcaklığında sentezlenen katalizörden elde edilmiştir.

Sonuç: Bu çalışma ZIF-8 ve ZIF-67'den elde edilen azot katkılı karbon malzemelerin destek olarak kullanıldığı Pt bazlı katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin piroliz sıcaklıklarından oldukça fazla etkilendiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Temiz enerji, PEM yakıt pili, destekli katalizör, MOF, ZIF-8, ZIF-67, azot katkılama

Mart 2022, 129 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

UTILIZATION OF METAL ORGANIC FRAMEWORKS BASED NITROGEN-DOPED STRUCTURES IN PEM FUEL CELLS

Mohamed ALİ MOHAMUD

Supervisor: Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Purpose: The aim of this study is to synthesize nitrogen-doped carbon structures obtained by pyrolysis method as platinum (Pt) catalyst support for cathode electrode to improve the performance of PEM fuel cells by using two different zeolitic imidazole frameworks (ZIF) and carry out physical and electrochemical characterizations.

Method: This study consists of four steps. In the first step, ZIF-8 and ZIF-67 crystal structures were synthesized. In the second step, pyrolysis was performed to obtain support materials with different nitrogen doping percentages at different temperatures and these materials were physically characterized by SEM/EDS, XRD, FTIR, XRD, XPS, elemental analysis and Raman analysis. Pt loading on the support materials obtained in the third step was made using microwave irradiation method and the characterization of the synthesized Pt catalysts was carried out with XPS, TEM and XRD. In the fourth step, the electrochemical characterizations of the synthesized supported catalysts were investigated by PEM fuel cell tests.

Findings: SEM/EDS, XRD, FTIR, XRD, XPS, elemental analysis and Raman analysis showed that the synthesized ZIF-8 and ZIF-67 structures and nitrogen-doped carbon structures (NC-t) obtained at different pyrolysis temperatures were successfully synthesized. SEM/EDS analyzes showed that ZIF materials have a morphology similar to the rhombic shape commonly observed in the ZIF crystal structure. Catalysts synthesized with support materials obtained from ZIF-67 showed higher performance in PEM fuel cell tests. The catalyst synthesized from ZIF-67 at 1000 °C pyrolysis temperature has a current density of 380 mA/cm² at 0.6 V and a power density of 0.32 W/cm². In ZIF-8 based catalysts, the highest performance was obtained from the catalyst synthesized at 800 °C pyrolysis temperature.

Results: This study showed that the physical and electrochemical properties of Pt-based catalysts, in which nitrogen-doped carbon materials obtained from ZIF-8 and ZIF-67 are used as support, are highly affected by pyrolysis temperatures.

Keywords: Clean energy, PEM fuel cell, supported catalyst, MOF, ZIF-8, ZIF-67, nitrogen doping

March 2022, 129 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ	xii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	9
PEMYP'ye Genel Bakış.....	9
PEMYP tarihçesi.....	9
PEMYP bileşenleri.....	9
PEMYP çalışma prensibi	17
PEMYP performans eğrisi	18
PEMYP'nin Sorunları.....	19
Platinum katalizör	19
Pt/C gelişim stratejileri.....	24
MEA degradasyonu	28
Su yönetimi	31
Termal yönetim	32
Metal Organik Çerçevesler (MOFler)	33
MOF'ların tarihsel gelişimi	35
Zeolitik İmidazolat Çerçevesler (ZIF'ler)	36
ZIF-8 ve ZIF-67	37
ZIF malzemelerinin sentezi.....	39
ZIF'den türetilen metal azot katkılı karbon (M-N-C).....	42
N-katkılı karbon türleri	45
M-N-C/N-C üzerinde Pt deposizyonu yöntemleri	47
Diğer Pt deposizyon yöntemleri.....	52
ORR Geliştirme İçin MNP@ZIF	54
ZIF Karakterizasyon Teknikleri.....	56
MATERYAL ve METOD	59

Deneysel Yöntem	59
Kullanılan Kimyasallar	60
ZIF-8 ve ZIF 67 Sentez Yöntemi	60
ZIF-8 ve ZIF-67'den azot katkılı karbon destek yapılarının sentezi	61
Azot katkılı karbon üzerine Pt yüklenmesi	61
Sentezlenen ZIF-8/ZIF-67 ve Azot-katkılı karbonların karakterizasyonu.....	62
XRD analizi.....	62
SEM/EDS analizi	62
FTIR analizi	63
XPS analizi.....	63
Raman analizi.....	63
BET analizi.....	63
Elementel analizi	64
ICP/MS analizi	64
Temas açısı ölçümü.....	64
Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu	64
Yakıt pili test sistemi ve MEA hazırlanması.....	64
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	67
ZIF-8 ve ZIF-67'nin Fiziksel Karakterizasyonu.....	67
XRD ve SEM sonuçları.....	67
FTIR ve BET sonuçları	69
Sentezlenen Desteklerin Karakterizasyonu	72
Pt Yüklenen Katalizörlerin Karakterizasyonu	87
PEM Yakıt Pili Test Sonuçları	92
ZIF-67 katalizörlerin PEM yakıt pili test sonuçları	92
ZIF-8 katalizörlerin PEM yakıt pili test sonuçları	95
SONUÇ.....	98
KAYNAKLAR	101
ÖZGEÇMİŞ.....	114

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Yakıt Pili Tarihçesi.....	9
Tablo 2. Sentezlenen Kristal ZIFlerin Yapısal Özellikleri	72
Tablo 3. ZIF-8'den Üretilen Azot Katkılı Karbon Yapılarına Ait Yapısal Özellikler ve Elementel Analiz Sonuçları.....	79
Tablo 4. ZIF-67'den Üretilen Azot Katkılı Karbon Yapıların Yapısal Özellikleri	81
Tablo 5. Piroliz Edilmiş ZIF-8 Numunelerinin N Konfigürasyon Yüzdeleri.....	82
Tablo 6. NC-t Destek Malzemelerine Yüklenen Pt'nin ICP/MS Sonuçları.....	87



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 2017 yılında küresel enerji tüketiminin oranı	1
Şekil 2. 1839'dan 2021'e kadar PEMYP'lerin gelişimi	4
Şekil 3. Yakıt pilli araçlar (FCV'ler) ve yakıt pilli otobüsler (FCB'ler)	5
Şekil 4. M-N-C veya N-C üretmek için ZIF öncüllerinin doğrudan pirolizi	7
Şekil 5. PEM yakıt pilinin ana bileşenleri	10
Şekil 6. Katalizör tabakasının şematik diyagramı	13
Şekil 7. Tipik bir PEM yakıt pilinin şematik kesiti	14
Şekil 8. PEM yakıt pili yapısı	17
Şekil 9. PEMFC pilinin tipik polarizasyon eğrisi	19
Şekil 10. Elementlerin fiyatları (\$/kg olarak) ile yıllık üretimlerinin (kg/yıl olarak) karşılaştırması	20
Şekil 11. MEA'nın şematik gösterimi ve elektrokatalizörlerin degradasyonu	20
Şekil 12. PEMYP katodunda çalışma sırasında Pt aglomerasyonu için mekanizmalar	21
Şekil 13. Membranların mekanik degradasyon modları: (a) Küçük delik ve çatlak oluşumu ve (b) Katman ayrımı	29
Şekil 14. a) Malzeme ayrışması nedeniyle kalınlığı azalmış membranın SEM görüntüsü b) Membran içindeki Pt bandının SEM görüntüsü	30
Şekil 15. Katodun FESEM görüntüleri (a) İlk görünüm ve (b) 80 °C'de 100 saat sonraki görünüm	31
Şekil 16. Metal iyonları ve organik bağlayıcılar kullanarak tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu ağların metal-organik çerçeve sentezi	34
Şekil 17. Farklı araştırma grupları tarafından iyi çalışılmış bazı MOF'lerin yapıları	35
Şekil 18. ZIF'lerde metal-imidazolat ve zeolitlerde Si-O bağ açısı arasındaki benzerlikler ...	36
Şekil 19. ZIF sentezinde sıklıkla kullanılan en önemli imidazol bağlayıcıları. IM= imidazolat, m-IM= 2-metil imidazolat, eIM= etil imidazolat, n-IM=nitro imidazolat, dcIM= dikloro imidazolat	37
Şekil 20. Kesilmiş bir oktahedron oluşturan sodalit birim hücresi	38
Şekil 21. (a) ZIF-8 ve (b) ZIF-67'nin simetrik yapıları	38
Şekil 22. a) Hmim ve ZnO'dan ZIF-8'in yüksek basınçlı sentez mekanizması b) ORR elektrokatalizör özelliklerine sahip ZIF-8, ZIF-67 ve Co/Zn-ZIF'nin mekanokimyasal yöntemle hazırlanması	42
Şekil 23. Azot katkılı karbon (N-C), metal azot katkılı karbon ve piroliz yoluyla ZIF'lerden türetilen metal oksit ve bunların SEM görüntüleri	43

Şekil 24. Azot katkılı karbon nanomalzemelerde yaygın azot grupları	46
Şekil 25. Partikül boyutuna göre üç tip MNP/MOF/ZIF lokalizasyonu a) ZIF desteğinin dış yüzey boşluğunda MNP b) MNP'nin ZIF'nin gözenek hacminin içine yerleştirilmesi c) Partiküllerin ZIF destek malzemesinin gözenek hacmi boyunca yayılması	49
Şekil 26. Nanoparçacık/MOF üretimi için temel yaklaşımlar (a) Şişenin içinde gemi; (b) geminin etrafında şişe; ve (c) in situ tek adımlı sentez.....	49
Şekil 27. Deneysel sonucun bilinen ZIF-8 modelinden simüle edilmiş desenle karşılaştırılması	57
Şekil 28. BET yüzey alanı ölçümleri için adsorpsiyon izotermi.....	58
Şekil 29. Deneysel akış şeması.....	60
Şekil 30. ZIF-8 ve ZIF-67 sentez prosedürleri	61
Şekil 31. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile azot katkılı karbon üzerinde Pt yüklenmesi.....	62
Şekil 32. Yakıt pili test istasyonu.....	65
Şekil 33. Membran elektrot yapısı (MEA) hazırlama prosedürü	66
Şekil 34. Sentezlenen ZIF-8 ve ZIF-67 kristal karakterizasyonu a) XRD b)SEM görüntüleri	68
Şekil 35. FTIR sonuçları a) ZIF-8 b) ZIF-67	70
Şekil 36. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek dağılımları a)ZIF-8 b)ZIF-67	71
Şekil 37. ZIF-8'den üretilen NC-t malzemelerinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri a) NC-600 b) NC-800 c) NC-1000.....	73
Şekil 38. Co/NC-t'den üretilen ZIF-67'nin SEM görüntüleri ve EDS analizi a) Co/NC-600 b) Co/NC-700 c) Co/NC-800 d) Co/NC-900 e) Co/NC-1000	74
Şekil 39. Sentezlenen destek katalizörlerin (Co/NC-t) XRD'i a) ZIF-8 b)ZIF-67	76
Şekil 40. Sentezlenen NC-t'lerin Raman sonuçları a)ZIF-8 b)ZIF-67.....	77
Şekil 41. ZIF-8'den üretilen azot katkılı karbon yapıları için N ₂ Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi	79
Şekil 42. ZIF-67'den üretilen azot katkılı karbon yapıları için N ₂ Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi a) Co/NC-600,700 ve 900 b) Co/NC-800 ve 1000 c) Co/NC-t'nin gözenek boyutu dağılımları	80
Şekil 43. N1s ZIF-8'in katalizör desteklerinin spektrumu a) NC-600 b) NC-800 c)NC-1000.....	83
Şekil 44. N1s ZIF-67'den üretilen malzemelerin XPS spektrumları a) Co/NC-600 b) Co/NC-700 c) Co/NC-800 d) Co/NC-900 e) Co/NC-1000	84

Şekil 45. ZIF-8 NC-t destek malzemeleri ile yüklenen Pt yükleme öncesi (a) ve sonrası (b) XRD sonuçları	87
Şekil 46. (a) NC-800 yüklenen Pt'den önce ve sonrası XPS spektrumu (b) Pt4f (c) Pt/NC-800'ün C1s	88
Şekil 47. Pt/NC-800 katalizörünün HRTEM görüntüleri (a) 5 nm ve b) 50 nm.....	89
Şekil 48. ZIF-67 bazlı destek malzemelerinin GDL yüzeyindeki temas açısı görüntüleri a) PtCo/NC-600 b) PtCo/NC-700 c) PtCo/NC-800 d) PtCo/NC-900 e) PtCo/NC-1000.....	90
Şekil 49. ZIF-8 bazlı destek malzemelerinin GDL yüzeyindeki temas açısı görüntüleri a) Pt/NC-600 b)Pt/NC-800 c)Pt/NC-1000.....	91
Şekil 50. 40 0C, 50 0C, 60 0C, 70 0C sıcaklıklarında polarizasyon eğrileri. Anot: ticari Pt/C (Tanaka Pt %67). Katot: a) PtCo/NC-600 b) PtCo/NC-700 c) PtCo/NC-800 d) PtCo/NC-900 e) PtCo/NC-1000	93
Şekil 51. 40 0C, 50 0C, 60 0C, ve 70 0C nemlendirme sıcaklıklarında polarizasyon eğrileri. Anot: ticari Pt/C (Tanaka pt %67). Katot: a) Pt/NC-600 b) Pt/NC-800 c) Pt/NC-1000.....	96

KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ

Kısaltmalar

2-MeIM	: 2-Metil imidazole
3-D	: Üç boyutlu
AFC	: Alkali Yakıt Pili
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BPP	: Bipolar Plaka
CL	: Katalizör Tabakalar
CO	: Karbonmonoksit
CV	: Çevrimsel Voltametri
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
DC	: Doğru Akım
DMF	: N,N-dimetilformamid
DSM	: Çift Çözücü Yöntemi
ECSA	: Elektrokimyasal Yüzey Alanı
EDS	: Enerji Dağılım Spektroskopisi
EIS	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopi
GDL	: Gaz Difüzyon Tabakası
HOR	: Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
Im	: Imidazolat
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MEA	: Membran Elektrot Yapısı
MKYP	: Erimiş Karbonat Yakıt Pili
M-N-C	: Metal Azot katkılı Karbon
MNP	: Metal Nano Partikül
MNP	: Metal Nanopartikül
MOF	: Metal Organik Çerçeve
MPL	: Mikro Gözenekli Tabaka
NAFION	: Sülfonatlı Tetrafloroetilen Tabanlı Floropolimer Kopolimeri
N-C	: Azot-Katkılı
NPC	: Nano gözenekli karbonu
OCV	: Açık Devre Voltajı
ORR	: Oksijen azaltma reaksiyonu

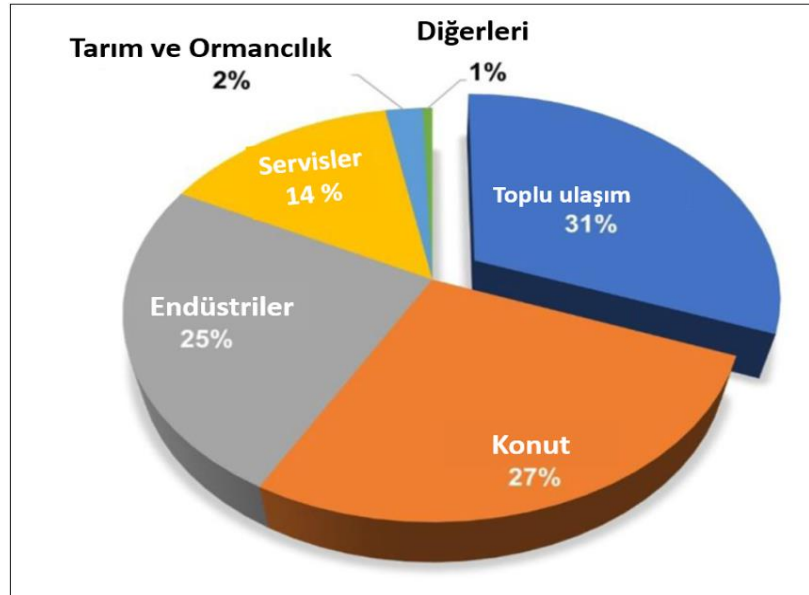
PCP	: Poröz Koordinasyon Polimeri
PEMYP	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
PGM	: Platin Grubu Metaller
Pt	: Platinum
PTFE	: Poli Tetra Floro Etilen
PVP	: Polivinil Prolidon
SBU	: İkincil yapı taşları
SDA	: Yapısal-yönlendirici ajanlar
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SOD	: Sodalit
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
ZIF	: Zeolitik İmidazolat Çerçevesi

Simgeler

%	: Yüzde
°C	: Santigrat Derece
µm	: Mikrometre
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
gr	: Gram
kg	: Kilogram
mm	: Milimetre
nm	: Nanometre
t	: Zaman
V	: Voltaj
W	: Güç

GİRİŞ

Son zamanlarda dünya, artan enerji ihtiyacı ve fosil yakıt kaynaklı çevresel sorunlar olmak üzere iki büyük sorunla karşı karşıyadır. Genellikle konvansiyonel yakıtlar olarak bilinen fosil yakıtlar, tüketimi uzun yıllar sürdürülemeyen, yenilenemeyen enerji kaynaklarının başında gelmektedir. Şu anda petrol, kömür, doğal gaz, biyokütle ve elektrik, küresel enerji tüketiminin sırasıyla %32, %26, %23, %10 ve %9'unu oluşturan dünyanın birincil enerji kaynaklarıdır. Günümüzde, fosil yakıtlar hala yaygın olarak kullanılmaktadır ve Şekil 1.'de gösterildiği gibi, ulaşım endüstrisindeki kullanımın yaklaşık %30,8'ini oluşturmaktadır. Fosil yakıtlara olan bağımlılığı nedeniyle ulaşım sektörü, küresel sera gazı emisyonlarına en çok katkıda bulunanlardan biri olarak kabul edilmektedir. Son araştırmalara göre günümüz benzininin yarısından fazlası binek otomobillerde kullanılmakta, geri kalanı ise diğer ulaşım sektörü tarafından tüketilmektedir. Öte yandan, geçtiğimiz on yılda, taşımacılık sektörünün önemli bir gelişme kaydettiği açıklanmıştır. Enerji kullanımındaki artışın neredeyse %85'i, otomobil sayısının her yıl hızla ikiye katlandığı Asya'nın gelişmekte olan ülkelerinden kaynaklanmıştır. Bozulan çevresel etkiler sonucunda fosil yakıtların yerini almak için çevre dostu yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş kritik önem taşınmaktadır (Luo *et al.* 2021).



Şekil 1. 2017 yılında küresel enerji tüketiminin oranı (Luo *et al.* 2021)

Birleşmiş Milletler Genel Kurulu (UNGA), 2015 yılında, dünya için sürdürülebilir bir gelecek elde etmek için uluslararası iş birliği için sağlam bir çerçeve sağlayan Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri'ni (SDG'ler) önermiştir. Önerilen 17 SDG ve aşırı yoksulluğu sona

erdmek ve gezegenin çevresini korumak için bir yol tanımlayan hedefler, "Gündem 2030"un merkezinde yer almıştır. O yüzden sürdürülebilir enerji, 2030'un yenilenebilir enerji geliştirme gündemi için esastır. SDG 7 yani "Erişilebilir ve Temiz Enerji"nin küresel hedefi, dünya çapında ucuz yenilenebilir enerji erişim hizmetlerini geliştirmeyi içeren üç ana hedeften oluşmaktadır. Bu da yenilenebilir enerjinin küresel enerji içindeki payında önemli bir iyileşme ile sonuçlanacaktır. SDG 7'nin çeşitli hedefleri, diğerk hedeflere ulaşılmasına da katkıda bulunmuştur (Gielen *et al.* 2019).

Gelecek enerji gelişimine ilişkin erken araştırmalar, iklim değişikliği gibi çevresel felaketlerden kaçınırken enerji erişimini ve kullanılabilirliğini iyileştirmenin teorik olarak makul olduğunu sergilemiştir. Aslında, bu hedeflere ulaşabilecek bir dizi alternatif kaynak, teknoloji ve politika kombinasyonu bulunmaktadır (Gielen *et al.* 2019).

Herhangi bir şekilde, temiz ve alternatif enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç, 21. yüzyıl biliminin en zorlayıcı görevidir ve görevi olmaya devam edecektir. Yakıt pilleri gibi alternatif enerji dönüşüm sistemleri kullanılarak evre kirliliği azaltılabilecektir. Hidrojen ile çalışan yakıt pilleri, fosil yakıtlara en iyi alternatiflerden biridir. Yakıt pili, kimyasal enerjiyi yanma kullanmadan elektrik enerjisine dönüştürmek için elektrokimyasal reaksiyon kullanan muhteşem bir alettir. Yakıt pilleri verimli, sessiz ve ekolojik olarak faydalı elektrik kaynakları olma potansiyeline sahiptir. Yakıt pili teknolojileri şu anda gelişimlerinin zirvesindedir ve bu da onları temiz yakıt, yenilenebilir elektrik üretmek ve emisyonları azaltmak için en iyi yenilenebilir enerji taşıyıcı haline getirmektedir (Sharaf & Orhan, 2014).

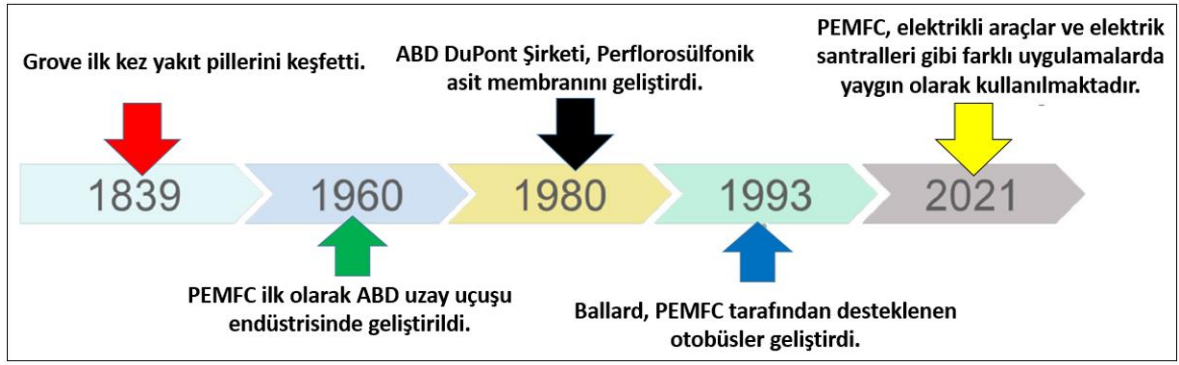
Öte yandan, yakıt pilleri hem verimli hem de temiz bir enerji temin etmektedir. Ayrıca, sürdürülebilir kalkınma ve dünya enerji iyileştirmesi için yakıt pilleri yenilenebilir kaynaklar ve modern enerji taşıyıcıları (hidrojen gibi) için uygun olmaktadır. Bu arada, geleceğin en verimli enerji dönüşüm teknolojisi olarak görülmüştür. Yakıt pillerinin statik doğası, aynı zamanda, gürültü veya titreşim olmadan sessiz çalışma anlamına gelirken, yapısal modlerlikleri, taşınabilir, sabit ve ulaşım g üretiminde basit yapı ve çok çeşitli uygulamalara izin verilmektedir. Kısacası, yakıt pilleri daha temiz, daha verimli ve muhtemelen en esnek kimyasaldan elektrik enerjisine dönüşüm sağlamaktadır (Sharaf & Orhan, 2014).

Yakıt, maliyet, uygulama ve verimlilik açısından farklılık gösteren çeşitli yakıt pilleri vardır. Yakıt pilleri elektrolit türlerine, çalışma sıcaklıklarına, kullanılan yakıta ve çalışma alanlarına (sabit veya hareketli) göre sınıflandırılabilir. Bununla birlikte, en yaygın sınıflandırma yaklaşımı elektrolit tipine dayanmaktadır. Geçmişte literatürde incelenen en yaygın yakıt pillerinin beşi proton değişim membranlı yakıt pilleri (PEMYP), alkali yakıt pilleri

(AYP), katı oksit yakıt pilleri (KOYP), erimiş karbonat yakıt pilleri (EKYP) ve fosforik asit yakıt pilleridir (FAYP) (Inal & Deniz, 2020; Sharaf & Orhan, 2014).

En erken geliştirilen yakıt pillerinden biri, bazen Baton yakıt pili olarak bilinen alkali yakıt pilleridir. Alkali yakıt pilleri yakıt olarak sıkıştırılmış hidrojen ve oksijen kullanırken, elektrolit su içinde bir potasyum hidroksit çözeltisidir. Alternatif olarak, en yüksek çalışma sıcaklıklarına sahip yakıt pillerinden biri katı oksit yakıt pilleridir. 800 ile 1000 °C arası çalışma sıcaklığına sahiptirler. Katı oksit yakıt pillerinde elektrolit olarak katı hal itriyum stabilize zirkonya kullanılmıştır. KOYP'lerde, EKYP'lere benzer olarak anot olarak nikel alaşımı kullanılır, ama EKYP'nin aksine katotta lantan stronsiyum manganiti kullanılmıştır. FAYP'ler, 150 °C ile 220 °C arasındaki yüksek sıcaklıklarda çalışırlar ve elektrolit olarak fosforik asit sıvısı kullanılır. Bir başka yüksek sıcaklıklı yakıt pili, yaklaşık 600 ile 700 °C çalışan EKYP'lerdir. Bu yüksek sıcaklık, platin gibi pahalı katalizörlerin kullanımını azaltırken iyi iyon iletkenliği sağlanmıştır. Elektrolit olarak erimiş alkali metal karbonatların bir karışımı kullanılır. Erimiş karbonat yakıt pilleri ve katı oksit yakıt pilleri gibi yüksek sıcaklık yakıt pilleri, elektrik üretirken aynı zamanda hidrojen açısından zengin gaz karışımları üretmek için doğal gaz gibi yakıtların dahili reformingi için kullanılabilecek önemli miktarlarda ısı üretirler (Inal & Deniz, 2020).

PEMYP, elektrikli arabalar, sabit enerji santralleri ve taşınabilir güç kaynakları gibi kapsamlı uygulamalarla uygulanabilir bir yakıt pili teknolojisi alternatifi olarak kabul edilmektedir. PEMYP, yüksek enerji dönüşüm verimliliği, yüksek güç çıkışı, temiz çalışması, düşük çalışma sıcaklığı ve hızlı ateşleme ve sessiz çalışması nedeniyle popüler bir seçimdir. PEMYP'nin diğer yakıt pillerine göre avantajları arasında kullanımının kolay oluşu, düşük sıcaklıklarda iyi çalışması, ayrıca yakıt kaynağı olarak genellikle çevre dostu hidrojeni kullanması gösterilebilir. Son 30 yılda, PEMYP'ler, yüksek enerji dönüşüm verimliliği ve çevre dostu emisyonları nedeniyle küresel ilgi görmüştür. PEM yakıt pilleri, hızlı yakıt ikmali, yüksek güç yoğunluğu ve sıfır emisyon avantajlarına sahip olarak, hidrojen ve oksijenin (hava) kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilmektedir (Wei *et al.* 2021; Zakaria *et al.* 2021). PEMYP'lerin geliştirilmesindeki önemli olayların zaman çizelgesi Şekil 2.'de gösterilmektedir (Wei *et al.* 2021).



Şekil 2. 1839'dan 2021'e kadar PEMYP'lerin gelişimi (Wei *et al.* 2021)

Taşıma, dağıtılmış/sabit ve taşınabilir enerji üretimi, son zamanlarda PEM yakıt pillerinin üç ana uygulamasıdır. Şekil 3'de gösterildiği gibi çeşitli yakıt pilli araçlar (FCV) geliştirilmiş ve gösterilmiştir, örneğin; Honda Clarity, Toyota Mirai, GM ZH2 ve Hyundai Tucson. FCV, Toyota, 2017 yılında ilk ticari yakıt pilli aracı olan Mirai'yi 59,000 doların altında bir fiyatla elektrotlardaki toplam Pt yüklemesi $0,365 \text{ mg/cm}^2$ ($0,05 \text{ mg/cm}^2$ anot yüklemesi ve $0,315 \text{ mg/cm}^2$ katot yüklemesi) ile piyasaya sürmüştür. Toyota, şimdiye kadar 4000'den fazla Mirai PEM yakıt pilli araç (FCV) satmıştır. Toyota Mirai yakıt pilleri, katotta karbon kaplı titanyum bazlı gözenekli akış alanını benimsemektedir. Son birkaç on yılda birçok teknik ve temel atılım gerçekleştirilmesine rağmen, PEM yakıt pillerinin dünya çapında yaygınlaştırılmasından önce maliyeti düşürmek ve dayanıklılığı artırmak gibi çeşitli zorluklar devam etmektedir (Alaswad *et al.* 2016; Y. Wang *et al.* 2020).



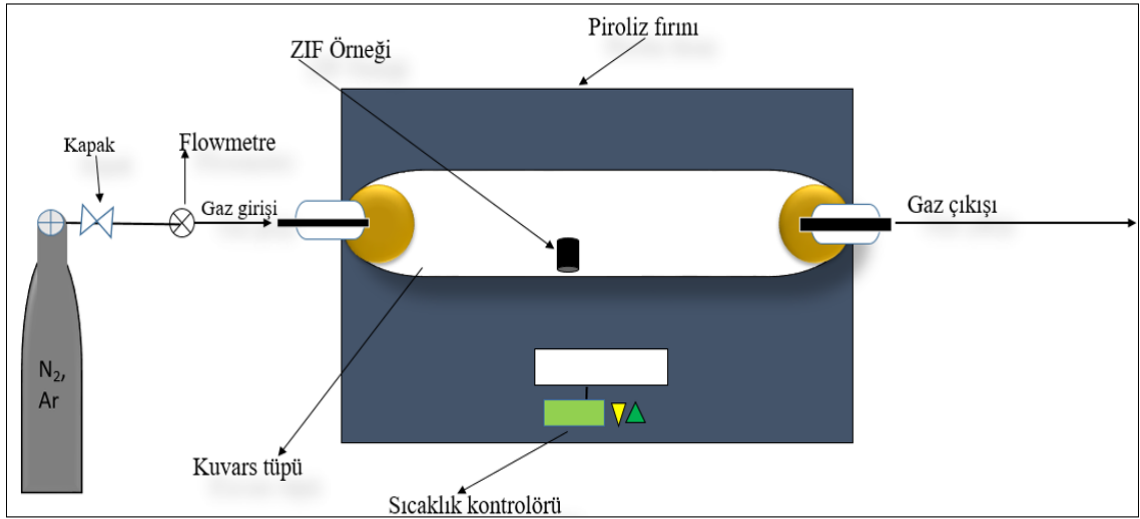
Şekil 3. Yakıt pilli araçlar (FCV'ler) ve yakıt pilli otobüsler (FCB'ler) (Y. Wang *et al.* 2020)

Yakıt pilli araçların pazar öncesi girişimleri, Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya da dahil olmak üzere birçok ülkede şimdiden başlamıştır. Bununla birlikte, PEMYP 'lerdeki temel bileşenlerin yüksek maliyeti ve zayıf dayanıklılığı, büyük ölçekli yakıt pilli araç üretimini engellemeye devam etmektedir. Örneğin birkaç PEM yakıt pilli otobüsün şimdiden gerçekçi sürüş koşullarında tam ölçekli doğrulamanın teknik hazırlık aşamasında olduğu ve ABD Enerji Bakanlığı'nın 25,000 saat nihai hedefini zaten karşılamış veya karşılamaya yaklaştığı gösterilmiştir (Y. Wang *et al.* 2020). Platin (Pt) ve Pt alaşımı gibi pahalı değerli metal katalizörlerin kullanımı, PEM yakıt pillerinin geliştirilmesi ve ticarileştirilmesinin önündeki en önemli engellerden biridir. Pt katalizörü çoğunlukla PEMYP'lerin katodunda kullanılmıştır. PEMYP katot tarafında yavaş oksijen indirgeme reaksiyonunu (ORR) telafi etmek için normalde yüksek bir katalizör yüklemesi gerektirmektedir (Mohamud&Yurtcan, 2021). Geçtiğimiz yıllarda, karbon destekli platin (Pt/C) ve diğer değerli metaller, dört elektron indirgeme reaksiyonunu güçlendirmeleri nedeniyle katalizör olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, yüksek fiyatı, CO zehirlenmesi riski ve düşük dayanıklılığı, PEM yakıt pilinde potansiyel ORR katalizörü rolünü engellemektedir. PEMYP'lerde Pt bazlı elektrotların rolünü değiştirmek veya kullanılan miktarları azaltmak için yoğun araştırmalar yapılmıştır. PEM yakıt

pili katodunun geliştirilmesi için metal organik çerçevelerden (MOF'ler) türetilen alternatif ucuz karbon bazlı malzemelerin kullanımı bu duruma örnek gösterilebilir (Abdelkareem *et al.* 2021; Ren *et al.* 2013).

Metal Organik Çerçeveler (MOF'ler) esas olarak metaller ve ligandlardan oluşur; ayırt edilebilir gözeneklilik ve ayarlanabilir özelliklerden oluşmaktadır. MOF'ler ve MOF'den türetilen malzemeler, benzersiz özellikleri nedeniyle dünya çapında farklı araştırmacıların önemli ilgisini çeken büyüyen gözenekli karbon ailesidir (Yuan *et al.* 2018; J. Zhang *et al.* 2020). Zeolitik imidazolat çerçeveleri (ZIF'ler), gelişmekte olan bir gözenekli malzeme sınıfına sahip MOF'ların alt ailesidir ve son zamanlarda kataliz, kimyasal algılama, sıvı ayırma, ilaç kapsülleme, atık su arıtımı ve gaz depolama alanlarında kullanımı araştırılmaktadır. Azot katkılı karbon (N-C) veya azot ve metal katkılı (M-N-C) dahil olmak üzere gözenekli karbon nanomalzemelerden türetilen ZIF'ler, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözeneklilik, çok yönlü işlevsellik ve iyi elektrik iletkenliği gibi benzersiz özelliklere sahiptir (Ren *et al.* 2018; Xia *et al.* 2015). Bu malzemelerin, gözenek yüzeyinde kısmen stabilize edilmesi ve katalitik olarak aktif metal nanoparçacık destekleri (Pt, Pd veya Au gibi) için katalizörler veya katalizör destekleri olarak kullanımları geniş çapta araştırılmaktadır; bu, yalnızca desteklenen malzemelerin aglomerasyonunu azaltmakla kalmaz, aynı zamanda ORR verimliliğini en üst düzeye çıkarmaktadır (Adegoke & Maxakato, 2021; Marpaung *et al.* 2019; Mohamud & Yurtcan, 2021; Ren *et al.* 2013) .

Hali hazırda çeşitli uygulamalar için araştırılan ZIF türleri ZIF-8 ve ZIF-67'dir, örneğin ZIF'den türetilen N-katkılı karbon nano ölçekli gözeneklere sahiptir ve oksijen indirgeme reaksiyonunu iyileştirmek için nano gözenekli karbon bazlı malzemeler üretmek için bir şablon olarak çalışılmışlardır. ORR aktivitesi PEMYP'ler, ZIF-8 ve ZIF-67'nin yüksek azot içeriği, ayarlanabilir gözeneklilik, tek tip yapısal özellikler ve kolay hazırlanabilme gibi ayırt edici özellikleri, onları sayısız uygulamada ideal bir aday haline getirmiştir. Her yıl ZIF-8/ZIF-67 yeni bir alanda istihdam edilmekte ve uygulamaları muazzam bir şekilde genişlemektedir (Qian *et al.* 2012; Ren *et al.* 2018). Günümüzde araştırma makalelerinde sıkça ele alınan konulardan biri, ZIF'lerde bulunan gözenekli malzemelerin (örneğin karbon, metal veya azot) piroliz gibi yüksek sıcaklıkta üretildiği uygulamadır. Piroliz, Şekil 4'de gösterildiği gibi, inert gazların (argon veya azot) varlığında veya yokluğunda piroliz fırınında yüksek sıcaklıkta maddenin ısıtılması işlemidir (Mohamud & Yurtcan, 2021).



Şekil 4. M-N-C veya N-C üretmek için ZIF öncüllerinin doğrudan pirolizi (Mohamud & Yurtcan, 2021)

Elektrokatalitik bakış açıları için, diğer MOF bazlı M-N-C'ye kıyasla metal nanoparçacık katalizör desteği olarak ZIF bazlı M-N-C, önemli ölçüde avantajlıdır. Her şeyden önce, yapısal olarak ZIF'ler, termal ve kimyasal olarak kararlı olan M-Im-M sert açılı bağına sahiptir. Yaghi ve diğerleri (2006), ZIF-8'in termal gravimetrik analiz (TGA) ile termal stabilitesinin tayinini yapmış ve ZIF yapısının çoğunun azot atmosferinde 550 °C'ye kadar daha yüksek ısıl bozunma stabilitesi sergilediğini göstermiştir (Banerjee *et al.* 2008; Park *et al.* 2006). Ek olarak, yedi günlük bir süre boyunca metanol, su ve NaOH çözeltilerine daldırıldığında ZIF yapısı değişmeden kalmıştır. Ayrıca, metal imidazolat ligandı, yumuşatıcı metal öncülleri ile kolayca kararlı etkileşim oluşturmaya izin veren en kararlı N-donörleridir. Öte yandan, kristal ZIF'in hazırlanması kolaydır ve ucuz öncüller kullanılarak oda sıcaklığında hazırlanabilmektedir. Ayrıca, ZIF öncüllerinin basit pirolizi ile karbon katkılı tek atom (N-C/M-N-C) içeren farklı gözenekli malzemelerin üretimini sağlayacaktır. Ayrıca, çoğu durumda Im'ye bağlı tek metal iyonu içeren ZIF'lerin kimyası, karboksilik ve piridil bazlı MOF ile karşılaştırıldığında oluşum bağlarını yapısal olarak tahmin etmek oldukça basittir (Mohamud & Yurtcan, 2021; Yuan *et al.* 2018).

Platin (Pt) nanoparçacığının ZIF'den türetilen M-N-C destek malzemesi üzerine biriktirilmesi veya yüklenmesi, kolaydan daha karmaşık yöntemlere kadar değişen farklı teknikleri içermektedir. Nanoyapılı karbon desteği üzerine Pt nanoparçacık yükleme seçimi genellikle istenen nihai katalizöre bağlıdır, örneğin elektrokatalizörde, karbon matrisi üzerine çökeltme sırasında nanoparçacık boyutu ve morfoloji kontrolü sağlayan olası ölçek büyütme ile uygulanabilir düşük maliyetli yükleme teknikleri özellikle vurgulanmıştır. Çeşitli yöntemler arasında, azot katkılı karbon yüzeyinde Pt biriktirme olarak poliol indirgeme yöntemi, çözelti emdirme, mikroemülsiyon ve elektrodpozisyon kullanılmıştır (Gonen & Elbaz, 2018).

Pt ve destek malzemeleri (M-N-C veya N-C) arasındaki fizikokimyasal ve elektriksel etkileşim, desteklenen Pt katalizör geliştirmesinde hem katalitik aktivite hem de stabilite için önemli bir katkı sağlanmaktadır. Özellikle, destekli Pt PEM yakıt pili katalizörlerinde elektronik etkilerin meydana gelmesi, Pt partikülü ve onun destek malzemesi arasındaki etkileşime atfedilebilmektedir. Metal-destek etkileşimi, platin kümelerinin elektronlarının destek yüzeyinde adsorbe edilen oksijen atomlarına iletildiğinde meydana gelir, bu özellikle katalitik ORR için önemlidir. Temas eden fazlar arasındaki yük transferi genellikle kimyasal bağlar oluşturabilmektedir.

Bu araştırmanın amacı, farklı iki yapıdaki ZIF'leri kullanarak PEM yakıt pillerinde ORR için Pt katalizör destek malzemelerini sentezlemektir. ZIF'leri elde etmek için, kobalt hekzahidrat (ZIF-67 için) ve çinko hekzahidrat (ZIF-8 için) metanol çözeltisi içinde 2-metil imidazolat ile karıştırılarak oda sıcaklığında ZIF-8 ve ZIF-67 kristalleri başarıyla sentezlenmiştir. Elde edilen ZIF-8 ve ZIF-67 kristal tozları, farklı azot katkılı karbondan (NC-t, burada t piroliz sıcaklığını temsil etmektedir) katalizör destekleri elde etmek için azot atmosferi altında farklı piroliz sıcaklıklarına (600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C ve 1000 °C ZIF-67 için), ve (600 °C, 800 °C, ve 1000 °C ZIF-8 için) tabi tutulmuştur. Sentezlenen kristal tozlar ve destek malzemeleri SEM/EDX, XRD, FTIR, BET, XPS ve Raman ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, NC-t katalizör destek malzemeleri üzerinde Pt yüklemek için mikrodalga destekli poliol indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Destekli katalizörlerin (Pt/NC-t) elektrokimyasal aktiviteleri PEM yakıt pillerinde incelenmiştir.

KURAMSAL TEMELLER

PEMYP'ye Genel Bakış

PEMYP tarihçesi

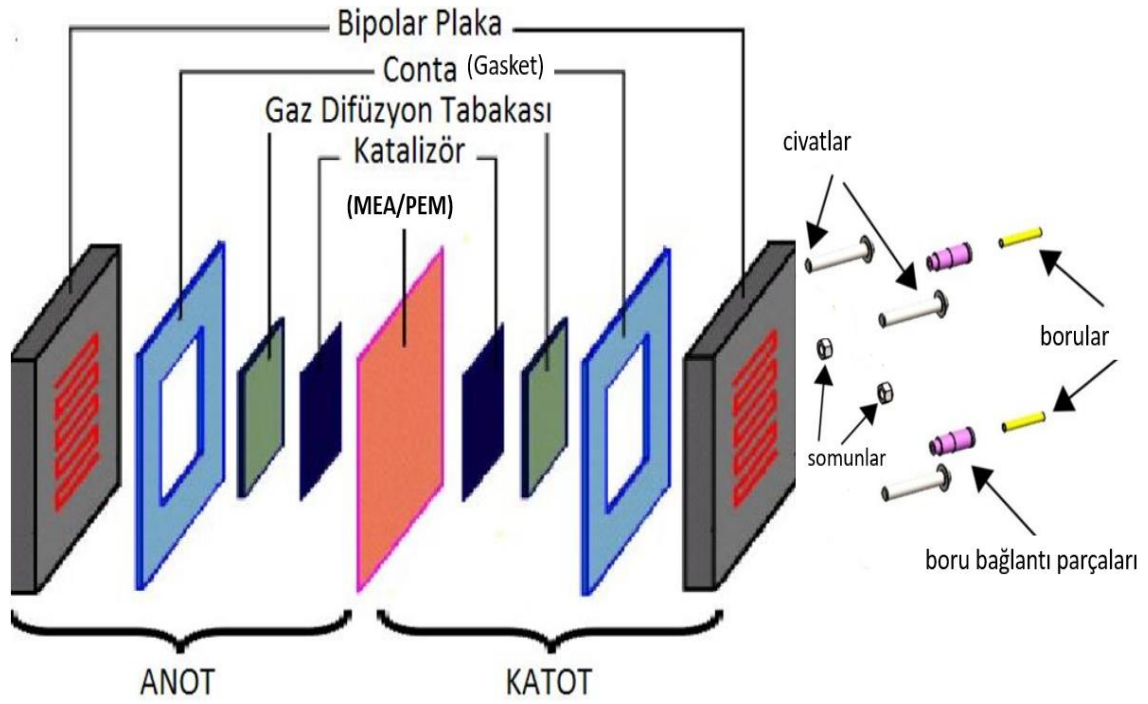
Tablo 1 'de yakıt pillerinin tarihçesi verilmiştir (Mohammed *et al.* 2019).

Tablo 1. Yakıt Pili Tarihçesi

1839	İlk yakıt pili (Gaz Pili) S. William Grove tarafından icat edilmiştir.
1889	Yakıt pili terimi ilk olarak 1889'da, yakıt olarak kömür gazı kullanan ve yakıt pillerini araştıran Charles Langer ve Ludwig Mond tarafından kullanılmıştır.
1893	F. Ostwald, bir yakıt pilinin farklı bileşenleri arasındaki ilişki belirlenmiştir.
1932	F. Bacon, ilk alkali yakıt pilini ayrıntılı olarak göstermiştir.
1950	Francis Bacon, 6 kW'lık bir yakıt pili geliştirmiştir.
1960	NASA, uzay teknolojisi için ilk alkali yakıt pilini kullanmıştır.
1970	Petrol krizi, FAYP dahil alternatif enerji teknolojilerinin geliştirilmesine yol açmıştır.
1980	ABD Deniz Piyadeleri denizaltılarda yakıt pillerini kullanmıştır.
1990	Ticari ve endüstriyel yerler için büyük sabit yakıt pilleri geliştirilmiştir.
2007	Yakıt pilleri ticarileşmeye başlamıştır.
2008	Honda otomobil yakıt pilli elektrikli otomobil üretmiştir.
2009	Japonya'da konutlar için yakıt pilleri ticari olarak satışa sunuldu. Ayrıca binlerce portatif yakıt pili şarj cihazı da satılmıştır.

PEMYP bileşenleri

PEM yakıt pillerinde, yakıt piline beslenen hidrojenin anotda yükseltgenmesi ve oksijenin katotda indirgenmesi sonucu elektrik, su ve ısı oluşmaktadır (Rosli *et al.* 2020). PEMYP'nin ana bileşenleri aşağıdaki gibidir (Şekil 5).



Şekil 5. PEM yakıt pilinin ana bileşenleri. (Baroutaji *et al.* 2014; Rosli *et al.* 2020)

Membran elektrot yapısı (MEA)

PEM yakıt pillerinde elektrolit olarak Polimer Elektrolit Membran (PEM) kullanılır. PEM membranı iki elektrot arasına yerleştirilmiştir. Bir yakıt pili zarının proton iletkenliği genellikle oldukça yüksektir. Bu, yakıt pili ortamında kimyasal ve mekanik stabilitenin yanı sıra yakıt ve reaktan gaz karışımına uygun bir bariyer sağlamaktadır (Xing *et al.* 2019). Yakıt pillerinde kullanılan membran malzemeleri, çalıştıkları sıcaklık aralığına göre belirlenmektedir. Sonuç olarak, membran -30°C ile 200°C arasında değişen sıcaklıklara dayanabilmektedir. Normalde 100°C 'nin altındaki sıcaklıklarda çalışan PEM yakıt pilleri için Nafion gibi sülfonatlı polimerler en çok kullanılan malzemedir (L.-Y. Zhu *et al.* 2021). Sülfonatlı polimerler, perflorlu omurgalardan ve sülfonatlı yan zincirlerden oluşur. Perfloroeter kimyasal stabiliteden sorumludur. Sülfonatlı yan zincirlerin işlevi ise hidrasyonu toplamak ve kolaylaştırmaktır (Liu *et al.* 2022). ABD'de DuPont firması tarafından icat edilen ve üretilen bu zarın ticari adı Nafion'dur (L.-Y. Zhu *et al.* 2021).

Protonları iletme yeteneği, güçlü termal ve mekanik kararlılık ve katyon seçiciliği nedeniyle, yakıt pillerinde, Nafion yaygın olarak proton ileten bir polimer membran olarak kullanılmaktadır. Nafion membranların ise yüksek üretim maliyetleri gibi dezavantajları mevcuttur. Ayrıca, yakıt pillerinde yakıt verimliliğini ve açık devre voltajını (OCV) bozabilen anottan katoda hidrojen göçünün yanı sıra çevre dostu olma eksikliğine sahiptirler (Jia & Liu, 2012). Nafion ayrıca düşük sıcaklık PEMYP ($<80^{\circ}\text{C}$) ile sınırlıdır çünkü yüksek proton iletkenliği sağlamak için hidrasyona ve kalıcı gaz nemlendirmesine ihtiyaç duyar. Ayrıca,

sıcaklık 100 °C'nin üzerine çıktığında membranın su afinitesi ve mekanik mukavemeti eksilmektedir. Nafion membranların bu sınırlamaları, araştırmacıları hem çevre dostu hem de uygun maliyetli, yenilenebilir kaynaklardan yapılan yeni PEM materyallerini araştırmaya ve geliştirmeye sevk etmiştir. Artan kimyasal ve termal kararlılık, su emme ve çekme nitelikleri ile bu, yakıt pili uygulamalarında sentetik polimerlerin yerini alabilmektedir (L.-Y. Zhu *et al.* 2021).

Katalizör tabakaları (CL)

PEMYP işlemi sırasında su ve elektrik üretimi katalizör katmanlarında gerçekleşir. Katalizör tabakası, adlarından da anlaşılacağı gibi bir karbon substrat, bir hidrofobik malzeme ve bir iyonomerden oluşmaktadır. Katalizör katmanlarının iletkenlik gereksinimlerine bağlı olarak karbon bazlı malzemeler sıklıkla substrat olarak kullanılmıştır. Katalizör hidrojenin oksidasyonunu ve oksijen gazının suya indirgenmesini sağlarken Nafion iyonomeri yakıt pilinin anottan katot tarafına gelen H^+ iyonlarının miktarını güçlendirmektedir. Yakıt pilinde hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyon tarafından üretilen veya absorbe edilen elektronlar, katalizör katmanlarından daha kolay geçebilmelidir. Ayrıca, katot katalizör tabakası da benzer şekilde H^+ iyonlarını anottan zardan çekme kapasitesine sahip olmalıdır (Zhao & Li, 2019).

PEMYP için platin katalizör

Standart bir PEMYP yapısında elektrotlardaki katalizör Pt/C ve Nafion'dan oluşmaktadır. Pt/C tozu genellikle az miktarda Nafion elektroliti ile karıştırılmaktadır. Karbon, elektronları dinamik bölgelere taşımak için gerekli olan elektrik iletkenliğine katkıda bulunurken, platin katalitik aktiviteyi artırmaktadır. Genellikle Pt, HOR ve ORR işlemleri için katalizör bileşeni olarak kullanılmaktadır. Katotda meydana gelen ORR davranışı katalizörün yakıt pili içindeki korozyon ortamına dayanması ve oksijeni harekete geçirmesi için kimyasal olarak aktif olması gerektiğinden PEMYP'ler için önemli bir testtir. Ek olarak, reaksiyon bittiğinde, katalizör genellikle zarın katalitik bölgesinden su salmaktadır. ORR işleminin zorluklarının bir sonucu olarak PEMYP'nin anot tarafına kıyasla katotta daha yüksek Platin yüklemesi gerekmektedir. Verimli bir katalizör tabakası oluşturma süreci boyunca Pt ve Nafion parçacıklarının karbon desteğine yerleşmesine izin verilmektedir. Şekil 6 dan görüldüğü gibi, bu Nafion, Pt ve karbonun geçirgen bir 3D kombinasyonu ile sonuçlanmaktadır (Okonkwo, Ige, *et al.* 2021). Membran ve GDL arasındaki CL, Şekil 6 'da gösterilmiştir. Pt partikülleri, CL'deki devasa gözeneksiz dairesel karbon siyahı partiküllerinin yüzeyine saçılmaktadır. Gaz difüzyon tabakası (GDL) elektron toplayıcı görevi görmektedir. Sistem çalışmasına göre Pt katalizörü

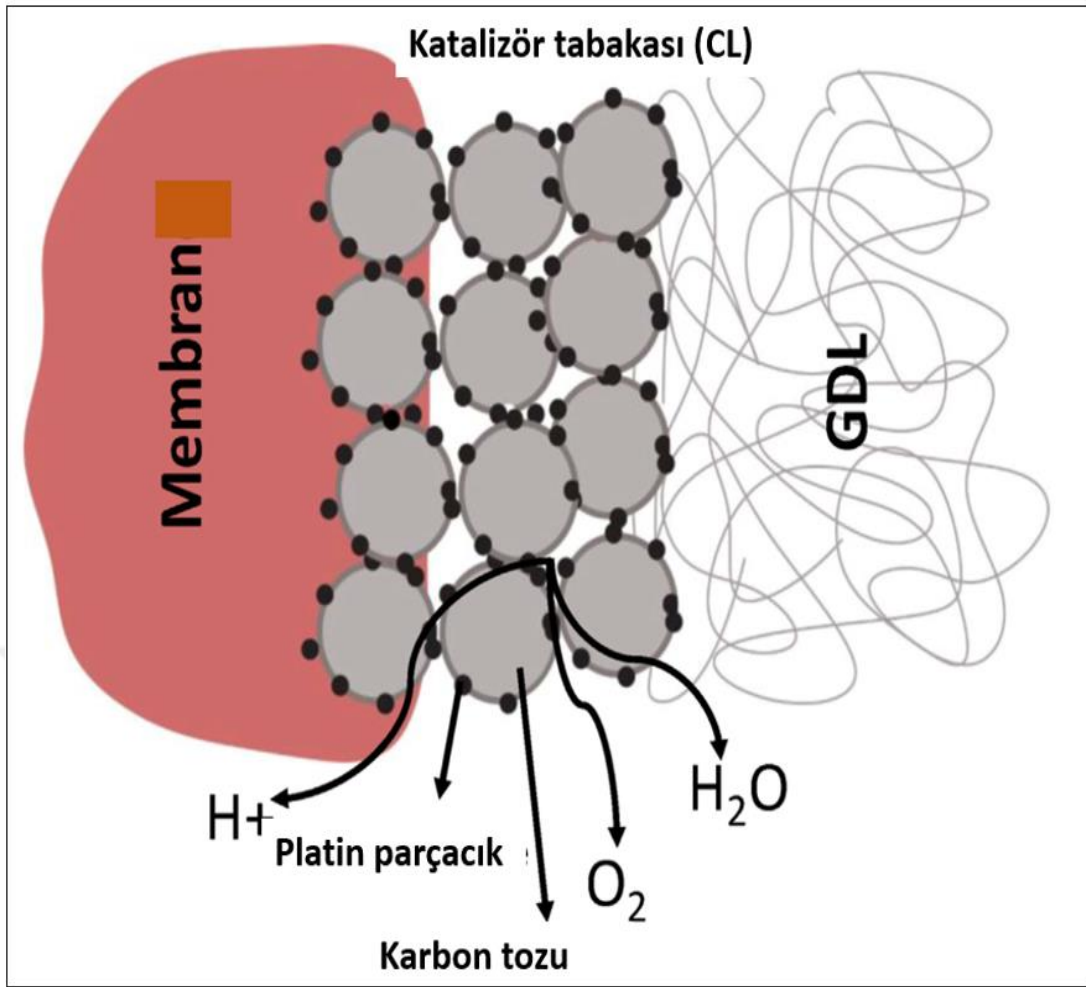
sağlarken karbon elektronu PEMYP'nin aktif bölgesine iletmek için gereken elektriksel iletkenlikle sistemi desteklemektedir (Yuan *et al.* 2011).

Gaz difüzyon tabakaları (GDL'ler)

Gaz difüzyon tabakaları (GDL), membran elektrot yapısının (MEA) dış katmanıdır ve conta ile katalizör katmanları arasına yerleştirilir. GDL'ler katalizör tabakasından daha kalındır. GDL, PEMYP'de birçok önemli fonksiyona hizmet eder ve aşağıdakileri içerir; (Barbir & Yazici, 2008).

- Katalizör yapısı ve membran için mekanik destek sağlar.
- Elektrot ile bipolar plaka arasında elektronları taşır.
- Katalizör tabakasının akış kaynaklı korozyonunu veya bozulmasını önler.
- Isı ve suyun giderilmesine yardımcı olur.
- Reaktanı bipolar plakalardaki katalizör tabakası boyunca dağıtır.

GDL'nin yukarıda belirtilen tüm aktiviteleri gerçekleştirebilmesi için yüksek elektronik ve termal iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Ek olarak, GDL, katalizörden daha kalın olan gözenekli bir yapı gerektirmektedir. Karbon fiber kağıt ve karbon kumaş, PEMYP'de yaygın olarak kullanılan GDL malzemeleridir (Okonkwo, Ige, *et al.* 2021).

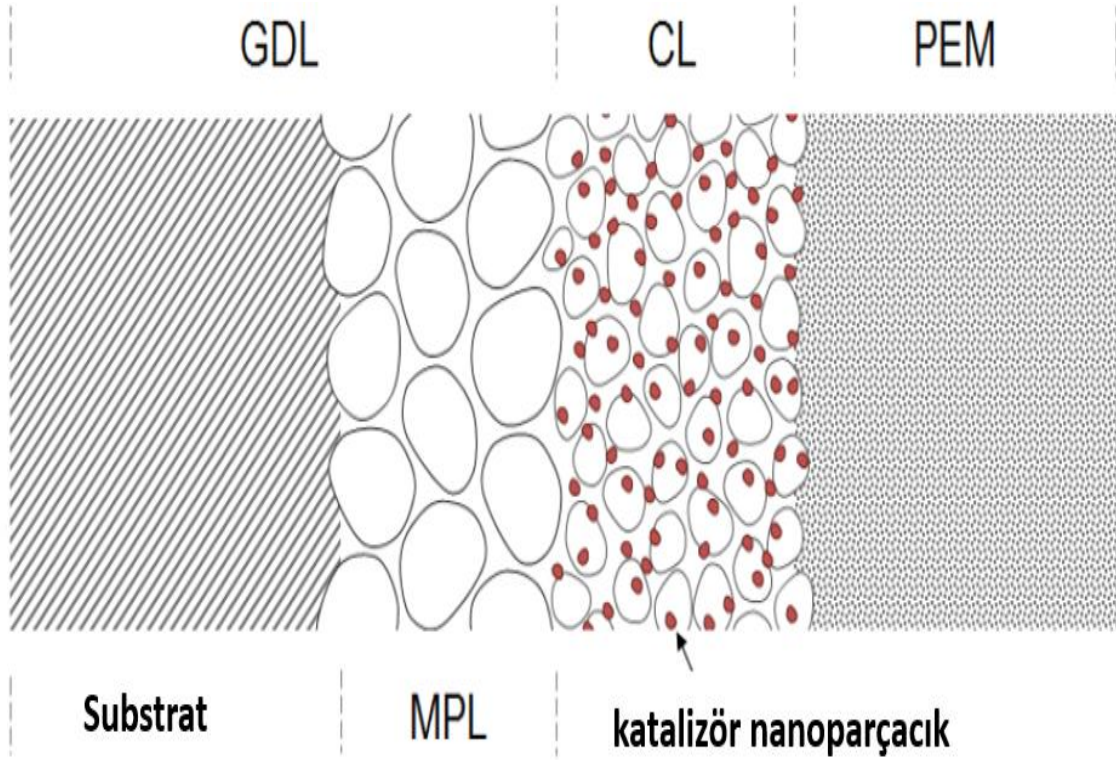


Şekil 6. Katalizör tabakasının şematik diyagramı (Okonkwo, Ige, *et al.* 2021)

Difüzyon ortamları su taşmalarını önlemek için genellikle hidrofobik yapılmaktadır. Nafion/politetrafloroetilen (PTFE), hem katot hem de anot gazı difüzyon tabakalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. PEMYP difüzyon ortamında (%5-30) çok çeşitli PTFE'den yapılmıştır, en tipği difüzyon ortamının bir PTFE çözeltisine daldırılması ve ardından kurutma ile sinterlenmesidir. Üreticiler nadiren gaz difüzyon ortamının hidrofobik özelliklerinden bahsetmektedir. Bu özellikler genellikle belirli bir hücre tasarımına uyarlanarak ölçülmeli ve hücre performansı ile ilişkilendirilmelidir (Barbir & Yazici, 2008).

Elektrolitik membran veya GDL, kendisine eklenen bir katalizör tabakasına (CL) sahip olabilmektedir. Şekil 7, tipik bir PEM yakıt pilinin şematik bir kesitini göstermektedir. Gaz difüzyon tabakasının (GDL) işlevi, reaktantları katalitik tabakanın yüzeyi boyunca eşit olarak yaymaktır. Bu sayede, elektronlara iletken yollar sağlar ve suyun uzaklaştırılmasını basitleştirilmektedir. Ayrıca MEA'yı akış kanallarına aktarır. Bir makro gözenekli substrat ve bir mikro gözenekli katman (MPL) veya difüzyon katmanı genellikle GDL'yi oluşturmaktadır. Makro gözenekli substrat, büyük bir boşluk hacmine sahip bir karbon fiber matrsten yapılırken

mikro gözenekli katman floropolimer ile karıştırılmış karbon siyahından oluşmaktadır (Barbir & Yazici, 2008).



Şekil 7. Tipik bir PEM yakıt pilinin şematik kesiti (Job *et al.* 2009)

Şekil 7, gaz difüzyon tabakasını (GDL), katalitik tabakayı (CL) ve polimer elektrolit zarfını (PEM) göstermektedir. Mikro gözenekli bir katmana (MPL) sahip makro gözenekli bir substrat, GDL'yi oluşturmaktadır (Job *et al.* 2009).

Literatüre göre, GDL'de su taşması ve dağıtımına bakmak için üç tipik yaklaşım vardır. Nötron görüntüleme (NI), optik fotoğrafçılık ve X-ışını tabanlı karakterizasyon bunların arasındadır. NI, özellikle suya duyarlı, ancak GDL malzemelerine daha az duyarlı olan, numuneden geçen bir nötron ışınının zayıflaması ile ölçülmektedir. NI, tahribatsız bir yaklaşım olduğu için su taşımacılığının hücre içi karakterizasyonu için kullanılabilir. Ancak düşük çözünürlüğü nedeniyle, yalnızca ortalama bir su içeriği sunabilir ve bireysel su kümelerini ayırt edemez. Optik analiz başka bir gözlem yöntemidir (Barbir & Yazici, 2008). Bu yaklaşım için görüntüleme süresi nispeten kısadır. Harika zamansal çözünürlüğü, su taşımacılığının geçici tepkisini kaydetmesine imkan vermektedir. Optik görüntüleme yaygın olmamasına rağmen yerinde uygulama için şeffaf bir pencere gerektirir ve orijinal GDL şeffaf malzeme ile değiştirilmediği sürece gözlem derinliği de sınırlıdır. Senkrotron X-ışını radyografisi gibi tahribatsız X-ışını tabanlı analiz, iki veya üç boyutlu da su dağıtım verileri sunabilmektedir. Ek olarak, senkrotron X-ışını BT'nin MPS'deki suyu ve tek tek lifleri ayırt etmek için yeterli çözünürlüğe sahip olduğu bildirilmiştir. Optik analiz gibi bu yaklaşımlar,

sıklıkla hücre içi kullanım için özel olarak geliştirilmiş bir pil kullanımını gerektirmektedir (Pan *et al.* 2021).

GDL performansının kaybı, H_2O_2 'nin varlığından kaynaklanmaktadır, bu da iki faktörden kaynaklanabilmektedir ki bunlar kimyasal karbon korozyonu ve PTFE kaybıdır. Karbon içeriği kaybı ve yüzey oksitlerinin gelişimi, kimyasal karbon korozyonundan kaynaklanmaktadır. Farklı araştırmalar, GDL'nin H_2O_2 daldırma testleri sırasında kütle kaybettiğini, özellikle MPL'nin ise oksidasyona daha duyarlı olduğunu göstermiştir (Xing *et al.* 2019). OCV koşulları altında GDL hidrofobisite kaybı kaynağının PTFE işlemine zarar verebileceği belirlenmiştir. Çalışmalar asidik ortamların PTFE çözünmesine neden olabileceğini bulmuştur ve H_2O_2 'nin varlığının bu süreci daha da hızlandırması beklenebilir. Araştırmacılar, daldırma testlerinde PTFE kaplamalı ve kaplamasız bir GDL'yi karşılaştırdılar ve PTFE işlemine sahip GDL'nin, daha yüksek bir CO_2 emisyon oranı göstermesi sonucunda bunun PTFE bozulmasını gösterdiğini öne sürmüşlerdir. Bununla birlikte, H_2O_2 'nin PTFE bozulmasındaki rolünün anlaşılmasına yardımcı olmak için oksitleyici ortam altında PTFE kaybını içeren çalışmalara hala ihtiyaç vardır (Barbir & Yazici, 2008).

GDL yüzey morfolojisini incelerken onu araştırmak için çeşitli karakterizasyon araçları gerekmektedir. Taramalı elektron mikroskobu, GDL yüzey morfolojisini belirlemek için sıklıkla kullanılmaktadır. SEM tarafından kaydedilen yüzey görüntüleri MPS gözenek dağılımı, fiber çatlakları ve bağlayıcı kaybı, MPL yüzey çatlaklarında mikro boyutta dahil olmak üzere ölçekli gözenekli yapı vb. MPS ve MPL'nin ayrıntılı 2 boyutlu bilgilerini ortaya çıkarabilmektedir (Shojaeefard *et al.* 2016). SEM ayrıca MPL-MPS penetrasyonu, homojen olmayan iç korozyon ve fiber deformasyonu gibi bilgiler de sunabilmektedir. SEM'in en önemli dezavantajlarından biri, iki boyutlu görüntülerinin sıklıkla doğru nicel veriler sunamamasındandır. Sonuç olarak, SEM bazen üç boyutlu veri elde etmek için odaklanmış bir iyon ışını (FIB) ile birlikte kullanılmaktadır. FIB-SEM ise veri toplama sırasında örneği yok ederek yerinde gözlem için kullanışsız hale getirmektedir. Diğer bir yaklaşımda XCT'nin tahribatsız doğasının GDL örneğinin yerinde karakterizasyonunu ve hatta PEMYP işlemi sırasında GDL'yi görüntülemeyi mümkün kılarak 3-D yapıyı yeniden oluşturmak için X-ışını bilgisayarlı tomografiyi (XCT) kullanmaktadır (Ince *et al.* 2020).

Bipolar plakalar ve conta (Gasket)

Grafit veya metalden yapılan bipolar plakalar, yakıt ve oksitleyiciyi yakıt pilinin hücreleri boyunca eşit olarak dağıtmaktadır. Çıkış terminallerinde ayrıca oluşturulan elektrik akımını toplamaktadırlar. Tek hücreli bir yakıt pilinde bipolar plaka yoktur ancak elektron akışını sağlayan tek taraflı bir levha vardır. Birkaç hücreli yakıt pillerinde en az bir bipolar

plaka bulunur. Bir yakıt pilinde, bipolar plakalar çeşitli amaçlara hizmet etmektedir. Yakıt ve oksidanın hücreler içinde dağılımı ve çeşitli hücrelerin ayrıştırılması bu işlevlerden bazılarıdır. Diğer işlevleri arasında üretilen elektrik akımının toplanması, her hücreden su bırakılması ve hücrelerin soğutulması yer almaktadır (Hermann *et al.* 2005). Bipolar plakalar ayrıca her iki tarafta reaktanların (yakıt ve oksitleyici) geçişine izin veren kanallara sahiptir. Anot ve katot bölmeleri iki yanda karşı bipolar plaka üzerinde bulunmaktadır. Akış kanalları, tasarıma bağlı olarak doğrusal, sarmal, paralel, tarak benzeri veya düzgün aralıklı olabilmektedir.

Genel olarak yakıt pili bipolar plakaları için grafit bazlı (grafit-kompozit dahil) ve metalik olmak üzere iki malzeme ailesi kullanılmıştır. Grafit kompozit bipolar plakalar yapmak için termoplastik veya termoset reçineler ve dolgu maddeleri (karbon/grafit tozu, karbon siyahı veya kok-grafit gibi) kullanılmaktadır. Yakıt pili ortamında, bu malzemeler genellikle kimyasal olarak kararlıdır, ancak bazı termosetler sızabilir ve bozulabilmektedir. Bu malzemeler reolojik özelliklerine bağlı olarak sıkıştırma kalıplama, transfer kalıplama veya enjeksiyon kalıplama için uygun olmaktadır. Grafit-kompozit çift kutuplu plakaların tasarımında ve üretiminde dikkate alınması gereken önemli özellikler ve toleranslar eğrilme ile kabuklanma etkisidir (kalıplama işlemi sonucunda plaka yüzeyinde polimer birikmesi). Bu malzemeler (grafit ve polimer) uygun maliyetlidir, bu nedenle yüksek hızlı kalıplama yöntemleri maliyet gereksinimlerini karşılayabilmektedir (Hermann *et al.* 2005).

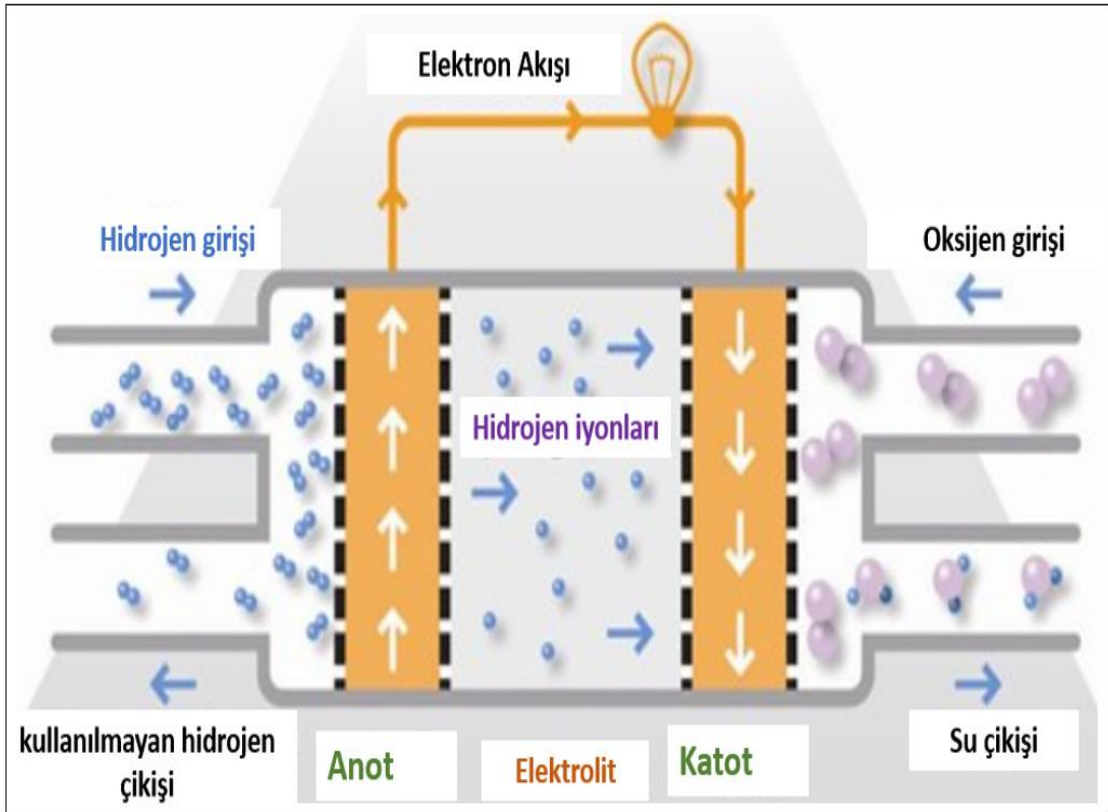
Metal bazlı plakalar, bir yakıt pili içinde (yüksek sıcaklık gibi) oldukça aşındırıcı bir ortama maruz kaldığından, alüminyum, çelik, titanyum veya nikel gibi metaller paslanmaktadır. Çözünmüş metal iyonları iyonomer membran boyunca dağılır ve iyonik iletkenliği düşürmektedir. Sonuç olarak, yakıt pilinin ömrü azalmaktadır. Ayrıca, iki kutuplu bir plakanın yüzeyindeki korozyon kaplaması, elektrik direncini yükseltmektedir. Bu sorunlardan dolayı metalik plakalar grafit, elmas benzeri karbon, iletken polimer, organik kendiliğinden oluşan polimerler, asil metaller, metal nitrürler, metal karbürler, indiyum katkılı kalay oksit vb. (Hermann *et al.* 2005) üzerine aşındırıcı olmayan ancak elektriksel olarak iletken bir tabaka uygulanmalıdır. Metalik plakalar, toplu üretim (damgalama, kabartma) için uygundur ve çok ince (<1 mm) yapılabildiklerinden kompakt ve hafif yığınlarla sonuçlanır. Koruyucu kaplama ihtiyacı ve yakıt pili operasyonu ile ilgili problemler, PEM yakıt pillerindeki metalik plakaların en büyük dezavantajlarıdır.

Bir yakıt pili yığınındaki her bir MEA, iki bipolar plaka arasına sıkıştırılır, ancak gaz geçirmez bir sızdırmazlık sağlamak için MEA'nın kenarlarına contalar eklenmelidir. Contalar, PEMYP yığınının sızdırmaz hale getirir ve gazların dışarı sızmasını veya plakalar arasındaki

sızıntı nedeniyle tehlikeli koşullara yol açabilecek gazların birbirine karışmasını önler. Bu contalar genellikle kauçuksu bir polimerden yapılır (Xing *et al.* 2019).

PEMYP çalışma prensibi

Yakıt pilleri genellikle elektrolitin cinsine ve reaksiyona giren maddelere göre isimlerini alırlar. PEM yakıt pilinde, hidrojen ve oksijenin elektrokimyasal reaksiyonları sonucu su, güç ve atık ısı üretilmektedir. PEMYP yüksek güç yoğunluğuna sahiptir, düşük sıcaklıklarda (80 °C) çalışır ve çok çeşitli uygulamalar için kullanılmaktadır (Ren *et al.* 2013). Şekil 8, bir PEMYP'nin şematik diyagramını göstermektedir. Yakıt olarak hidrojen için bir elektro oksidasyon reaksiyonunun meydana geldiği ve hidrojen iyonları ile elektronların serbest bırakıldığı anoda sürekli olarak beslenmektedir. Dış bir devre elektronları katoda doğru gitmeye zorlamaktadır. Protonlar veya hidrojen iyonları elektrolit membrandan katoda dağılmaktadır. Sonuç olarak, membran hem bir proton iletkeni hem de anot ile katot arasında bir bariyer görevi görmektedir. Katotta oksidant olarak oksijen beslenmektedir. Anottan gelen elektronlar oksijeni indirgeyerek su üretmek için hidrojen iyonları ile reaksiyona girmektedir. PEM yakıt pili reaksiyonunun son ürünleri elektrik, su ve ısı olması gerekmektedir (Simya *et al.* 2018).



Şekil 8. PEM yakıt pili yapısı (Simya *et al.* 2018)

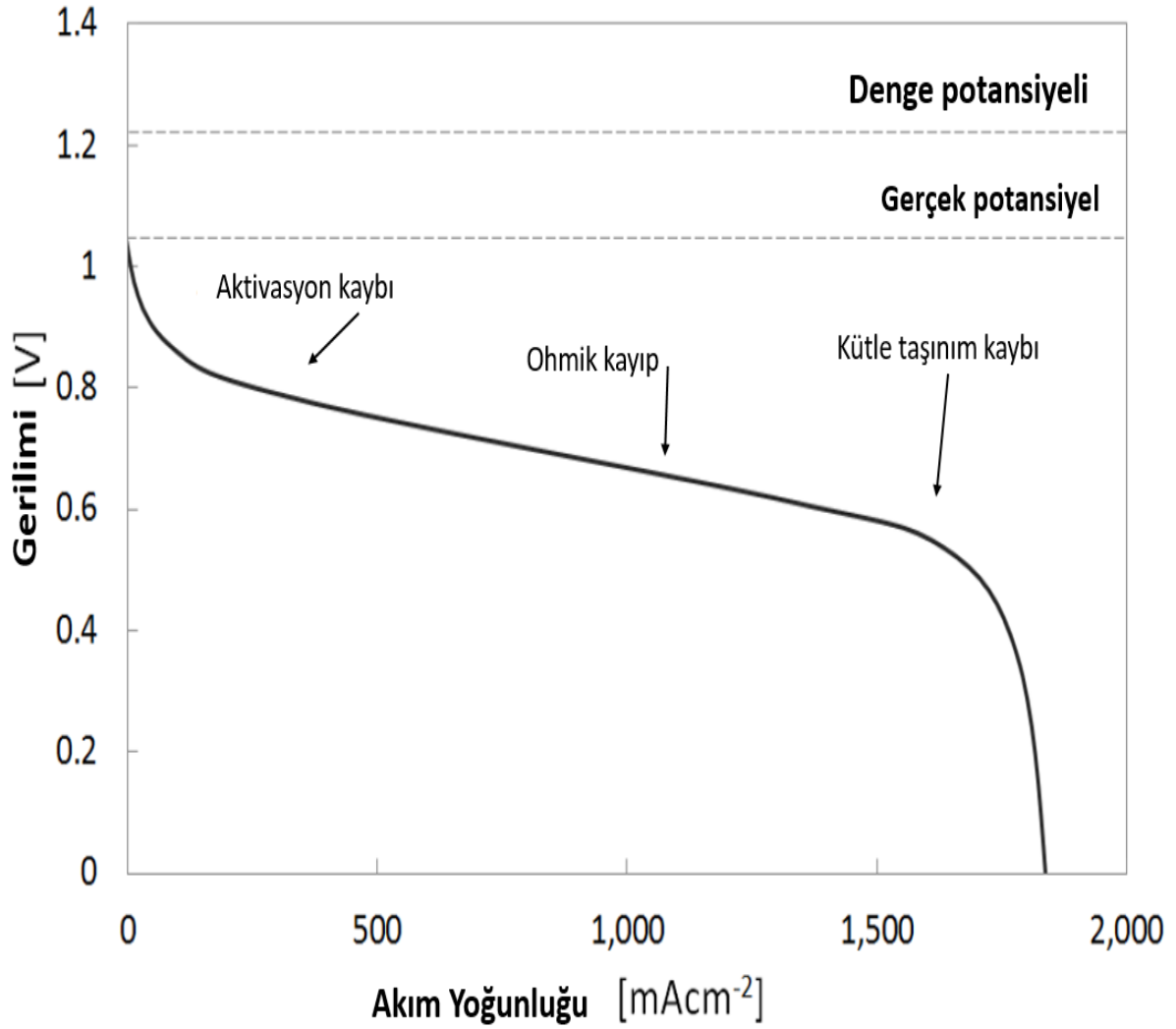
PEMYP performans eğrisi

Yakıt pilinin çalıştığında performansının değerlendirilmesi yapılmaktadır. Bu hücrenin mevcut durumunun bilinmesine ve ayrıca olası bozulma veya kusurların tahmin edilmesine yardımcı olmaktadır. Kayıpları ölçmek bir PEMYP'nin performansını değerlendirmek için kullanılabilir. Aşağıda Şekil 9'de yakıt pilindeki üç ana kayıp tipini göstermektedir. Bunlar (1) Aktivasyon kaybı (2) Ohmik kayıp (3) Kütle taşınım kaybıdır (Du *et al.* 2021).

Pil voltajının çalışan akım yoğunluğuna karşı davranışını gösteren polarizasyon eğrisi, yakıt pili sistemleri için standart performans ölçüsü olmaktadır. Normalde yarı kararlı bir durumda yapılarak, burada akım, voltaj stabilize olana kadar belirli konumlarda tutulmuş, ancak akımı doğrusal olarak ayarlayarak da yapılabilir. Polarizasyon eğrileri oluşturmak için akım artırılarak veya azaltılarak, hatta rastgele değerleri izlenmektedir. Genellikle şu sırayla yapılır: önce tırmanma noktaları, ardından her ölçüm noktası için sonuçların ortalaması alınarak inen noktalar baz alınmaktadır (Wen *et al.* 2018).

Düşük akım yoğunluğuna sahip bir polarizasyon eğrisinin ilk kısımları, aktivasyon polarizasyon bölgesi olarak bilinmektedir. Pil potansiyeli, ORR'nin yavaş kinetiği nedeniyle eğrinin bu bölgesinde önemli ölçüde azalmaktadır. Daha yüksek akım yoğunluklarında eğri grafiğin en büyük kısmı için doğrusal bir azalmayı takip etmektedir. Bu ohmik polarizasyon bölgesidir ve voltaj kaybı esas olarak ohmik dirençlerden kaynaklanır ve bu voltaj düşüşü akım yoğunluğu ile orantılıdır. Eğrinin bu bölümünü etkileyen ohmik direnç, elektrotlar aracılığıyla hem elektriksel hem de protonik taşıma ile bağlantılıdır. Kütle transferi polarizasyonu olarak da bilinen konsantrasyon polarizasyonu, polarizasyon eğrisinin üçüncü bölümünü oluşturmaktadır (Tzelepis *et al.* 2021). Bu bölgede reaktant gazların GDL'nin gözenek yapısı ve katalizör tabakası yoluyla taşınma limiti hücre performansında ciddi bir düşüşe neden olur. Gerçek hücre potansiyeli ile denge potansiyeli (veya Nerst potansiyeli) arasındaki fark yakıt ve oksitleyicinin elektrolit yoluyla veya hücredeki dahili kısa devreler yoluyla geçişinden kaynaklanmaktadır. Potansiyeli her noktadaki akım yoğunluğu ile çarparak, polarizasyon eğrisinden güç yoğunluğuna karşı akım yoğunluğu grafiğini elde etmek mümkündür (Daud *et al.* 2017).

Polarizasyon eğrileri, çeşitli katalizörlerin yakıt pili performansı ve bunların degradasyonu üzerindeki etkisini bulmak için kullanılmaktadır (Tzelepis *et al.* 2021). Polarizasyon eğrisinden elektrokatalizör hakkında doğrudan bilgi elde etmek mümkün olmasa bile yakıt pilinin genel durumunu değerlendirmek için çok kullanışlı bir araçtır (Daud *et al.* 2017).



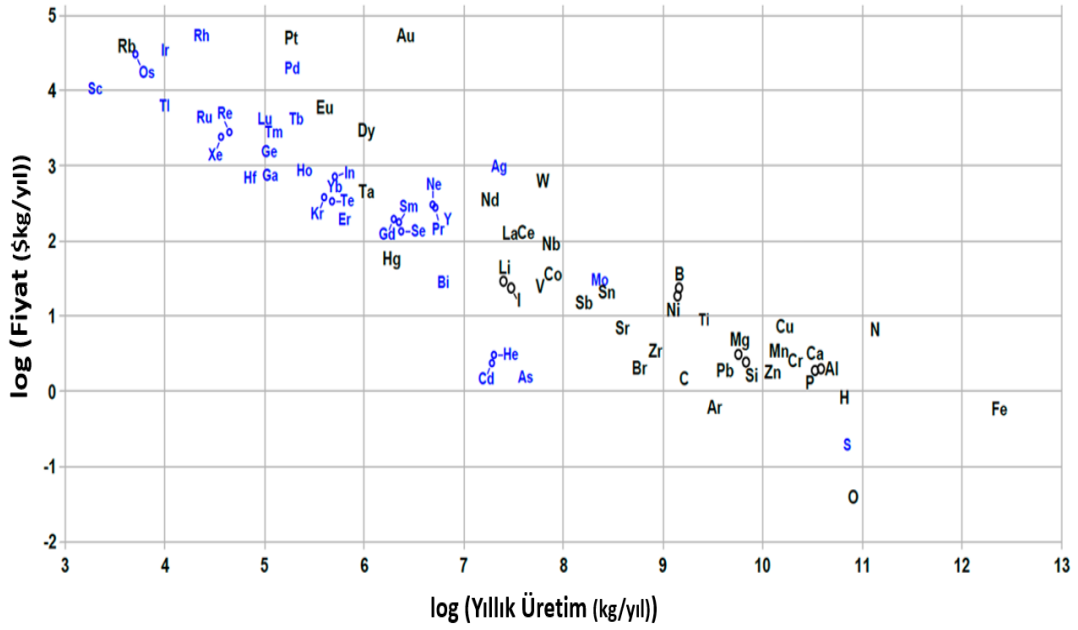
Şekil 9. PEMFC pilinin tipik polarizasyon eğrisi (Du *et al.* 2021)

PEMYP'nin Sorunları

Platinum katalizör

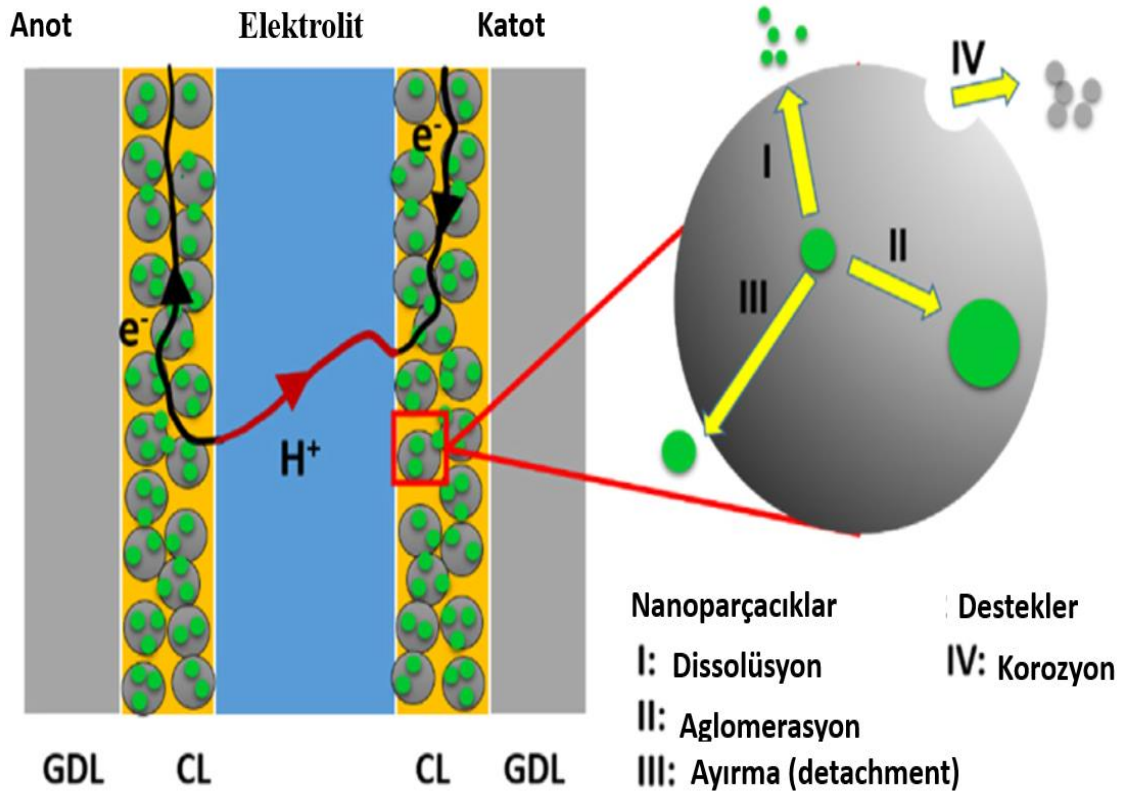
Katot üzerindeki ORR, bir yakıt pilinin enerji dönüşüm verimliliğini sınırlayan önemli bir adımdır. Tipik bir PEMYP'nin katodundaki ORR reaksiyonu, iki olası reaksiyon yolunu takip eder; son derece arzu edilen doğrudan dört elektron indirgeme reaksiyon yolu veya iki elektron yolu ile gerçekleştirir. Bu reaksiyon önemli miktarda platin katalizör gerektirir ve bu nedenle yakıt pilinin toplam maliyetinin büyük bir bölümünü oluşturmaktadır. Pt hem hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) hem de oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için en iyi katalizördür (Mohamud & Yurtcan, 2021).

Platin nanopartiküller, CO deaktivasyonu da dahil olmak üzere çeşitli dezavantajlara rağmen uzun süredir ORR için en iyi katalizör olarak kabul edilmektedir. Ayrıca Pt, Şekil 10'da gösterildiği gibi kıt ve pahalı bir metaldir. Bu nedenle yükü azaltmak veya hatta tamamen bol ve ucuz bir metalle değiştirmek avantajlı olacaktır (Shao *et al.* 2016).



Şelil 10. Elementlerin fiyatları (\$/kg olarak) ile yıllık üretimlerinin (kg/yıl olarak) karşılaştırması (Shao *et al.* 2016)

PEM yakıt pillerinde elektrokatalizör desteği en önemli bileşenlerden biridir. PEM ve gaz difüzyon tabakası (GDL) arasında katalizör tabakasını (CL) oluşturan katalitik metal nanopartikülleri dağıtmak için sıklıkla kullanılmaktadır. PEM yakıt pilinin birincil bileşeni olan membran elektrot yapısı (MEA), Şekil 11'de şematik olarak görülmektedir (Du *et al.* 2016).



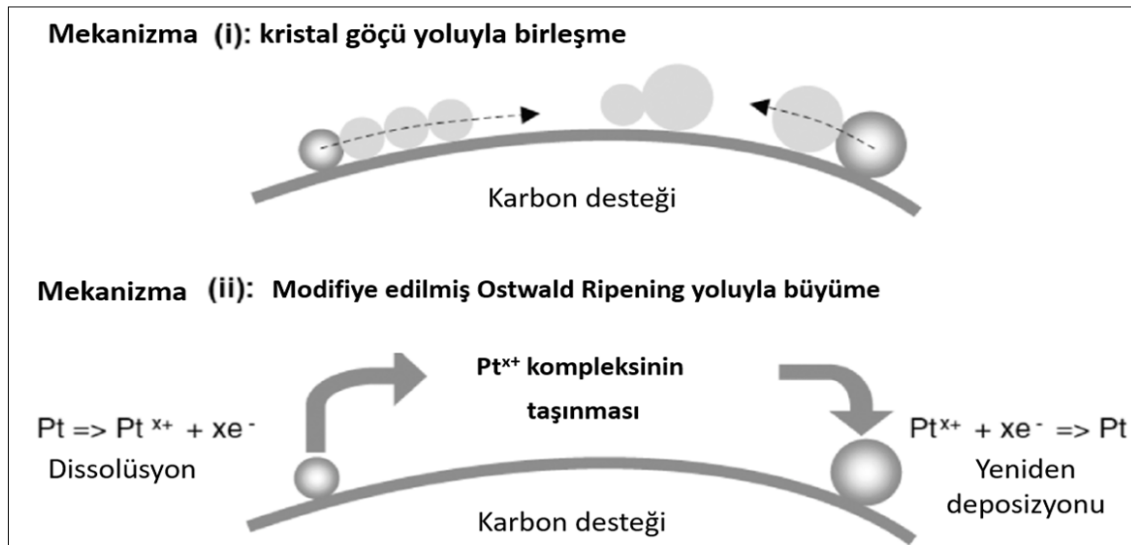
Şekil 11. MEA'nın şematik gösterimi ve elektrokatalizörlerin degradasyonu (Du *et al.* 2016)

Katalizörlerin destek malzemeleri, yalnızca katalitik nanoparçacıklar için kararlı yükleme alanları sağlamakla kalmayıp aynı zamanda hem elektron hem de kütle aktarımı için yolları iyileştiren sürekli gözenekli kanallar oluşturmaktadır. Sonuç olarak, katalizör desteği, PEM yakıt pillerinin performansı ve dayanıklılığı için önemlidir. Genellikle PEM yakıt pilinin elektrokatalizörlerinin mekanizması çözünme, aglomerasyon ve/veya katalitik nanopartiküllerin ayrılmasını içeren bozulmaya maruz kalır. Özellikle desteklerin şiddetli korozyonu elektrokatalizör bozulmasını hızlandıracaktır (Du *et al.* 2016).

PEM yakıt pili teknolojisinin büyük ölçekli uygulamasını engelleyen en önemli sorunlardan biri uzun süreli çalışma sırasında katot katalizör performans kaybıdır. Pt katalizör bozulmasının doğrudan nedenleri arasında şunlar yer alır: (1) Pt partikül aglomerasyonu ve partikül büyümesi, (2) Karbon destek korozyonu (3) Aktif merkez kontaminasyonudur (Du *et al.* 2016; Yu & Ye, 2007b).

Pt partikül aglomerasyonu

Katotta Pt kümelerinin degradasyonu, modern PEMYP'lerdeki en acil zorluklardan biridir. Operasyonu süresince elektrokimyasal olarak aktif alanda (ECA) önemli azalmalara neden olmaktadır. Zamanla Pt yüzey alanı kaybını tetikleyen iki ana mekanizma olduğuna inanılmaktadır: Mekanizma I—Pt atomlarının ve kümelerinin destek yüzeyinde kristal göçüdür. Mekanizma II daha küçük Pt kümelerinin çözülmesi ve daha büyük Pt üzerinde Pt iyonunun yeniden birikmesi ile modifiye Ostwald olgunlaşması olarak da adlandırılan kümelerdir (Yu & Ye, 2007b). Bu iki mekanizma Şekil 12'de gösterilmektedir. Mekanizma I, fosforik asit yakıt pilleri ile ilgili yüksek sıcaklıklarda daha önemli bir rol oynayabilmesine rağmen, PEMYP'lerde Pt bozunma mekanizmasına az bir katkıda bulunmaktadır (Shrestha *et al.* 2011).



Şekil 12. PEMYP katodunda çalışma sırasında Pt aglomerasyonu için mekanizmalar (Shrestha *et al.* 2011)

Çoğu uzman, katottaki performans kaybının başlıca nedeninin Mekanizma II olduğunu varsaymaktadır. Bu PEMYP'lerde Pt ORR elektrokatalizörlerinin bozunma hızının potansiyel bağımlılığından kaynaklanmaktadır. Bu mekanizmada platin iyonları, metalik ve oksitlenmiş platin yüzey türlerinin çözünmesinden kaynaklanır ve daha büyük partiküller üzerinde yeniden biriktirilir. Daha büyük parçacıklar daha düşük içsel arayüzey serbest enerjileri nedeniyle yeniden biriktirme için termodinamik olarak tercih edilmektedir. Çözünme adımlarının her biri, Pt^{2+} 'nin termodinamik konsantrasyonunun açık bir potansiyel bağımlılığına sahip olduğu bir Nernstian bağımlılığına sahiptir (Shrestha *et al.* 2011).

Darling ve Meyers yakın zamanda bir PEMYP'nin katodunda Pt çözünmesi için daha basit bir model tasarlamıştır. Üç reaksiyon göz önünde bulundurulmuştur: Pt metalinin çözünmesi (Denklem (2.1)) ve metalik Pt'nin su ile oksidasyonu ardından yüzey oksidinin asidik ortamda kimyasal çözünmesidir (Denklem (2.2) ve (2.3)) (Shrestha *et al.* 2011; Zhao & Li, 2019).



Bu model daha önce bildirilen deneysel çalışmaların çoğunu açıklamak için kullanılmıştır. Pt^{2+} 'nin oksidasyonu düşük potansiyellerde sınırlıdır ve Pt çözünmesi, yüksek potansiyellerde yüzey oksit türleri tarafından engellenir. Bununla birlikte, PEMYP katodu için en uygun olan ara potansiyellerde ($0.6 < E < 0.8$ V vs. NHE) oksit türlerinin ara yüzey kaplaması temiz Pt'nin hızlı çözünmesini kolaylaştırır (Zhao & Li, 2019).

Karbon destek korozyonu

Karbon desteğin oksidasyonu/korozyonu, PEMYP katodundaki performans düşüşünün bir başka önemli nedeni olmaktadır. Karbon siyahı, PEMYP'lerde katalizör destek malzemesi olarak sıklıkla kullanılmaktadır. PEMYP elektrotlarındaki yüksek yüzey alanlı karbon desteği, sık kullanımına rağmen aşındırıcı ortamlara karşı dayanıklıdır. Yüksek su bileşimi, düşük pH (<1), yüksek sıcaklık (50–90 °C), yüksek oksidatif potansiyel (0,6-1,2 V) ve yüksek oksijen konsantrasyonu, tümü aşındırıcı durumlardır (Borup *et al.* 2020).

Genellikle katalizör parçacıkları oksijen atomları oluşturmaktadır. Karbon atomları oksijen atomları ve/veya su ile yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girerek hücreden kaçan CO ve CO₂ gibi gazlı ürünler oluşturmaktadır. Ayrıca bir yakıt pilinin başlatılması ve kapatılması sırasında, yerel katot potansiyeli 1.5 V'a kadar çıkabilir ve bu da karbon korozyonunu önemli

ölçüde hızlandırır. Ayrıca, Pt katalizörlerinin karbon korozyon hızını hızlandırdığı düşünülmektedir. Bu mekanizmanın bir sonucu olarak hücreden karbon kaybolmaktadır. Bu arada, katalizör tabakasının karbon içeriği zamanla azalmaktadır. Doğal metal nanoparçacıklar ya elektrottan kaybolur ya da karbon aşındığında daha büyük parçacıklar halinde toplanmaktadır. Bu, katalitik aktivite kaybına ve aşırı elektrot yapısal çökmesine neden olabilmektedir. Karbon desteğin oksidasyonunun neden olduğu yüzey hidrofobisitesindeki değişiklikler, gaz hareketi ile ilgili sorunlara neden olabilmektedir (Du *et al.* 2016).

PEM yakıt pilinin performansının, CO₂'ye önemli ölçüde karbon oksidasyonu nedeniyle zarar görmesi beklenmektedir. Karbonun oda sıcaklığında CO₂'ye ve daha az ölçüde CO'ya elektrokimyasal oksidasyonunun 0,9 V (RHE) üzerindeki potansiyellerde meydana geldiği rapor edilmiştir. Şu anda literatürde karbon yüzey oksit oluşumunu ve CO₂'ye dönüşümünü açıklayan ayrıntılı yaygın olarak kabul edilen bir mekanizma bulunmamaktadır. Yüzey oksit oluşumunun ve CO₂ oluşumunun önerilen bir genel kademeli mekanizması Reaksiyon (2.4)'de şematik olarak gösterilmiştir. Reaksiyonda oksijenin kaynağının su olduğu anlaşılmaktadır (Okonkwo, Belgacem, *et al.* 2021; Xie *et al.* 2021).



Aktif merkez kontaminasyonu

PEM yakıt pilinde CL'nin ciddi şekilde bozulmasının bir başka olası nedeni hücrelerin kontaminasyondur. Genel olarak kirlenme kaynaklarına göre iki gruba ayrılabilir: ilk kaynak yakıttan ve havadan (CH₄, CO, CO₂, H₂S, NH₃, NO, NO₂, SO₂, SO₃ ve O₃ gibi) gaz kirleticilerini içerir) ve ikinci kaynak sistem bileşenlerinden (örneğin, bipolar metal plakalar, membranlar ve sızdırmazlık contaları) eser miktarda metalik iyon veya silikon gibi sistemden türetilen kirleticileri içerir. PEM yakıt pillerindeki Pt katalizörlerinde, farklı kirleticiler farklı toksik özelliklere sahip olmaktadır. Zehir dozuna, etki süresine ve zehirlenme etkisinin geri dönüşümlülüğüne bağlı olmaktadır (Zhang *et al.* 2009).

Literatürde en kapsamlı olarak araştırılan kirletici CO'dur. CO, tercihen Pt katalitik aktif merkezler üzerinde adsorbe olabilir ve böylece H₂'nin bu bölgelere erişimini engelleyebilir ve katalizörün aktivitesini azaltabilmektedir. Yakıt pili performansının, reaktan gazdaki bu kirleticilerin eser düzeylerinde bile zarar görmesi muhtemeldir. Bunun nedeni, genellikle uzun çalışma süreleri sırasında meydana gelen anottaki kinetik kayıplardır (Okonkwo, Belgacem, *et al.* 2021).

Pt/C gelişim stratejileri

Daha kararlı karbon desteği (MOF/ZIF'den türetilen karbon desteği gibi) kullanarak ve PEM yakıt pilleri için uygun metalleri Pt ile alaşımlandırarak Pt/C ve Pt(M)/C katalizörlerinin stabilitesini geliştirmek için son zamanlarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır (Fan *et al.* 2021; Okonkwo, Belgacem, *et al.* 2021; Xue *et al.* 2021; Yu & Ye, 2007a).

Karbon desteklerin kullanımı

Karbon oksidasyonunun yakıt pili verimliliği üzerindeki zararlı etkisini azaltmak için bir azaltma yöntemi olarak daha kararlı malzemelerin veya karbon desteklerin kullanılması arzu edilmektedir. Katalizör destekleri olarak, malzemelerin daha yüksek bir grafitleşme derecesine sahip olması gerekmektedir (Zhang *et al.* 2009). Karbon nanotüpler veya karbon nanofiberler son zamanlarda potansiyel yakıt pili katalizör destek malzemeleri olarak sunulmuştur. Yüksek en-boy oranı, yüksek elektron iletkenliği, Pt katalizörü ile özel etkileşimi ve artan kütle taşıma kapasitesi gibi belirgin özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir (Maass *et al.* 2008; Sun *et al.* 2021; Viva *et al.* 2014; Yu & Ye, 2007a; Zhang *et al.* 2009).

Son yıllarda, hem tek duvarlı karbon nanotüpler (SWNT'ler) hem de çok duvarlı karbon nanotüpler (MWNT'ler) tercih edilmektedir. SWNT'lerin spesifik yüzey alanı $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Bununla birlikte SWNT'ler demetler oluşturma eğilimindedir ve bu da uygulamada azaltılmış yüzey alanlarına yol açmaktadır (Gupta *et al.* 2014; Lee *et al.* 2006).

MWNT'ler, dış borularının daha büyük eğrilik yarıçapı nedeniyle SWNT'lerden daha düşük bir spesifik yüzey alanına sahip olmaktadır. Ek olarak, yüzey alanları dairesel katmanların sayısının güçlü bir fonksiyonudur. Örneğin, çift duvarlı CNT'ler $580\text{-}880 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olmaktadır. Öte yandan, beş duvarlı CNT'ler $295\text{-}430 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına sahip olmaktadır. Kavisli grafen yüzeyindeki karbon bağlarının düzenlenmesi, nanotüplerin koltuk, zikzak veya kiral olup olmadığını belirlemektedir. Ayrıca SWNT'ler, grafen levhanın yuvarlanma yönüne bağlı olarak metalik veya yarı iletken olabilir. Duvar çapı da elektronik özelliklerini belirler. Yapıları turbostatik grafitik malzemelere benzediğinden (3.4 Å^0 grafen-grafen aralığı ile), MWNT'ler metalik SWNT'lere benzer elektronik özelliklere sahiptir. Bununla birlikte CNT'ler genellikle hem kusurlar hem de safsızlıklar ile birlikte gelir ve farklı sentez prosedürleri vardır. Genellikle izole edilmesi çok zor olan çeşitli elektronik özelliklere sahip CNT'lerle sonuçlanır. Yapılarındaki ayarlanabilirlik, yüksek grafit karakter ve yüksek elektronik iletkenliği nedeniyle CNT'ler elektrokimyasal sistemlerde Pt için en popüler alternatif karbon destek malzemesi olmuştur. PEM yakıt pili katot gelişimi için bir katalizör

desteği olarak potansiyel adaydırlar (Devrim & Arıca, 2020; Zhang *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2010).

Heteroatom katkılı karbon kullanımı

Adından da anlaşılacağı gibi heteroatom katkılı heteroatomların karbon iskeletine girmesi anlamına gelir. Farklı atom boyutları, elektronegatiflik ve bağlanma durumları nedeniyle heteroatomları karbon iskeletine katmak karbon sistemini bozabilir, karbon atomlarının yük dağılımını veya dönüş yoğunluğunu değiştirebilir bu da onların hidrofilikliğini/hidrofobikliğini, elektriksel iletkenliğini ve anahtar ORR ara ürünlerinin adsorpsiyon gücü vb. etkileyebilir (Dai *et al.* 2015). Bugüne kadar ondan fazla element karbonlara başarılı bir şekilde katılmıştır ve bunların çoğu ile önemli ölçüde geliştirilmiş ORR katalitik aktivitesi elde edilmiştir (R. Zhao *et al.* 2021).

N, B, O, P, S, Cl, Se, Br ve I gibi heteroatomlu karbon nanomalzemelerin elektronik yapılarını ve (elektro)kimyasal özelliklerini ayarlamanın uygun bir yolu olduğu gösterilmiştir. Çünkü heteroatomlar büyüklük ve elektron negatifliği bakımından karbon atomlarından farklıdır. Elektron modülasyonu, heteroatomlar eklendiğinde meydana gelebilir, bu da karbon iskeletlerinin yük dağılımını ve elektriksel özelliklerini değiştirmektedir. Bu, hidrojen veya oksijen ara maddeleri ile etkileşimlerini ve dolayısıyla ORR, OER ve HER elektrokatalitik aktivitelerini değiştirebilmektedir (Dai *et al.* 2015; Shao *et al.* 2016).

En çok araştırılan heteroatom malzemesi azottur (N). Çünkü (1) N atomu, C atomuna benzer bir atom yarıçapına sahiptir. Ek olarak, karbon iskeletine kontrollü bir miktarda N atomu eklemek nispeten mümkün olmaktadır. (2) N atomunun C atomundan daha fazla bir serbest elektronu vardır bu da N katkılı karbon malzemelerine iyi bir ORR performansı sağlayabilir (çünkü ORR elektron talep reaksiyonudur) (3) N atomunun karbon iskeletinin büyük konjugasyon sistemine katılabilen ve karbonların iletkenliğini artıran bir çift yalnız çift elektronu vardır (Dai *et al.* 2015; Prithi *et al.* 2018; Quílez-Bermejo *et al.* 2020).

Azot atomlarının karbon kafesine dahil edilmesinin, karbon matrisinin yüzey polaritesini ve elektron verici eğilimini önemli ölçüde artırabileceği ve ORR ve/veya OER'ye doğru gelişmiş elektrokatalitik performans ile sonuçlanacağı yaygın olarak kabul edilmiştir (Quílez-Bermejo *et al.* 2020; Shui *et al.* 2015).

Son zamanlarda zeolitik imidazolat çerçeveleri (ZIF'ler), yüksek derecede düzenli nanogözenekli yapıları ve imidazol bazlı organik bağlayıcıları nedeniyle bol miktarda azot katılımı ile sonuçlanan N katkılı nanokarbon oluşturmak için bir şablon ve öncü olarak kullanılmıştır. Daha da önemlisi, yüksek sıcaklıkta karbonizasyon işlemi sırasında karşılık

gelen metal türlerinin uzaklaştırılması oldukça gözenekli yapının oluşumunu kolaylaştırmada önemli bir rol oynar (Mohamud & Yurtcan, 2021).

Azot, kükürt ve fosforun karbona çift veya üçüncül katkılanması, ORR aktivitesini artırmak için son yıllarda daha fazla çalışılmıştır. Teorik tahminlere göre S atomu pozitif yüklüdür. Verimli bir ORR katalitik merkezi olduğu düşünülmektedir. Öte yandan P-doping, karbon atomlarının yükünün delokalize olmasına neden olarak daha fazla kenar bölgesi karbon yapılarına neden olabilmektedir (Sahoo & Ramaprabhu, 2017). Son zamanlardaki öncü çalışmalar, grafit karbonun ORR performansının heteroatomların birlikte katkılanmasıyla daha da geliştirilebileceğini, O₂ adsorpsiyonuna uygun olan, ORR performansını ve elektron transferini kolaylaştıran, yük ve dönüş yoğunluğu değişikliklerinden kaynaklanan sinerjik bir etki ile sonuçlanabileceğini göstermiştir (Zhou *et al.* 2014). Bu sinerjik etki ortak katkılı karbon malzemelerinin, tek atom katkılı muadillerine kıyasla daha yüksek aktivite elde edebileceğini varsayar (Zhou *et al.* 2014). MOF bileşeninin organik bağlayıcılarını doğru bir şekilde ayarlayarak veya makul işlem sonrası yöntemlerle çok katkılı nanokarbon (örneğin, N, B, P, S- e eş katkılı karbon) ve ilgili fonksiyonel nanomalzemeler ORR elektrokatalizörleri olarak tasarlanabilir (X. Chen *et al.* 2020; Meng *et al.* 2019; Xue *et al.* 2021).

N katkı maddesine benzer şekilde B ve P katkı maddeleri de bitişik sp² karbonunda yük homojenliğini bozarak ve yük yoğunluğunu değiştirerek ORR aktivitesini etkiler. B katkılı karbon, karbon ağında elektron eksikliği üreterek ORR için umut verici bir aday sunar böylece karbonun düzlemsel yapısını korurken Fermi C seviyesini düşürür. B katkılı karbon malzemelerdeki çeşitli aktif türlerin, örneğin BC₃, B₄C, BC₂O ve BCO₂ gibi ORR performansının artırılmasından sorumlu olmasına rağmen mono-B katkılı karbon malzemeler hala N katkılı karbonlarla rekabet edemez (Quílez-Bermejo *et al.* 2020; Wong *et al.* 2013).

P katkısı N ile aynı sayıda değerlik elektronuna sahiptir ve karşılık gelen P katkılı karbon geometrik konfigürasyonu daha büyük bir atom yarıçapı ve daha iyi elektron verme kabiliyeti sayesinde iyileştirilir (bol kusurlu bölgelere sahip buruşuk yüzey). Bu özellikler katalitik aktivitelerini geliştirir ve bazı durumlarda P-katkılı karbon malzemelerin alkali çözeltide Pt bazlı malzemelere kıyasla üstün ORR aktiviteleri gösterdiği bildirilmiştir (Quílez-Bermejo *et al.* 2020; Von Deak *et al.* 2010).

Yukarıda bahsedilen mekanizmadan farklı olarak mono-S katkı maddesi, ORR performansını optimize etmek için paralel bir strateji olarak kabul edilen C'ye benzer elektronegatifliği nedeniyle elektronötraliteyi kırmak yerine sp² karbonun π elektronik sistemini uyarlamaya bağlı olarak ORR aktivitelerini karbon malzemelerle kolaylaştırır. Bununla birlikte elektronötraliteyi kırma mekanizması karbon malzemelerin ORR

performansını optimize etmek için S ile N'nin birlikte katkılanmasıyla elde edilebilir. Bir araştırmaya göre, yüksek yük yoğunluğuna sahip mono-S atomları, 2 e⁻ indirgeme yolu ile ORR'yi kataliz etmektedir. Bu arada, yüksek dönüş yoğunluğuna sahip C atomları, 4 e⁻ indirgeme yolunu takip etmektedir. (Quílez-Bermejo *et al.* 2020; Xue *et al.* 2021).

ORR performansı, hiyerarşik nano gözenekli mimariler oluşturmak ve bir geçişgen içindeki katalitik bölgeleri kısıtlamak gibi karbon bazlı malzemelerin yapısal optimizasyonu ile geliştirilebilmektedir. Bununla birlikte, bunlar kararlı bir kabuk ve/veya çok sayıda aktif merkez ile birbirine bağlı 3B yapıların geliştirilmesini gerektirmektedir. Bu yapısal değerler MOF'den türetilen heteroatom katkılı karbon malzemelerle kolayca elde edilebilir. Bu durumda, MOF'lerin organik bağlayıcıları, piroliz sırasında ilave substratlar kullanılmadan karbon matrislerine dönüştürülebilmektedir. Öte yandan öncülerin içsel gözenekli çerçevesi, gözenek oluşturu kimyasallar kullanılmadan tutulmaktadır (Song *et al.* 2016).

Pt alaşımları

Diğer metallerle alaşımlanmış veya modifiye edilmiş Pt katalizörleri, Pt büyümesi ve göçünden kaynaklanan ciddi aktivite kayıplarını önlemek için kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Ayrıca PEM yakıt pili katalizörleri, uzun vadeli dayanıklılık açısından geliştirilebilmektedir. Bu yöntem ayrıca Pt yükleme ve yakıt pili maliyetlerini düşürmeye yardım etmektedir. Pt ile alaşım yapmak için en çekici elementler çeşitli geçiş metallerinden seçilir. Co, Cr, Fe, Ni ve Pd içeren Pt alaşımları çeşitli hazırlama yöntemleri kullanılarak sentezlenmiş ve PEM yakıt pillerinde incelenmiştir (Shao *et al.* 2016).

Pt bazlı alaşım katalizörleri gibi modifiye edilmiş Pt katalizörleri, Pt bazlı katalizörün dayanıklılığını geliştirme potansiyeline sahiptir. Meselâ, (Mani *et al.* 2008) çekirdek-kabuk nano-parçacık yapısına sahip Pt-Cu katalizörlerini hazırlamak için bir "alaşım giderme" yöntemi kullanılmıştır. Sonuç Cu'nun Pt-Cu bimetaliklerinden elektrokimyasal olarak alaşımsızlaştırılmasının katalizör yüzey aktivitelerini önemli ölçüde değiştirdiğini ve potansiyel döngü koşulları altında dayanıklılığını geliştirdiğini göstermiştir. Chen *et al.* (2017) PEM yakıt pillerinde ORR için, olağanüstü dayanıklılık ve aktiviteye sahip desteklenmeyen Pt ve Pt-Pd nanotüpler oluşturmuşlardır. Araştırmacılara göre bu mükemmel özellikler, geleneksel katalizörlerin bozunma yollarının çoğunu ortadan kaldırabilen veya en aza indirebilen, çeşitli uzunluk ölçeklerini kapsayan benzersiz bir boyut karışımından kaynaklanmaktadır (Chen *et al.* 2007).

Pt alaşımlarının daha yüksek ORR aktivitesi, çeşitli faktörlere bağlanmıştır. Daha kısa Pt-Pt bağ uzunluklarından kaynaklanan sıkıştırıcı gerinimler, geçiş metali çözünmesine bağlı

olarak artan yüzey pürüzlülüğü, Pt'nin d-bant merkezinin aşağı kayması veya gerinim ve ligand etkileri nedeniyle d-bant aralığının modifikasyonu ve gecikmiş oksit oluşumu bazılarıdır. İlk asit muamelesi ve potansiyel döngü sırasında, Pt-kabuk benzeri bir yüzeyin oluşturulduğu yaygın olarak varsayılmaktadır. Pt alaşımlarının aktivite artışı geçiş metallerinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle geçiş metallerinin türü ve miktarının ORR aktivitesi üzerinde kesinlikle belirgin etkileri vardır. Farklı M metallerinden (M = Co, Ni, Fe, Cu, Ag, Au Pd, Mn, Al, vb.) oluşan PtM alaşımları sentezlenmiş ve aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Daha iyi aktiviteleri nedeniyle Co, Ni ve Fe daha kapsamlı bir şekilde incelenmiştir (Bing *et al.* 2010; Shao *et al.* 2016).

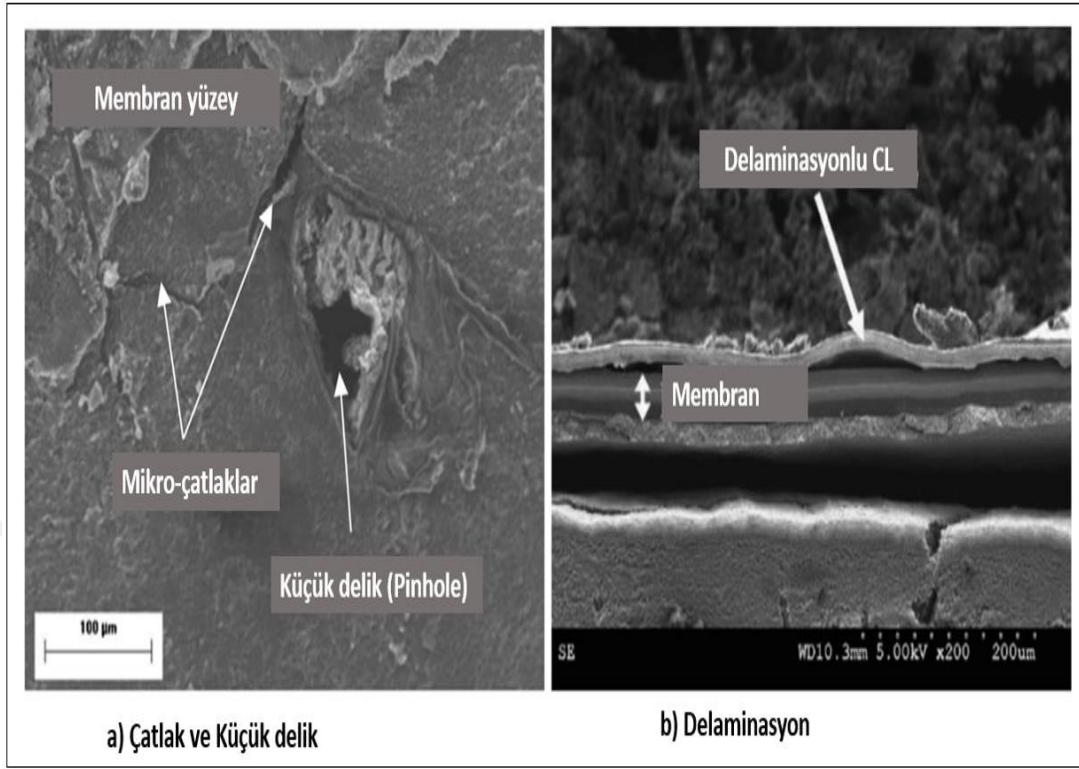
Pt alaşımlarındaki aktivite artışının kristal oryantasyonlarına bağlı olduğu bilinmektedir. Mesela, Pt₃Ni(111), Pt₃Ni(100) ve (110)'den önemli ölçüde daha aktif olmaktadır. Geleneksel Pt alaşım parçacıklarının yüzeylerinde heterojen yüzeyler, kenarlar, köşeler ve diğer kusurlar bulunur ve bu da düşük aktiviteye neden olmaktadır. Pt alaşımlarının yapısal etkisini en üst düzeye çıkarmak için, yalnızca yüzü açıkta kalan şekil kontrollü Pt alaşımlı nanokristaller (NC'ler) ideal olabilmektedir. Öncü ligandların Pt-Ni NC'lerin boyut ve şeklini kontrol etmede kritik bir rol oynadığı bulunmuştur (Kaewsai & Hunsom, 2018; Ren *et al.* 2020; Sakamoto *et al.* 2014).

MEA degradasyonu

PEM yakıt pillerindeki zar protonları anottan katoda taşımak, negatif elektronları yalıtırmak ve reaktanları (yani hidrojen ve oksijen) ayırmak için kullanılmaktadır. Bu yüzden zar protonlar için iyi bir iletken, elektronlar için bir yalıtkan ve fiziksel ve kimyasal olarak dayanıklı olmalıdır (Zhao & Li, 2019).

Membranların degradasyon modları üç türdür; mekanik, termal ve kimyasal/elektrokimyasal (Yue *et al.* 2021). Membranın mekanik bozunma modları arasında iğne delikleri, çatlaklar (Şekil 13a) ve membran elektrot arayüzünde katman ayrımı (Şekil 13 b) bulunmaktadır. Bunun gibi bozunma mekanizmaları, PEM yakıt pili çalışmasının ilk aşamalarında yaygın olmaktadır. Membranların, CL'lerin ve membran elektrot tertibatının (MEA) üretimindeki üretim hatalarına yaygın olarak neden olmaktadır. Küçük delikler ve çatlaklar karşılık gelen elektrotlarında reaktanların çaprazlamasına neden olabilir ya su ve termal yönetimin ciddi şekilde bozulmasına ya da hidrojen ve oksijenin doğrudan yanmasına yol açabilir. Bu ciddi güvenlik tehlikelerine neden olabilmektedir. Başka bir mekanik bozunma türü, membran elektrot kontağının katman ayrımı olmaktadır. Stres döngüsünün bir yan etkisinden kaynaklanıyor olabilmektedir. Membran-elektrot arayüzündeki katman ayrımı,

arayüz direncinde önemli bir artışa ve performansta önemli bir düşüşe neden olmaktadır (Yue *et al.* 2021; Zhao & Li, 2019).

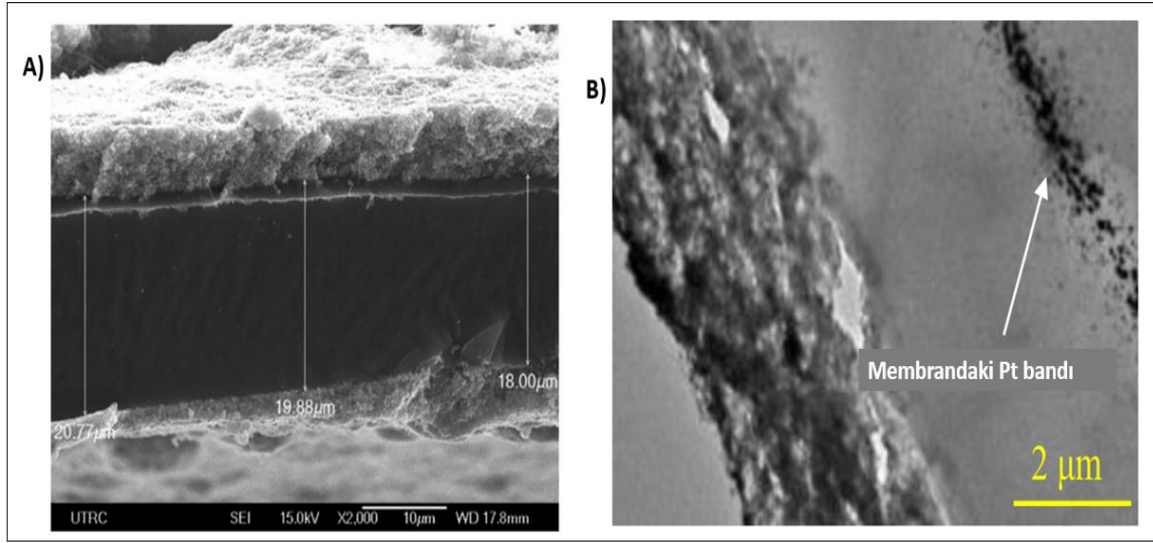


Şekil 13. Membranların mekanik degradasyon modları: (a) Küçük delik ve çatlak oluşumu ve (b) Katman ayrımı (Zhao & Li, 2019)

Diğer bir önemli membran bozunma mekanizması termal degradasyonu olmaktadır. Genellikle yüksek sıcaklıklarda malzeme bozulmasından kaynaklanmaktadır. Cam geçişi, geleneksel perflorosülfonik asit PFSA membranlarının yaklaşık 80 °C'lik sıcaklıklarda bozulmasına neden olabilmektedir. Sıcaklık 280 °C'nin üzerinde olduğunda PTFE benzeri moleküler omurgalara sahip perflorosülfonik asit, PFSA membranları sülfonat asit gruplarının yanları yoluyla ayrışmaya maruz kalmaktadır. Florür emisyon hızı ölçülerek membranların ayrışması incelenebilmektedir. Gelişmiş elektrokimyasal kinetik, su yönetimi ve CO toleransı için PEM yakıt pilini 120 °C'nin üzerinde çalıştırmak için çok çaba sarf edilmiştir. Ancak yüksek sıcaklık ve düşük nem seviyesindeki susuz koşullardan kaynaklanan membran iletkenliğinin azalması hücre performansını önemli ölçüde bozabilmektedir (Xie *et al.* 2021).

Membranın tipik kimyasal ve elektrokimyasal bozunmaları membran incelmesini (Şekil 14 a) ve membrandaki platin (Pt) bandını (Şekil 14 b) içermektedir. Yukarıda bahsedilen termal bozulma malzemenin ayrışmasına neden olabilir ve hidrojen ve oksijenin ekzotermik yanması da iğne delikleri ve mikro çatlaklar oluşturabilmektedir. Anot ve katot reaksiyonları sırasında oluşan peroksit (HO*) ve hidro-peroksit (HOO*) radikalleri, membran malzemelerini daha da bozabilmektedir. Dağıtım plakalarının veya uç plakaların metal korozyonu ile üretilen demir ve

bakır iyonları gibi metal iyonlarının, radikal türlerin oluşumunu hızlandırdığı düşünülmektedir. Malzemenin ayrışması membran kalınlığının azalmasına (diğer adıyla membran incelmesine) yol açabilir (Zhao & Li, 2019).

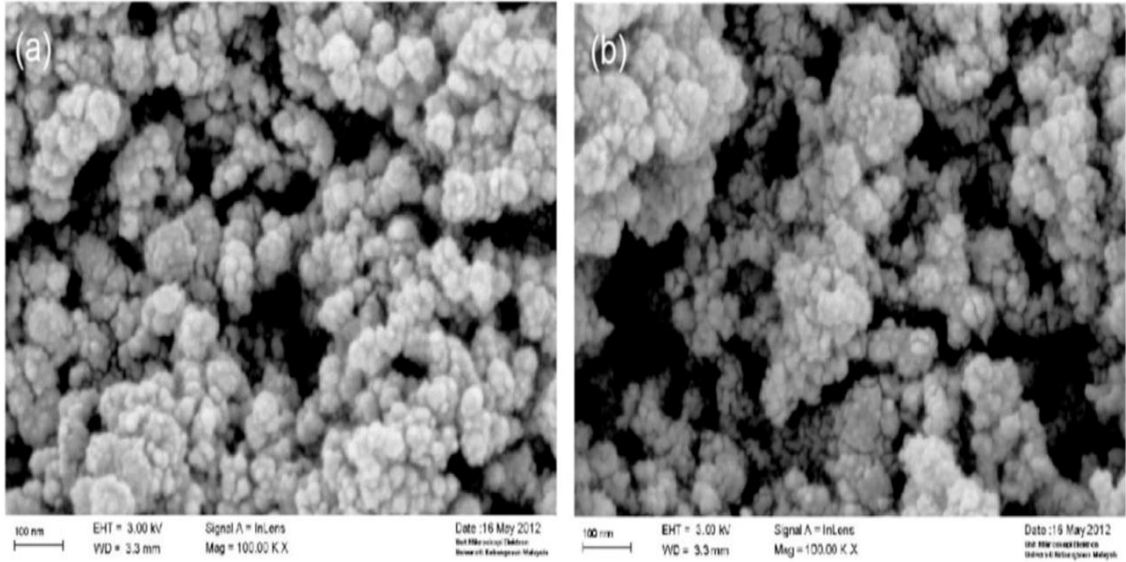


Şekil 14. a) Malzeme ayrışması nedeniyle kalınlığı azalmış membranın SEM görüntüsü b) Membran içindeki Pt bandının SEM görüntüsü (Zhao & Li, 2019)

Degrede olmuş membranların karakterizasyonu

Yakıt pili işletiminde PEMYP'de kullanılan perflorosülfonik asit iyonomer membranlar işletim döngüsü sırasında eşzamanlı kimyasal ve mekanik bozunmaya maruz kalır. Membran dayanıklılığının ve performansının önemine rağmen yapısal bozulmasının anlaşılması gereklidir. Membran degradasyonunu araştırmak için farklı analitik yöntemler kullanılabilmektedir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), aktarıcı elektron mikroskobu (TEM) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), membran karakterizasyonunda kullanılan karakterizasyonlardan bazıları olmaktadır. Bunlar arasında nano partikülleri ortaya çıkarmak için iki boyutlu yöntemler gösterilmiştir ve membran bozunma mekanizmalarının mikroskobik özellikleri belirlenmiştir (Okonkwo, Belgacem, *et al.* 2021; L.-Y. Zhu *et al.* 2021).

Geçmiş literatüre göre, farklı araştırmacılar daha önce kimyasal ve mekanik bozulmaya maruz kalmış yakıt pillerinde perflorosülfonik asit membranlarının dayanıklılığını araştırmak için SEM kullanmışlardır. SEM, bir PEMYP'deki hasarlı bir membranın veya elektrotun bozulmuş yüzeyini veya kesit morfolojisini yorumlamak için bir karakterizasyon yaklaşımı olarak kullanılabilmektedir. Şekil 15 (b)'de gösterilen SEM görüntüsü karbon destek (Pt/C) üzerindeki platin (Pt) dağılımının yanı sıra katottaki karbon korozyonu ve elektrot yapısal değişimi hakkında önemli bilgiler göstermiştir. Bu karbon substrat içeriği azalması ve Pt/C'den gelen parlak renk azalması ile kanıtlanmıştır, Şekil 11(a) (Okonkwo, Belgacem, *et al.* 2021)



Şekil 15. Katodun FESEM görüntüleri (a) İlk görünüm ve (b) 80 °C'de 100 saat sonraki görünüm (Okonkwo, Belgacem, *et al.* 2021)

Su yönetimi

Yakıt pili sisteminde çalışmanın ana ürünü olarak su, temel bileşenlerinin tüm bölümlerinde bulunmaktadır. Bu nedenle PEMYP'lerin verimli ve istikrarlı çalışmasını sağlamak için su taşımacılığını iyi yönetmek önemlidir. Yakıt pili yığınındaki su dengesi, PEMYP'lerle ilgili en zor sorunlardan biridir. Her hücrede kimyasal reaksiyon meydana geldikçe su üretilir. Akış kanalındaki sıvı su taşıma özelliklerinin incelenmesi ve su yönetiminin optimize edilmesi, PEMYP'lerin tasarımı için büyük bir öneme sahiptir. Su, elektro-ozmotik sürüklenme (EOD), termal-ozmotik sürüklenme (TOD), hidrolik geçirgenlik (HP) ve geri difüzyon (BD) gibi birçok farklı mekanizma ile bir PEMYP'de taşınır. Protonlar tarafından sürüklenme nedeniyle membran boyunca su taşıma işlemine, proton iletkenliği ve nem arasındaki ilişki ile ilgili olan EOD denir. EOD katsayısı 1 mol proton tarafından zar boyunca aktarılan su molleri olarak tanımlanır. Geri difüzyon (BD), katottaki konsantrasyon gradyanı suyun membrandan difüzyonunu sağladığında meydana gelir. Katotta su birikmesi, hem elektro-ozmotik sürüklenme hem de katotta su üretiminden meydana gelir. Katottaki su gaz difüzyon desteği yoluyla akış kanalına taşınabilir, ısıtıcılar aracılığıyla buharlaştırılabilir veya membrandan anoda doğru yayılabilir (X. Wang *et al.* 2021; Xiao *et al.* 2021; J. Zhao *et al.* 2021).

Su yönetimi, PEMYP teknolojisinin kritik bir bileşenidir. Yang *et al.* PEMYP için model sistemi simüle etti ve yanlış su yönetimi nedeniyle sistemin performansının büyük ölçüde bozulduğunu ve yakıt pilindeki dehidrasyonu artırdığını bulmuştur. Uygun su yönetimi ile PEMYP'ler normal performansa geri döndürülebilir ve verimlilikleri geliştirilebilmektedir.

PEMYP operasyonu sırasında, üretilen fazla su, akış kanallarının yanı sıra katot ve anoda girebilmektedir. Katot veya anodu çok fazla su kaplarsa PEMYP başarısız olur. Aksi takdirde çok az su PEMYP'nin düzgün çalışmasını engelleyebilir. Bunlar, taşma ve dehidrasyon gibi su yönetimi sorunlarıyla ilgili olmaktadır. Termal yönetimle birlikte uygun olmayan su yönetimi PEMYP'nin başarılı bir şekilde ticarileştirilmesine, hizmet ömrünün azalmasına ve genel performansın istikrarsız hale getirilmesine yönelik önemli bir sorun ve büyük bir engel haline gelmiştir (Gutru *et al.* 2020).

Termal yönetim

PEMYP teknolojisi için ticarileştirilmeden önce önemli teknik zorluklar mevcuttur. Bunlar arasında uygun termal yönetim çözülmesi gereken en kritik teknik sorunlardan biri olarak kabul edilmiştir (Kandlikar & Lu, 2009).

Proton değişim membranlı yakıt pillerinin sıcaklık etkilerini anlamak, performanslarını ve dayanıklılıklarını geliştirmek için çok önemlidir. PEM yakıt pili tarafından üretilen atık ısı miktarı, sağlanan elektrik gücü miktarıyla karşılaştırılabilir ve bu da enerji verimliliğini kabaca yüzde 50'ye düşürmüştür. 100 kW'lık bir otomobil yakıt pilli motorunun ısı yayma hızının da 100 kW olduğunu göstermektedir. Ayrıca, PEM yakıt pilleri yalnızca küçük sıcaklık değişikliklerine dayanabilmektedir. Mevcut PEM yakıt pilleri, 60–80 °C sıcaklık aralığında çalışır. Bu aralık PEM'in, en yaygın olarak Nafion'un (E.I. DuPont de Nemours, Wilmington, DE'nin bir ticari markası) malzeme özellikleri tarafından belirlenir. Maksimum yakıt pili çalışma sıcaklığı, Nafion'un iyi hidrasyon (güçlü proton iletkenliği) talebi nedeniyle kabaca 80 °C ile limitli olmaktadır. Öte yandan, 60 °C'nin altındaki bir hücre sıcaklığı suyun yoğunlaşmasına ve elektrotlarda su taşmasına neden olabilir ve sonuçta reaktan kütle taşınımına karşı ilave dirençten kaynaklanan bir voltaj kaybı meydana gelebilmektedir. Proton iletkenliği ve elektrokimyasal reaksiyon kinetiği dikkate alındığında, düşük bir çalışma sıcaklığı da elverişsiz olmaktadır. Bu katı termal özellikler, ciddi bir ısı taşıma sorunu yaratmaktadır (Chen *et al.* 2021).

Reaksiyonların entropik ısı, elektrokimyasal reaksiyonların tersinmezliği ve ohmik dirençlerinin yanı sıra su yoğunlaşması, PEMYP'de ısı oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Elektrokimyasal sürecin entropi değişimi, akım akarken sabit bir sıcaklığı korumak için elektrot odasına verilmesi veya buradan çıkarılması gereken entropik ısı olarak temsil edilmektedir. Bir yakıt pili içindeki elektrokimyasal reaksiyonların tersinmezliği, yani anot ve katot üzerindeki aşırı potansiyel önemli bir ısı üretimine neden olur. Yakıt pili reaksiyonunun iki elektrot reaksiyonuna bölünmesi nedeniyle hem anotta hem de katotta ısı üretildiği kolaylıkla görülmektedir. Bununla birlikte, entropi kaymasının asimetrisi ve iki elektrot arasındaki aşırı

potansiyel nedeniyle, katotda daha fazla ısı üretilmektedir. Bunun bir sonucu olarak MEA boyunca sabit bir sıcaklık dağılımını sürdürmek zor olmaktadır. Hem proton akışı hem de elektron akımı ile ohmik ısı üretilmektedir. Ohmik kayıpların azaltılmasında her zaman daha yüksek iletkenlik istenir. PEM yakıt pilinin güç çıkışı, entropik ısı, tersinmez reaksiyon ısı ve ohmik ısıtmanın toplamı ile karşılaştırılabilmektedir. Kabaca toplam ısı salınımının sırasıyla %55, %35 ve %10'unu oluştururlar (Kandlikar & Lu, 2009).

PEMYP'de oluşturulan ısı genellikle soğutma sistemi tarafından dağıtılır veya iletim-konveksiyon yoluyla yığının yüzeyleri boyunca aktarılmaktadır. Polimer elektrolit, katalizör tabakası, gaz difüzyon tabakası (GDL) ve bipolar plaka dahil olmak üzere bir PEMYP'de kullanılan ayrı bileşenlerin termal özellikleri, ısı uzaklaştırma oranını (BPP) belirlemektedir. PEMYP'nin farklı bileşenlerinde, farklı ısı iletim yöntemleri bulunmuştur. Polimer elektrolit yoluyla ısı transferi neredeyse tamamen ısı iletimi yoluyla olurken hem iletim hem de taşınım katalizör tabakasında ve gaz difüzyon tabakasında ısı transferine önemli katkı sağlamaktadır. PEMYP'deki ısı ve su taşımalarının doğası gereği bağlantılı olması gerçeğinden başka bir komplikasyon ortaya çıkar: (i) buharlaşma ve yoğunlaşma süreçlerine sırasıyla gizli ısı emilmesi ve salınması eşlik etmektedir. (ii) İyi ısı borusu etkisinin bir sonucu olarak su ve ısı taşınımını birlikte gerçekleştirmektedir. Ayrıca, (iii) doymuş buhar basıncı, yerel sıcaklıktan büyük ölçüde etkilenmektedir (Chen *et al.* 2021; Kumar *et al.* 2021).

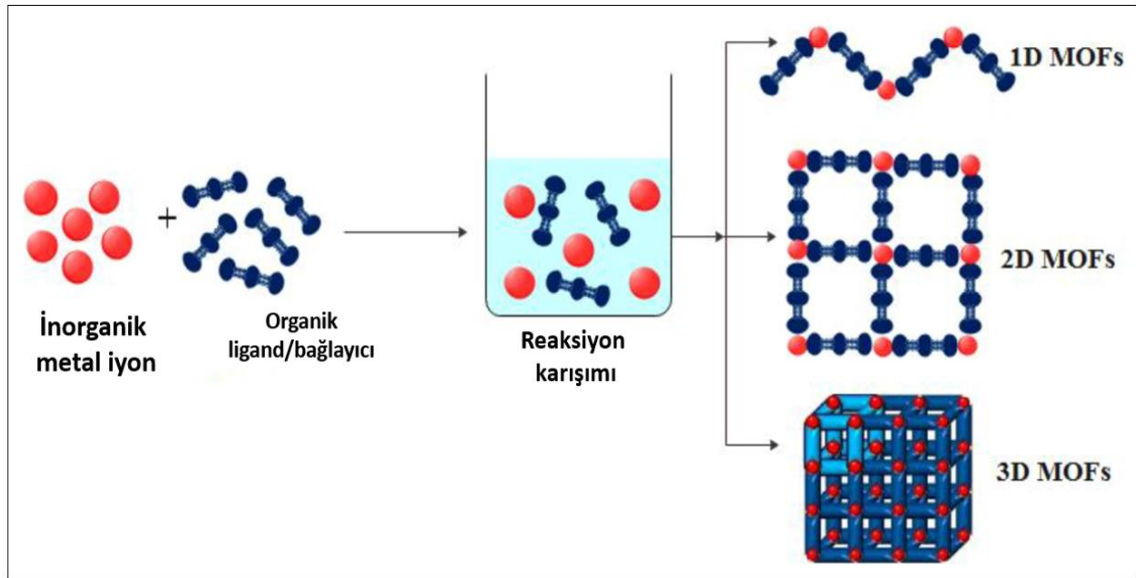
Metal Organik Çerçevesler (MOFler)

Poröz malzemeler periyodik bir gözenekli sistemi destekleyen, düzenli organik veya inorganik yapıdan oluşmaktadır. Gözenekli malzemeler alanında yapılan araştırmalar kataliz, ilaç taşınımı, gazların ayrılması ve konuk molekülün depolanmasındaki potansiyel uygulamaları nedeniyle uzun süredir büyük ilgi görmüştür. Ayrıca gözenekli kristal malzemeler bu uygulamalarda kullanım için mükemmeldir (Adegoke & Maxakato, 2021).

IUPAC'ın tanımına göre, gözenekli malzemeler çeşitli gözenek boyutlarına göre mikro gözenekli (<2 nm), mezo gözenekli (2 nm-50 nm) ve makrogözenekli (>50 nm) malzemeler gözenekli malzemeler olmak üzere üç gruba ayrılabilir. Hiyerarşik olarak yapısal gözenekli malzemelerin yapısal ve gözenekliliğin mikro gözenekliden orta gözenekli ve makro gözenekli çok sayıda uzunluk ölçeğini kapsayacak şekilde gözenekli bir hiyerarşi gösterdiği bilinmektedir. Gözenekli malzemelerin olağanüstü çeşitlilikleri ve olağanüstü performansı gibi yapısal benzersizliği, enerji depolama-dönüştürme ve diğer uygulamalar için gerekli fonksiyonel katalizör malzemeleri olarak daha kapsamlı kullanımlarını mümkün kılmıştır (Adegoke & Maxakato, 2021; Wang & Astruc, 2019).

Daha yüksek yüzey alanlarına ve daha düşük yoğunluklarına ek olarak çok seviyeli gözeneklere, her seviyede düzenli gözeneklere, gözenek seviyeleri arasında daha yüksek ara bağlantıya, daha geniş erişilebilir alanlara ve olağanüstü hacim değişikliği uyumuna sahiptirler. Bu mükemmel özellikler kütle difüzyonunu ve iyon/elektron taşınımını kolaylaştırır böylece enerji dönüşüm teknolojilerinde büyük önemlerini gösterir. MOF'lar ve MOF'den türetilen malzemeler büyüyen gözenekli madde ailesidir (Wang & Astruc, 2019; Zhao *et al.* 2016).

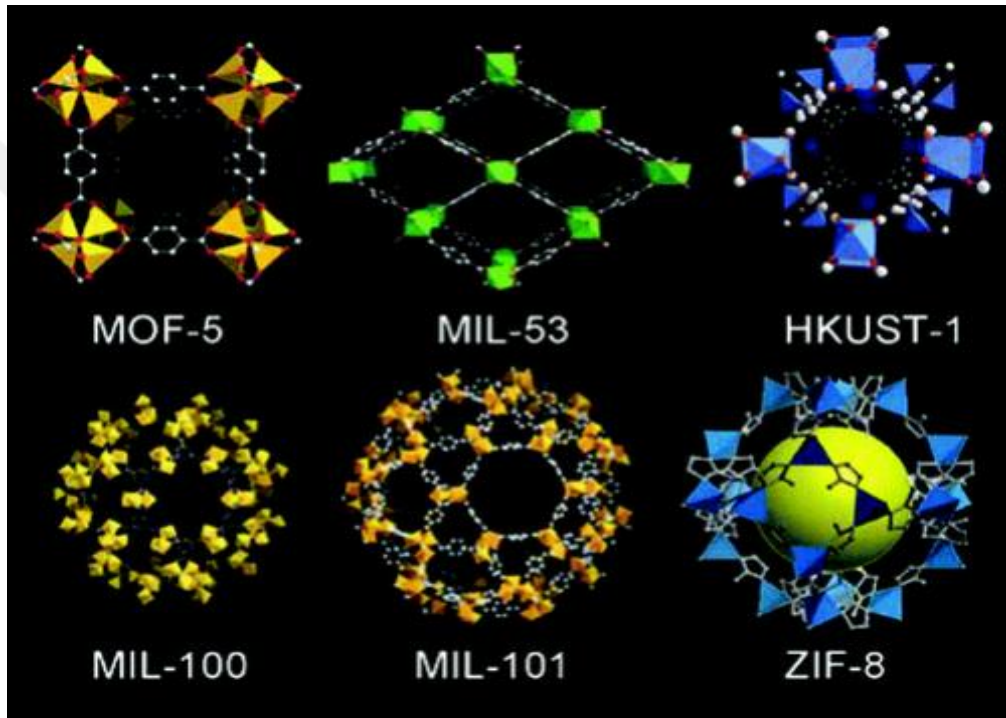
Bazen gözenekli koordinasyon polimerleri (PCP'ler) olarak bilinen metal organik çerçeveler (MOF'ler), metal iyonlarının organik bağlayıcılarla kendiliğinden montajı ile hazırlanan yüksek dereceli kristal malzemelerdir (Şekil 16). Organik yapılar bu bağlayıcıları oluşturmaktadır. Tri-karboksilik asitler, piridil grupları ve imidazoller bunların arasında yer almaktadır (Sud & Kaur, 2021).



Şekil 16. Metal iyonları ve organik bağlayıcılar kullanarak tek boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu ağların metal-organik çerçeve sentezi (Sud & Kaur, 2021)

MOF'lar çeşitli çekici özelliklere sahip olmaktadır. Bunlar arasında çeşitli topolojiler, son derece düşük yoğunluk, yüksek gözeneklilik, ayarlanabilir gözenek ve molekül boyutları ve geniş yüzey alanları bulunmaktadır. Ayrıca metal organik bağlayıcı veya ikincil bina ünitesini (SBU) değiştirerek kolayca işlevselleştirilirler. Organik molekülleri gözenekli malzemelere dahil etmek, aynı zamanda daha hidrofobik olan malzemelerle sonuçlanmaktadır. Bu özellikler, katalizörlerde gözenekli malzemelerin kullanımı ve gaz depolanması ve ayrıştırılması dahil olmak üzere sayısız uygulama için büyük ilgi görmektedir (Gangu *et al.* 2016). MOF'lerin en çekici özelliği araştırmacıların her bir özel uygulama için mükemmel gözenekli materyali “tasarlamaya” yönelik özellikleri uyarlamalarını sağlayan çok yönlülüğüdür (Farid *et al.* 2018; Wang & Astruc, 2019).

Bu alandaki muazzam ilerlemeler nedeniyle bu alanda giderek isimlendirmede daha fazla kısaltma elde edilmiştir. Ancak şimdiye kadar MOF'ların isimlendirilmesi için belirli bir kural yoktur. (MOF-5, UiO-66, HKUST-1, MIL-53, MOF-235, ZIF-8 ve MOF-253 vb.). İsimleri ya tip yapılarına göre ya da örneğin MIL (Material Institute Lavoisier), UiO (Universitetet i Oslo) ve HKUST (Hong Kong Bilim ve Teknoloji Üniversitesi) gibi ilk sentezleyen üniversite gibi keşif yerini vurgulamaktadır. Ek olarak izoretiküler MOF'ler (IRMOF'ler), mikro gözenekli MOF'ler (MMOF'ler), gözenekli koordinasyon ağları (PCN') gibi yapıları. s) ve gözenekli koordinasyon polimerleri (PCP'ler). Farklı MOF yapılarının birkaç örneği Şekil 17'de gösterilmektedir (Wang & Astruc, 2019).



Şekil 17. Farklı araştırma grupları tarafından iyi çalışılmış bazı MOF'lerin yapıları (Wang & Astruc, 2019)

MOF'ların tarihsel gelişimi

“Metal organik çerçeve” terminolojisi Yaghi ve arkadaşlar 90'lı yılların ortalarında PCN'lere ve MOF'lere olan ilgisi, bu on yıldan daha önce başlamıştır. Hoskins ve Robson, makalelerini yayınladıklarında katalitik ve gaz emilimi özelliklerine sahip geniş bir yelpazede kararlı, mikro gözenekli ve kristal katıların oluşumunu öngörürler (MacGillivray, 2010).

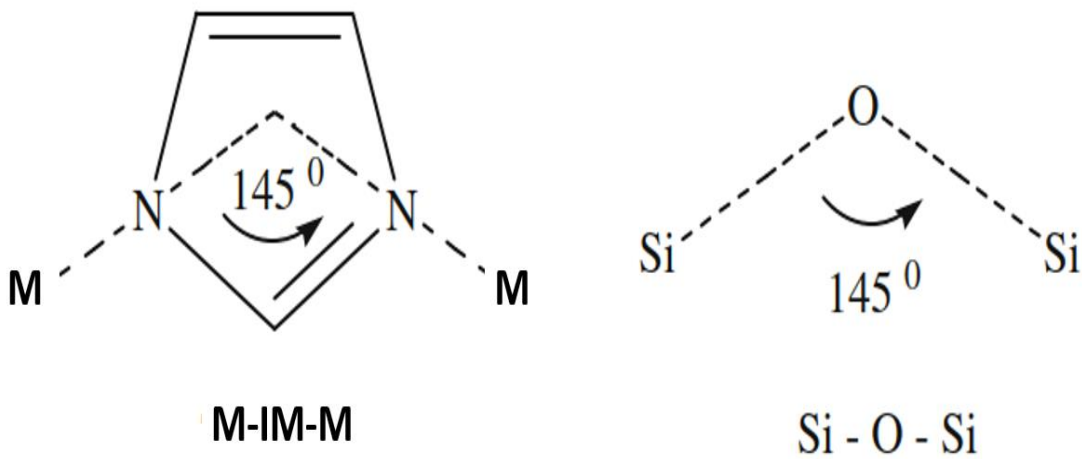
Bununla birlikte MOF terimi, ilk olarak 1995'te Yaghi ve arkadaşları tarafından katmanlı bir yapıya sahip bir bakır MOF üretmek için hidrotermal sentezi kullandığında tanıtıldı. İki yıl sonra Kitagawa ve diğerleri bir 3D MOF'in gaz emme özellikleri olduğunu bildirdi. 1999 yılında, MOF-5 ve HKUST-1 sentezi ilk olarak rapor edildi ve istisnai

gözeneklilik ve kararlılıklarından dolayı hızla en çok çalışılan MOF'ler haline geldi (MacGillivray, 2010).

2002 yılında, Yaghi ve arkadaşları işlevselliği ve gözenek büyüklüğünü sistematik olarak değiştiren bir dizi çinko dikarboksilat aracılığıyla izoretiküler kimya kavramını ortaya koymuştur. İzoretiküler “aynı ağa dayalı” veya aynı topolojiye sahip anlamına gelir. MOF-5, -Br, -NH₂, -OC₃H₇, -OC₅H₁₁, -C₂H₄ ve -C₄H₄ gibi çeşitli organik gruplarla fonksiyonelleştirildi ve gözenek boyutu da uzun moleküler desteklerle genişletildi. Aynı yıl MOF ailesinin yeni bir üyesi bir sonraki bölümde daha fazla tartışılacak olan zeolitik imidazolat çerçeveleri (ZIF'ler) olarak tanıtıldı (Gangu *et al.* 2016).

Zeolitik İmidazolat Çerçeveler (ZIF'ler)

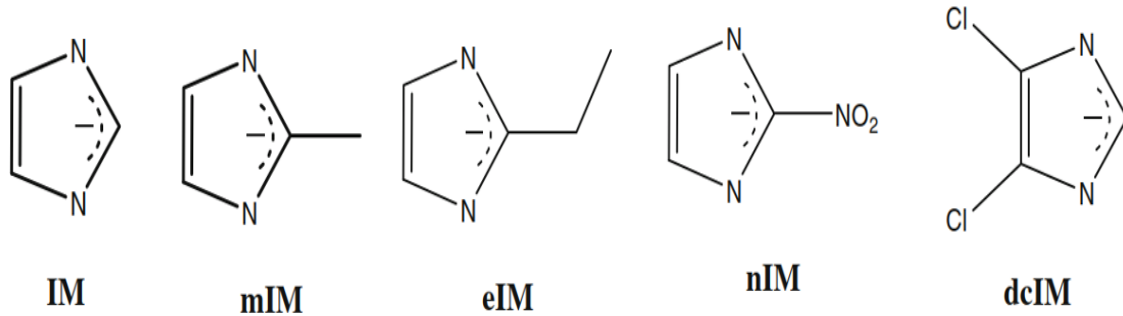
ZIF'nin yapısı, tetrahedral bir düzenlemede organik imidazolat bağlayıcılara bağlı çinko veya kobalt gibi geçiş metal atomlarından oluşmaktadır. Literatürde birçok farklı ZIF bildirilmiştir. ZIF'ler genellikle, ayarlanabilir nano gözeneklere sahip nötr bir çerçeve oluşturmak için imidazolat bağlayıcılar kullanılarak, çinko veya kobalt gibi bir metal iyonu ile azotun birleştirilmesiyle oluşturulmaktadır. ZnN₄ veya CoN₄ tetrahedral kümelerinin varlığı gözeneklerin gelişmesine neden olmaktadır. Misafir moleküllere gaz depolama ve kataliz gibi amaçlarla gözenek ve kanallarından erişilebilmektedir. Gaz ayrımı ve katalizör için faydalı olan moleküler düzeyde moleküller arasında ayırma yapabilmektedir. Adlarının nedeni çerçevelerinin yapısının metalin (Zn²⁺ veya Co²⁺) silikonun yerini aldığı ve oksijenin imidazolat ligand ile değiştirildiği alüminosilikat yapılarına (Si-O-Si) çok benzer olmasıdır (IM) (Mohamud & Yurtcan, 2021). Her iki durumda da bağ açıları, Şekil 18'de gösterildiği gibi 145 °'dir.



Şekil 18. ZIF'lerde metal-imidazolat ve zeolitlerde Si-O bağ açısı arasındaki benzerlikler (Park *et al.* 2006)

Belirli bir ZIF tarafından benimsenen yapı esas olarak kullanılan imidazolat ve çözücü tipine bağlıdır ve sentezlerinde işlevselleştirilmiş imidazolat ligandları kullanılarak ZIF'lerde

daha fazla yapısal çeşitlilik mümkün olmaktadır. ZIF malzemeleri, geleneksel zeolit yapılarına benzeyen sod, rho, gme, lta ve ana gibi topolojilere sahip olmaktadır. Şekil 19, imidazolat bağlayıcı varyasyonlarının çeşitli örneklerini göstermektedir. Ek işlevsel gruplar belirli uygulamalar için ZIF'lere ek işlevsellik sağlayabilir. İnorganik-organik bileşimleri ve işlevselleştirilmiş imidazolat bağlayıcıları nedeniyle, ZIF'ler zeolitlerden çok daha yönlüdür. Bu yapılarını ve gözenek boyutlarını kontrol etmeyi çok daha kolay hale getirir ve böylece ZIF özelliklerinin daha erişilebilir ayarlanmasına izin verir.

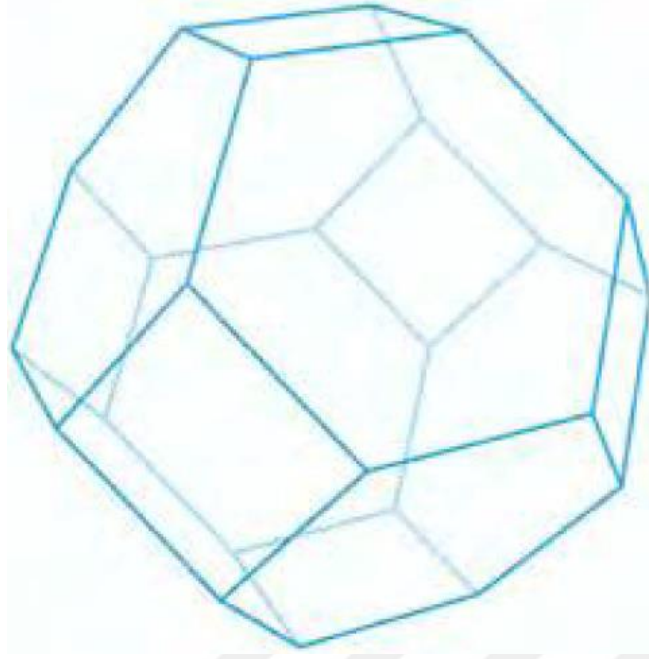


Şekil 19. ZIF sentezinde sıklıkla kullanılan en önemli imidazol bağlayıcıları. IM= imidazolat, m-IM= 2-metil imidazolat, eIM= etil imidazolat, n-IM=nitro imidazolat, dcIM= dikloro imidazolat (Phan *et al.* 2009)

Bununla birlikte, birçok operasyonel durumda, ZIF'lerin termodinamik stabilitesi, metal-ligand bağ kuvveti tarafından belirlenmektedir. Sonuç olarak, çerçeveyi oluşturan bağların gücü, ZIF'lerin stabilitesini belirlemek için kullanılabilir. Belirli bir ligandla metal-ligand bağ güçlerinin metal katyon yükleriyle olumlu ve iyonik yarıçapla negatif ilişkili olduğu bilinmektedir. Yük yoğunluğu kavramı, yük ve yarıçapın etkilerini birleştirmek için kullanılabilir. Daha büyük yük yoğunluklarına sahip yüksek değerli metal iyonları ile daha güçlü koordinasyon bağları oluşturulabilir. Sonuç olarak, ligandlar ve koordinasyon ortamı aynı kaldığında daha kararlı bir çerçeve oluşturulmaktadır (Mohamud & Yurtcan, 2021).

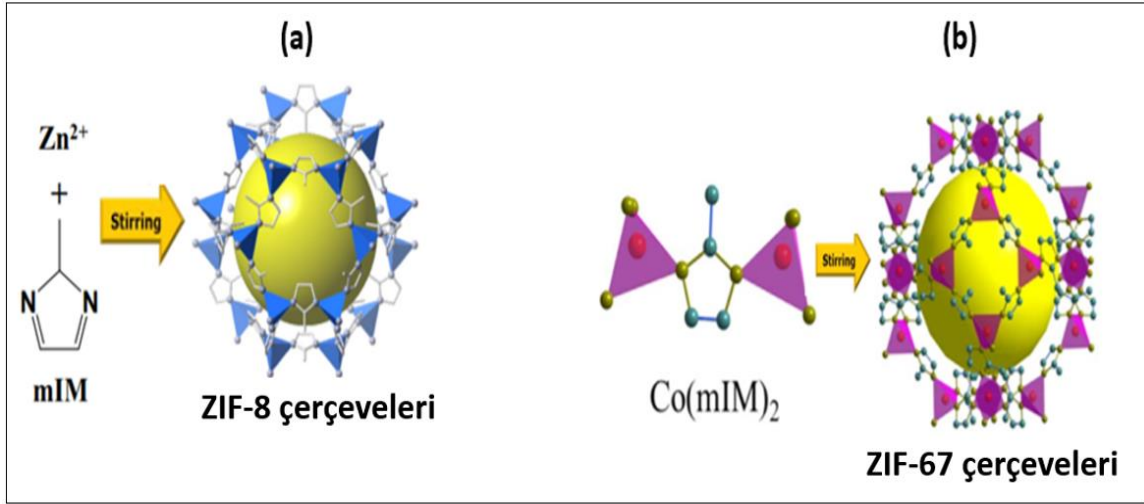
ZIF-8 ve ZIF-67

En çok incelenen ZIF'lerden ikisi, çinko veya kobalt hekzanitrat ve 2-metil imidazolden oluşan ZIF-8 ve ZIF-67'dir. Sodalit (SOD) olarak bilinen bir tür zeolit yapısı oluştururlar ve Şekil 20'de de gösterilen kesik bir oktahedron oluştururlar. Bunlar Şekil 20'de gösterildiği gibi genişletilmiş bir 3D çerçeve oluşturmak için bir araya gelirler. ZIF'ler, daha önce incelenen herhangi bir MOF'a benzemeyen geri akış organik çözücüler, su ve sulu alkali çözeltisinde kayda değer kimyasal stabiliteye sahiptir (Bhattacharjee *et al.* 2014; Noh *et al.* 2018).



Şekil 20. Kesilmiş bir oktahedron oluşturan sodalit birim hücresi (Bhattacharjee *et al.* 2014)

ZIF-8 ve ZIF-67 gibi sodalit (sod) yapılı ZIF'ler benzersiz saf tetrahedral yapıları, ucuz öncülleri, güvenilir hazırlanması kolay ve oda sıcaklığında tekrar üretilebilir olmaları nedeniyle ORR kataliz uygulamasında sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra geniş yüzey alanı ve 10 Å'den büyük gözenek çapının benzersiz katalitik özellikleri vardır (Şekil 2.17) (Banerjee *et al.* 2008; Noh *et al.* 2018).



Şekil 21. (a) ZIF-8 ve (b) ZIF-67'nin simetrik yapıları (Mohamud & Yurtcan, 2021)

ZIF-8 ilk kez Yaghi ve arkadaşları tarafından 2006'da solvotermal sentez kullanılarak rapor edilmektedir. ZIF-8 diğer zeolitler gibi 20 nm ~1.8 µm arasında değişen sodolit (SOD) yapısı 11.6Å'lık büyük gözenek hacmi ve 900 -1600 m²/g arasında BET yüzey alanı ile hem mezo hem de mikro gözenek özellikleri sergiler ve özellikleri sentez yöntemine bağlıdır. Bir katalitik uygulamada partiküller ne kadar küçükse, özellikle ORR katalizörü incelenirken

ölçülen yüzey alanı o kadar yüksek olmuştur. ZIF-, kimyasal olarak sentezlenebilir veya Basolite® ticari adı altında ticari olarak elde edilebilir. ZIF-8'e olan büyük ilgi kolay hazırlanmasından, geniş bir yüzey alanına sahip yüksek gözenekliliğinden ve özellikle su ve hatta NaOH sulu çözeltisinde mükemmel stabilitesinden kaynaklanıyor gibi görünmektedir. ZIF-8'in bu özellikleri gözenekli karbon nanomalzemeler olarak ve PEMYP katotta ORR için metal nanopartiküllerin katalizör desteği olarak yaygın kullanıma yol açan pratik uygulamalar için faydalıdır (Banerjee *et al.* 2008; Park *et al.* 2006; Phan *et al.* 2009).

SOD topolojisi ve çapları 11.6 Å olan büyük gözenekler sergileyen ve 3.4 Å çaplı küçük gözenekli pencerelerden erişilebilen kobalt bazlı bir zeolitik imidazolat çerçevesi olan ZIF-67 katalizör, adsorban ve membranlardır. ZIF-67, ZIF-8'e göre yapısalıdır. Yapı ve organik ligandlardaki benzerlik, ZIF-67'nin ZIF-8 ile yakın oluşum mekanizmasına sahip olmasını sağlar. Özellikle ZIF-67 PEM yakıt pili katot gelişiminde oksijen indirgeme reaksiyonu için Pt katalizör desteği olarak kullanılmıştır (Park *et al.* 2006; Qian *et al.* 2012; Shi *et al.* 2011).

ZIF-8 ve ZIF-67'den aktif, iletken, kararlı ve gözenekli bir karbon elde etmenin ana yöntemi malzemenin karbonizasyonu yani ZIF kristalinin inert atmosfer altında tavllanması veya ısıl işlemidir. Bu işlemin ürünü genellikle eski ligandın heteroatomlarına koordine edilmiş metal iyonları (örn., ZIF-67 için CO) içeren karbon/grafen benzeri malzemedir. Aslında bu karbon, azot ve metal öncülerinden bazı son teknoloji metal içermeyen ve metal bazlı katalizörler veya destek katalizörleri yapmak için kullanılan yöntemdir. Bu tür katalizörlerdeki en aktif metaller genellikle Fe ve Co'dur (Li *et al.* 2016; Park *et al.* 2006; Sun *et al.* 2016).

ZIF malzemelerinin sentezi

ZIF'ler hibrit organik-inorganik çerçevelerdir. Öncelikle metal katyonlardan (genellikle Zn ve Co) ve organik bağlayıcılardan (özellikle imidazolat bazlı bağlayıcı) solventli veya solventsiz yöntemler altında yapılır. A tipi gibi belirli ZIF'nin topolojik özellikleri; sodalit (sod) veya rhodesit (rho) genellikle sentez sırasında kullanılan bağlayıcı modülatör ajanlar veya çözücülerin türüne ve yöntemine bağlıdır (Sun *et al.* 2016).

MOF nanoparçacıkları gibi ZIF'ler, temel olarak en az iki yapı taşından oluşturulmuştur; imidazolat bağlayıcı ve çeşitli metal atomlu tek metal veya kümeler. İnorganik metal tuzları veya düğümleri (bağlayıcılar) olarak da bilinen uygun metal katyonlarının seçimi ZIF'in yapı koordinasyonunda ve ayrıca yapısal yoğunluklarını, kimyasal ve termal kararlılıklarını arttırmada önemli bir rol oynamaktadır. Son nanoparçacığın morfolojisi ve formu, metal iyonunun türü ile bağlayıcı ve modifiye edici ajan tarafından karar verilmektedir. Örneğin, tipik birçok atomlu metal farklı koordinasyon ve geometrilere sahip ikincil bir yapı biriminde (SBU)

birleşebilmektedir. Lineer, T-şekilli, kare düzlemsel, oktahedral, trigonal düzlemsel, trigonal prizmatik, tetrahedral, beşgen bipiramidal sadece birkaç örnektir. Geçiş metal iyonları (kobalt ve çinko gibi), sırasıyla çinko nitrat hekzahidrat ve kobalt nitrat hekzahidrat gibi diğer moleküllerle kombinasyon halinde bulunmaktadır (Gangu *et al.* 2016).

Genel olarak, ZIF'lerin sentezi iki geniş kategoriye ayrılır; toz ve film/membran bazlı, burada ZIF tozu solvente bağlı ve solventten bağımsız olarak alt bölümlere ayrılırken film veya membran bazlı ZIF'ler sırasıyla saf ZIF film/membran ve ZIF film/membran bazlı kompozit olarak ayrılmaktadır. Elektrokatalizörler toz halinde olduklarından sadece bazı önemli yeşil toz ZIF sentez yöntemleri kısaca tartışılacaktır (Mohamud & Yurtcan, 2021).

Solvent bazlı yöntem

Solvothermal proseste metal katyonu ve organik bağlayıcıyı çerçeve yapısını oluşturmak için homojenleştirmeye veya birleştirmeye yardımcı olan ZIF/MOF bileşenlerinde solventler önemli bir rol oynamaktadır (Zhang *et al.* 2015). ZIF oluşturma veya ZIF sentezinde N,N-dimetilformamid (DMF) gibi organik çözücüler ve metanol ve su gibi inorganik bazlı çözücüler kullanılmaktadır. İşlevselliğe dayalı olarak örneğin metanol gibi çözücüler sentez sonrası HCl gibi uygun asitle yıkama veya ısıtma yoluyla veya hem bir bağlayıcı hem de konuk molekül olarak kolayca çıkarılabilen konuk molekül olarak hareket edebilmektedir. Yapısal yönlendirici maddeler (SDA) gibi bazı diğer çözücüler şablon olarak kullanılmaktadır. Ekonomik ve çevresel açılardan, yeşil ZIF sentezinde su bazlı solventler kolay hazırlanmaları ve güvenlik gereksinimlerinin az olması veya hiç olmaması nedeniyle tercih edilmektedir (Mohamud & Yurtcan, 2021).

Su bazlı solvent

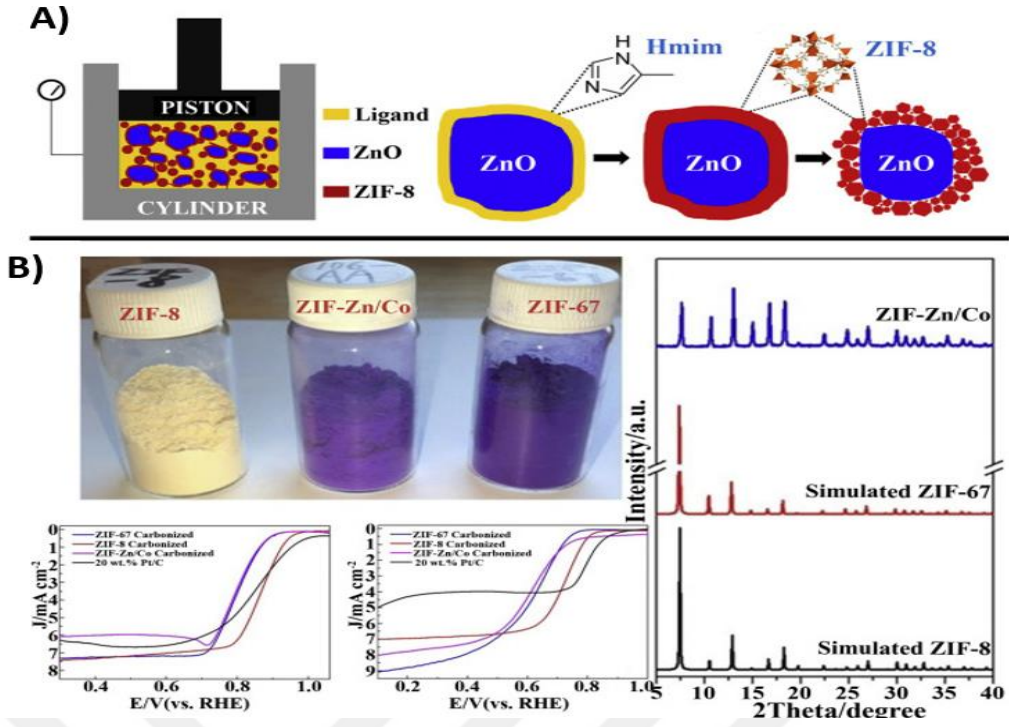
Evrensel olarak en derli toplu çözücü olarak adlandırılan su ucuzdur, kolay bulunabilir ve kirletici içermez bu arada metal katyonu ve ligandın birlikte karıştırılmasına yardımcı olarak çok önemli bir rol oynar ve bir dizi araştırmacıda daha önce ZIF sentezinde çözücü olarak su kullanmıştır. Organik çözücülerin aksine su bazlı çözücünün bertarafı kolaydır ve güvenlik önlemi alınmasına gerek yoktur. Ayrıca su çözücünün sentez sonrası çıkarılması kolay olmaktadır. DMF gibi organik çözücülerin pirolizden sonra ZIF yapısı dolayısıyla sudan elimine edilmesi zordur. Su solventi genellikle endüstriyel ölçekli üretim için arzu edilmektedir (Jian *et al.* 2015).

Solvent olmayan Yöntem

Mekanokimyasal sentez

Katalitik uygulamada genellikle organik çözücü gerektiren çok aşamalı işlemi içeren hidrotermal veya solvotermal işlemler gibi geleneksel ZIF sentezi umut verici bir mekanokimya sentezi kullanılarak üstesinden gelinmelidir. Bu işlemin hızlı bir reaksiyon süresi vardır, çünkü tamamlanması birkaç dakika ila bir saat süre almaktadır. Ayrıca solvotermalinden farklı olarak metal öncü kaynağı olarak genellikle diğer metal tuzu yerine metal oksit kullanılmaktadır. Ayrıca yan ürün olarak yalnızca su verilmektedir. Mekanokimyasal, düşük maliyetli, düşük kirlilik, kullanımı kolay ve çevre dostu bir yaklaşım olmaktadır. Bu yöntemi, reaksiyon süresini ve tehlikeli organik çözücülerin kullanımını azaltmaktadır (Pichon *et al.* 2006).

MOF sentezinde üç ana mekanokimyasal teknik kullanılmaktadır. Bunlar iyon ve iyon destekli öğütme (ILAG), temiz öğütme (NG) ve sıvı destekli öğütme (LAG)'dir. Mekanokimyasal sentezin zorlu ve HKUST-1 gibi bakır bazlı MOF yapılarıyla sınırlı olmasına rağmen, ZIF-8 sentezinde de kullanılmıştır. Bununla birlikte, ZnO ve 2-metil imidazolatın NG yönteminde hiçbir katkı maddesi olmadan öğütülmesinden başarıyla sentezlenen ZIF-8, 96 saat sonra 1480 m²/g'lik yüksek BET yüzey alanı ve 24 nm'lik parçacık boyutu verir (Sud & Kaur, 2021). Süreç hızlıdır; tüm kristal oluşum süreci ara zaman olmaksızın eş zamanlı olarak gerçekleşir. Benzer şekilde, ZnO ve 2-metil imidazolatın öncüllerinin, Şekil 22 a'da gösterildiği gibi yüksek basınçlı pistonlu silindirde herhangi bir çözücü olmadan karıştırılmasından ZIF-8 sentezlenmiştir (Paseta *et al.* 2016). Son zamanlarda kalıp olarak ötektik tuzları (NaCl/ZnCl₂) kullanarak Xiao ve ark., ZIF-8 ve ZIF-67'yi ve bunların Co/Zn bazlı ZIF'in karışım öncüleri başarıyla sentezlenmiştir. Daha sonra, Şekil 22 b'de gösterildiği gibi piroliz kullanarak yüksek yüzey alanına sahip zengin azot katkılı gözenekli karbona dönüştürdüler (Xiao *et al.* 2019).



Şekil 22. a) Hmim ve ZnO'dan ZIF-8'in yüksek basınçlı sentez mekanizması (Paseta *et al.* 2016). b) ORR elektrokatalizör özelliklerine sahip ZIF-8, ZIF-67 ve Co/Zn-ZIF'nin mekanokimyasal yöntemle hazırlanması (Xiao *et al.* 2019)

ZIF'den türetilen metal azot katkılı karbon (M-N-C)

Gözenekli elektrokatalizör malzemeler üstün ve istisnai özelliklere sahip fonksiyonel kompozit malzemeler oluşturmak için diğer malzemelerle hibritleşme yeteneği nedeniyle enerji dönüşüm teknolojisinde önemli araştırma alanları haline gelmiştir. Poröz metal-organik çerçeveler, daha büyük yüzey alanları nedeniyle elektrokatalitik işlemler için ana bilgisayar olarak belirli bir avantaj sağlamaktadır. Konuk moleküller, bu malzemelerdeki boş alan kısımlarını seçici olarak emebilir ve kimyasal olarak değiştirebilmektedir (Adegoke & Maxakato, 2021).

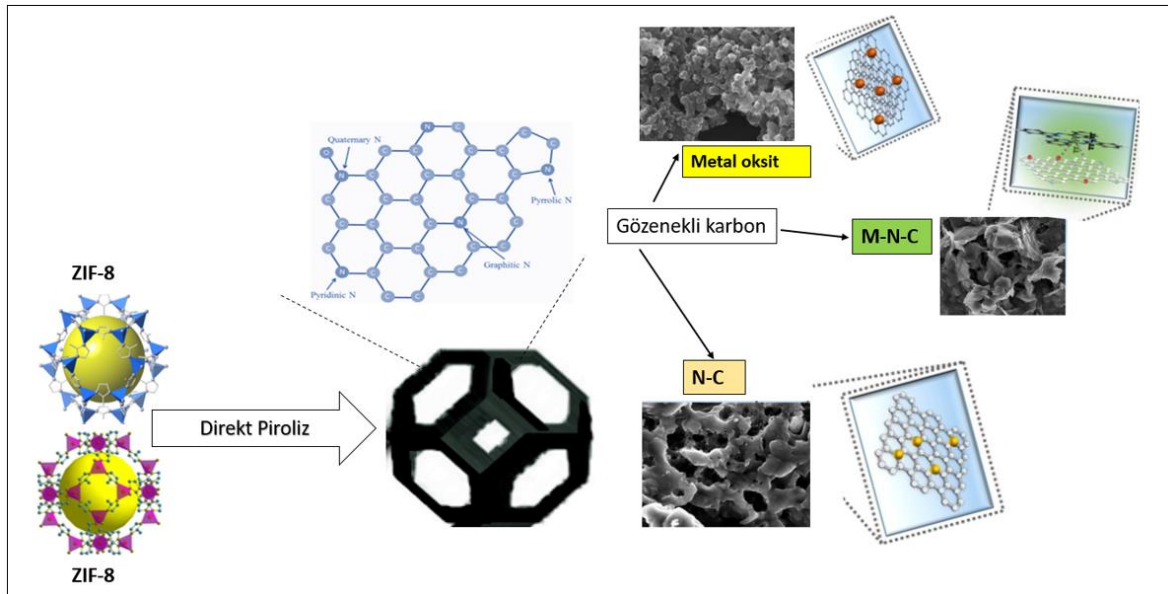
Bu enerji dönüşümü ve yeşil kimya için potansiyel elektrokatalizörlerin olası endüstriyel uygulamalarından biridir. İlgi çekici fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle poröz elektrokatalizör malzemeler büyük ilgi görmüştür. Enerji dönüşümü ve depolanmasında ve ayrıca heterojen elektrokatalizde kullanımları, malzemelerin arayüzlerinde işlem yapmalarına izin vermektedir. Sonuç olarak, poröz elektrokatalizörler, elektrokatalitik işlemler sırasında ek yüzey aktif madde bölgeleri sağlayan ve kütle dağılımını kolaylaştıran çok yönlü ve umut verici seçenekler olarak ortaya çıkmıştır (Wang & Astruc, 2019).

MOF'ler ve MOF'den türetilen malzemeler kataliz, depolama, ayırma, arıtma ve su iyileştirme gibi farklı uygulamalar için benzersiz özellikleri ve değerleri nedeniyle dünya çapında farklı araştırmacıların önemli ilgisini çeken büyüyen gözenekli madde ailesidir. Çeşitli

MOF nanoyapılarını sentezlemek için MOF'ler, PEM yakıt pillerinde M-N-C katalizörü veya ORR için katalizör desteği üretmek için metal bileşenlerinin içsel bir metal kaynağı sunduğu öncüler olarak hizmet edebilmektedir (Farid *et al.* 2018).

Piroliz, inert gazların (argon veya N₂) varlığında veya yokluğunda piroliz fırınında yüksek sıcaklıkta maddenin yakılması işlemidir. MOF/ZIF üretimi genellikle tipik makro/mezo/mikro özelliklere sahip azot ve metal (M-N-C) ile gömülü gözenekli karbon üretmek için doğrudan piroliz ile yapılmaktadır. Xu *et al.* 2008 yılında piroliz yoluyla mükemmel elektrokimyasal özelliklere sahip nano gözenekli karbonu (NPC) ilk kez sentezlemişlerdir (Liu *et al.* 2008). İki yıl sonra, 2010 yılında havada kalsinasyon yoluyla MOF/ZIF'den türetilen metal oksitle gömülü karbonu tekrar rapor etmişlerdir (Liu *et al.* 2010).

O zamandan beri ısı işlemde farklı morfolojik özelliklere ve spesifik işlevselliğe sahip çeşitli türevler sentezlenmiştir. Örneğin, MOF/ZIF'den türetilen tek ve çok katkılı heteroatom karbon ve MOF'tan türetilen metal bazlı malzemeler, Şekil 23 birçok farklı ZIF grup ailesi arasında, ZIF-8 ve ZIF-67 gibi ZIF'lerden türetilen tek azot katkılı NC ve M-N-C (M= Fe, Co, Zn), hem asidik hem de alkali PEMYP katottaki ORR elektrokatalizörlerinde kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Tek başına katalizör olarak veya metal nanoparçacıklar (Pt veya Pd) üzerinde katalizör desteği olarak kullanılan MOF/ZIF türevli nanogözenekli karbonun kapasitesi karbonlu bileşim malzemelerine bağlıdır. Örneğin, tek heteroatom katkılı karbonun (M-N-C) ORR aktivitesi, yüzey alanı ve karbon grafitizasyonu bimetalik ZIF ile daha da geliştirilmiştir (Ren *et al.* 2018; Shen *et al.* 2016; Song *et al.* 2016).



Şekil 23. Azot katkılı karbon (N-C), metal azot katkılı karbon ve piroliz yoluyla ZIF'lerden türetilen metal oksit ve bunların SEM görüntüleri

Ligand ve metal öncüllerinin her ikisi de karbon destek katalizörünün nihai performansını etkilemesine rağmen, metal katyonunun bileşimi, ORR katalitik geliştirme verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olmaktadır. Bimetalik ZIF'ler tek metal katyonlu ZIF'e kıyasla yüksek aktif bölgeler sunmaktadır. Örneğin, tek çinko metal katyonundan oluşan monometalik ZIF-8 pirolizden sonra yüksek yüzey alanına ancak düşük aktif M-N_x-C site parçasına sahiptir. Bu sorun ORR aktif merkez yoğunluğunu artırmak için bimetalik (Zn/Co) öncülleri kullanılarak geliştirilebilir (Du *et al.* 2020; Quílez-Bermejo *et al.* 2020; Wang, Cullen, *et al.* 2018).

Öte yandan karbonlu matriste N içeren moleküllerin varlığı önemlidir. Başlangıçta 2-metil imidazolat ligandından ve çözücülerden (ZIF kristalinin organik çözücünden sentezlenmesi durumunda) alınan N içeren molekül ayrıca piroliz sırasında akan N₂'nin soy gazının varlığı istenmektedir. Bu kontrollü ortam altında yüksek sıcaklık sırasında ligand çerçevelerinin kısmen veya tamamen ayrışmasına yardımcı olur böylece metal destek nanoparçacıklarını barındırmak için ideal olan kullanışlı yüzey alanı ve gözenek hacmi ile metal veya azot veya her ikisi ile katkılı iyi nanoyapılı karbon matrisi oluşturmaktadır (Osmieri, 2019).

Bu arada piroliz sırasında çerçevelerdeki metal küme düğümleri ya tamamen buharlaşır (örneğin, çinkonun 800°C'nin üzerinde buharlaştığı ve sadece N-C'nin kaldığı ZIF-8 kullanıldığında) ya da karbon matrisinin bir parçası olarak kalır (ZIF-67 durumunda burada karbon yapısındaki kobalt pirolizden sonra çıkarılmaz), nihai karbon yapısının istenen bileşimine bağlıdır (Chao *et al.* 2017; Park *et al.* 2016).

Bazen karbonlu matristen zayıf bağlı metali (metal oksitler gibi) çıkarmak için pirolizden sonra asit liçi vs. işlem sonrası kullanılmaktadır. Bazı araştırmacılar pirolizden önce (genellikle 200-400°C arasında 1 veya 2 saat) ortam havasını piroliz fırınından çıkarmak için çift ısıtım işlem uygulamışlardır, bunu normal piroliz sıcaklığı izlemiştir. Bunun nedeni TGA analizinin gösterdiği gibi ZIF çerçeve yapısının ısıtım bozulmasının 450°C'den sonra başlamasıdır. Bu nedenle çift ısıtım işlem görmüş katalizör genellikle bir kez ısıtım işlem görmüş katalizörden daha iyi performans göstermiştir (James & Lin, 2016).

ZIF/MOF'dan türetilen malzemelerin ORR katalitik aktivitesi kullanılan sıcaklık ve piroliz süresi gibi piroliz parametrelerinden etkilenir. Genel olarak birkaç çalışma 5 saat (veya 300 dakika) süreyle 600-1000°C arasında bir sıcaklıkla muamele edilen ZIF'lerin, yeterli miktarda aktif ve kararlı ORR alanı üretme gereksinimlerini karşıladığı sonucuna varmıştır (Chao *et al.* 2017; Mohamud & Yurtcan, 2021).

N-katkılı karbon türleri

Daha önce bahsedildiği gibi ZIF öncüllerinin yüksek sıcaklıkta pirolizi yüksek ORR aktivitesine sahip azot katkılı karbon malzemeleri elde etmek için genel yöntem haline gelmiştir. Gözenekli karbon elektro-katalitik aktivitesi bir M-N-C (M = Fe veya Ni) yapısının varlığı ile ilişkilendirilebilse de tek başına metal içermeyen karbon (N-C) veya azot katkılı karbonların PEMYP katotta ORR performansına da katkıda bulunduğu bildirildi (Dai *et al.* 2015; Liu *et al.* 2021). Bu keşif MOF'tan yakıt pili uygulamaları için yeni metal içermeyen katalizörler geliştirmeye büyük ilgi uyandırdı (Xuan *et al.* 2021).

Azot, karbonla karşılaştırılabilir bir atom boyutuna sahiptir, ancak elektron düzenlemesi farklı olmaktadır. Karbon nanomalzemelerin elektriksel yapısı, azot atomlarının katılanmasıyla değiştirilebilir, ama karbon kafesi değiştirilmemektedir. Karbon nanomalzemelerin azot katılanması, elektrokataliz de dahil olmak üzere bir dizi uygulama için çekici olan elektrik yapılarında değişikliklere neden olmaktadır (Jiang *et al.* 2016; Palaniselvam *et al.* 2013).

Son zamanlarda, ORR için çarpıcı elektrokatalitik performansa sahip çeşitli metal içermeyen N katkılı karbon malzemeleri geliştirildi ve Pt bazlı katalizörlerin yerini almak için önemli bir potansiyel aday kategorisi haline geldi. Örneğin, Wang *et al.* (2020), ZIF-8'in demir ftalosiyanın ile pirolizinden elde edilen dikey olarak hizalanmış azot katkılı karbon nanotüplerin PEMYP ORR katodu için son derece etkili metal içermeyen ORR elektrokatalizörleri olarak da işlev görebileceğini bulmuşlardır. PEM yakıt pillerinde, olağanüstü ORR katalitik aktivitesine sahip tamamen metal içermeyen N katkılı karbon malzemelerin geliştirilmesi bilimsel olarak çok önemlidir (C. Wang *et al.* 2020).

Önceki literatüre göre ZIF veya MOF'tan türetilen azot katkılı karbon iskeletinde bulunan üç farklı azot grubu vardır. Bunlar aşağıdaki gibidir (Salinas-Torres *et al.* 2019):

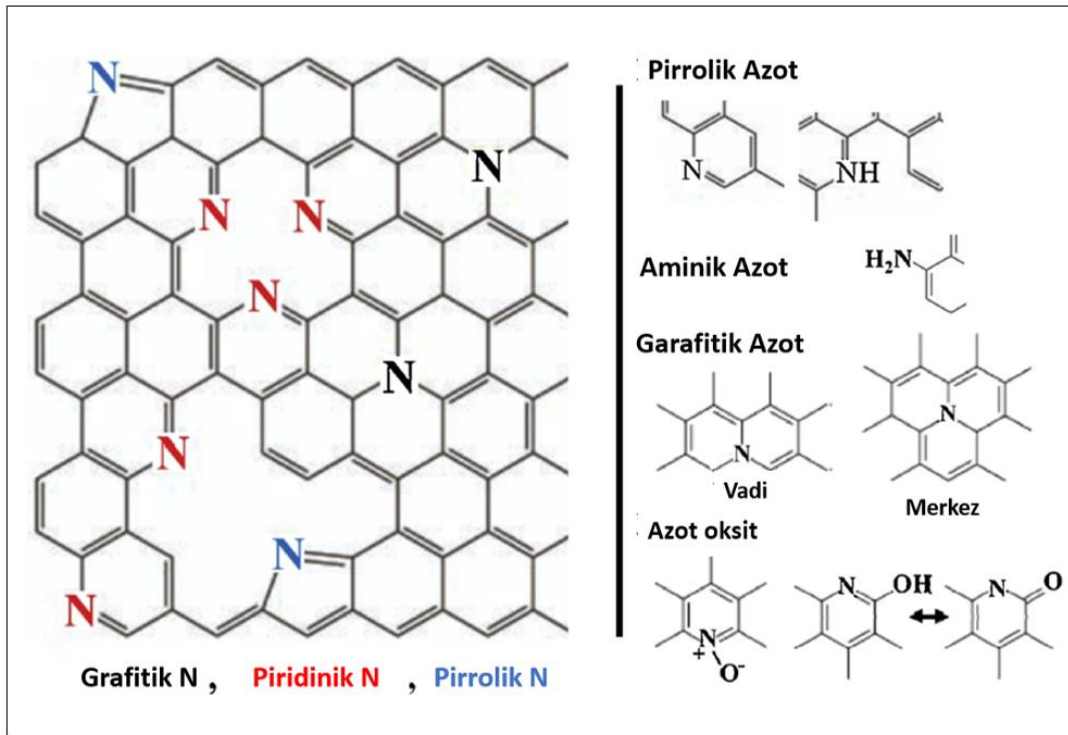
- a) Piridinik N
- b) Grafitik N
- c) Pirolik N

Piridinik azot grupları sp^2 hibridizasyonuna sahiptir bu nedenle bağları bir altıgenin üyeleri olarak iki karbon atomu içerir, π sistemine bağ başına bir p elektronu katkıda bulunur ve çeşitli metaller ve moleküller ile güçlü bir bağlanma kuvveti sağlamaktadır. Pirolik azot grupları, bir beşgen üyesi olarak grafen tabakasının iki karbon atomuna bağlanmaktadır. Grafitik azot atomları, iskeletteki diğer üç karbon atomu ile bağlanan grafen tabakasındaki karbonların yerini alan azot atomlarını ifade etmektedir. Konumlarına bağlı olarak (kenarda

veya tabakanın içinde hapsolmuş) ayrıca “vadi” veya “merkez” azotlar olarak sınıflandırılabilirler (Salinas-Torres *et al.* 2019). Grafitik azot grupları üç karbona bağlıdır ve sp^2 hibridizasyonuna sahip olmaktadır (Şekil 24).

Altı ve beş üyeli halkalara ait azot atomları sırasıyla piridinik ve pirolik azotlar olarak adlandırılır. Piridinik için halka aromatikliği azottan gelen yalnız elektron çiftini içermezken pirolik halkası aromatiklik kazanmak için azottan yalnız elektron çiftini kullanır. Hem pirolik hem de piridinik azot grupları grafitik tabakaların kenarında veya tabakalar içindeki boşluklarda yer alabilir (Yang *et al.* 2013).

Ek olarak, sentetik prosedürlere bağlı olarak genel yük dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilen azot atomlarının N-oksit türlerinin yanı sıra aminik oluşum şansları da vardır. Sentetik prosedürlerin çoğu sisteme birden fazla azot atomunun dahil edilmesine izin verse de azot katılımının temel mekanik anlayışının olmaması tahmin sürecini hala nispeten zorlaştırmaktadır (Shaik *et al.* 2019).



Şekil 24. Azot katkılı karbon nanomalzemelerde yaygın azot grupları (Salinas-Torres *et al.* 2019)

Katkılı karbon malzemelerin elektriksel yapısının azot ortamından etkilendiği ve çeşitli aktivite artırma yöntemlerine yol açtığı düşünülmektedir. Azot bağlama konfigürasyonu ile ORR performansı arasındaki ilişkinin anlaşılması gerekmektedir. X-ışını fotoelektron spektroskopisinin (XPS) N1s spektrumunun dekonvolüsyonu, azot konsantrasyonunun türünü belirlemek için kullanılabilir. Karbon ağındaki azot konfigürasyonlarını belirlemeye

yönelik diğer yöntemler, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektroskopisini ve X-ışını absorpsiyon spektroskopisini (XAS) dahil olmaktadır. Bunların arasında piridinik N ve grafitik N'nin, PEM yakıt pillerindeki ana ORR aktivite gelişimi olduğu varsayılmaktadır (Shaik *et al.* 2019).

ORR için en çok araştırılan katkılama stratejisi, azot atomlarının karbon matrisine eklenmesidir. Bununla birlikte N-katkılı karbon malzemelerin umut verici olanaklarına rağmen ORR'ye karşı yüksek verimli elektrokatalizörler bildiren sadece birkaç çalışma vardır ve bunların çoğu alkali elektrolit içindir. Çoğu durumda, rapor edilen N katkılı karbon malzemelerin katalitik aktivitesi, platin bazlı katalizörlerinkinden önemli ölçüde düşük olmaktadır. Öte yandan malzemelerin karakterizasyonu, sıklıkla N içeren karbon elektrokatalizörünükine benzer N işlevselliğini tanımlamaktadır. Karbon çerçevesinde azot heteroatomları tarafından oluşturulan aktif bölgelerin doğası, bu bulguların bir sonucu olarak hararetli bir tartışmayı ateşlemiştir. Aktif bölgelerin doğası hakkındaki büyük tartışma bir karbon malzemesinde belirli bir azot türünü izole etmenin zorluğundadır. Karbon malzeme yapısına dahil olan bir azot türünün izolasyonu kolay olmamaktadır.

Araştırmacılar, karbon nanotüpler (CNT'ler), grafen ve içi boş karbon küreler içeren azot türleri içeren karbon katalizörlerinin ORR için mükemmel bir ametal olmayan elektrokatalizör adayları olarak ORR'ye karşı iyi elektriksel iletkenlik ve yüksek seçicilik sergilediğini gözlemlemişler (Antolini, 2016). Bu grafen π -sistemi ve azot yalnız çift elektronları arasındaki konjugasyondan kaynaklanan içsel elektronik özelliklere atfedilebilmektedir. 2019'da Salinas ve çalışma arkadaşları, alkali yakıt pilinde dört elektronlu oksijen indirgeme işlemi için metal içermeyen bir elektrokatalizör olarak iyi bir katalitik aktivite, düşük aşırı potansiyel ve iyi elektrokimyasal tolerans gösteren, azot içeren karbon nanotüp dizilerini ilk kez tasarlamışlardır (Antolini, 2016; Salinas-Torres *et al.* 2019).

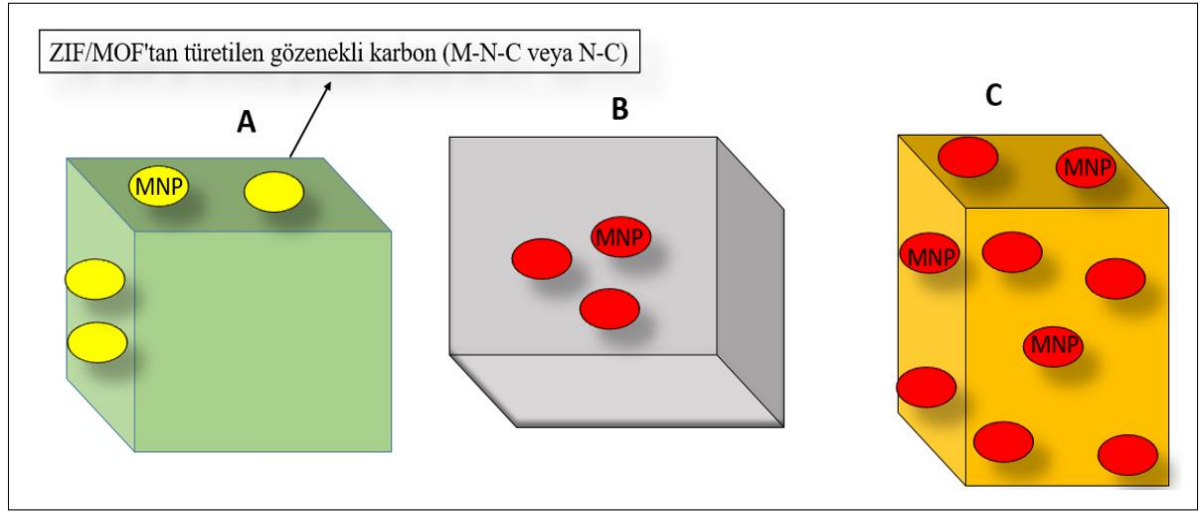
M-N-C/N-C üzerinde Pt deposizyonu yöntemleri

PEM yakıt pili performansı ve dayanıklılığı, büyük ölçüde katalizör desteğine bağlı olmaktadır. Genellikle PEM yakıt pilinin elektrokatalizörlerinin mekanizması çözünme, aglomerasyon ve/veya katalitik nanopartiküllerin ayrılmasını içeren bozulmaya maruz kalmaktadır. PEM yakıt pili katalizörleri için karbon en yaygın olarak kullanılan destek malzemesidir. Karbon yüksek bir elektrik iletkenliğine sahiptir. Ayrıca bol miktarda veya kolayca bulunabilmektedir. Öte yandan kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmaktadır. Elektrokatalizörlerin çok boyutlu karbon malzemelerle tasarlanması pek çok olasılığın önünü açmaktadır. Yaygın ticari karbon siyahı (Pt/C) için zayıf korozyon direnci nedeniyle azot katkı

karbon (N-C) ve zeolitik imidazolat çerçevelerinden (ZIF'ler) türetilen metal içeren bazı yeni karbon malzemeleri araştırılmıştır (Mohamud & Yurtcan, 2021).

Platin (Pt) nanoparçacığının MOF/ZIF'den türetilen M-N-C ve NC destek malzemeleri üzerinde biriktirilmesi veya yüklenmesi kolaydan daha karmaşık yöntemlere kadar değişen farklı teknikleri içermiştir. Pt nanoparçacığının nanoyapılı karbon destek üzerine yüklenmesinin seçimi genellikle istenen nihai katalizöre bağlıdır. Örneğin elektrokatalizörde deposizyon sırasında nanoparçacık boyutu ve morfoloji kontrolü sağlayan olası ölçek büyütme ile uygulanabilir düşük maliyetli yükleme teknikleri özellikle istenmiştir (Mohamud & Yurtcan, 2021; Wang *et al.* 2015).

MOF'ler ile metal nanoparçacıkları (MNP'ler) stabilize etmek için çeşitli sentetik yöntemler geliştirilmiştir. Nanoparçacık boyutuna ve lokalizasyonuna bağlı olarak katalitik olarak aktif metal nanoparçacıkları (Pd, Pt, Ru, Au vb.) MOF/ZIF'den türetilen gözenekli karbon ağına dahil etmek için bir dizi yaklaşım kullanılmıştır. Metal nanoparçacıkların boyutu ve lokalizasyonu söz konusu olduğunda Şekil 25'de gösterildiği gibi Pt metalin gözenekli karbon yapısına üç farklı lokalizasyonu vardır; a) Metal konunun uygun kontrolünün olmaması nedeniyle katalizör uygulamasında genellikle arzu edilmeyen, MOF/ZIF destek boşluğunun dış yüzeyine metal nanoparçacığın yerleştirilmesi, b) başlangıçta MNP'nin toplu olarak sentezlendiği gözenekli karbon yapısının gözenek hacmi içindeki metal nanopartiküllerin (MNP) lokalizasyonu, kesin MNP lokalizasyonu ve stabilizasyonunun belirli yönlerini sağladığı için sıklıkla katalizörde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak Ag gibi yığılmaya neden olabilecek uçucu konukları kullanmak iyi değildir ve c) MNP'nin ZIF ağının gözenek hacmi boyunca yayılması (Mohamud & Yurtcan, 2021).

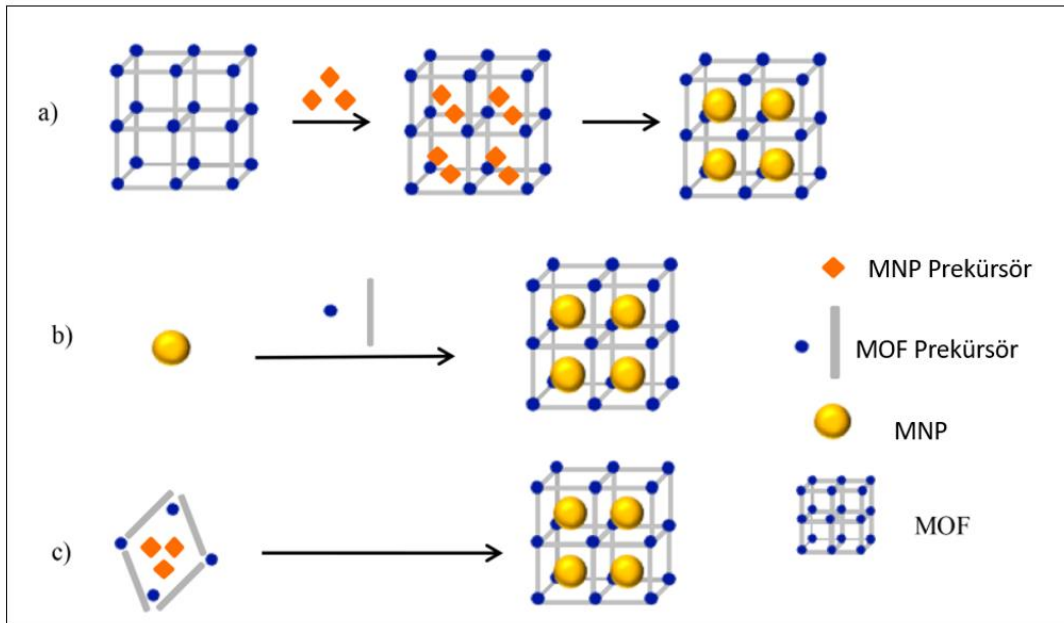


Şekil 25. Partikül boyutuna göre üç tip MNP/MOF/ZIF lokalizasyonu a) ZIF desteğinin dış yüzey boşluğunda MNP b) MNP'nin ZIF'nin gözenek hacminin içine yerleştirilmesi c) Partiküllerin ZIF destek malzemesinin gözenek hacmi boyunca yayılması (Mohamud & Yurtcan, 2021)

MNP'nin gözenekli karbon destek malzemelerine boyutunun ve lokalizasyonunun yanı sıra MNP'yi yüklemek için birçok farklı yöntem bildirilmiştir (Şekil 26);

Örneğin,

- Şişenin içinde gemi.
- Geminin etrafında şişe.
- Kendi kendine montaj yöntemi veya yerinde tek adımlı sentez (Xiang *et al.* 2017).



Şekil 26. Nanoparçacık/MOF üretimi için temel yaklaşımlar (a) Şişenin içinde gemi; (b) geminin etrafında şişe; ve (c) in situ tek adımlı sentez (Xiang *et al.* 2017)

Şişenin içinde gemi

"Şişenin içinde gemi" yaklaşımı, MOF'ların boşluklarında aktif küçük molekül bileşenlerinin veya MNP'lerin öncüllerinin kapsüllenmesini ve ardından istenen fonksiyonel yapıya yol açan daha fazla işlemi içerir (Şekil 26 a). MNP öncülleri çözelti infiltrasyonu, buhar biriktirme ve katı öğütme dahil olmak üzere çeşitli işlemler kullanılarak MOF'lara dahil edilmiştir. Geleneksel olarak çözelti infiltrasyon yöntemi çoğunlukla bir MOF'un gözenekleri içindeki metal öncülleri yüklemek için kullanılır (Xiang *et al.* 2017).

Ön çalışmalarda infiltrasyon basitçe desolvatlanmış MOF'leri metal öncü çözeltisine batırarak ve ardından MNP'leri oluşturmak için indirgeyerek gerçekleştirilmektedir. Katı öğütme katı hal malzemelerinin yeterince karıştırılması gereken aktif MOF'ler oluşturmak için uçucu organometalik öncülleri de indükleyebilir. Öğütme sırasında organometalik öncüllerin süblime buharı hızla MOF boşluklarına dağılmaktadır. Daha sonra MOF'lere gömülü organometalik öncül uygun sıcaklıklarda H₂ gazı ile işlenir ve MNP/MOF kompozitlerine yol açar. Katı öğütmenin önemli bir avantajı kolay kullanımında yatmaktadır ve atık çözücü önlenebilmektedir. Diğer bir avantajı tanıtılan tüm öncüllerin tam yüklenmesidir böylece yükleme miktarları kolayca kontrol edilebilmektedir. Buhar biriktirme yöntemi için oda sıcaklığında bile oldukça uçucu olan veya yüksek sıcaklıklarda kolayca süblime olan organometalik öncüllere dayanan MNP/MOF kompozitlerinin hazırlanması için çok erken aşamalarda kimyasal buhar biriktirme (CVD) benimsenmiştir. Bu sentetik proseste, çözünmüş bir MOF ve bir uçucu metal öncül normalde bir Schlenk tüpündeki iki ayrı cam şişeye yerleştirilmektedir. Tüp daha sonra sıkıca kapatılır ve vakum altında tutulmaktadır. Uçucu metal öncülünün buharı, çözünmüş MOF tarafından solunmaktadır. Öncül daha sonra statik bir vakum altında metal öncülünün buhar basıncı tarafından belirlenen bir sıcaklıkta MOF gözeneklerine yayılmaktadır. Bu nedenle bu yöntem büyük miktarda MNP'nin yüklenmesine izin veren solventsiz bir işlemdir (Mohamud & Yurtcan, 2021).

Son zamanlarda çözelti emdirme yöntemi yaygın olarak araştırılmıştır. Bu yöntemde, metal öncül ve MOF matris malzemeleri içeren metal tuzu çözeltisi mekanik karıştırma yoluyla birlikte harmanlanır ve konuk MNP'nin MOF boşluğundan dürtüsel olarak geçmesine izin verilmektedir. Başlangıçta metal MNP içeren tuz çözeltisi mikrodalga ısıması ile desteklenmiş olması durumunda NaBH₄, H₂ ve hidrazin gibi indirgeyici maddelerle azaltılmaktadır (Zhu *et al.* 2013). Bu şekilde yerinde oluşturulan MNP'lerin boyutu ve şeklinin konakçı MOF'un boşlukları tarafından belirlenmesi beklenmektedir. Parçacık dağılımı metal öncülüne ve MOF'a bağlıdır ve metal öncülünün bir kısmı yüzeyde adsorbe edilebilir ve kolayca göç edebilmektedir. Bu nedenle çözelti emdirme ile sentezlenen MNP/MOF kompozitleri bazı

durumlarda süreç kötü kontrol edildiğinde geniş bir MNP boyutu dağılımı göstermektedir (L. Chen *et al.* 2020).

Geliştirilmiş çeşitli prosedürler de rapor edilmiştir. Örneğin, iki hidrofilik çözelti (konuk metal içeren) ve hidrofobik (konuk metal içermeyen çözelti heksan çözeltisi gibi) kullanan ikili çözücü yöntemi (DSM). Bu arada metal türlerinin boyutunu gözenekli karbon desteğin gözenek hacmini kontrol etmek için metal içeren çözelti oranını değiştiren yeni başlayan ıslaklık yöntemi de kullanılmıştır (Zhu *et al.* 2013).

Geminin etrafında şişe

Şablon sentez yaklaşımı olarak da bilinen “gemi etrafında şişe” yaklaşımı genellikle iki adımdan oluşur (Şekil 26 b). Öncelikle, fonksiyonel moleküller veya NP'ler ayrı ayrı üretilir ve kapaklama maddeleri veya yüzey aktif maddeler kullanılarak stabilize edilmektedir. Önceden üretilmiş nano ölçekli malzemeler daha sonra MOF'u birleştirmek için sentetik bir çözelti içinde MOF öncülleri ile karıştırılmaktadır. Nano ölçekli ögeler, MOF'un gözenek alanını işgal etmek yerine genişletilmiş MOF malzemeleriyle çevrilmektedir. Bu tekniği kullanarak, MOF'lerin dış yüzeyinde MNP kümelenmesi sorunları azaltılmaktadır. MOF çerçevesinin montajından önce önceden oluşturuldukları için hapsedilmiş NP'lerin boyutu, morfolojisi ve yapısı kolayca kontrol edilebilmektedir (Mohamud & Yurtcan, 2021).

Bu yöntem aynı zamanda NP stabilitesini koruyan polivinil pirolidon (PVP) gibi yüzey aktif madde veya bağlayıcı/kapatma maddesi kullandığı için şablon sentez yöntemi olarak da bilinir. Öte yandan, MNP'ye PVP eklemek, olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Aktif bölgelerde MNP aktivitesini azaltma potansiyeline sahip olmaktadır. Bu yaklaşım sürekli ZIF büyümesi gerektirdiğinden, yalnızca ZIF-8 gibi bir N-donör ligandı ile belirli bir MOF ile kullanılabilir (Rösler & Fischer, 2015).

Yerinde tek adımlı sentez

Tek adımlı bir sentez yaklaşımı, MNP'lerin ve MOF'lerin öncül çözeltisinin doğrudan karıştırılmasının ardından MNP'lerin ve MOF'nin eşzamanlı büyümesini ve her ikisinin de bir nanoyapıda birleştirilmesini içermektedir (Şekil 26 c). Yukarıdaki yaklaşımlarla karşılaştırıldığında bu strateji doğrudan ve basittir ancak genellikle MNP'lerin ve MOF'lerin kendi çekirdeklenme ve büyüme oranlarını dengelemesi gerekmektedir. Özellikle organik bağlayıcılar veya çözücülerdeki fonksiyonel grupların seçimi MNP öncüllerini yakalamak ve yerinde oluşturulan NP'leri stabilize etmek ve MNP'lerin yüzeyinde MOF'lerin hetero-çekirdeklenmesini kolaylaştırmak için hayati öneme sahip olmaktadır. Genel olarak katalizörün

farklı hazırlama yöntemleri katalitik performansta gözle görülür bir farkla sonuçlanabilmektedir (Mohamud & Yurtcan, 2021; Xiang *et al.* 2017).

Diğer Pt depozisyon yöntemleri

Elektrodepozisyon

Elektrodepozisyon teknolojisi, düşük maliyetli bir oda sıcaklığında biriktirme teknolojisidir ve 1990'ların başından beri yüksek kaliteli metal veya yarı iletken filmler hazırlamak için uygulanmaktadır. Elektrodepozisyon tekniğinin rekabetçi olduğu kanıtlanmıştır ve aşağıdaki avantajlara sahiptir (Ganesan & Narayanasamy, 2019).

- Homojen nano yapıli malzemelerin sentezi için elektrot potansiyeli, biriktirme potansiyelleri, akım yoğunlukları ve banyo konsantrasyonları kontrol edilebilmektedir. Bu nedenle değışen biriktirme parametreleriyle istenen stokiyometri, kalınlık ve mikro yapıya sahip ince katalizör filmi sentezlenebilmektedir.
- Parçacık boyutu, istenen yüzey morfolojisi, katalizör yüklemesi, kalınlık ve mikro yapı elektrokaplama da yer alan çeşitli kontrol parametreleri kullanılarak kolayca elde edilebilmektedir.
- Kaplama sırasında yüksek termodinamik verim korunduğı için elektrokimyasal reaksiyonlar ortam sıcaklığında ve basıncında ilerleyecektir.
- Çevre dostudur.
- Sentez sırasında düşük maliyetli kimyasallar öncül malzemeler olarak kullanılabilir.
- Son ürünün tek kap veya tek aşamalı sentezini içerir böylece bir dizi adımdan kaçınmıştır.
- Herhangi bir metal veya alaşım kullanışlı nano yapıli malzemelere kolayca katkılanabilmektedir.
- Elektrokimyasal yöntemler, ihtiyaç duyulan nano yapıli enerji malzemelerini doğrudan elektrot yüzeyinde büyötmek için kullanılabilir. Bu, mükemmel yapışma, yüksek yüzey alanı ve üstün elektrik iletkenliğı ile sonuçlanabilmektedir. Sonuç olarak, bu teknolojinin hem yüksek verimli hem de düşük maliyetli enerji cihazlarının yapımında faydalı olduğı kanıtlanmıştır.
- Bu elektrokimyasal sentez yolu yakıt pilleri için elektrotların kısa sürede üretilmesinde katalizör tozlarının karbon siyahı ve polimer bağlayıcı ile karıştırılmasının karmaşıklığını ortadan kaldırmaktadır.

Mikrodalga destekli poliol yöntemi

Burada etilen glikolde Pt metal tuzları indirgenir ve indirgeme reaksiyonu 120°C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta gerçekleşmektedir. Mikrodalga destekli ısıtma geleneksel ısıtma işleminden daha aktif ORR katalizörü üretebilmektedir. Mikrodalga ısıtma, homojen dağılım ve parçacık boyutu (< 3 nm) üzerinde daha fazla morfolojik kontrol sağlamaktadır. Bu yöntemin ana avantajı yüzey aktif madde ilavesi olmaması ve etilen glikol gibi ucuz bir çözücü kullanmasıdır. Ayrıca mikrodalga ısıtmanın geleneksel ısıtma durumunda nanoparçacık hazırlama süresini saatlerden dakikalara indirdiği ve ek olarak çok yönlü ve kristal nanomalzemelere erişim sağladığı gösterilmiştir (Ganesan & Narayanasamy, 2019).

Çoğu poliol indirgeme işlemi kapalı Teflon astarlı otoklavda üst limit sıcaklığı 200 °C de olduğundan ve geleneksel ısıtıcı ile ısı transferinin verimliliği düşük olduğundan birkaç saatten düzinelerce saate kadar zaman alıcıdır. Bu nedenle daha yüksek reaksiyon sıcaklığına (>200 °C) sahip modifiye poliol prosesinin geliştirilmesi ve zaman tasarrufu aynı boyutta ve yüksek su stabilitesine sahip metal nanopartiküllerin (MNP) tek aşamalı sentezinde önemlidir. Mikrodalga ısıtma, son derece yüksek enerji verimliliğine sahiptir ve yüksek sıcaklık reaksiyonlarında sıcaklık gradyanı ve histerezis etkisi yoktur. Gücü 300 W olarak ayarlamak için çoğu polar çözücü birkaç saniyelik mikrodalga ışımasında bile kaynama noktalarına ulaşmak veya aşmak için ısıtılabilir. Tüm parçacıkların aynı çekirdeklenme ve büyüme geçmişine sahip olmasını sağlayarak tek tip parçacık boyutuna yol açmaktadır. Birkaç araştırmacı daha önce poliollerin ve mikrodalga ısıtmanın avantajlarını modifiye edilmiş bir poliol prosesi geliştirmek için bir araya getirmişti ve metal nanoparçacıkların sentezleri 1-10 dakika içerisinde gerçekleştirilebilmektedir (Mohamud & Yurtcan, 2021).

Islak kimya yöntemi

Yaş kimya, katalizör desteğine Pt yüklemesinin hazırlanması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Tek veya bimetalik katalizörlerin seri üretimi için en olası yöntem olmaktadır. Bu yöntem, hepsi birbiriyle yakından ilişkili üç bölümden oluşmaktadır: (1) Metal kaynağının bir öncüye dönüştürülmesi ve homojen bir şekilde dağılması için desteğin çözeltiye emdirilmesi. (2) Kuruduktan sonra karışım ısıtma işlemine tabi tutulmaktadır. (3) İndirgeyici bir kimyasal kullanarak soy metal azaltılmaktadır. Desteğin yüzeyi tipik olarak bu prosedür sırasında sınırlı bir metal öncü adsorpsiyon kabiliyetine sahip olmaktadır. Bu nedenle yüksek dispersiyonda düşük metal yüklemeli katalizörler üretmeyi amaçlayan ıslak kimyasal işlemlerde tipik olarak çok düşük asil metal öncül konsantrasyonuna ihtiyaç duyulur. Daha yüksek yükleme seviyeleri elde edildiğinde, kaçınılmaz olarak metal kümeleri veya metal nanoparçacıklar meydana gelmektedir (Ganesan & Narayanasamy, 2019).

Atomik tabaka depozisyonu (ALD)

Bu yöntem, CVD'nin alt sınıfındadır. Atomlar gaz fazı molekülleri kullanılarak arka arkaya substrat üzerine yerleştirilmektedir. İlgili öncüller sırayla yüzeyde birer birer tepki verir. Substrat farklı zamanlarda farklı maruziyetlere maruz bırakılır ve substrat üzerinde tek tip nano kaplama oluşturulmaktadır. Bu yöntem tüm süreci tamamlamak için dört adımı içerir: (1) önce öncüye maruz bırakma. (2) reaksiyon odasının temizlenmesi. (3) ikinci reaktan öncüsüne maruz bırakma ve (4) reaksiyon odasının daha fazla temizlenmesi. Adım 1 ve 2 sırasında öncüller mevcut tüm reaktif merkezlerde substrat ile reaksiyona girer. Kullanılmayan öncüller ve safsızlıklar soy gazın temizlenmesiyle uzaklaştırılmaktadır. Üçüncü aşama sırasında substrat üzerinde adsorbe edilen öncü hedef malzemeyi oluşturmak için birinci öncülün ligandlarını elimine etmek için reaktan öncülü ile reaksiyona girmeye başlarken, 3. aşamada oluşan kalıntılar bir döngüyü tamamlayan inert gaz temizlemenin 4. aşamasında elimine edilmektedir. Aynı şekilde hedef malzemenin istenen kalınlığını elde etmek için birçok döngü tekrarlanmaktadır (Ganesan & Narayanasamy, 2019; Mohamud & Yurtcan, 2021).

ORR Geliştirme İçin MNP@ZIF

PEMYP yalnızca tasarımdaki basitliği nedeniyle değil çalışması ve çevre dostu özellikleri nedeniyle çeşitli uygulamalar için bir güç kaynağı haline gelmiştir. PEMYP'lerde hem anot hem de katot işlemleri için platin bazlı malzemeler en yaygın kullanılan elektrokatalizörler olmaktadır. Anot ve katottaki hidrojen oksidasyon ve oksijen indirgenme reaksiyonları sırasındaki kararlılığı nedeniyle platin (Pt), PEMYP'de katalizör olarak sık sık kullanılmaktadır (Antolini, 2009).

Platin, destek görevi gören daha büyük bir karbon yüzeyine mikroskobik parçacıklar olarak yerleştirilmektedir. Oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR), katotta aktif olarak kısıtlanır ve PEMYP'nin genel performansını etkiler. Öte yandan ORR, aşındırıcı ortamlara dayanması gerektiğinden katalizör için beklenmedik engeller oluşturmaktadır. Bununla birlikte, yetersiz kullanılabilirlik ve yüksek Pt maliyeti, sistemin genel maliyetini yükselterek PEMYP'lerin ömürlerini azaltmaktadır. Bu konunun ışığında PEMYP'lerin geniş uygulanabilir uygulamalara sahip olması ve finansal olarak uygun hale gelmesi için Pt veya Pt bazlı katalizörlerin bozunması, stabilitesi ve yüksek maliyeti gözden geçirilmelidir (Liu *et al.* 2013).

Bu sorunlardan kaçınmak için destek malzemelerinin kimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı elektrot reaksiyonlarını destekleyen katalitik nanopartiküllerle güçlü etkileşime sahip, yüksek elektriksel iletkenliğe ve kararlı gözenekli yapıya sahip olması gerekmektedir. Yaygın olarak kullanılan bir destek malzemesi olan karbon siyahı (Pt/C) gereksinimlerini

özellikle ORR meydana gelen katot tarafında karşılayamamaktadır. Son zamanlarda, ZIF-8 ve ZIF-67'den türetilen bazı gözenekli karbon malzemeleri (N-C ve M-N-C), PEM yakıt pillerinde ORR için katalizör desteği olarak araştırılmıştır (Mohamud & Yurtcan, 2021).

Sert gözenek yapısı, olağanüstü kimyasal ve termal kararlılık nedeniyle MOF/ZIF'lerden türetilen gözenekli karbon ORR katalizör geliştirme uygulamasında metal nanopartiküller (MNP) için iyi bir destek seçimi olmuştur. Literatürde, M-N-C'nin (burada M'nin Co, Zn, Cu veya Fe olduğu) veya bunların kombinasyonlarının olduğu bir dizi gözenekli karbon destek bildirilmiştir. Bu destek malzemeleri (M-N-C veya N-C), tek başına ZIF öncülleri veya işlevselleştirilmiş N-C'li ZIF'ler (1-D CNT'ler ve 2-D grafen gibi) kullanılarak farklı yöntemlerde sentezlenmiştir. Daha sonra PEMYP'de hem alkali hem de asidik çözeltide yüksek ORR performansı elde etmek için bir destek katalizörü olarak Pt ile yüklenmiştir. Örneğin, Du ve ark. (2017), Pt/Co-NC hibrit yapı katalizörü oluşturmak için termal ayrışma yoluyla ZIF-67'den türetilen Co-NC üzerinde Pt nanopartikülünü başarılı bir şekilde kapsülleyen ilk araştırmacılarıdır. Sonuç asidik (HCl) ve alkali (KOH) çözeltilerde yarı dalgası potansiyelinin ($E_{1/2}$) 0,929 V ve 0,925 V'ye karşı RHE ORR performansını göstermiştir. Ticari Pt/C'den (0,87 v ve 0,873 V) elde edilenden önemli ölçüde daha yüksek performans göstermiştir (Du *et al.* 2017). Benzer şekilde Shi ve ark. (2018), başlangıçta termal olarak işlenmiş ZIF-67 öncüllerinden sentezlenen işlevselleştirilmiş çok duvarlı CNT'ler üzerinde stabilize Pt nanoparçacığı Pt-Co@CNTs katalizörü, ticari Pt/C ile karşılaştırıldığında RDE değerlendirmesinde iyi ORR katalitik aktivite gösterdiğini ortaya koymuştur (Shi *et al.* 2018).

Yang *et al.* (2018), Fe-ZIF'den türetilen N-C üzerinde Pt stabilizasyonunun kolay bir doğrudan yerinde tavlama yöntemini keşfetmişler ve bu karbon levhalar üzerinde eşit olarak dağılmış bir Pt-Fe bimetalik katalizörü ile sonuçlandırmışlardır. 20 nm'nin altında nano mikrosporlara sahip, oksijen difüzyonunu azaltabilen, 0,92 V (vs.RHE) sergileyen np-PtFe/NPCs katalizörleri sentezlenmiştir. Karşılaştırma olarak kullanılan ticari Pt/C sadece 0,883 V çıkmıştır (Yang *et al.* 2018)

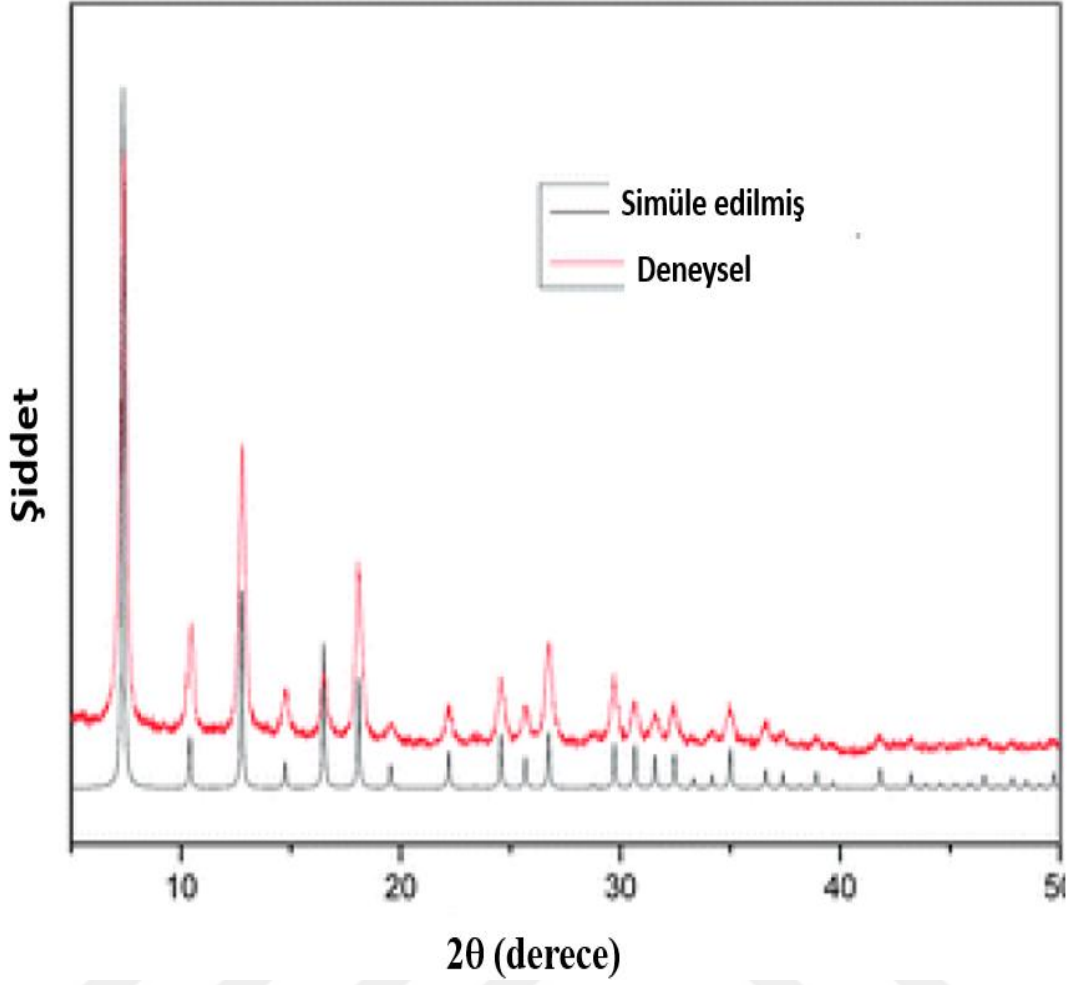
Xue *et al.* (2019) Zn bazlı ZIF'nin pirolizi yoluyla NC kabuk üzerinde intermetalik Pt-Zn çekirdeği hazırlamışlardır bu da üstün ORR katodik oksidasyon özelliklerine sahip Pt-Zn@NC kompoziti ile sonuçlanmıştır. İşlem sırasında metal nanopartiküllerin kontrol edilebilir bir yaklaşımla NC kabuğunun içinde biriktirilmesine yardımcı olmak için PVP yüzey aktif madde kullanılmıştır. 800 °C (Pt-Zn@NC-800) ile işleme tabi tutulan katalizör, 0,912 V'luk (RHE'ye karşı) yarı dalgası potansiyelinin en yüksek ORR aktivitesini göstermiştir (Y. Xue *et al.* 2019).

Wang *et al.* (2018) katkılı ZIF bazlı metal organik çerçevelerden türetilen Pt₃Co NP kapsüllenmiş N- katkılı karbon yapılarını hazırladılar. Deney yapılan farklı numuneler arasında Pt/40Co-NC-900 katalizörü muhtemelen 0,92 V'luk en yüksek ORR aktivitesini göstermiştir. Kendine özgü Pt₃Co intermetalik yapısı ve tavlama sıcaklığı asidik çözeltideki ORR aktivitesinde önemli bir rol oynamaktadır (Wang, Hwang, *et al.* 2018).

ZIF Karakterizasyon Teknikleri

Gözenekli malzemeler alanında, özelliklerinin ve yapılarının farklı yönlerini belirlemek için kullanılan birçok karakterizasyon tekniği vardır. Sentez süreçlerindeki küçük değişiklikler MOF şekli ve özelliklerinde büyük farklılıklara neden olabileceğinden, MOF'lerin tam bir resmini sağlamak için tamamlayıcı analiz teknikleri yaklaşımları gerekmektedir (Jouyandeh *et al.* 2020).

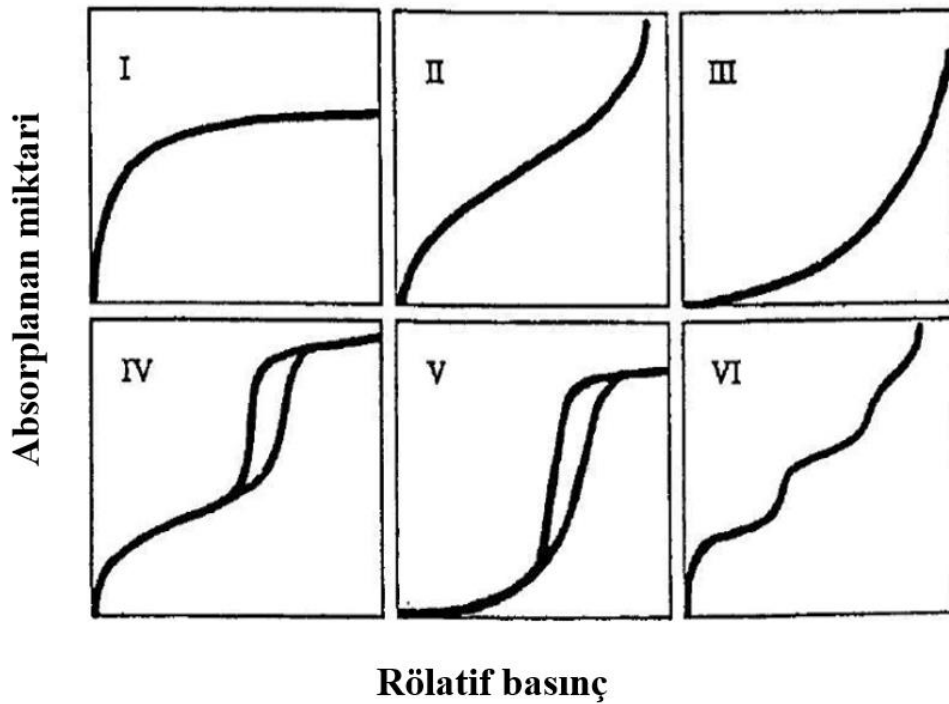
Powder X-Ray Diffraction (XRD), en önemli MOF analiz tekniğidir. XRD, atomik ve moleküler düzeyde malzemelerin kristal yapısı hakkında bilgi ortaya çıkarmak için bir tekniktir. X-Işını ışıını bir kristal ışıına odaklanır ve saçılma yoğunluğu, geliş ve saçılma açısının bir fonksiyonu olarak ölçülmektedir. Bu, kristalografın incelenen maddenin üç boyutlu bir görüntüsünü oluşturmaya izin verilmektedir. Saçılan X-Işınlının ve yoğunluklarının ilk ölçümü, molekül üretildiği ve tamamen karakterize edildiği sürece tanımlanabilen bir X-Işını kırınım modeli sağlamaktadır (Hull, 1919). Örneğin ZIF-8, tanımlanabilir bir XRD modeline sahip olmaktadır. Bu yakın zamanda yürütülen ZIF-8 deneylerini karşılaştırmaya izin verir. Bu nedenle yeni bir yaklaşım veya eski yöntem kullanılarak yakın zamanda sentezlenen bir ZIF-8, doğrulanmasına izin vererek bilinen ZIF-8 XRD modeliyle karşılaştırılabilmektedir (Park *et al.* 2016; Rosler *et al.* 2016). Deneysel bir XRD deseninin, bilinen ZIF-8 deseninden simüle edilmiş bir desenle karşılaştırıldığı Şekil 27'de görülebilmektedir.



Şekil 27. Deneysel sonucun bilinen ZIF-8 modelinden simüle edilmiş desenle karşılaştırılması (Rosler *et al.* 2016)

Bir diğer önemli teknik ise elektron mikroskobudur. Elektron mikroskobu, bir maddeye elektron demeti gönderen ve o cismin çeşitli büyütmelerde bir görüntüsünü üreten bir cihazdır. Elektron mikroskopları, görüntüleri çözmede geleneksel ışık mikroskoplarından çok daha iyidir. Sonuç olarak, nano ve mikro ölçekli gibi küçük malzemeler için kullanılırlar. Ayrıca, bu yaklaşım, ilgilenilen gözenekli malzemeleri karakterize etmek için kullanılabilir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve geçirimli elektron mikroskobu (TEM), özellikle MOF karakterizasyonunda gözenekli malzemeleri analiz etmek için sıklıkla kullanılmıştır. SEM görüntüleme, resimleri çözmede TEM kadar iyi olmasada, toplu bir numuneyi görüntüleyebilir ve malzemenin üç boyutlu formunun makul bir yaklaşıklığını vermektedir. Verimli olmak için TEM, kabaca 100 nm'lik çok ince numuneler gerektirir. Sonuç olarak, hassas veya kırılgan numunelerin işlenmesi zor olmaktadır. Görüntüleme amacıyla numuneler, genellikle altın olan bir ağır metal atomu ile kaplanmalıdır. SEM, analiz edilen parçacıkların şeklini ve boyutunu görmeyi sağladığı için MOF sentezinde kullanışlı bir cihazdır (Jouyandeh *et al.* 2020).

Yüzey alanı ve gözenek hacmi, gözeneklerin boyutu ve hacminin malzemenin özellikleri ve uygulamaları üzerinde büyük bir etkisi olabileceğinden, gözenekli bir malzemede tanımlanması gereken önemli ölçütlerdendir. Genellikle malzemenin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı ölçülerek gerçekleştirilmektedir. BET ölçümleri, fizisorpsiyona (Physisorption) ve bir gazın temas ettiklerinde bir malzemenin dış yüzeyine zayıf bir şekilde bağlanabilme yeteneğine dayanan bir adsorpsiyon izotermi kullanır. Fizisorpsiyon tersinir bir işlemdir ve bu nedenle bir gaz malzeme yüzeyine kolayca adsorbe ve desorbe olabilir. Bir dizi farklı basınçta, sabit sıcaklıkta adsorbe edilen gaz miktarı, adsorpsiyon izotermi verecek şekilde ölçülmektedir. Sıcaklık genellikle sıvı azot kullanılarak sabit tutulur, böylece sıcaklık $\sim 77K$ olmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, adsorbe edilen gaz miktarının nispi basınçlara karşı grafiği çizilerek elde edilmektedir. Malzemenin form tipi ve gözenek boyutu grafiği daha sonra geliştirilmektedir (Liu *et al.* 2017). Bu şekiller, bazı yaygın izotermelerin gösterildiği Şekil 28'de görülebilir.



Şekil 28. BET yüzey alanı ölçümleri için adsorpsiyon izotermi türleri (Rosler *et al.* 2016)

Not: Gözenekli malzemeler için I, IV ve V tipik olarak bulunmaktadır. Meso-gözenekli MOF'ler için (özel olarak ZIF-8 ve ZIF-67), Tip IV, izotermi şeklindedir (Rosler *et al.* 2016).

MATERYAL ve METOD

Proton değişim membranlı (PEM) yakıt pilleri, yüksek verimlilik, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek güç yoğunluğu ve hızlı yakıt ikmali gibi olağanüstü avantajları; ayrıca temiz ve yenilenebilir enerjiye olan acil talep nedeniyle, akademi ve endüstriden artan bir ilgi görmüştür. Pt gibi platin grubu metallerin (PGM) yüksek maliyeti, PEM yakıt pili teknolojisinin önündeki en önemli engellerden biridir. Platin öncelikle yavaş oksijen indirgenme reaksiyonunun meydana geldiği PEM yakıt pili katotlarında kullanılmaktadır. Maliyet konusunu ele almak için iki temel yaklaşım vardır. İlk yaklaşım, düşük miktarda PGM bazlı katalizörlerin kullanımı iken, değerli olmayan metal bazlı veya PGM içermeyen katalizörlerin kullanımı ikinci yaklaşımdır (Du *et al.* 2021; Thompson & Papageorgopoulos, 2019).

Tipik bir PGM içermeyen katalizör, azot katkılı karbonlara (M-N-C) gömülü atomik olarak dağılmış geçiş metallerinden oluşmaktadır. M-N-C katalizörleri, PEM yakıt pilleri için olası katot elektrot olarak araştırılmaktadır. Metal organik çerçevelerin pirolizi, özellikle ZIF-8 ve ZIF-67, M-N-C ve NC katalizörlerinin veya destek katalizörlerinin sentezi için öncüller olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. ZIF-8 ve ZIF-67'nin yüksek azot içeriği, ayarlanabilir gözeneklilikleri, yüksek yüzey alanları ve tek tip yapılandırılabilimleri gibi ayırt edici özellikleri, onları Pt katalizör desteği ve azot katkılı karbon malzemenin sentezlenmesi için ideal bir öncü madde haline getirmiştir (Meng *et al.* 2019; Mohamud & Yurtcan, 2021).

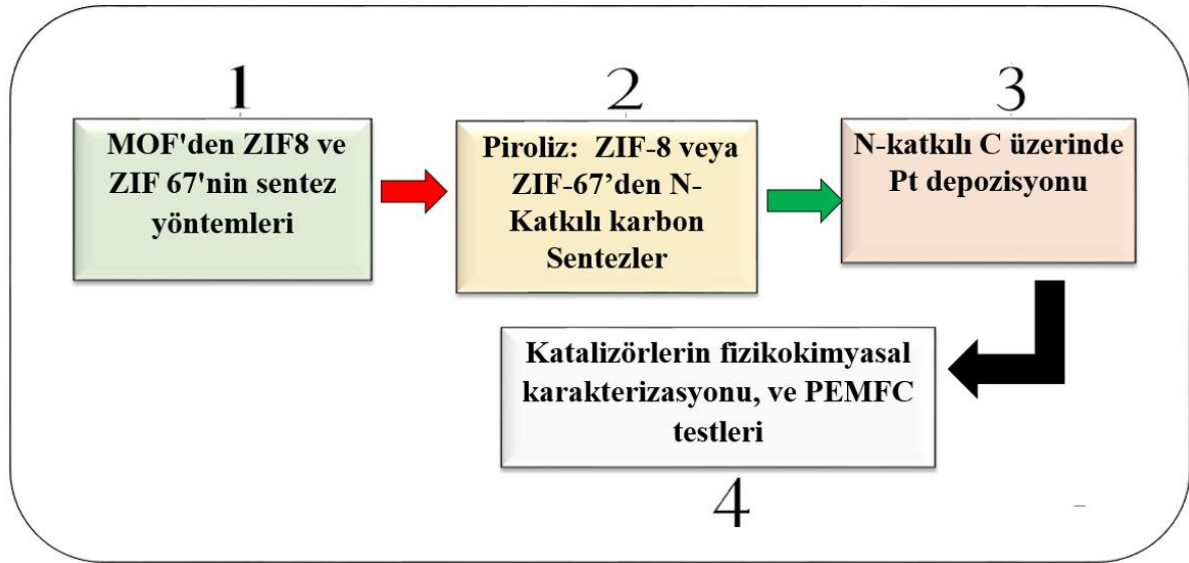
Bu çalışmada, kristal yapıdaki ZIF-8 ve ZIF-67 oda sıcaklığında sentezlenmiştir. Farklı azot katkılı karbon yapılarını hazırlamak için ZIF'ler farklı sıcaklıklarda (600-1000 °C) piroliz edilmiştir. Elde edilen M-N-C ve N-C, mikrodalga ısıtma yöntemiyle Platin ile yüklenmiştir. Son olarak, katalizörler karakterize edilmiş ve elektrokimyasal aktiviteleri PEM yakıt pili testleri ile ölçölmüştür. Deney sürecinin detayları aşağıda verilmiştir.

Deneysel Yöntem

Deneyler dört aşamadan oluşmaktadır (şekil 29).

- 1) Birinci aşamada ZIF-8 ve ZIF-67 sentezi yapılmıştır.
- 2) İkinci aşamada, farklı azot katkılı karbon malzemeleri elde etmek için ZIF-8 ve ZIF-67'nin pirolizi ve bu malzemelerin fiziksel karakterizasyonu yapılmıştır.
- 3) Üçüncü aşamada, elde edilen destek malzemeleri üzerine mikrodalga ısıtma yöntemi ile Pt yüklenmesi yapılmıştır.

- 4) Dördüncü adımda, sentezlenen katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 29. DeneySEL akış şeması

Kullanılan Kimyasallar

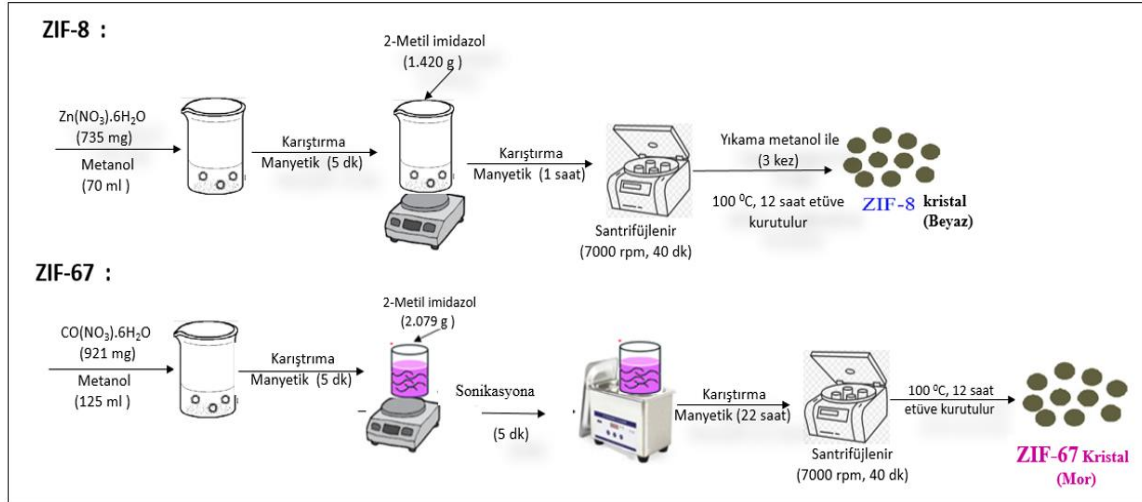
Deneylerde metanol, çinko nitrat heksahidrat $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, etilen glikol, kobalt nitrat heksahidrat $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 2-propanol, Nafion™ 212 perflorlu membran ve kloroplatinik asit ($H_2PtCl_6 \cdot H_2O$) (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Ticari Pt/C (Tanaka % 67 Pt) ve gaz difüzyon tabakası (GDL 34 BC, Sigracet) kullanılmıştır. Çevrimsel voltametri ölçümleri için elektrolit olarak perklorik asit ($HClO_4$, Sigma Aldrich) kullanılmıştır.

ZIF-8 ve ZIF 67 Sentez Yöntemi

ZIF-8 ve ZIF-67 'in sentezi metanol çözeltisi içinde yapılmıştır. Daha önce yapılan birçok araştırmaya göre, metanol metodu, ZIF-8 ve ZIF-67 öncüllerinden yüksek gözenekli azotça zengin karbonun hazırlanması için en etkili tekniktir. ZIF-8 ve ZIF-67 Şekil 30'de gösterildiği gibi başlangıç metal çözeltileri $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ZIF-8 için) ve $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ZIF 67 için) kullanılarak sentezlenmiştir.

ZIF-8 sentezi literatüre (Xue *et al.* 2018) benzer şekilde metanol çözeltisinde prosedürde yapılan bazı modifikasyonlarla hazırlanmıştır. 735 mg $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 70 ml metanol içerisinde çözülmüştür. Ardından elde edilen çözelti bir süre (5 dk) karıştırılmıştır. Daha sonra 1.420 gram 2-metil imidazol çözeltiye ilave edilip ve 1 saat karıştırılarak bekletilmiştir. 1 saat sonunda beyaz kolloidal çözelti santrifüjlenip (7000 rpm, 40 dk) ve 3 kez metanolle yıkanmıştır. Son olarak $100^\circ C$, 12 saat etüvde kurutulup beyaz toz elde edilmiştir.

Benzer şekilde, ZIF-67 kristalleri literatürdeki (Park *et al.* 2016) prosedürde bazı modifikasyonlar yapılarak sentezlenmiştir. 921mg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 125 ml metanol içerisinde çözülmüştür. Ardından karışması için 5 dk sonikasyona tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen çözelti 22 saat manyetik olarak karıştırılmıştır. 22 saat sonunda santrifüjlenmiş (7000 rpm, 40 dakika) ve 100°C , 12 saat etüvde kurutulmuş ve mor toz elde edilmiştir.



Şekil 30. ZIF-8 ve ZIF-67 sentez prosedürleri

ZIF-8 ve ZIF-67'den azot katkılı karbon destek yapılarının sentezi

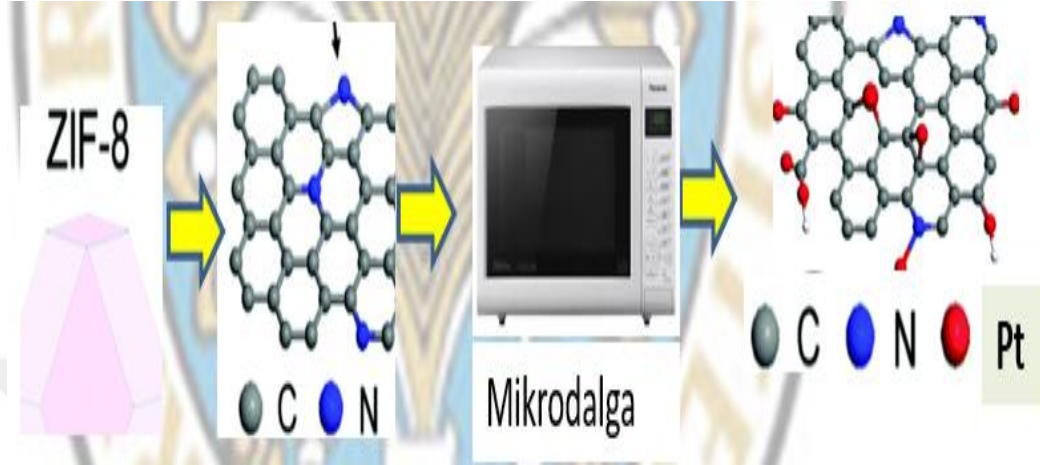
Yaklaşık 0,5 g ZIF-8 veya ZIF-67 kristali, daha önce (Chao *et al.* 2017)'e tarafından bildirildiği gibi farklı sıcaklıklar (NC-t, 600°C , 700°C , 800°C , 900°C ve 1000°C) kullanılarak piroliz fırınında karbonize edilmiştir. Piroliz sırasında, numuneler, pirolizden önce (1 saat boyunca 300°C) ortam havasını piroliz fırınından uzaklaştırmak için çift ısıtma işlemi tabi tutulmuş ve ardından karşılık gelen piroliz sıcaklıkları NC-t (600°C , 700°C , 800°C , 900°C ve 1000°C) uygulanmıştır. Piroliz işlemi azot ortamında gerçekleştirilmiştir. Piroliz edilmiş malzemelerden kalıntıları uzaklaştırmak için, numuneler ayrıca 50°C sıcaklıkta bir manyetik karıştırıcıda 8 saat boyunca %3 HCL asit çözeltisi (200ml) ile muamele edilmiştir. Numuneler kağıttan süzildükten ve 3 kez deiyonize su ile yıkandıktan sonra etüvde 60°C 'de gece boyunca kurutulmuştur (P. Zhang *et al.* 2020).

Azot katkılı karbon üzerine Pt yüklenmesi

Daha önceki birçok araştırmaya göre, mikrodalga ısıtma yönteminin katalizör hazırlamak için en etkili, ucuz ve hızlı yöntem olduğu görülmüştür. Bu aşamada Pt mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak azot katkılı karbon destek üzerine yüklenmiştir (Şekil 31).

0,05 M H_2PtCl_6 çözeltisi ve 100 mg ilgili destek malzemesi, 30 dakika boyunca 50 mL etilen glikolde (% 99,0, Merck) karıştırılmıştır. Daha sonra, destek malzemesi üzerindeki Pt

metalini azaltmak için çözelti 1 dk boyunca 800 W'da bir mikrodalga fırında tutulmuştur. Destek üzerinde ağırlıkça %20 Pt yüklemesi hedeflenmiştir. Ardından, mikrodalga ısıtmasına maruz kaldıktan sonra, çözelti anında soğutulmuş, aseton (% 99.5, BRP Kimyası) ve üç kez damıtılmış su ile yıkanmış ve daha sonra 100°C'de bir kurutma fırınında kurutulmuştur (Öztürk & Yurtcan, 2018).



Şekil 31. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile azot katkılı karbon üzerinde Pt yüklenmesi

Sentezlenen ZIF-8/ZIF-67 ve Azot-katkılı karbonların karakterizasyonu

ZIF-8, ZIF-67 ve azot katkılı karbon malzemelerin morfolojik değişikliklerinin yanı sıra yüzey ve kimyasal bileşimleri aşağıdaki karakterizasyon yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

XRD analizi

X-ışını kırınım (XRD) tekniklerinin, malzemelerin kristal yapılarını karakterize etmek için en güçlü teknikler olduğu düşünülmektedir. XRD, malzemelerin yapısını öncelikle atomik veya moleküler düzeyde analiz etmek için kullanılan bir tekniktir. Kristal veya kısmen kristal (yani, periyodik yapısal düzene sahip) olan malzemeler için en iyi sonucu vermekte, ancak kristal olmayan malzemeleri incelemek için de kullanılmaktadır. Kristal yapıyı ve atom pozisyonlarını kristal bir katı içinde incelemek için uygundur. XRD analizi, Rigaku Miniflex X-ışını difraktometresi aracılığıyla $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ aralığında Cu K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) radyasyon kaynağı ile gerçekleştirilmiştir.

SEM/EDS analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), zeolitik imidazol çerçevelerin ve diğer nanoparçacıkların morfolojilerini ve yüzeylerini karakterize etmek için vazgeçilmez bir araç haline gelmiştir. SEM ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS), numune yüzeylerinin hedeflenen analizine izin vermektedir. Bu teknikler, malzeme yüzey analizi, ürün arızalarının

araştırılması, tersine mühendislik ve kirletici tanımlama için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada, elde edilen elementlerin pikleri altlarına kalan alan ile doğru orantılıdır. Her bir destek malzemesinin yüzeyinin görüntüsü Zeiss Sigma 300 model SEM cihazı kullanılarak analiz edilmiş ve ayrıca EDS analizi yapılmıştır.

FTIR analizi

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), bir dizi fonksiyonel grubu tespit edebilen ve moleküler yapıdaki değişikliklere duyarlı, hızlı, tahribatsız, zaman kazandıran bir yöntemdir. FTIR, analiz edilen malzemenin kimyasal bileşimi ve fiziksel durumu temelinde bilgi sağlamaktadır. FTIR, dökme veya ince filmler, sıvılar, katılar, macunlar, tozlar, lifler ve diğer formlardaki çok çeşitli malzemeleri analiz etmek için kullanılabilir. FTIR ile analiz edilen malzemenin moleküler yapısı hakkında bilgi veren kovalent bağları tespit etmek mümkündür. Bu çalışmada, Bruker VERTEX 70V model FTIR analizörü ile destek malzemelerinin analizi yapılmıştır.

XPS analizi

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), fotoelektrik etkiye dayanan yüzeye duyarlı nicel spektroskopik bir tekniktir. XPS'in birçok avantajı bulunmaktadır; örneğin, katalizör yüzeylerindeki kimyasal bileşimi ve oksidasyon durumunu belirlemek dışında her şeyi belirlemek için ve nicel analizde kullanışlıdır. XPS, numuneler arasındaki kimyasal durumdaki farkı tespit edebilmektedir. Bu çalışmada, azot katkı yüzdesinin yüzey kimyasal bileşimini incelemek için XPS kullanılmıştır. Monokromatik X-ışını kaynağı olarak Al ışıması ile donatılmış XPS analizleri (PHI 5000 VersaProbe model cihaz), her katalizör desteğinin N1s spektrumunu dekonvüle etmek için kullanılmıştır.

Raman analizi

Raman spektroskopisi, bir numunenin titreşim enerji modlarını ölçmek için saçılan ışığın kullanıldığı analitik bir tekniktir. Raman spektroskopisi, katalizördeki maddelerin tanımlanmasının yanı sıra hem kimyasal hem de moleküler bilgi sağlayabilir. Bu çalışmada, destek malzemelerinin raman spektrumları Micro Raman WITech alpha 300R cihazı ile ölçülmüştür.

BET analizi

Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi, gaz moleküllerinin fiziksel olarak katı bir yüzeye nasıl bağlandığını açıklamaya çalışmaktadır. BET, sentezlenen malzemelerin spesifik yüzey alanlarını belirlemek için önemli analiz yaklaşımının temeli olmaktadır. Bu çalışmada,

sentezlenen destek malzemelerinin yapısal özellikleri (yüzey alanı, por çapları, por boyut dağılımı gibi) tayinleri Brunauer, Emmett ve Teller (BET) metodu ile azot adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm analizleri ile elde edilmiştir. Yüzey alanı analizlerinde Micromeritics 3Flex 3 portlu BET yüzey alanı cihazı kullanılmıştır.

Elementel analizi

Element analiz, analitik kimyada, katalizör numuneleri gibi malzeme numunelerinin elementel bileşimini belirlemek için kullanılır. Element analiz, malzemedeki elementlerin seviyelerini belirleyerek nicel veya hangi elementlerin mevcut olduğunu belirleyerek nitel bilgi verebilmektedir. Bu çalışmada, hazırlanan azot katkılı karbon destek malzemelerinde bulunan elementler Leco Chns-932 element analiz cihazı ile analiz edilmiştir.

ICP/MS analizi

Endüktif olarak eşleştirilmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), çok elemanlı kapasitesi, geniş doğrusal dinamik aralığı ve yüksek hassasiyeti nedeniyle çeşitli numunelerdeki elementlerin belirlenmesi için güçlü bir tekniktir. Bu çalışmada, sentezlenen malzemelerin elementel bileşiminin nitel analizi, Agilent 7800 marka bir endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi kullanılarak yapılmıştır.

Temas açısı ölçümü

Temas açısı, malzemelerin ıslanma kabiliyetini belirlemek için önemli bir parametre olmuştur. Temas açısı, θ (teta), geometrik olarak sıvı, gaz ve katının kesiştiği üç faz sınırında sıvının oluşturduğu açı olarak tanımlanır. Yüzeylerin su damlaları ile yaptıkları açı yüzey hidrofobikliğin veya hidrofilikliğin derecesine göre değişmektedir. Bu çalışmada, temas açısı ölçüm deneylerinde Biolin Scientific Attension Theta t330 marka temas açısı ölçüm cihazı kullanılmıştır.

Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonu

Yakıt pili test sistemi ve MEA hazırlanması

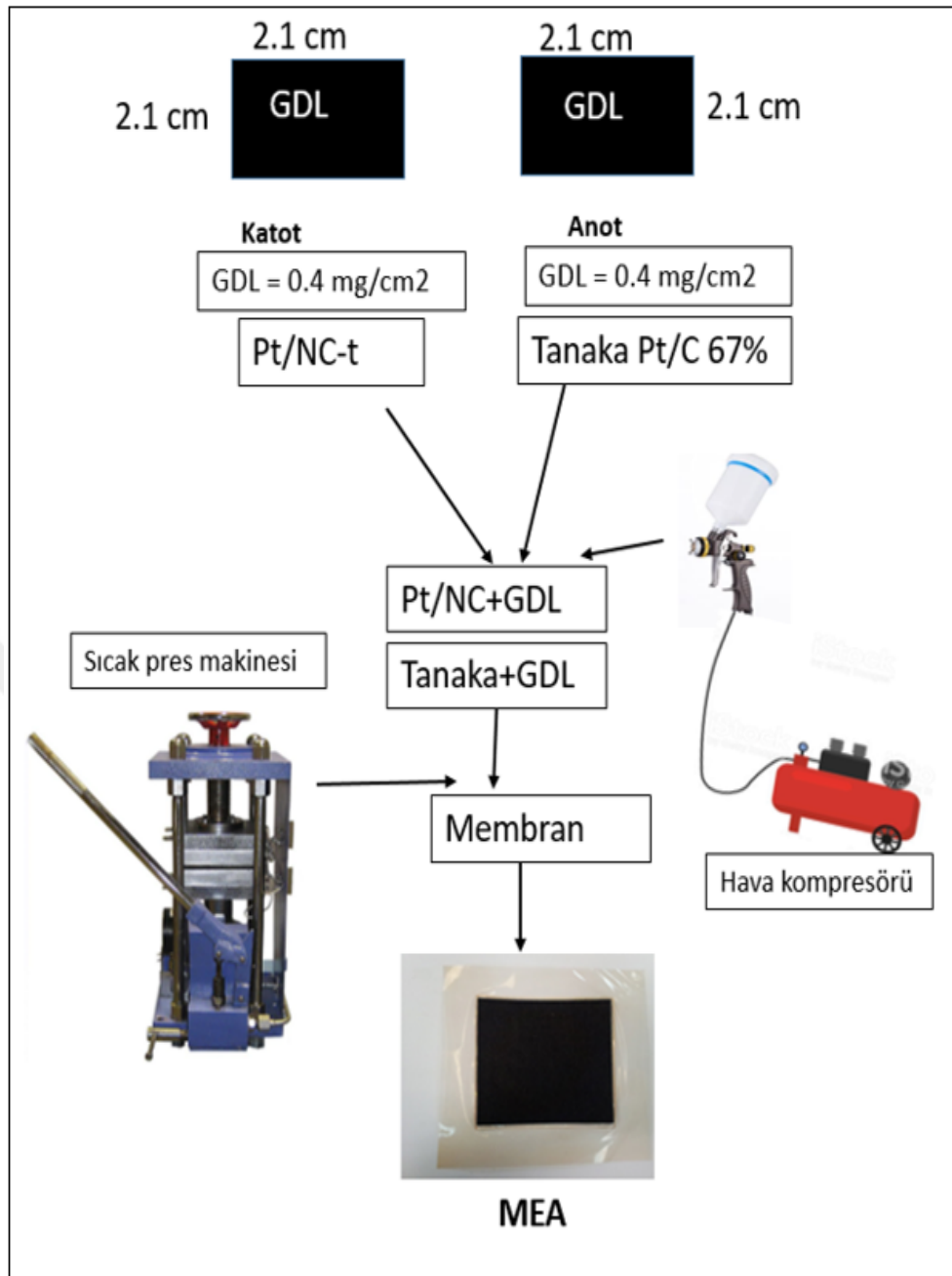
PEM yakıt pili çalışmasının amacı, ZIF-8 ve ZIF-67'nin azot katkılı malzemelerinden hazırlanan destekli katalizörlerin (Pt/NC-t) elektrokimyasal performansını değerlendirmektir. Elektrotlardaki Pt yüklemesi 0,4 mg Pt/cm²'ye ayarlanmıştır. Desteklenen malzemelerin (Pt/NC-t) yakıt pili testi, 70 °C'de çalışan tekli yakıt pili test istasyonunda (Henatech™, max 600 W) ve farklı katot sıcaklıklarında (40 °C, 50 °C, 60 °C ve 70 °C) yapılmıştır (Şekil 32). Anot, katod ve membrandan oluşan membran elektrot yapısı (MEA) Nafion membran ve gaz

difüzyon elektrotlarından oluşmuştur. $4,41 \text{ cm}^2$ 'lik elektrot alanı elde etmek için her bir tarafın GDL'si $2,1 \text{ cm}$ 'lik eşit miktarlarda kesilmiştir. Daha sonra Pt/NC-t katalizörü, %15 Nafion çözeltisi (Ion Power Inc.), 2 ml 2-propanol (Merck) ve 4 ml damıtılmış su karıştırılarak GDL üzerine spreyleneştir. Anot çözeltisi, Pt/NC-t katalizörü yerine ticari Pt/C (%67 Pt, Tanaka) kullanılması dışında benzer yöntemle hazırlanmıştır.



Şekil 32. Yakıt pili test istasyonu

Her iki çözelti bir püskürtme tabancası ile katot ve anot elektrotlarına gerekli miktarlarda püskürtüldükten sonra kurutulmuştur. Kurutulan gaz difüzyon elektrotlarının arasına Nafion membran konarak sıcak pres makinesinde preslenmiştir (130°C , 4 dk) Şekil 33. Yakıt pili testleri sırasında, hidrojen ve oksijen gaz tanklarından $0,25 \text{ slpm}$ gaz beslemesi yapılmıştır. Aynı zamanda, her 30 dakikalık zaman aralığında akım değeri $0,6 \text{ V}$ 'da ölçülmüştür. Çalışma sırasında yakıt pili istasyonuna herhangi bir geri basınç uygulanmamıştır. Yakıt pili kararlı hale geldikten sonra akım yoğunluğu değerine (mA/cm^2) karşı voltaj değeri (V) elde edilerek polarizasyon eğrisi çıkarılmıştır.



Şekil 33. Membran elektrot yapısı (MEA) hazırlama prosedürü

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

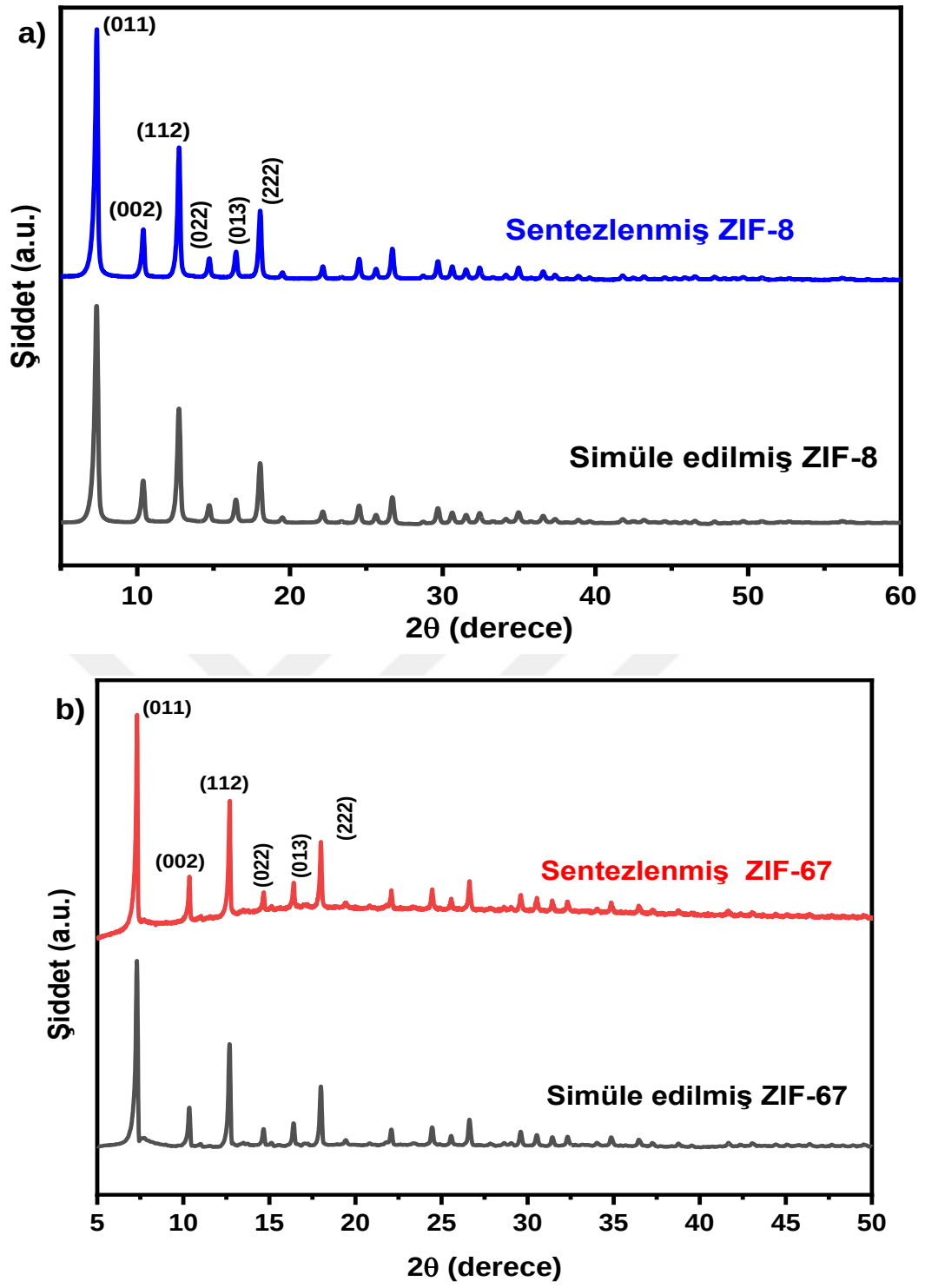
Materyal ve yöntem bölümünden görülebileceği gibi tez çalışması dört ana kısımdan oluşmaktadır. İlk kısım ZIF kristallerinin sentezi ve karakterizasyonundan oluşur, ikinci kısım ise ZIF kristallerinin pirolizinden azot katkılı karbon yapıların hazırlanması ve karakterizasyonudur. Üçüncü kısım, mikrodalga yöntemi ile sentezlenen azot katkılı karbon yapıların üzerine platin yüklenmesinden oluşmaktadır. Son kısım ise PEM yakıt pilinde sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal değerlendirmesi ile ilgilidir.

ZIF-8 ve ZIF-67'nin Fiziksel Karakterizasyonu

XRD ve SEM sonuçları

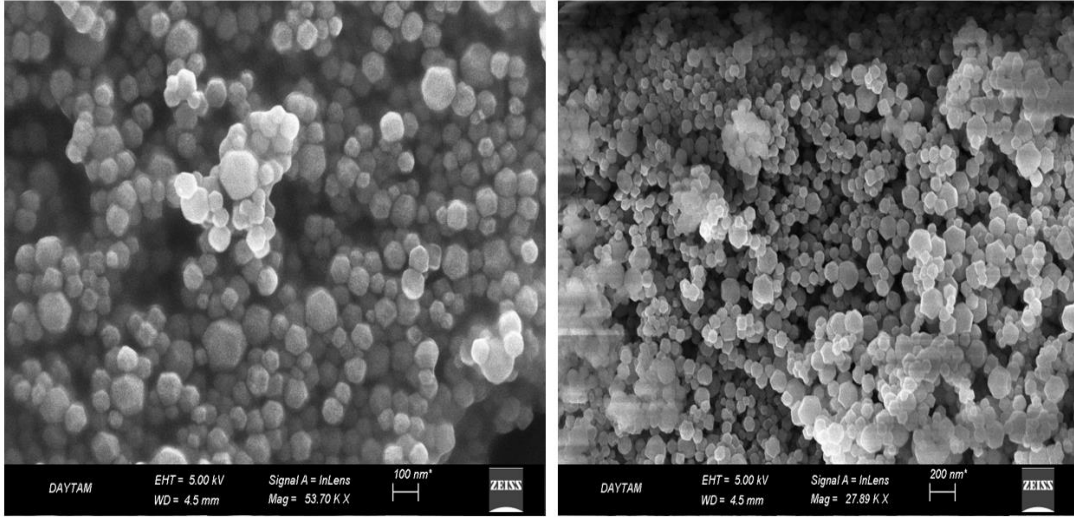
ZIF-8 ve ZIF-67'nin sentezlenen beyaz ve mor tozları için SEM ve XRD analizleri Şekil 34 a-d'de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi malzemeler saf ve kristal özelliğe sahiptir. Şekil 34 a-b'de ZIF-8'in XRD'sinde gösterildiği gibi, $2\theta=7.32^\circ$, 10.43° , 12.77° , 14.72° , 16.41° ve 18.11° açılarına ((011),(002),(0112),(022),(013) ve (222) kristal düzlemleri karşılık gelmektedir ve bu sonuçlar literatür ile iyi bir uyum içindedirler (Y. Wang *et al.* 2021; W. Xue *et al.* 2019; Zhou *et al.* 2017). (011) düzlemine göre $2\theta = 7.32^\circ$ 'deki kırınım zirvesi, sentezlenen ZIF-8'in daha yüksek kristal yapısına sahip olduğunu göstermektedir (Kaur *et al.* 2017; W. Xue *et al.* 2019).

Öte yandan, ZIF-67'nin XRD'si, ZIF-67 kristal desen simülasyonuna karşılık gelen bazal düzlemlere (011),(002),(112),(022) eşdeğer mükemmel keskin pikler ($2\theta=7.3^\circ, 10.4^\circ, 12.7^\circ, 15^\circ$) göstermektedir (Saliba *et al.* 2018; Sun *et al.* 2016). Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri (Şekil 34 c-d), saf ZIF-8 ve ZIF-67 kristal yapılarında yaygın olarak gözlenen eşkenar dörtgen şekline benzeyen malzeme morfolojisini göstermiştir (Saliba *et al.* 2018; Sun *et al.* 2016; Zhang *et al.* 2014).

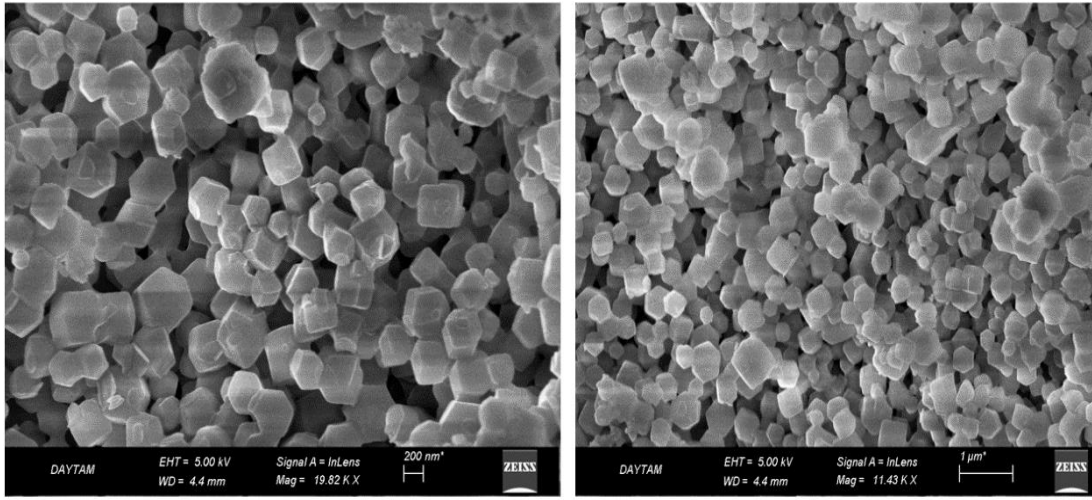


Şekil 34. Sentezlenen ZIF-8 ve ZIF-67 kristal karakterizasyonu a) XRD b)SEM görüntüleri

c) ZIF-8



d) ZIF-67



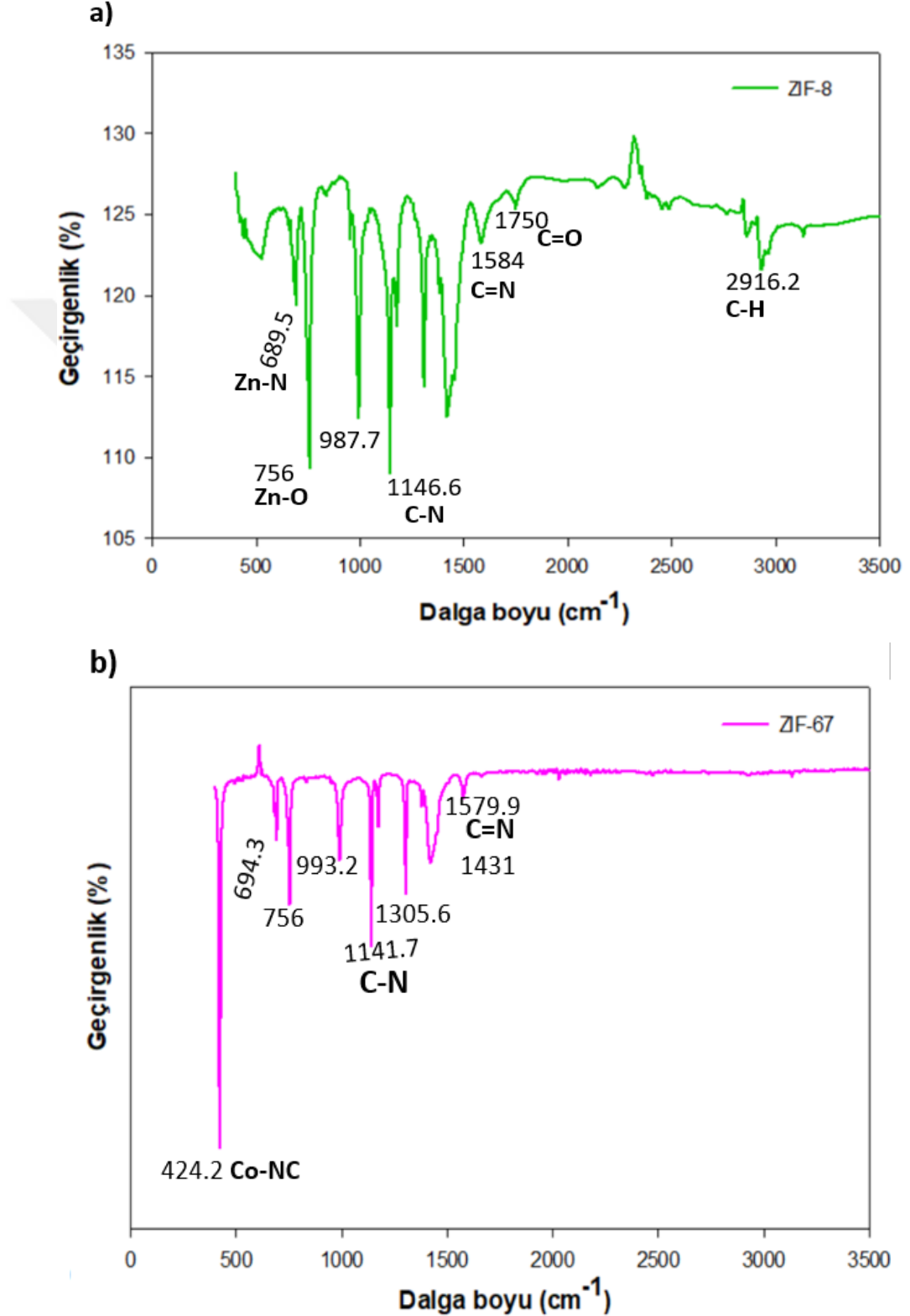
Şekil 34. Sentezlenen ZIF-8 ve ZIF-67 kristal karakterizasyonu a) XRD b)SEM görüntüleri (devamı)

FTIR ve BET sonuçları

FTIR analizi, ZIF-67 ve ZIF-8 yapılarında oluşturan moleküllerin hizalanmasını, özellikle imidazolat halkasına spesifik olarak katkıda bulunan önemli elementlerin (Co, Zn, H₂O, N ve C) koordinasyonunu incelemek için kullanılmıştır (Şekil 35 a-b). ZIF-8'in 4.2a'da gösterildiği gibi, 689,5 cm⁻¹ ve 756 cm⁻¹'deki titreşim zirveleri, çinko iyonlarının imidazolat halkasının azot (Zn-N) ve oksijen (Zn-O) ile koordinasyonunu göstermektedir (Dong *et al.* 2016; Huang *et al.* 2018; Yang *et al.* 2015). Ek olarak, 1146,6 cm⁻¹ ve 1750 cm⁻¹ 'de görülen tepe noktaları, karboksilik grubun C-N bağı ve C=O titreşimi ile ilgiliyken, 1584 cm⁻¹ ve 2916,2 cm⁻¹ 'deki spektrum tepe noktaları C=N ve C-H gerilmesini göstermektedir (Dong *et al.* 2016; Huang *et al.* 2018) .

Öte yandan, ZIF-67'nin 35 b'da gösterildiği gibi, 424,2 cm⁻¹ 'deki titreşim, 2-metilimidazolat halkasının azotu ile kobalt iyonu bağı göstermektedir (Zanon *et al.* 2017).

694,3 cm^{-1} ve 756 cm^{-1} tepe noktalarının spektrum sinyalleri, muhtemelen imidazol halka grubunun düzlem dışı bükülmesinden (Ammar *et al.* 2016), ek olarak, 993,2 cm^{-1} ile 1305,6 cm^{-1} arasındaki spektrum bantları düzlem içi halka bükülmesinden kaynaklanmaktadır (Liu *et al.* 2020). 1141,7 cm^{-1} 'deki spektrum tepe noktası, C-N bağı ile ilişkilidir, bu arada 159,9 cm^{-1} tepe noktası, C=N ile 2-MIM halkasının gerilmesini temsil etmektedir (Khan *et al.* 2018).

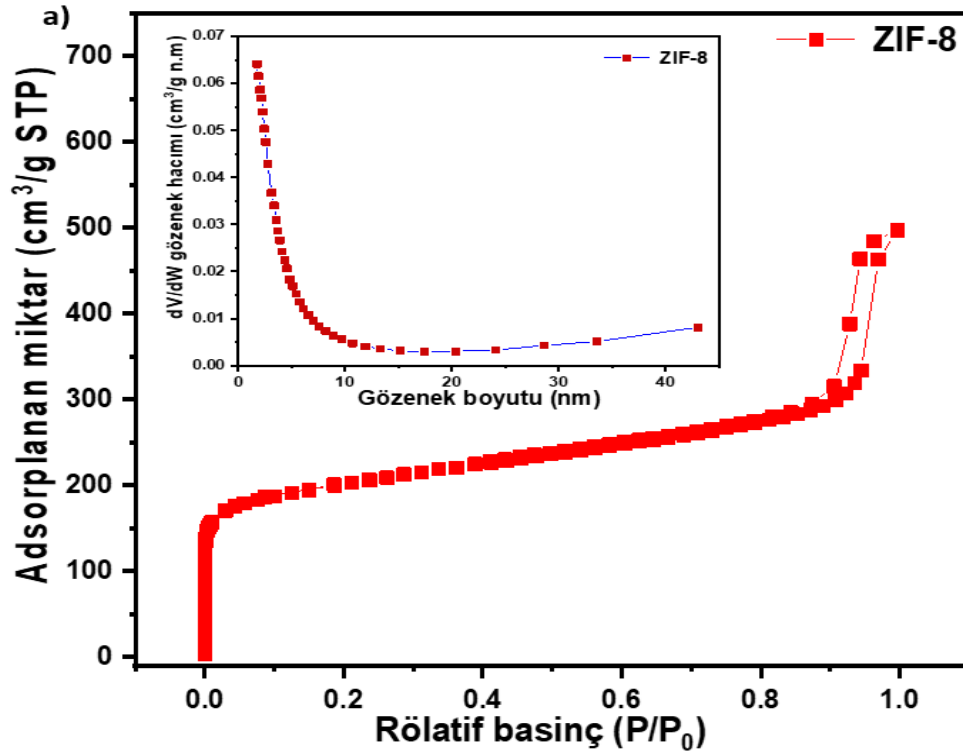


Şekil 35. FTIR sonuçları a) ZIF-8 b) ZIF-67

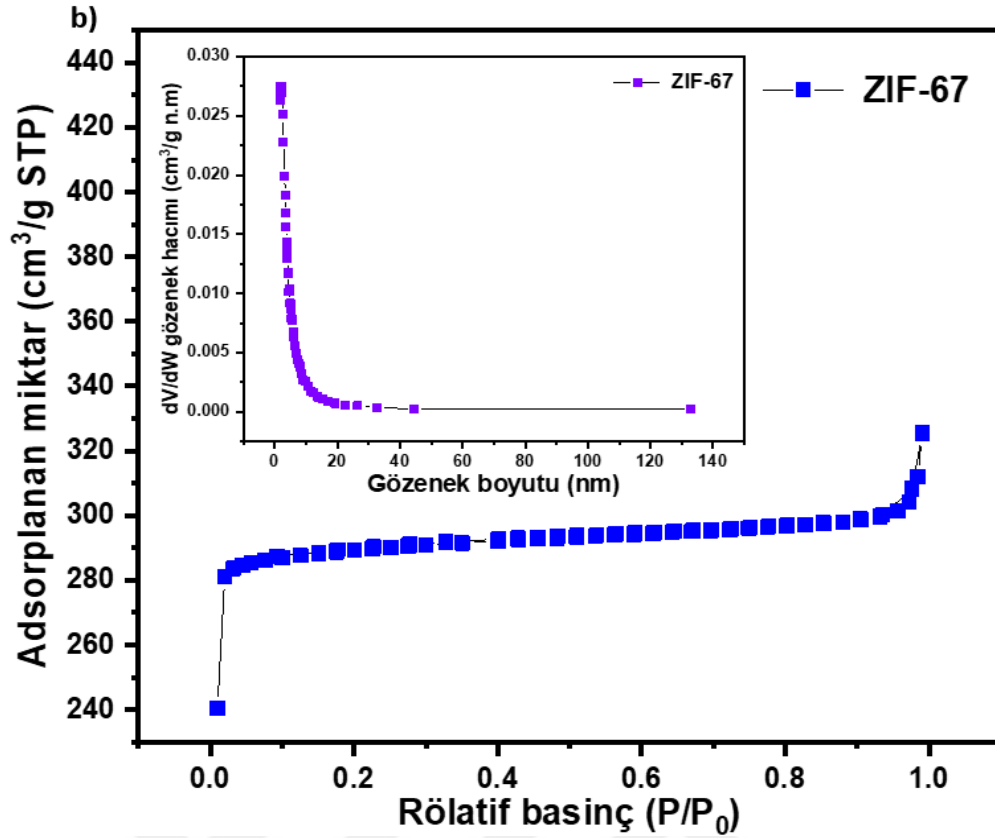
Brunauer–Emmett–Teller (BET) analizi Tablo 2 ve Şekil 36 a-b'de gösterildiği gibi N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermeleri ile kristal ZIF-8 ve ZIF67'nin BET yüzey alanını, gözenek hacmini ve gözenek boyutu dağılımını belirlemek için kullanılmıştır.

Kristal ZIF-8'de 1479,8 m²/g'lık daha yüksek BET yüzey alanı ve 0,63 cm³/g mikro gözenek hacmi ve ayrıca tip IV izoterm profili gözlenmiştir. ZIF-8 ayrıca 1'e (P/P₀=1) eşit olan histerezis döngüsü veya bağıl basınç da göstermiştir; bu da sentezlenen malzemenin mikro/mezo gözenek özelliklerinin bir kombinasyonuna sahip olduğunu ortaya çıkarmaktadır (Tablo 2 ve Şekil 36a) (Y. Wang *et al.* 2021; Y. Zhang *et al.* 2018). 1,4 nm ile 5,4 nm arasındaki gözenek boyutu dağılımı, ZIF-8 yapısında mikro/mezo gözenek yapısının varlığını kanıtlamaktadır. Zhang ve arkadaşları (2018) Hmim/Zn molar oranını değiştirerek çeşitli ZIF-8 yapıları sentezlediler ve burada rapor ettiğimizden daha düşük olan sırasıyla 1268 m²/g BET yüzey alanı ve 0,62 cm³/g mikro gözenek hacmi elde ettiler (Y. Zhang *et al.* 2018).

ZIF-67'nin BET analizi sonucunda 1073,5 m²/g'lık yüksek yüzey alanı ve 0,467 cm³/g'lık gözenek hacmi göstermiştir. Ayrıca Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne (IUPAC) göre tip IV'e benzer izoterm profili göstermiştir (Tablo 2 ve Şekil 36 b). Tip-4 adsorpsiyon özelliğine sahip ZIF-67 kristal tozu, literatürde belirtildiği gibi genellikle mikro/mezo gözenekli malzeme özelliğine sahiptir (Ammar *et al.* 2016; Mostafazadeh *et al.* 2018). Chang *et al.* (2020) ZIF-67 sentezlemiştir ve bu çalışmada elde ettiğimizden daha düşük olan yüzey alanı (1067,82 m²/g'lık) elde etmişlerdir (Chang *et al.* 2020).



Şekil 36. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelri ve gözenek dağılımları a)ZIF-8 b)ZIF-67



Şekil 36. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelri ve gözenek dağılımları a)ZIF-8 b)ZIF-67 (Devamı)

Tablo 2. Sentezlenen Kristal ZIFlerin Yapısal Özellikleri

Örnek no.	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikro gözenek hacmi (cm ³ /g)	Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı (nm)	Desorpsiyon ortalama gözenek çapı (nm)
ZIF-8	1,479.8	0,63	2,69	3,32
ZIF-67	1,073.4	0,47	2,20	2,21

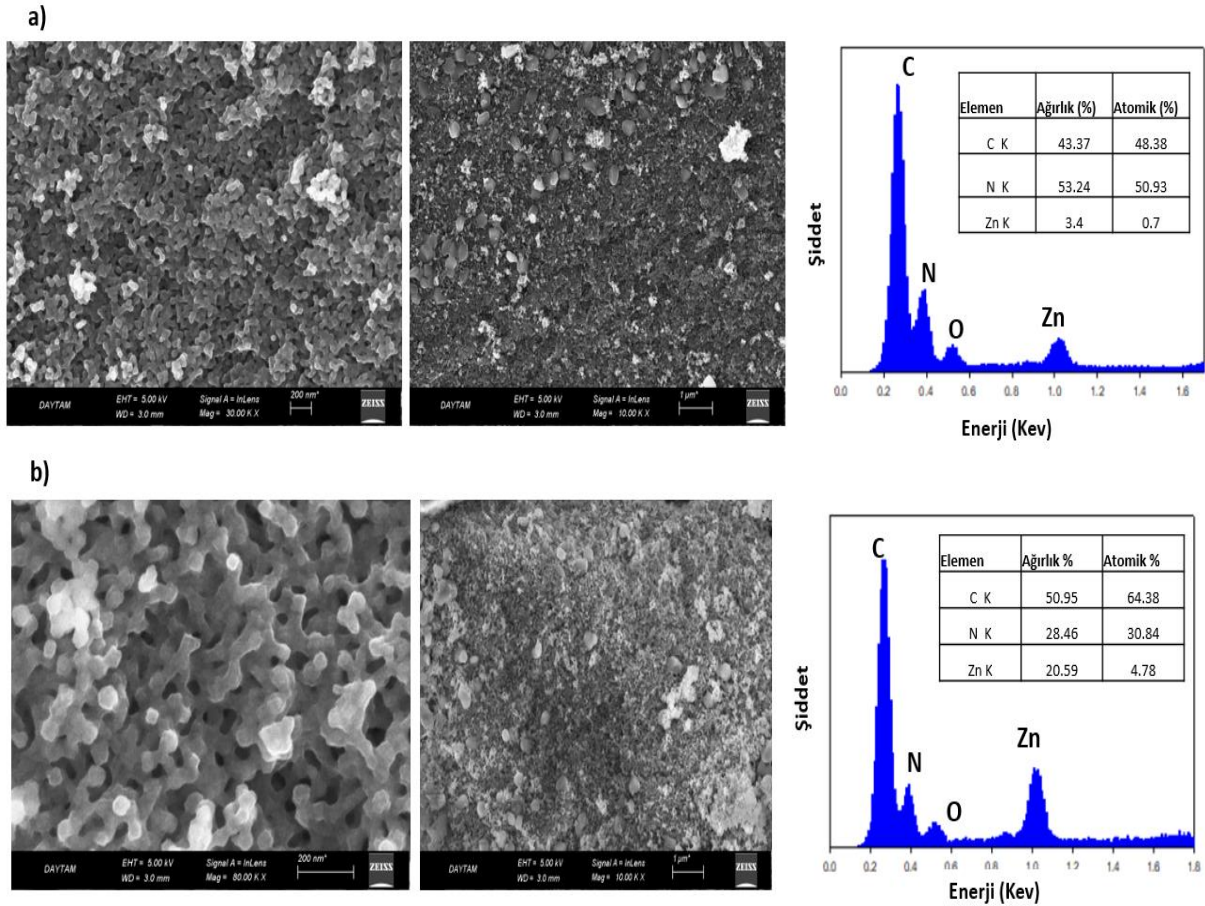
Sentezlenen Desteklerin Karakterizasyonu

İkinci aşamanın amacı, azot katkılı karbon malzemelerin zeolitik imidazolat çerçevelerden (ZIF-8 ve ZIF-67) sentezlenmesidir. Piroliz işlemi daha önce literatürde bildirildiği gibi yapılmıştır (Chao *et al.* 2017). Aşağıda gösterildiği gibi taramalı elektron mikroskobu (SEM/EDS), Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelri (BET), XRD, XPS, Raman ve elemental analiz, sentezlenen malzemeleri karakterize etmek için kullanılmıştır. ZIFleri katalizör destek malzemelerine dönüştürmek için ZIF-8/ZIF67, N₂ atmosferinde farklı sıcaklıklarda (ZIF-8 için 600 °C, 800 °C ve 1000 °C) ve (ZIF-67 için 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C ve 1000 °C) piroliz edilmiştir.

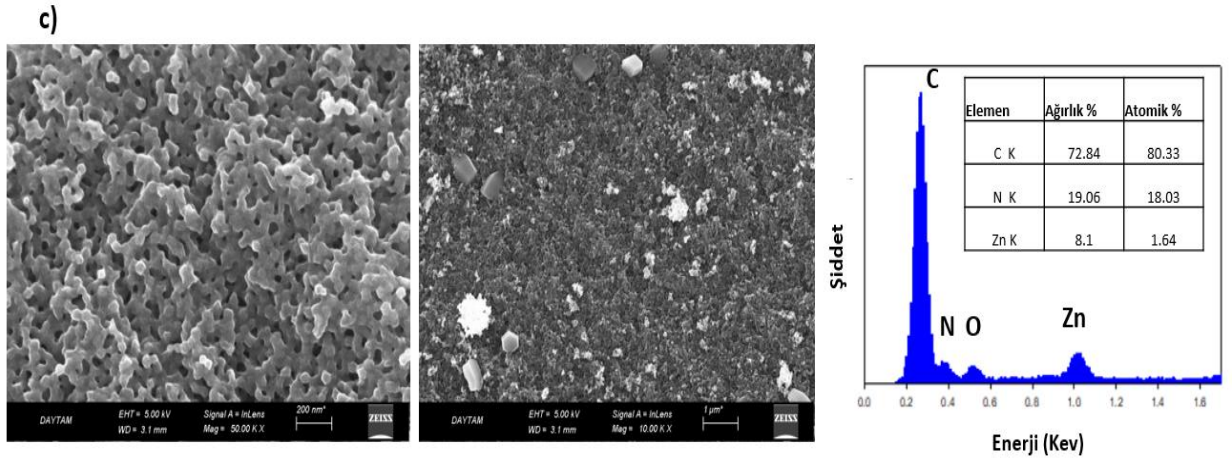
SEM analizi karbonizasyondan sonra ZIF-8 ve ZIF-67 malzemelerinden elde edilen azot katkılı karbon yapılarının morfolojik değişikliklerini incelemek için kullanılmıştır. ZIF-8 ve

ZIF-67'den elde edilen azot katkılı karbon yapılarının SEM görüntüleri (Şekil 37 ve 38), rombik morfoloji özelliklerinin farklı sıcaklıklarda karbonizasyondan sonra hiyerarşik bir yapıya dönüştüğünü ortaya koymuştur. ZIF kristallerinin tamamen azot katkılı karbon malzemelere dönüştürüldüğünü göstermektedir.

SEM görüntülerinde açıkça görüldüğü gibi, piroliz sıcaklığı 600 °C, 800 °C ve 1000 °C'den artırıldığında, ZIF-8'in ilk polihedron yapısı birkaç nano tabaka oluşumuyla çatlamış görünmektedir. Şekil 37 a-c'deki SEM görüntülerinden görülebileceği gibi, ısıtılma işlem görmüş karbon malzemelerde görünen çatlak delikleri, ana ZIF-8 kristal yapısının, yüksek aktif bölgelere sahip üç boyutlu azot katkılı hiyerarşik gözenekli karbon yapısı oluşturmak üzere tamamen parçalandığını ortaya koymaktadır. Piroliz sıcaklığı arttıkça çatlak delikleri artırmaktadır. Ayrıca EDS analizi, artan sıcaklıkla azalan Zn metali ve % N'den farklı olarak, karbonun grafitizasyonunun ve yüzde ağırlıklarının büyük ölçüde arttığını doğrulamaktadır. Young et al (2016) tarafından bildirildiği gibi, genel olarak, ZIF-8 kristal yapısı farklı sıcaklıklarda (600 ile 1000) piroliz edildiğinde, en yüksek karbonizasyon numunesi genellikle en yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek hacmine sahiptir ve en düşük olanı ise en düşük değere katkıda bulunmaktadır (Young *et al.* 2016).

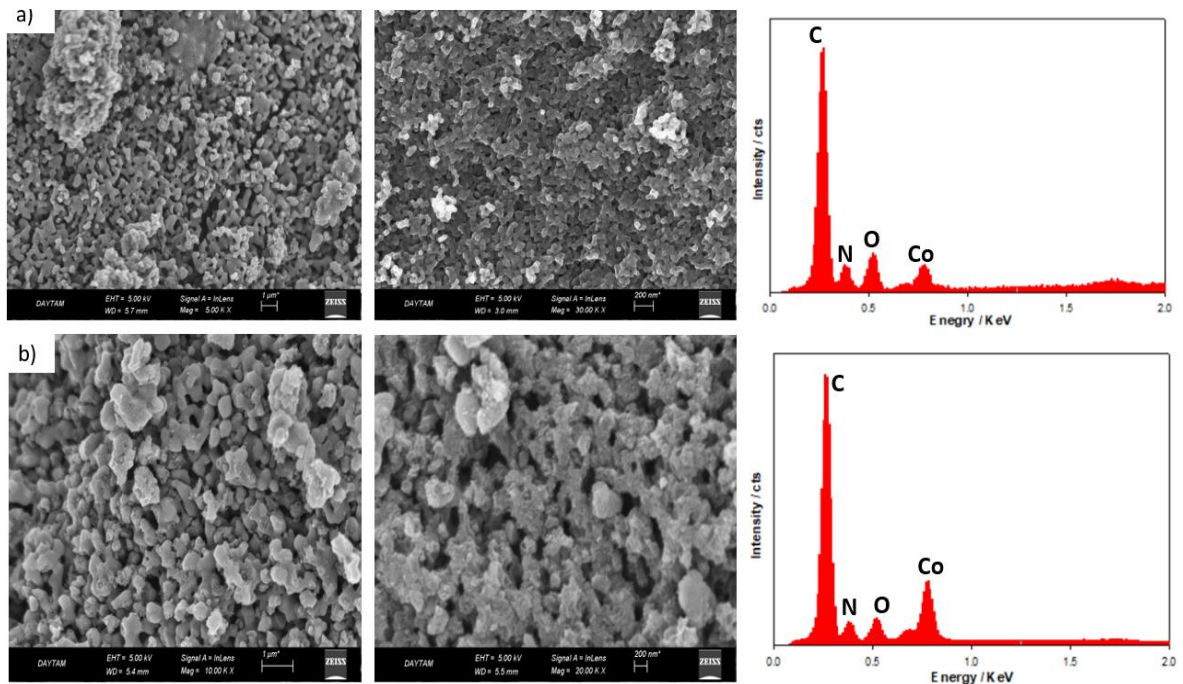


Şekil 37. ZIF-8'den üretilen NC-t malzemelerinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri a) NC-600 b) NC-800 c) NC-1000

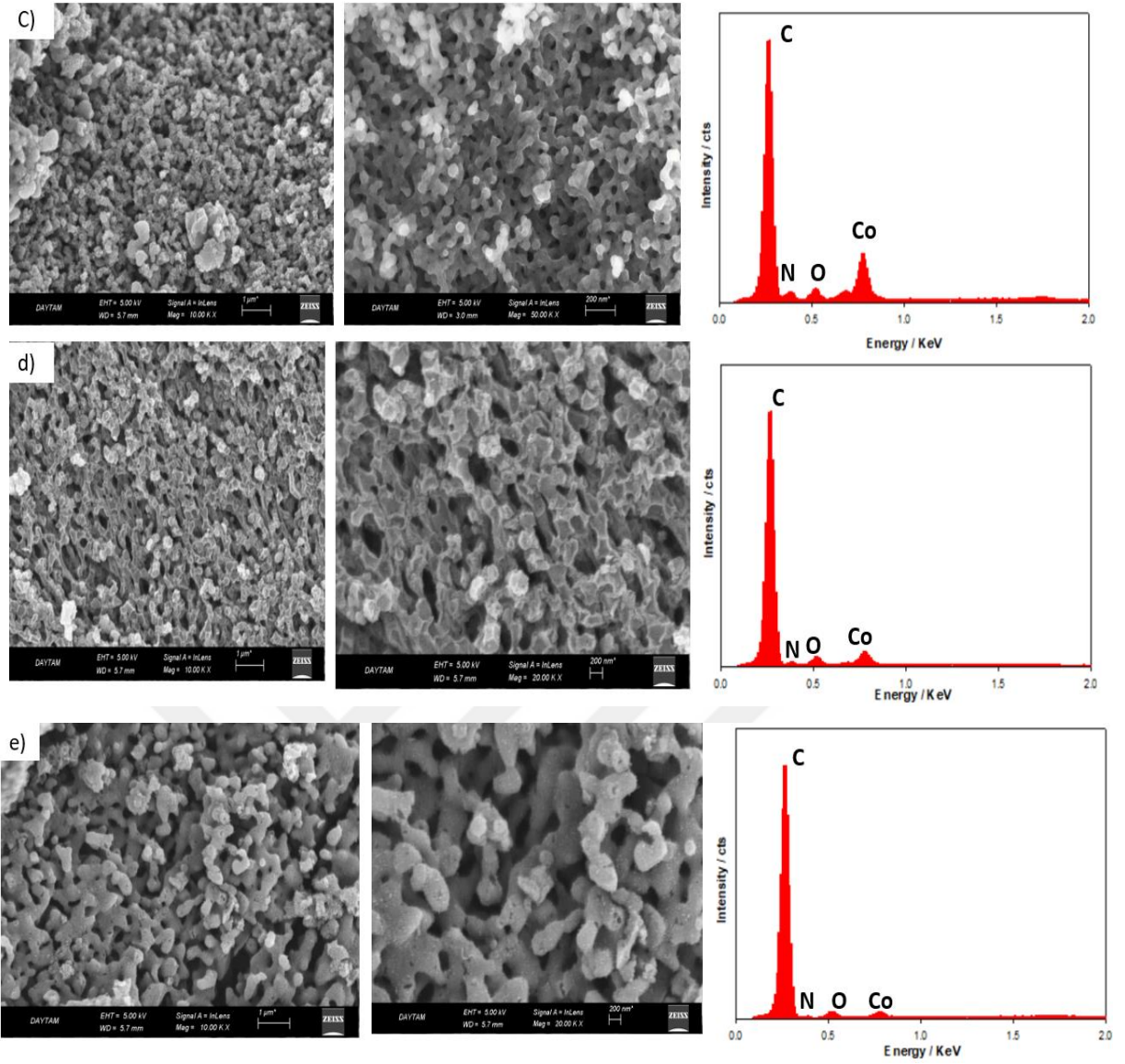


Şekil 37. ZIF-8'den üretilen NC-t malzemelerinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri a) NC-600 b) NC-800 c) NC-1000 (Devamı)

SEM görüntülerinde Şekil 38 a-e'de gösterildiği gibi, ZIF-67'nin farklı sıcaklıklara (Co/NC-t, burada t 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C ve 1000 °C 'yi temsil ettiği) maruz kaldıktan sonra kristal çok yüzü yapı morfolojisini kaybettiği görülmektedir. Metal ve azot katkılı karbon arasındaki başarılı koordinasyonu kanıtlayan, birbirine bağlı birkaç nano tabaka ve 3-D benzeri mezogözenekli yapının oluşumu açıkça görülmektedir. Zhang *et al.* (2018), yakıt pili teknolojisinde yüksek oksijen indirgeme reaksiyonu için ORR katalizör desteği olarak N-C hiyerarşik 3-D gözenekli karbon yapıları üzerinde dağılmış metalin önemini göstermektedir. EDS analizi ile azot katkılı karbon yapılarında karbonun en büyük bileşime sahip olduğunu ve sıcaklık arttıkça azot ve kobalt gibi diğer elementlerin azaldığını göstermiştir (Z. Zhang *et al.* 2018).



Şekil 38. Co/NC-t'den üretilen ZIF-67'nin SEM görüntüleri ve EDS analizi a) Co/NC-600 b) Co/NC-700 c) Co/NC-800 d) Co/NC-900 e) Co/NC-1000

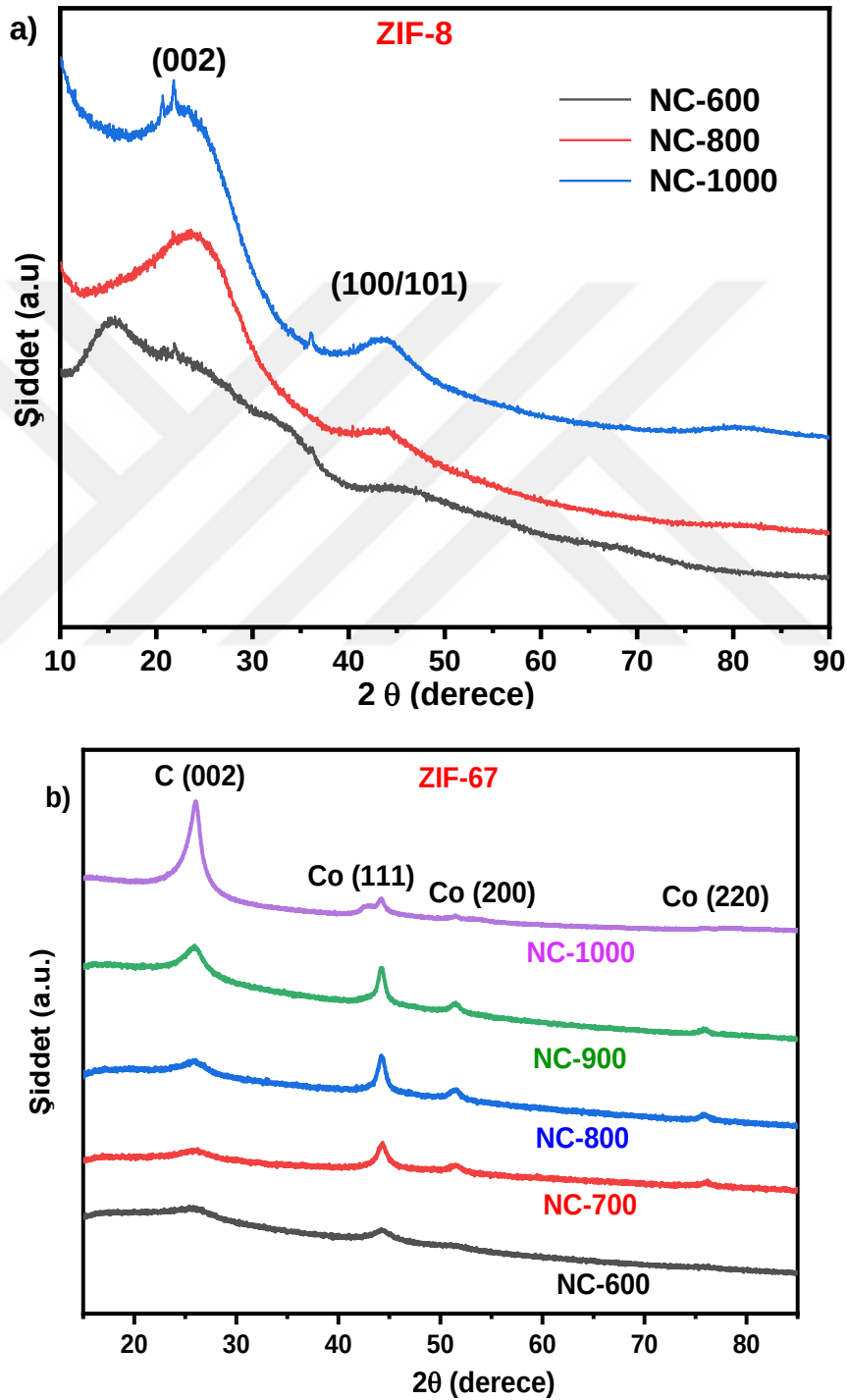


Şekil 38. Co/NC-t'den üretilen ZIF-67'nin SEM görüntüleri ve EDS analizi a) Co/NC-600 b) Co/NC-700 c) Co/NC-800 d) Co/NC-900 e) Co/NC-1000 (Devamı)

ZIF-8'in XRD'sinde gösterildiği gibi (Şekil 39 a), NC-800 ve NC-1000'in tepe noktaları, $23,5^{\circ}$ ve 44° 'a yakın iki spektrumun varlığını açıkça göstermiştir ve bunlar grafitik karbon (002) ve metal (100/101) varlığını göstermektedir. Literatürde bildirilen azot katkılı karbon malzemelerin XRD modeliyle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Cao *et al.* 2019; Guo *et al.* 2020; Wang *et al.* 2019; Zhe-qin *et al.* 2021). NC-600 $^{\circ}\text{C}$, 44° 'de geniş bir pik ortaya çıksa da 25° 'de görünmesi gereken pik muhtemelen düşük karbonizasyon sıcaklığından dolayı açıkça tespit edilemeyecek kadar zayıf görünmektedir.

Şekil 39 b 'teki ZIF-67'nin (tümü piroliz edilmiş beş numune, Co/NC-t) XRD eğrisi tepe noktaları yüksek faz saflığı göstermiştir. Ayrıca sırasıyla grafit sp^2 karbon ve metalik kobalt varlığını gösteren $2\theta = 25.9^{\circ}$ ve 44.3° 'daki iki önemli tepe noktası dışında ZIF-67 kristal tozunda önceden gözlemlenen en tepe noktaların çoğunun kaybolduğunu da göstermiştir (X. Zhu *et al.* 2021). Kafes düzlemlerine (200 ve 220) karşılık gelen üç katalizör desteğinde (Co/NC-700,800

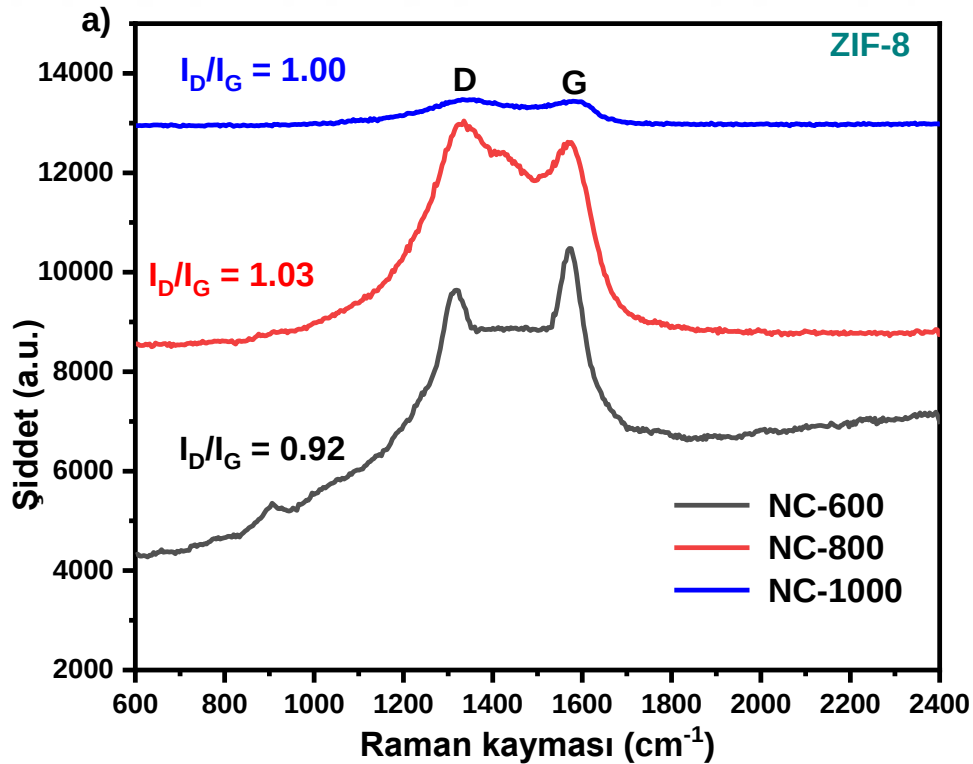
ve 900) görülen $2\theta = 51,9^\circ$ ve $76,3^\circ$ 'daki küçük tepe noktaları, Zhao ve arkadaşları (2020) tarafından rapor edildiği gibi özel olarak metalik kobaltı göstermektedir (Zhao *et al.* 2020). İlginç bir şekilde, iki tepe noktasının ($2\theta = 25,9^\circ$ ve $44,3^\circ$) keskinlikleri ve güçleri, termal piroliz sıcaklıklarının artmasıyla artmıştır, bu nedenle Co/NC-1000 $^\circ\text{C}$ katalizörü, iyi bir Co nanoparçacık kafes düzlemi ve daha yüksek karbonizasyon derecesi ile en keskin zirveleri göstermektedir (Chen *et al.* 2017).



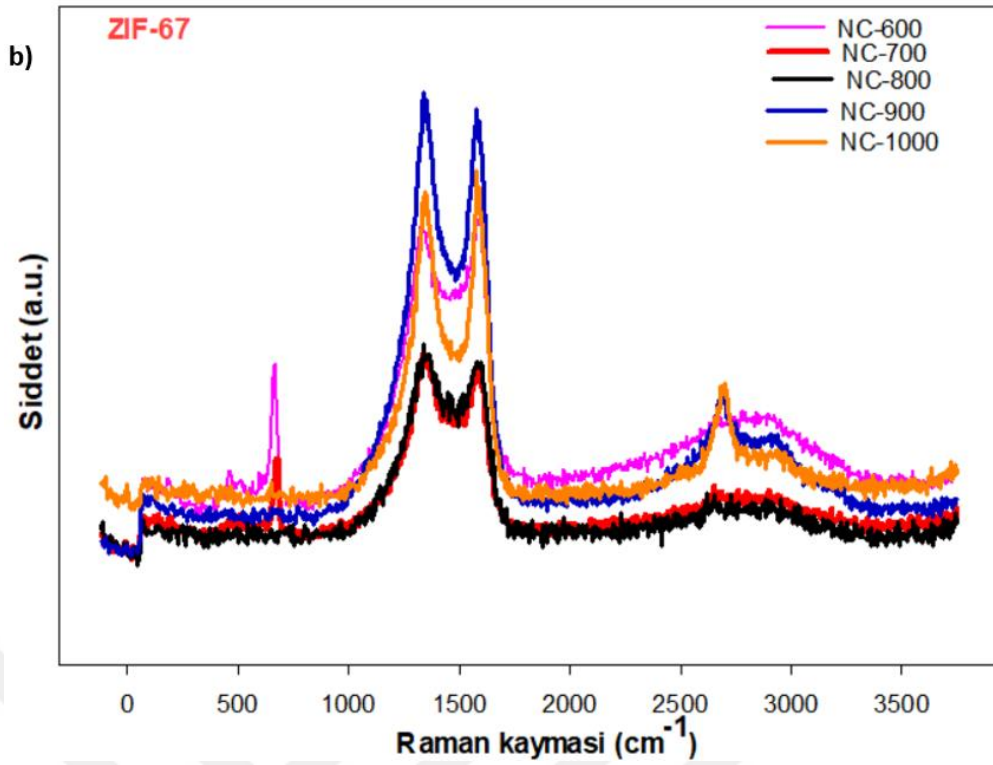
Şekil 39. Sentezlenen destek katalizörlerin (Co/NC-t) XRD'i a) ZIF-8 b) ZIF-67

Şekil 40 a 'da gösterildiği gibi, ZIF-8'in üç katalizör destek malzemesinin Raman spektrumu, sırasıyla grafit ve amorf karbonların D ve G bantlarına atfedilen 1320 cm^{-1} ve 1571 cm^{-1} 'e yakın iki geniş bant ortaya çıkarmaktadır (Jing *et al.* 2020; Miao *et al.* 2017). Katalizör destek malzemelerinin grafit karbon kusurlarını belirlemek için kullanılan D-bandı ve G-bandı oran yoğunluklarının (I_D/I_G) sonuçları sırasıyla 0.92, 1.03 ve 1.00 olarak hesaplanmıştır. NC-800 destek malzemesinin en yüksek grafitizasyon derecesine sahip olduğunu gösteren en yüksek tepe oranı yoğunluğunu (I_D/I_G) göstermiştir. Bu nedenle, NC-800, sırasıyla sadece 0,92 ve 1,00 olan en düşük tepe oranı yoğunluklarını gösteren NC-600 ve NC-1000'in aksine yüksek bir ORR aktivitesini destekleyebilir.

Piroliz edilen ZIF-67'nin Raman spektroskopisi (Şekil 40 b) sonuçları, beş piroliz edilmiş numunenin tümü için düzensizliğe bağlı bir D bandı (1348 cm^{-1}) ve C-C gerdirme G bandı (1560 cm^{-1}) göstermektedir. Bu sp^2 grafitik karbonun (G-bandı) ve düzensiz sp^3 karbonun (D-bandı) varlığını göstermektedir (Chen *et al.* 2017). NC-800 ve 900 destek malzemelerinde $2697,8\text{ cm}^{-1}$ 'deki düşük spektrum zirvesi, daha önce (Yan *et al.* 2016) tarafından bildirildiği gibi 2D bandı ortaya çıkarmaktadır (Yan *et al.* 2016). D-bandı ve G-bandı (I_D/I_G) arasındaki yoğunluk oranı, sentezlenen malzemelerin grafitizasyon derecesini göstermek için kullanılmaktadır. Destek malzemelerinin I_D/I_G değerleri ($t=600^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}, 800^\circ\text{C}, 900^\circ\text{C}, 1000^\circ\text{C}$) sıcaklıkları için sırasıyla şu şekildedir: 1.002, 1.008, 1.009, 1.014 ve 1.011.



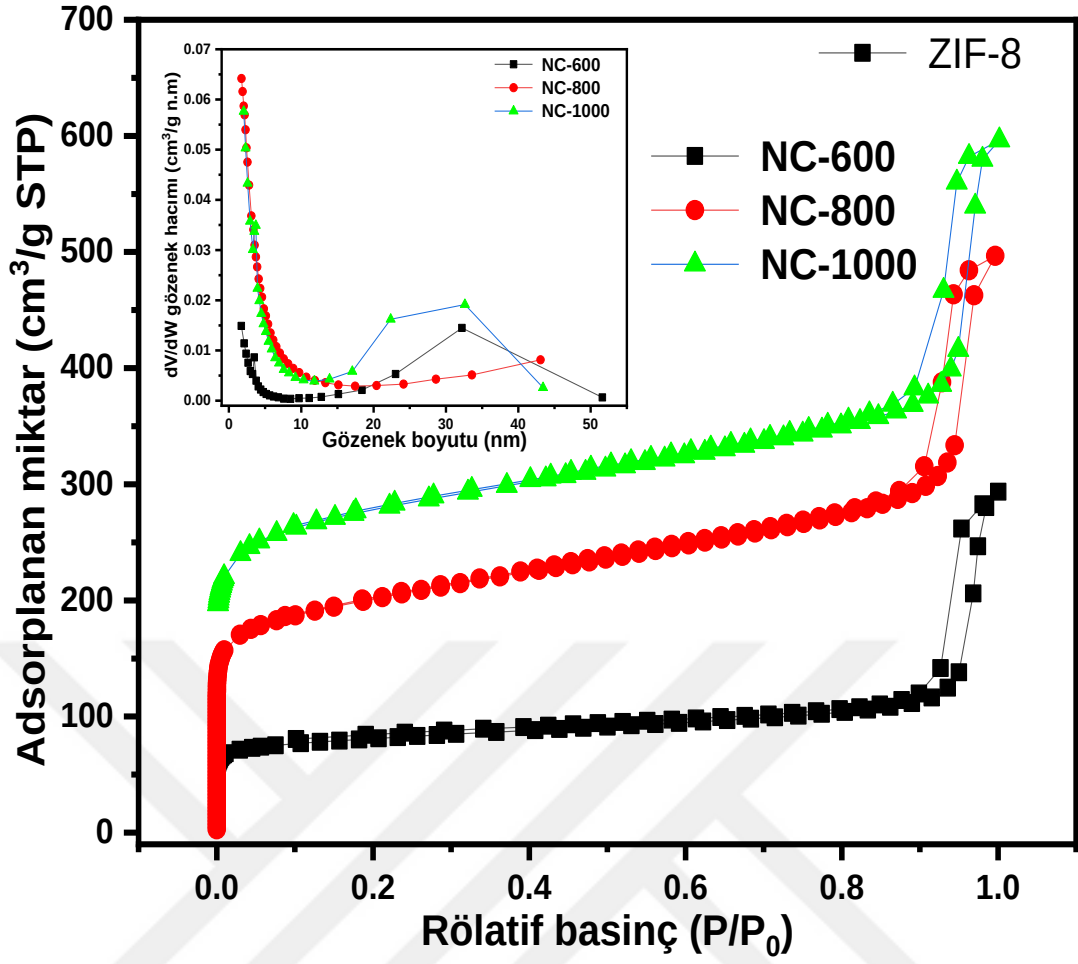
Şekil 40. Sentezlenen NC-t'lerin Raman sonuçları a)ZIF-8 b)ZIF-67



Şekil 40. Sentezlenen NC-t'lerin Raman sonuçları a)ZIF-8 b)ZIF-67 (Devamı)

BET ZIF-8'de ve Tablo 3'te özetlenen element analizinde gözlemlendiği gibi, malzemelerin BET yüzey alanı termal sıcaklıkların artmasıyla (600'den 1000 °C'ye) 259,7 m²/g'den 900,9 m²/g'ye neredeyse üç katına çıkmasına rağmen, karbon yapılarındaki azot miktarları %18,60'tan %6,97'ye hemen hemen üçte bir oranında azalmıştır. Ayrıca üç malzemenin mikro gözenek hacmi kademeli olarak 0,082 cm³/g'den 0,284 cm³/g'ye yükselmiştir.

Malzemelerin yüzey alanı ve azot yüzdelерinin artması ve azalması, ZIF-8 kristal yapısının çerçevelerinin doğrudan farklı yüzey alanı, morfoloji ve %N bileşimi ile hiyerarşik olarak nanogözenekli karbon mimarisine dönüştürüldüğünü ortaya koymaktadır (Jiang *et al.* 2016). Bu azot katkılı karbonlar, ana ZIF-8 yapısından tamamen farklıdır, çünkü daha yüksek piroliz sıcaklıkları kristal çerçeve yapısını bozmaktadır. Üç numunenin BET analizinden elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm profili tip IV izoterm profiline benzetmektedir (Şekil 41).



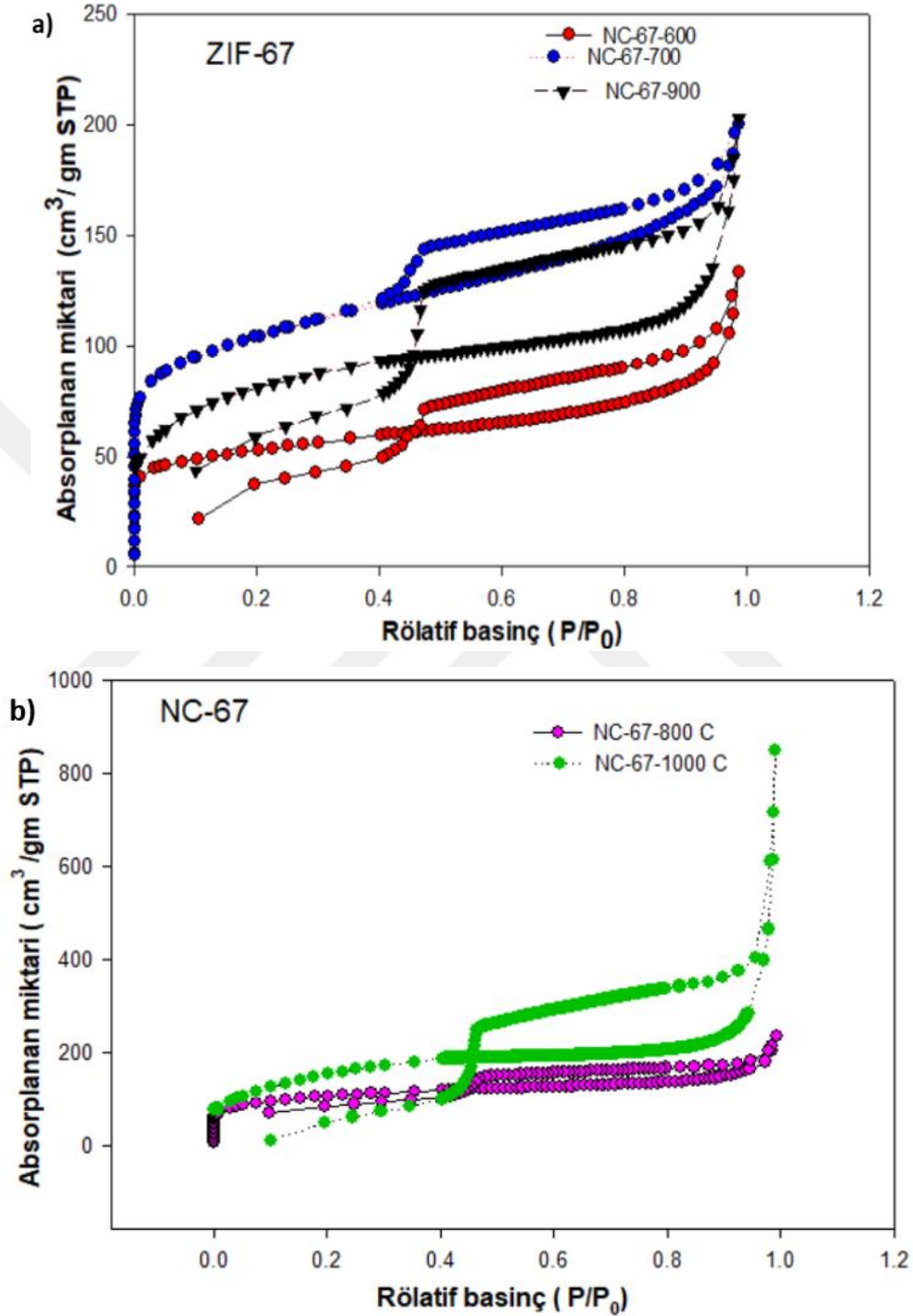
Şekil 41. ZIF-8'den üretilen azot katkılı karbon yapıları için N₂ Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi

Tablo 3. ZIF-8'den Üretilen Azot Katkılı Karbon Yapılarına Ait Yapısal Özellikler ve Elementel Analiz Sonuçları

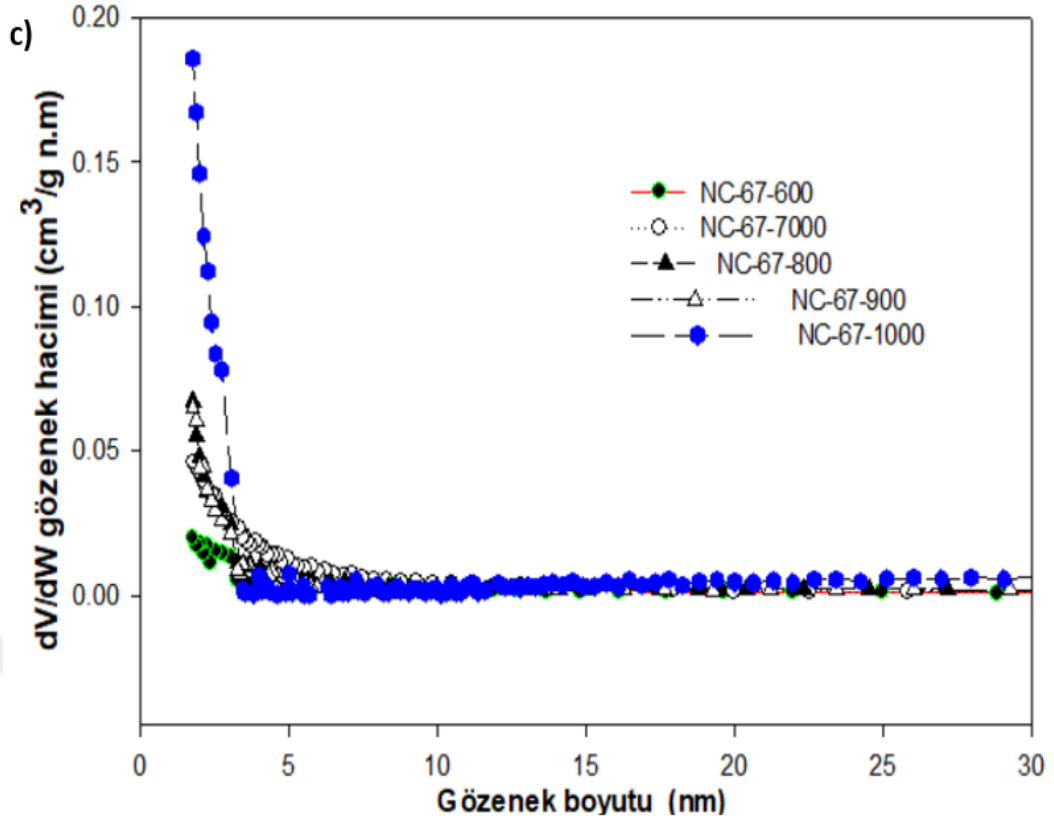
ZIF-8	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikro gözenek hacmi (cm ³ /g)	Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı (nm)	Desorpsiyon ortalama gözenek çapı (nm)	Elemental Analizi, % ağırlıkça		
					N	C	H
NC-600	259,7	0,082	3,2 6	6,02	18,60	32,26	2,36
NC-800	653,2	0,175	3,33	4,47	12,86	31,44	2,00
NC-1000	900,9	0,284	2,85	3,85	6,97	42,13	2,22

ZIF-67'den üretilen Co/NC-t destek malzemeleri için N₂ sorpsiyon deneyleri, Şekil 42 a-c ve Tablo 4 ile analiz edilmiştir. Azot adsorpsiyon/desorpsiyon ölçümünü kullanan BET analizinin sonuçları, destek malzemesinin izoterm profilinin Tip IV'e uyduğunu ortaya çıkarmaktadır (Şekil 42 a-b). Tüm malzemeler göreceli olarak düşük basınç sergilemiştir, ancak Co/NC-1000, diğer numunelerin aksine en düşük toplam gözenek hacmi ile daha yüksek N₂ alımı ve 569,6 m²/g'lik yüksek BET yüzey alanı göstermiştir. Tablo 4'te görüldüğü gibi, saf ZIF-67'nin yüksek yüzey alanı, malzemelerin ısıtılı işlemleri (Co/NC-t) nedeniyle azalmış ve

artan ısıt işlemlerle sıcaklık ne kadar yüksekse daha yüksek yüzey alanı elde edilmiştir (Osmieri, 2019). BJH'ye karşılık gelen gözenek boyutu dağılımı, malzemelerin Şekil 42 c 'de gösterildiği gibi (1.5 ile 1.9 nm) arasında daha yüksek bir mezo/mikro gözenek oranı dağılımı sergilediğini göstermektedir.



Şekil 42. ZIF-67'den üretilen azot katkılı karbon yapıları için N₂ Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi a) Co/NC-600,700 ve 900 b) Co/NC-800 ve 1000 c) Co/NC-t'nin gözenek boyutu dağılımları



Şekil 42. ZIF-67'den üretilen azot katkılı karbon yapıları için N₂ Adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi a) Co/NC-600,700 ve 900 b) Co/NC-800 ve 1000 c) Co/NC-t'nin gözenek boyutu dağılımları (Devamı)

Tablo 4. ZIF-67'den Üretilen Azot Katkılı Karbon Yapıların Yapısal Özellikleri

ZIF-67	BET yüzey alanı (m ² /g)	Mikro gözenek hacmi (cm ³ /g)	Adsorpsiyon Ortalama gözenek çapı (nm)	Desorpsiyon Ortalama gözenek çapı (nm)
Co/NC-t				
600 °C	187,4	0,043	3,048	3,517
700 °C	372,7	0,073	2,830	2,984
800 °C	382,5	0,073	2,679	2,919
900 °C	296,5	0,038	2,897	3,365
1000 °C	569,5	0,06	3,321	4,298

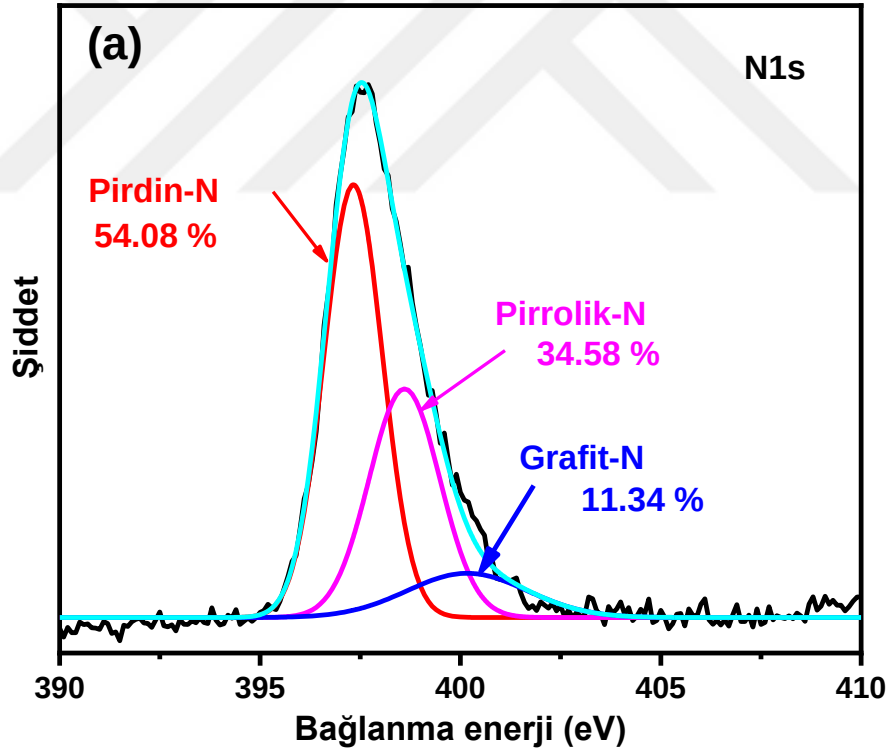
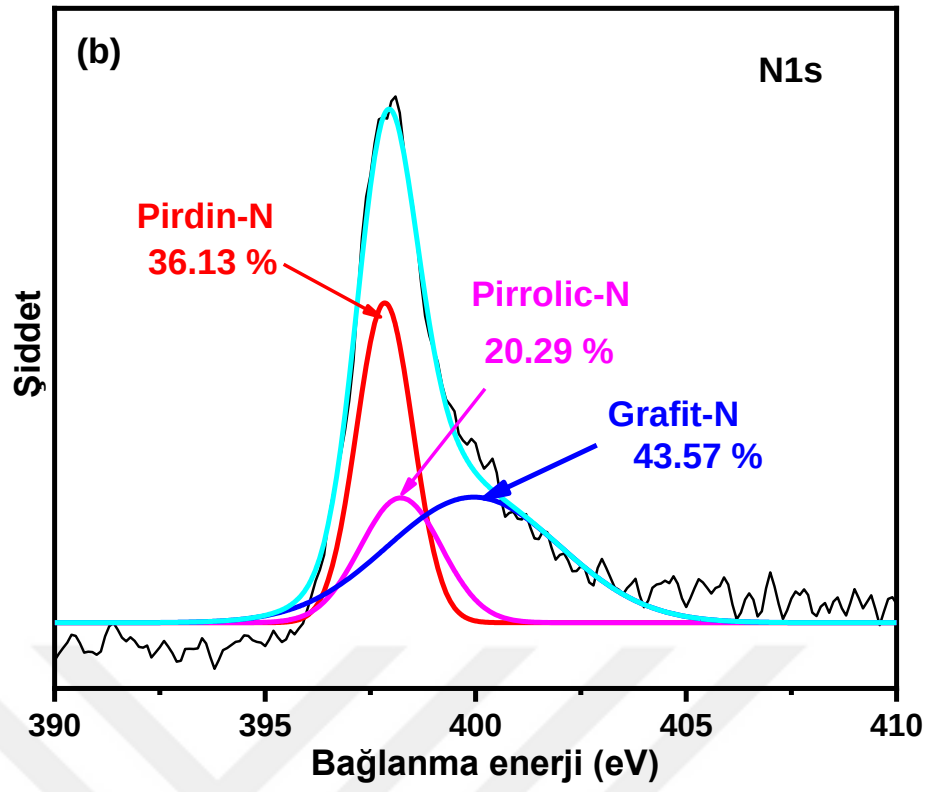
XPS, azot katkı yüzdelерinin farklı konfigürasyonlarını incelemek için de kullanılmıştır. Üç farklı azot türü (piridinik 398 eV, pirolük 399 eV ve grafitik 400,8 eV), her katalizör destek malzemesinin N1s pikinden ayrıştırılmıştır. Birkaç araştırmacı, piridinik, grafitik ve pirolük N türlerinin ORR aktif bölgelerinin geliştirmesinde dikkate değer bir rol oynadığını iddia etmişlerdir (Lu *et al.* 2018; Miao *et al.* 2017; Tian *et al.* 2017).

Şekil 43 a-c ve Tablo 5'te gösterildiği gibi, piroliz edilmiş üç ZIF-8 numunesinin tümü N türünün varlığını göstermiştir. N1s spektrumlarından dekonvüle edilen karbon yapısı içindeki

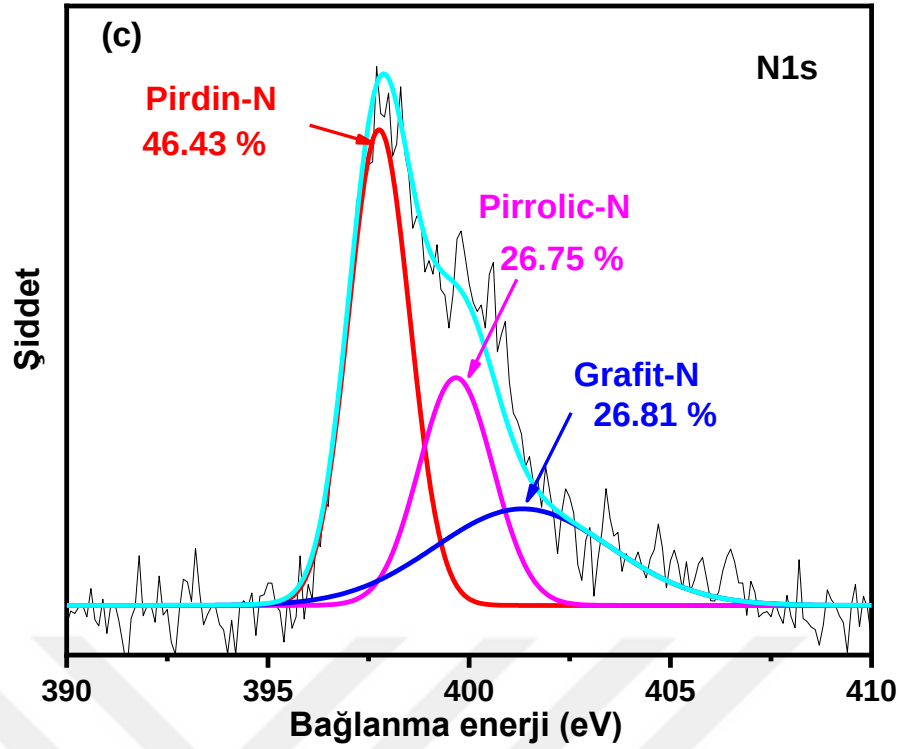
üç azot konfigürasyonunun, farklı %N tür bileşimi gösterdiği açıkça ortadadır. NC-600'ün düşük karbonizasyonunda, grafitik-N %11,34 ile en düşük oranda olurken, piridinik N % 54,08 ile en yüksek değeri göstermiştir. Piroliz sıcaklığı NC-800'e yükseldikçe (grafitik N rakamı % 43,57), düşük piroliz sıcaklığında gözlemlenenden yaklaşık üç kat daha fazla önemli ölçüde artarken, piridinik ve pirolik N oranları Tablo 5'te gösterildiği gibi yüzde olarak çarpıcı bir düşüşe sahiptir. Ayrıca, NC-1000'in daha yüksek ısıl işleminde, muhtemelen daha yüksek kalsinasyon nedeniyle grafitik N oranı %43.57'den %26.81'e düşmüştür. Özet olarak, her ne kadar azot konfigürasyonlarının tipini (piridinik, pirolik ve grafitik), literatürde (Zhou et al (2018)) belirtildiği gibi ORR aktivitesiyle ilişkilendirme konusunda kararlı görünse de, yine de grafitik N, oksijen indirgeme reaksiyonunun performansı için çok önemlidir (Zhou et al. 2018). Ancak, Li et al. (2021) tarafından bildirildiği gibi reaksiyon kinetiğini artırarak grafitik-N elektron transfer hareketini teşvik etmektedir (Li et al. 2021). Bu nedenle NC-800, NC-600'ün en düşük %11,34'ü ve ardından %26,81'lik NC-1000 katalizörünü sergilediği diğer iki destek malzemesine kıyasla en yüksek grafitik N'yi (%43,57) göstermiştir.

Tablo 5. Piroliz Edilmiş ZIF-8 Numunelerinin N Konfigürasyon Yüzdeleri

ZIF-8	N1s		
	% Pridinik-N	% Pirolik-N	%Grafitik-N
NC-600	54,8	34,58	11,34
NC-800	36,13	20,29	43,57
NC-1000	46,43	26,75	26,81

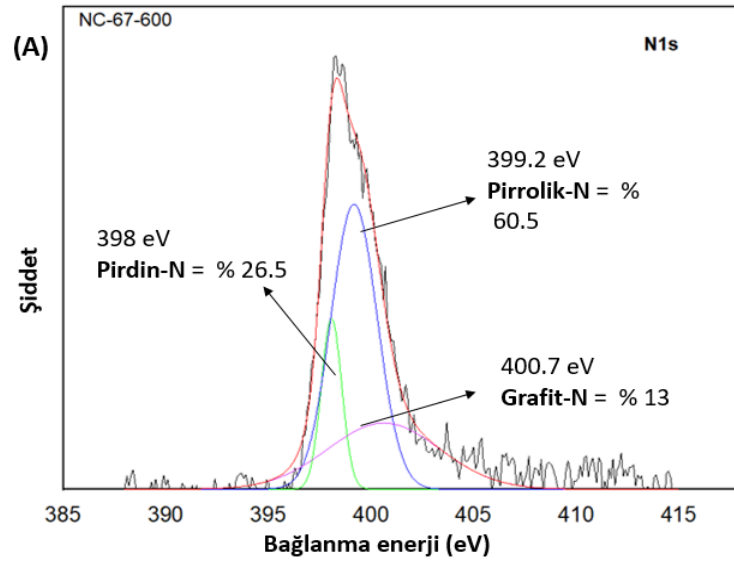


Şekil 43. N1s ZIF-8'in katalizör desteklerinin spektrumu a) NC-600 b) NC-800 c) NC-1000

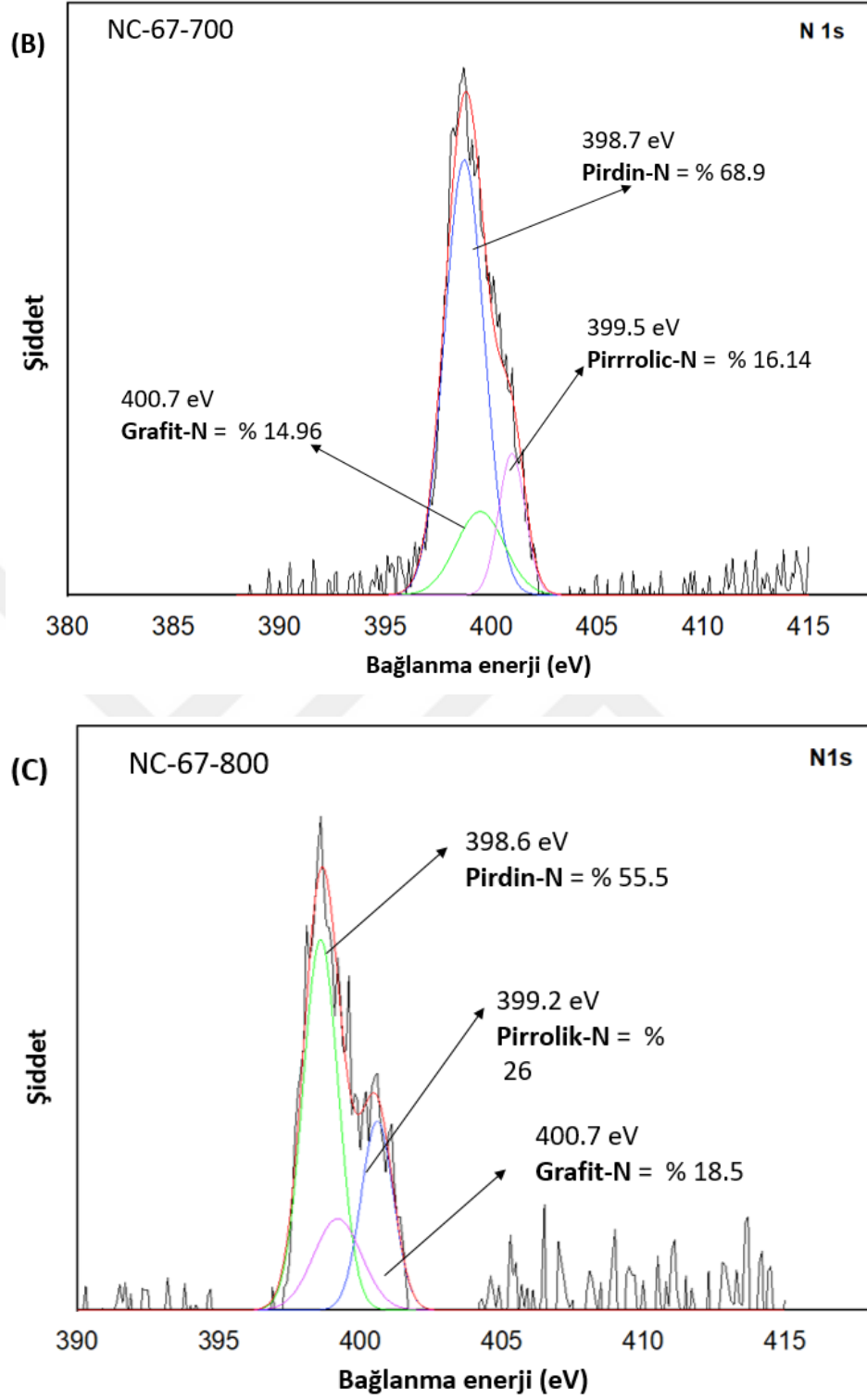


Şekil 43. N1s ZIF-8'in katalizör desteklerinin spektrumu a) NC-600 b) NC-800 c) NC-1000 (Devamı)

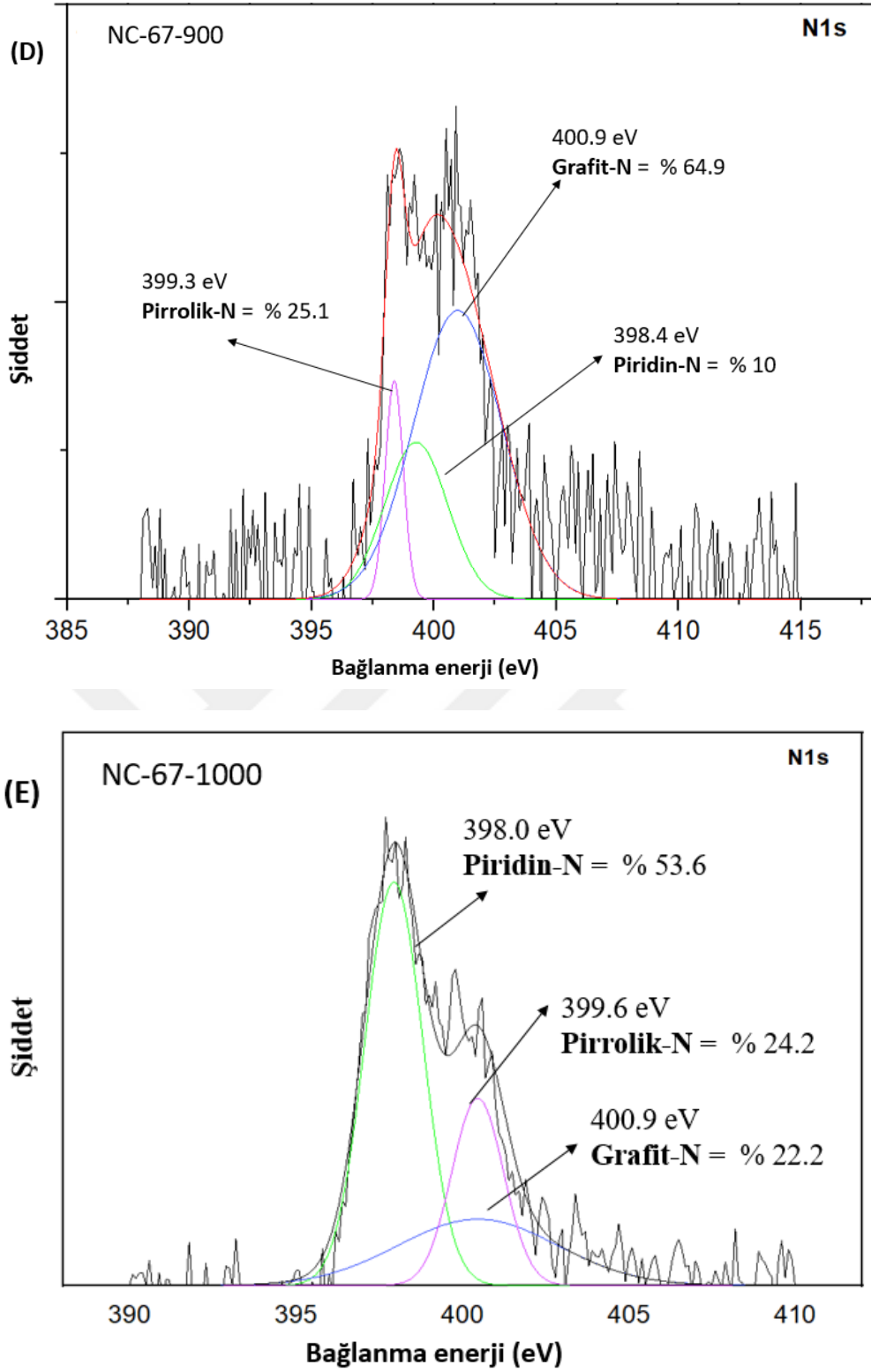
XPS, ZIF-67'den üretilen azot katkılı karbonları analiz etmek için de kullanılmıştır. Şekil 44 a-e'de gösterildiği gibi, Co/NC-67-600 C'de grafitik-N oranı düşük görünse de, grafitik-N yüzdesi piroliz sıcaklığındaki %13'ten %64,9'a (NC-67- 600,700,800,900 C) yükselmiş ve daha sonra azalmıştır. Bu arada, piridinik-N % değişmiş ve NC-67-1000 için en yüksek değeri yaklaşık %53,6 göstermiştir.



Şekil 44. N1s ZIF-67'den üretilen malzemelerin XPS spektrumları a) Co/NC-600 b) Co/NC-700 c) Co/NC-800 d) Co/NC-900 e) Co/NC-1000



Şekil 44. N1s ZIF-67'den üretilen malzemelerin XPS spektrumları a) Co/NC-600 b) Co/NC-700 c) Co/NC-800 d) Co/NC-900 e) Co/NC-1000 (Devamı)



Şekil 44. N1s ZIF-67'den üretilen malzemelerin XPS spektrumları a) Co/NC-600 b) Co/NC-700 c) Co/NC-800 d) Co/NC-900 e) Co/NC-1000 (Devamı)

Son olarak, Pt nanoparçacığı, daha önce (Öztürk & Yurtcan, 2018) tarafından bildirildiği gibi mikrodalga ısıtma yöntemi olarak bilinen basit ve verimli bir teknik kullanılarak ZIF-8 ve ZIF-67'den elde edilen NC-t katalizör destek malzemeleri üzerine yüklenmiştir. Ağırlıkça yaklaşık %20 Pt yüklemesi hedeflenmiştir. ICP/MS, Tablo 6 gösterildiği gibi her

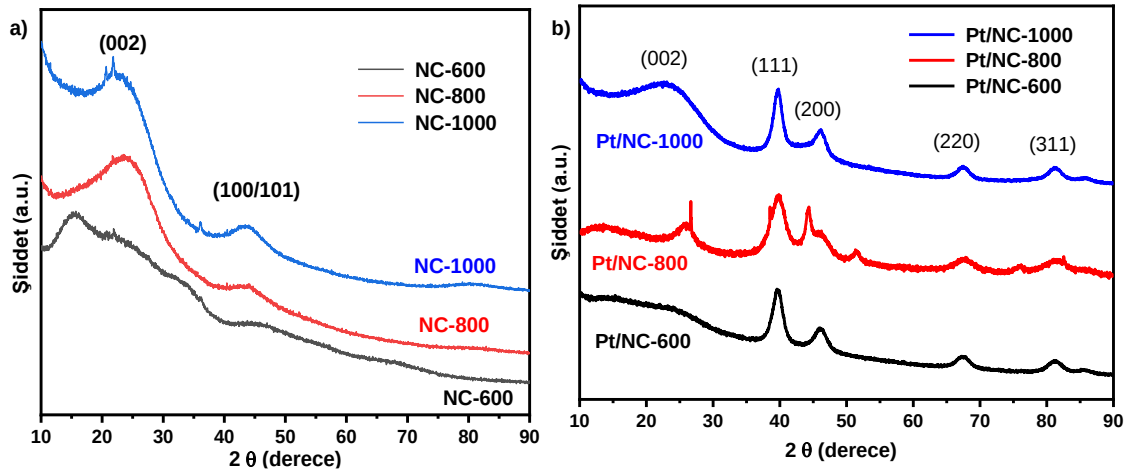
destek katalizör malzemesine yüklenen Pt (ağırlıkça %) miktarını doğrulamaktadır. ZIF-67'den elde edilen karbon yapılarında hedef Pt miktarın adaha fazla yaklaşıldığı gözlenmiştir. Hazırlanan katalizörler, Pt/NC-t katalizör malzemeleri olarak adlandırılmıştır.

Tablo 6. NC-t Destek Malzemelerine Yüklenen Pt'nin ICP/MS Sonuçları

ZIF-67	Pt (% kütlece)	ZIF-8	Pt (% kütlece)
Pt/NC-600	15.3	Pt/NC-600	11.41
Pt/NC-700	13.9	Pt/NC-800	13.09
Pt/NC-800	14.6	Pt/NC-1000	8.56
Pt/NC-900	13.4		
Pt/NC-1000	14.7		

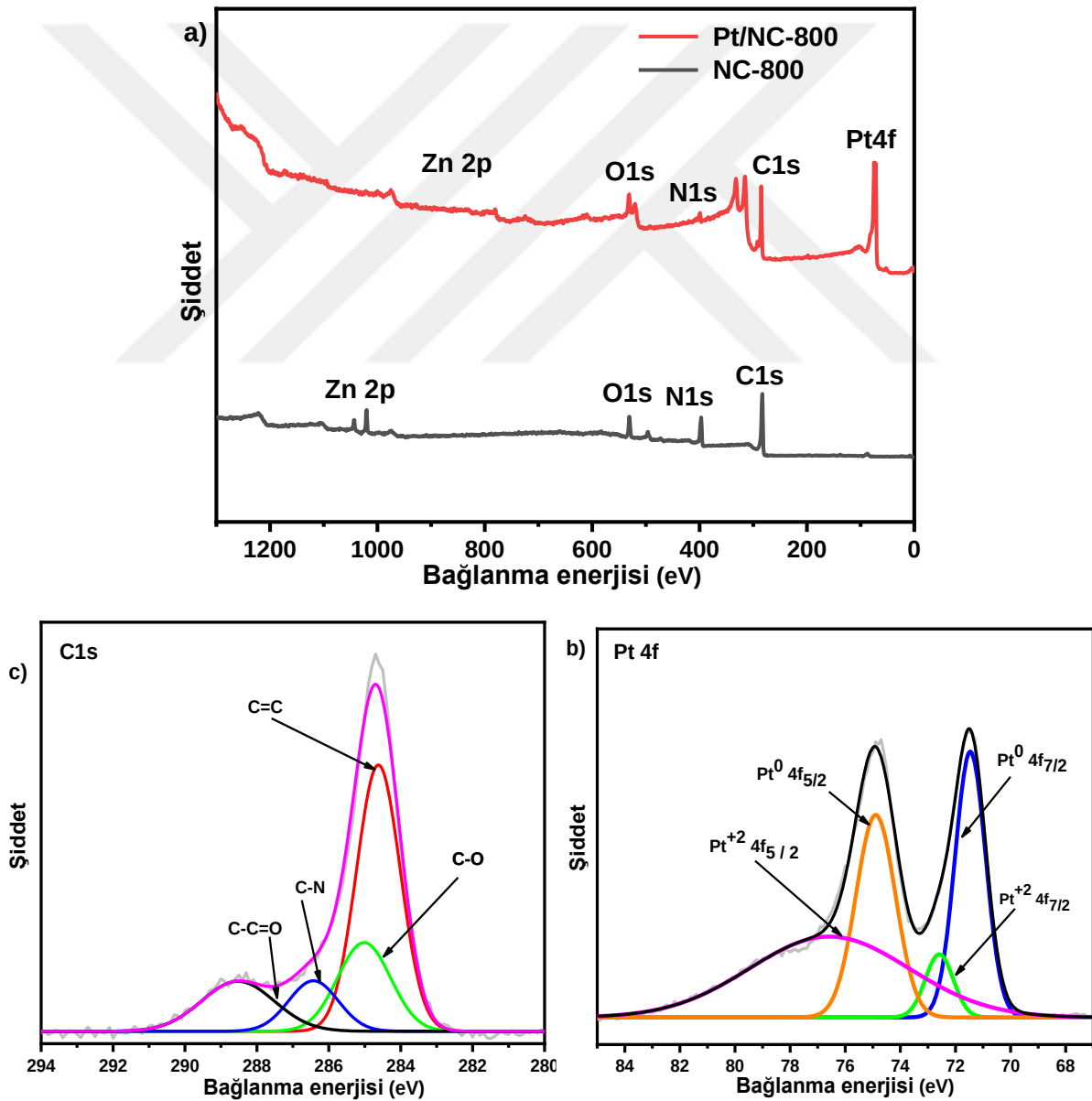
Pt Yüklenen Katalizörlerin Karakterizasyonu

Pt yüklenmeden öncesi ve sonrası için ZIF 8'den elde edilen destek malzemelerine ve katalizörlere ait XRD ve XPS sonuçları Şekil 45 a-b ve 45'te gösterilmiştir. Pt yüklemesinin ardından XRD sonuçlarında $2\theta=25.5^\circ$, 39.6° , 47.2° , 68.5° ve 82.6° kırınım piklerini görülmüştür (Şekil 45 b). (111), (200), (220) ve (311)'in yansımalarına karşılık olan 39.6° , 47.2° , 68.5° ve 82.6° tepe noktaları, Pt/NC-t katalizör üzerinde yüzey merkezli kübik (fcc) Pt kafes düzlemlerinin varlığını güçlü bir şekilde göstermiştir ve platin yüklü azot katkılı karbon destek malzemelerinin XRD sonuçları ile iyi bir uyum içindedirler (Daş & Yurtcan, 2016; Suo *et al.* 2021). Pt/NC-600, Pt/NC-800 ve Pt/NC-1000'in Pt(220) tepe kırınımlarından elde edilen kristal boyutları sırasıyla 4,47 nm, 3,23 nm ve 4,76 nm olmuştur. Pt/NC-800'ün en küçük Pt nanoparçacık boyutunu gösterdiği ve dolayısıyla PEM yakıt pili testlerinde iyi bir elektrokimyasal aktivite gösterdiği açıklanmıştır. Pt'nin kristalit boyutları, Scherrer denkleminde hesaplanmıştır (Guo *et al.* 2005).



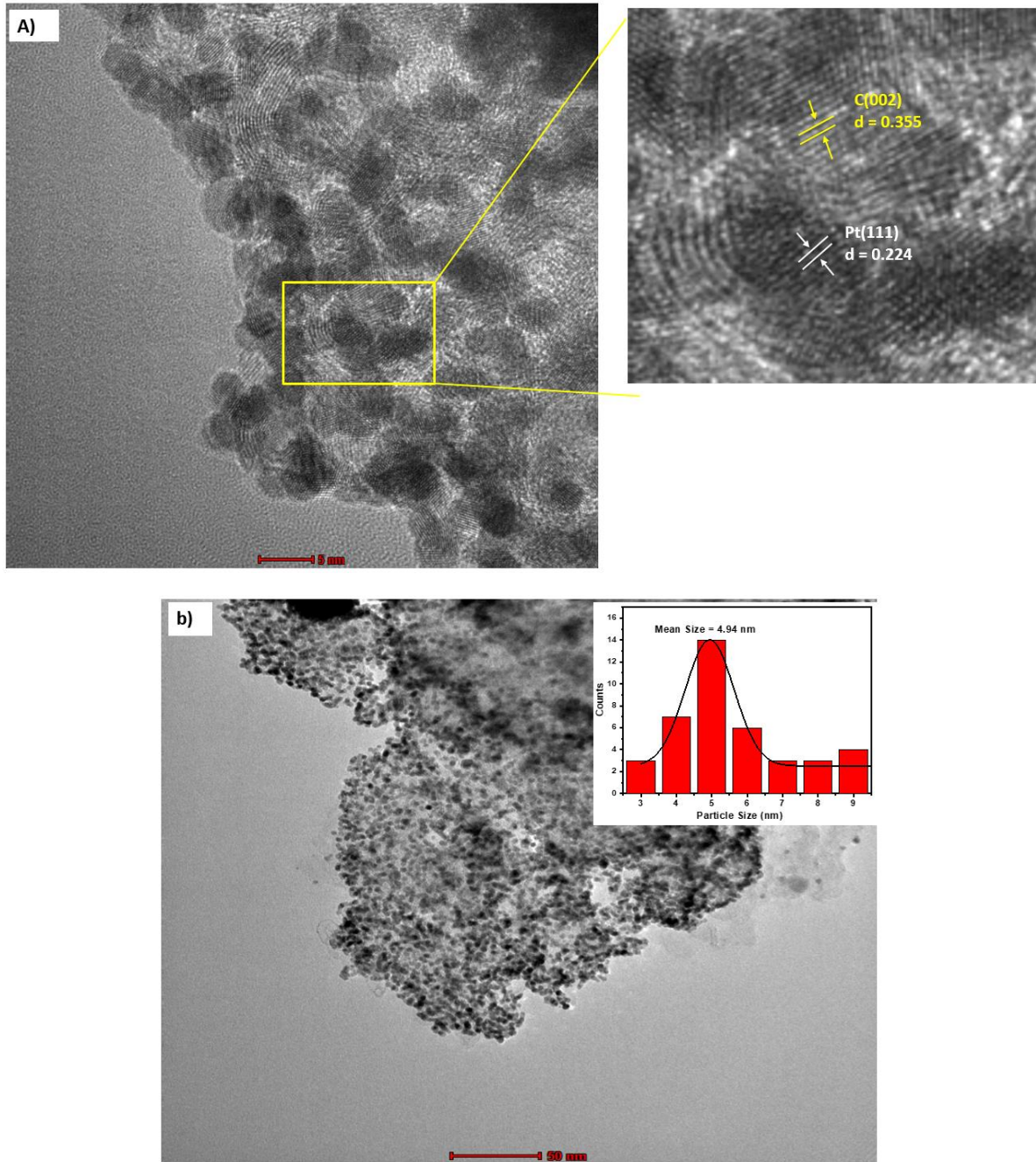
Şekil 45. ZIF-8 NC-t destek malzemeleri ile yüklenen Pt yükleme öncesi (a) ve sonrası (b) XRD sonuçları

NC-t üzerinde Pt yükleme önce ve sonra yüzey element bileşimini incelemek için XPS analizi de yapılmıştır. Şekil 46a, Pt/NC-800'ün tam XPS spektrum sonuçlarını göstermektedir. XPS eğrilerinde gösterildiği gibi, tüm elementel kompozisyon sinyalleri; C1s (289,6 eV), N1s (397,9 eV), O1s (537,8 eV) ve Zn 2p (1000 eV), NC-800'de Pt yüklenmeden önce görülebilmektedir. Benzer şekilde, desteklenen Pt/NC-800 katalizörü, C1s, N1s, O1s, Zn 2p sinyallerinin yanı sıra 75,6 eV'de yeni bir Pt4f sinyali de sergilemiştir. Ayrıntılı bilgi elde etmek için, 45 b-c'de gösterildiği gibi, yüksek çözünürlüklü Pt4f ve C1s spektrumu ayrı ayrı çizilmiştir. 71,3 eV ve 74,7 eV'deki iki tepe noktası metalik Pt'yi (Pt^0) gösterirken, 72,9 eV ve 76,8 eV'deki kırınım tepe noktaları Pt^{2+} 'yı göstermektedir (Şekil 46 b) (Puthusseri & Ramaprabhu, 2016). C=C (284.5 eV), C-O (285.9 eV), C-N (286.8 eV) ve C-C=O (288.9 eV)'nin kırınım pikleri C1s spektrumlarından tanımlanmıştır (Şekil 46 c) (Su *et al.* 2010).



Şekil 46. (a) NC-800 yüklenen Pt'den önce ve sonrası XPS spektrumu (b) Pt4f (c) Pt/NC-800'ün C1s

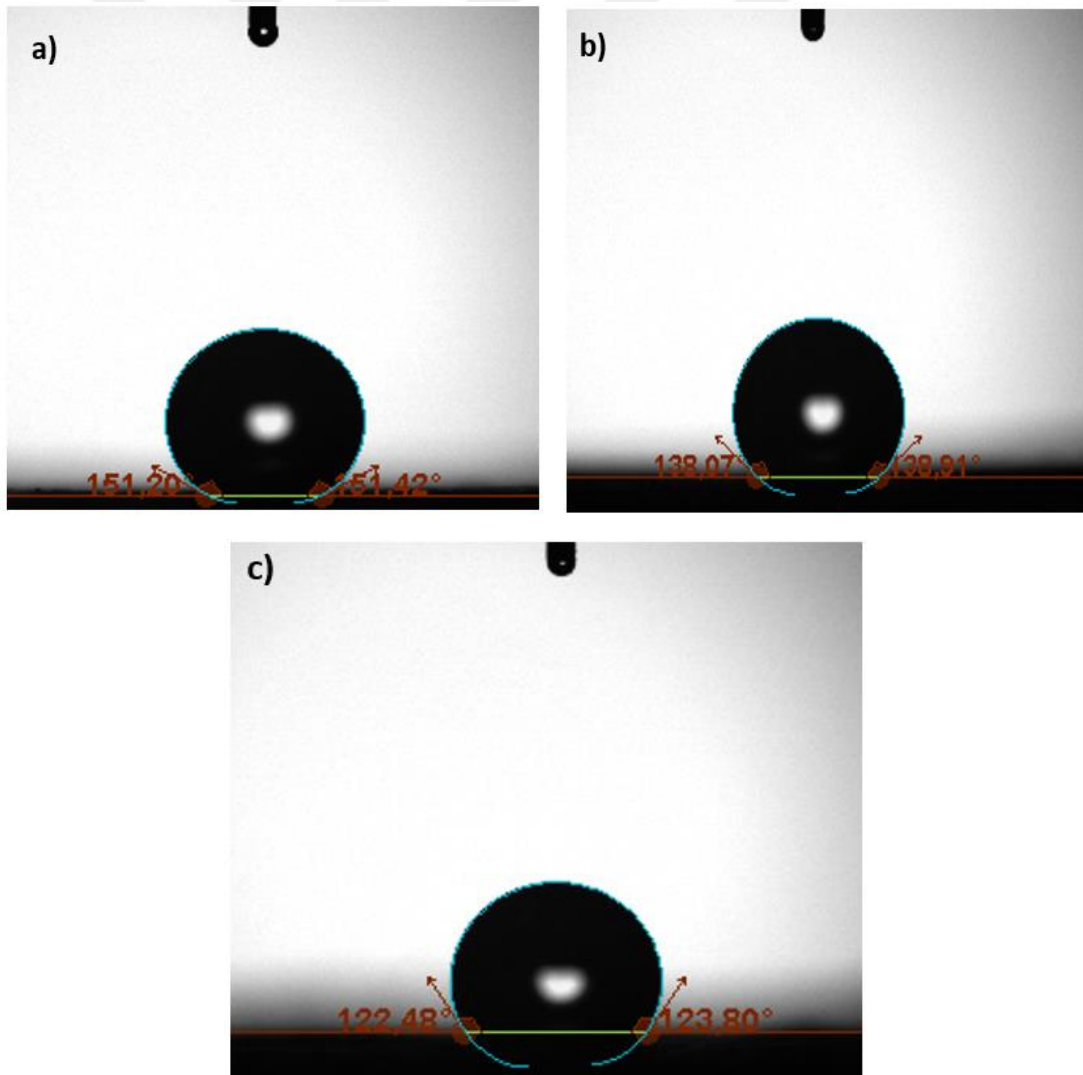
PEM yakıt pili testlerinde en yüksek ORR elektrokimyasal performansını gösteren Pt/NC-800 katalizörünün dahili özellikleri, HR-TEM (5 nm ve 50 nm ölçeği) kullanılarak analiz edilmiştir. Pt/NC-800'ün yüzeyinde çok sayıda karbon tabakasıyla çevrili oldukça dağınık bir Pt nanoparçacığı açıkça görülmektedir (Şekil 47 a). Pt/NC-800'ün platin ve karbon kafes aralığı, sırasıyla fcc Pt (111) ve grafitleştirilmiş C (002) düzlemlerine eşdeğer olan 0,224 nm ve 0,355 nm idi (Su *et al.* 2010). Pt nanoparçacıklarının NC-t desteği üzerinde dikkat çekici biçimde küresel ve homojen dağılımı, Şekil 47b'de gösterildiği gibi büyük TEM görüntüsünde (50 nm) açıkça görülebilmektedir. Pt/NC-800'deki metalik Pt'nin ortalama çapı, histogramda gösterildiği gibi 4,94 nm olarak elde edilmiştir (iç içe Şekil 47 b).



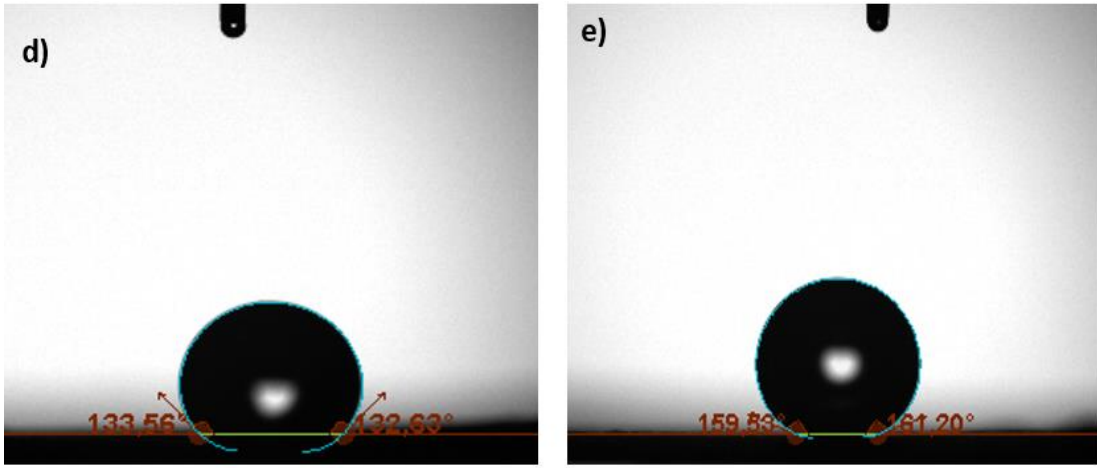
Şekil 47. Pt/NC-800 katalizörünün HRTEM görüntüleri (a) 5 nm ve b) 50 nm

Şekil 48, ZIF-67'nin PtCo/NC-t katalizör katmanlarından oluşan gaz difüzyon katmanlarından (GDL'ler) elde edilen temas açısı ölçümlerinin sonuçlarını göstermektedir. Desteklenen her malzeme PtCo/NC-t katalizörünün (600,700,800, 900, 1000) ortalama temas açıları aşağıdaki gibidir; 150.31°, 138.49°, 123.14°, 133.80°, 160.36°. Genel olarak, GDL gözenek ağının, açı 90°'den ($\theta > 90^\circ$) (Öner *et al.* 2020) büyükse hidrofobik bir yüzey ve $\theta < 90^\circ$ 'den küçükse hidrofilik bir yüzey olduğu varsayılmaktadır (Gallagher *et al.* 2008). Tüm katalizörler hidrofobik bir yüzey sergilemiştir, ancak PtCo/NC-67-1000 katalizörü, su ile büyük bir statik temas açısına sahip bir süperhidrofobik yüzey özelliği (150°'den büyük) sergilemiştir, bu da düşük sıvı-katı temas alanı göstermektedir (Gauthier *et al.* 2012).

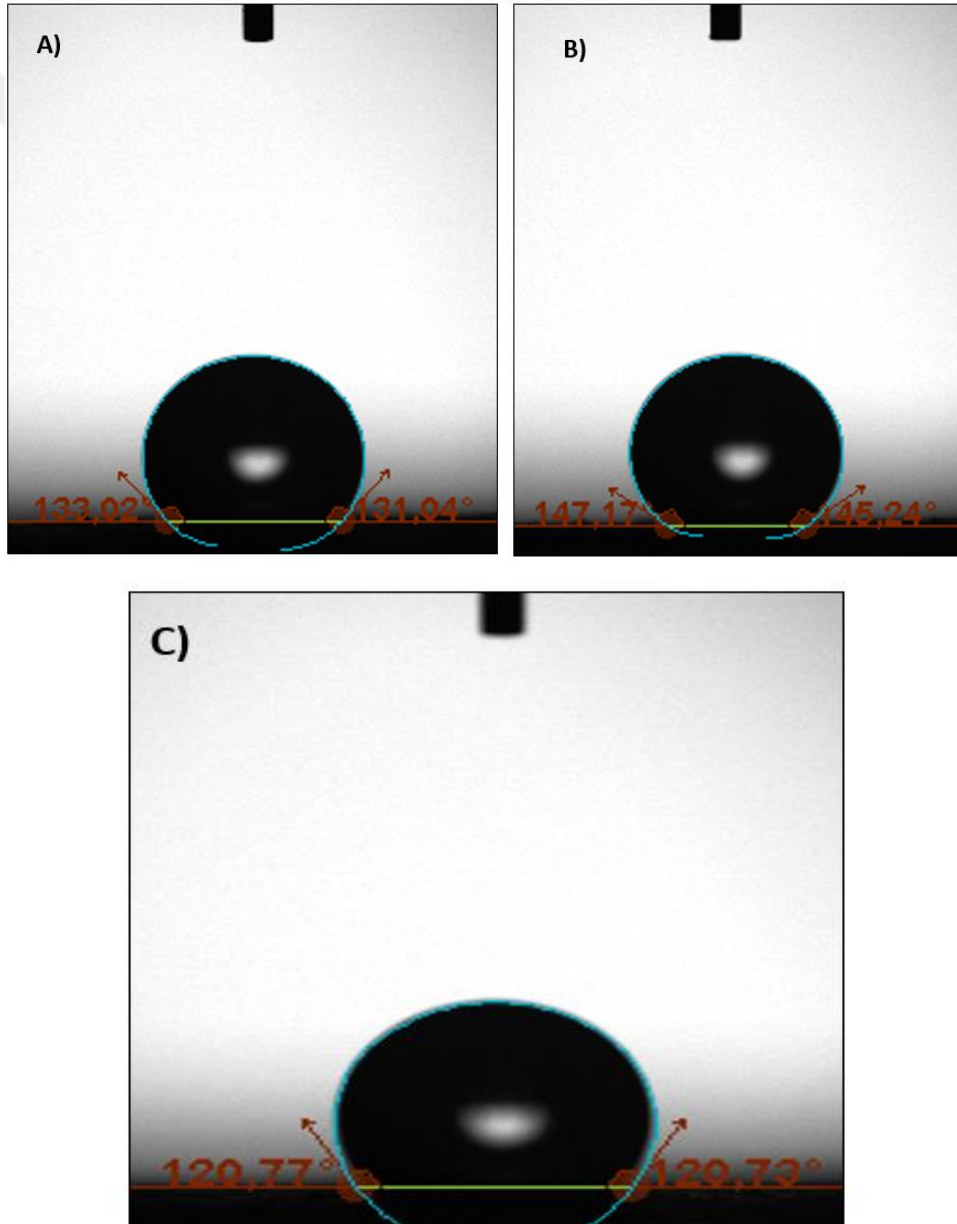
Şekil 49 (a-c)'de gösterildiği gibi, ZIF-8'in tüm katalizörleri $>90^\circ$ 'dan daha büyük hidrofobik yüzeyler üretmiştir. Pt/NC-800 ile püskürtülen GDL, diğer iki NC-600 (132°) ve NC-1000 (120,75°) katalizörü ile karşılaştırıldığında 146,20° ile en yüksek ortalama temas açısını göstermiştir.



Şekil 48. ZIF-67 bazlı destek malzemelerinin GDL yüzeyindeki temas açısı görüntüleri a) PtCo/NC-600 b) PtCo/NC-700 c) PtCo/NC-800 d) PtCo/NC-900 e) PtCo/NC-1000



Şekil 48. ZIF-67 bazlı destek malzemelerinin GDL yüzeyindeki temas açısı görüntüleri a) PtCo/NC-600 b) PtCo/NC-700 c) PtCo/NC-800 d) PtCo/NC-900 e) PtCo/NC-1000 (Devamı)



Şekil 49. ZIF-8 bazlı destek malzemelerinin GDL yüzeyindeki temas açısı görüntüleri a) Pt/NC-600 b) Pt/NC-800 c) Pt/NC-1000

PEM Yakıt Pili Test Sonuçları

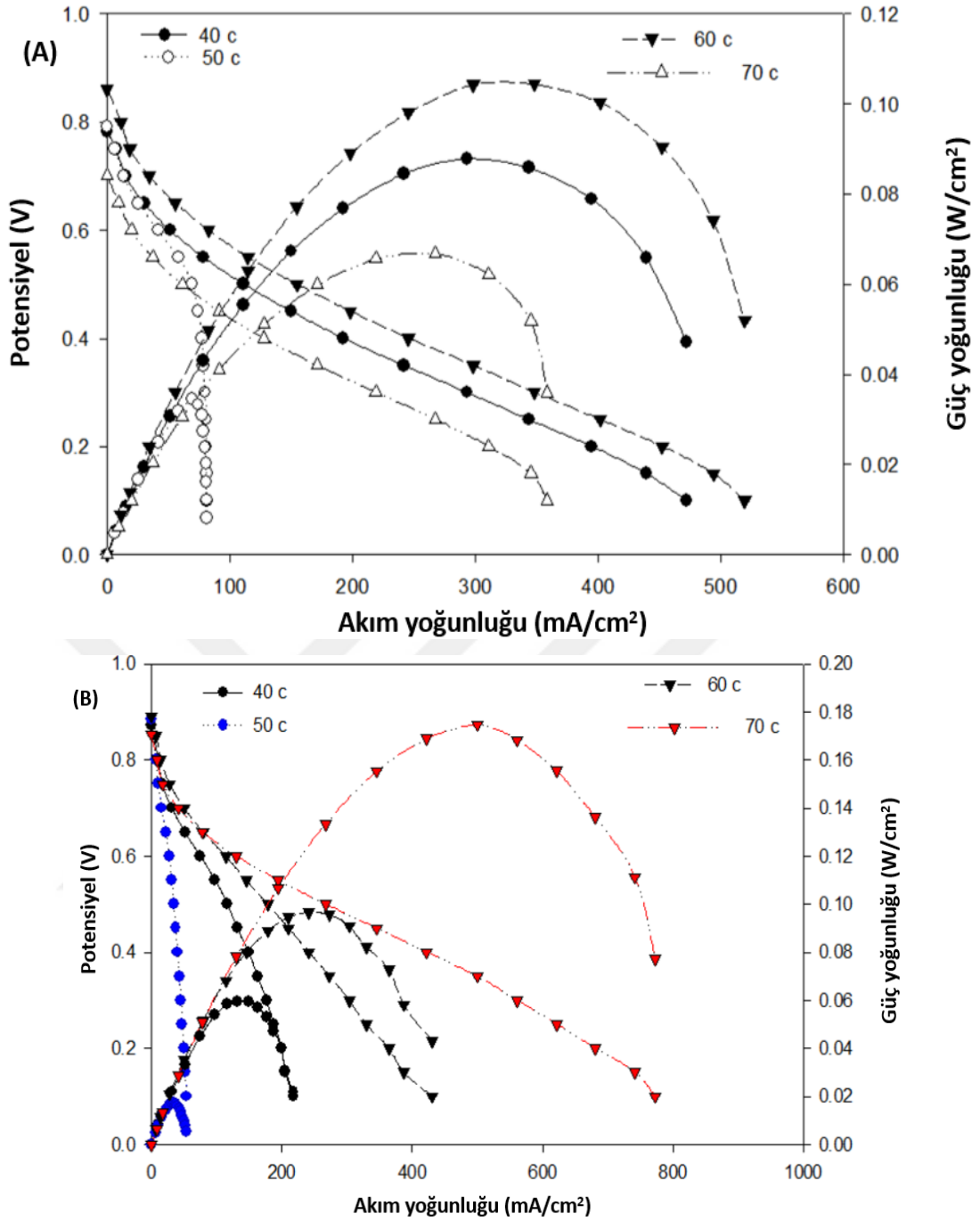
Katalizörlerin elektrokimyasal değerlendirilmesinde ZIF-67 ve ZIF-8 bazlı katalizörler PEM yakıt pili test istasyonunda test edilmiştir.

ZIF-67 katalizörlerin PEM yakıt pili test sonuçları

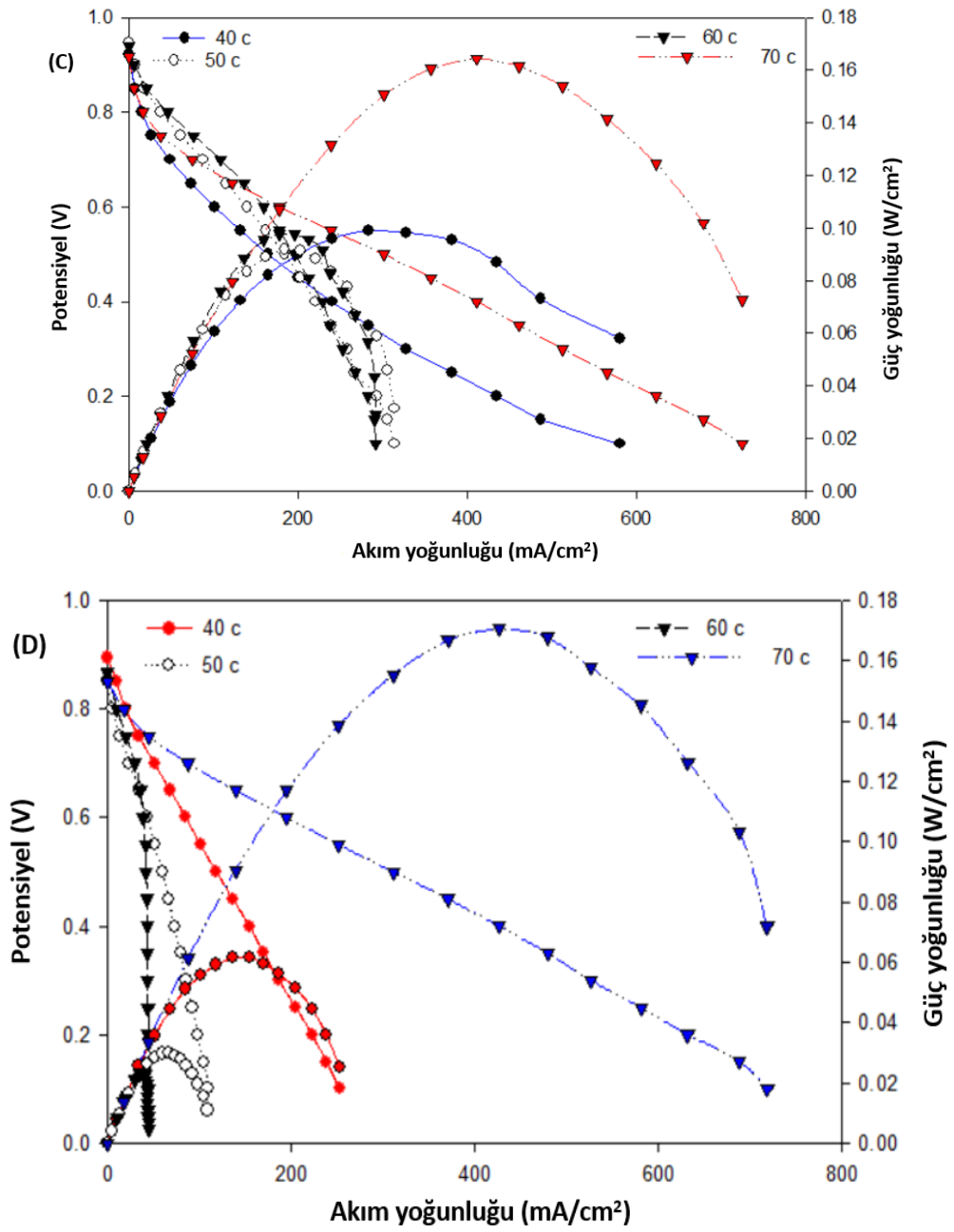
Co/NC-t destek malzemeleri yüklü platinden hazırlanan MEA, elektrokimyasal aktivitelerini değerlendirmek için PEM yakıt pili katot elektrotunda kullanılmıştır. Desteklenen katalizörlerin aktivitelerini ölçmek için PEM yakıt pili polarizasyon eğrisi (akım yoğunluğuna karşı hücre voltajı) kullanılmıştır. Şekil 50 a-e, sentezlenen katalizör malzemeleri PtCo/NC-t (PtCoNC-600, 700, 800, 900 ve 1000 °C) içeren katot katalizör mürekkebi ile hazırlanan hücrenin tekli PEM yakıt pili polarizasyonunu temsil etmektedir. Katalizör malzemeleri sırasıyla 40°C, 50°C, 60°C ve 70°C'lik farklı nemlendirme sıcaklıklarında ayrı ayrı incelenmiştir.

PtCo/NC-67-1000 °C katalizörü, yaklaşık (380 mA/cm² @ 0.6V) akım yoğunluğu ve 70 °C'de 0,30 W/cm²'ye yakın güç yoğunluğu ile en yüksek performans sonucunu sergilemiştir. Bu yüksek sonuç, diğer malzemelerin aksine PtCo/NC-67-1000 °C'nin BET analizinde gösterildiği gibi en yüksek yüzey alanına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Öte yandan, 60 °C'de PtCo/NC-600 °C, 120 mA/cm² @ 0.6V olan en düşük akım yoğunluğunu göstermiştir. Bu düşük akım yoğunluğu, yetersiz karbonizasyonu teşvik eden düşük piroliz sıcaklığı işleminden kaynaklanmaktadır (Chen *et al.* 2017). Diğer üç numune (PtCo/NC-700, 800, 900 °C), Şekil 50 b-d'de gösterildiği gibi birbirine yakın akım yoğunlukları göstermiştir.

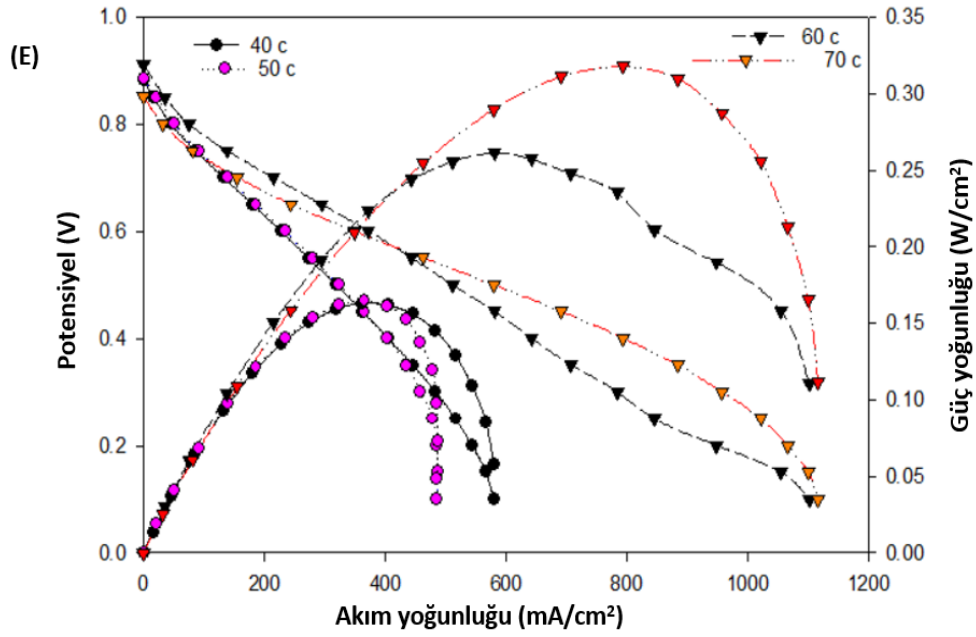
Tüm katalizör malzemeleri, sırasıyla 70 °C ve 40 °C sıcaklıklarda daha yüksek ve daha düşük performans göstermiştir. PEMFC performansının varyasyonu muhtemelen ısı işlem görmüş metal nitrojen katkılı karbonların farklı kompozisyonu, yapısı ve aktivitesi ile ilgilidir. Miller ve ark. (2016) alkali elektrolitte anyon değişim membranlı yakıt hücresindeki (AEMFC) oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) katalizörleri için karbon destekli demir (II) ftalosiyenin (FePc/C) üzerinde farklı piroliz sıcaklıklarının (400 ,500,600,700,800 ve 1000 °C) etkilerini incelemiştir (Miller *et al.* 2016). Bu PEM Yakıt testinde elde ettiğimizden çok daha düşük olan, AEM FC katot altında test edilen yedi katalizörün (400 ila 1000 °C arasında) tümünde 120 mA/cm² @0,6 V maksimum akım yoğunluğunu bildirdilmiştir.



Şekil 50. 40 OC, 50 OC, 60 OC, 70 OC sıcaklıklarında polarizasyon eğrileri. Anot: ticari Pt/C (Tanaka Pt %67). Katot: a) PtCo/NC-600 b) PtCo/NC-700 c) PtCo/NC-800 d) PtCo/NC-900 e) PtCo/NC-1000



Şekil 50. 40 0C, 50 0C, 60 0C, 70 0C sıcaklıklarında polarizasyon eğrileri. Anot: ticari Pt/C (Tanaka Pt %67). Katot: a) PtCo/NC-600 b) PtCo/NC-700 c) PtCo/NC-800 d) PtCo/NC-900 e) PtCo/NC-1000 (Devamı)



Şekil 50. 40 °C, 50 °C, 60 °C, 70 °C sıcaklıklarında polarizasyon eğrileri. Anot: ticari Pt/C (Tanaka Pt %67). Katot: a) PtCo/NC-600 b) PtCo/NC-700 c) PtCo/NC-800 d) PtCo/NC-900 e) PtCo/NC-1000 (Devamı)

ZIF-8 katalizörlerin PEM yakıt pili test sonuçları

Şekil 51 a-c, farklı nemlendirme sıcaklıklarda (40 °C, 50 °C, 60 °C ve 70 °C) kaydedilen ZIF-8 katalizörlerin tekli PEM yakıt pili polarizasyon eğrisini (akım yoğunluğuna karşı hücre voltajı) göstermektedir. Her bir katalizör performansını belirlemek için PEM yakıt pili katot üzerinde ZIF-8 Pt/NC-t katalizörleri kullanılmıştır. Şekil 50'de gösterildiği gibi, üç katalizör (Pt/NC-600 °C, Pt/NC-800 °C ve Pt/NC-1000 °C) farklı performanslar göstermiştir. Pt/NC-600 ve 1000 ile hazırlanan yakıt pili, 0,6 V ve nemlendirme sıcaklığı 70 °C'de sırasıyla yaklaşık 46,7 mA/cm² ve 56,9 mA/cm²'lik en düşük akım yoğunluklarını gerçekleştirmiştir. Öte yandan, Pt/NC-800 °C katalizörü 0,6 V'ta 365 mA/cm² akım yoğunluğu ve 70 °C nemlendirme sıcaklığında en yüksek elektrokimyasal performansı göstermiştir. Bu daha yüksek sonuç, diğer iki Pt/NC-600 ve Pt/NC-1000 katalizörü ile karşılaştırıldığında Pt/NC-800'ün daha yüksek grafitizasyonundan N (%43,57) kaynaklanabilir. Diğer bir faktör ise, ZIF-8 1000 °C'ye yakın daha yüksek bir sıcaklıkta piroliz edildiğinde metalik çinko buharlaşarak katalizörde azalmasına karşın, düşük sıcaklık (600 °C gibi) katalizörlerin yetersiz karbonizasyonunu teşvik etmektedir.

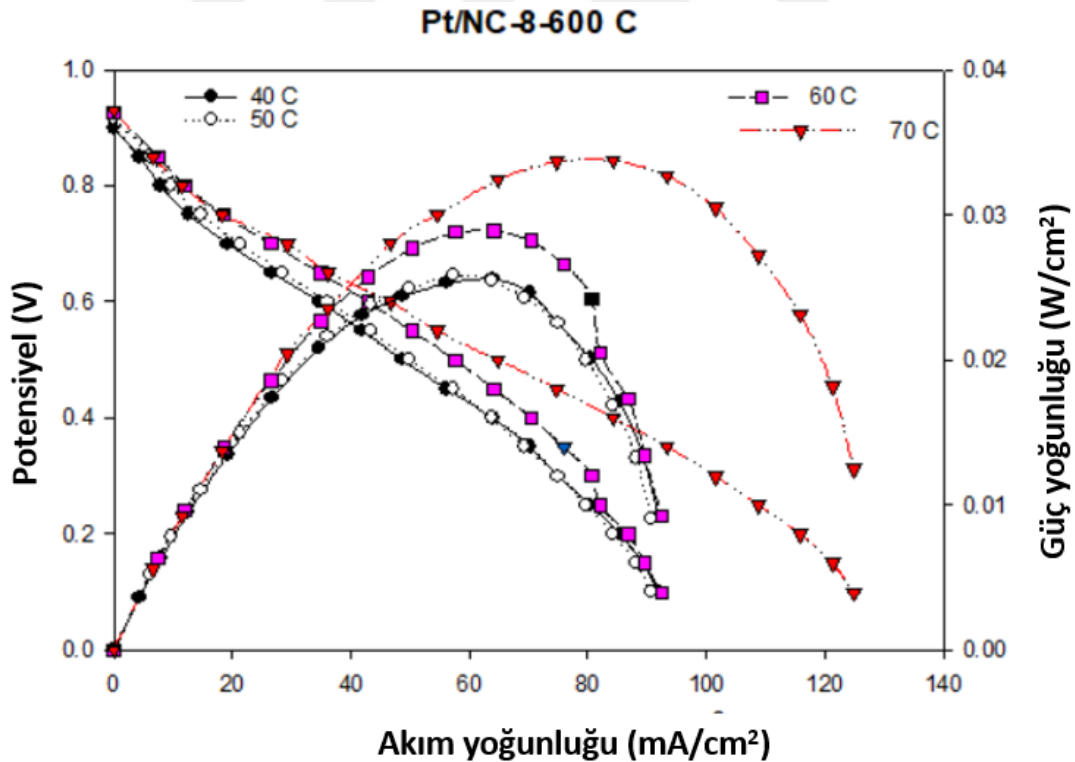
Qing ve diğerleri (2020), ZIF-8 piroliz sıcaklığı 500 °C'den 900 °C'ye yükseldiğinde, metalik çinkonun NC yapısından kaybolduğunu ve böylece katalizör performansını etkilediğini bildirmişler ve 800 °C'de işlenen ZIF-8'in en iyi katalitik performansı sunduğu sonucuna varmışlardır (Q. Wang *et al.* 2020). Benzer şekilde Yakın ve arkadaşları (2019), ZIF-8'in (600, 700, 800 ve 1000 °C) pirolizinden üretilen azot katkılı karbonlar üzerinde kapsüllenmiş Pt

nanoparçacık rapor etmişlerdir. PtZn/NC-800, PEM yakıt pilindeki en yüksek ORR aktiviteye sahip katalizör olduğunu gözlemlemişlerdir (Y. Xue *et al.* 2019).

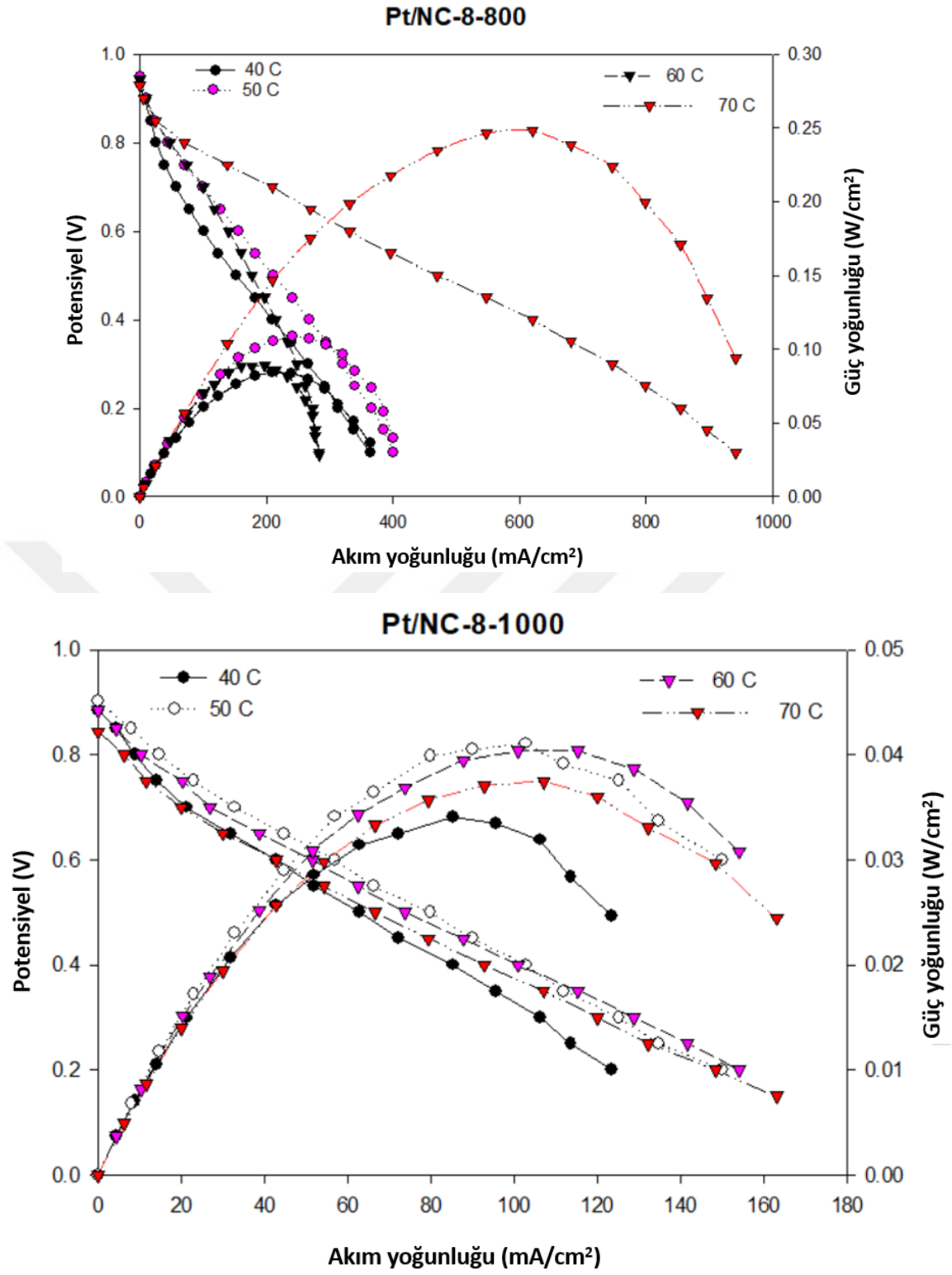
Bu çalışmanın sonucu literatürdekilerle karşılaştırdığımızda Xue ve diğerleri (2022), ORR elektrokimyasal iyileştirme için demir ve azot katkılı karbon form ZIF-8'i sentezlemiş ve katalizör performansı PEM yakıt pillerinde değerlendirildikten sonra, maksimum akım yoğunluğunu 380 mA/cm^2 ($0,380 \text{ A/cm}^2$) olarak ve $0,7 \text{ V}$ 'de bildirmişlerdir (Xu *et al.* 2022).

Chen ve diğerleri (2018), oksijen indirgeme reaksiyonu için azot, fosfor ve kükürt ortak katkılı içi boş karbon polihedron (Fe-SAs/NPS-HC) katalizörü üzerinde desteklenen tekli demir atomik bölgeleri hazırlamışlardır. PEM yakıt pili polarizasyon eğrisi deneyinde $0,8 \text{ V}$ ve 60°C 'de maksimum 50 mA/cm^2 akım yoğunluğunu bulmuşlardır (Chen *et al.* 2018).

Ferrero ve arkadaşları (2016), ORR katot elektrokatalizörü gelişimi için N-katkılı mezogözenekli karbon kapsülü (Fe-N-CC) üzerinde demir destekli katalizörler ile çalışmışlardır. 50°C 'de çalışan alkali değişim membranlı yakıt pilinden elde ettikleri akım yoğunluğunun polarizasyon eğrisi $0,6 \text{ V}$ 'ta yaklaşık 150 mA/cm^2 idi ki bu da burada bildirdiğimiz akım yoğunluğumuzun neredeyse yarısı kadardır (Ferrero *et al.* 2016).



Şekil 51. 40°C , 50°C , 60°C , ve 70°C nemlendirme sıcaklıklarında polarizasyon eğrileri. Anot: ticari Pt/C (Tanaka pt %67). Katot: a) Pt/NC-600 b) Pt/NC-800 c) Pt/NC-1000



Şekil 51. 40 °C, 50 °C, 60 °C, ve 70 °C nemlendirme sıcaklıklarında polarizasyon eğrileri. Anot: ticari Pt/C (Tanaka pt %67). Katot: a) Pt/NC-600 b) Pt/NC-800 c) Pt/NC-1000 (Devamı)

SONUÇ

Günümüzde, artan dünya enerji talebi ve sera gazları, küresel ısınma ve iklim değişikliği gibi fosil yakıtların çevre kirliliği sorunları, dünya bilim camiasını alternatif bir çevre dostu yenilenebilir enerji kaynağı keşfetmeye zorlamıştır. Son yıllarda, bir enerji dönüşüm aracı olan yakıt pili büyük ilgi görmektedir. Farklı enerji dönüştürme teknolojisi türleri arasında, hidrojen yakıtlı proton değişim membranlı (PEM) yakıt pili, düşük çalışma sıcaklığı ($<90^{\circ}\text{C}$), kullanım kolaylığı, çevresel sürdürülebilirlik ve daha yüksek verimlilik dahil olmak üzere olağanüstü özellikler göstermiştir. PEM yakıt pilinde genel olarak, anotta hidrojen yükseltgenmesi ve katot tarafında oksijen indirgenmesi meydana gelmektedir. Hem anot hem de katot elektrotları, sırasıyla hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) ve oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) için bir katalizör gerektirmektedir. Bununla birlikte, özellikle ORR, yüksek aşırı potansiyel, düşük sınırlayıcı akım ve elektrotların yüksek maliyeti açısından büyük sınırlılıklara sahiptir. Öte yandan, oksijen indirgemesinin yavaş kinetiğini hızlandırmak için pahalı katalizörlerin kullanılması nedeniyle katalizörler toplam maliyetin yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır.

Geçtiğimiz on yılda, PEM yakıt pili katot elektrodunda ORR'nin geliştirilmesi için daha ucuz ve bol olan katalizörlere dayalı nanogözenekli karbon elektrokatalizörlerin geliştirilmesinde büyük çabalar sarfedilmiştir. ORR, çoklu adsorpsiyon, desorpsiyon, oksijen transferinin ayrışması ile ilişkili farklı mekanizmaları içeren iki veya dört reaksiyon yolu ile karmaşık bir reaksiyondur. Gözenekli azot katkılı karbondan (NC) üretilen zeolitik imidazolat çerçevelerinin (ZIF'ler) oksijen indirgeme ve yük transferini kolaylaştırmaya yönelik etkili bir elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu ve ORR performansını arttırdığı yaygın olarak kabul edilmektedir. ZIF'ler, esas olarak organik imidazolat ligand ve inorganik metal tuzunun (Zn veya Co) solvotermal bir yöntemle karıştırılmasından hazırlanan MOF'lerin bir alt grubudur. MOF gibi, ZIF de kristal gözenekli yapı, yüksek yüzey alanı, kimyasal ve termal kararlılık gibi mükemmel özelliklere sahiptir.

ZIF'ler veya MOF'den türetilen azot katkılı karbon, ağırlıklı olarak PEM yakıt pili katodunda ORR katalizör uygulaması için bir katalizör veya katalizör desteği olarak incelenmiştir. Optimum gözeneklilik, kolay hazırlama, iyi ORR özellikleri, yüksek stabilite, yüksek yüzey alanı ve tek veya heteroatom elementlerle (B, P, S, N) katkılanma yeteneği, ZIF'nin potansiyel bir azot katkılı karbon kaynağı olarak hizmet etmesini sağlamaktadır. PEM yakıt pili elektrotunda katalizör, ZIF'nin bu azot katkılı karbon yapıları genellikle oksijen

indirgeme reaksiyonunun geliştirilmesi için tek katalizör olarak veya platin ve diğer değerli nanopartiküller (Pt, Pd, Au, vb.) için destek malzemeleri olarak kullanılmaktadır. ZIF öncülünün pirolizi, ORR PEM yakıt pili katodu için etkili bir Pt katalizör desteği olarak kullanılabilen farklı morfolojilere (3D, 2D ve 1D gibi) sahip azot katkılı karbon üretmek için yeterlidir.

Bu tez çalışmasının amacı, yüksek ORR aktivitesine sahip PEM yakıt pili katot gelişimi için iki önemli ZIF malzemesi olan ZIF-8 ve ZIF-67'den türetilen çeşitli platin katalizör destek malzemeleri hazırlamaktır. Çalışmanın kapsamını gerçekleştirmek için öncelikle oda sıcaklığında kristal yapıda ZIF-8 ve ZIF-67 sentezlenmiştir. İkinci olarak, sentezlenen ZIF-8 ve ZIF-67 kristal tozları, katalizör destek malzemeleri (ZIF-67 için Co/NC-600, Co/NC-700, Co/NC-800, Co/NC-900 ve Co/NC-1000) ve (ZIF-8 için NC-600, NC-800 ve NC-1000) olarak farklı azot katkılı karbon yapıları elde etmek üzere piroliz edilmiştir. Daha sonra, sentezlenen hem ZIF kristalleri hem de destek malzemeleri fiziksel olarak karakterize edilmiştir. Üçüncü olarak, Platin nanoparçacıkları destek malzemeler üzerine mikrodalga ısıtma yöntemiyle azot katkılı karbon destek malzemeleri üzerine biriktirilmiştir. Dördüncü olarak, hazırlanan katalizörlerin performansı PEM yakıt pillerinde incelenmiştir.

XRD, BET, XPS, SEM, EDS, FTIR ve Raman spektrum karakterizasyonu, farklı piroliz sıcaklıkları altında ZIF-67 ve ZIF-8 kristal çerçeve özelliklerinin ayrıntılı özelliklerini ve NC-t destek malzemelerinin morfolojik değişikliklerini göstermiştir. Fiziksel karakterizasyon sonuçları, hem ZIF kristali hem de destek malzemeleri hakkında, ZIF'in literatürdeki önceki çalışmalarına benzer ayrıntılı bilgiler sağlamıştır. Örneğin kristal malzemelerde, SEM görüntüleri sonuçları, saf ZIF kristal yapısında yaygın olarak gözlenen eşkenar dörtgen şekline benzer bir morfoloji ortaya çıkmıştır. Öte yandan XRD sonuçlarında, önceki ZIF çalışmalarında rapor edilen ZIF kristal desenine karşılık gelen bazal düzlemlere (011), (002), (0112), (022), (013) ve (222) eşdeğer olan $2\theta = 7.32^\circ, 10.43^\circ, 12.77^\circ, 14.72^\circ, 16.41^\circ$ ve 18.11° mükemmel keskin tepe noktaları elde edilmiştir. BET analizinin sentezlenen kristal malzeme sonuçları, ZIF-8 için sırasıyla $1479,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ve $1073,5 \text{ m}^2/\text{g}$ daha yüksek yüzey alanı göstermiştir. FTIR sonuçları ayrıca ZIF-8 ve ZIF-67 yapılarında temel olarak imidazolat halkasına spesifik olarak katkıda bulunan önemli elementlerin (Zn, Co, N ve C) koordinasyonunu oluşturan moleküllerin hizalanmasını da göstermiştir.

Piroliz edilmiş malzemelerin fiziksel karakterizasyonu ayrıca katalizör desteklerinin ayrıntılı özelliklerini de ortaya çıkarmıştır. Isıl işlem görmüş malzemelerin SEM görüntüleri sonuçları, ZIF kristal yapısının pirolizden sonra çöktüğünü (NC-t, burada t karşılık gelen sıcaklığı temsil eder) ve başarılı oluşumu gösteren birbirine bağlı 3-D benzeri mezogözenekli

bir yapının oluşumunu azot katkılı karbon katalizör destekleri ortaya çıkarmıştır. EDS sonuçları ayrıca azot katkılı karbon malzemelerde karbonun en büyük bileşen olduğunu göstermiştir. Raman spektrum sonuçları, düzensizliğe bağlı D bandını (1348 cm^{-1}) ve sp^2 grafit karbonu (G-bandı) ve düzensiz sp^3 karbonunu (D-bandı) temsil eden C-C gerdirme G bandını (1560 cm^{-1}) ortaya çıkarmıştır. XRD sonuçları ayrıca $2\theta = 25,9^\circ$ ve $44,3^\circ$ 'de iki önemli tepe noktası ortaya çıkarmış, bu da grafit sp^2 karbon ve metalik (Zn veya Co) varlığını göstermiştir. XPS sonuçlarında, her katalizör destek malzemesinde N tür (pridinik, pirolik, grafitik) konfigürasyonunu ortaya çıkarmıştır.

Destek katalizörüne Pt yüklendikten sonra, desteklenen katalizörlerin elektrokimyasal performansı PEM yakıt pili testleri ile değerlendirilmiştir. Desteklenen katalizörlerin performanslarını ölçmek için 40°C , 50°C , 60°C ve 70°C 'lik farklı nemlendirme sıcaklıklarında ayrı ayrı ölçülen PEM yakıt pili polarizasyon eğrisi (akım yoğunluğuna karşı hücre voltajı) kabul edilmiştir. ZIF-8'den türetilen destekli katalizörlerin PEM yakıt pili değerlendirmesinde, Pt/NC-600 ve Pt/NC-1000 katalizörlerinin, $0,6\text{ V}$ ve 70°C 'de yaklaşık $46,7\text{ mA/cm}^2$ ve $56,9\text{ mA/cm}^2$ ile en düşük akım yoğunluklarını gerçekleştirmiştir. Öte yandan, Pt/NC-800 katalizörü $0,6\text{ V}$ 'ta 365 mA/cm^2 akım yoğunluğu ve 70°C sıcaklıkta en yüksek elektrokimyasal performansı göstermiştir.

ZIF-67 bazlı katalizörler ayrıca PEM yakıt pili polarizasyon eğrisinde incelenmiştir. PtCo/NC-67-1000 katalizörü, yaklaşık ($380\text{ mA/cm}^2 @ 0.6\text{V}$) akım yoğunluğu ve güç yoğunluğu $0,32\text{ W/cm}^2$ ile en yüksek performans sonucunu 70°C 'de sergilemiştir. Öte yandan, 60°C 'de PtCo/NC-600, $120\text{ mA/cm}^2 @ 0.6\text{V}$ olan en düşük akım yoğunluğunu gerçekleştirmiştir. Diğer üç numune sonucu (PtCo/NC-700, 800, 9000) küçük farklılıklarla akım yoğunlukları göstermiştir.

Özetle, bu çalışma platinin destek katalizörü olarak ZIF-8 ve ZIF-67'den türetilen azot katkılı karbon malzemelerin katalitik özelliklerinin, karbonizasyon sırasında kullanılan piroliz sıcaklığından etkilendiğini göstermektedir. Gelecek perspektifinde, daha iyi performans gösteren bir katalizör için azot içeren her bir türe (piridinik, pirolik, grafitik vb.) karşılık gelen katalizörlerin ORR aktiviteleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi, daha iyi performans gösteren bir katalizör için vurgulanmalıdır. ZIF bazlı malzemelerden türetilen bimetalik azot katkılı karbon nanoyapıların sinerjik etkisinin optimizasyonu da daha iyi ORR aktiviteleri için çok önemlidir. Azot katkılı karbon yapıların ister katalizör isterse katalizör destek malzemesi olarak kullanıldığı durumlarda kullanılan membranın anyonik veya katyonik olma durumuna göre de performanslarının analiz edilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Abdelkareem, M. A., Wilberforce, T., Elsaid, K., Sayed, E. T., Abdelghani, E. A., & Olabi, A. (2021). Transition metal carbides and nitrides as oxygen reduction reaction catalyst or catalyst support in proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs). *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(45), 23529-23547.
- Adegoke, K. A., & Maxakato, N. W. (2021). Porous metal– organic framework (MOF)-based and MOF-derived electrocatalytic materials for energy conversion. *Materials Today Energy*, 100816.
- Alaswad, A., Baroutaji, A., Achour, H., Carton, J., Al Makky, A., & Olabi, A.-G. (2016). Developments in fuel cell technologies in the transport sector. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(37), 16499-16508.
- Ammar, M., Jiang, S., & Ji, S. (2016). Heteropoly acid encapsulated into zeolite imidazolate framework (ZIF-67) cage as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel–Crafts acylation. *Journal of Solid State Chemistry*, 233, 303-310.
- Antolini, E. (2009). Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(1-2), 1-24.
- Antolini, E. (2016). Nitrogen-doped carbons by sustainable N-and C-containing natural resources as nonprecious catalysts and catalyst supports for low temperature fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 58, 34-51.
- Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O'Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. *Science*, 319(5865), 939-943.
- Barbir, F., & Yazici, S. (2008). Status and development of PEM fuel cell technology. *International Journal of Energy Research*, 32(5), 369-378.
- Baroutaji, A., Carton, J., Stokes, J., & Olabi, A.-G. (2014). Design and development of proton exchange membrane fuel cell using open pore cellular foam as flow plate material. *Journal of Energy Challenges and Mechanics*, 1(7).
- Bhattacharjee, S., Jang, M.-S., Kwon, H.-J., & Ahn, W.-S. (2014). Zeolitic imidazolate frameworks: synthesis, functionalization, and catalytic/adsorption applications. *Catalysis Surveys from Asia*, 18(4), 101-127.
- Bing, Y., Liu, H., Zhang, L., Ghosh, D., & Zhang, J. (2010). Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 39(6), 2184-2202.
- Borup, R. L., Kusoglu, A., Neyerlin, K. C., Mukundan, R., Ahluwalia, R. K., Cullen, D. A., . . . Myers, D. J. (2020). Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability. *Current Opinion in Electrochemistry*, 21, 192-200.
- Cao, P., Liu, Y., Quan, X., Zhao, J., Chen, S., & Yu, H. (2019). Nitrogen-doped hierarchically porous carbon nanopolyhedras derived from core-shell ZIF-8@ ZIF-8 single crystals for enhanced oxygen reduction reaction. *Catalysis Today*, 327, 366-373.
- Chang, P.-H., Lee, Y.-T., & Peng, C.-H. (2020). Synthesis and Characterization of Hybrid Metal Zeolitic Imidazolate Framework Membrane for Efficient H₂/CO₂ Gas Separation. *Materials*, 13(21), 5009.

- Chao, S., Zou, F., Wan, F., Dong, X., Wang, Y., Wang, Y., . . . Li, W. (2017). Nitrogen-doped carbon derived from ZIF-8 as a high-performance metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination. *Scientific reports*, 7(1), 1-7.
- Chen, B., Ma, G., Zhu, Y., & Xia, Y. (2017). Metal-organic-frameworks derived cobalt embedded in various carbon structures as bifunctional electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reactions. *Scientific reports*, 7(1), 1-9.
- Chen, L., Zhang, X., Cheng, X., Xie, Z., Kuang, Q., & Zheng, L. (2020). The function of metal-organic frameworks in the application of MOF-based composites. *Nanoscale Advances*, 2(7), 2628-2647.
- Chen, Q., Zhang, G., Zhang, X., Sun, C., Jiao, K., & Wang, Y. (2021). Thermal management of polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of cooling methods, material properties, and durability. *Applied Energy*, 286, 116496.
- Chen, X., Ma, D.-D., Chen, B., Zhang, K., Zou, R., Wu, X.-T., & Zhu, Q.-L. (2020). Metal-organic framework-derived mesoporous carbon nanoframes embedded with atomically dispersed Fe-N_x active sites for efficient bifunctional oxygen and carbon dioxide electroreduction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 267, 118720.
- Chen, Y., Ji, S., Zhao, S., Chen, W., Dong, J., Cheong, W.-C., . . . Rykov, A. I. (2018). Enhanced oxygen reduction with single-atomic-site iron catalysts for a zinc-air battery and hydrogen-air fuel cell. *Nature communications*, 9(1), 1-12.
- Chen, Z., Waje, M., Li, W., & Yan, Y. (2007). Supportless Pt and Pt-Pd nanotubes with high durability and activity towards oxygen reduction reaction for PEMFCs. *ECS Transactions*, 11(1), 1301.
- Dai, L., Xue, Y., Qu, L., Choi, H.-J., & Baek, J.-B. (2015). Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical reviews*, 115(11), 4823-4892.
- Daş, E., & Yurtcan, A. B. (2016). Effect of carbon ratio in the polypyrrole/carbon composite catalyst support on PEM fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(30), 13171-13179.
- Daud, W., Rosli, R., Majlan, E., Hamid, S., Mohamed, R., & Husaini, T. (2017). PEM fuel cell system control: A review. *Renewable Energy*, 113, 620-638.
- Devrim, Y., & Arica, E. D. (2020). Investigation of the effect of graphitized carbon nanotube catalyst support for high temperature PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(5), 3609-3617.
- Dong, L., Chen, M., Li, J., Shi, D., Dong, W., Li, X., & Bai, Y. (2016). Metal-organic framework-graphene oxide composites: A facile method to highly improve the CO₂ separation performance of mixed matrix membranes. *Journal of membrane science*, 520, 801-811.
- Du, L., Shao, Y., Sun, J., Yin, G., Liu, J., & Wang, Y. (2016). Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes. *Nano Energy*, 29, 314-322.
- Du, L., Xing, L., Zhang, G., & Sun, S. (2020). Metal-organic framework derived carbon materials for electrocatalytic oxygen reactions: recent progress and future perspectives. *Carbon*, 156, 77-92.
- Du, L., Zhang, G., & Sun, S. (2021). Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cells with Platinum Group Metal (PGM)-Free Cathode. *Automotive Innovation*, 4(2), 131-143.
- Du, N., Wang, C., Long, R., & Xiong, Y. (2017). N-doped carbon-stabilized PtCo nanoparticles derived from Pt@ ZIF-67: Highly active and durable catalysts for oxygen reduction reaction. *Nano Research*, 10(9), 3228-3237.

- Fan, L., Tu, Z., & Chan, S. H. (2021). Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *Energy Reports*.
- Farid, S., Ren, S., & Hao, C. (2018). MOF-derived metal/carbon materials as oxygen evolution reaction catalysts. *Inorganic Chemistry Communications*, 94, 57-74.
- Ferrero, G. A., Preuss, K., Marinovic, A., Jorge, A. B., Mansor, N., Brett, D. J., . . . Titirici, M.-M. (2016). Fe–N-doped carbon capsules with outstanding electrochemical performance and stability for the oxygen reduction reaction in both acid and alkaline conditions. *ACS nano*, 10(6), 5922-5932.
- Gallagher, K. G., Darling, R. M., Patterson, T. W., & Perry, M. L. (2008). Capillary pressure saturation relations for PEM fuel cell gas diffusion layers. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(11), B1225.
- Ganesan, A., & Narayanasamy, M. (2019). Ultra-low loading of platinum in proton exchange membrane-based fuel cells: a brief review. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 8(4), 1-14.
- Gangu, K. K., Maddila, S., Mukkamala, S. B., & Jonnalagadda, S. B. (2016). A review on contemporary metal–organic framework materials. *Inorganica Chimica Acta*, 446, 61-74.
- Gauthier, E., Hellstern, T., Kevrekidis, I. G., & Benziger, J. (2012). Drop detachment and motion on fuel cell electrode materials. *ACS applied materials & interfaces*, 4(2), 761-771.
- Gielen, D., Boshell, F., Saygin, D., Bazilian, M. D., Wagner, N., & Gorini, R. (2019). The role of renewable energy in the global energy transformation. *Energy Strategy Reviews*, 24, 38-50.
- Gonen, S., & Elbaz, L. (2018). Metal organic frameworks as catalysts for oxygen reduction. *Current Opinion in Electrochemistry*, 9, 179-188.
- Guo, J., Zhao, T., Prabhuram, J., Chen, R., & Wong, C. (2005). Preparation and characterization of a PtRu/C nanocatalyst for direct methanol fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(4), 754-763.
- Guo, Y., Feng, L., Wu, C., Wang, X., & Zhang, X. (2020). Confined pyrolysis transformation of ZIF-8 to hierarchically ordered porous Zn-NC nanoreactor for efficient CO₂ photoconversion under mild conditions. *Journal of Catalysis*, 390, 213-223.
- Gupta, C., Maheshwari, P. H., Sasikala, S., & Mathur, R. (2014). Processing of pristine carbon nanotube supported platinum as catalyst for PEM fuel cell. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 3(4), 1-11.
- Gutru, R., Turtayeva, Z., Xu, F., Maranzana, G., Vigolo, B., & Desforges, A. (2020). A comprehensive review on water management strategies and developments in anion exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Hermann, A., Chaudhuri, T., & Spagnol, P. (2005). Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(12), 1297-1302.
- Huang, D., Xin, Q., Ni, Y., Shuai, Y., Wang, S., Li, Y., . . . Zhang, Y. (2018). Synergistic effects of zeolite imidazole framework@ graphene oxide composites in humidified mixed matrix membranes on CO₂ separation. *RSC Advances*, 8(11), 6099-6109.
- Hull, A. J. J. o. t. A. C. S. (1919). A new method of chemical analysis. 41(8), 1168-1175.
- Inal, O. B., & Deniz, C. (2020). Assessment of fuel cell types for ships: Based on multi-criteria decision analysis. *Journal of Cleaner Production*, 265, 121734.

- Ince, U. U., Markötter, H., Ge, N., Klages, M., Haußmann, J., Göbel, M., . . . Manke, I. (2020). 3D classification of polymer electrolyte membrane fuel cell materials from in-situ X-ray tomographic datasets. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(21), 12161-12169.
- James, J. B., & Lin, Y. (2016). Kinetics of ZIF-8 thermal decomposition in inert, oxidizing, and reducing environments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(26), 14015-14026.
- Jia, S., & Liu, H. (2012). Cold pre-compression of membrane electrode assembly for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(18), 13674-13680.
- Jian, M., Liu, B., Liu, R., Qu, J., Wang, H., & Zhang, X. (2015). Water-based synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 with high morphology level at room temperature. *RSC Advances*, 5(60), 48433-48441.
- Jiang, M., Cao, X., Zhu, D., Duan, Y., & Zhang, J. (2016). Hierarchically porous N-doped carbon derived from ZIF-8 nanocomposites for electrochemical applications. *Electrochimica Acta*, 196, 699-707.
- Jing, Y., Lei, Q., Hu, G., He, J., Lei, X., Wang, F., . . . Zhang, X. (2020). PVP/ZIF-8-Derived Zn, Ni Co-loaded N-Doped Porous Carbon as a Catalyst for an Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *Frontiers in Chemistry*, 8.
- Job, N., Berthon-Fabry, S., Chatenet, M., Marie, J., Brigaudet, M., & Pirard, J.-P. (2009). Nanostructured carbons as platinum catalyst supports for proton exchange membrane fuel cell electrodes. *Topics in Catalysis*, 52(13), 2117-2122.
- Jouyandeh, M., Tikhani, F., Shabanian, M., Movahedi, F., Moghari, S., Akbari, V., . . . Saeb, M. R. (2020). Synthesis, characterization, and high potential of 3D metal-organic framework (MOF) nanoparticles for curing with epoxy. *Journal of Alloys and Compounds*, 829, 154547.
- Kaewsai, D., & Hunsom, M. (2018). Comparative study of the ORR activity and stability of Pt and PtM (M= Ni, Co, Cr, Pd) supported on polyaniline/carbon nanotubes in a PEM fuel cell. *Nanomaterials*, 8(5), 299.
- Kandlikar, S. G., & Lu, Z. (2009). Thermal management issues in a PEMFC stack—A brief review of current status. *Applied Thermal Engineering*, 29(7), 1276-1280.
- Kaur, H., Mohanta, G. C., Gupta, V., Kukkar, D., & Tyagi, S. (2017). Synthesis and characterization of ZIF-8 nanoparticles for controlled release of 6-mercaptopurine drug. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 41, 106-112.
- Khan, A., Ali, M., Ilyas, A., Naik, P., Vankelecom, I. F., Gilani, M. A., . . . Khan, A. L. (2018). ZIF-67 filled PDMS mixed matrix membranes for recovery of ethanol via pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 206, 50-58.
- Kumar, R. R., Suresh, S., & Suthakar, T. (2021). Thermal management of polymer electrolyte membrane fuel cell with stearyl alcohol and fans combined. *Journal of Energy Storage*, 41, 102847.
- Lee, K., Zhang, J., Wang, H., & Wilkinson, D. P. (2006). Progress in the synthesis of carbon nanotube-and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *Journal of applied electrochemistry*, 36(5), 507-522.
- Li, X., Ye, L., Ye, Z., Xie, S., Qiu, Y., Liao, F., . . . Liu, M. (2021). N, P co-doped core/shell porous carbon as a highly efficient peroxymonosulfate activator for phenol degradation. *Separation and Purification Technology*, 276, 119286.
- Li, Y., Zhou, K., He, M., & Yao, J. (2016). Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 287-292.

- Liu, B., Shioyama, H., Akita, T., & Xu, Q. (2008). Metal-organic framework as a template for porous carbon synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 130(16), 5390-5391.
- Liu, B., Zhang, X., Shioyama, H., Mukai, T., Sakai, T., & Xu, Q. (2010). Converting cobalt oxide subunits in cobalt metal-organic framework into agglomerated Co₃O₄ nanoparticles as an electrode material for lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 195(3), 857-861.
- Liu, H., Li, J., Xu, X., Wang, F., Liu, J., Li, Z., & Ji, J. (2013). Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochimica Acta*, 93, 25-31.
- Liu, J., Fan, C., Liu, G., & Jiang, L. (2021). MOF-derived dual metal (Fe, Ni)-nitrogen-doped carbon for synergistically enhanced oxygen reduction reaction. *Applied Surface Science*, 538, 148017.
- Liu, Q., Lan, F., Chen, J., Zeng, C., & Wang, J. (2022). A review of proton exchange membrane fuel cell water management: Membrane electrode assembly. *Journal of Power Sources*, 517, 230723.
- Liu, W., Liu, L., Ji, G., Li, D., Zhang, Y., Ma, J., & Du, Y. (2017). Composition design and structural characterization of MOF-derived composites with controllable electromagnetic properties. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(9), 7961-7971.
- Liu, Y., Lin, D., Yang, W., An, X., Sun, A., Fan, X., & Pan, Q. (2020). In situ modification of ZIF-67 with multi-sulfonated dyes for great enhanced methylene blue adsorption via synergistic effect. *Microporous and Mesoporous Materials*, 303, 110304.
- Lu, X., Wang, D., Ge, L., Xiao, L., Zhang, H., Liu, L., . . . Yang, P. (2018). Enriched graphitic N in nitrogen-doped graphene as a superior metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *New Journal of Chemistry*, 42(24), 19665-19670.
- Luo, Y., Wu, Y., Li, B., Mo, T., Li, Y., Feng, S.-P., . . . Chu, P. K. (2021). Development and application of fuel cells in the automobile industry. *Journal of Energy Storage*, 42, 103124.
- Maass, S., Finsterwalder, F., Frank, G., Hartmann, R., & Merten, C. (2008). Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176(2), 444-451.
- MacGillivray, L. R. (2010). *Metal-organic frameworks: design and application*. John Wiley & Sons.
- Mani, P., Srivastava, R., & Strasser, P. (2008). Dealloyed Pt- Cu core- shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(7), 2770-2778.
- Marpaung, F., Kim, M., Khan, J. H., Konstantinov, K., Yamauchi, Y., Hossain, M. S. A., . . . Kim, J. (2019). Metal-Organic Framework (MOF)-Derived Nanoporous Carbon Materials. *Chemistry-An Asian Journal*, 14(9), 1331-1343.
- Meng, Z., Cai, S., Wang, R., Tang, H., Song, S., & Tsiakaras, P. (2019). Bimetallic- organic framework-derived hierarchically porous Co-Zn-NC as efficient catalyst for acidic oxygen reduction reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 244, 120-127.
- Miao, H., Li, S., Wang, Z., Sun, S., Kuang, M., Liu, Z., & Yuan, J. (2017). Enhancing the pyridinic N content of Nitrogen-doped graphene and improving its catalytic activity for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(47), 28298-28308.

- Miller, H. A., Bellini, M., Oberhauser, W., Deng, X., Chen, H., He, Q., . . . Sun, F. (2016). Heat treated carbon supported iron (ii) phthalocyanine oxygen reduction catalysts: elucidation of the structure–activity relationship using X-ray absorption spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(48), 33142-33151.
- Mohammed, H., Al-Othman, A., Nancarrow, P., Tawalbeh, M., & Assad, M. E. H. (2019). Direct hydrocarbon fuel cells: A promising technology for improving energy efficiency. *Energy*, 172, 207-219.
- Mohamud, M. A., & Yurtcan, A. B. (2021). Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) derived porous carbon: A review from crystal growth & green synthesis to oxygen reduction reaction activity. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Mostafazadeh, N., Ghoreyshi, A., & Pirzadeh, K. (2018). Optimization of solvothermally synthesized ZIF-67 metal organic framework and its application for Cr (VI) adsorption from aqueous solution. *Iranian Journal of Chemical Engineering (IJChE)*, 15(4), 27-47.
- Noh, K., Lee, J., & Kim, J. (2018). Compositions and structures of zeolitic imidazolate frameworks. *Israel Journal of Chemistry*, 58(9-10), 1075-1088.
- Okonkwo, P. C., Belgacem, I. B., Emori, W., & Uzoma, P. C. (2021). Nafion degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Okonkwo, P. C., Ige, O. O., Uzoma, P. C., Emori, W., Benamor, A., & Abdullah, A. M. (2021). Platinum degradation mechanisms in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) system: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Öner, E., Öztürk, A., & Yurtcan, A. B. (2020). Utilization of the graphene aerogel as PEM fuel cell catalyst support: effect of polypyrrole (PPy) and polydimethylsiloxane (PDMS) addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34818-34836.
- Osmieri, L. (2019). Transition metal–nitrogen–carbon (M–N–C) catalysts for oxygen reduction reaction. Insights on synthesis and performance in polymer electrolyte fuel cells. *ChemEngineering*, 3(1), 16.
- Öztürk, A., & Yurtcan, A. B. (2018). Synthesis of polypyrrole (PPy) based porous N-doped carbon nanotubes (N-CNTs) as catalyst support for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40), 18559-18571.
- Palaniselvam, T., Biswal, B. P., Banerjee, R., & Kurungot, S. (2013). Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)-Derived, Hollow-Core, Nitrogen-Doped Carbon Nanostructures for Oxygen-Reduction Reactions in PEFCs. *Chemistry–A European Journal*, 19(28), 9335-9342.
- Pan, Y., Wang, H., & Brandon, N. P. (2021). Gas diffusion layer degradation in proton exchange membrane fuel cells: Mechanisms, characterization techniques and modelling approaches. *Journal of Power Sources*, 513, 230560.
- Park, K. S., Jin, S.-a., Lee, K. H., Lee, J., Song, I., Lee, B.-S., . . . Kim, G. (2016). Characterization of zeolitic imidazolate framework-derived polyhedral carbonaceous material and its application to electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 9295-9306.
- Park, K. S., Ni, Z., Côté, A. P., Choi, J. Y., Huang, R., Uribe-Romo, F. J., . . . Yaghi, O. M. (2006). Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(27), 10186-10191.

- Paseta, L., Potier, G. g., Sorribas, S., & Coronas, J. n. (2016). Solventless synthesis of MOFs at high pressure. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(7), 3780-3785.
- Phan, A., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Knobler, C. B., O'keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2009). Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks.
- Pichon, A., Lazuen-Garay, A., & James, S. L. (2006). Solvent-free synthesis of a microporous metal–organic framework. *CrystEngComm*, 8(3), 211-214.
- Prithi, J., Rajalakshmi, N., & Rao, G. R. (2018). Nitrogen doped mesoporous carbon supported Pt electrocatalyst for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(9), 4716-4725.
- Puthusseri, D., & Ramaprabhu, S. (2016). Oxygen reduction reaction activity of platinum nanoparticles decorated nitrogen doped carbon in proton exchange membrane fuel cell under real operating conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(30), 13163-13170.
- Qian, J., Sun, F., & Qin, L. (2012). Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Materials Letters*, 82, 220-223.
- Quílez-Bermejo, J., Morallón, E., & Cazorla-Amorós, D. (2020). Metal-free heteroatom-doped carbon-based catalysts for ORR: A critical assessment about the role of heteroatoms. *Carbon*, 165, 434-454.
- Ren, Q., Wang, H., Lu, X. F., Tong, Y. X., & Li, G. R. (2018). Recent progress on MOF-derived heteroatom-doped carbon-based electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Advanced Science*, 5(3), 1700515.
- Ren, X., Lv, Q., Liu, L., Liu, B., Wang, Y., Liu, A., & Wu, G. (2020). Current progress of Pt and Pt-based electrocatalysts used for fuel cells. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(1), 15-30.
- Ren, Y., Chia, G. H., & Gao, Z. (2013). Metal–organic frameworks in fuel cell technologies. *Nano Today*, 8(6), 577-597.
- Rosler, C., Aijaz, A., Turner, S., Filippousi, M., Shahabi, A., Xia, W., . . . Fischer, R. A. (2016). Hollow Zn/Co zeolitic imidazolate framework (ZIF) and yolk-shell metal@ Zn/Co ZIF nanostructures. *Chemistry–A European Journal*, 22(10), 3304-3311.
- Rösler, C., & Fischer, R. A. (2015). Metal–organic frameworks as hosts for nanoparticles. *CrystEngComm*, 17(2), 199-217.
- Rosli, N. A. H., Loh, K. S., Wong, W. Y., Yunus, R. M., Lee, T. K., Ahmad, A., & Chong, S. T. (2020). Review of chitosan-based polymers as proton exchange membranes and roles of chitosan-supported ionic liquids. *International journal of molecular sciences*, 21(2), 632.
- Sahoo, M., & Ramaprabhu, S. (2017). Nitrogen and sulfur co-doped porous carbon—is an efficient electrocatalyst as platinum or a hoax for oxygen reduction reaction in acidic environment PEM fuel cell? *Energy*, 119, 1075-1083.
- Sakamoto, R., Omichi, K., Furuta, T., & Ichikawa, M. (2014). Effect of high oxygen reduction reaction activity of octahedral PtNi nanoparticle electrocatalysts on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 269, 117-123.
- Saliba, D., Ammar, M., Rammal, M., Al-Ghoul, M., & Hmadeh, M. (2018). Crystal growth of ZIF-8, ZIF-67, and their mixed-metal derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 140(5), 1812-1823.

- Salinas-Torres, D., Navlani-García, M., Mori, K., Kuwahara, Y., & Yamashita, H. (2019). Nitrogen-doped carbon materials as a promising platform toward the efficient catalysis for hydrogen generation. *Applied Catalysis A: General*, 571, 25-41.
- Shaik, S. A., Goswami, A., Varma, R. S., & Gawande, M. B. (2019). Nitrogen-doped nanocarbons (NNCs): Current status and future opportunities. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 15, 67-76.
- Shao, M., Chang, Q., Dodelet, J.-P., & Chenitz, R. (2016). Recent advances in electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical reviews*, 116(6), 3594-3657.
- Sharaf, O. Z., & Orhan, M. F. (2014). An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 810-853.
- Shen, K., Chen, X., Chen, J., & Li, Y. (2016). Development of MOF-derived carbon-based nanomaterials for efficient catalysis. *Acs Catalysis*, 6(9), 5887-5903.
- Shi, Q., Chen, Z., Song, Z., Li, J., & Dong, J. (2011). Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 by steam-assisted conversion and an investigation of their tribological behaviors. *Angewandte Chemie*, 123(3), 698-701.
- Shi, X., Iqbal, N., Kunwar, S., Wahab, G., Kasat, H., & Kannan, A. M. (2018). PtCo@ NCNTs cathode catalyst using ZIF-67 for proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(6), 3520-3526.
- Shojaeefard, M. H., Molaeimanesh, G. R., Nazemian, M., & Moqaddari, M. R. (2016). A review on microstructure reconstruction of PEM fuel cells porous electrodes for pore scale simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(44), 20276-20293.
- Shrestha, S., Liu, Y., & Mustain, W. E. (2011). Electrocatalytic activity and stability of Pt clusters on state-of-the-art supports: a review. *Catalysis Reviews*, 53(3), 256-336.
- Shui, J., Wang, M., Du, F., & Dai, L. (2015). N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells. *Science advances*, 1(1), e1400129.
- Simya, O., Radhakrishnan, P., Ashok, A., Kavitha, K., & Althaf, R. (2018). Engineered Nanomaterials for Energy Applications. *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications; Elsevier BV: Amsterdam, The Netherlands*.
- Song, Z., Cheng, N., Lushington, A., & Sun, X. (2016). Recent progress on MOF-derived nanomaterials as advanced electrocatalysts in fuel cells. *Catalysts*, 6(8), 116.
- Su, F., Tian, Z., Poh, C. K., Wang, Z., Lim, S. H., Liu, Z., & Lin, J. (2010). Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped porous carbon nanospheres as an electrocatalyst for fuel cells. *Chemistry of Materials*, 22(3), 832-839.
- Sud, D., & Kaur, G. (2021). A comprehensive review on synthetic approaches for metal-organic frameworks: From traditional solvothermal to greener protocols. *Polyhedron*, 193, 114897.
- Sun, W., Zhai, X., & Zhao, L. (2016). Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 nanocrystals with well-controllable size distribution through reverse microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, 289, 59-64.
- Sun, Y., Polani, S., Luo, F., Ott, S., Strasser, P., & Dionigi, F. (2021). Advancements in cathode catalyst and cathode layer design for proton exchange membrane fuel cells. *Nature communications*, 12(1), 1-14.

- Suo, Y., Zhang, Z., Zhang, Z., & Hu, G. (2021). Cobalt and nitrogen-doped carbon with enlarged pore size derived from ZIF-67 by a NaCl-assisted pyrolysis strategy towards oxygen reduction reaction. *Ionics*, 27(1), 289-303.
- Thompson, S. T., & Papageorgopoulos, D. (2019). Platinum group metal-free catalysts boost cost competitiveness of fuel cell vehicles. *Nature Catalysis*, 2(7), 558-561.
- Tian, X., Sun, X., Jiang, Z., Jiang, Z.-J., Hao, X., Shao, D., & Maiyalagan, T. (2017). Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene for control over the growth of Co₃O₄ for a high-performance supercapacitor. *ACS Applied Energy Materials*, 1(1), 143-153.
- Tzelepis, S., Kavadias, K. A., Marnellos, G. E., & Xydis, G. (2021). A review study on proton exchange membrane fuel cell electrochemical performance focusing on anode and cathode catalyst layer modelling at macroscopic level. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 151, 111543.
- Viva, F. A., Bruno, M. M., Franceschini, E. A., Thomas, Y. R., Sanchez, G. R., Solorza-Feria, O., & Corti, H. R. (2014). Mesoporous carbon as Pt support for PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(16), 8821-8826.
- Von Deak, D., Biddinger, E. J., Luthman, K. A., & Ozkan, U. S. (2010). The effect of phosphorus in nitrogen-containing carbon nanostructures on oxygen reduction in PEM fuel cells. *Carbon*, 48(12), 3637-3639.
- Wang, C., Hou, B., Yuan, S., Zhang, Q., Cui, X., & Wang, X. (2020). Highly active electrocatalysts of iron phthalocyanine by MOFs for oxygen reduction reaction under alkaline solution. *RSC Advances*, 10(45), 27014-27023.
- Wang, Q., & Astruc, D. (2019). State of the art and prospects in metal–organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis. *Chemical reviews*, 120(2), 1438-1511.
- Wang, Q., Ina, T., Chen, W.-T., Shang, L., Sun, F., Wei, S., . . . Waterhouse, G. I. (2020). Evolution of Zn (II) single atom catalyst sites during the pyrolysis-induced transformation of ZIF-8 to N-doped carbons. *Science Bulletin*, 65(20), 1743-1751.
- Wang, X., Ma, Y., Gao, J., Li, T., Jiang, G., & Sun, Z. (2021). Review on water management methods for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(22), 12206-12229.
- Wang, X. X., Cullen, D. A., Pan, Y. T., Hwang, S., Wang, M., Feng, Z., . . . He, Y. (2018). Nitrogen-coordinated single cobalt atom catalysts for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells. *Advanced Materials*, 30(11), 1706758.
- Wang, X. X., Hwang, S., Pan, Y.-T., Chen, K., He, Y., Karakalos, S., . . . Wu, G. (2018). Ordered Pt₃Co intermetallic nanoparticles derived from metal–organic frameworks for oxygen reduction. *Nano letters*, 18(7), 4163-4171.
- Wang, Y.-J., Zhao, N., Fang, B., Li, H., Bi, X. T., & Wang, H. (2015). Carbon-supported Pt-based alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction in polymer electrolyte membrane fuel cells: particle size, shape, and composition manipulation and their impact to activity. *Chemical reviews*, 115(9), 3433-3467.
- Wang, Y., Diaz, D. F. R., Chen, K. S., Wang, Z., & Adroher, X. C. (2020). Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review. *Materials Today*, 32, 178-203.
- Wang, Y., Wang, J., Wei, D., & Li, M. (2019). A “MOF-protective-pyrolysis” strategy for the preparation of Fe–N–C catalysts and the role of Fe, N, and C in the oxygen reduction reaction in acidic medium. *ACS applied materials & interfaces*, 11(39), 35755-35763.

- Wang, Y., Zhou, J., He, Y., Liu, Y., & Xu, C. (2021). Highly performed nitrogen-doped porous carbon electrocatalyst for oxygen reduction reaction prepared by a simple and slight regulation in hydrolyzing process of ZIF-8. *Journal of Solid State Chemistry*, 302, 122415.
- Wei, X., Wang, R.-Z., Zhao, W., Chen, G., Chai, M.-R., Zhang, L., & Zhang, J. (2021). Recent Research Progress in PEM Fuel Cell Electrocatalyst Degradation and Mitigation Strategies. *EnergyChem*, 100061.
- Wen, D.-h., Yin, L.-z., Piao, Z.-y., Li, G., & Leng, Q.-h. (2018). Performance investigation of proton exchange membrane fuel cell with intersectant flow field. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 121, 775-787.
- Wong, W., Daud, W., Mohamad, A., Kadhum, A., Loh, K., & Majlan, E. (2013). Recent progress in nitrogen-doped carbon and its composites as electrocatalysts for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(22), 9370-9386.
- Xia, W., Mahmood, A., Zou, R., & Xu, Q. (2015). Metal–organic frameworks and their derived nanostructures for electrochemical energy storage and conversion. *Energy & Environmental Science*, 8(7), 1837-1866.
- Xiang, W., Zhang, Y., Lin, H., & Liu, C.-j. (2017). Nanoparticle/metal–organic framework composites for catalytic applications: current status and perspective. *Molecules*, 22(12), 2103.
- Xiao, B., Zhao, J., Tu, Z., & Chan, S. H. (2021). Water distribution and performance variation in a transparent PEMFC with large active area. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(76), 38040-38050.
- Xiao, Y., Hong, A. N., Hu, D., Wang, Y., Bu, X., & Feng, P. (2019). Solvent-Free Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and the Catalytic Properties of Their Carbon Materials. *Chemistry–A European Journal*, 25(71), 16358-16365.
- Xie, M., Chu, T., Wang, T., Wan, K., Yang, D., Li, B., . . . Zhang, C. (2021). Preparation, Performance and Challenges of Catalyst Layer for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *Membranes*, 11(11), 879.
- Xing, L., Shi, W., Su, H., Xu, Q., Das, P. K., Mao, B., & Scott, K. (2019). Membrane electrode assemblies for PEM fuel cells: A review of functional graded design and optimization. *Energy*, 177, 445-464.
- Xu, J., Liang, G., Chen, D., Li, Z., Zhang, H., Chen, J., . . . Meng, H. (2022). Iron and nitrogen doped carbon derived from ferrocene and ZIF-8 as proton exchange membrane fuel cell cathode catalyst. *Applied Surface Science*, 573, 151607.
- Xuan, J.-P., Huang, N.-B., Zhang, J.-J., Dong, W.-J., Yang, L., & Wang, B. (2021). Fabricating Co–N–C catalysts based on ZIF-67 for oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte. *Journal of Solid State Chemistry*, 294, 121788.
- Xue, S., Yu, Y., Wei, S., Xu, B., Lei, J., Ban, R., . . . Kang, J. (2018). Nitrogen-doped porous carbon derived from ZIF-8 as a support of electrocatalyst for enhanced oxygen reduction reaction in acidic solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 91, 539-547.
- Xue, W., Zhou, Q., Cui, X., Jia, S., Zhang, J., & Lin, Z. (2021). Metal–organic frameworks-derived heteroatom-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Nano Energy*, 106073.

- Xue, W., Zhou, Q., Li, F., & Ondon, B. S. (2019). Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) as robust catalyst for oxygen reduction reaction in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, 423, 9-17.
- Xue, Y., Li, H., Ye, X., Yang, S., Zheng, Z., Han, X., . . . Kuang, Q. (2019). N-doped carbon shell encapsulated PtZn intermetallic nanoparticles as highly efficient catalysts for fuel cells. *Nano Research*, 12(10), 2490-2497.
- Yan, X., Yang, Y., Hu, X., Zhou, M., & Komarneni, S. (2016). Synthesis of mesoporous carbons with narrow pore size distribution from metal-organic framework MIL-100 (Fe). *Microporous and Mesoporous Materials*, 234, 162-165.
- Yang, H., Tang, Z., Wang, K., Wu, W., Chen, Y., Ding, Z., . . . Chen, S. (2018). Co@ Pd core-shell nanoparticles embedded in nitrogen-doped porous carbon as dual functional electrocatalysts for both oxygen reduction and hydrogen evolution reactions. *Journal of colloid and interface science*, 528, 18-26.
- Yang, L., Tang, B., & Wu, P. (2015). Metal-organic framework-graphene oxide composites: a facile method to highly improve the proton conductivity of PEMs operated under low humidity. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(31), 15838-15842.
- Yang, Z., Nie, H., Chen, X., & Huang, S. (2013). Recent progress in doped carbon nanomaterials as effective cathode catalysts for fuel cell oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 236, 238-249.
- Young, C., Salunkhe, R. R., Tang, J., Hu, C.-C., Shahabuddin, M., Yanmaz, E., . . . Yamauchi, Y. (2016). Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) derived nanoporous carbon: the effect of carbonization temperature on the supercapacitor performance in an aqueous electrolyte. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(42), 29308-29315.
- Yu, X., & Ye, S. (2007a). Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part I. Physico-chemical and electronic interaction between Pt and carbon support, and activity enhancement of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 172(1), 133-144.
- Yu, X., & Ye, S. (2007b). Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst. *Journal of Power Sources*, 172(1), 145-154.
- Yuan, S., Feng, L., Wang, K., Pang, J., Bosch, M., Lollar, C., . . . Zhang, P. (2018). Stable metal-organic frameworks: design, synthesis, and applications. *Advanced Materials*, 30(37), 1704303.
- Yuan, X.-Z., Li, H., Zhang, S., Martin, J., & Wang, H. (2011). A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols. *Journal of Power Sources*, 196(22), 9107-9116.
- Yue, W., Qiu, D., Yi, P., Peng, L., & Lai, X. (2021). Study on the degradation mechanism of the frame for membrane electrode assembly in proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(74), 36954-36968.
- Zakaria, Z., Kamarudin, S. K., Abd Wahid, K. A., & Hassan, S. H. A. (2021). The progress of fuel cell for Malaysian residential consumption: Energy status and prospects to introduction as a renewable power generation system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 144, 110984.
- Zanon, A., Chaemchuen, S., Mousavi, B., & Verpoort, F. (2017). 1 Zn-doped ZIF-67 as catalyst for the CO₂ fixation into cyclic carbonates. *Journal of CO₂ Utilization*, 20, 282-291.

- Zhang, B., Zhang, J., Liu, C., Sang, X., Peng, L., Ma, X., . . . Yang, G. (2015). Solvent determines the formation and properties of metal–organic frameworks. *RSC Advances*, 5(47), 37691-37696.
- Zhang, J., Li, Z., Qi, X.-L., & Wang, D.-Y. (2020). Recent progress on metal–organic framework and its derivatives as novel fire retardants to polymeric materials. *Nano-Micro Letters*, 12(1), 1-21.
- Zhang, L., Su, Z., Jiang, F., Yang, L., Qian, J., Zhou, Y., . . . Hong, M. (2014). Highly graphitized nitrogen-doped porous carbon nanopolyhedra derived from ZIF-8 nanocrystals as efficient electrocatalysts for oxygen reduction reactions. *Nanoscale*, 6(12), 6590-6602.
- Zhang, P., Zhan, T., Rong, H., Feng, Y., Wen, Y., Zhao, J., . . . Hou, W. (2020). NiFe-coordinated zeolitic imidazolate framework derived trifunctional electrocatalyst for overall water-splitting and zinc-air batteries. *Journal of colloid and interface science*, 579, 1-11.
- Zhang, S., Yuan, X.-Z., Hin, J. N. C., Wang, H., Friedrich, K. A., & Schulze, M. (2009). A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 194(2), 588-600.
- Zhang, W., Minett, A. I., Gao, M., Zhao, J., Razal, J. M., Wallace, G. G., . . . Chen, J. (2011). Integrated High-Efficiency Pt/Carbon Nanotube Arrays for PEM Fuel Cells. *Advanced Energy Materials*, 1(4), 671-677.
- Zhang, W., Sherrell, P., Minett, A. I., Razal, J. M., & Chen, J. (2010). Carbon nanotube architectures as catalyst supports for proton exchange membrane fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 3(9), 1286-1293.
- Zhang, Y., Jia, Y., Li, M., & Hou, L. a. (2018). Influence of the 2-methylimidazole/zinc nitrate hexahydrate molar ratio on the synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 crystals at room temperature. *Scientific reports*, 8(1), 1-7.
- Zhang, Z., Sun, J., Wang, F., & Dai, L. (2018). Efficient oxygen reduction reaction (ORR) catalysts based on single iron atoms dispersed on a hierarchically structured porous carbon framework. *Angewandte Chemie*, 130(29), 9176-9181.
- Zhao, J., Huang, X., Tu, Z., & Chan, S. H. (2021). Water distribution and carbon corrosion under high current density in a proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Energy Research*.
- Zhao, J., & Li, X. (2019). A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability for vehicular applications: Degradation modes and experimental techniques. *Energy Conversion and Management*, 199, 112022.
- Zhao, L., Yang, A., Wang, A., Yu, H., Dai, J., & Zheng, Y. (2020). ZIF-67 derived Co, Fe, Ni co-doped porous carbon as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. *Journal of Porous Materials*, 27(6), 1685-1690.
- Zhao, R., Chen, Y., & Huang, S. (2021). Doping engineering on carbons as electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Fundamental Research*.
- Zhao, Y., Song, Z., Li, X., Sun, Q., Cheng, N., Lawes, S., & Sun, X. (2016). Metal organic frameworks for energy storage and conversion. *Energy Storage Materials*, 2, 35-62.
- Zhe-qin, C., Xiao-cong, Z., Yong-min, X., Jia-ming, L., Zhi-feng, X., & Rui-xiang, W. (2021). A high-performance nitrogen-rich ZIF-8-derived Fe-NC electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 884, 160980.

- Zhou, K., Mousavi, B., Luo, Z., Phatanasri, S., Chaemchuen, S., & Verpoort, F. (2017). Characterization and properties of Zn/Co zeolitic imidazolate frameworks vs. ZIF-8 and ZIF-67. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(3), 952-957.
- Zhou, N., Wang, N., Wu, Z., & Li, L. (2018). Probing active sites on metal-free, nitrogen-doped carbons for oxygen electroreduction: a review. *Catalysts*, 8(11), 509.
- Zhou, X., Qiao, J., Yang, L., & Zhang, J. (2014). A review of graphene-based nanostructural materials for both catalyst supports and metal-free catalysts in PEM fuel cell oxygen reduction reactions. *Advanced Energy Materials*, 4(8), 1301523.
- Zhu, L.-Y., Li, Y.-C., Liu, J., He, J., Wang, L.-Y., & Lei, J.-D. (2021). Recent Developments in High-Performance Nafion Membranes for Hydrogen Fuel Cells Applications. *Petroleum Science*.
- Zhu, Q.-L., Li, J., & Xu, Q. (2013). Immobilizing metal nanoparticles to metal–organic frameworks with size and location control for optimizing catalytic performance. *Journal of the American Chemical Society*, 135(28), 10210-10213.
- Zhu, X., Qiu, H., Chen, P., Chen, G., & Min, W. (2021). Anemone-shaped ZIF-67@ CNTs as effective electromagnetic absorbent covered the whole X-band. *Carbon*, 173, 1-10.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Mohamed ALI MOHAMUD
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Ileys High School Lisesi, Hargeisa Somali (2007)
Lisans:	University of Selangor, Fen Fakültesi, Biyoteknoloji bölümü, Malaysia (2011).
Yüksek lisans:	University Teknologi Malaysia (UTM), Kimya mühendisliği anabilim dalı , Biyoproses Mühendsiliği bilim Dalı, Malaysia (2013).
Doktora:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimler Ens, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Türkiye (2022).
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İleri seviye
Arapça:	İyi
Türkçe:	İyi
Malayça:	Temel seviye
Yayınlar	
1- Mohamud, M. A., Bayrakçeken Yurtcan, A. Zeolitic İmidazolate Frameworks (ZIFs) derived porous carbon: A review from Crystal Growth and Green Synthesis to Oxygen Reduction Reaction Activity. International Journal of Hydrogen Energy, 46 (2021). pp. 33782-33800. DOI: https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.196 2- Mohamud, M. A., Bayrakçeken Yurtcan, A. Synthesis and Characterization of Zeolitic Imidazolate Based Frameworks, MAS EUROPEAN INTERNATIONAL CONGRESS ON MATHEMATICSENGINEERING-NATURAL & MEDICAL SCIENCES-V, 2-5 Mayıs 2019, Erzurum/Türkiye. https://docs.wixstatic.com/ugd/614b1f_f6af5ac9aec14790a9184f4d3a889eb1.pdf 3- Mohamud, M. A., Bayrakçeken Yurtcan, A. Nitrogen-doped Carbon Derived from ZIF-8 as Platinum Catalyst Support for PEM Fuel Cells, 4th International Symposium On Materials for Energy Storage and Conversion, 11-13 Eylül 2019, Akyaka-Muğla/Türkiye. https://mescitsdotorg.files.wordpress.com/2020/01/mesc-is2019-abstracts-proceedings.pdf	