PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN GRAFEN AEROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Meryem SAMANCI

Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
2023
(Her hakkı saklıdır)

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

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN GRAFEN AEROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

(Synthesis and Characterization of Graphene Aerogel for PEM Fuel Cells)

DOKTORA TEZİ

Meryem SAMANCI

Danışman: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Erzurum

Eylül, 2023

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü

TEZ KABUL VE ONAY TUTANAĞI

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN GRAFEN AEROJEL
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN danışmanlığında, Meryem SAMANCI tarafından hazırlanan bu çalışma, 01/09/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı'nda Doktora tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. CAN ERKEY *Koç Üniversitesi*	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN *Atatürk Üniversitesi*	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. SONER KUŞLU *Atatürk Üniversitesi*	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. NURHAN KİSHALI *Atatürk Üniversitesi*	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. BERKER FIÇICILAR *Ondokuz Mayıs Üniversitesi*	Aslı Islak İmzalıdır

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 Islak İmzalıdır

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FDK-2020-8560

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 "PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN GRAFEN AEROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU" 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	*17*	**30**
Kuramsal Temeller	*18*	**30**
Materyal ve Metot	*21*	**35**
Araştırma Bulguları ve Tartışma	*4*	**20**
Sonuçlar ve Öneriler	*0*	**20**
Tezin Geneli	*13*	**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**
Meryem SAMANCI	Prof.Dr. Ayşe Bayrakçeken Yurtcan
1.9.2023	**1.9.2023**
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* 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.

Not: Bu form, Tezin son şekline uygun olarak bilgisayar ortamında doldurulmalı, çıktısı imzalanıp Tezin sonuna eklenmelidir.

TEŞEKKÜR

Akademik kariyerimin her anında yanımda olan, bu süreçte yaşadığım bütün zor durumlar karşısında bilgisini, tecrübesini, ilgisini ve desteğini esirgemeyen, kendime her anlamda örnek aldığım, öğrencisi olmaktan her zaman onur duyduğum değerli danışman hocam Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a, sonsuz teşekkür ederim. Sayın Prof. Dr. Soner KUŞLU'ya, Sayın Prof. Dr. Nurhan KİSHALI'ya, Sayın Prof. Dr. Can ERKEY'e ve Sayın Doç. Dr. Berker FIÇICILARA'a tez çalışmama yaptıkları kıymetli katkılarından ötürü teşekkür ederim.

Doktora tezimin her aşamasında desteklerini, tecrübelerini benimle paylaşan, aynı ekipte bulunmaktan mutluluk duyduğum, başta Sayın Dr. Arş. Gör. Ayşenur ÖZTÜRK olmak üzere, Dr. Arzu GÖBEK'e, Dr. Elif DAŞ'a, Dr. M. Selim ÇÖGENLİ'ye, Dr. Öğr. Gör. Hande UNGAN'a, Arş. Gör. Niyazi ÖZÇELİK'e, Dr. Emine TEKE ÖNER'e, Sonnur KURTULUŞ'a, Merve HURŞİT'e ve Pınar ÇELİK'e çok teşekkür ederim. Tez çalışmam boyunca teknik anlamda verdiği desteklerden ötürü Sayın Dr. Arş. Gör. Serdar ARAL'a çok teşekkür ederim. Kimya Mühendisliği Bölümü bünyesinde, bana gösterdikleri ilgi ve anlayıştan dolayı başta Doç.Dr. Hatice BAYRAKÇEKEN olmak üzere tüm öğretim üyesi hocalarıma, araştırma görevlilerine ve diğer çalışanlara çok teşekkür ederim.

FDK-2020-8560 kodlu proje ile tez çalışmama maddi destek sunan Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim. YÖK-100/2000 Öncelikli Alanlar (Mikro-Nanoteknoloji Bilim Dalı) doktora burs programından dolayı, Yüksek Öğretim Kurulu (YÖK)'na, destekleri için teşekkür ederim. Ayrıca, 2211/C Öncelikli Alanlar (Enerji Bilim Dalı, Hidrojen ve Yakıt Pili Alt-Bilim Dalı) doktora burs programından dolayı, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)-Bilim İnsanı Destek Programları Başkanlığı (BİDEB)'na, sağladığı katkılardan dolayı çok teşekkür ederim.

Son olarak, doktora sürecim boyunca hayır dualarını üzerimden eksik etmeyen sevgili annem Gülhanım KESKİNOĞLU'na, bana sonsuz sabır, ilgi ve anlayış gösterdiği için minnettar olduğum başta sevgili eşim Abdullah SAMANCI olmak üzere, çocuklarım Asude SAMANCI'ya ve Mehmet Yağız SAMANCI'ya çok teşekkür ederim.

Meryem SAMANCI

ÖZET

DOKTORA TEZİ

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN GRAFEN AEROJEL SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Meryem SAMANCI

Danışman: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Amaç: PEM yakıt pillerinde maliyetin düşürülmesi ve performansın geliştirilmesi amacıyla, katalizör destek malzemesi olarak 2D grafen bazlı öncü malzemelerin, birbirinden farklı 3D grafen aerojellerin ve bunlardan elde edilen Pt katalizörlerinin sentezi ve karakterizasyonu.

Yöntem: Bu tez çalışmasında, ilk olarak, grafen bazlı öncü malzeme olarak sentezlenen grafen oksit (GO) Hummer yöntemiyle, indirgenmiş grafen oksitlerin (RGO) sentezleri kimyasal (C-RGO) ve termal indirgeme (T-RGO) metodlarıyla sentezlenmiştir. Daha sonra, herbir grafen bazlı öncü malzemenin farklı oranları (kütlece % 0,25-0,5-1) kullanılarak, sol-jel, süperkritik kurutma ve piroliz işlemleri ile farklı yüzey alanları ve por çaplarına sahip grafen aerojeller (GRA, GOA, C-RGOA, T-RGOA) sentezlenmiştir. Bu şekilde grafen bazlı malzemeler ile aerojellerin üstün özellikleri biraraya getirilmiştir. Daha sonra Pt katalizör sentezi için süperkritik depozisyon yöntemi kullanılarak Pt nanoparçacıklar destek malzeme yüzeyine indirgenmiştir.

Bulgular: Tez kapsamında, sentezlenen destek malzemelere BET, SEM, EDX, RAMAN, XRD ve FTIR analizleri yapılarak fiziksel özellikleri incelenmiştir. Yapılan BET analizleri sonucunda, T-RGO'nun yüzey alanı 213,37 m^2/g iken, % 1 T-RGO eklenen T-RGOA-3'ün yüzey alanı 923,43 m^2/g olarak ölçülmüştür. Ayrıca destek malzemelerin elektrokimyasal analizleride (CV, EIS) yapılarak yüzeylerin korozyona karşı davranışı incelenmiştir. Hazırlanan Pt katalizörlerin ICP-MS, TEM, XRD, temas açısı, topografya ve pürüzlülük analizleri yapılmıştır. TEM görüntülerine göre Pt nanopartiküllerin desteklerin yüzeyine homojen olarak dağılmıştır. Pt ortalama parçaçık boyutları ile XRD analizinden elde edilen Pt ortalama kristal boyutları birbiri ile uyum içerisindedir. Genel olarak katalizör yüzeyleri hidrofobiktir. Pt katalizörlere ait elektrokimyasal analizler (CV, LSV (ORR, Tafel analizi), kronoamperometre, EIS ve tekli yakıt pili testleri) gerçekletirilmiştir. Pt katalizörlerin tekli PEM yakıt pili test sonuçlarına göre, Pt/GRA katalizörleri içerisinde 0.6 V'da en yüksek akım ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 531 mA/cm^2 ve 318 mW/cm^2 ile Pt2/GRA-1 katalizörüne aittir. Pt2/GRA-1 katalizörünün maksimim güç yoğunluğu 0.5 V'da 352 mW/cm^2 olarak ölçülmüştür. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizör gruplarında ise 0,6 V'ta en yüksek akım ve güç yoğunluğu değerleri, sırasıyla 250 mA/cm^2 ve 150 mW/cm^2 ile Pt/T-RGOA-3 katalizörüne aittir.

Sonuç: Destek malzemesi olarak sentezlenen grafen bazlı öncü malzemelerin yapısal farklılıkları ve ekleme miktarları aerojellerin nihai yapısını değiştirmiştir. Bu değişiklikler birbirinden oldukça farklı Pt katalizörlerin sentezi ile sonuçlanmıştır. PEM yakıt pilinde en iyi sonucu veren katalizöre ulaşılmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: PEM yakıt pili, sol-jel, süperkritik kurutma, grafen, grafen oksit, indirgenmiş grafen oksit, grafen aerojel, süperkritik depozisyon, Pt elektrokatalizör

Eylül 2023, 244 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE AEROGEL FOR PEM FUEL CELLS

Meryem SAMANCI

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Purpose: Synthesis and characterization of 2D graphene-based precursor materials, different 3D graphene aerogels, and Pt catalysts obtained from them as catalyst support materials, in order to reduce costs and improve performance in PEM fuel cells.

Method: In this thesis, firstly, as a graphene-based precursor material, the synthesized graphene oxide (GO) was synthesized by the Hummer method, and the syntheses of reduced graphene oxides (RGO) were synthesized by chemical (C-RGO) and thermal reduction (T-RGO) methods. Then, using different proportions of each graphene-based precursor (0.25-0.5-1% by mass), graphene aerogels with different surface areas and pore diameters (GRA, GOA, C-RGOA, T-RGOA) were synthesized by sol-gel, supercritical drying, and pyrolysis processes. In this way, the superior properties of graphene-based materials and aerogels are brought together. Then, Pt nanoparticles were reduced to the support material surface by using the supercritical deposition method for Pt catalyst synthesis.

Findings: Within the scope of the thesis, BET, SEM, EDX, RAMAN, XRD, and FTIR analyses were performed on the synthesized support materials and their physical properties were examined. As a result of the BET analysis, the surface area of T-RGO was 213.37 m^2/g, while the surface area of T-RGOA-3 with 1% T-RGO added was 923.43 m^2/g. In addition, electrochemical analyses (CV, EIS) of the support materials were made and the behavior of the surfaces against corrosion was investigated. ICP-MS, TEM, XRD, contact angle, topography, and roughness analyses of the prepared Pt catalysts were performed. According to the TEM images, Pt nanoparticles were homogeneously distributed on the surface of the supports. Pt means particle sizes and Pt means crystal sizes obtained from XRD analysis are in good agreement with each other. In general, catalyst surfaces are hydrophobic. Electrochemical analyses of Pt catalysts (CV, LSV (ORR, Tafel analysis), chronoamperometry, EIS, and single fuel cell tests) were carried out. According to single PEM fuel cell test results of aerogels, the highest current and power density values at 0.6 V belong to Pt2/GRA-1 catalyst with 531 mA/cm^2 and 318 mW/cm^2, respectively, among Pt/GRA catalysts. The maximum power density of the Pt2/GRA-1 catalyst was measured as 352 mW/cm^2 at 0.5 V. In Pt/GOA, Pt/C-RGOA and Pt/T-RGOA catalysts groups the highest current and power density values at 0.6 V belong to the Pt/T-RGOA-3 catalyst with 250 mA/cm^2 and 150 mW/cm^2, respectively.

Results: Structural differences and additional amounts of graphene-based precursor materials synthesized as support material changed the final structure of aerogels. These changes resulted in the synthesis of quite different Pt catalysts. It has been tried to reach the catalyst that gives the best results in the PEM fuel cell.

Keywords: PEM fuel cell, sol-gel, supercritical drying, reduced graphene oxide, graphene aerogel, supercritical deposition, Pt electrocatalyst

September 2023, 244 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU ii
TEŞEKKÜR iii
ÖZET iv
ABSTRACT v
İÇİNDEKİLER vi
TABLOLAR DİZİNİ ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ xix
GİRİŞ 1
KURAMSAL TEMELLER 8
PEM Yakıt Pilleri 11
PEM Yakıt Pili Bileşenleri 13
PEM Yakıt Pili Termodinamiği 17
Karbon Malzemeler 21
Grafen Bazlı Malzemeler 25
Aerojeller 32
Organik ve Karbon Aerojeller (CA) 37
Grafen Aerojeller 40
PEM Yakıt Pillerinde Kullanılan Katalizörler 42
Katalizör Sentez Yöntemleri 45
MATERYAL ve YÖNTEM 48
Grafen Bazlı Destek Malzemelerin Sentezi 48
GO sentezi 49
C-RGO sentezi 51
T-RGO sentezi 52
Karbon ve Grafen Aerojellerin Sentezleri 52
CA sentezi 53
GRA, GOA, C-RGOA ve T-RGOA sentezleri 56
Süperkritik Depozisyon Yöntemi ile Pt Katalizörlerin Hazırlanması 57
Karakterizasyon Teknikleri 59

Fiziksel karakterizasyonlar 59
Elektrokimyasal karakterizasyonlar 66
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA 88
Grafen Bazlı Malzemelerin Karakterizasyonları 88
BET analizleri 88
SEM analizleri 90
RAMAN analizleri 93
Elektrokimyasal analizler 96
TEM analizleri 99
XRD analizleri 100
Temas açısı ölçümleri 101
Elektrokimyasal analizler 103
EIS analizleri 107
CA, GR ve GRA'ların Karakterizasyonları 110
FTIR analizleri 110
BET analizleri 110
SEM analizleri 113
EDX analizleri 115
RAMAN analizleri 116
XRD analizleri 118
Elektrokimyasal analizler 120
EIS analizleri 122
CA, GR ve GRA Destekli Pt Katalizörlerin Karakterizasyonları 123
ICP-MS analizleri 123
TEM analizleri 124
XRD analizleri 127
Temas açısı ölçümleri 128
Elektrokimyasal analizler 135
GOA, C-RGOA ve T-RGOA'ların Karakterizasyonları 153
BET analizleri 153
SEM analizleri 157
EDX analizleri 160
RAMAN analizleri 163
Elektrokimyasal analizler 165
GOA, C-RGOA ve T-RGOA Destekli Pt Katalizörlerin Karakterizasyonu 170

ICP-MS analizleri....170
TEM analizleri....171
XRD analizleri....174
Temas açısı ölçümleri....176
Elektrokimyasal analizler....182
SONUÇLAR....199
KAYNAKÇA....202
ÖZGEÇMİŞ....218

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Yakıtların Özgül Enerjileri ve Enerji Yoğunlukları 4
Tablo 2. Yakıt Pilleri ve Genel Özellikleri 9
Tablo 3. PEM Yakıt Pili Bileşenleri 13
Tablo 4. GR, GO, ve RGO'nun Genel Özellikleri 26
Tablo 5. Aerojel Sentezinde Kullanılan Yöntemler 34
Tablo 6. Grafen Bazlı Malzemeler ve Gerekli Açıklamalar 48
Tablo 7. GO, C-RGO ve T-RGO Sentezlerinde Kullanılan Kimyasallar 49
Tablo 8. Sentezlenen Aerojellere Ait Reaktan Konsantrasyonları 53
Tablo 9. Aerojellerin Sentezlerinde Kullanılan Kimyasallar 53
Tablo 10. Pt Katalizör Sentezinde Kullanılan Kimyasallar 57
Tablo 11. Sentezlenen Malzemelere Yapılan Bazı Fiziksel Karakterizasyonlar 59
Tablo 12. Elektrokimyasal Analizlerde Kullanılan Kimyasallar 67
Tablo 13. Elektrokimyasal Olarak O_2'nin İndirgeme Reaksiyonları İçin Termodinamik Potansiyel Değerleri 73
Tablo 14. Grafen Bazlı Malzemelere Ait BET Sonuçları 88
Tablo 15. GF, GO, C-RGO ve T-RGO'ya ait C, O ve C/O Oranları 92
Tablo 16. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait Raman Analizleri 95
Tablo 17. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait XRD Analizleri 96
Tablo 18. GO, C-RGO ve T-RGO İçin Direnç Değerleri 99
Tablo 19. Katalizörlerin Pt Yükleme Miktarları (ICP-MS) ve Pt Ortalama Parçacık Boyutları (TEM) ve Ortalama Kristal Boyutları (XRD) 99
Tablo 20. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Elektrot Yüzeylerinin Ortalama Temas Açıları ve Pürüzlülük Değerleri 103
Tablo 21. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerinin ECSA, SSA_{Pt} ve U_{Pt} Değerleri 104
Tablo 22. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerinin ait ORR Analizleri 105
Tablo 23. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerine Ait Tafel Analizleri 106
Tablo 24. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerine Ait Kronoamperometre Analizleri 107
Tablo 25. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerine Ait Direnç Değerleri 108
Tablo 26. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerinin Tekli Yakıt Pili Performansları 109
Tablo 27. CA, GR ve GRA'lara ait BET Sonuçları 112
Tablo 28. GR, CA ve GRA'lara ait C, O ve C/O Oranları 116

Tablo 29. GR, CA, GRA'lara ait Raman Kayması Değerleri ve Pik Şiddetleri.....118
Tablo 30. GR, CA ve GRA'lara ait XRD Spektrum Verileri 119
Tablo 31. Ticari GR, CA ve GRA'lara ait Direnç Değerleri 123
Tablo 32. GR, CA ve GRA Destekli Pt Katalizörlerine ait ICP-MS Sonuçları 123
Tablo 33. GR, CA ve GRA Destekli Pt1ve Pt2 Katalizörlerine ait Pt Parçacık Boyutu Dağılımları 127
Tablo 34. GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait Ortalama Kristal Boyutları.....128
Tablo 35. GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait Elektrot Yüzeylerinin Ortalama Temas Açısı ve Pürüzlülük Değerleri 135
Tablo 36. Tanaka ve GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait ECSA, SSA_{Pt} ve U_{Pt} Değerleri 137
Tablo 37. Tanaka ve GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerinin ORR Analizlerine ait Performans Dataları.....141
Tablo 38. Tanaka ve GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait Tafel Dataları.....145
Tablo 39. Tanaka ve GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait Kronoamperometre Analizleri 148
Tablo 40. GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine Ait Direnç Değerleri.....151
Tablo 41. Tanaka ve GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait Tekli Yakıt Pili Performansları 153
Tablo 42. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait BET Analizleri 154
Tablo 43.GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait C, O ve C/O Oranları.....162
Tablo 44. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait Raman Kayması Değerleri ve Pik Şiddetleri 164
Tablo 45. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait XRD Spektrum Verileri 165
Tablo 46. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait Direnç Değerleri.....170
Tablo 47. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait ICP-MS Sonuçları 171
Tablo 48. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerinin Pt Ortalama Parçacık Boyutları.....174
Tablo 49. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait Ortalama Kristal Boyutları.....176
Tablo 50. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait Elektrot Yüzeylerinin, Ortalama Temas Açısı ve Pürüzlülük Değerleri 181

Tablo 51. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait ECSA, SSA_{Pt} ve U_{Pt} Değerleri 184
Tablo 52. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerinin ORR Analizlerine ait Performans Dataları 187
Tablo 53. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Tafel dataları 190
Tablo 54. Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait Kronoamperometre Analizleri 193
Tablo 55. Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait Parametreler 195
Tablo 56. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait Tekli Yakıt Pili Performansları 197
Tablo 57. Karbon Destekli Pt Katalizörlerine Ait Literatür Çalışmaları 197

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynaklarının temsili gösterimi (Energy sources vector illustration collection- ID 173736392 © VectorMine | Dreamstime.com) 1
Şekil 2. H_2 üretim yöntemleri ve diğer sektörlere etkisi 2
Şekil 3. H_2 enerjisinin üretimden tüketime geçtiği aşamaların temsili gösterimi 3
Şekil 4. PEM Yakıt pilinin otomobillerdeki tasarımı 5
Şekil 5. Yakıt pillerinin kullanım alanları ve yakıt pili güç spektrumu 6
Şekil 6. Tez çalışmasının iş-akış diyagramı 7
Şekil 7. Yakıt pillleri ve çalışma şartları 8
Şekil 8. PEM yakıt pilinin temsili gösterimi 11
Şekil 9. Sülfonatlı floroetilenin yapısı 14
Şekil 10. PFSA film kalınlığının CL içindeki derinlikteki varyasyonunun şematik gösterimi 15
Şekil 11. Farklı katmanları, bunların bileşimlerini ve reaktan taşıma yollarını gösteren PEM yakıt pilinin şeması. Siyah renk yapılar karbon desteğini, mor renk iyonomeri, kırmızı renk PTFE'yi ve yeşil yeşi katalizörleri gösterir 16
Şekil 12. Farklı geometrilerdeki BP'ler **(a)** serpantin, **(b)** paralel, **(c)** paralel serpantin ve **(d)** süreksizdir 16
Şekil 13. PEM yakıt pillerinde enerji giriş ve çıkışlarının temsili gösterimi 17
Şekil 14. Tipik yakıt pili polarizasyonu veya I-V eğrisi. İdeal potansiyel (üst) üç polarizasyon bölgesi (alt üç eğri), yaygın olarak görülen sonuca (üstten ikinci) indirgenir 20
Şekil 15. Yakıt pili elektrotlarında TPB'nin şematik gösterimi 21
Şekil 16. Çeşitli karbonlu malzemelerin temsili gösterimi 22
Şekil 17. CB'nin zengin özelliklerini belirleyen üç özelliği: parçacık boyutu, agrega yapısı ve yüzey kimyası) 23
Şekil 18. Karbon malzemelerin sınıflandırılması 24
Şekil 19. Grafen bazlı malzemeler ve bu malzemelerin yapısal farklılıklarının temsili gösterimi 25
Şekil 20. Grafen bazlı malzemelerin, fiziksel özelliklerine göre grafik edilmesi 26

Şekil 21. a) Mavi kaplamalı altıgenlerle bozulmamış grafenin kafes yapısı, **b)** Bir grafen tabakasının yapısının şeması 28
Şekil 22. Grafenin üretim yöntemleri 28
Şekil 23. Grafenin uygulama alanları 29
Şekil 24. GO'in sentez yöntemleri 30
Şekil 25. Rastgele dağıtılmış boşluk kusurları ve hidroksil grupları ile RGO'nun şematik resmi 31
Şekil 26. RGO üretiminde kullanılan indirgeme stratejilerinin avantajları ve dezavantajları 32
Şekil 27. Aerojelin 3D ağ yapısının mikroskobik görüntüleri 33
Şekil 28. a) Aerojellerin sınıfladırılmasının şematik gösterimi **b)** Aerojellerin kompozisyonlarına göre sınıflandırılmasının şematik gösterimi 33
Şekil 29. Islak jelin kurutulma metodları 35
Şekil 30. Bazı maddelerin süperkritik faz diyagramları 36
Şekil 31. Resorsinolün formaldehit ile iki aşamalı bir işlemle polimerizasyon mekanizması: **a)** ekleme ve **b)** yoğunlaştırma 38
Şekil 32. Aktif Karbon Aerojel Sentezinin Temsili Gösterimi 39
Şekil 33. Grafen aerojel sentez yöntemleri, **a)** Hidrotermal indirgeme yönteminin temsili gösterimi (Riaz *et al*. 2017), **b)** Kalıba yönelik indirgeme yönteminin temsili göterimi (Su 2012), **c)** Kimyasal indirgeme yöntemi temsili gösterimi, **d)** Sol-jel yönteminin temsili gösterimi 41
Şekil 34. Metal katalizörleri için ORR volkan grafiği 43
Şekil 35. a) Pt/C katalizörünün Geçirgenli elektron mikroskobu görüntüsü (TEM), **b)** Pt/C katalizörünün şematik gösterimi 44
Şekil 36. Süperkritik depozisyon yönteminin temsili gösterimi 47
Şekil 37. GO'nun sentez aşamaları 49
Şekil 38. Bazı grafen bazlı malzemelerin dijital fotoğrafları, **a)** ticari GF, **b)** grafit oksit (ön oksidasyonlu GF), **c)** GO, **d)** T-RGO, **e)** C-RGO, **f)** ticari GR 50
Şekil 39. C-RGO'nun sentez aşamaları 51
Şekil 40. T-RGO'nun sentez aşamaları 52
Şekil 41. a) Pt katalizör sentezinde metal adsorpsiyon aşamasının ve aerojel sentezinde $SCCO_2$ kurutma adımının aşamasının gerçekleştirildiği sistemin temsili gösterimi ve dijital fotoğrafı, **b)** T-RGO sentezinin yapıldığı, Pt katalizör sentezinde termal indirgeme aşamasının ve aerojel sentezinde piroliz aşamasının gerçekleştirildiği sistemin temsili gösterimi ve dijital fotoğrafı 54

Şekil 42. Karbon aerojelin sentez aşamalarına ait dijital fotoğraflar, **a)** aerojel çözeltisi, **b)** 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş hali, **c)** 24 saat 50 ^{0}C de bekletilmiş hali, **d)** 72 saat 90 ^{0}C de bekletilmiş hali, **e)** Cam tüpten çıkarılması, **f)** 48 saat için asetona atılması, **g)** Süperkritik kurutma yapıldıktan sonra, **h)** Piroliz yapıldıktan sonra ... 55
Şekil 43. Grafen aerojellere (GOA, C-RGOA, T-RGOA) ait sentez aşamaları ve dijital fotoğrafları ... 56
Şekil 44. GRA'nın sentez aşamaları, **a)** aerojel çözeltisi, **b)** 6 saat karıştırma sonunda cam tüplere konulması, **c)** 24 saat 50 ^{0}C de bekletilmesinden sonra, **d)** 72 saat 90 ^{0}C de bekletilmesinden sonra, **e)** asetona atılmadan önce, **f)** asetona atıldığında, **g)** süperkritik kurutma sonunda, **h)** piroliz işlemi sonucunda ... 57
Şekil 45. $SCCO_2$ depozisyon yöntemi ile destekli metal katalizör sentezinin temsili gösterimi ... 58
Şekil 46. a) Sorpsiyon izotemlerinin IUPAC sınıflandırması (1985), **b)** Histerezis döngülerinin IUPAC sınıflandırmaları ... 61
Şekil 47. Elektron demeti ile numunenin etkileşimi ... 62
Şekil 48. a) Düz bir yüzeydeki sıvı damlasını yaptığı temas açıları, **b)** Temas açısının hidrofiliklik ve hidrofobiklik analizine etkisi ... 65
Şekil 49. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması ... 66
Şekil 50. Üç elektrotlu potensiyostat ve yakıt pili analizleri için elektrotların hazırlanması ... 68
Şekil 51. a) Basit bir elektrot reaksiyonunun şematik gösterimi, **b)** Genel elektrokimyasal reaksiyon yolu ... 69
Şekil 52. Çevrimsel voltametri üç elektrot konfigürasyonu ... 69
Şekil 53. Düşük oksijenli bir elektrolitte çalışan Pt elektrot için çevrimsel voltamogram olarak da bilinen I-V profili ... 70
Şekil 54. a) Dönen bir disk elektrodunun (RDE) şeması ve dönüş sırasında radyal akış sıvısı (Mayrhofer 2005), b) Düzlemsel bir elektrottan doğrusal difüzyonun ve radyal difüzyonun şeması ... 72
Şekil 55. PEM yakıt pili uygulamalarında katalizörler üzerindeki iki farklı ORR mekanizması ... 74
Şekil 56. Tipik LSV eğrisi ve anahtar parametreler ... 75
Şekil 57. a) Farklı dönme hızlarına sahip dönen bir grafit disk elektrot üzerine adsorbe edilmiş aktif malzeme için temsili akım-potansiyel eğrileri **b)** Verileri kullanarak Koutecky-Levich çizimi. Teorik çizgi, 4-elektronlu bir O_2 indirgeme işlemi için Levich teorisine göre hesaplanır ... 77
Şekil 58. Tafel polarizasyon eğrisi ... 78

Şekil 59. a) Ea adımına ideal kronoamperometrik akım yanıtı, **b)** farklı elektrokimyasal rejimlerde örnek kronoamperometri şarj akımları 81
Şekil 60. a) Gözenekli bir çalışma elektrotunun iletim hattı modeli (TLM), **b)** faradaik süreç olmadığı durumdaki örnek basit devre, **c)** faradaik süreç olduğu durumdaki örnek basit devre, **d)** Randles eşdeğer devre modeli..... 82
Şekil 61. a) Tipik Nyquist grafiği (Mei *et al.* 2018), **b)** Anahtar bölgelerin etiketlendiği Nyquist grafiği, **c)** Bölge 2'nin, farklı elektrot malzemeleri için meydana gelebilecek tipik gözlemlenen Warburg empedanslarıyla genişlemesi, **d)** Warburg bölgesinin doğrunun fit edilerek R_{Σ}'nin hesaplanması ($R\Sigma = \text{Riyon.} + \text{Relek.}$) (Laschuk *et al.* 2021) 83
Şekil 62. Bir PEM yakıt pili için polarizasyon eğrisi (Lee *et al.* 2008)..... 85
Şekil 63. Tekli yakıt pili test istasyonu ve hücrenin yapısı..... 86
Şekil 64. MEA yapısının hazırlanması..... 87
Şekil 65. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait BET izotermleri ve por boyut dağılımları 89
Şekil 66. Grafen bazlı malzemelere ait SEM görüntüleri (1 µm, 200 nm) 90
Şekil 67. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait EDX spektrumları..... 92
Şekil 68. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait FTIR spektrumları 93
Şekil 69. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait Raman spektrumları..... 94
Şekil 70. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait XRD spektrumları..... 95
Şekil 71. GO, C-RGO ve T-RGO'ya ait farklı tarama hızlarındaki CV voltomogramları (Elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)..... 97
Şekil 72. GO, C-RGO ve T-RGO'ya ait korozyon öncesi ve sonrasına ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (Elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)... 98
Şekil 73. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin TEM görüntüleri (200 nm, 50 nm) ve Pt nanoparçacıklarının boyutsal dağılımları..... 100
Şekil 74. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO'ya ait XRD spektrumları..... 101
Şekil 75. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3D topografya görüntüleri, **f)** 2D topografya görüntüleri 102
Şekil 76. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin CV voltamogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) 104
Şekil 77. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerine ait LSV eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) 105

Şekil 78. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerine ait tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 μg/cm^2) 106
Şekil 79. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerine ait kronoamperometre grafikleri (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 μg/cm^2) 107
Şekil 80. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerine ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 μg/cm^2) 108
Şekil 81. Pt/C-RGO ve Pt/T-RGO katalizörleri için polarizasyon eğrileri 109
Şekil 82. Ticari GR'ye ait FTIR spektrumu 110
Şekil 83. Sol-jel yöntemindeki mekanizmaların şematik diyagramı, (a) GR varlığında, (b) GR olmadan (Hu *et al.* 2019) 111
Şekil 84. CA, GR ve GRA'lara ait BET izotermleri ve BJH por boyut dağılımları 112
Şekil 85. CA, GR ve GRA'ların SEM görüntüleri 114
Şekil 86. CA, GR ve GRA'lara ait EDX spektrumları 115
Şekil 87. GR, CA ve GRA'lara ait Raman spektrumları 118
Şekil 88. GR, CA ve GRA'lara ait XRD spektrumları 119
Şekil 89. Ticari GR, CA ve GRA'lara ait farklı tarama hızlarındaki CV voltomogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi) 120
Şekil 90. Ticari GR, CA ve GRA'lara ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (Potansiyel: 0,9 V; elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi) 122
Şekil 91. GR, CA ve GRA destekli Pt1ve Pt2 katalizörlerininTEM görüntüleri (100 nm) ve Pt nanoparçacıklarının parçacık boyutu dağılımları 124
Şekil 92. GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait XRD spektrumları 128
Şekil 93. GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3B topografya görüntüleri, **f)** 2B topografya görüntüleri 129
Şekil 94. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait CV voltamogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 μg/cm^2) 136
Şekil 95. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait LSV eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 μg/cm^2) 138

Şekil 96. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait Tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 $\mu g/cm^2$) 142
Şekil 97. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait kronoamperometre grafikleri (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 $\mu g/cm^2$) 146
Şekil 98. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 $\mu g/cm^2$)..... 149
Şekil 99. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait tekli yakıt pili polarizasyon eğrileri..... 151
Şekil 100. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait BET izotermleri ve BJH por boyut dağılımları 155
Şekil 101. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait SEM görüntüleri..... 158
Şekil 102.GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait EDX spektrumları 161
Şekil 103. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait Raman spektrumları 163
Şekil 104. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait XRD spektrumları..... 164
Şekil 105. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait farklı tarama hızlarındaki CV voltomogramları (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)..... 166
Şekil 106. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)..... 169
Şekil 107. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait TEM görüntüleri ve Pt boyut analizleri..... 172
Şekil 108. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait XRD spektrumları..... 175
Şekil 109. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3D topografya görüntüleri, **f)** 2D topografya görüntüleri..... 176
Şekil 110. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait CV voltamogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 $\mu g/cm^2$) 182
Şekil 111. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait LSV eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 $\mu g/cm^2$)..... 184
Şekil 112. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 $\mu g/cm^2$)..... 188

Şekil 113. Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait kronoamperometre grafikleri (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 μg/cm^2).....191
Şekil 114. Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 μg/cm^2).....194
Şekil 115. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait tekli yakıt pili polarizasyon eğrileri.....196

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

% : Yüzde

ΔG : Gibbs serbest enerjisi

^{0}C : Santigrat derece

0D : Sıfır boyutlu

1D : Bir boyutlu

2D : İki boyutlu

3D : Üç boyutlu

A : Elektrot alanı

AC : Alternatif akım

AFC : Alkalin yakıt pilleri

Ar : Argon

B : Yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM)

BET : Brunauer, Emmett ve Teller

BP : Bipolar plaka

B-V : Butler-Volmer

C_3H_6O : Aseton

C_3H_8O : 2-propanol

$C_3H_8O_2$: 1,2-propandiol

$C_6H_4(OH)_2$: Resorsinol

$Ca(OH)_2$: Kalsiyum hidroksit

CB : Karbon siyahı

C_{dl} : Çift katman kapasitansı

CE : Karşı elektrot

CH_2O : Formaldehit

CH_3OH : Metanol

CH_4 : Metan

CI_2 : Klor

CL : Katalizör tabakası

cm^2 : Santimetrekare

CNF : Karbon nanofiber

CNT : Karbon nanotüp

CO : Karbon monoksit

C_{O2} : Çözünmüş O_2'nin konsantrasyonu

CO_2 : Karbondioksit

C-RGO : Kimyasal indirgenmiş grafen oksit

CV : Çevrimsel voltammetri

CVD : Kimyasal Buhar Biriktirme

d : Kafeslerin düzlemler arası mesafesi

D : Kristalin kalınlığı

DC : Doğru akım

dec : Decade

dk : Dakika

dm^3 : Desimetreküp

DMFC : Direk metanol yakıt pilleridir

D_{O2} : Difüzyon katsayısı

E : Potansiyel, voltaj

E^0 : Standart potansiyel

E_1 : Başlangıç akım yoğunluğu (t_1 anında)

$E_{1/2}$: Yarı-hücre potansiyeli

E_2 : t_2 anındaki (kararlı hal) akım yoğunluğu

ECSA : Elektrokimyasal yüzey alanı

EDL : Elektriksel çift katman

EDX : Enerji Dağılımlı X-Işını

EIS : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi

E_{kor} : Korozyon potansiyeli

E_{onset} : Başlangıç potansiyeli

F : Formaldehit

F : Faraday sabiti

FTIR : Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrometresi

GDL : Gaz difüzyon tabakası

GF : Grafit

GFC : Gaz akış kanalları

GIC : Grafit interkalasyon bileşiği

GO : Grafen oksit

GR : Grafen

gr : Gram

H : Entalpi

H_2 : Hidrojen

H_2O_2 : Hidrojen peroksit

H_2S : Hidrojen sülfür

H_2SO_4 : Sülfirik asit

H_3PO_4 : Fosforik asit

H_{ad} : Hidrojen adsorpsiyon

HCl : Hidroklorik asit

$HClO_4$: Perklorik asit

H_{de} : Hidrojen desorpsiyon

HHV : Üst ısıtma değeri

I : Akım

ICE : İçten yanmalı motor

ICP-MS : İndüktif Olarak Bağlanmış Plazma-Kütle Spektrometresi

IEA : Uluslararası Enerji Ajansı

I_{kor} : Korozyon akım yoğunluğu

i_{kor} : Korozyon akımı

J_D : Değişim akımı yoğunluğu

J_K : Kinetik akım yoğunluğu

J_L : Difüzyon-sınırlı akım yoğunluğu

K_2CO_3 : Potasyum karbonat

$K_2S_2O_8$: Potasyum persülfat

kg : Kilogram

K-L : Koutecky-Levich

$KMnO_4$: Potasyum permanganat

KOH : Potasyum hidroksit

kW : Kilowatt

kWh : Kilowatt saat

LHV : Alt ısıtma değeri

LSV : Doğrusal tarama voltammetrisi

m^2 : Metrekare

mA : Miliamper

MCFC : Erimiş karbonat yakıt pilleri

MEA : Membran elektrot düzeneği

MJ : Megajoule (106 Joule)

ml : Mililitre

mm : Milimetre

MPL : Mikro gözenekli tabaka

mW : Milivolt

MW : Megawatt

n : Elektron transfer sayısı

N_2 : Azot

N_2H_4 : Hidrazin

Na(AOT) : Sodyum 2-bis(2-etilheksil) sülfosüksinat

Na_2CO_3 : Sodyum karbonat

$NaNO_3$: Sodyum nitrat

NaOH : Sodyum hidroksit

NASA : Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi

N_{GR} : Grafen katmanlarının sayısı

$NH_2NH_2 \cdot H_2O$: Hidrazin monohidrat

NHE : Standart H_2 elektrodu

Ni : Nikel

nm : Nanometre

NP : Nano partikül

O_2 : Oksijen

OCV : Açık devre potansiyeli

ORR : Oksijen indirgeme reaksiyonu

P : Kısmi basınç

P_2O_5 : Fosfor pentoksit

PAFC : Fosforik asit yakıt pilleri

PANI : Polianilin

PBI : Polibenzimidazol

P_c : Kritik basınç, Kılcal basınç

PECVD : Plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme

PEEK : Polietereterketon

PEM : Polimer elektrolit membran

PEMFC : Polimer elektrolit membran yakıt pilleri

PEPVD : Plazma ile geliştirilmiş fiziksel buhar biriktirme

PFSA : Perflorosülfonik asit

PMMA : Polimetil metakrilat

PSF : Polisülfon

Pt : Platin

$Pt(acac)_2$: Platin (II) asetilasetonat

$Pt(COD)Me_2$: 1,5-dimetil platin siklooktadien

PTFE : Politetrafloroetilen

PVD : Fiziksel Buhar Biriktirme

Q : Yük

Q : Isı

R : Molar gaz sabiti

R : Resorsinol

Ra : Pürüzlülük

R_{ct} : Kütle transfer direnci

RDE : Dönen disk elektrot

RE : Referans elektrodu

RGO : İndirgenmiş grafen oksit

R_P : Korozyon direncini

R_p : Polarizasyon direnci

r_P : Gözenek çapı

rpm : Dönme hızı

R_S : Elektrolit direnci

S : Entropi

S : Siemens

$SCCO_2$: Süperkritik karbondioksit

SCD : Süperkritik depozisyon

SCF : Süperkritik akışkan

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

SOFC : Katı oksit yakıt pilleri

SSA : Geometrik spesifik yüzey alanı

T : Sıcaklık

t : Zaman, süre

T_c : Kritik sıcaklık

TEM : Transmisyon Elektron Mikroskobu

THF : Tetrahidrofuran

TPB : Üç fazlı sınır

T-RGO : Termal indirgenmiş grafen oksit

U_{Pt} **:** Pt kullanılabilirlik oranları

ѵ **:** Korozyon oranını

V **:** Potansiyel, volt

W **:** Saf su

W **:** İş

WE **:** Çalışma elektrodu

XRD **:** X-ışını difraktometresi

Z **:** Empedans

Z' **:** Gerçek Empedans

Z'' **:** Sanal Empedans

Z_{Im} **:** Sanal Empedans

Z_{Re} **:** Gerçek empedans

α **:** Değişim katsayısını

β **:** Tafel eğimi

β_a **:** Anodik tafel eğimi

β_k **:** Katodik tafel eğimi

γ **:** Çözeltinin kinetik viskozitesi

γ **:** Yüzey gerilimi

η **:** Verimlilik, polarizasyon

θ **:** Saçılma açısı

λ **:** X-ışınının dalga boyu

µl **:** Mikrolitre

µm **:** Mikrometre

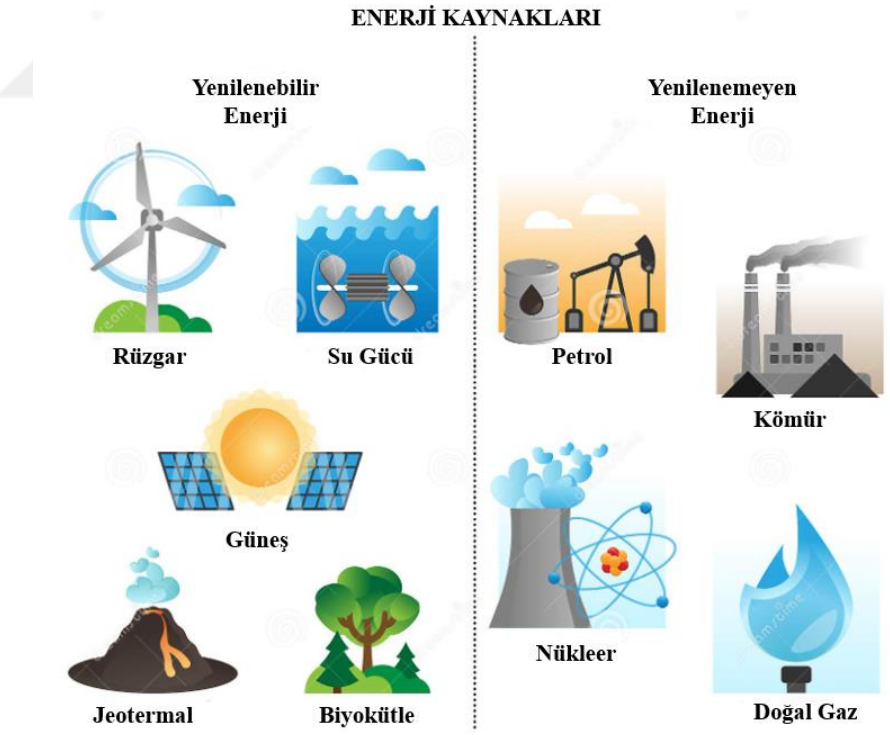
ω **:** Disk elektrodunun dönme hızı (rpm)

Ω **:** ohm

η **:** Aşırı potansiyel

GİRİŞ

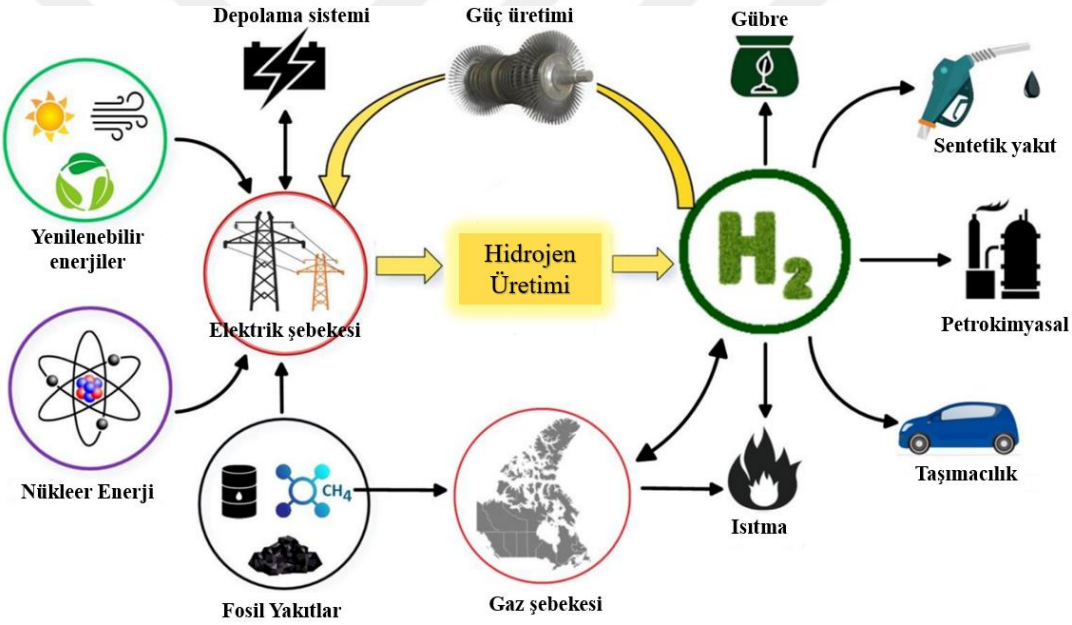
Günümüzde, dünya nüfusunun artması, insanoğlunun yaşam kalitesindeki gelişmeler ve gelişmekte olan ülkelerin sanayileşmesi nedeniyle, artan fosil yakıtların tüketimine bağlı olarak, farklı enerji kaynaklarına olan ihtiyaç, çarpıcı bir şekilde artmaktadır. Dünya genelinde tüketilen tüm enerjinin % 80'inden fazlasını karşılayan fosil yakıtlardan en fazla petrol için 40 yıllık, doğal gaz için 60 yıllık ve kömür için ise 156 yıllık rezervlerin kaldığı tahmin edilmektedir. Aynı zamanda fosil yakıt tüketimindeki artış, karbondioksit salımı etkisiyle, çevre üzerinde önemli olumsuz etkilere sahip olmaktadır. Bu durum, sağlık risklerinin artmasına ve küresel iklim değişikliği tehdidine yol açmaktadır. Bu bağlamda, hızlanan küresel ısınma alarmı, dünyanın enerji odağını temiz ve yenilenebilir enerjilere kaydırmaktadır. Toplumlar yavaş yavaş daha sürdürülebilir üretim yöntemlerinin, atığın en aza indirilmesinin, araçlardan kaynaklanan hava kirliliğinin azaltılmasının, dağıtılmış enerji üretiminin, yerli ormanların korunmasının ve sera gazı emisyonlarının azaltılmasının arayışına girmektedir (Panwar *et al.* 2011; Abe *et al.* 2019).



Şekil 1. Yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynaklarının temsili gösterimi (Energy sources vector illustration collection- ID 173736392 © VectorMine | Dreamstime.com)

Dünyanın geleceğinde önemli bir role sahip olan enerji kaynaklarının temsili gösterimi Şekil 1'de verilmiştir. Bu kaynaklar genel olarak, tekrar tekrar enerji üretmek için kullanılabilen *yenilenebilir kaynaklar* (güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, biyokütle enerjisi,

jeotermal enerji vb.) ve *yenilenemeyen kaynaklar* (petrol, doğalgaz, kömür vb.) olarak ikiye ayrılmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, sıklıkla *alternatif enerji kaynakları* olarak da adlandırılmaktadır. Yerli enerji gereksinimlerini karşılayan yenilenebilir enerji kaynakları, yenilenemeyen geleneksel enerji kaynaklarının yerini alarak hem hava kirleticilerini hem de sera gazı emisyonlarını sıfır veya sıfıra yakın oranlara kadar çekerek, enerji hizmetleri sunma potansiyeline sahiptir. Bu da, küresel ısınmanın azaltılması için mükemmel bir fırsat sunmaktadır. Yenilenebilir enerji sistemlerinin geliştirilmesi, enerji arz güvenliğini ve organik yakıt ekonomisini iyileştirmeye; yerel enerji ve su temini sorunlarının çözümüne; yerel nüfusun yaşam standardının ve istihdam düzeyinin arttırılmasına; çöl ve dağlık alanlar gibi uzak bölgelerde sürdürülebilir kalkınmasının sağlanmasına; çevre koruma ile ilgili uluslararası anlaşmaların yerine getirilmesine ilişkin olarak ülkelerin yükümlülüklerinin uygulanmasına olanak sağlamaktadır (Panwar *et al.* 2011).

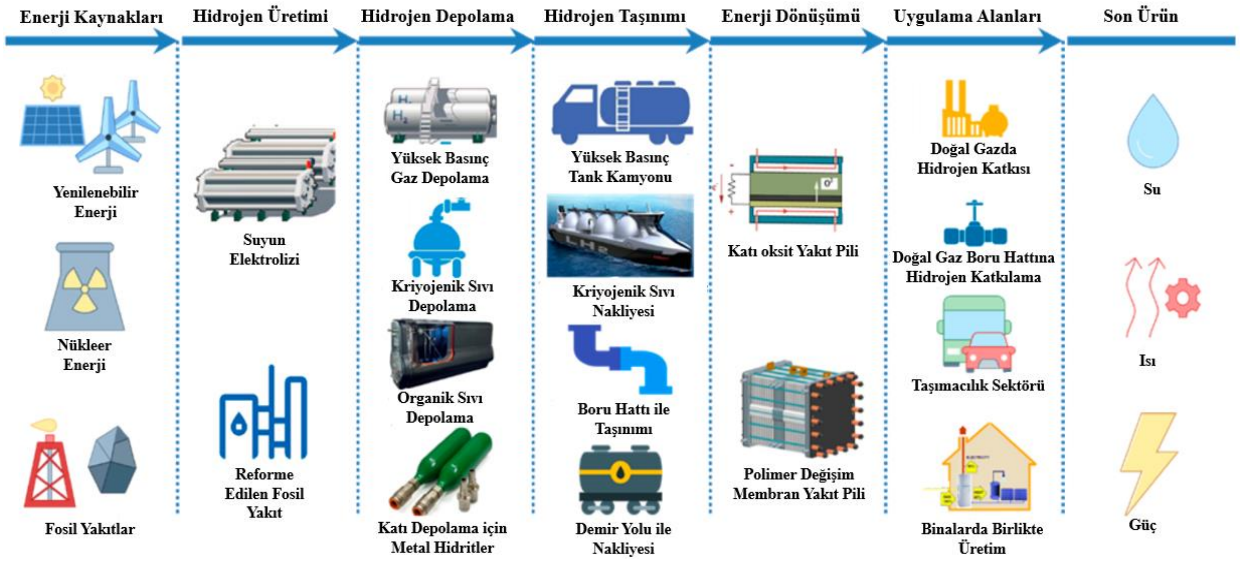


Şekil 2. H_2 üretim yöntemleri ve diğer sektörlere etkisi (Safari *et al.* 2020)

Hidrojen (H_2), uygun maliyetli, temiz, sürdürülebilir, ideal ve umut verici bir enerji taşıyıcısıdır. H_2'nin bir enerji taşıyıcısı olarak kullanılması kavramı, 1970'lerin küresel enerji krizinin ardından 1980'lerdeki teknolojik gelişmelerle birlikte daha da önem kazanmıştır. Kokusuz, tatsız ve renksiz olan H_2'in ısıya veya güce dönüşümü basit ve temizdir. H_2, oksijenle (O_2) yakıldığında, petrol, doğal gaz veya kömürün aksine, çevre dostu, toksik olmayan ve hiçbir kirletici madde üretmeyen bir yakıttır. Sadece, enerjiye dönüşümde tek egzoz ürünü olarak doğaya dönebilen su üretmektedir. H_2, evrendeki tüm atomların % 90'ından fazlasını oluşturmaktadır. En bol bulunan element olması nedeniyle, büyük ölçüde

geleceğin ekonomisi için potansiyel olarak uygun maliyetli bir yakıt olarak kabul edilmektedir (Safari *et al.* 2020).

H_2 enerjisinin üretim yöntemleri ve diğer sektörlere etkisinin temsili gösterimi Şekil 2'de verilmiştir. H_2, hem yenilenebilir enerji kaynaklarından hem de yenilenemeyen kaynaklardan üretilebilmektedir (Şekil 2, Şekil 3). Sudan elektrolizle ve hidrokarbonlardan veya diğer H_2 taşıyıcılardan, kimyasal işlemlerle, kimyasal bileşiklerinden ayrılmaktadır. Şu anda küresel çapta tüketilen H_2'nin çoğu yenilenemeyen kaynaklardan üretilse de, son zamanlarda alternatif enerji kaynakları da bu konuda söz sahibi olmaya başlamıştır (Panwar *et al.* 2011; Abe *et al.* 2019).



Şekil 3. H_2 enerjisinin üretimden tüketime geçtiği aşamaların temsili gösterimi (Luo *et al.* 2020)

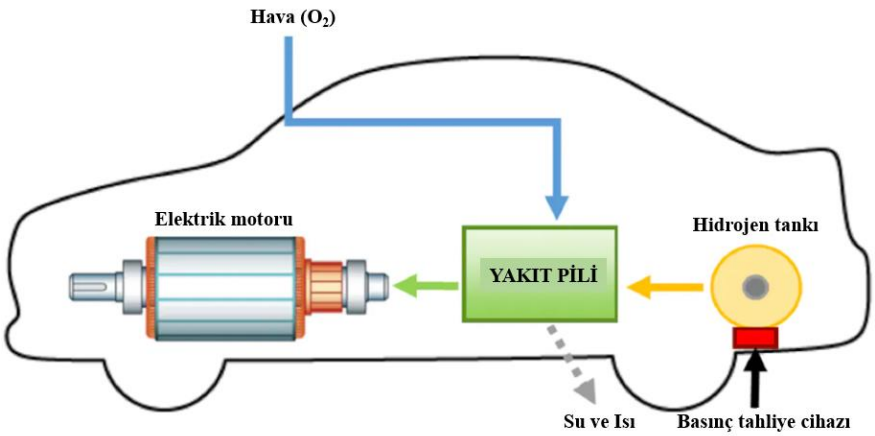
Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre, H_2 üretimine yönelik teknolojiler, COVID-19 salgını sırasında alışılmadık derecede yayılmış ve gelişmiştir. Bu ivme 2020'de de güçlü bir şekilde artmaya devam etmiştir. IEA 2020 yılında, dünya çapında toplam on hükümetin, politik olarak H_2 stratejilerini benimsediğini rapor etmiştir. Bu durum, düşük karbonlu üretim oranında rekor bir artışa neden olmuştur. Yaklaşık 70 MW kapasiteli elektroliz kurulumu yapılarak bir önceki yılın rekoru ikiye katlanmıştır. Yapılan çalışmalar, toplam küresel H_2 talebinin 7 yıl içinde hızla % 27,2 arttığını göstermektedir. Üretilen H_2'nin % 51'inin en çok amonyak üretiminde kullanıldığı, yaklaşık % 31'inin petrol rafinasyonunda, % 10'unun metanol üretiminde ve kalan % 8'lik kısmın başka amaçlarla kullanıldığını açıklamışlardır (Yukesh Kannah *et al.* 2021; Agyekum *et al.* 2022). H_2 enerjisinin, üretimden tüketime geçtiği aşamalar Şekil 3'de temsili olarak verilmiştir.

Tablo 1. Yakıtların Özgül Enerjileri ve Enerji Yoğunlukları (Edwards *et al.* 2008)

Yakıt	Enerji yoğunluğu (kWh/dm^3)	Spesifik Enerji (kWh/kg)
Sıvı hidrojen	2,37	33,3
Hidrojen (200 bar)	0,53	33,3
Sıvı doğal gaz	5,6	13,9
Doğal gaz (200 bar)	2,3	13,9
Petrol	9,5	12,8
Dizel	10,6	12,6
Kömür	7,6	8,2
NH_3BH_3	5,5	6,5
Metanol	4,4	5,5
Odun	3,0	4,2
Elektrik (lityum-iyon pil)	1,69	0,55

H_2, herhangi bir yakıtın bilinen en yüksek enerji içeriğine (kalorifik veya ısıtma değeri) sahip en hafif elementtir (molekül ağırlığı=2,016). Enerji depolama kapasitesi çok yüksektir. Çoğu geleneksel yakıtların içerdiği enerjinin iki katına (hidrokarbon yakıtlardan 2,75 kat daha fazladır) karşılık gelmektedir. Tablo 1'de H_2'nin enerji analizinin diğer yakıtlarla karşılaştırılması verilmiştir. H_2'nin son derece düşük yoğunluğu (H_2/hava=0,0695) nedeniyle depolanmasında teknik sorunlar meydana gelebilmektedir. Genel olarak, basınçlı gaz, kriyojenik sıvı, fiziksel veya kimyasal olarak uygun katı hal malzemesine bağlı olarak depolanabilmektedir. H_2 üretim, dağıtım ve tüketim yolları, maliyetler, emisyonlar, ölçeklenebilirlik, saflık ve basınç gereksinimleri arasında karmaşık dengeler sunmaktadır (Şekil 3). Ancak yerel koşullara bağlı olarak yararlanılabilecek çok sayıda seçenek mevcuttur (Abe *et al.* 2019). H_2 üretimi, H_2 depolama ve yakıt pili teknolojilerinin gelişimi, karbon emisyonları ve iklim değişikliği ile enerji arzının gelecekteki mevcudiyeti ve güvenliği ile ilgili artan endişelerin ele alınmasında önemli bir rol oynamaktadır (Hosseini *et al.* 2016).

Hem içten yanmalı motorlarda (ICE) bir yakıt olarak, hem de yakıt pillerinde elektrik üretiminde yakıt olarak, H_2'nin ulaşım sistemlerinde uygulanması, bir enerji politikası konusu olarak çok olumlu yönde ilgi görmektedir. H_2 ile çalışan araçlar (Şekil 4), fosil yakıtlara olan bağımlılığı büyük ölçüde azaltmaktadır ve egzoz emisyonlarını da (toksik gaz oluşumu ve karbondioksit (CO_2) emisyonu) belirgin şekilde azaltmaktadır (Hosseini *et al.* 2016).

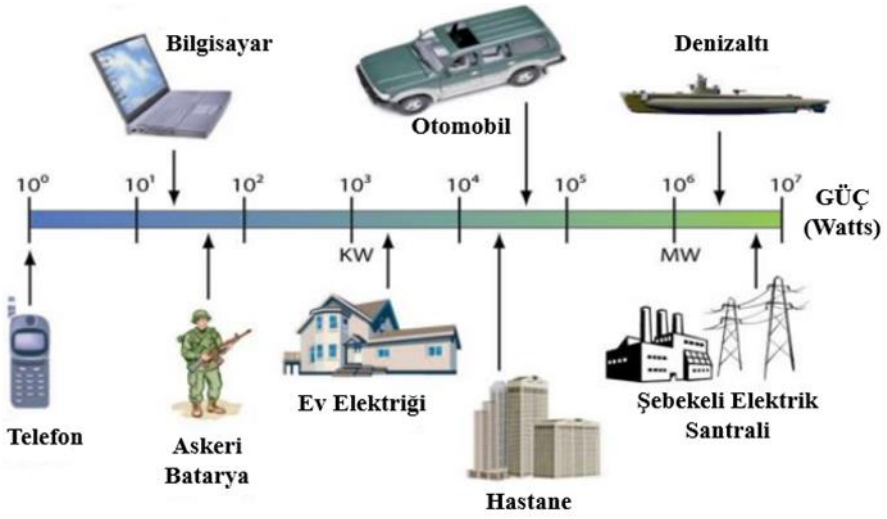


Şekil 4. PEM Yakıt pilinin otomobillerdeki tasarımı

Yakıt pilli araç maliyetleri, akülü elektrikli araçlara göre yüksektir, ancak seri üretimle 2025-2030'a kadar istenilen pariteye ulaşılabileceği düşünülmektedir. Elektrikli araçlarda olduğu gibi ve biyoyakıtların aksine, yakıt pilli araçlar sıfır egzoz emisyonu üreterek kentsel hava kalitesi sorunlarını çözebilecektir (Staffell *et al.* 2019). Yakıt pilleri, kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan ve diğer alternatif yakıtlardan bir dönüştürücü yardımıyla elde edilen H_2'nin veya doğrudan H_2'nin O_2 ile reaksiyona girmesi sonucunda elektrik üreten cihazlardır ve geleceğin üretim kaynağı olarak görülmektedir. Elektrik enerjisini kimyasal olarak depolayan kapalı sistemler olan akülerin aksine, yakıt pilleri, uygun reaktan akışını koruyarak sürekli çalışabilen açık sistemlerdir. Yakıt pilleri emisyonlarının düşük olması, gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek verim elde edilmesi gibi avantajlara sahiptir. Bu sistemler uzay araçları, taşıtlar, deniz araçları, elektrik ve ısı üretim tesisleri olmak üzere askeri ve sivil alanlarda geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Yuan and Wang 2008). Şekil 5'de yakıt pillerinin kullanım alanları ve bu alanların ihtiyacı olan enerjinin spektrumu mevcuttur.

Yakıt pillerinin şu andaki en önemli uygulama alanı, ulaşım endüstrisidir. Ulaşım uygulamaları için ise polimer elektrolit membran (PEM) yakıt pilleri yüksek güç yoğunlugu, düşük çalışma sıcaklıkları, minimum kirletici üretimi, hızlı devreye alma ve güvenli yapısı nedeniyle en uygun sistemler olarak belirlenmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalar katalizör olarak kullanılan platinin (Pt) ve membran malzemesinin maliyetlerinin düşürülmesi üzerine yoğunlaşmıştır (Gubler and Scherer 2008). Bununla birlikte, kullanım ömrü, güvenilirlik, düşük yığın performansı ve maliyetle ilgili çeşitli zorluklar devam etmektedir ve bu faktörler ticarileştirilmesini sınırlamaktadır. En kritik konu ise, PEM yakıt pili bileşen dayanıklılığıdır (yığın performansı ve kullanım ömrü). Bu dayanıklılığı sağlamada ise en önemli bileşen katalizör katmanıdır. Bu nedenle, katalizör katmanı bileşimi optimizasyonu, membran elektrot

yapısı (MEA) kararlılığını ve sürekliliğini geliştirmek, yığın ömrünü artırmak ve genel sistem maliyetini düşürmek için oldukça önemlidir.



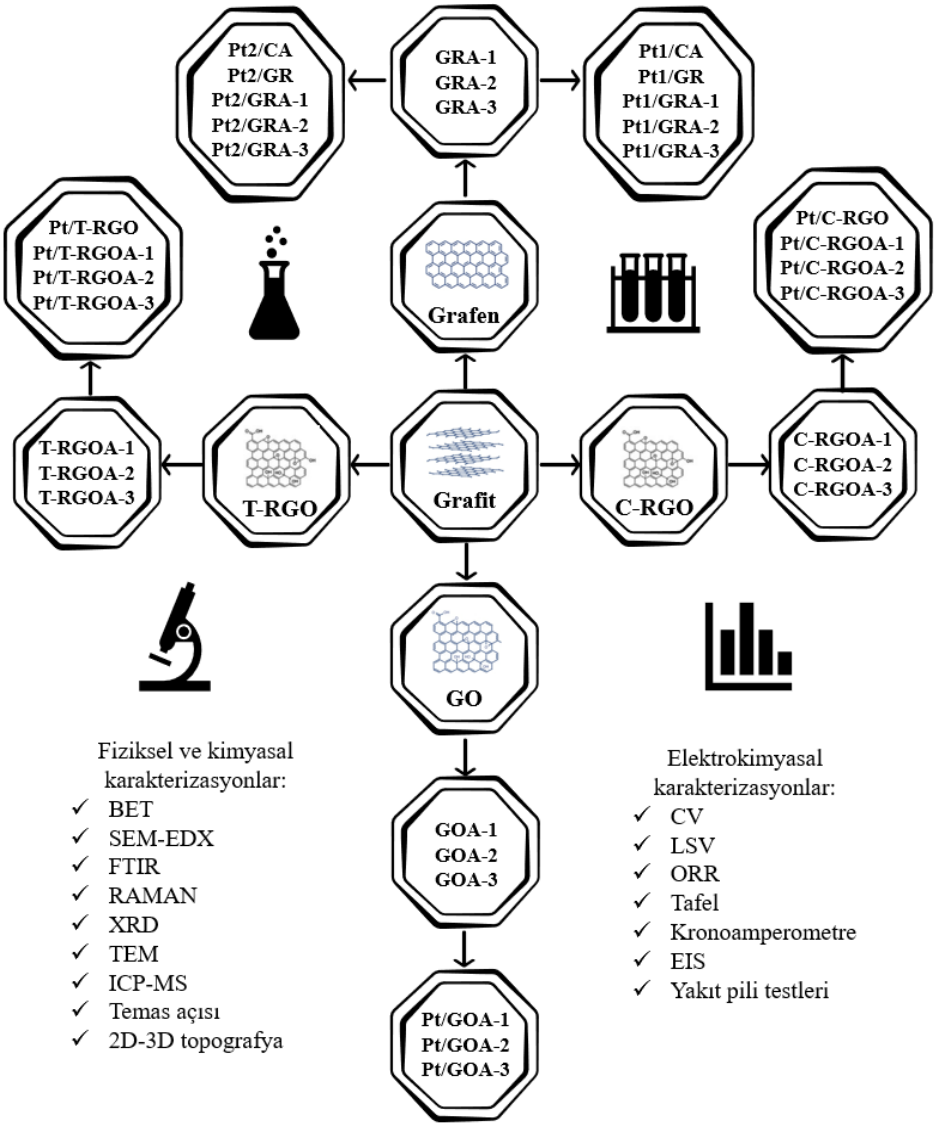
Şekil 5. Yakıt pillerinin kullanım alanları ve yakıt pili güç spektrumu

PEM yakıt pillerinin maliyetini azaltmak, aktivitesini ve kararlılığını artırmak için elektrokatalizörlerin tasarımında ve sentezinde yeni destek malzemelerine ihtiyaç vardır. Destek ve Pt katalizörü arasındaki etkileşim, metal katalizör parçacıklarının yüzeydeki elektronik durumunu değiştirerek, Pt'nin oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR) aktivitesini önemli ölçüde artırmaktadır. Yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek yüzey alanına sahip karbonla desteklenen Pt, PEM yakıt pillerinde en yaygın kullanılan elektrokatalizörlerden biri olmuştur. Bununla birlikte, PEM yakıt pilinin çalışması sırasında karbon korozyonu, karbon dioksit/karbon redoks çifti için nispeten düşük standart elektrot potansiyeli (standart H_2 elektroduna (NHE) karşı 207 mV) nedeniyle kolaylıkla oluşmaktadır (Bard 2021). Bu zorluklar göz önüne alındığında, yeni karbonlu malzemelerin tasarımı önem kazanmıştır.

Karbonlu malzemeler arasında grafen ve grafen bazlı malzemeler, benzersiz fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı gelişmiş nanoyapılardır. Bu özelliklerinden dolayı son zamanlarda, grafen ve grafen bazlı malzemeler, PEM yakıt pillerinde destek malzemeleri olarak kapsamlı bir şekilde incelenmiştir.

Bu çalışmada, ilk olarak PEM yakıt pillerinde destek malzemesi olarak kullanılmak üzere iki boyutlu (2D) grafen ve grafen bazlı malzemeler yapısal farklılıkları göz önüne alınarak incelenmiştir. Grafen bazlı malzeme olarak sentezlenen grafen oksit (GO) Hummer yöntemiyle (William *et al.* 1958), indirgenmiş grafen oksitlerin (RGO) sentezleri kimyasal ve termal indirgeme metodlarıyla sentezlenmiştir. Yakıt pili katalizörlerinin aktivitesini arttırmaya yönelik farklı yüzey alanları ve por çaplarına sahip, farklı grafen bazlı öncü malzemeler kullanılarak sentezlenen üç boyutlu (3D) grafen aerojeller katalizör destek

malzemesi olarak sentezlenmiştir. Aerojeller sol-jel, süperkritik kurutma ve piroliz işlemlerinden geçirilerek hazırlanmıştır (Samancı *et al.* 2021). Bu şekilde grafen bazlı malzemeler ile karbon aerojellerin üstün özellikleri bir araya getirilmiştir. Hazırlanan malzemelerin fiziksel karakterizasyonu yapılarak, istenilen özelliklere sahip destek malzemelere ulaşılmaya çalışılmıştır. Daha sonra süperkritik depozisyon yöntemi kullanılarak Pt nanoparçacıklar destek malzeme yüzeyine indirgenmiştir (Barım *et al.* 2017). Bu katalizörlerin fiziksel karakterizasyonlarından sonra elektrokimyasal karakterizasyonları da yapılarak PEM yakıt pilinde en iyi sonucu veren katalizöre ulaşılmaya çalışılmıştır. Şekil 6'da bu tez çalışmasının iş akış algoritması verilmiştir.



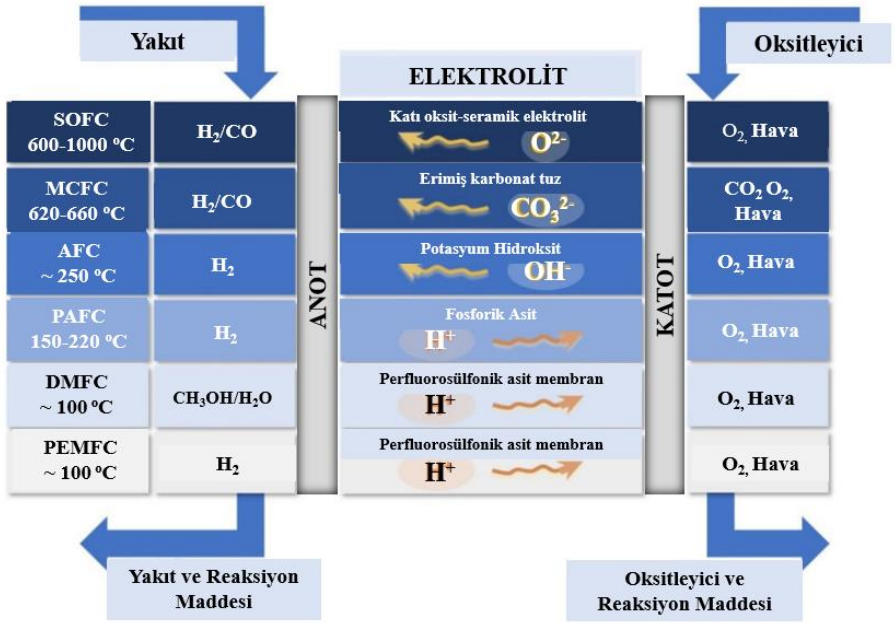
Şekil 6. Tez çalışmasının iş-akış diyagramı

KURAMSAL TEMELLER

Bu bölümde, sentez ve karakterizasyon aşamalarına geçmeden önce, yeterli bilgi birikimini sağlamak amacıyla, yakıt pillerinin çeşitleri ve PEM yakıt pilleri hakkında gerekli açıklamalar yapılmıştır. Ayrıca, PEM yakıt pillerinde kullanılan destek malzemelerinden (karbonlu malzemeler, grafen bazlı malzemeler, aerojeller, organik aerojeller ve grafen aerojeller), Pt katalizörlerinden ve bunların sentez yöntemlerinden bahsedilmiştir.

Yakıt Pilleri ve Tarihçesi

Yakıt pilleri kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürüldüğü sistemlerdir. Bir yakıt pili temel olarak anot, katot ve bunlarla temas halinde olan elektrolitten oluşmaktadır (Davies and Moore 2007).



Şekil 7. Yakıt pillleri ve çalışma şartları

Fizikçi Sir William Grove, 1839'da suyun elektrolizini tersine çevirerek elektrik üretmeyi başarmıştır. Bu çalışmasından dolayı kendisi "Yakıt Pilinin Babası" olarak kabul edilmektedir. İlk olarak 1889'da Charles Langer ve Ludwig Mond kömür gazı ve hava kullanarak yakıt pili tasarlamaya çalışmışlardır. 1900'lerin başına kadar yakıt pillerinin teknolojik gelişimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1893 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın yakıt pili çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırmıştır. 1896'da William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmış ve kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır. 1937 yılında

Emil Baur, Nerst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt pili projesini başarıya ulaştırmıştır. Yakıt pillerini günümüzdeki konumuna getiren ve daha sonra Ulusal Havacılık ve Uzay Dairesi (NASA) programında kullanılan çalışma, 1939 yılında Thomas Bacon tarafından alkali yakıt pilleri üzerinde yapılmıştır. 1958 yılında NASA'nın uzay programlarında, Apollo, Gemini, ve Space Shuttle uzay gemilerinde farklı yakıt pilleri kullanılmıştır. NASA, Gemini programında ilk PEM yakıt pillerini kullanmıştır ve 1990'ların uzay mekiği görevlerinde kullanmaya devam etmişlerdir. 1980'li yıllarda fosil yakıt rezervlerinin azalması ve bu yakıtların kullanımının neden olduğu çevresel sorunlardan dolayı H_2 ile çalışan yakıt pilleri önem kazanmıştır (Olabi *et al.* 2021).

Farklı alanlarda kullanılan çok çeşitli yakıt pilleri mevcuttur. En yaygın kullanılan altı yakıt pili teknolojisi mevcuttur. Çalışma şartları ve genel özellikleri ile beraber temsili olarak Şekil 7'de gösterilmiştir ve ayrıca Tablo 2'de özetlenmiştir. Yakıt pilleri isimlendirilirken en belirgin ayırt edici özellikleri kullanılmaktadır (Bagotsky *et al.* 2015). Bu özellikler;

***Tepkimenin Türü*:** Yakıt pillerinde yakıt (indirgeyici ajan) olarak, H_2, metanol (CH_3OH), metan (CH_4), karbon monoksit (CO) ve bazı inorganik maddeler (hidrojen sülfür (H_2S), hidrazin (N_2H_4)) kullanılabilmektedir. Oksitleyici olarak ise saf O_2, hava, hidrojen peroksit (H_2O_2) ve klor (CI_2) kullanılabilmektedir (Bagotsky *et al.* 2015).

***Elektrolit Tipi*:** Yakıt pillerinde, yaygın sıvı elektrolitlerin (asitler, alkaliler ve tuzların sulu çözeltileri: erimiş tuzlar) yanı sıra, genellikle katı elektrolitler de (iyon iletken organik polimerler, inorganik oksit bileşikler) kullanılmaktadır. Katı elektrolitler, sıvıların hücreden sızma tehlikesini azaltmaktadır (Bagotsky *et al.* 2015).

***Çalışma sıcaklığı*:** Düşük sıcaklık yakıt pilleri (120-150 ^{0}C), orta sıcaklık yakıt pilleri (105–250 ^{0}C) ve yüksek sıcaklık yakıt pilleri (> 600 ^{0}C) mevcuttur (Bagotsky *et al.* 2015).

Tablo 2. Yakıt Pilleri ve Genel Özellikleri (Revankar and Majumdar 2014; Olabi *et al.* 2021)

Yakıt pili tipleri	Elektrolit iletimi/ Reaksiyonlar	Çalışma sıcaklığı/ Verim	Avantajlar	Dezavantajlar
Erimiş karbonat yakıt pili (MCFC)	Karbonat iyonları (CO_2^{-3}) $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	600 °C-800 °C/ % 50	Yüksek verimlilik, Yüksek dereceli atık ısı üretimi, Hızlı reaksiyon kinetiği, Katalizör gerekmez	Yüksek sıcaklıkta korozyon-sülfür toleranssızlığı (1-5 ppm), Sıvı taşmasına neden olan sıvı formda elektrolit, Uzun başlatma süresi

Tablo 2. *(devamı)*

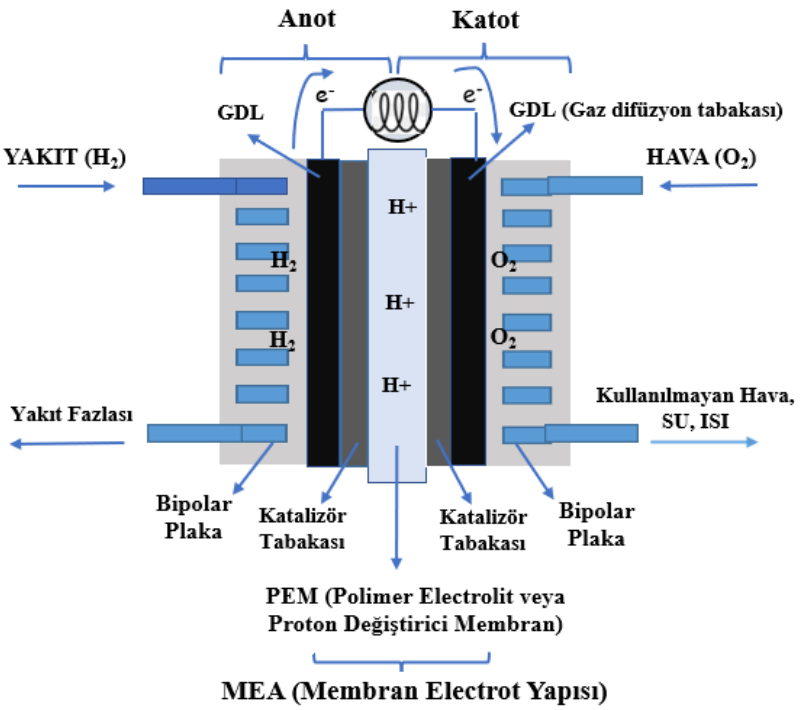
Katı oksit yakıt pili (SOFC)	Oksit iyonları (O^{-2}) $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	1000 °C-1200 °C/ % 60	Yüksek verimlilik, Yüksek dereceli atık ısı üretimi, Hızlı reaksiyon kinetiği, Katalizör gerekmez, Çok çeşitli modüler konfigürasyonlar	50 ppm'de kükürde karşı orta düzeyde toleranssızlık, Pratik imalat sürecinin olmaması, Teknoloji henüz olgunlaşmamışdır
Alkali yakıt pili (AFC)	Hidroksil iyonları (OH^-) $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + H_2O \rightarrow 2OH^-$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	<100 °C/ % 60	Hızlı başlatma süreleri, Kullanımı kolay, Daha düşük bileşen maliyeti, Platin katalizör gerekli değildir, Minimum korozyon, Düşük ağırlık ve hacim	CO_2 (maks. 350 ppm) ve CO'ya karşı toleranssızdır, Saf O_2 ve saf H_2 gerektirir, Sıvı elektrolit, karmaşık sıvı işleme problemlerini ortaya çıkarır, Nispeten kısa ömürlü
Fosforik asit yakıt pili (PAFC)	H_2 iyonları (H^+) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	100 °C-200 °C/ % 40	Düşük sıcaklıklı yakıt hücreleri arasında en yüksek sıcaklıklar, Yüksek dereceli atık ısı üretimi, CO_2 ve küçük hava kirliliklerine karşı toleranslıdır, Kararlı elektrolit özellikleri	CO ve kükürtlere karşı kısmen toleranssızdır, Karmaşık korozyon ve sıvı taşıma sorunlarına yol açan aşındırıcı sıvı elektrolit, Büyük ve ağır, Uzun başlatma süresi
Doğrudan metanol yakıt pili (DMFC)	H_2 iyonları (H^+) $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$ $\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$ $CH_3OH + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2H_2O + CO_2$	<70 °C / % 20-40	Metanol, birim hacim başına H_2 'den daha yüksek bir enerji içeriğine sahiptir, Metanolün taşınımı kolaydır, Taşınabilir uygulamalarda (cep telefonu, bilgisayar) umut verici bir seçenek	Düşük verimlilik, Düşük güç yoğunluğu, Yüksek metanol kaybı, Kullanılan katalizör pahalıdır, Yüksek oranda katalizör zehirlenmesi

Tablo 2. *(devamı)*

Polimer elektrolit membran yakıt pili (PEMFC)	H_2 iyonları (H^+) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$ $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	60-90 °C/ % 40-80	Düşük sıcaklık, basınç ve başlatma süresi, Katı, kuru, aşındırıcı olmayan elektrolit, Yüksek voltaj, akım ve güç yoğunluğu, Havadaki CO_2 içeriğine toleranslı, Basit tasarıma sahip kompakt ve sağlam yapı	CO (50 ppm) ve kükürtlere karşı orta tolerans, Tepken gaz ön nemlendirmeye ihtiyaç duyar, Platin katalizör gerektirir, Kırılgan ve pahalı PEM

PEM Yakıt Pilleri

PEM yakıt pilleri tasarımları gereği çok farklı alanlarda kullanılabilmektedir. Bu yeni teknoloji, uzay araçlarından, otomobillere, ev tabanlı dağıtılmış güç ve taşınabilir güç uygulamalarına kadar geniş bir uygulama yelpazesi bulmuştur (Selvan and Keffer 2010).



Şekil 8. PEM yakıt pilinin temsili gösterimi

Yakıt pilinin adı, elektrolit olarak katı polimer membranın kullanılmasından gelmektedir. Teknolojinin merkezi üç ana bölümden (anot, katot ve elektrolit) oluşmaktadır (Şekil 8). Bu merkez birkaç mikron kalınlıktaki bir katı polimer zar ile anot-katot elektrotlarının birleştirildiği üç katmanlı MEA olarak da bilinen membran elektrot yapısıdır. MEA bir yakıt pilinin ana elemanıdır. Benzer bir çok MEA hücresi kompakt bir tasarımda

yığın haline getirilebilir. Daha yüksek çıkış voltajı ve güç ile büyütme işlemlerine olanak tanır. Bu şekilde çok çeşitli uygulamalar için uygun hale getirilebilir (Yuan and Wang 2008; Balbuena and Subramanian 2010).

PEM yakıt pilinde kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi, anot ve katotta gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir. Bu durum yanma olmadan sessizce gerçekleşmektedir. Yakıt olarak anottan H_2 ve katottan O_2 çalışma süresi boyunca devamlı beslenmektedir. Anotta, H_2 yakıtı katalitik olarak elektro-oksitlenir (protonlara ve elektronlara ayrışır), katotta O_2 katalitik olarak elektro-indirgenir. Yani, H_2 molekülleri Pt bazlı katalitik reaksiyonla ayrıştırılır ve her H_2 atomu tek elektronunu kaybeder (reaksiyon 1). Kaybedilen elektronlar katı polimer membrandan geçemez ve onun yerine elektrik devresinden geçerek bir elektrik akımı oluştururlar. Elektronu ayrılan H_2 iyonu protona (H^+) dönüşür ve bu şekilde kolaylıkla membrandan katoda geçebilir. Anottan elektrik devresine gelen elektronlarla, anottan membran ve O_2 molekülleri içerisinden geçen protonlarla, iki H_2 atomu ve bir O_2 atomu, su (H_2O) molekülleri (reaksiyon 2) oluşturmak için katotta birleşir (Balbuena and Subramanian 2010). Elektrokimyasal yarı ve genel PEM yakıt pili reaksiyonları aşağıdaki gibidir:

Anotta Pt katalizörünün varlığında meydana gelen H_2 oksidasyon reaksiyonu (HOR):

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \quad (1)$$

Pt katalizörünün varlığında katotta oksijen indirgeme reaksiyonu (ORR):

$$(1/2)O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \quad (2)$$

PEM yakıt pili genel reaksiyonu ise:

$$H_2 + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O \quad (3)$$

H_2'nin oksidasyonu, Pt katalizör varlığında nispeten kolaydır. Bununla birlikte, daha güçlü bağlara sahip O_2'nin indirgenmesi ise daha zordur. Bu da önemli aktivasyon kaybına neden olmaktadır. PEM yakıt pili performansı, akış alanı tasarımı, katalizör ve membran gibi bileşenlere ve ayrıca sıcaklık ve nem gibi parametrelere bağlıdır (Yuan and Wang 2008).

Yüksek verim, kompaktlık, hızlı ve soğuk çalıştırma gibi cazip özellikler, PEM yakıt pillerini birçok alanda kullanmaya uygun hale getirmektedir. PEM yakıt pilleri, son yirmi yılda, 50-100 kW güç gereksinimli elektrikli yolcu araçlarında, ICE'ler için yedek bir potansiyel olarak geliştirilmiştir. Bununla birlikte, PEM yakıt pilleri, yardımcı güç üniteleri olarak, birkaç yüz kW'lık otobüs ve kamyonlar gibi daha büyük araçlarda, konutların kombine ısınması ve gücünde, birkaç kW'lık küçük ölçekli sabit enerji jenerasyonları için

uygulama alanı bulmuştur. PEM yakıt pilleri diğer yakıt pilleri ile karşılaştırıldığında; (i) katı PEM kullanımı nedeniyle kompakt ve hafiftir, (ii) nispeten düşük sıcaklıklarda (80 ^{0}C) çalışmasından dolayı, sistemi sık sık devreyi açma ve kapama döngüleri içeren operasyonlar için uygun hale getirmektedir ve yük değişikliklerine daha fazla tepki vermektedir, (iii) daha düşük ohmik direnç ve daha yüksek akım ve güç yoğunluklarında operasyona neden olan ince zarın kullanılması, ve (iv) ince zar içinde katı polimerin imalatında kolaylıklar gibi bazı avantajları mevcuttur (Revankar and Majumdar 2014). PEM yakıt pillerinin önemli dezavantajları da mevcuttur. Katalizör zehirlenmelerine neden olan çok az miktarda CO içeren saf H_2'nin kullanılması ve Pt gibi pahalı katalizör malzemesinin kullanılması çok yüksek maliyetlere neden olmaktadır. Ayrıca su yönetimi konusunda, Nafion polimer membranında uygun bir hidrasyon seviyesinde olması gerekmektedir. Fakat, anot tarafında membranın kuruması ve katot tarafındaki membranın yakınında su taşmalarının olması yakıt pili tasarımı için önemli bir sorun teşkil etmektedir (Revankar and Majumdar 2014).

PEM Yakıt Pili Bileşenleri

PEM yakıt pilerini meydana getiren ana bileşenler ve özellikleri Şekil 8'de ve Tablo 3'de özetlenmiştir. PEM yakıt pilinin merkezi olan MEA, anot ve katot elektrotları arasına sıkıştırılmış bir polimer elektrolit membrandan oluşmaktadır. HOR ve ORR, sırasıyla anot ve katot katalizör tabakalarında (CL) üç fazlı sınırlarda (TPB) gerçekleşmektedir. (Wang *et al.* 2020).

Tablo 3. PEM Yakıt Pili Bileşenleri (Wang *et al.* 2020)

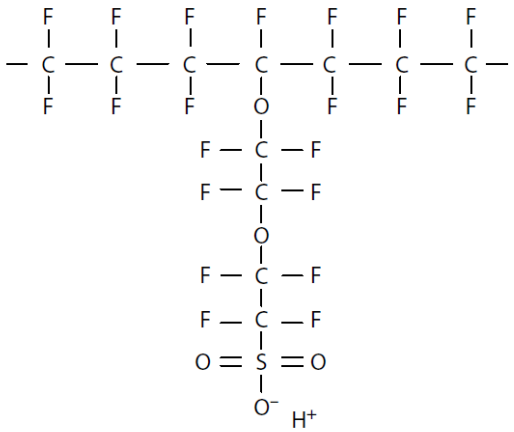
PEM yakıt hücresi bileşenleri	Kalınlıklar	Yoğunluk (g/cm^3)	Tipik malzemeler
Polimer elektrolit membran (PEM)	0.01-0.1 mm	~2	Nafion
Katalizör tabakası (CL)	100 nm-0.05 mm	~0.4	Karbon destekli katalizör ve iyonomer gözenekli kompozit
Gaz difüzyon tabakası (GDL)	0.1-0.4 mm	0.3–0.5*	Karbon fiber bazlı gözenekli kağıt
Mikro gözenekli tabaka (MPL)	~0.05 mm	0.3–0.5*	Karbon siyahı ve PTFE bağlayıcı
Bipolar plaka (BP)	0.3-2 mm	1.7–8*	Karbon bazlı kompozitler veya metaller

*Grafitin karbon yoğunluğuna ve bileşen gözenekliliğine dayalı tahmin.
** Grafit ve paslanmaz çelik yoğunluklarına dayalı tahmin.

Polimer elektrolit membran (PEM): PEM yakıt pili elektroliti, proton iletimi, elektronik yalıtım ve reaktan gazların ayrılması dahil olmak üzere birçok işlevi sağlayan polimerik bir zardır (en yaygın kullanılan Dupont'un Nafion® membranı, yüksek proton iletkenliği: 75°C'de ve % 100 bağıl nemde 0,13 S/cm). Membranlar, yüksek iyonik iletkenliğe

sahip olmalıdır. Ayrıca aynı anda gazların geçişini önleyerek H_2 iyonlarının geçişini sağlayabilmelidir (Gou *et al.* 2017; Wang *et al.* 2020).

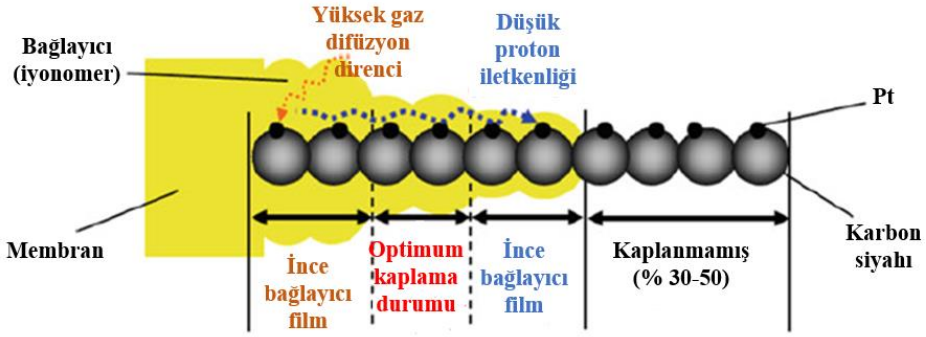
Genel olarak membranın yapısı iki ana bölümden oluşmaktadır (Şekil 9). Bu bölümler, hidrofobik perflorlu omurga (mekanik destek ve kimyasal stabilite) ve hidrofilik sülfonatlı yan zincirlerdir (su emilimini destekleyen hidratlı kümeler). Standart işletimde, su alımı nedeniyle kuru bir membranın hacmi % 20 ve ağırlığı % 50'ye kadar artmaktadır. Hidrasyon, zarın proton iletkenliğini sağlamak için önemlidir. Ancak çok fazla su elektrotları doldurup tepkimeye girecek olan gazların katalizör tabakalarına taşınmasını engellemektedir. Optimum membran su içeriği, su üretimi, elektro ozmotik sürükleme, geri difüzyon ve membran boyunca hidrolik geçirgenlik dahil olmak üzere operasyondaki çeşitli mekanizmalar tarafından belirlenmektedir Hidrofobik perflorlu omurgası, mekanik destek ve kimyasal stabilite sağlarken, hidrofilik sülfonatlı yan zincirler, hidratlı kümeler oluşturarak su emilimini desteklemektedir (Wang *et al.* 2020).



Şekil 9. Sülfonatlı floroetilenin yapısı (Gou *et al.* 2017)

Katalizör tabakası (CL)-Anot ve katot elektrotlar: CL'nin rolü, elektrokimyasal reaksiyonları kolaylaştırmak (yüksek elektrokimyasal katalizör yüzey alanı (ECSA)) ve hem reaktan taşınımı hem de elektron/proton iletimi (karbon ve katalizör partiküllerinin yüksek etkileşimi) için yollar sağlamaktır. Gaz reaktanlarını taşımak (yüksek gözeneklilik oranı % 40-60), su yönetimini sağlamak, elektron ve ısıyı iletmek için, CL ve bipolar plaka (BP) arasına bir GDL/MPL yerleştirilmektedir (Şekil 10). Yeterli bir HOR veya ORR performansı için, elektrokimyasal reaksiyon ara yüzü, yani iyonomer, katalizör partikülleri ve gaz fazı arasındaki TPB, ECSA en üst düzeye çıkarmak için oldukça kıvrımlı olarak üretilmektedir. Bazı araştırmacılar, ultra-ince CL'ler, tabakalı CL'ler, iyonomersiz CL'ler, iyonomer nanofiber CL'ler ve nanoyapılı ince film CL'ler dahil olmak üzere yeni CL üretim tekniklerini araştırmaktadırlar. CL mürekkebi/macunu, püskürtme, boyama, serigrafi, haddeleme, kireç

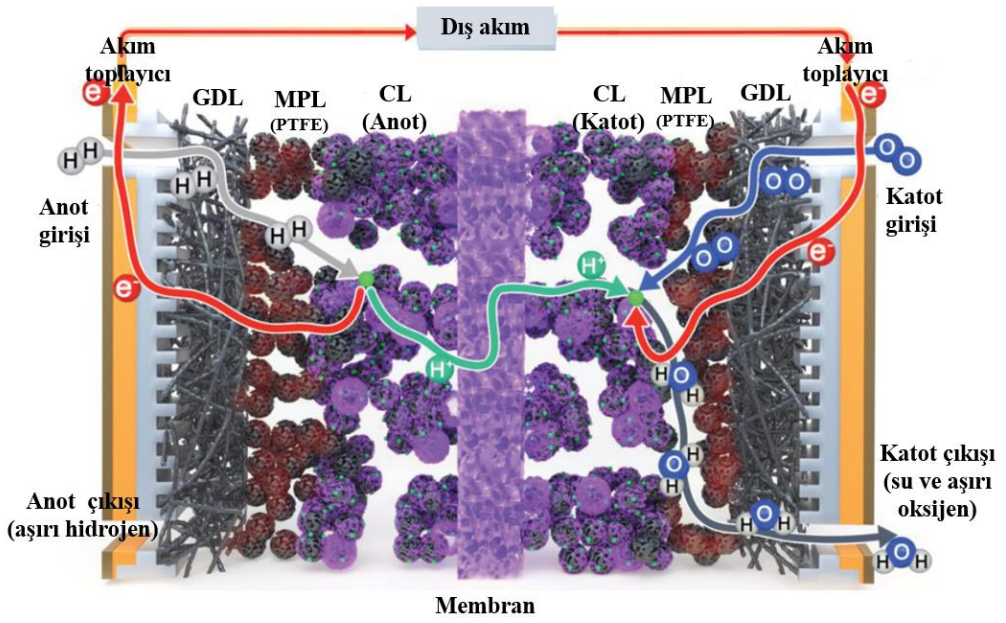
giderme, elektro-çökeltme, buharlaşmalı biriktirme ve emdirme indirgeme dahil olmak üzere çeşitli biriktirme yöntemleriyle, membrana veya GDL/MPL yüzeyine uygulanabilmektedir (Wang *et al.* 2020). Toplam kalınlığı 5-30 μm aralığında olan gözenekli mikro yapılardan oluşan anot ve katot CL'lerin çoğunda, 2-10 nm Pt parçacıklarını fiziksel olarak desteklemek için 45-90 nm karbon parçacıkları kullanılmıştır (Shojaeefard *et al.* 2016).



Şekil 10. PFSA film kalınlığının CL içindeki derinlikteki varyasyonunun şematik gösterimi (Ota *et al.* 2014)

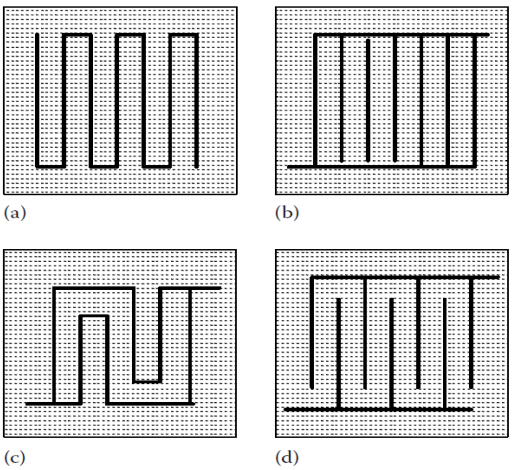
Mikro gözenekli katman (MPL): MPL'ler ince (~5–20 μm kalınlıkta), 100–500 nm çaplı gözeneklere ve birkaç mikron genişliğinde çatlaklara sahip oldukça yoğun gözenekli ortamlardır. Hidrofobik zengin bir mikro gözenekli tabakadan oluşan iki tabakalı bir difüzyon ortamının yakıt pili performansını geliştirdiği kanıtlanmıştır. Karbon MPL ile GDL ve CL arasındaki direnci en aza indirgemek, katalizör kaybını GDL ile sınırlamak, yakıt pilinin ohmik direncini iyileştirmek, su yönetimini geliştirmek, suyu gaz difüzyon tabakasından uzak tutmak ve anottan hareketini sağlamak amaçlanmıştır (Leeuwner *et al.* 2015; Shojaeefard *et al.* 2016).

Gaz difüzyon tabakası (GDL): GDL, MEA'nın dış katmanıdır ve akış plakaları ile katalizör tabakası arasına yerleştirilmektedir. Katalizör tabakasına göre daha kalın olan GDL, genel olarak karbon fiber ve karbon kumaştan üretilmektedir. Birçok kullanım amacı mevcuttur. Bunlar; (i) CL ve membran için mekanik destek sağlar, (ii) elektronları BP'ye iletir, (iii) çalışma şartlarına bağlı olarak katalizör tabakasını korozyondan veya erozyondan korur, (iv) reaksiyonlar sonucunda oluşan ısı ve suyun uzaklaştırılmasını kolaylaştırır ve (v) akış plakalarından gelen reaktanların katalizör tabakasına homojen olarak dağıtılmasını sağlar (Şekil 11). GDL'nin yukarıdaki görevleri yerine getirmesi için, yüksek elektronik ve termal iletkenliğe sahip olması, gözenekli bir yapıya sahip olması (% 70-80), katalizörden daha kalın ve hidrofilik olması gerekmektedir (Baroutaji *et al.* 2015).



Şekil 11. Farklı katmanları, bunların bileşimlerini ve reaktan taşıma yollarını gösteren PEM yakıt pilinin şeması. Siyah renk yapılar karbon desteğini, mor renk iyonomeri, kırmızı renk PTFE'yi ve yeşil yeşi katalizörleri gösterir (Suter *et al.* 2021)

Bipolar plakalar (BP): PEM yakıt pili hacminin ve ağırlığının önemli bir kısmını oluşturan BP'ler (akışı kanalları), reaktif gazları işlenmiş akış kanalları (oluklar) vasıtasıyla MEA'ya iletmek için kullanılmaktadır. Ayrıca, MEA'da üretilen akımı toplayıp dış devreye vermektedir. Genel olarak BP'ler hafif bir yapıya sahip olan grafitten yapılmaktadır. Ayrıca grafit, iyi elektrik ve termal iletkenliğe, iyi mekanik mukavemet ve kimyasal stabiliteye sahip olmasıyla BP'ler için cazip malzemelerdir. Şekil 12'de BP'ler için kullanılan farklı geometrileri gösterilmektedir. BP'lerin geometrisi, her yakıt hücresinin ihtiyaçlarına ve tasarımına bağlı olarak değişmektedir (Gou *et al.* 2017; Wang *et al.* 2020).

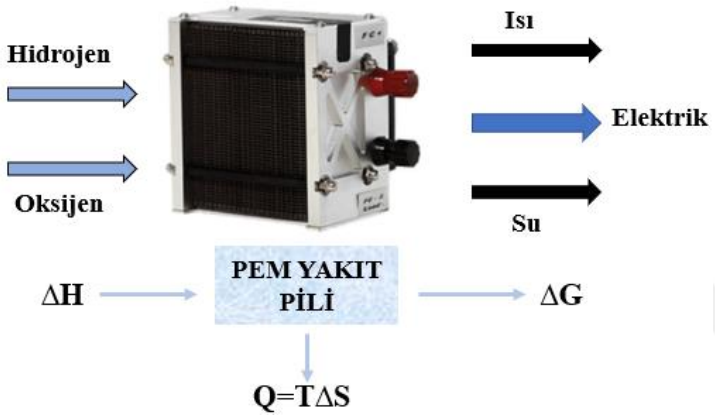


Şekil 12. Farklı geometrilerdeki BP'ler **(a)** serpantin, **(b)** paralel, **(c)** paralel serpantin ve **(d)** süreksizdir (Gou *et al.* 2017)

Isıtma veya soğutma plakaları: Bu plakalar, hücreyi reaksiyon için en iyi verimin gerçekleşeceği sıcaklığa ısıtmak ya da gerekli durumlarda soğutmak için kullanılmaktadır. Isıtma plakaları tipik olarak elektrik ve ohmik (rezistif) ısıtmayla beraber kullanılmaktadır. Ayrıca hava ile soğutma yetersiz olduğunda soğutma plakaları kullanılmaktadır. Daha sonrasında soğutucu bir sıvı, hücrenin soğutulması için bu plakalar boyunca verilmektedir (Gou *et al.* 2017).

PEM Yakıt Pili Termodinamiği

Yakıt pili çalışırken reaktanların bir kısmı elektrik enerjisinin üretimi için kullanılmaktadır, ancak yakıt pilinin tipine bağlı olarak bir kısmı da ısıya dönüşmektedir. Hücrenin potansiyeli, sıcaklığı, basıncı, hacmi ve reaktanların molleri gibi parametreler yakıt pili sisteminin termodinamik olarak analiz edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 13. PEM yakıt pillerinde enerji giriş ve çıkışlarının temsili gösterimi

Bir yakıt pilinin verimliliği, üretilen elektrik enerjisi olan faydalı enerji çıkışıdır. Enerji girişi ise, H_2'nin entalpisidir (reaksiyon 4) (Khotseng and engineering 2019). Yakıt pili sistemi sınırları içinde meydana gelen genel elektrokimyasal reaksiyonlar şu şekilde açıklanmaktadır:

$$H_2(yakıt) + O_2(oksidant) \rightarrow W + Q + H_2O(\text{ürün}) \quad (4)$$

Burada, W, sistem tarafından yapılan elektrik işinin oranı ve Q, sabit basınç ve sıcaklıkta çevreden sisteme aktarılan ısı oranıdır (denk. 5). Elektrik işi genel olarak şu bağıntıyla tanımlanmaktadır (Zhang and Zhang 2008):

$$W = E.I.\Delta t = -n.F.E_{hücre} = W_{el} = \Delta G \quad (5)$$

E, hücre voltajıdır ve I, akımdır. Reaksiyon meydana geldiğinde aktarılan elektrik miktarı ($I.\Delta t$), $n.F$ ile verilir; burada n, aktarılan elektron sayısıdır ve F, Faraday sabitidir (96493 coulomb). Gibbs serbest enerjisi, sistem üzerinde yapılan maksimum iş miktarıdır.

Dolayısıyla, maksimum hücre potansiyeli veya tersinir hücre potansiyeli aşağıdaki gösterilebilir:

$$E_{ters} = -\frac{\Delta G}{n.F} \tag{6}$$

Burada, E_{ters}, E° aynı zamanda tersinir gerilim olarak da adlandırılır. Çünkü herhangi bir tersinmez kayıp olmaksızın mümkün olan maksimum gerilimdir. Bu, tersinir bir süreç varsayılarak elde edildiğinden, bir elektrokimyasal hücrenin mümkün olan maksimum voltajıdır.

$$\Delta G = \Delta G^o + R.T.\ln\left[\frac{aC^c aD^d}{aA^a aB^b}\right] \tag{7}$$

Burada a'lar, reaksiyona giren türler için termodinamik aktivite katsayılarıdır. Voltajı dönüştürmek için, onu *n.F*'ye bölebiliriz:

$$E(T,P) = E° - \frac{R.T}{2.F}\ln\left[\frac{\left(\frac{y_{H2O}\,P_{katot}}{P_{SAT}}\right)}{\left(\frac{y_{H2}P_{anot}}{P^\circ}\right)\left(\frac{y_{O2}P_{katot}}{P^\circ}\right)^{1/2}}\right] \tag{8}$$

H_2/O_2 yakıt pili potansiyeli için, açık devre (akım akmadığında) voltajı maksimum çalışma voltajıdır ve genel hücre reaksiyonunun kimyasal termodinamiği tarafından belirlenir. Nernst denklemi, hücre reaksiyonu için standart potansiyel (E^0) ile açık devre voltajı arasında bir ilişki sağlar; burada T sıcaklıkta reaktanların ve ürünlerin kısmi basınçlarıyla belirlenebilir:

$$E_{ters} = E^o_{ters} - \frac{(\Delta n)R.T}{n.F}\ln P \tag{9}$$

Burada Δn_g, reaksiyon mekanizması üzerindeki toplam gazın mol sayısındaki değişikliği temsil etmektedir.

Termodinamik verimlilik: Bir yakıt pilinde enerji dönüşümü sürecinde, ürünlerin entalpisi ve reaktanlar arasındaki başlangıç kimyasal enerjisi, termodinamiğin birinci yasasında belirtildiği gibi elektrik enerjisine ve termal enerjiye dönüştürülür. Herhangi bir enerji dönüşüm cihazının verimliliği, yararlı enerji çıkışı ile enerji girişi arasındaki oran olarak tanımlanmaktadır (Li 2007). Bir yakıt pilinin mümkün olan maksimum termodinamik verimliliği denklem 10 ve 11'de verilmiştir.

$$\eta = \frac{gerçek\ elektrik\ işi}{maksimum\ mevcut\ iş} \tag{10}$$

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T.\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T.\Delta S}{\Delta H} \tag{11}$$

Bir yakıt pilinde, faydalı enerji çıkışı üretilen elektrik enerjisidir ve enerji girişi H_2'nin entalpisidir, yani H_2'nin HHV'sidir (üst ısıtma değeri). Tüm Gibbs serbest enerjisinin elektrik

enerjisine dönüştürülebileceğini (reaksiyon tersine çevrilebilir) varsayarsak, bir yakıt hücresinin maksimum teorik verimliliği (Pavelka and Maršík 2013):

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237{,}34}{286{,}02} \times \%\ 100 = \%\ 83 \quad (12)$$

H_2'in LHV (alt ısıtma değeri)'si için yakıt hücresi verimliliği:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{228{,}74}{241{,}98} \times \%\ 100 = \%\ 94{,}5 \quad (13)$$

LHV, HHV'ye kıyasla daha yüksek verimliliğe sahiptir. Çünkü çalışma sıcaklığı arttıkça yakıt hücresinin tersinir verimliliği azalır. Termodinamik ve elektrokimyasal tersinmez kayıplar nedeniyle, beklenen yakıt hücresi verimliliği her zaman elde edilmez (Sieniutycz 2012; Reimer *et al.* 2018).

Tersinmez kayıplar: Tekli yakıt pili, sıcaklık, uygulanan yük ve yakıt/oksidan akış hızları gibi çalışma koşullarına bağlı bir voltaj sağlar. Bununla birlikte, pratikte, termodinamik hücre potansiyeli, aşırı potansiyel veya polarizasyon olarak bilinen tersinmez kayıplar nedeniyle, genellikle 1 V'dan daha azdır (Pavelka and Maršík 2013). Yakıt hücresi performansı aşırı potansiyeli (Pilatowsky *et al.* 2011):

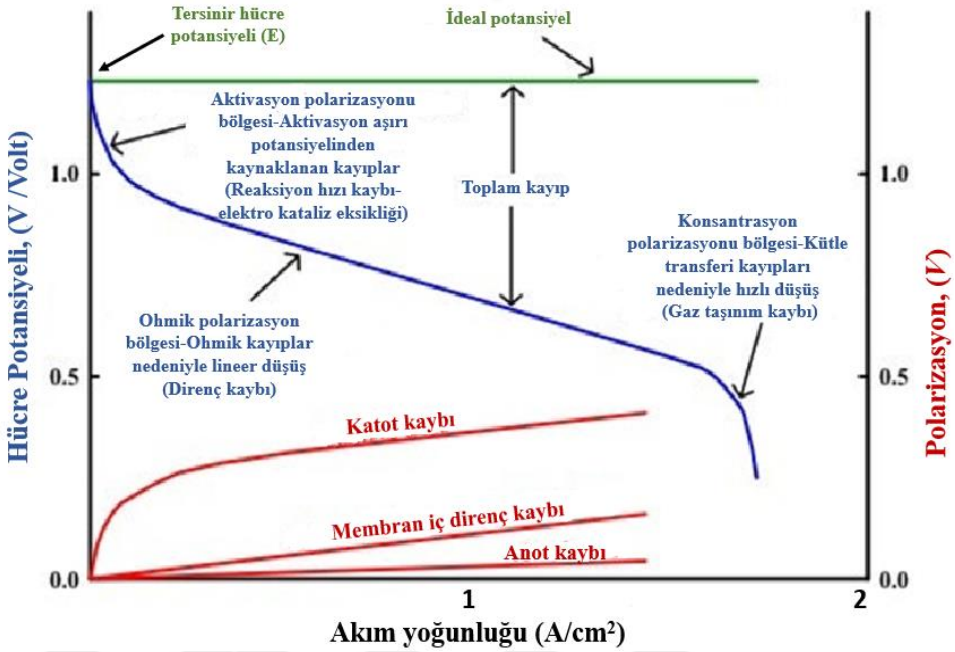
Aktivasyon aşırı potansiyeli: Elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında meydana gelen yük transfer işlemleri ile ilişkilidir ve reaksiyonların yavaşlığından kaynaklanmaktadır. Aktivasyon polarizasyonu, elektrot tipinin doğasına, iyonik etkileşimlere, iyon-çözücü etkileşimlerine ve elektrot-elektrolit arayüzüne bağlıdır (Zhang *et al.* 2007; dos Santos *et al.* 2017).

Ohmik aşırı potansiyeli: Bu dirence en önemli katkıyı, elektrotlardan elektron akışına karşı ortaya çıkan direnç ve anot-katot arasına yerleştirilen elektrolit kaynaklı temas direnci nedeniyle elektrolit vermektedir (dos Santos *et al.* 2017).

Kütle taşıma (konsantrasyon) aşırı potansiyeli: Konsantrasyon polarizasyonu, elektrot-elektrolit ara yüzündeki reaktanların konsantrasyonundaki azalma nedeniyle meydana gelir. Elektrolitteki difüzyon veya konveksiyon problemleri nedeniyle, reaktanların konsantrasyonu başlangıç seviyesinde tutulamaz. Reaksiyon ürün birikimi reaktanların seyreltmesine neden olabilir. Bu şekilde oluşan konsantrasyon gradyanı, elektrot aktivitesinde bir düşüşe neden olur ve terminal voltajı azalır (dos Santos *et al.* 2017).

Yakıt aşımı aşırı potansiyeli: 'Yakıt aşımı', alkollü yakıt pillerinde ortaya çıkan yaygın etkilerden biridir. Bir polimer membran olan elektrolit, elektriksel olarak iletken olmamasına ve pratik olarak reaktan gazlara karşı geçirimsiz olmasına rağmen, bir miktar yakıt anottan katoda O_2'le reaksiyona girmek için yayılacaktır, bu da bir dış devre boyunca hareket eden

elektronların üretilen akımında daha az elektrona neden olur ve katot potansiyeli azalır (Rajput 2009; dos Santos *et al.* 2017).



Şekil 14. Tipik yakıt pili polarizasyonu veya I-V eğrisi. İdeal potansiyel (üst) üç polarizasyon bölgesi (alt üç eğri), yaygın olarak görülen sonuca (üstten ikinci) indirgenir (Winterbone and Turan 2015; Stanton *et al.* 2022)

Performansın standart ölçüsü, çalışma akımı yoğunluğuna karşı hücre voltaj davranışını temsil eden polarizasyon eğrisidir. Şekil 14'de verilen polarizasyon eğrisinde, karışık potansiyel ve yakıt aşımı, aktivasyon polarizasyonu, ohmik polarizasyon ve kütle taşıma kayıplarının neden olduğu voltaj kayıpları, I-V eğrisi boyunca verilmiştir. Nihai voltaj termodinamik voltajdan daha düşüktür ve genellikle 0,5-1,0 V arasındadır (Lucia 2014).

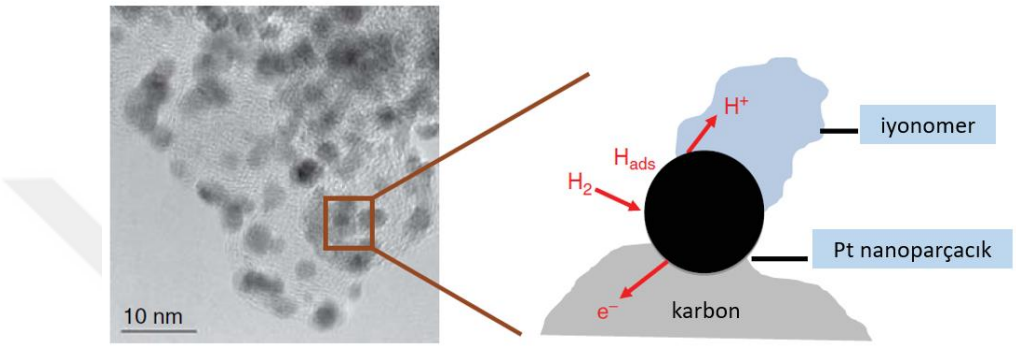
$$E = E_{termo} - \eta_{akt} - \eta_{ohm} - \eta_{kons} \quad (14)$$

E, hücre potansiyeli, E_{termo}, termodinamik potansiyel, η_{akt}, aktivasyon polarizasyonuna bağlı voltaj kaybı, η_{ohm}, ohmik polarizasyondan kaynaklanan voltaj kaybı ve η_{kons}, kütle taşıma polarizasyonudur (Bejan 2016).

PEM Yakıt Pillerinde Kullanılan Destek Malzemeleri

Elektrokimyasal uygulamalar için destek malzemeleri, aktif fazları dağıtmak ve elektronun taşınmasında etkin yollar sağlamak için önemli bir malzeme grubu olarak kabul görmüştür. Bununla birlikte, ilave aktif olmayan hacim ve mevcut ağırlık artışı gibi, elektrotun daha verimli çalışması için elektrokimyasal ortamdaki stabilite eksikliği ve/veya spesifik enerjiyi azaltan ek zorluklar da yaratabilmektedir. (Roldan *et al.* 2019).

Elektrokimyasal sistemler için en popüler destekler karbon allotroplarıdır. Günümüzde farklı geometrilere, boyutlara ve gözenekliliğe sahip çok çeşitli destek malzemeler kullanılmaktadır. Destek malzemelerin geometrik ve kimyasal özelliklerindeki farklılıklar, elektrokatalitik etkiyi ve elektrokatalitik merkezleri değiştirebilmektedir. Nanoparçacığın elektronik yapısındaki değişiklikler açıkça elektrokimyasal özellikler üzerinde bir etkiye sahiptir. Örneğin; C-Pt atomlarının yakınında, kovalent bir bağ oluşumunu gösteren görünür bir negatif yük birikimi vardır. Negatif yük birikimi bu kümelerin reaktivitesi üzerinde benzersiz değişikliklere yol açmaktadır (Ramos-Sanchez and Balbuena 2013).



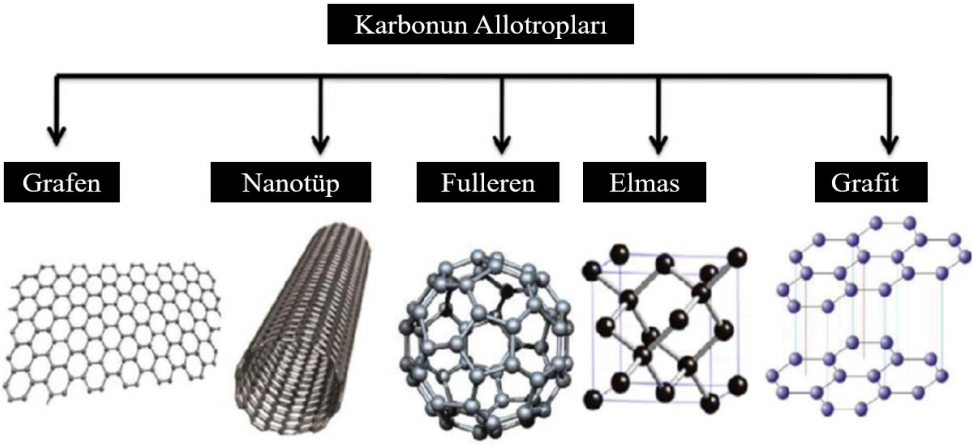
Şekil 15. Yakıt pili elektrotlarında TPB'nin şematik gösterimi (Alkire *et al.* 2015)

İdeal bir destek malzemesi bazı özellikleri taşıması gerekmektedir. Bir destek malzemesi, TPB'de reaktanları (Şekil 15), katalitik bölgeleri ve taşıma yollarını bağlamak için proton iletken iyonomer ile doldurulması için yüksek yüzey alanına, iyi bir elektriksel iletkenliğe ve uygun bir gözenek yapısına sahip olması gerekmektedir. Bunların dışında ise, eylemsizlik, yakıt pilinin oksidatif ve indirgeyici çalışma koşulları altında kimyasal kararlılık ve yüksek elektrokimyasal stabilite, toksisite ve maliyet (destek malzemesinin bol bulunabilirliği ve kolay erişilebilirliği) gelmektedir (Hou *et al.* 2011).

Karbon Malzemeler

Karbon bilimi, 1985'de Kroto ve arkadaşları tarafından fullerenlerin, 1991'de Iijima tarafından karbon nanotüplerin (CNT'ler) ve son olarak da 2004'te Geim ve arkadaşları tarafından GR'nin keşfedilmesiyle, ilgi çekici bir alan olmuştur (Kroto *et al.* 1985; Iijima 1991; Novoselov *et al.* 2004). Şekil 16'da karbonun allotropları temsili olarak gösterilmiştir. Farklı allotropik formlarının varlığından dolayı çok fazla araştırması yapılan karbonlu malzemeler, yakıt pilleri, elektroliz hücreleri, süperkapasitörler ve lityum-iyon piller gibi elektrokimyasal enerji cihazlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemlerde, katalitik olarak aktif malzeme, nanopartikül boyutta elektrot ara malzemesi veya elektron ileten katkı maddesi gibi çeşitli işlevleri yerine getirmektedir. Karbonun kendisi çok hayatidir, çünkü özellikle yakıt pili çalışma koşulları altında ucuz, kimyasal olarak inert, elektron iletkeni ve

aynı zamanda kararlıdır. Örneğin karbon, yakıt hücresinin katodundaki gerçekleşen ORR'de olduğu gibi yüksek yüzey alanı sunabilmektedir ve hatta bazen katalitik aktiviteye katkıda bulunabilmektedir (Shao *et al.* 2010; Wang *et al.* 2016).

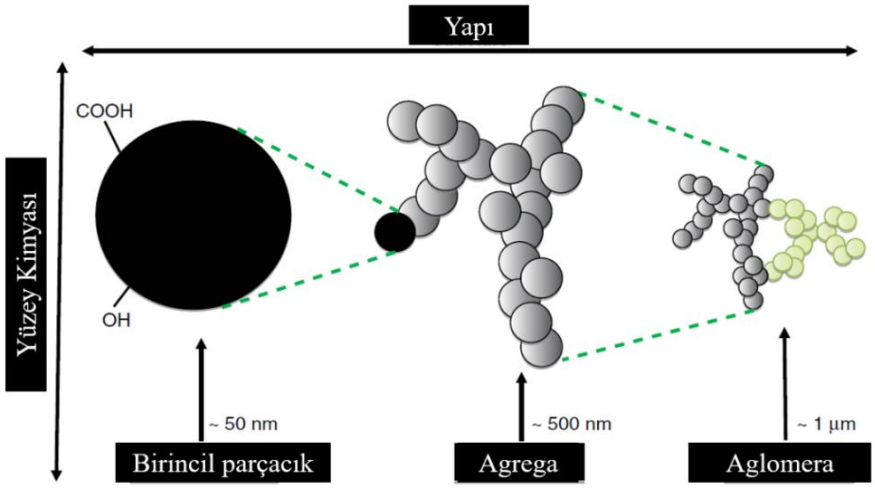


Şekil 16. Çeşitli karbonlu malzemelerin temsili gösterimi

Karbon malzemeler, alt nanometreden milimetre ölçeğine kadar kristalitler, parçacıklar, iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) aglomeralar gibi çok ölçekli bir hiyerarşik yapıda düzenlenir (Şekil 17). Örneğin; CB parçacıklarının elektron mikroskobu altında gözlemlendiğinde, malzemelerin karmaşık çok ölçekli yapısı ortaya çıkmaktadır. Birincil partiküller, agregat adı verilen ayrık yapılar oluşturmak üzere birleşmektedir. Bunlar, CB'nin üçüncül yapısı, düzensiz 3D aglomeralar arasında boşluklar düzenleyen van der Waals kuvvetleri ile bir arada tutulan nispeten sağlam, zincir benzeri yapılardır (Şekil 17). Birincil partikül büyüklüğü (yaklaşık 10-75 nm), agrega büyüklüğü (yaklaşık 50-400 nm), nihai yapı (aglomerat boyutu, yaklaşık 100-1000 nm) ve bunlara bağlı olrak yüzey alanı (yaklaşık 20–1500 m^2/g) üretim aşamasında kontrol edilmektedir (Alkire *et al.* 2015).

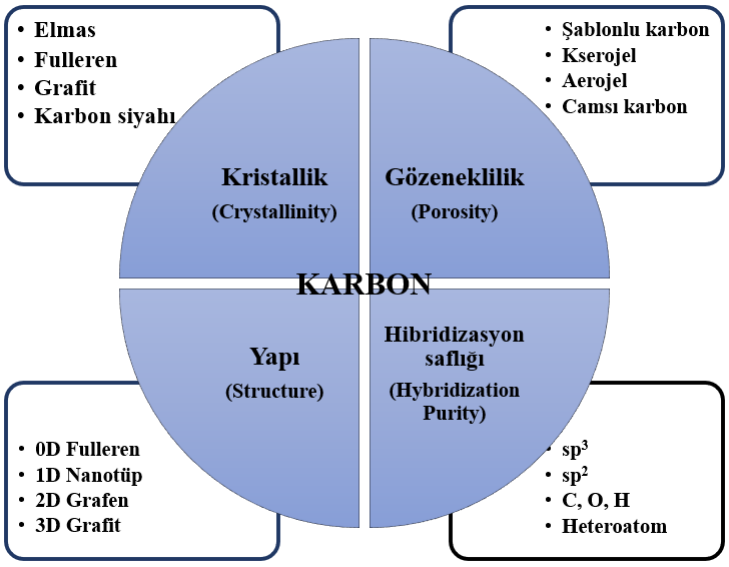
Karbon malzemeler, gözenekliliği, kristal yapısı, yapısal farklılıkları ve hibridizasyon saflığına göre kategorize edilebilmektedir (Şekil 18)**.** Düzenli mezo-gözenekli karbonlar, mikro ve mezo ölçeğindeki gözenekliliği kontrol etmek için bir imkan sunduğundan, aktif metal nanoparçacıkların erişilebilirliği ve yapıya dağıtılması açısından yakıt hücresi uygulamaları için ilginç ve önemli bir karbon malzeme sınıfıdır. Bu malzemelerin gözenekleri, protonları reaksiyon alanlarından uzaklaştırmak için iyonomerin erişimine izin vermektedir. Dahası, gözeneklerinin çok küçük olmaması, pahalı asil metal parçacıkları içine gömülmesini veya tıkanmasını engellemektedir. Bu durum, elektrokimyasal performansa katkıda bulunmaktadır (Alkire *et al.* 2015; Bron and Roth 2015). Karbon aerojeller, kriyojeller veya kserojeller hem partiküler boşlukların hem de partikül içi boşlukların bir sonucu olarak birbirine bağlı nanometre boyutunda karbon parçacıklardan oluşmaktadır. BET

yüzey alanı ve gözenek hacmi CNF için ölçülen değerlerden dört kat daha yüksek olabilmektedir (Alkire *et al.* 2015). Bu morfoloji, tümü yakıt pili uygulamaları için elverişli olan, yüksek yüzey alanları, uygun gözenek boyut dağılımı ve çok düşük yoğunluklarına neden olmaktadır.



Şekil 17. CB'nin zengin özelliklerini belirleyen üç özelliği: parçacık boyutu, agrega yapısı ve yüzey kimyası (Alkire *et al.* 2015)

Yakıt pili uygulamalarında kontrollü bir gözeneklilik önemlidir, çünkü reaktanların ve ürünlerin katalitik olarak aktif alanlardan uzağa taşınması cihaz performansında önemli bir rol oynmaktadır. Dayanıklılık testleri sırasında elektrodun yapısal olarak çökmesinin, yakıt hücresinin performansını aktif Pt parçacıklarının kaybından bile daha fazla etkilediği gözlemlenmiştir (Alkire *et al.* 2015; Bron and Roth 2015). Ayrıca hidrofobiklik ve su taşma olaylarına ilişkin fonksiyonel grupları da önemlidir. Yapıdaki kusur yoğunlukları önemlidir. Bu kusurlar, katalizör nanopartiküllerinin sentezi sırasında çekirdeklenme yerleri olarak işlev gördüklerinde ve ayrıca parçalanma sırasında Ostwald olgunlaşmasını engellemek için parçacıkları sabitlemede önemli rol oynamaktadır. Ayrıca karbonun PEM yakıt pillerinde üç ana fonksiyonu mevcuttur (Alkire *et al.* 2015; Bron and Roth 2015): (i) Destek malzemesi olarak karbon, (ii) Katalitik olarak aktif bir bileşen olarak karbon, (iii) Gözenekli yakıt hücresi elektrotlarında yapı oluşturan eleman olarak karbon.



Şekil 18. Karbon malzemelerin sınıflandırılması (Bron and Roth 2015)

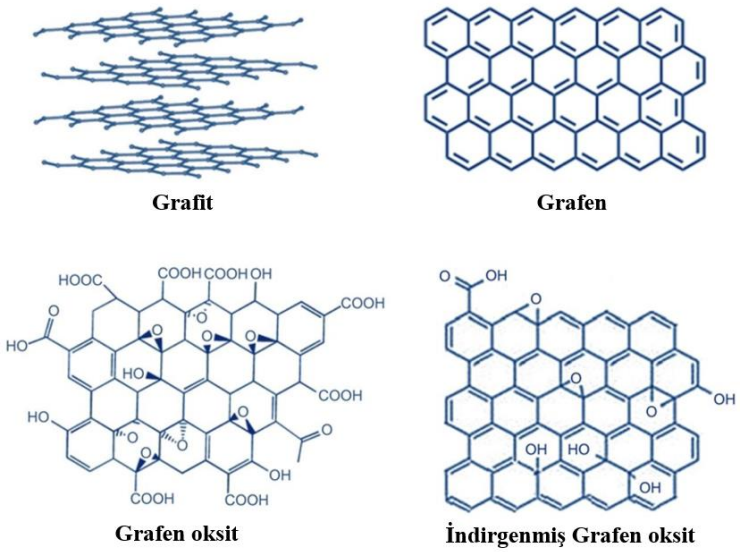
Karbon korozyonu: Karbon ideal bir seçim gibi görünse de yukarıda belirtilen gereksinimler söz konusu olduğunda, bazı zorlukların da üstesinden gelinmesi gerekmektedir. En önemli dezavantaj, karbon korozyonu için düşük denge potansiyelidir. NHE'ye karşı 207 mV'lik bir potansiyelde karbon, aşağıdaki gibi reaksiyon 15'e göre CO_2'ye oksitlenmektedir:

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (15)$$

Korozyon mekanizmaları henüz tam olarak anlaşılmasa da asitlerdeki elektrokimyasal oksidasyon için doğrudan CO_2'e veya hidroksil, keton veya karboksilik gruplara çeşitli reaksiyon yolları önerilmektedir. Ayrıca karbon korozyonu için aktif alanların kenarlarındaki karbon atomları, kusurlar, çıkıklar ve tek katmanlı düzlemlerle, yani karbon materyalleri içindeki amorf bölgelerle ilişkili olduğu varsayılmaktadır (Bard 2021). Genel olarak, başlatma/durdurma çevrimleri sırasında, yüksek voltajlarda (açık devre potansiyeli), yüksek çalışma sıcaklıklarında ve düşük nemli ortamda çalışma sırasında gözenekli karbon elektrot yapısının çökmesinden ve karbon korozyonunun hızlanmasından dolayı önemli performans kayıplarının olduğu bulunmuştur. Karbon korozyonunu azaltmaya yönelik stratejilerden biride, karbonun oksidasyonunu yavaşlatmak için bu tür aktif bölgelerin çıkarılması, azaltılması ve inhibisyonuna yönelik çalışmalardır. Bu sorunları üstesinden gelmek için, (i) farklı polimerik veya oksidik destek maddelerinin uygulanması, (ii) çalışma koşullarının titizlikle kontrolü ve (iii) karbon desteklerin yüzeylerinin aktifleştirilmesi ve/veya grafitleştirilmesi gerekmektedir (Alkire *et al.* 2015; Bron and Roth 2015).

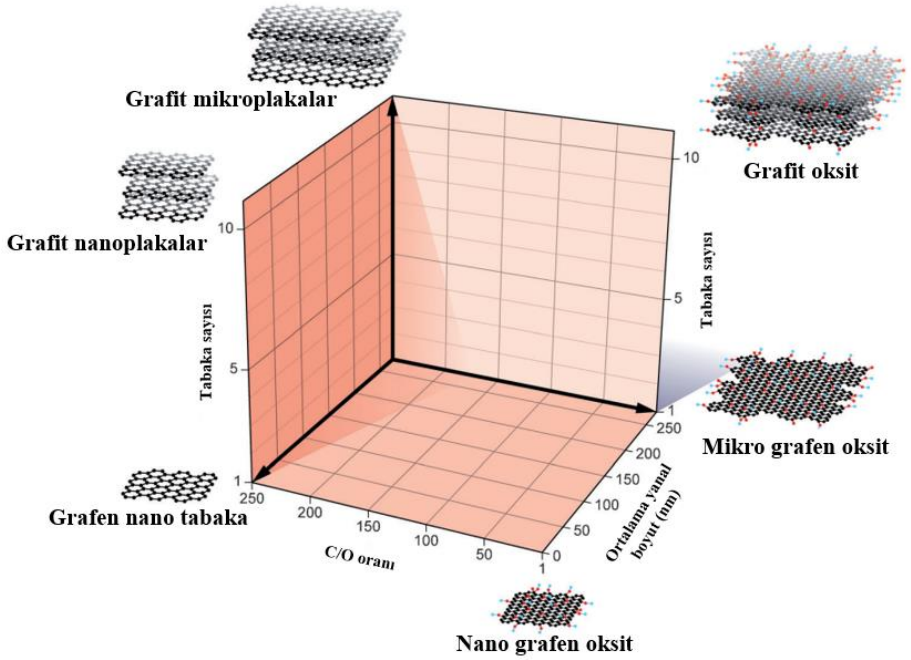
Grafen Bazlı Malzemeler

Bu başlık altında karbonlu malzemelerin yıldızı olan grafen bazlı malzeme grubundan bahsedilmiştir. Bu grubun üyeleri olarak grafit (GF), grafen (GR), GO ve RGO yapıları incelenmiştir. Şekil 19'da grafen bazlı malzemeler ve bu malzemelerin fiziksel ve kimyasal yapılarındaki farklılıklar gösterilmiştir.



Şekil 19. Grafen bazlı malzemeler ve bu malzemelerin yapısal farklılıklarının temsili gösterimi (Geetha Bai *et al.* 2019)

Grafen katmanlarının sayısı, ortalama yanal boyutu ve karbon-oksijen (C/O) atomik oranı, pratikte karşılaşılan en büyük mevcut grafen malzemeleri grubunu kapsayan üç temel özellik olarak kabul edilmektedir. Şekil 20'de grafen bazlı malzemelerin, grafen katmanlarının sayısı, ortalama yanal boyutları ve atomik C/O oranlarına göre grafik edilmesi mevcuttur. Grafen bazlı malzemelerin içeriğinde, tek katmanlı GR'nin yanında, aynı zamanda, birkaç katmanlı GR'ler (yani 2-10 katman), GO'ler (normalde tek katman), RGO'lar (normalde bir tek katman), GR nano tabakalar, ultra ince GF (yani, 10'dan fazla GR levha, ancak kalınlık olarak 100 nm'nin altında), GR şeritler ve GR noktaları gibi yapılarda mevcuttur. C/O oranı grafen bazlı malzemeler için işlevsel bir özelliktir ve hem yapısal hem de kimyasal olarak heterojen olması gerçeğiyle doğrulanabilmektedir (Wick *et al.* 2014). GR, GO ve RGO için bu özellikler Tablo 4'de özetlenmiştir.



Şekil 20. Grafen bazlı malzemelerin, fiziksel özelliklerine göre grafik edilmesi (Wick *et al.* 2014)

Tablo 4. GR, GO, ve RGO'nun Genel Özellikleri (Fahmy Taha *et al.* 2020; Catania *et al.* 2021)

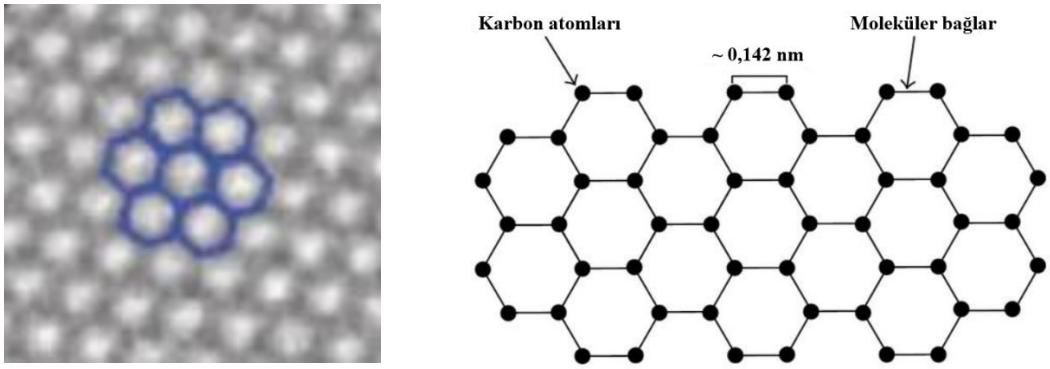
Özellikler	GR	GO	RGO
Elektron hareketliliği @ oda sıcaklığı ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	~200,000–250,000	0,1–10	2–200
Yüzey alanı (m^2g^{-1})	2630	736,6	466–758
Termal iletkenlik ($Wm^{-1}K^{-1}$)	~5000	0,5–18	1390–2275
Karbon-karbon bağ uzunluğu (nm)	0,142	N/A	N/A
Spesifik kapasitans (Fg^{-1}) (çevrimsel voltmetreye bağlı)	550	215–255	210–425
Elektriksel iletkenlik (Sm^{-1}) (indirgeme tekniğine bağlı)	~6×10^8	$5,7 \times 10^{-6}$	10^2–10^5
Tabaka direnci (Ωsq^{-1})	200	~10^{10}–10^{12}	~10^2–10^6
Avantajları	-Yüksek termal iletkenlik -Yüksek elektriksel iletkenlik -İşlevselleştirme üzerinde yüksek kontrol	-Suda dağılabilirlik -Kutupsal işlevselleştirme -Düşük maliyet -Kolay işlenebilirlik	-Yüksek termal iletkenlik -Yüksek elektriksel iletkenlik -İşlevselleştirme üzerinde iyi kontrol -Saf grafenden daha ucuz

Tablo 4. *(devamı)*

Dezavantajları	-Hidrofobiklik -Yüksek maliyet -Zor işlenebilirlik -Küçük üretim	-Düşük termal iletkenlik -Düşük elektriksel iletkenlik -Yüzeyin rastgele işlevselleştirilmesi -Sentez sonrası işlevselleştirmenin zayıf kontrolü	-Hidrofobiklik -Zor işlenebilirlik -Kullanılan üretim metodolojisi ile ilgili özellikler

Grafit (GF): Elmas ve GF, en eski ve önemli karbon allotroplarıdır. Karbonun en kararlı formu olan GF, üst üste istiflenmiş altıgen şeklindeki grafen tabakalardan oluşmaktadır. GF'nin, düzlem içi metalik bağlar nedeniyle düzlem dışına (zayıf van der Waals kuvvetleri nedeniyle) göre çok daha iyi elektriksel, termal iletkenlik, mukavemet ve modülü göstermektedir. GF'nin anizotropik özellikleri nedeniyle, reaktanın (interkalat olarak adlandırılır) grafen katmanları arasında kalmasına izin vererek, bileşikler (interkalasyon bileşikleri olarak adlandırılır) oluşturarak kimyasal reaksiyonlara girebilir. Bu tür reaksiyonlar *interkalasyon* olarak bilinir. İnterkalat ve GF arasında yük transferinin olduğu bir grafit interkalasyon bileşiği (GIC), elektriksel olarak GF'den daha iletken olma eğilimindedir. Büyük ölçeklerde farklı kalitelerde GF üretmek için bazı teknikler kullanılır, bu nedenle GF çeşitli yapısal, fonksiyonel, kimyasal ve çevresel uygulamalarda en yaygın kullanılan malzemelerden biridir (Chung 2002).

Grafen (GR): GR, GF'nin tek tabakalı formudur. İlk olarak Geim ve ark., GF'den atomik ölçekte kalınlığa sahip tek bir GF tabakası hazırlamak için deneysel bir yöntem göstermişlerdir (Novoselov *et al.* 2004). GR, bal peteği şeklindeki kristal kafesinde yoğun bir şekilde düzenlenmiş sp^2 formunda bağlanmış karbon atomlarına ve 2D bir yapıya sahip olması ile araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Şimdiye kadar GR, 0,34 nm levha kalınlığı ile en ince ve en güçlü nanomalzemedir. GR'deki her karbon atomu, bir σ bağı yoluyla üç bitişik karbon atomuna bağlanır. Kalan p elektronları, bir bağ oluşturamamaları nedeniyle büyük olasılıkla çevredeki atomlarla bir π bağı oluşturur ve bağlanma yönü GR düzlemine diktir. GR'nin yapısı çok kararlıdır ve C-C bağ uzunluğu sadece 0,142 nm'dir (Şekil 21). GR'nin her bir karbon atomu arasındaki bağlantı çok güçlüdür. GR'nin elektronları iç yörüngede hareket ettiğinde, yabancı atomların girişimi veya kafes kusurları nedeniyle saçılma olayı olmaz. Bu benzersiz kafes yapısı, GR'ye çeşitli mükemmel özellikler vermektedir (Madurani *et al.* 2020; Yu *et al.* 2020).

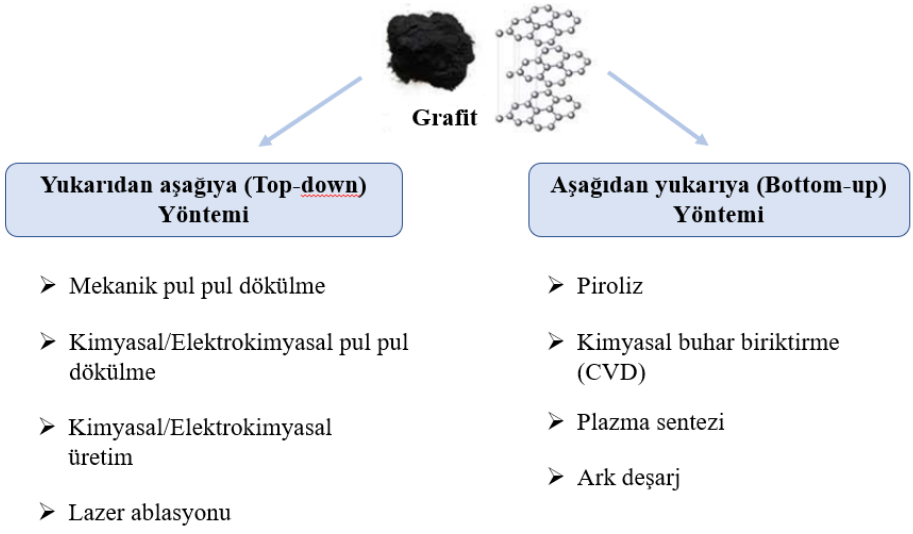


a) **b)**

Şekil 21. a) Mavi kaplamalı altıgenlerle bozulmamış grafenin kafes yapısı (Huang *et al.* 2012), **b)** Bir grafen tabakasının yapısının şeması (Roberts *et al.* 2010)

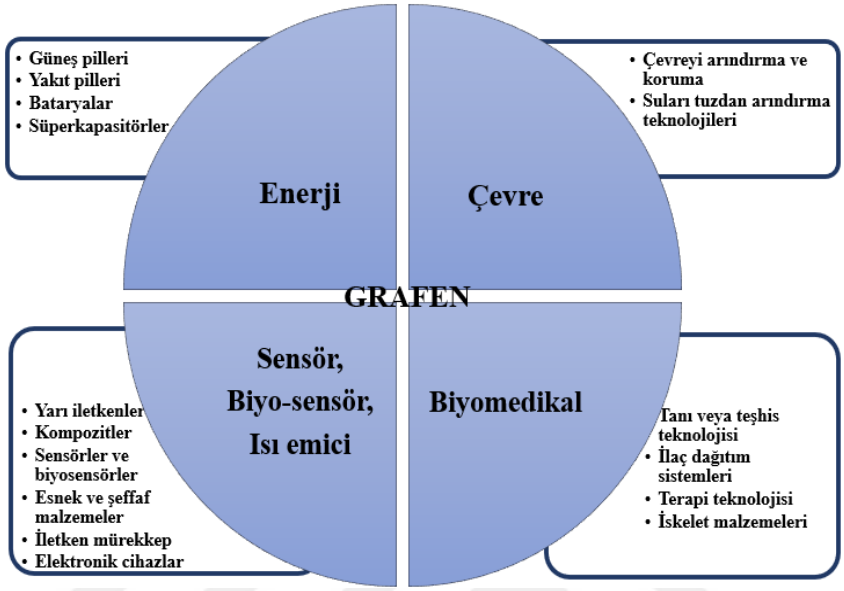
GR üretiminde bazı kimyasal ve fiziksel teknikler geliştirilmiştir. Bu yöntemler yukarıdan aşağıya (top-down) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) olmak üzere iki başlık altında toplanmıştır. Şekil 22'de GR sentez yöntemleri şematik olarak verilmiştir.

Yukarıdan aşağıya yönteminin ilkesi, başlangıç malzemesi olarak kullanılan grafitin pul pul dökülmesidir. Yukarıdan aşağıya tekniği büyük ölçekli GR üretimi için uygulanması çok kolaydır. Aşağıdan yukarıya yöntemi, sıcaklık, basınç, akış hızı gibi değişkenleri kontrol ederek (kontrollü koşullar altında) gerçekleştirilen bir başlangıç malzemesinin biriktirilmesi (genellikle substratlar üzerinde GR yapısının büyümesini) olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntem grubunda bazı yapısal kusurları olan ve iyi elektronik özelliklere sahip yüksek kaliteli bir GR üretilebilmektedir. Bununla birlikte, üretilen GR miktarı, yalnızca sınırlı bir alanda kullanılabilecek kadar küçüktür (Madurani *et al.* 2020; Liu *et al.* 2022).



Şekil 22. Grafenin üretim yöntemleri (Madurani *et al.* 2020)

GR, diğer destek malzemelere göre çok iyi fiziksel özelliklere sahiptir. Örneğin; çok iyi optik şeffaflık veya geçirgenlik (% 97,7), yüksek termal iletkenliğe (5000 W/m.K), yüksek elektron hareketliliğe (250000 $cm^2/V.s$), yüksek Young modülü değerlerine (0,25-1 TPa), geniş yüzey alanına (2630 m^2/g), yüksek kırılma mukavemeti (42 N/m) ve çok iyi elektriksel iletkenliğe sahiptir (Hou *et al.* 2011; Madurani *et al.* 2020).



Şekil 23. Grafenin uygulama alanları (Madurani *et al.* 2020)

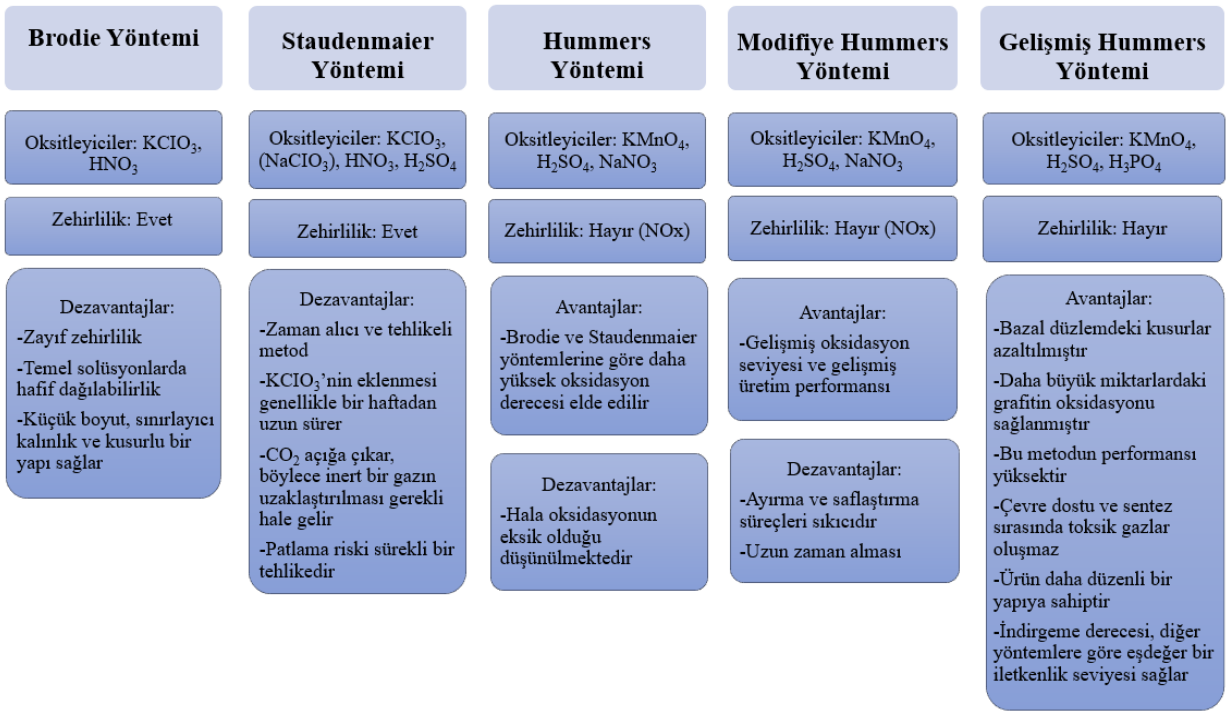
GR, bu üstün özellikleri (yani ayarlanabilir bant aralığı, olağanüstü elektronik taşıma davranışı, mükemmel termal iletkenlik, yüksek mekanik dayanım ve büyük ölçüde ayarlanabilir yüzey alanı) nedeniyle Şekil 23'de de gösterildiği gibi çok çeşitli uygulama alanlarında popüler hale gelmiştir. Enerjinin dönüştürüldüğü (yakıt pilleri) ve depolandığı (süperkapasitörler) sistemler, elektronik cihazlar, esnek ekranlar, hassas sensörler, güneş panelleri, ilaç dağıtım taşıyıcıları, korozyon önleyici kaplamalar gibi birçok uygulama alanı bulmuştur (Liu *et al.* 2022).

Wu ve ark., PEM yakıt pillerinde daha iyi ORR'yi sağlamak için, GR nano plakaları ve Pt nanoparçacıklı katalizörleri ile dayanıklı bir alternatif destek materyali sentezlediler ve bunları XC-72 ile karşılaştırdılar. XC-72, GR, Pt/XC-72 ve Pt/GR, 120 saatlik elektrokimyasal yüzey oksidasyonuna tabi tutulmuşdur. Elektrokimyasal ölçümlerin sonucunda, GR'nin hayati öneme sahip olduğu ve elektrokimyasal direncin büyük ölçüde arttığı gösterilmiştir (Wu *et al.* 2011).

Grafen oksit (GO): GO, grafenin türevleri olarak kabul edilen grafen bazlı malzeme grubunun bir diğer önemli üyesidir. GO'in keşfi, GR'nin keşfedilmesinden çok daha öncedir. 1858'da GO ilk olarak grafitin oksidasyonu ve pul pul dökülmesiyle sentezlenmiştir (William *et al.* 1958). GO'in yüzeyi grafitten farklı özellikler sergilemektedir. GR ile

karşılaştırıldığında, GO, düşük üretim maliyeti, büyük ölçekli üretim ve kolay işleme avantajlarına sahiptir. Yapısısında aktif O_2 içeren fonksiyonel gruplar (hidroksil (C–OH), karboksil (C=O) ve epoksi grupları (C–O)) oldukça fazla bulunmaktadır. GO, O_2 içeren fonksiyonel gruplar nedeniyle GR'den daha yüksek kimyasal aktivite sergilemektedir. Bu nedenle, nanoparçacıkları yüklemek için ideal bir substrat veya kovalent/kovalent olmayan modifikasyon tasarımı için katalitik aktif merkezler olabilirler. Bu durum hem büyük ölçekte grafen bazlı malzeme üretmek için istenen uygun yöntemleri sunmaktadır, hemde uygulama alanlarını genişletmektedir (He *et al.* 2017).

GO, Brodie, Staudenmaier veya Hummers-Offeman yöntemleriyle veya ikincisinin varyasyonları, yani Modifiye Hummers yöntemi veya Geliştirilmiş Hummers yöntemi ile sentezlenebilmektedir (Brodie 1859; Staudenmaier 1898; William *et al.* 1958; Marcano *et al.* 2010). Bu yöntemler arasındaki ana farklar, Şekil 24'te özetlenmiştir.

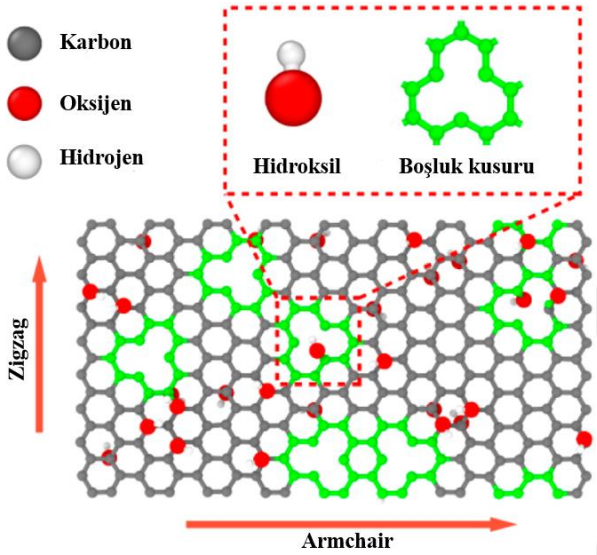


Şekil 24. GO'in sentez yöntemleri (López *et al.* 2016)

Oksijen içeren fonksiyonel gruplar, GR levhalarının kenarlarında bulunur ve yarı iki boyutlu levhaları stabilize eder. GO'nun atomik katmanları genellikle bazal düzlemde fenol epoksi-epoksit gruplarını ve kenarlarda iyonlaşabilen karboksilik asit gruplarını içermektedir. İyonize kenardaki asit grupları, çevreleyen ortamdaki zayıf dipol ve dört kutuplu van der Waals etkileşimi yoluyla GO'nun sulu dispersiyondaki tek tabakalı bir tabaka halinde stabilizasyonunu sağlar. Bu, GO'ya yüksek derecede işlenebilme ve çözelti içinde dağılabilme yeteneği kazandırmıştır (Ke and Wang 2016). GO hem aromatik (sp^2) hem de alifatik (sp^3) alanlar içermektedir, ayrıca, oldukça büyük hidrofilik karboksil grupları ve hidrofobik grafen

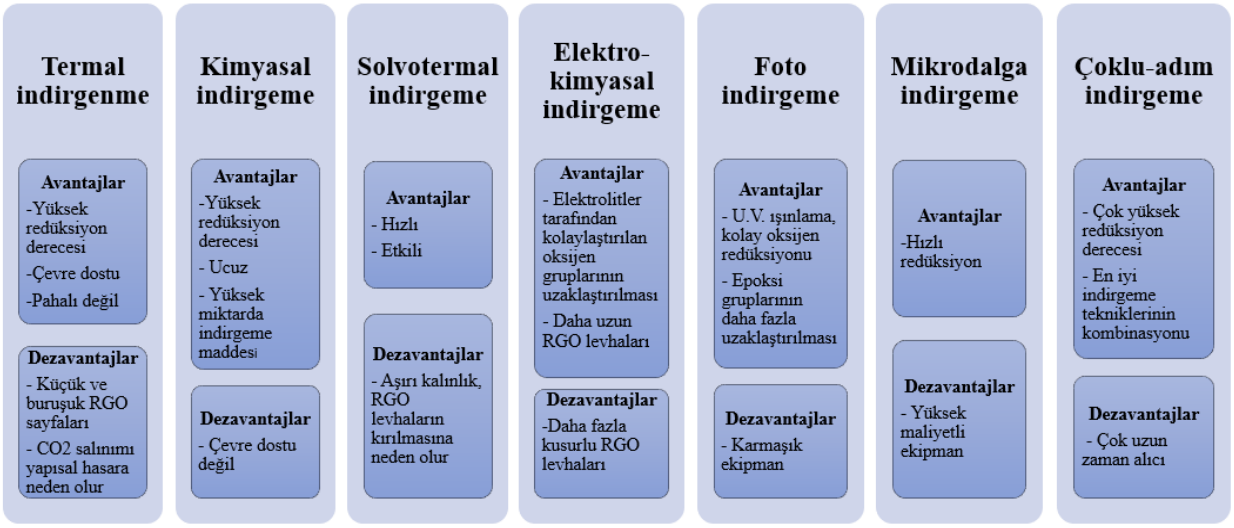
yapısı nedeniyle amfifiliktir. Bu da yüzeyinde meydana gelebilecek etkileşimlerin tipinde bir artışa yol açmaktadır (Yu *et al.* 2020). Sonuç olarak, GR doğası gereği hidrofobikken, GO hidrofiliktir.

İndirgenmiş grafen oksit (RGO): GO yüzeyindeki O_2 içeren fonksiyonel gruplarının azaltılmasıyla, kısmen GO ile tek tabaka GR arasında bir yapı elde edilmektedir. Bu yapı daha çok hidrofobik yüzeye sahip olan RGO'dur (He *et al.* 2017).



Şekil 25. Rastgele dağıtılmış boşluk kusurları ve hidroksil grupları ile RGO'nun şematik resmi (Yang *et al.* 2019)

GO'te O_2 içeren grupların bol miktarda bulunması, elektron transfer hızını baskılayarak yapının özdirencinde artışa yol açmaktadır. Ayrıca GO, karbon atomlarının sp^3 hibridizasyonu nedeniyle geniş bant aralıklı bir yalıtkan gibi davranmaktadır. İletkenliği arttırmak için GO'ten O_2 içeren grupları çıkararak GR benzeri nano tabakaya, yani RGO yapısına ulaşılmaktadır. Bununla birlikte, bozulmamış GR'ye kıyasla, RGO hala kusurlar içermektedir (Şekil 25). Örneğin, fiziksel-kimyasal özellikleri önemli ölçüde etkileyen Stone-Wales kusurları (yani beşgen/yedigen bağlı karbon atom ağı) RGO'da gözlemlenebilmektedir (Liu *et al.* 2022).



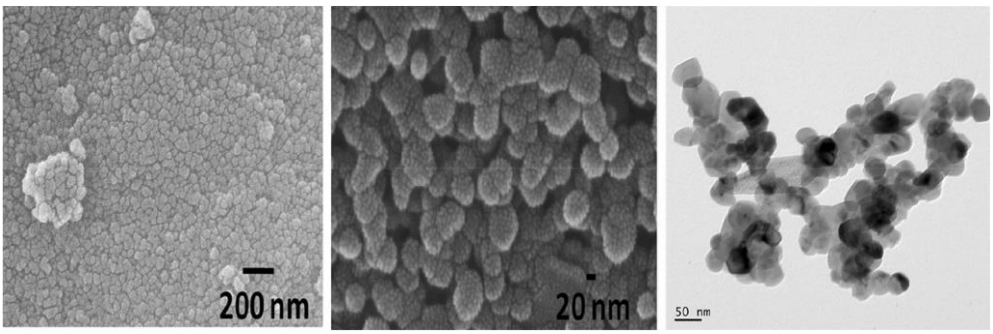
Şekil 26. RGO üretiminde kullanılan indirgeme stratejilerinin avantajları ve dezavantajları (Lavin-Lopez *et al.* 2017)

GO ile RGO arasındaki en önemli fark C/O oranıdır. RGO'nun yüzeyindeki O_2 içeren fonksiyonel gruplar ne kadar çok azaltırlırsa, yani C/O oranı ne kadar artarsa, yapı o kadar GR'ye benzemektedir. GO ve RGO, kimyasal bileşimlerindeki farklılıklardan dolayı farklı kimyasal ve yapısal özellikler göstermektedir. En belirgin farklılıklar bu malzemelerin elektriksel iletkenliği, hidrofilik davranışı, mekanik dayanımı ve dağılabilirliğinde gözlemlenmektedir. Çeşitli hazırlama yöntemleriyle, GO'daki O_2 içeren grupların miktarı ve dağılımı ayarlanabilmektedir. Bu durum fizikokimyasal özelliklerde farklılığa yol açmaktadır. Böylece RGO, kataliz, biyotıp, kimyasal sensörler ve enerji depolama gibi geniş uygulama alanları sunmaktadır (Liu *et al.* 2022). RGO üretiminde çeşitli sentez yöntemleri kullanılmaktadır. Bunlar genel olarak; termal, kimyasal, solvotermal, elektrokimyasal, foto, mikrodalga ve çoklu adım indirgeme yöntemleridir. RGO üretiminde kullanılan indirgeme stratejileri ve bu stratejilerin avantajları-dezavantajları Şekil 26'da özetlenmiştir. Ayrıca, kafes kusurları, GO ve RGO gibi O_2 içeren fonksiyonel grupları (karboniller ve hidroksiller gibi) içeren grafen türevleri, çeşitli organik veya inorganik türlerin bağlanması için çekici substratlar olarak kullanılabilmektedir (Hou *et al.* 2011; Alkire *et al.* 2015).

Aerojeller

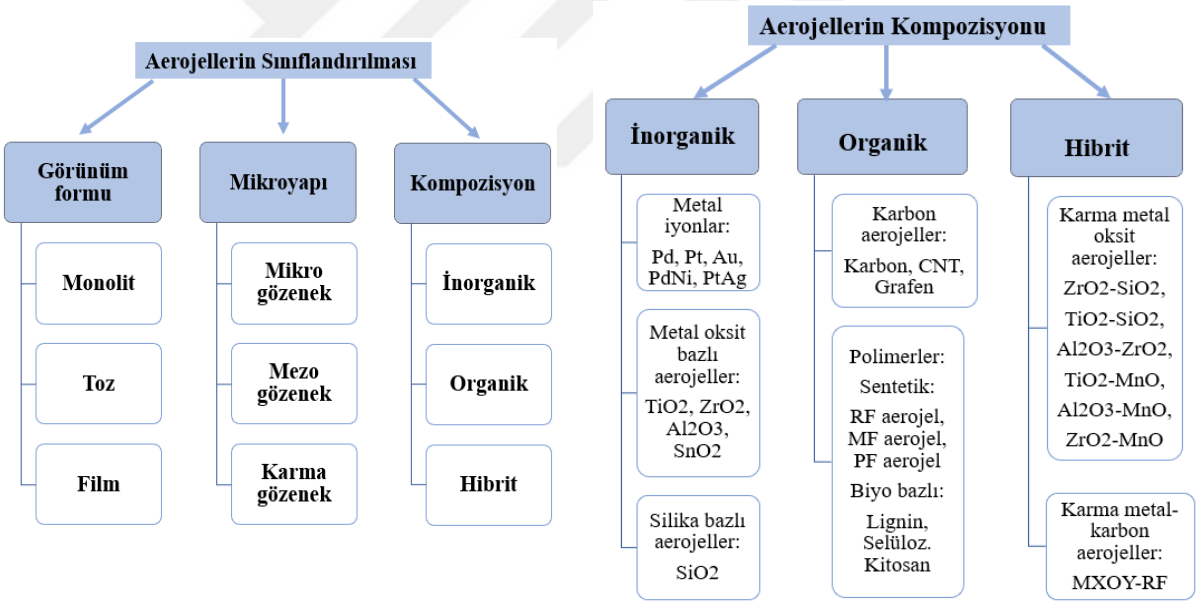
Aerojeller, ilk olarak 1932'de, Samuel Kistler tarafından sentezlenen tipik nanomalzemelerdir (Kistler and Technology 1932). Aerojeller, öncü jelin sıvı bileşeninin ekstraksiyon işlemiyle bir gazla değiştirildiği, yüksek spesifik yüzey alanlarına (100~1600 m^2/g^1) ve büyük gözenek hacimlerine (ultra düşük yoğunluk: 0,003-0,500 g/cm^3) sahip polimerik ağlardan oluşmaktadır. Aerojelin 3D ağ yapısının mikroskobik görüntüleri, Şekil 27'de gösterilmektedir. Aerojeller çoğunluğu hava olan malzemelerdir (% 95 hava) ve bu yüzden son derece hafiftir. Aerojelin popülaritesi, uzay uygulamalarında kullanıldıktan sonra

sürekli olarak artmıştır (Alwin *et al.* 2020). Ayrıca ısı yalıtımı (düşük ısıl iletkenlik), elektrokatalizör (yakıt pilleri), fotokatalizör, adsorpsiyon (CO_2 giderimi, H_2 depolaması gibi), optik ve enerji depolamada (süperkapasitörler) kullanılabilmektedir (Ülker *et al.* 2014).



Şekil 27. Aerojelin 3D ağ yapısının mikroskobik görüntüleri (Alwin *et al.* 2020)

Aerojel, fiziksel durumuna göre monolit, toz ve film olarak sentez sırasındaki kurutma yöntemlerine göre aerojel, kserojel, kriyojel ve hidrojel olarak sınıflandırılmaktadır (Du et al., 2013). Aerojeller bileşimlerine göre üç ana kategoriye ayrılmaktadır. Bunlar inorganik aerojeller, organik aerojeller ve aerojel kompozitleridir (Alwin *et al.* 2020) (Şekil 28).



a) **b)**

Şekil 28. a) Aerojellerin sınıfladırılmasının şematik gösterimi (Keshavarz *et al.* 2021), **b)** Aerojellerin kompozisyonlarına göre sınıflandırılmasının şematik gösterimi (Keshavarz *et al.* 2021)

Aerojellerin fiziko-kimyasal özellikleri (spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı gibi), öncü sentez malzemesinin kimyasal yapısı, reaktan konsantrasyonları (özellikle katalizör oranı), reaksiyon koşulları (pH ve jelleşme sıcaklığı) ve kurutma tekniği gibi çok çeşitli faktörlere bağlıdır (Aegerter *et al.* 2011). Aerojel nanoyapılarını sentezlemek için farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar Tablo 5'de özetlenmiştir.

Tablo 5. Aerojel Sentezinde Kullanılan Yöntemler (Alwin *et al.* 2020)

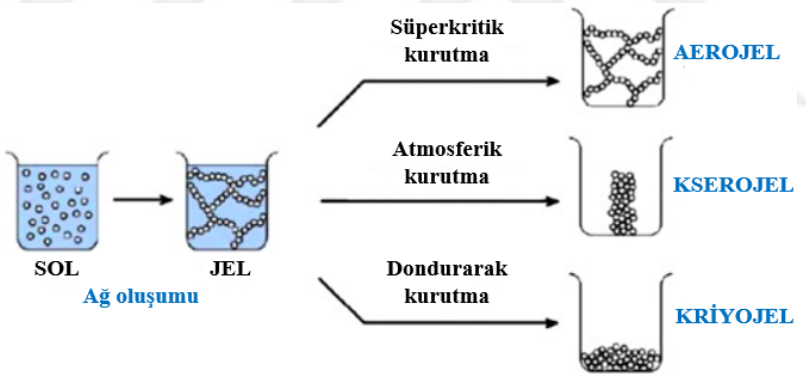
Sentetik metod	Açıklama	Avantajlar	Dezavantajlar	Sentezlenen aerojeller
Sol-jel	En yaygın tekniktir, Hidroliz ve yoğuşma reaksiyonlarını içerir, Çapı 1 nm ile 1 µm arasında değişen katı parçacıkların koloidal süspansiyonu soldür, 3D ağ yapısı jeldir, Jelleşmede solun pH'sı ve sıcaklığı önemli parametredir.	Basit ve yaygın olarak incelenmektedir, Monolitler elde edilebilir.	Aerojeller şekilsizdir, Hidroliz ve yoğuşma çok hızlıdır, Zaman alıcıdır.	İnorganik oksit aerojeller, Karbon aerojeller, Kompozit aerojeller
Epoksit ilavesi		Hidroliz ve yoğuşma kontrol edilebilmektedir, Nihai aerojelin özellikleri ihtiyaca göre ayarlanabilmektedir	Elde edilen aerojeller amorftur, Zaman alıcıdır.	ZnO, Fe_2O_3, Cr_2O_3, Co_3O_4, Gd_2O_3, Ta_2O_5
Kendi kendine dizilim	0D nanoyapıların izotropik montajını veya 1D veya 2D nanoyapıların anizotropik montajını içermektedir, Tiyolat sınırlaması yoluyla nanopartikül yapı bloklarının oluşumunu içermektedir, Kontrollü yüzey grubu kaybı yoluyla jelleşme başlatılmaktadır,	Büyük ve karmaşık yapılar elde edilebilmektedir, Kristal aerojeller elde edilmektedir.	Yapı taşlarının montajını kontrol etmek zordur	Kalkojenit, Karbonitrit, İnorganik oksit aerojeller, Metalik aerojeller
Kalıp		Yüksek kristalli aerojeller elde edilmektedir, Yapı taşlarının dizilimi kontrol edilebilmektedir	Şablonların çıkarılması zordur ve aerojel ağına zarar vermektedir	Fonksiyonel aerojeller
Emülsiyon	Aynı iç yapısal özelliklerini koruyarak aerojeller mikroküresel formda sentezlenmektedir, Hem inorganik hem de polimerik aerojellerin mikroküresel parçacıkları sentezlenebilmektedir.	Aerojeller mikro küresel ve diğer formlarda elde edilebilir.	Emülgatörü çıkarmak zordur.	Polimerik aerojeller, İnorganik oksit aerojeller
3D baskı	Son derece hafif 3D gözenekli nanoyapıların üretimi için geliştirilmiş bir teknolojidir, Yapı taşlarını katman katman birleştirerek 3D yapıları imal etme sürecidir.	Hibrit ve modern teknik Çeşitli nanoyapılar üretilebilir	Yüksek fiyat Çözeltinin viskozitesi korunmalıdır Malzemenin reolojisi çok önemlidir	Polimerik aerojeller, Kompozit aerojeller

Ağ oluşumu (hidroliz ve yoğuşma): Aerojel ağının oluşumu, öncü malzemelerin hidrolizi ve birincil nanoparçacıkların yoğunlaştırılması olmak üzere iki temel adımı içermektedir. İlk aşamada, öncüler tarafından hidroksil grupları oluşturulmaktadır. İkinci adımda ise, mekanik olarak kararlı bir ağ yapısı geliştirilinceye kadar çapraz bağlanma reaksiyonları gerçekleşmektedir (Alwin *et al.* 2020).

Kurutma teknikleri: Kullanılan kurutma tekniği, aerojelin spesifik yüzey alanını, gözenek boyut dağılımını ve ortalama gözenek boyutunu etkilemektedir. Bu parametreler aerojelin kullanıldığı çeşitli alanlarda performansını etkilemektedir. Kurutma sırasında, gözenek duvarlarını geri çeken sıvı-buhar menisküs oluşumu nedeniyle gözenek sıvısını jel ağını büzülmeden uzaklaştırmak çok önemlidir. Gözenek duvarlarına etki eden kılcal basınç (denk. 16), sıvının yüzey gerilimi tarafından kontrol edilen gözenek yarıçapı (Menisküsün eğrilik yarıçapı ile ilişkili olarak kılcal kuvvetler meydana gelir) ile ters orantılıdır.

$$P_c = \frac{2\gamma \cos\theta}{r_P} \tag{16}$$

Burada, P_C, kılcal basınç, γ, gözenek sıvısının yüzey gerilimi ve r_P ile temsil edilen gözenek yarıçapıdır (Woignier *et al.* 2018).



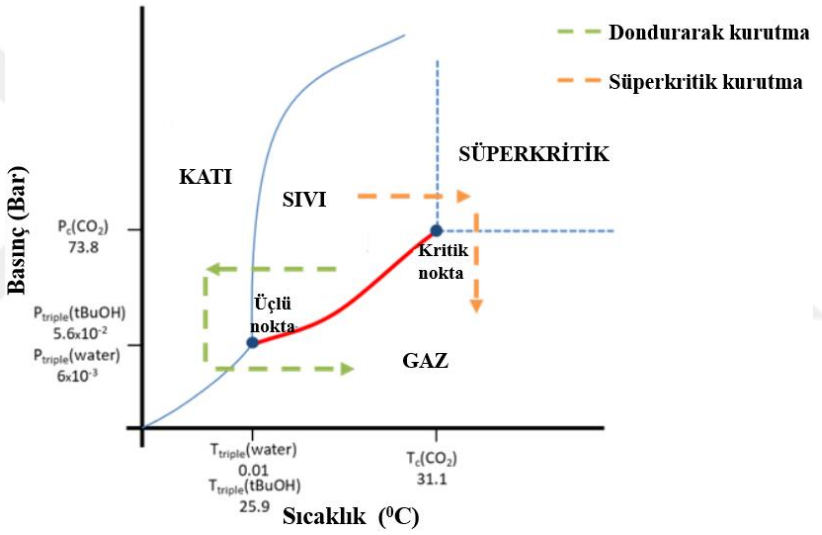
Şekil 29. Islak jelin kurutulma metodları (García-González *et al.* 2012)

Çeşitli jel kurutma teknikleri uygulanmaktadır. Bu yöntemler kılcal kuvvetleri azaltarak, gözenek yapısının büzülmesini önlemektedir ve mezogözenekli aerojellerin oluşumuna neden olmaktadır (Pierre and Pajonk 2002).

Süperkritik kurutma: Gözeneklerdeki sıvının yüzey gerilimi tarafından geliştirilen kılcal kuvvetler, gözenekli ağ yapısının büzülmesinden sorumludur. Bu büzülmeyi en aza indirmenin yolu, gözeneklerdeki sıvıyı sıfıra yakın yüzey gerilimine sahip olan bir sıvıyla değiştirerek yüzey gerilimini azaltmaktır. Süperkritik kurutmada sıvı-buhar ara yüzeyi oluşturulması engellenip ve ilgili kılcal basınçtan kaçınılmaktadır. Bu sıvılar, sıvı ve gazların aralarında bulunan ve gazdan sıvıya küçük basınç ve sıcaklık değişimleriyle sürekli olarak ayarlanabilen yoğunluk, viskozite ve yayılma gibi fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Bir

sıvının, sıcaklığı ve basıncı, kritik sıcaklığı (T_c) ve basıncı (P_c) aştığında, artık o sıvı "süper kritik" formu almaktadır (Şekil 30). Kritik noktada, gaz fazının yoğunluğu sıvı fazın yoğunluğuna eşit olur, gaz ve sıvı arasındaki arayüz kaybolur. Bu durumda, gözenek duvarına etki eden kılcal kuvvet sıfır olur. Bu nedenle, kurutma sırasında, önemli bir büzülme yaşamadan ıslak jelin gözenekli ağ yapısını korumaktadır. Bu şekilde nihai ürün "aerojel"dir (Cansell *et al.* 2003).

Dondurarak kurutma: Bu yöntemde önce gözenek sıvısı, düşük genleşme katsayısına ve donma noktasına sahip başka bir sıvı (metanol, 94 ^{0}C; etanol, 117 ^{0}C) ile değiştirilmelidir. Daha sonra gözenek sıvısı donma noktasına (kristalleştirme) getirilir ve donmuş katı, gözenek duvarlarını etkilemeden vakum altında süblimasyon yoluyla uzaklaştırılır. Bu yöntemde elde edilen 3D malzemeye "kriyojel" adı verilmektedir. Bu yapıların yüzey alanı, aerojellere göre biraz daha küçük olmaktadır (Woignier *et al.* 2018).



Şekil 30. Bazı maddelerin süperkritik faz diyagramları

Ortam basıncında kurutma: Süperkritik ve dondurarak kurutma teknikleri, risk ve yüksek maliyet nedeniyle büyük ölçekli aerojel üretimi için uygun değildir. Bu durum aerojellerin ve kriyojellerin ticarileşmesini zorlaştırmaktadır. Bununla birlikte, ortam basıncında kurutma çok basittir ve büyük ölçekli aerojel üretimi için ekonomik olarak uygundur. Bu yöntemde gözenek sıvısının ortam basıncında kurutulması sırasında gözenek duvarlarında çökme olmadan yapıdan çıkarılması önemlidir. Bu durumun üstesinden gelmek için düşük yüzey gerilimi, düşük buhar basıncı ve yüksek moleküler hacme sahip bu çözücü ile çok basit bir solvent değişim yöntemi kullanılmaktadır. Bu teknikte gözenek sıvısı, ağda bulunan gözeneklerin duvarlarını etkilemeden, düşük yüzey gerilimine sahip başka bir sıvı (genellikle aseton) ile değiştirilmektedir. 3D ağ yapısının gözeneklerinde çökmeye fırsat

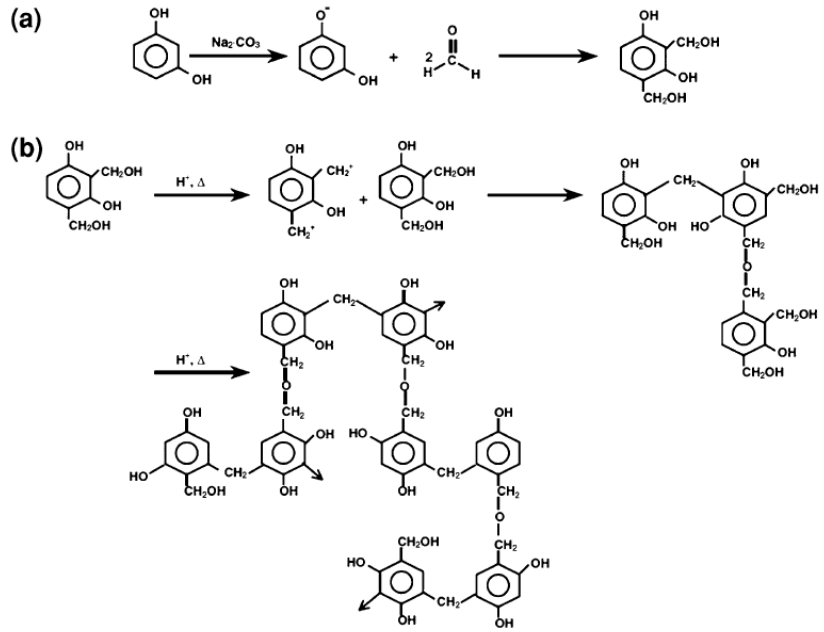
vermeden yapılan kurutma sonrasında "kserojel" yapısı elde edilmiş olmaktadır (Woignier *et al.* 2018).

Organik çözücü süblimasyonu (OSSD) ile kurutma: Asetonitril ve tert-butanol gibi düşük yüzey gerilimi, yüksek donma noktası ve kolayca süblimleşmeye uğrayan çözücüler, vakum altında süblimasyon yoluyla kolayca giderilebilmektedir (Ren *et al.* 2014). Kurutma artan vakumla ilerledikçe, önce dış yüzeyde bulunan organik çözücü buharlaşır ve bu da jelin iç sıcaklığında ani bir düşüşe yol açar, bu da katının bir kısmının daha katı hale gelmesiyle sonuçlanır. Bu katılaşmış solvent süblimleşmeye uğrar ve bu da daha fazla solventin katı hale gelmesine yol açar. Bu işlem sürekli olarak gerçekleşir ve en sonunda tam kuruma gerçekleşir (Alwin *et al.* 2020).

Organik ve Karbon Aerojeller (CA)

En yaygın kullanılan aerojeller, organik aerojellerdir ve ilk olarak, Pekala tarafından tanımlanmıştır (Pekala 1989). Tasarımlarında, resorsinol-formaldehit (RF) reçineleri temel alınmıştır. Sadece formaldehit-tipi reçineler değil, fenol-formaldehit, melamin-formaldehit, kresol-formaldehit, fenol-furfural ve aynı zamanda poliamidler, poliakrilamidler, poliakrilonitriller, poliakrilatlar, polistirenler, poliüretanlar gibi birçok kimyasal temel alınarak kullanılmıştır (Pierre and Pajonk 2002). Bunların dışında, CNT, GR ve GO dahil olmak üzere her türlü karbon bazlı aerojellerde son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek elektronik iletkenlik özellikleri ve elektrokatalitik özelliklerinden dolayı başta süperkapasitörlerde (Ciszewski *et al.* 2017) ve yakıt pillerinde (You and Kamarudin 2017) elektrot malzemeleri olarak ve ayrıca lityum iyon piller (Bakierska *et al.* 2019), güneş pilleri (Butt *et al.* 2018) ve sensörler (Zhuo *et al.* 2019) gibi alanlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır.

CA'lar, resorsinol ve formaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile sol-jel metoduyla hazırlanmaktadır (Şekil 31). Solvent değişimi, ıslak jelin kurutulması ve ardından inert atmosfer altında kurutulmuş jelin karbonizasyon veya piroliz işlemi yapılarak, kontrollü ve düzgün bir mezo-gözenekli yapıya (2-50 nm gözenek boyutu) ulaşılmış olmaktadır. Spesifik yüzey alanları 400-900 m^2/g aralığında ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahiptir (Pandolfo and Hollenkamp 2006).



Şekil 31. Resorsinolün formaldehit ile iki aşamalı bir işlemle polimerizasyon mekanizması: **a)** ekleme ve **b)** yoğunlaştırma

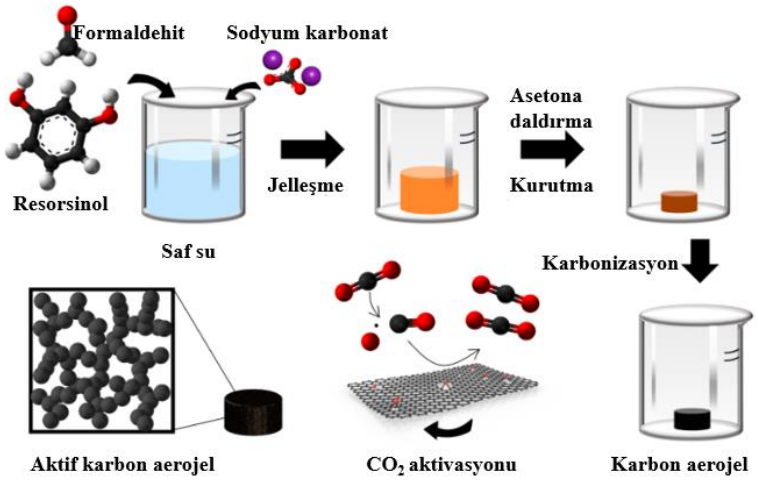
Jelleşme ve Sertleşme: Bu adımda oluşan hidrojel, polimerizasyon ve moleküllerin çapraz bağlanması yoluyla oluşmaktadır. Polimerizasyon aşamasında üç ayrı kimyasal reaksiyon meydana gelmektedir. İlk olarak, aldehit ve hidroksil grupları, katılma reaksiyonları ile hidroksimetil grupları ($-CH_2OH$) meydana getirmektedir. Hidroksimetil daha sonra metilen ($-CH_2-$) ve metilen-eter ($-CH_2OCH_2$) köprüleri oluşturmak için yoğunlaşmaya maruz kalır. Son olarak, 3D hidrojel yapısının oluşumu, çapraz bağlanma ve aglomerasyon yoluyla ilerlemektedir (Şekil 31). Hidrojel oluşumu çeşitli parametrelerle kontrol edilmektedir. Bunlar, reaktanların konsantrasyonu, çözücü, kullanılan katalizör (NaOH, Na_2CO_3, K_2CO_3 ve $Ca(OH)_2$), katalizör konsantrasyonu (pH değeri), sıcaklık, farklı sentez adımları ve sterik etkiler, vb. Güçlü nükleofilik ekleme yeteneğine sahip resorsinol anyonu, alkalin koşullar altında oluşur. Polimerler, inorganik tuzlar ve seramik nano parçacıklar gibi şablonlar da polimerizasyon işlemi sırasında şablonlu CA'nın sentezine yardımcı olurlar (Lee and Park 2020).

Solvent değişimi: Nihai jel oluştuğunda, gözeneklerde biriken sulu çözücüyü değiştirmek için organik çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Atmosferik kurutma ve dondurarak kurutma ile aerojel hazırlanmasında, yaş jellerin çekme ve çatlamalarının azaltılmasında, organik çözücünün düşük yüzey gerilimli bir sıvı ile değiştirilmesi, çözücünün gaz-sıvı arayüzündeki yüzey gerilimini önemli ölçüde azaltabilmektedir. Benzer şekilde, CO_2 ile süperkritik kurutmada, CO_2 ile su arasındaki çözünmezlik nedeniyle jeldeki sulu çözücünün uzaklaştırılması da çok önemlidir. Çözücü değişiminden sonra RF jel numunelerinde neredeyse hiç çekme olmamakla beraber uygun çözücünün seçimi çok önemlidir. Tüm organik çözücülerde aseton yaygın olarak kullanılmaktadır, çünkü düşük

kaynama noktasına ve suyunkinden çok daha düşük yüzey gerilimine sahiptir, bu da aerojelin büzülmesini ve çökmesini önemli ölçüde azaltmaktadır (Hu *et al.* 2019).

Jelin kurutulması: Kurutma, sentezdeki en zor aşamadır. Bu kadar zor olmasının nedeni, yapıda nanometre boyutunda gözeneklerin bulunması ve bu küçük gözeneklerdeki sıvının buharlaşması sırasında 10 MPa'ya (100 bar) kadar yüksek kılcal basınçların meydana gelmesidir (denklem 16). Kurutma sırasında, jel ağının iskelet yapısının büzülmesini, deformasyonunu ve hatta kırılmasını önlemenin yolu, bu iskeletin mekanik mukavemetini iyileştirmek ve kılcal kuvvet tarafından üretilen çekme gerilimini azaltmaktır. Genel olarak, üç tipik kurutma yöntemi vardır. Günümüzde, kurutulmuş jel ürünleri, aerojeller (süperkritik kurutma), kriyojeller (dondurarak kurutma) ve kserojeller (ortam şartlarında kurutma) gibi kurutma yöntemine göre sınıflandırılmaktadır. Üç yöntemden biri ile kurutulan jeller, literatür çalışmalarında, *aerojeller* olarak da adlandırılmaktadır (Reichenauer 2000; White *et al.* 2014; Hu *et al.* 2019).

Karbonizasyon: Bir aerojelin mekanik kararlılığını sağlamak için, inert bir atmosferde (N_2 veya Ar) 773-2773 K'de piroliz işlemi gerçekleştirilmektedir. Aerojellerin mikro gözenek özellikleri karbonizasyon aşamasından etkilenirken, mezo gözenekler ve makro gözenekler jelleşme veya kurutma aşamalarından daha fazla etkilenmektedir. H_2 ve O_2 fonksiyonel grupları, Karbonizasyon işlemi sırasında, fonksiyonel gruplar yapıda ayrışarak ayrılmaktadır. İşlem sonunda karbonlu bir 3D ağ yapısı ortaya çıkmaktadır. Farklı koşullar altında (1473 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda, spesifik yüzey alanının azalması veya 2273 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda, elektriksel iletkenliğin artması) karbonize olan CA'lerin fiziksel özellikleri önemli ölçüde değişmektedir. Bu nedenle, elektrokimyasal uygulamalar için hem geniş bir özgül yüzey alanı hem de yüksek elektriksel iletkenlik elde etmek için uygun sıcaklıklar gereklidir (Lee and Park 2020).



Şekil 32. Aktif Karbon Aerojel Sentezinin Temsili Gösterimi (Lee *et al.* 2023)

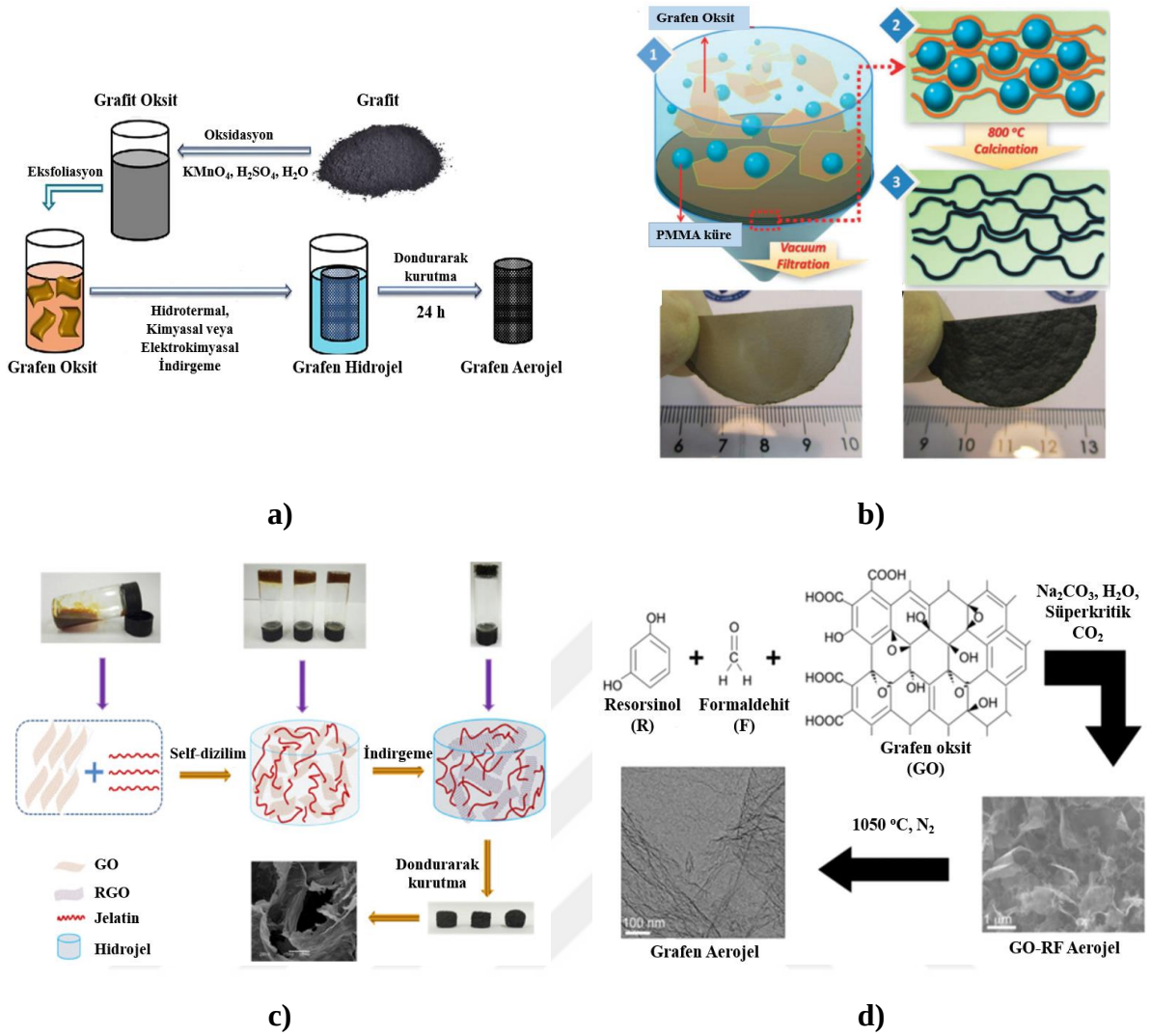
CA'lerde, daha fazla mikro gözenek oluşturmak ve spesifik yüzey alanını artırmak için potasyum hidroksit (KOH), NaOH, CO_2 ve H_2O ile fiziksel veya kimyasal olarak aktive edilebilmektedir. Fiziksel aktivasyonda, H_2O (buhar), hava ve CO_2 gibi gazlı reaktifler ve yüksek aktivasyon sıcaklığı gereklidir. Verimi ve gözenekliliği düşüktür Yıkama aşaması atlanabilmektedir. Kimyasal aktivasyonda ise bazı kimyasal reaktifler (inorganik asitler (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4), alkali hidroksitler (KOH, NaOH), inorganik tuzlar ($ZnCl_2$, K_2CO_3)) kullanılmaktadır. Yüksek aktivasyon sıcaklığı gereklidir. Verimi ve gözenekliliği yüksektir. Yıkama işlemi esastır. Aşındırıcı reaktifler nedeniyle bakım sorunu yaşanabilmektedir (Lee and Park 2020).

Grafen Aerojeller

Grafen aerojeller, organik aerojellerin bir sınıfıdır. Benzersiz elektronik, termal, mekanik, kimyasal özellikleri ve potansiyel teknik uygulamaları nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Sentezlenirken öncü malzeme olarak grafen bazlı malzemeler kullanılmaktadır. Grafenin içsel özelliklerini yüksek gözenek hacmiyle bütünleştiren bir 3D karbon malzeme oluşturmak için 2D grafenin bir bağlayıcı malzeme ile kombinasyonu yoğun bir şekilde araştırılmıştır (Lee *et al.* 2008; Worsley *et al.* 2010; Bianco *et al.* 2018).

Gözenekli grafen aerojelleri oluşturmak için organik moleküller, metal iyonları ve polimerler dahil olmak üzere farklı bağlayıcı malzemeler kullanılmıştır (Bai *et al.* 2011; Li *et al.* 2017). Grafenin düşük dağılma özelliklerinden dolayı, 3D grafen ağları oluşturmak için bir yapı taşı olarak bozulmamış GR yerine kabul edilebilir çözünürlüğe sahip GO kullanılmaktadır (Huang *et al.* 2013; Hu *et al.* 2017; Yang *et al.* 2018). GO tabakalarının O_2 içeren fonksiyonel grupları (hidroksil, aldehit veya karboksil) bağlayıcı malzeme ile başlıca kovalent bağlantı bölgeleridir (Xu *et al.* 2010; Gorgolis and Galiotis 2017).

Grafen aerojel sentezi ile ilgili olarak, yaygın olarak dört yöntem kullanılmaktadır (Şekil 33). Bu yöntemler; (i) hidrotermal indirgeme, (ii) sol-jel, (iii) kalıba yönelik indirgeme ve (iv) kimyasal indirgemedir.



Şekil 33. Grafen aerojel sentez yöntemleri, **a)** Hidrotermal indirgeme yönteminin temsili gösterimi (Riaz *et al.* 2017), **b)** Kalıba yönelik indirgeme yönteminin temsili göterimi (Su 2012), **c)** Kimyasal indirgeme yöntemi temsili gösterimi (Liu *et al.* 2017), **d)** Sol-jel yönteminin temsili gösterimi (Worsley *et al.* 2010)

Hidrotermal indirgeme: Bu yöntemde, ilk olarak, bir GO süspansiyonu hazırlanmaktadır. Daha sonra bu süspansiyon grafen hidrojelinin üretilmesi için yüksek sıcaklık ve yüksek basınca tabi tutulmaktadır. Nihai aerojel yapılarını hazırlamak için ise süper kritik veya dondurularak kurutma yöntemleri kullanılmaktadır (Xu *et al.* 2010) (Şekil 33.a). Wu ve arkadaşları, yüksek verimde ORR sağlamak için katot katalizörleri olarak N katkılı 3D grafen aerojel (N-GA) tarafından desteklenen Fe_3O_4 nanoparçacıkları (Fe_3O_4/N-GA) sentezlemişlerdir. Hidrotermal indirgeme, dondurarak kurutma ve ısıl işlem gibi sentez basamaklarını kullanarak, 3D monolitik Fe_3O_4/N-GA hibritlerini başarıyla üretmişlerdir. Ek olarak, Fe_3O_4/N-GA'lar, ticari Pt/C katalizöründen daha yüksek akım yoğunluğuna, düşük çevrimsel akıma, düşük H_20_2 verimine, daha yüksek elektron transfer sayısına ve daha iyi dayanıklılığa sahip olduğunu gözlemlemişlerdir (Wu *et al.* 2011).

Kalıba Yönelik İndirgeme: Bu yöntemde, kontrol edilebilir, homojen makro gözenekleri ve kuyruklu mikro yapılar tercih edilirken, rastgele ara bağlantı yapıları önlenmektedir. Uygun gözenek dağılımı sağlamak için bazı kalıplar (buz kristalleri, su damlacıkları veya koloidal parçacıkları) kullanılmaktadır (Şekil 33.b). Chen ve ark. kalıba yönelik indirgeme yöntemiyle makro-gözenekli "kabarcık" grafen filminin sentezlendiğini bildirmiştir. Bu çalışmada monodispers polimetil metakrilat (PMMA) 'nın bazı lateks küreleri kalıp olarak kullanılmıştır. GO ve PMMA süspansiyonu karıştırılmıştır. Filtrasyon ve ekstrasyon işlemlerinden sonra 800 °C'de kalsine edilmiştir. Aynı zamanda GO'in termal olarak grafene indirgemesi sağlanmaktadır. Termogravimetrik sonuçlara göre, GO içinde bulunan O_2 içeren fonksiyonel grupların 230° C'de yapıdan ayrıldığı bulunmuştur. Ayrıca PMMA kürelerinin piroliz edildiği ve bu yapıların 400 °C'de yapıdan ayrıldığı bulunmuştur. Son olarak grafen ara tabaka kalıbı görevi gören PMMA kürelerinden türetilmiştir (Su 2012).

Kimyasal İndirgeme: Bu yöntem, tek aşamalı ve kolay bir yöntemdir. İlk aşamada, GO çözeltisine indirgeyici ajanlar eklenerek hidrojel elde edilmektedir. Daha sonrasında ise, süper kritik kurutma veya dondurarak kurutma yapılarak grafen aerojelleri elde edilmektedir (Şekil 33.c). Zhang ve ark. çalışmalarında yaygın olarak kullanılan toksik HI yerine düşük maliyetli ve çevre dostu olan oksalik asit (OA) ve sodyum iyot (NaI) kullanmışlardır (Zhang *et al.* 2012).

Sol-Jel Yöntemi: Bu yöntemde, geleneksel organik sol-gel kimyası kullanılmaktadır (Şekil 33.d). Worsley ve ark., resorsinolün ve formaldehitin, bir katalizörün varlığında oluşturduğu hidroksimetil kürelerinin, GO tabakalarına çapraz bağlanmasıyla bir sol oluşturmuşlardır. Bu karışım, jelleşmesi için cam kalıplara aktarılmıştır ve bir fırın içinde 85 °C'de 12-72 saat süreyle tutulmuştur. Elde edilen jellerin gözeneklerindeki suyun çıkarılması için asetona atılmıştır. Islak jeller, süper kritik CO_2 ile kurutulmuştur. R-F aerojellerin nihai organik aerojel yapısına ulaşması için piroliz işlemi yapılmıştır (Worsley *et al.* 2011).

PEM Yakıt Pillerinde Kullanılan Katalizörler

Elektrokatalizörler elektrokimyasal süreçleri hızlandırmaktadır. Yakıt hücrelerinin elektrot-elektrolit arayüzündeki reaksiyon kinetiği, yakıt hücrelerinin performansını ve hizmet ömrünü etkilemektedir. Ayrıca, Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı, 2005 mali yılı yıllık ilerleme raporuna göre, CL, bir yakıt hücresi yığınının tüm maliyetinin % 77'sini oluşturduğunu bildirmişlerdir (Carlson *et al.*). Maliyetin düşürülmesi ve performansın arttırılması için katalizör seçimine ve tasarımına dikkat edilmelidir. Bir elektrokatalizörün birkaç gereksinimi karşılaması gerekmektedir (Xing 2008):

(i) Yüksek enerji verimliliği için yüksek elektrokimyasal aktiviteye ve katalizör yüzeyinin zararlı yan ürünlere direnme yeteneğinin yüksek olması için kontaminasyon toleransına sahip olması gerekmektedir.

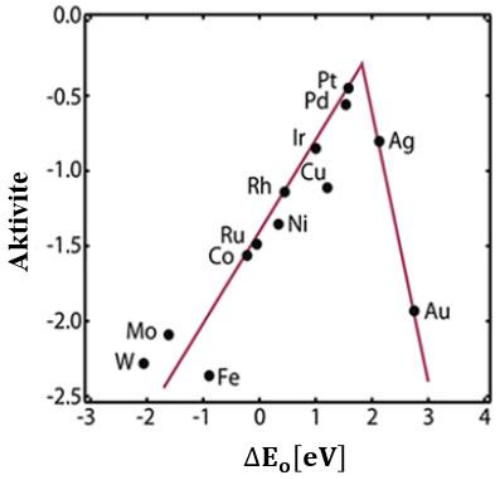
(ii) Metal katalizörlerinin yüksek oranda dağılmış olduğu, yüksek elektrokimyasal alanına (ECSA) sahip olmalıdır. Bu şekilde katalizör yüklemesi oranı da azaltılmış olacaktır.

(iii) Katalizörler, kimyasal etkilere karşı kararlı ve uzun çalışma saatlerinde korozyona karşı dayanıklı olmalıdır.

(iv) Katalizörler, yüksek elektron transferi için iyi elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır.

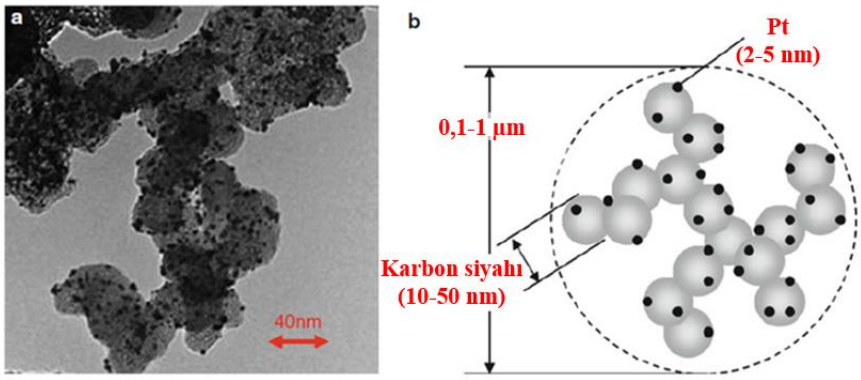
(v) Uygun katalizör desteği seçilmelidir. Genel olarak, destek malzemeler, elektrokatalizörün aktif fazının yüzeyinde aglomera olmadan dağılımını sağlamaktadır. Bu da katalizörün aktivitesini ve seçiciliğini arttırmaktadır. Bu nedenle, bir katalizör desteği, yüksek yüzey alanına, yüksek elektrik iletkenliğine, kimyasal stabiliteye ve düşük maliyete (üretimi ucuz) sahip olmalıdır.

Son on yılda, nanobilimciler yakıt hücreleri için yeni elektrokatalizörler üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Bu zamana kadar Pt, üstün katalitik aktivitesi ve uzun vadeli çalışma stabilitesi nedeniyle neredeyse tüm yakıt pillerinde hem anot hem de katot için en yaygın kullanılan katalizördür (Şekil 34). Bununla birlikte Pt, nadir bulunan ve pahalı bir metaldir. Bu da onu, özellikle yakıt hücrelerinin uygulamaları için ciddi şekilde sınırlamaktadır. Bu yüzden Pt yüklemesini azaltmak için ve maliyeti düşürmek için yoğun bir şekilde çalışmalar yapılmıştır. Alternatif olarak, Pt'siz katalizörler, özellikle Pt'nin yerini almak üzere incelenmiştir. Yapılan bazı çalışmalarda nanoyapılı malzemelerin, geçiş metallerle ve iletken polimerlerle beraber nanokompozitleri sentezlenmiştir ve iyi elektrokatalitik performans sergiledikleri rapor edilmiştir (Zhou *et al.* 2008).



Şekil 34. Metal katalizörleri için ORR volkan grafiği (Seh *et al.* 2017)

Ayrıca, katalizör maliyetini düşürmek için, Pt bazlı bimetalik ve trimetalik katalizörler (Pd, Fe, Co, ve Ru gibi) araştırmacılar tarafında rapor edilmiştir. Pt alaşımlarını hazırlamak için Co, V, Ni, Cu, Pd, Au, W gibi çeşitli metal çekirdekler kullanılabilmektedir (Zhong *et al.* 2010). Değerli olmayan metal bazlı elektrokatalizörlerin (M-N-C, M=Co, Fe, Ni, Mn, vb. gibi) geliştirilmesi yoğun ilgi görmesine rağmen, mevcut araştırmalara göre M-N-C elektrokatalizörlerin aktif bölge oluşum mekanizmaları ve yapıları hakkında daha detaylı bilgi halen yetersizdir (Ren *et al.* 2020).



Şekil 35. a) Pt/C katalizörünün Geçirgenli elektron mikroskobu görüntüsü (TEM), **b)** Pt/C katalizörünün şematik gösterimi (Ota *et al.* 2014)

Karbon malzemeler, elektrot-elektrolit ara yüzünde yüksek Pt NP dağılımına ve hızlandırılmış elektron transferine izin veren yüksek yüzey alanlarına, uygun gözenekliliğe, yüksek korozyon direncine ve mükemmel elektriksel iletkenliğe sahiptir (Şekil 35). Sonuç olarak, CB, CNT, CNF ve GR gibi karbon destek malzemelerinin kullanılması, kullanılan Pt miktarında bir azalma sağlarken, elektrokatalizörlerin aktivitesini de arttırmıştır (Ren *et al.* 2020). 1990'lardan bu yana, CB malzemeleri, geniş yüzey alanları, mükemmel elektriksel iletkenlikleri, gözenekli yapıları ve düşük maliyetleri nedeniyle PEM yakıt pillerinde Pt ve Pt alaşım katalizörleri için katalizör desteği olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır ve bu da CB'yi en yaygın kullanılan destek malzemelerinden biri yapmaktadır (Luo and Alonso-Vante 2015). Watanabe ve ark., grafitleştirilmiş karbon siyahı (GCB) üzerinde desteklenen Pt NP'ler hazırlamışlardır. GCB desteklerinin yüksek potansiyellerde Pt/GCB'nin korozyon direncini artırabileceğini bulmuşlardır (Watanabe *et al.* 2018).

Pt/C'nin ticari uygulaması, özellikle Pt'nin nispeten pahalı bir metal olması, kötü çalışma koşulları altında kolayca çözünmesi, aglomera olması, zayıf elektrokatalitik aktiviteye ve stabiliteye sahip pahalı bir katalizör olmasından dolayı hala ciddi bir şekilde engellenmektedir (Hao *et al.* 2016).

Katalizör Sentez Yöntemleri

Parçacık boyutu, atomik bileşim ve metal yükleme kontrolü ile Pt bazlı nanokatalizörleri sentezlemek için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar; kimyasal yöntemler (emprenye indirgeme, koloidal ve karbonil kompleksi yolu), fizikokimyasal yöntemler (elektrokimyasal darbe biriktirme, plazma ile geliştirilmiş kimyasal buhar biriktirme (PECVD)) ve fiziksel yöntemler (plazma ile geliştirilmiş fiziksel buhar biriktirme (PEPVD) ve lazer ablasyonu) (Bock *et al.* 2008; Coutanceau *et al.* 2008).

Düşük Sıcaklıkta Kimyasal Çökeltme: Destekli ve desteksiz katalizörler için yapılabilen bu tekniğin düşük sıcaklıklarda uygulanması önemli bir avantaj sunmaktadır. Metal öncü içeren bir çözeltiye indirgeyici bir maddenin (sodyum borohidrit ve hidrazin hidrat) eklenmesini içeren basit bir tekniktir. Metalik duruma indirgenen katalizör çözeltinin dibine çökmektedir. Son olarak, dibe çöken katalizörler süzme ve yıkanma aşamalarından geçirilerek sentezlenmiş olmaktadır (McKee and Norton 1964).

Kolloidal: Bu yöntemde, kimyasal katalizör çökeltme yönteminden farklı olarak katalizörlerin boyut kontrolüne izin veren ve katalizör partiküllerinin topaklanmasını önleyen bir sınırlayıcı ajan içermektedir. Deneysel prosedür, metal kaynağı, indirgeyici ajan (H_2 gazı) ve sınırlayıcı ajan bir araya getirip ve karıştırılarak gerçekleştirilmektedir (Teranishi *et al.* 1999)

Sol-jel: Bu işlem bir sıvı (sol) içinde parçacıkların yarı katı bir süspansiyonunu oluşturmak üzere yaşlandırılan ve daha sonrasında kurutulan jelin sıvı çözeltisinin oluşturulmasıyla başlamaktadır. Nihai jel kalsine edilir ve gözenekli bir katı veya toz yapıya ulaşılmış olur. Sol-jel tekniğinin dört farklı adımı vardır: (i) jelin oluşumu; (ii) jelin yaşlandırılması; (iii) çözücüyü jelden çıkarmak için kurutma; ve (iv) katının fiziksel ve kimyasal özelliklerini kalıcı olarak değiştirmek için kalsinasyon (Teranishi *et al.* 1999).

Emdirme: Çok yaygın kullanılan ve kolay bir yötemdir. Metal öncüsü içeren çözelti bir substrat üzerine emprenye edilmektedir. daha sonrasında da bu yapı havayla kurutulmaktadır (Maillard *et al.* 2004). Bu adımı takiben katalizör öncüsünü metalik forma dönüştürmek bir indirgeme adımı gereklidir. Bu adımda parçacık boyut kontrolü çok önemlidir (Liu *et al.* 2006).

Elektrokimyasal: Elektrokimyasal biriktirme, elektronik olarak iletken bir substrat ile biriktirilecek metalin tuzunu içeren bir elektrolit çözeltisinin arayüzünde meydana gelir. Metallerin elektrokimyasal birikiminin beş aşaması vardır: (i) metal iyonlarının çözelti içinde elektrot yüzeyine taşınması, (ii) elektron transferi, (iii) adsorpsiyon yoluyla metal atomlarının

oluşumu, (iv) çekirdeklenme ve metal parçacıklarının iki veya üç boyutlu büyümesi ve (v) üç boyutlu dökme metal fazının büyümesi (Pletcher *et al.* 2001).

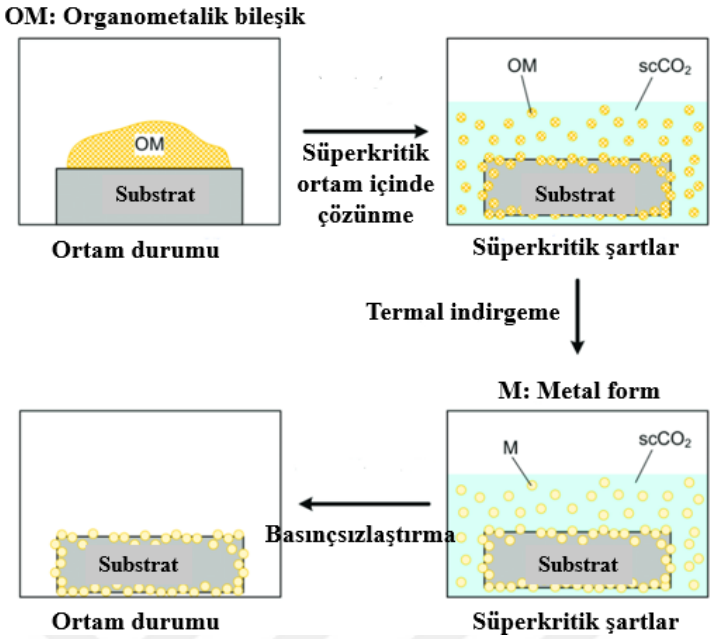
Püskürtme Pirolizi: İlk olarak, metal öncüsünün bulunduğu çözelti, bir fırında atomize çözelti haline getirilir. Daha sonra, atomize öncü çözelti, reaksiyona girdiği ve nihai ürünü oluşturduğu bir substrat üzerinde biriktilmektedir (Xue *et al.* 2006). İşlemin, diğer metal şekillendirme tekniklerine kıyasla birçok avantajı vardır (Patil and physics 1999): (i) sprey çözeltisini ayarlayarak filmler doplamak veya herhangi bir oranda alaşımlar oluşturmak çok kolaydır; (ii) ne yüksek saflıkta hedefler ve substratlar ne de vakum kurulumları gerekli değildir; (iii) biriktirme hızları ve dolayısıyla film kalınlığı, püskürtme parametreleri ayarlanarak kolayca kontrol edilebilir; (iv) orta çalışma sıcaklıkları (100–500 °C), sıcaklığa duyarlı alt tabakalar üzerinde birikmeye izin verir; (v) sulu öncü çözeltiler kullanılabileceğinden, tekniğin çevresel etkisi nispeten sınırlıdır; ve (vi) 1,1 kg/saat'e kadar yüksek üretim hızlarıyla süreç ölçeklendirilebilir (Mueller *et al.* 2003).

Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD): CVD, ince metal filmler oluşturmak için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Ayrıca film büyümesi, belirli bir CVD türü olan atomik katman biriktirme kullanılarak, tek katmanlı film büyümesi kontrol edilebilir. Tipik bir CVD işlemi, istenen metal(ler)i içeren inorganik bir bileşik olan öncünün buharlaştırılmasıyla başlar (Kodas and Hampden-Smith 2008). Substrat, içine bir taşıyıcı gaz ve diğer herhangi bir gaz halindeki reaktant ile karıştırılmış ve buharlaştırılmış öncünün sokulduğu bir reaksiyon odasına yerleştirilir. Öncüler, metalik filmi oluşturarak termal olarak ayrıştıkları alt tabaka yüzeyine yayılır veya taşınır ve üzerine adsorbe olur (Kodas and Hampden-Smith 2008).

Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD): Katodik püskürtme gibi mekanik yöntemler ve buharlaştırma gibi termal yöntemler, PVD terimi altında gruplandırılmaktadır (Antolini *et al.* 2007). Tüm PVD uygulamaları dört temel bileşeni vardır: (i) vakumda meydana gelirler, (ii) malzemeyi sağlamak için hedef adı verilen bir kaynağa, (iii) üzerine filmin yerleştirildiği bir alt tabakaya ve (iv) bir malzemeyi kaynaktan alt tabakaya taşımak için gerekli enerjiye sahiptirler (Harsha 2005).

Süperkritik depozisyon (SCD): Süperkritik akışkan (SCF) yöntemi ile nanomateryaller ve nanokompozitler yaygın olarak sentezlenmektedir (Şekil 36). SCF'ler, gaz ve sıvı arasında bir forma sahiptir. SCF'ler, düşük viskozite, hızlı difüzyon, düşük yüzey gerilimi, kontrol edilebilir ve ayarlanabilir sıcaklık ve basınç aralığı ile uygulanabilirliğini kolaylaştırmaktadır. SCF olarak CO_2, saf su, metanol, etilen ve aseton gibi kimyasallar kullanılabilmektedir. Zhang ve ark. ve Lin ve ark.**,** metal nanoparçacıkların, sırasıyla florlu

veya florsuz organik öncülerin indirgenmesiyle süperkritik yollarla farklı substratlara (organik veya inorganik) dahil edilebileceğini bildirmiştir (Lin *et al.* 2005; Zhang *et al.* 2005).



Şekil 36. Süperkritik depozisyon yönteminin temsili gösterimi (Chen *et al.* 2018)

En yaygın kullanılan SCF ise CO_2'dir. Biriktirme ortamı olarak SCF'lerin, özellikle $SCCO_2$ (T_C = 31,1 °C, P_C = 71,8 bar) kullanılmasının avantajları şu şekilde özetlenebilir: (i) çözücü gücü, basınç ve sıcaklıktaki değişikliklerle ayarlanabilir, (ii) sıvı atık oluşmaz (toksik olmayan, çevre dostu), (iii) yüzey üzerinde çözücü kalıntısı kalmaz (inert, çok çeşitli uygulamalar için cazip), (iv) kütle aktarım hızları sıvılara kıyasla hızlıdır ve bu da hızlı birikme hızlarına imkan verebilir, (v) düşük yüzey gerilimi ve (vi) H_2 veya O_2 gibi reaksiyona giren gazlarla tam karışabilirlik. Bu süreç ilk olarak Watkins ve grubu tarafından bildirilmiştir ve üç ana adımı içermektedir: (i) metal öncünün SCF'de çözünmesi, (ii) metal kompleksinin SCF fazından alt tabakaya adsorpsiyonu (iii) adsorbe edilen metal kompleksinin metal veya metal oksit formuna dönüştürülmesi (Watkins and McCarthy 1995; Bozbağ and Erkey 2015).

MATERYAL ve YÖNTEM

Bu bölümde, ilk olarak PEM yakıt pillerinde destek malzemesi olarak kullanılmak üzere 2D grafen bazlı malzemeler (GO, RGO) ve 3D grafen aerojellerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Ticari GF kaynağı kullanılarak, Hummer yöntemiyle GO, GO'nun kimyasal indirgenmesiyle C-RGO ve termal indirgenmesiyle T-RGO sentezlenmiştir. Daha sonra ticari GR, GO, C-RGO ve T-RGO kullanılarak sol-jel yöntemi ve süperkritik kurutma tekniği ile grafen aerojellerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, aynı reaktan oranlarında GR'siz CA'da sentezlenmiştir. Grafen bazlı malzemelerin türlerinin ve miktarlarının nihai aerojel yapısına etkisi incelenmiştir. Sentezlenen grafen bazlı öncü malzemeler ve aerojeller ile süperkritik depozisyon yöntemi kullanılarak Pt katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen destek malzemeler ve Pt katalizörler için yapılmış olan fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlar hakkında bilgi verilmiştir.

Grafen Bazlı Destek Malzemelerin Sentezi

Bu bölümde grafen aerojel sentezine geçmeden önce, grafen bazlı öncü malzemelerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Grafen bazlı malzemeler ve gerekli açıklamalar Tablo 6'de özetlenmiştir.

Tablo 6. Grafen Bazlı Malzemeler ve Gerekli Açıklamalar

Malzeme		Açıklama
GF	Ticari grafit	Ön oksidasyon işleminden geçirilerek, GO sentezinin öncü malzemesi olarak kullanılmıştır.
GO	Grafen oksit	Ön oksidasyonlu GF kullanılarak, Hummer yöntemiyle sentezlenmiştir.
C-RGO	Kimyasal indirgenmiş grafen oksit	GO öncü malzemesi kullanılarak, kimyasal yöntemle sentezlenmiştir.
T-RGO	Termal indirgenmiş grafen oksit	GO öncü malzemesi kullanılarak, termal yöntemle sentezlenmiştir.

Kullanılan kimyasallar: Sentez aşamalarında kullanılan kimyasallar ve temin edilen firmaların isimleri Tablo 7'de özetlenmiştir.

Tablo 7. GO, C-RGO ve T-RGO Sentezlerinde Kullanılan Kimyasallar

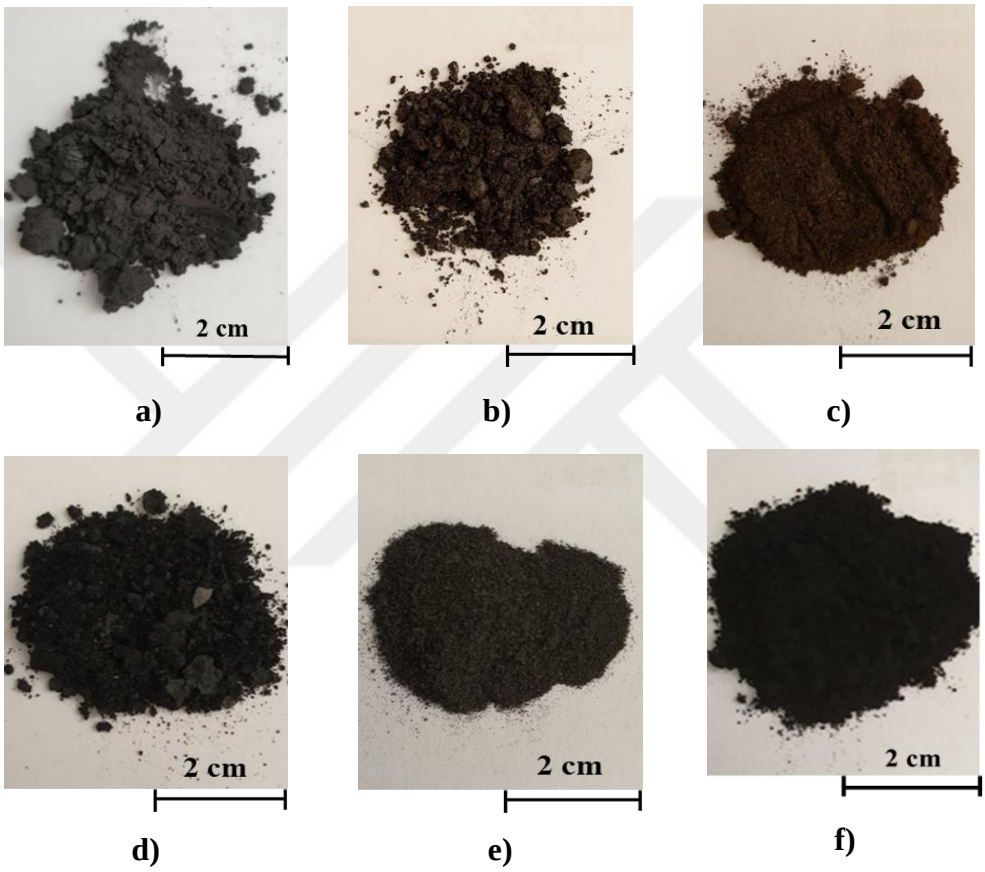
Sentez aşaması	Kullanılan Kimyasal	Açıklama
GF'nin ön oksidasyonu	Grafit flake, 325 mesh	Alfa Aesar
	Fosfor pentoksit (P_2O_5, ≥98%)	Sigma–Aldrich
	Potasyum persülfat ($K_2S_2O_8$, ≥99,9)	Sigma–Aldrich
	Sülfürik asit (H_2SO_4, %95-98)	Merck
GO sentezi	Grafit oksit	Ön oksidasyon
	Sodyum nitrat ($NaNO_3$, ≥%99,9)	Sigma–Aldrich
	Sülfürik asit (H_2SO_4, %95-98)	Merck
	Potasyum permanganat ($KMnO_4$, 99 %)	Merck
	Hidrojen peroksit (H_2O_2, %30)	Merck
	Hidroklorik asit (HCl, %37)	ISOLAB
	Saf su	
C-RGO sentezi	Hidrazin monohidrat ($NH_2NH_2 \cdot H_2O$)	Sigma–Aldrich
	Saf su	
	Metanol (CH_3OH)	VWR CHEMICALS
T-RGO sentezi	Argon (Ar)	Habaş şirketi

GO sentezi

Genel olarak, GO (modifiye grafen), grafen aerojel sentezi için başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. GO birkaç yöntemle hazırlanmaktadır. En yaygın kullanılan yöntem Hummer yöntemidir (William *et al.* 1958).

Şekil 37. GO'nun sentez aşamaları (Pareek *et al.* 2019)

Bu çalışmada, Hummer yöntemi kullanılmadan önce, ticari GF'ye, ön oksidasyon işlemi yapılmıştır (Samancı and Yurtcan 2022). Ön oksidasyon işlemiyle, GO sentezinin öncesinde, GF tabakalarının arasının açılması amaçlanmıştır. Bu şekilde oksidasyon işlemi daha verimli bir şekilde gerçekleşmektedir. Ön oksidasyon için, ham haldeki GF, P_2O_5, $K_2S_2O_8$, H_2SO_4 gibi oksitleyiciler ile 80 °C'de 6 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra, oda sıcaklığına soğutulup üzerine saf su eklenmiştir ve süzülüp oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen bu son ürün Hummer yöntemi ile GO sentezini gerçekleştirmek üzere kullanılmıştır.



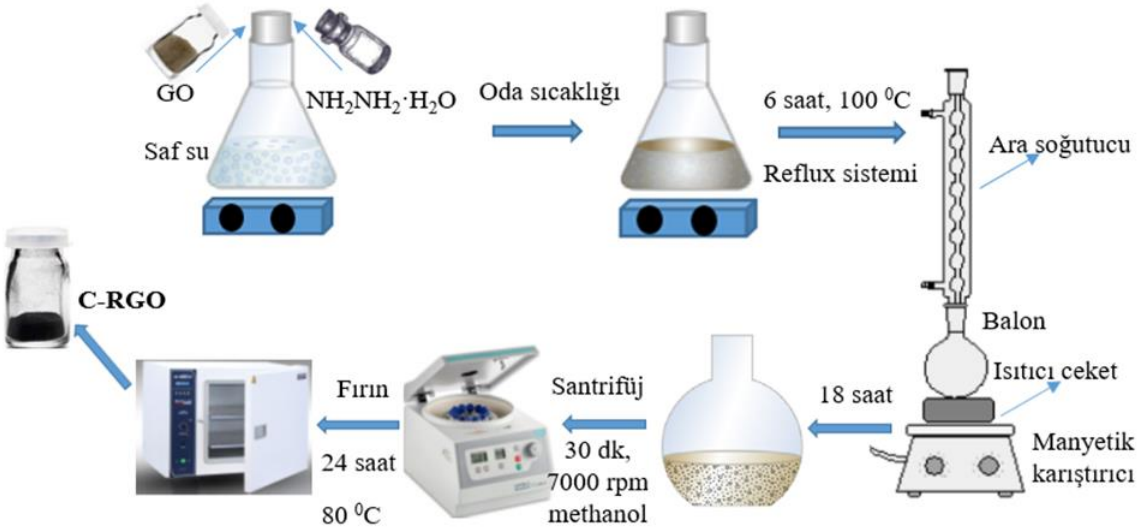
Şekil 38. Bazı grafen bazlı malzemelerin dijital fotoğrafları, **a)** ticari GF, **b)** grafit oksit (ön oksidasyonlu GF), **c)** GO, **d)** T-RGO, **e)** C-RGO, **f)** ticari GR

GO sentezi Şekil 37'de gösterildiği gibi dört adımda gerçekleşmektedir. Birinci adımda, ön oksidasyonu yapılmış olan grafit oksit (3 gr), H_2SO_4 (69 ml) ve $NaNO_3$ (1,5 gr) bir beher içerisinde karıştırılmıştır. İkinci adımda, karışım buz banyosuna alınarak $KMnO_4$ (9 gr), sıcaklık 5 °C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilmiştir. Karışım buz banyosunda 30-45 dk kadar karıştırılmıştır. Ardından buz banyosundan çıkarılarak 35 °C de 3 saat daha karıştırılmıştır. Üçüncü adımda, sıcaklık kontrolünün daha iyi sağlanması için buz banyosu içerisinde, 138 ml saf su karışıma çok yavaş bir şekilde şekilde ilave edilmiştir. Bu sırada sıcaklığın 50 °C civarında seyretmesine özen gösterilmiştir. 30 dk karıştırıldıktan sonra 420 ml saf su ilave edilmiştir. Dördüncü adımda ise karışıma 7 ml % 30'luk H_2O_2 damla

damla ilave edilmiştir. Bu aşamaya kadar reaksiyonda gerçekleşen renk değişimleri belirgin olarak gözlemlenmiştir (Şekil 37). Yıkama işlemi, 250 ml % 10'luk HCI çözeltisi ve ardından da 2 kez saf su ile yapılmıştır. Elde edilen malzeme etüvde 60 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Siyah renkli GF, sentez sonunda kahverengi GO'e dönüşmüştür. Ticari GF, grafit oksit (ön oksidasyonlu GF) ve GO'e ait dijital fotoğraflar Şekil 38'de verilmiştir.

C-RGO sentezi

RGO, orjinal GR'ye oldukça benzerdir ve indirgeme işlemi, GO'nun en önemli reaksiyonudur. İndirgeme, termal (tavlama, mikrodalga, ışık), kimyasal (indirgeyici bir madde, fotokatalizör, elektrokimya, hidrotermal reaksiyon) veya bu metotların kombinasyonu ile yapılabilmektedir (Lavin-Lopez *et al.* 2017). Bu yöntemler arasında çoğunlukla kimyasal ve termal indirgenme işlemleri tercih edilmektedir. Bu tez çalışmasında da GO'ya kimyasal ve termal indirgenme yapılarak, iki farklı RGO sentezi gerçekleştirilmiştir.

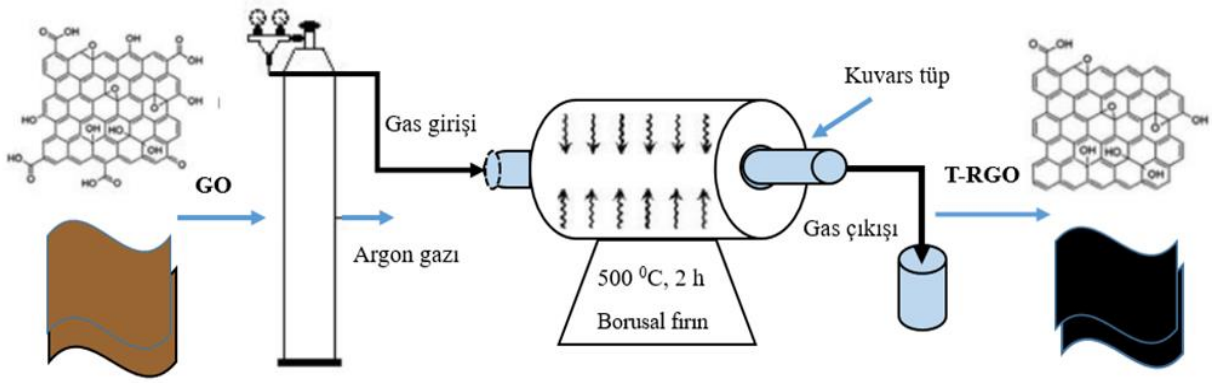


Şekil 39. C-RGO'nun sentez aşamaları

C-RGO sentezinde, kimyasal indirgeyici olarak $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ kullanılmıştır (Samancı and Yurtcan 2022). Kimyasal indirgeme işlemi Şekil 39'da gösterildiği gibi reflux sistemi kullanılarak yapılmıştır. Cam bir balona içerisine 500 ml saf su ve GO (0,5 gr) eklenerek ceketli karıştırıcıda iyice karıştırılmıştır. Daha sonra bu çözeltiye $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ (5 ml) katılarak 100 ^{0}C de reflux sisteminde 6 saat karıştırılmıştır. Karışım kendi ısısında 18 saat daha karıştırılarak süre 24 saate tamamlanmıştır. Süzme işlemi yapılarak CH_3OH ile santrifüjde yıkama yapılmıştır (30 dk, 7000 rpm). 80 ^{0}C'de etüvde gece boyunca bekletilmiştir. Sentezlenen C-RGO tartıldığında, başlangıçta kullanılan GO'e karşılık % 55 civarında kütle kaybı gerçekleşmiştir.

T-RGO sentezi

T-RGO sentezinde (Samancı and Yurtcan 2022), belirlenen miktarda GO borusal fırına yerleştirilerek, ortamın inet olması için 30 dk boyunca oda sıcaklığında Ar gazı geçirilmiştir. Daha sonra Ar atmosferinde, 10 ^{0}C/dk ısıtma hızında, 500 ^{0}C de ve 2 saat bekletilmiştir. İşlem sonunda sisteme oda sıcaklığına gelene kadar Ar gazı verilmeye devam etmiştir. T-RGO sentezine ait gerçekleştirilen aşamalar Şekil 40'da verilmiştir. Sentezlenen T-RGO tartıldığında, başlangıçta kullanılan GO'e karşılık % 50 civarında kütle kaybı gerçekleşmiştir. Sentezlenen ve ticari olarak temin edilen grafen bazlı malzemelere ait dijital fotoğraflar Şekil 38'de verilmiştir.



Şekil 40. T-RGO'nun sentez aşamaları

Karbon ve Grafen Aerojellerin Sentezleri

Grafen aerojeller, hem grafen bazlı malzemenin hem de aerojellerin üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerini içeren 3D malzemelerdir. Grafen aerojellerin yüzey özellikleri, sentez yöntemlerine, reaksiyon parametrelerine (pH, ortam sıcaklığı, karıştırma hızı ve süresi), reaktanların tipine ve oranına, grafen bazlı öncü malzemenin yapı ve miktarına, kurutma yöntemine ve piroliz koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir (Yoshizawa *et al.* 2003).

Bu bölümde, ilk aşamada hazırlanan grafen bazlı malzemeler (GO, C-RGO, T-RGO) ve ticari GR sentezlenen grafen aerojeller rapor edilmiştir. Sentezlenen malzemelere ait, başlangıç aşamasında kullanılan reaktanların konsantrasyonları Tablo 8'de özetlenmiştir.

Tablo 8. Sentezlenen Aerojellere Ait Reaktan Konsantrasyonları

Malzeme		R/F molar (R/F)	R/W molar (R/W)	R/C molar (R/C)	GR/GO/RGO Kütlece %
Kısaltma	**Açıklama**				
CA	Karbon aerojel	0,5	0,02	100	--
GRA-1	GR aerojel 1	0,5	0,02	100	0,25
GRA-2	GR aerojel 2	0,5	0,02	100	0,5
GRA-3	GR aerojel 3	0,5	0,02	100	1
GOA-1	GO aerojel 1	0,5	0,02	100	0,25
GOA-2	GO aerojel 2	0,5	0,02	100	0,5
GOA-3	GO aerojel 3	0,5	0,02	100	1
C-RGOA-1	C-RGO aerojel 1	0,5	0,02	100	0,25
C-RGOA-2	C-RGO aerojel 2	0,5	0,02	100	0,5
C-RGOA-3	C-RGO aerojel 3	0,5	0,02	100	1
T-RGOA-1	T-RGO aerojel 1	0,5	0,02	100	0,25
T-RGOA-2	T-RGO aerojel 2	0,5	0,02	100	0,5
T-RGOA-3	T-RGO aerojel 3	0,5	0,02	100	1

Kullanılan kimyasallar: Sentez aşamalarında kullanılan kimyasallar isimleri, gerekli açıklamalar ve temin edilen firmaların isimleri Tablo 9'da özetlenmiştir.

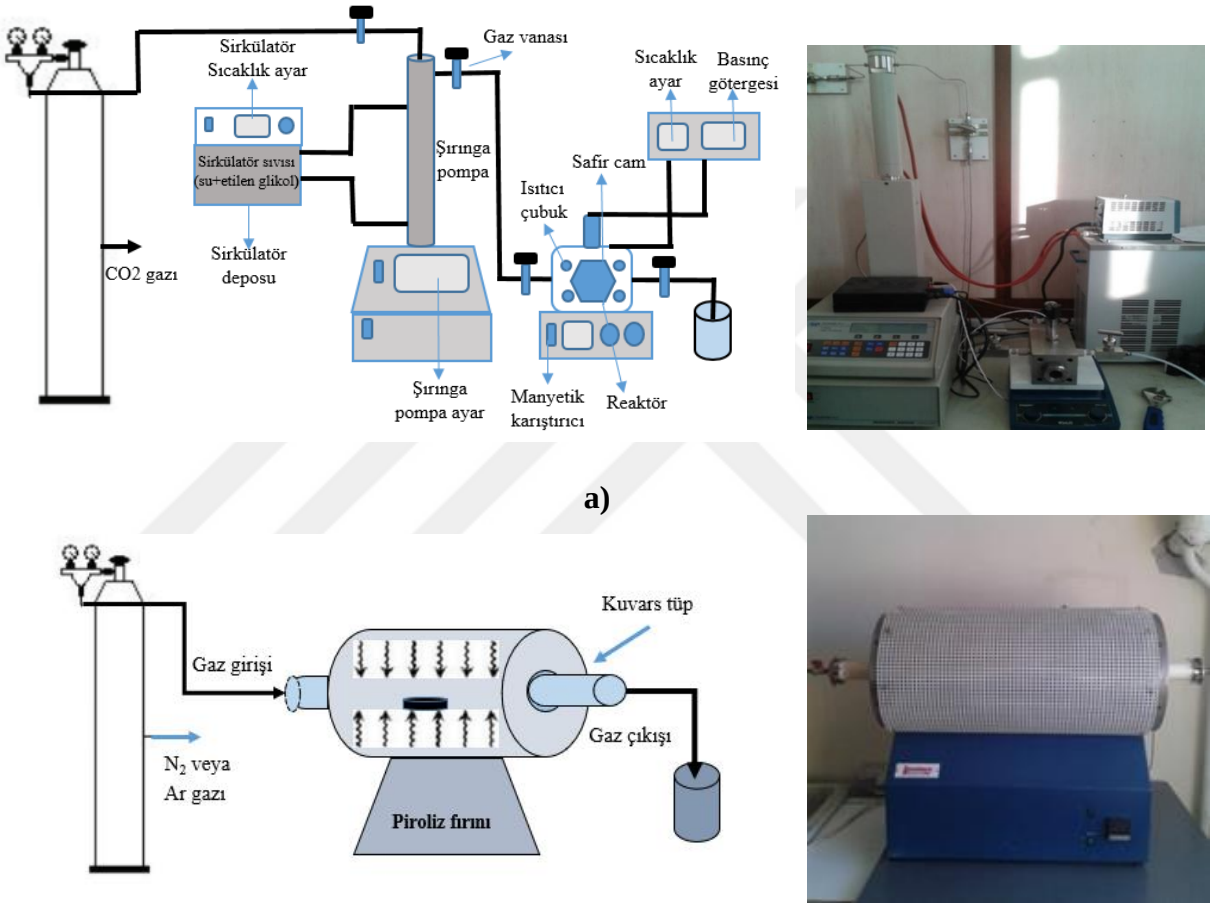
Tablo 9. Aerojellerin Sentezlerinde Kullanılan Kimyasallar

Sentez aşaması	Kullanılan Kimyasal	Açıklama
Sol-jel	Ticari GR, GO, C-RGO, T-RGO	Grafen bazlı malzeme
	Ticari GR (xGnP® Grade C)	XG Sciences
	Saf su	
	Resorsinol ($C_6H_4(OH)_2$, % 99,)	Sigma–Aldrich
	Formaldehit (CH_2O, % 34,5)	Sigma Aldrich
	Sodyum karbonat (Na_2CO_3, % 99)	Sigma Aldrich
	Aseton (C_3H_6O, % 99)	Sigma Aldrich
Kurutma	Karbondioksit (CO_2)	Habaş şirketi
Piroliz	Azot (N_2)	Habaş şirketi

CA sentezi

CA, sol-jel yöntemi kullanılarak, resorsinol (R) ve formaldehitin (F), katalizör (C) varlığında polimerizasyonu ile hazırlanmaktadır (Samancı *et al.* 2021). Sentez için Tablo 9'da

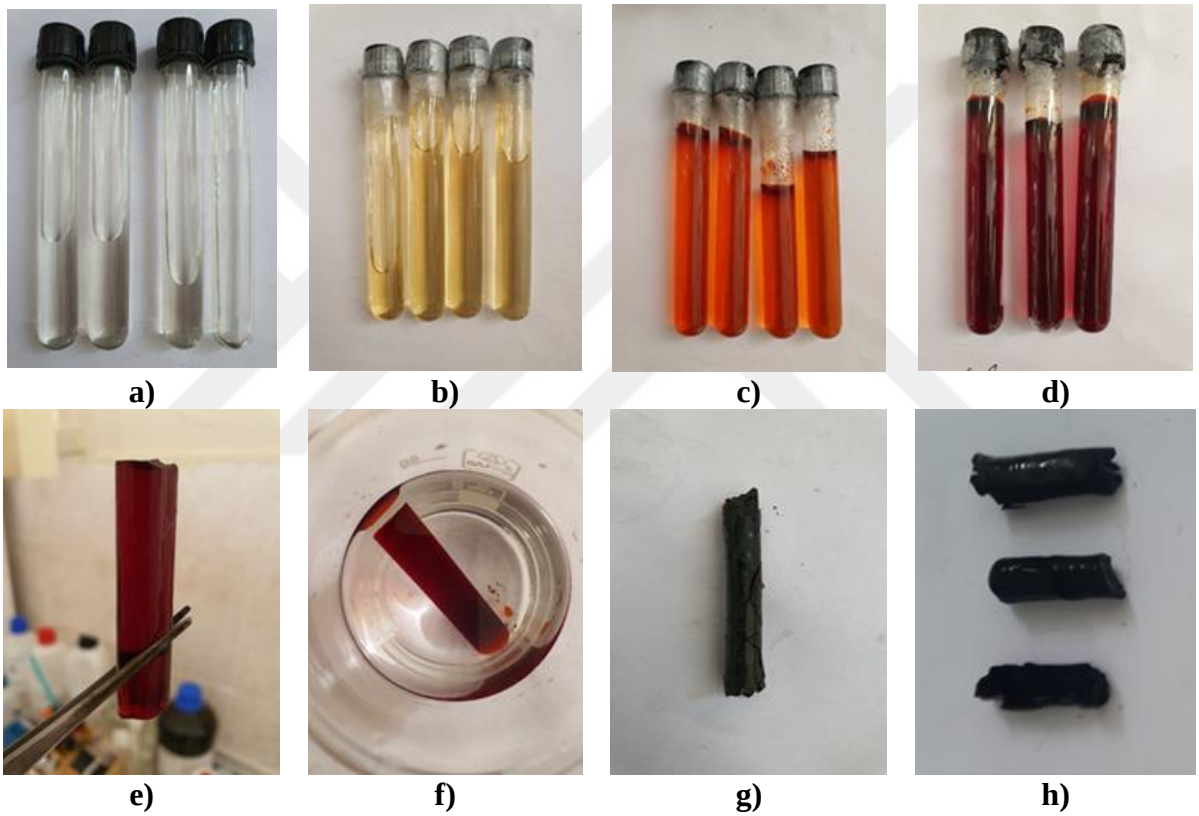
belirtilen miktarlarda 5 ml saf su baz alınarak, resorsinol ve formaldehit bir cam tüp içerisinde karıştırılmıştır. Daha sonra tüpe katalizör olarak Na_2CO_3 eklenmiştir. Cam tüpteki sol çözeltisinin havayla teması kesilip 24 saat oda sıcaklığında, 24 saat 50 ^{0}C'de ve 72 saat 90'^{0}C de etüvde bekletilmiştir. İlk aşamada resorsinol, resorsinol hidroksimetil türevlerinin oluşumu için formaldehitle reaksiyona girer. İkinci aşamada ise, metil köprüleri ($-CH_2$) oluşturmak için, hidroksimetil gruplarının kondenzasyonu gerçekleşmektedir. Daha sonra, çapraz bağlanmalar sonucunda organik bir jel oluşmaktadır. Kümelerin oluşumu, ortam sıcaklığı, pH ve reaktanların konsantrasyonları gibi tipik sol-jel parametrelerinden etkilenmektedir.



Şekil 41. a) Pt katalizör sentezinde metal adsorpsiyon aşamasının ve aerojel sentezinde $SCCO_2$ kurutma adımının aşamasının gerçekleştirildiği sistemin temsili gösterimi ve dijital fotoğrafı, **b)** T-RGO sentezinin yapıldığı, Pt katalizör sentezinde termal indirgeme aşamasının ve aerojel sentezinde piroliz aşamasının gerçekleştirildiği sistemin temsili gösterimi ve dijital fotoğrafı

Beşinci günün sonunda aerojeller tüpten alınarak asetonun içine atılmıştır. Böylece solvent değişim işlemi yapılmıştır. 48 saat aseton içinde bekletilmiştir. Bu şekilde porlardaki fazla su ve katalizör çıkarılarak, asetonla yer değiştirmesi sağlanmıştır. Bunu yapmamızdaki amaç, malzeme içindeki gözenekleri yüzey gerilimi düşük bir sıvıyla doldurarak, $SCCO_2$ kurutmayı kolaylaştırmaktır.

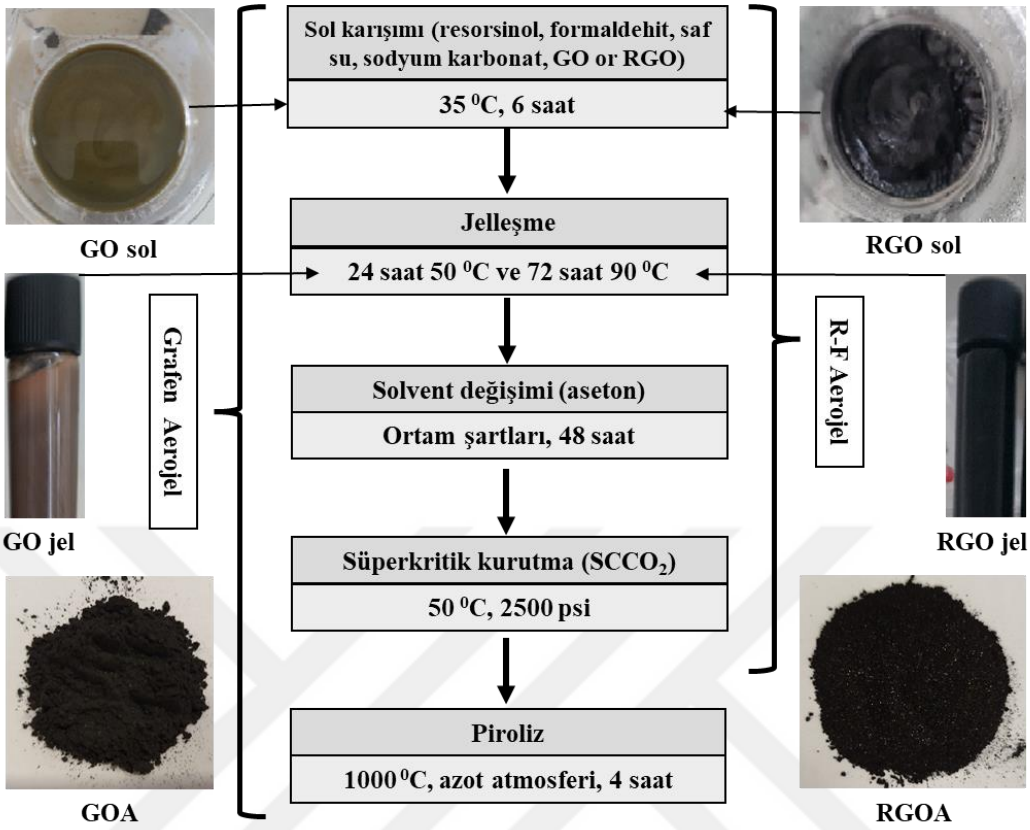
$SCCO_2$ kurutma işlemi için 54 ml lik hacme sahip yüksek basınç reaktörü kullanılmıştır. Reaktörün içi her iki tarafında bulunan safir camlar vasıtasıyla görülmektedir. Sistemde conta olarak polietereterketon (PEEK) kullanılmıştır. Kurutma esnasında malzemenin poroz yapısında çökmeler olmaması için reaktör aseton ile doldurulmuştur ve daha sonra ıslak jel reaktöre konulmuştur. Sisteme bağlı şırınga pompa yardımı ile CO_2 istenilen basınçta sisteme gönderilmektedir. RF aerojel elde etmek için, reaktöre yerleştirilen numuneler, $SCCO_2$ ile sıcaklığı 50 °C'de ve basıncı 2500 psi'de ekstrakte edilmiştir. Çözücü dolu porlar, birkaç yıkama adımıyla $SCCO_2$ ile yer değiştirmiştir. Süperkritik kurutma işleminin bitirilmesinin ardından CO_2'de porlardan kolaylıkla ayrılmaktadır. $SCCO_2$ kurutmanın yapıldığı sistem şematik ve dijital fotoğraf şeklinde Şekil 41.a'da verilmektedir.



Şekil 42. Karbon aerojelin sentez aşamalarına ait dijital fotoğraflar, **a)** aerojel çözeltisi, **b)** 24 saat oda sıcaklığında bekletilmiş hali, **c)** 24 saat 50 ^{0}C de bekletilmiş hali, **d)** 72 saat 90 ^{0}C de bekletilmiş hali, **e)** Cam tüpten çıkarılması, **f)** 48 saat için asetona atılması, **g)** Süperkritik kurutma yapıldıktan sonra, **h)** Piroliz yapıldıktan sonra

Son olarak, CA yapısını elde etmek için RF aerojel piroliz edilmiştir. RF aerojel, borusal bir piroliz fırınına yerleştirilmiştir (Şekil 41.b). İnert atmosfer ortamını sağlamak için N_2 gazı kullanılmıştır. Sıcaklık arttırılmadan önce, N_2 gazı borusal tüp içerisinde, 30 dk boyunca geçirilmiştir. RF aerojeller, N_2 ortamında, 15 °C/dk ısıtma hızında ve 1000 °C'de 4 saat boyunca piroliz edilmiştir. Piroliz işlemi sırasında, organik aerojel yapısındaki fazla reaktanlar ve kalıntılar giderilerek, CA nispeten saf karbon yapısı haline dönüşmektedir. Bu

işlemle sentezlenen malzemelerin aktivasyonu ve yüzey alanının artırılması sağlanmıştır. CA'nın sentez aşamaları ve bu aşamalara ait dijital fotoğraflar Şekil 42'de verilmiştir.



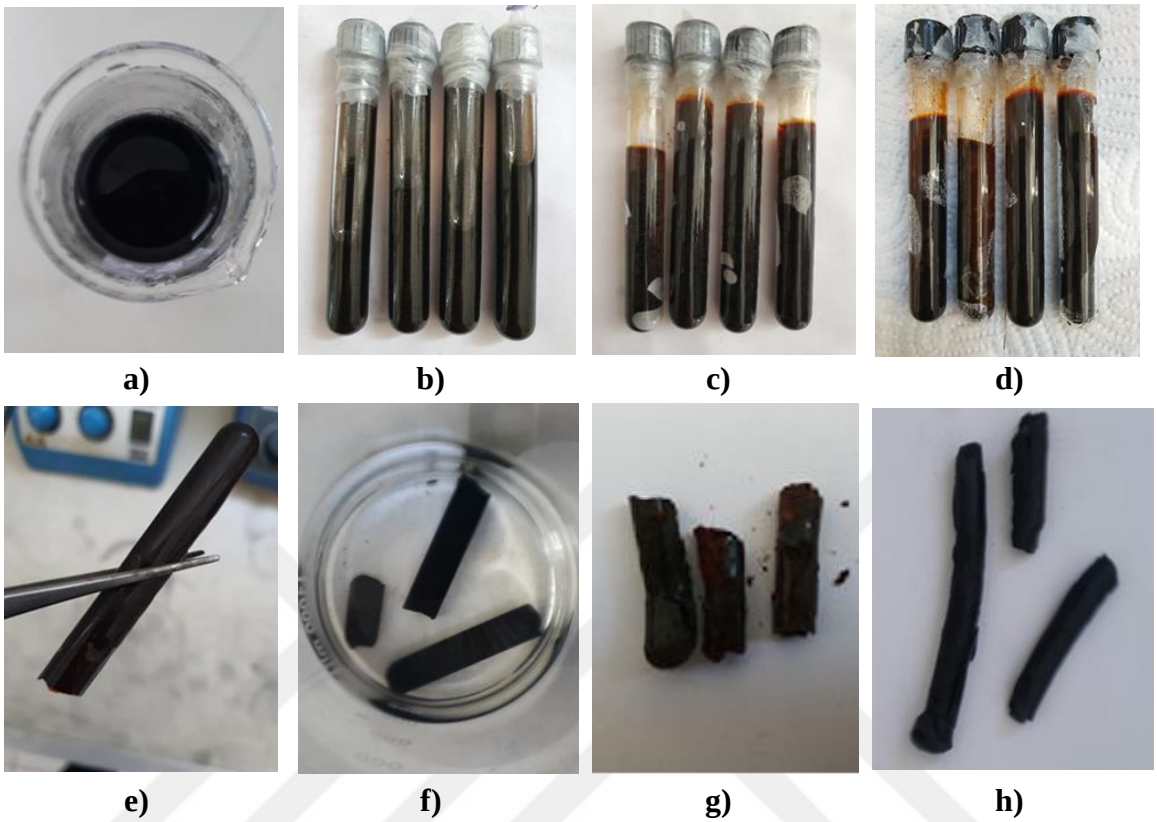
Şekil 43. Grafen aerojellere (GOA, C-RGOA, T-RGOA) ait sentez aşamaları ve dijital fotoğrafları

GRA, GOA, C-RGOA ve T-RGOA sentezleri

Tablo 8'de belirtilen oranlarda, 20 ml saf su baz alınarak bir beher içerisinde sol çözeltisi hazırlanmıştır. Öncelikle, saf suya grafen bazlı malzeme (GR, GO, RGO) eklenerek iyice karştırılmıştır. Daha sonra, bu çözeltiye resorsinol, formaldehit ve katalizör (Na_2CO_3) eklenmiştir. Çözeltinin çevre ile teması kesilerek, yaklaşık 35 °C'de , 6 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi bittikten sonra, karışım ağzı kapalı bir tüpe konularak 24 saat 50 °C'de, ve 72 saat 90 °C'de etüvde tutulmuştur. Dördüncü günün sonunda aerojeller tüpten alınarak asetonun içine atılmıştır. 48 saat aseton içinde bekletilmiştir. Asetondan çıkarılan numuneler $SCCO_2$ ile sıcaklığı 50 °C'de ve basıncı 2500 psi'de olan yüksek basınç reaktöründe ekstrakte edilmiştir. $SCCO_2$ kurutmanın yapıldığı sistem şematik ve dijital fotoğraf olarak Şekil 41.a'da verilmektedir.

Süperkritik kurutmanın ardından RF aerojeller borusal fırına (Şekil 41.b) yerleştirilmiştir. İnert ortamın sağlanması için fırın ısıtılmadan piroliz sisteminden 30 dk boyunca N_2 gazı geçirilmiştir. 15 °C/dk ısıtma hızında, 1000 °C'de, 4 saat piroliz edilerek

grafen aerojeller sentezlenmiştir. Piroliz işlemiyle sentezlenen malzemelerin aktivasyonu ve yüzey alanının artırılması sağlanmıştır. Grafen aerojellere ait sentez aşamaları ve dijital fotoğrafları Şekil 43'de ve Şekil 44'de verilmiştir.



Şekil 44. GRA'nın sentez aşamaları, **a)** aerojel çözeltisi, **b)** 6 saat karıştırma sonunda cam tüplere konulması, **c)** 24 saat 50 ^{0}C de bekletilmesinden sonra, **d)** 72 saat 90 ^{0}C de bekletilmesinden sonra, **e)** asetona atılmadan önce, **f)** asetona atıldığında, **g)** süperkritik kurutma sonunda, **h)** piroliz işlemi sonucunda

Süperkritik Depozisyon Yöntemi ile Pt Katalizörlerin Hazırlanması

Kullanılan kimyasallar: Pt katalizörün hazırlanmasında kullanılan kimyasalların isimleri ve temin edilme durumları ile ilgili açıklamalar Tablo 10'da özetlenmiştir.

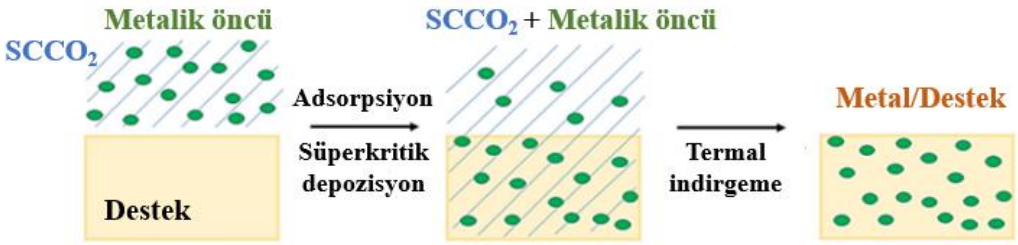
Tablo 10. Pt Katalizör Sentezinde Kullanılan Kimyasallar

Sentez aşaması	Kullanılan Kimyasal	Açıklama
Adsorpsiyon	Destek malzeme	Garfen bazlı malzemeler, Aerojeller
Pt veya Pt1	1,5-dimetil platin siklooktadien (Pt(COD)Me_2, %99)	STREM CHEMICALS
Pt2	Platin (II) asetilasetonat ($Pt(acac)_2$)	Aldrich
	Karbondioksit (CO_2)	Habaş şirketi
Termal indirgeme	Azot (N_2)	Habaş şirketi

Pt katalizörlerin hazırlanması: Destek malzeme üzerine metal indirgenmesi işleminde, Pt öncüsü olarak iki farklı organometalik bileşiği kullanılmıştır. Bunlar Pt veya Pt1 olarak belirtilen, 1,5-dimetil platin siklooktadien ($Pt(COD)Me_2$) ve Pt2 olarak belirtilen platin (II) asetilasetonat ($Pt(acac)_2$) bileşikleridir. Katalizör sentezi, $SCCO_2$ depozisyon yöntemi ile yapılmıştır ve iki aşamadan oluşmaktadır (Samancı and Yurtcan 2022). İlk aşamada, destek malzeme üzerine Pt'in adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada ise Pt'in metalik forma dönüşebilmesi için termal indirgeme işlemi yapılmıştır (Şekil 45). Sentez aşamalarının gerçekleştirildiği sistemlerin dijital ve temsili gösterimleri Şekil 41'de verilmiştir.

Pt ve Pt1 katalizör sentezinde, öncelikle destek malzemesi ve Pt öncüsü 1:2 oranında karıştırılarak reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktör manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Reaktörün süperkritik sistemi ile bağlantıları sağlamıştır. Reaktör sıcaklığının 80 ^{0}C olması sağlanmıştır. Reaktör basıncı 3500 psi'ye ayarlanarak sisteme $SCCO_2$ verilmiştir. Bu karışım $SCCO_2$ ortamında, Pt öncüsünün iyi bir şekilde çözünmesi ve destek malzeme yüzeyine homojen bir şekilde adsorbe olabilmesi için 24 saat yüksek basınç reaktöründe bekletilmiştir. Adsorpsiyon işleminin devamında reaktörden çıkarılan numune bir borusal fırın içine yerleştirilmiştir. Ortamın inert olabilmesi için sistemden 30 dk boyunca N_2 gazı geçirilmiştir. N_2 ortamında, 15 ^{o}C/dk ısıtma hızında, 500 ^{0}C'de, 3 saat boyunca bekletilmiştir. İşlem bittikten sonra ortam oda sıcaklığına gelene kadar sisteme N_2 gazı verilmeye devam etmiştir. Bu şekilde termal indirgeme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Pt2 katalizör sentezinde, öncelikle destek malzemesi ve Pt2 öncüsü 1:1 oranında karıştırılarak reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktör manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Reaktör sıcaklığı 50 ^{0}C olması sağlanmıştır. Reaktör basıncı 3000 psi'ye ayarlanarak sisteme $SCCO_2$ verilmiştir. Bu karışım, 24 saat yüksek basınç reaktörüne bekletilmiştir. Adsorpsiyon işleminin devamında reaktörden çıkarılan numuneye, N_2 ortamında, 500 ^{0}C'de, 2 saat boyunca termal indirgeme işlemi yapılmıştır. Böylece Pt'nin metalik forma dönüşmesi sağlanmıştır.



Şekil 45. $SCCO_2$ depozisyon yöntemi ile destekli metal katalizör sentezinin temsili gösterimi (Franco *et al.* 2021)

Karakterizasyon Teknikleri

Ticari olarak temin edilen (GF, GR), sentezlenen destek malzemelerin ve Pt katalizörlerin analizleri için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Bunlar, fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlar olmak üzere iki başlık altında ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Fiziksel karakterizasyonlar

Sentezlenen destek malzemelerin ve Pt katalizörlerin analizi için çeşitli fiziksel karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Bu karakterizasyonlar Tablo 11'de özetlenmiştir.

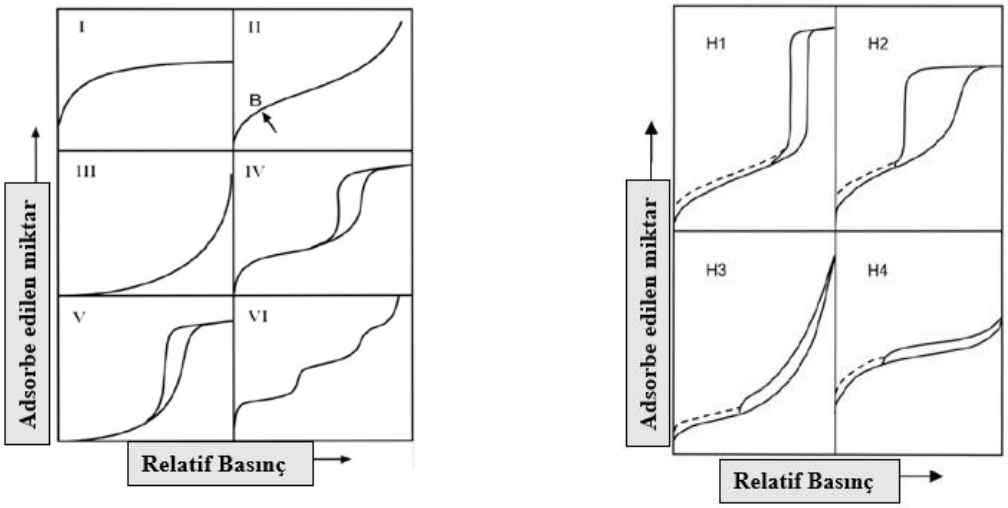
Tablo 11. Sentezlenen Malzemelere Yapılan Bazı Fiziksel Karakterizasyonlar

Karakterizasyon	Cihazın markası	Açıklama
Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemi N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izoterm analizi	Micromeritics 3Flex 3-port	Malzemenin yüzey alanı, gözeneklilik ve gözenek boyutu dağılımını belirlenmek için yapılmıştır
Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Enerji Dağılımlı X-Işını (EDX)	Zeiss Sigma 300	Malzeme yüzeyinin topografyası ve kimyasal kompozisyonu hakkında bilgi elde etmek için yapılmıştır.
Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrometresi (FTIR)	Perkin Elmer Spectrum One	Malzemedeki yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için yapılmıştır.
Raman spektroskopisi	WITech alpha 300R	Malzemeleri oluşturan atomlar veya moleküller tarafından yapılan bağlar hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır.
X-ışını difraktometresi (XRD)	PANalytical Empyrean $10° \leq 2\theta \leq 90°$	Malzemelerin kristal ve amorf yapıları hakkında bilgi edinmek için yapılmıştır.
İndüktif Olarak Bağlanmış Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS)	Agilent 7800	Katalizörlere yüklenen Pt miktarını belirlemek için yapılmıştır.
Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) ImageJ programı	Hitachi HighTech HT7700	Malzemelerin aynı anda mikro/nano ve kristal yapısını belirlemek için kullanılmıştır. Ortalama partikül boyutunun hesaplanması için kullanılmıştır.
Optik tansiyometre	Attension Theta Flex	Elektrot yüzeylerinin temas açıları, 2D-3D topografya görüntüleri ve pürüzlülük değerlerinin ölçümü için yapılmıştır.

BET analizi

Deneysel olarak gözlemlenen adsorpsiyon izotermleri, IUPAC tarafından 6 farklı tipte sınıflandırılmaktadır (Şekil 46.a). Tip I izotermler, Langmuir denklemi ile tanımlanmaktadır. Bu izotermler, çok katmanlı adsorpsiyon göstermeyen mikro gözenekli malzemeler için karakteristiktir. Tip II izotermler, tipik olarak düşük basınçta tek tabakalı, doygunluğa ve gözenek yoğunlaşmasına yakın daha yüksek basınçlarda çok tabakalı adsorpsiyon gösteren ancak histerezisi olmayan mezogözenekli malzemelerdeki adsorpsiyonu açıklamaktadır. Bu izotermler ayrıca dağınık, gözeneksiz veya sadece makro gözenekli (gözenek çapı > 50 nm) katılarda da gözlemlenebilir. Genellikle BET denklemi ile tanımlanmaktadır. Tip III izotermler, adsorbat-adsorbent etkileşiminin adsorbat-adsorbat etkileşimine kıyasla küçük olduğu sistemlerde oluşmaktadır. Tip IV izotermler, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrisi arasındaki histerezis davranışı ile birlikte gözenek yoğunlaşması gösteren özel mezogözenekli malzemelerin adsorpsiyon davranışını tanımlamaktadır. Tip V izotermleri, adsorpsiyonun dikey orta kısımları Tip IV eğrilerinden sapar ve gözenek yoğunlaşması gibi faz değişiminin meydana gelebileceği mezo-gözeneklerin varlığını gösterir. Tip VI izotermler, aşamalı çok katmanlı adsorbatlar sunar, katmanlar düşük sıcaklıklarda daha belirgin hale gelir (Lowell *et al.* 2004).

Histerezis döngüsünün şekli ile mezogözenekli adsorbanın dokusu (örneğin, gözenek boyutu dağılımı, gözenek geometrisi, bağlanabilirlik) arasında bir korelasyon olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. Histerezis döngülerine ait IUPAC sınıflandırması Şekil 46.b'de gösterilmiştir. HI tipi histerizisi genellikle, iyi tanımlanmış silindirik benzeri gözenek kanallarından veya tek biçimli kürelerden şeklindeki kompakt aglomeralardan oluşan gözenekli malzemelerle ilişkilendirilmektedir. H2 tipi histerezisinde malzemelerin genellikle düzensiz olduğu, gözenek boyut ve şekil dağılımının iyi tanımlanmadığı kabul edilmektedir. H3 tipi histerezisi, yüksek P/P_o'da herhangi bir sınırlayıcı adsorpsiyon sergilemez. Bu durum, yarık şeklinde gözeneklere yol açan plaka benzeri parçacıkların sert olmayan agregatları ile alakalıdır. H3 tipi histerezisde desorpsiyon bölgesinde, sözde gerilme mukavemeti etkisinden dolayı histerezis döngüsünün kapanmasıyla bağlantılı dik bir bölge oluşmaktadır. Bu olay N_2 için 77 K'de 0,4-0,45 bağıl basınç aralığında meydana gelmektedir. Benzer şekilde, H4 tipi halkalar da genellikle dar yarık gözeneklerle ilişkilidir, yani mikro gözenekli bölgedeki gözenekleri içermektedir (Lowell *et al.* 2004).



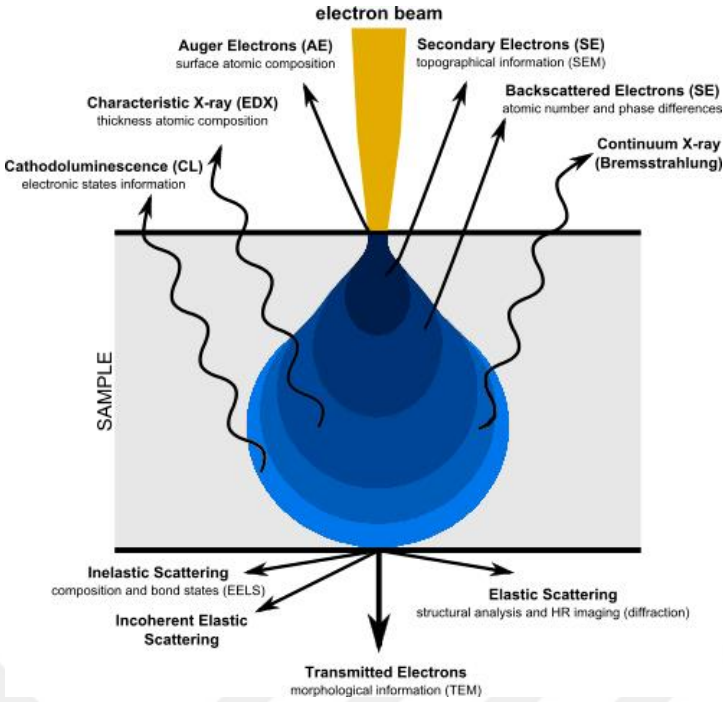
a) **b)**

Şekil 46. a) Sorpsiyon izotemlerinin IUPAC sınıflandırması (1985), **b)** Histerezis döngülerinin IUPAC sınıflandırmaları (Lowell *et al.* 2004)

SEM-EDX analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), malzeme araştırma laboratuvarlarında en yaygın olarak kullanılan araçlardan biridir. SEM, mikroyapısal analizin merkezinde yer alır ve bu nedenle, mikroyapıları içeren malzemelerin özellikleri ve davranışları ile ilgili bilgiler vermesiyle önemlidir. SEM, topografik özellikler, morfoloji, faz dağılımı, kompozisyon farklılıkları, kristal yapı, kristal oryantasyonu, elektriksel kusurların varlığı ve konumu ile ilgili bilgiler sağlar. Ayrıca, bir x-ışını veya elektron spektrometresinin eklenmesiyle mikro hacimlerin temel bileşimini belirleme (Enerji dağıtıcı spektrometri-EDS ve auger elektron spektroskopisi-AES) ve elektron kırınım modellerinin analizi yoluyla faz tanımlaması (Düşük-enerji elektron difraksiyonu-LEED) yeteneğine de sahiptir (Zhou *et al.* 2007).

SEM'de, bir dizi farklı parçacık veya dalganın (ikincil elektronlar, geri saçılan elektronlar, X-ışınları, fotonlar, Auger elektronları…) yayılmasıyla sonuçlanan bir birincil elektron akışı numune yüzeyine odaklanır (Şekil 47). (Zhou *et al.* 2007) X-ışınları yayan atomların karakteristik kimyasal bilgilerini verirken ikincil ve geri saçılan elektronlar görüntüleme için kullanılır. EDX analizinde problanan derinlik 1-3 μm civarındadır. EDX, yüzeyde üretilen X-ışınlarından enerjiyi yakalar ve bunlar numunenin her bir elementinin karakteristiğidir. X-ışınlarının yoğunluk dağılımı, numunedeki kalınlık olarak öngörülen atom yoğunluklarını temsil etmektedir. Bu durum element bileşimi hakkında bilgi edinmemizi sağlamaktadır (GEISS 1992).



Şekil 47. Elektron demeti ile numunenin etkileşimi

FTIR analizi

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (Fourier Transform Infrared, FTIR), nanokompozitlerin bileşimini belirlemek ve madde ile etkileşimine dayalı olarak atomların bağlanma yapısını karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan analitik bir yöntemdir. (Ţucureanu *et al.* 2016). Maddenin absorbe ettiği ve moleküllerde titreşim üretimine yol açtığı radyasyon frekanslarını ölçmektedir. Gerilme ve bükülme titreşimleri, molekülleri oluşturan atomların birbirine göre hareket edebildiği, yani bağ uzunluklarının değişebildiği veya bir atomun bulunduğu düzlemin dışına çıkabildiği hareketler olarak tanımlanmaktadır. Titreşimler, bağ uzunluğunda (gerilme) veya bağ açısında (bükülme) değişiklik içerebilir. Bazı bağlar faz içinde (simetrik esneme) veya faz dışı (asimetrik esneme) esneyebilir. Bir molekülün farklı terminal atomları varsa, bağlanma miktarı değişecektir. Her grubun germe hareketinin değişen oranları gözlemlenir (Stuart 2008).

Genel olarak, bir FTIR spektrumu, dalga sayısı (cm^{-1}) cinsinden IR frekansına karşı birim absorpsiyon (A) cinsinden veya yüzde cinsinden geçirgenliğin (% T) grafiksel bir gösterimidir. IR spektrumunda, absorpsiyon bantları, absorpsiyonun meydana geldiği bir dalga sayısı (kimyasal bağlara karşılık gelir) ve absorpsiyon yoğunluğu (numuneden alınan madde miktarı ile orantılı) ile karakterize edilmektedir (Ţucureanu *et al.* 2016).

RAMAN analizi

Raman spektroskopisi, kızılötesi ve mikrodalga spektroskopisi ile birlikte, moleküllerin dönme ve titreşim spektrumlarını incelemede kullanılan bir yöntemdir. Raman

etkisi olarak da adlandırılan bu yöntem ışığın moleküllerden elastik olmayan saçılmasına dayanmaktadır. Işığı saçan moleküllerin dönme ve titreşim frekansları, elastik olarak saçılmış öncül ışığa göre fark frekansları olarak saçılma spektrumunda kendilerini göstermektedir (Brundle *et al.* 1992).

G bandı, grafitleşme derecesini göstererek sp^2 hibridizasyonu ile ilgili bilgi vermektedir. D piki, fonfsiyonel grupların bağlanması nedeniyle karbonun bazal düzleminde bulunan aromatik halkaların nefes alma modundan kaynaklanmaktadır. Yani D bandı, sp^3 hibridize karbon atomlarının kafesindeki düzensiz karbon yapısını temsil etmektedir. Bu nedenle, D-tepe yoğunluğu genellikle bozukluğun derecesi için bir ölçü olarak kullanılır. D bandı ve G bandı (ID/IG) arasındaki oran, grafenin kafes yapısındaki düzensizlik derecesini belirlemek için kullanılmaktadır (Dresselhaus *et al.* 2010). 2D, D'nin aşırı ton zirvesidir; katmanların sayısını temsil etmektedir. Bu durumda, 2D tepe konumu ne kadar küçükse, katman sayısı o kadar düşük olur ve 2D tepe noktası genişler (Romero *et al.* 2018).

XRD analizi

X-ışını Kırınımı (XRD), malzemelerde bulunan kristal fazları benzersiz bir şekilde tanımlamak (atomik aralıkların ölçümünde benzersiz bir doğruluk) ve bu fazların yapısal özelliklerini (gerinim durumu, tane boyutu, epitaksi, faz bileşimi, tercih edilen yönelim ve kusur yapısı) ölçmek için kullanılan güçlü bir tekniktir. XRD temassızdır ve tahribatsızdır, bu da onu yerinde çalışmalar için ideal kılmaktadır (Brundle *et al.* 1992).

Grafen ve grafen alt yapılı malzemeler için ara katman mesafeleri kavramı, Bragg yasasına (Cullity 1956) dayanmaktadır ve şu şekilde ifade edilmektedir:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta \tag{17}$$

Burada; λ, X-ışınının dalga boyu, θ saçılma açısı, n kırınım tepe noktasının sırasını temsil eden bir tam sayı, d kafeslerin düzlemler arası mesafesi ve (hkl) Miller indisleridir. Grafit veya çok katmanlı grafenin (002) düzlemleri, ara katman mesafesi d_{002} olarak belirtilmektedir. Gelen X-ışınları, her grafen düzleminden speküler olarak saçılmaktadır. Grafen düzlemi ile X ışını arasındaki açı, X ışını dalga boyunun (λ) tam sayı katları olan bir yol uzunluğu farkıyla sonuçlandığından, bitişik bireysel grafen düzlemlerinden saçılan X ışınları yapıcı bir şekilde birleşecektir. Bu nedenle, grafenin (002) yüzünün XRD zirvesi, kafes boyutu ve kalitesi için gerekli bilginin yanı sıra kritik bir d_{002} değerini vermektedir. Grefen kalınlığı, Sherrer Cullity'in, 1978 denklemi kullanılarak tahmin edilebilmektedir:

$$D_{002} = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \tag{18}$$

Burada D_{002}, kristalin kalınlığıdır, K (0,89) kristalin şekline bağlı olan bir sabittir, λ, X ışını dalga boyudur (1,5016 Å), B, yarı maksimumdaki tam genişliktir (FWHM) ve θ, saçılma açısıdır. Sherrer denkleminden, grafen katmanlarının sayısı (N_{GR}) aşağıdaki denklem 19 kullanılarak elde edilmektedir (Ju *et al.* 2010):

$$N_{GR} = \frac{D_{002}}{d_{002}} \quad (19)$$

ICP-MS analizi

ICP-MS, numuneyi iyonize etmek için endüktif olarak eşleşmiş plazma kullanan bir kütle spektrometresi türüdür. Plazma, çoğu element için 1 ppb'nin altında tespit limitleri veren oldukça verimli bir iyon kaynağıdır. Teknik, hem tamamen kantitatif hem de yarı kantitatif analizlere izin vermektedir. Numuneler genellikle sıvı olarak verilir, ancak son gelişmeler lazer ablasyon-ICPMS ile katıların ve özel bir meşale tasarımı kullanılarak gazların ve buharların doğrudan örneklenmesine izin vermektedir. Bununla birlikte, katılar veya ince filmler, genellikle analizden önce çözelti içinde çözdürülmektedir (Brundle *et al.* 1992).

TEM Analizi

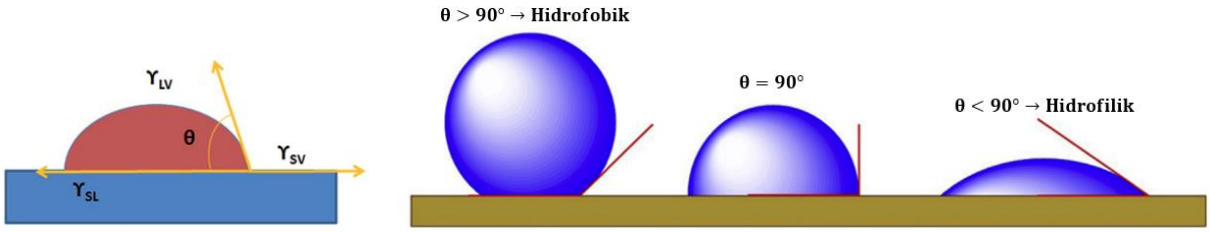
TEM, örneğin seçilen bir alanının morfolojisi, atom düzeni ve fazların uzamsal dağılımı ve yapısal kusurları hakkında doğrudan görsel bilgi sağlamaktadır (Zanetti *et al.* 2000). Bu cihaz aydınlatma, numune aşaması, objektif lens, büyütme, veri kayıt ve kimyasal analiz sistemlerini içermektedir. Elektron tabancasının kullanıldığı aydınlatma sistemi, ince bir elektron probu oluşturmak için çok önemli olan yoğunlaştırıcı merceklerden oluşmaktadır (Brundle *et al.* 1992; Howe *et al.* 2002).

TEM görüntüleri parçacık boyut analizi için de data olarak kullanılmaktadır. Veri kayıt sistemi, nicel veri işlemeye ve miktar belirlemeye izin vermektedir. Modern TEM ekipmanında, parçacıkların ortalama boyutunu ve dağılımını elde etmeye yardımcı olan parçacıkların istatistiksel hesaplamalarını yapmak için yazılım eklenmiştir. İstatistiksel hesaplamalar için genellikle 100 parçacık üzerinden ölçüm alınmaktadır. Bu eğri, parçacık kristalit çapına karşışılk parçacık sayısını vermektedir. Ortalama parçacık boyutununda elde edildiği bu eğriye parçacık dağılım modeli de denmektedir (Ke and Stroeve 2005).

Temas açısı ölçümleri

Temas açısı (θ), bir katının bir sıvıyla ıslatılmasının nicel bir ölçüsüdür. Bir katı yüzeyi ile temastaki bir sıvı yüzeyi arasında bir açı oluşmaktadır. Temas açısı adı verilen bu açının büyüklüğü, sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) ile sıvı katı arasındaki çekim kuvvetleri (adezyon kuvvetleri) arasındaki farka

bağlıdır. Kohezyon kuvvetlerinin büyüklügü, adezyon kuvvetlerinin büyüklüğünden ne kadar fazla ise, sıvı katı arasındaki temas açısı da o denli büyük olmaktadır. Temas açılarını ve dinamik temas açılarını ölçmek için tercih edilen cihaz optik bir tansiyometredir. Optik-tensiyometri, homojen olmayan, boyut ve şekil bakımından düzenli olmayan numuneler üzerindeki sıvı-katı etkileşimleri için en iyi seçimdir.



Şekil 48. a) Düz bir yüzeydeki sıvı damlasını yaptığı temas açıları (Gupta and Tai 2016), **b)** Temas açısının hidrofiliklik ve hidrofobiklik analizine etkisi (Hebbar *et al.* 2017)

Suyun temas açısı θ, katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar yüzey gerilimlerine bağlı olan ve Young denklemiyle ifade edilebilen, düz bir yüzeyin ıslanabilirliğini ölçmek için kullanılır (Hebbar *et al.* 2017):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV}+\gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \qquad (20)$$

Burada γ_{SV}, γ_{SL} ve γ_{LV}, Şekil 48.a'da gösterildiği gibi sırasıyla katı-buhar, katı-sıvı ve sıvı-buhar arasındaki arayüzey gerilimleridir (Gupta and Tai 2016).

Katı-hava ara yüzey gerilimi, katı-sıvı yüzey geriliminden büyük ise, cos θ değeri pozitif olacaktır. Bu durumda sıvı yüzeyi ıslatır ve temas açısı 90° ile 0° arasındadır. Bu yüzeylere "hidrofilik" denir. Katı-sıvı ara yüzey gerilimi, katı-hava yüzey geriliminden büyük ise, cos θ değeri negatif olacaktır. Bu durumda sıvı yüzeyi ıslatmaz ve temas açısı 90° ile 150° arasındadır. Bu yüzeylere "hidrofobik" denir. Temas açısının 150°'den büyük olduğu yüzeylere ise "süperhidrofobik" denir (Ma and Hill 2006) (Şekil 48.b).

Katı bir yüzeyin ıslanabilirliği, topografyaya ve yüzeyin kimyasal bileşimine bağlıdır. Yapay hidrofobik yüzeyler, pürüzlülük (mikro veya nano ölçekli pürüzler) ve düşük yüzey enerjili malzemeler eklenerek oluşturulabilir. Yüzey pürüzlülüğü, yüzeyin temas açısı ve ıslanabilirliği üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Pürüzlülüğün etkisi, damlacıkların yüzey oluklarını ıslatmasına veya damlacık ile yüzey arasında hava ceplerinin bırakılmasına bağlıdır. Pürüzlülük oranı, gerçek ve öngörülen katı yüzey alanı arasındaki oran olarak tanımlanmaktadır (Gupta and Tai 2016).

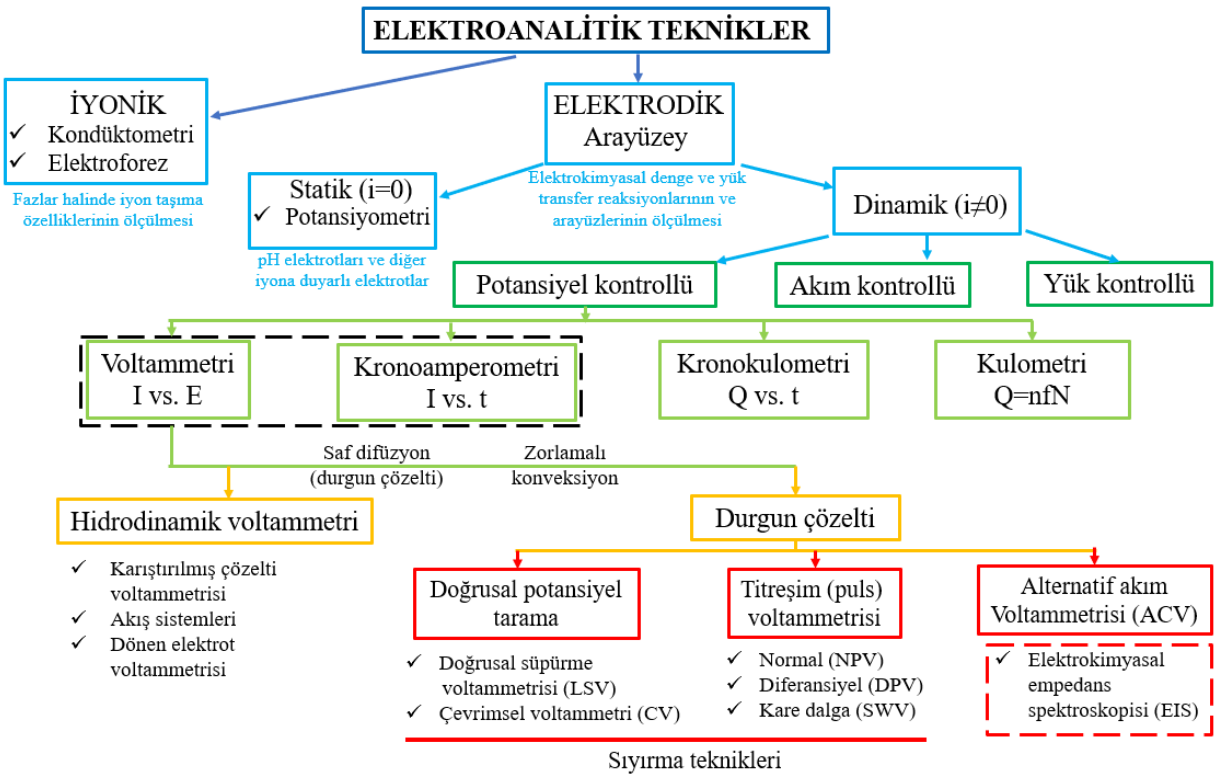
PEM yakıt hücresi uygulamalarında hücre içi su yönetimi, önemli bir problemdir. Yakıt pili sisteminde membranın nemli tutulması ve üretilen suyun dışarı atılması sistemin

performansı açısından oldukça önemlidir. Aksi takdirde üretilen su, çift kutuplu tabaka üzerindeki kanalları tıkayarak gönderilen gazların etkin bir şekilde katalizör yüzeyine ulaşmasını engellemektedir. Bu durumun üstesinden gelebilmek için elektrot yüzeylerinin hidrofobik olarak tasarlanması gerekmektedir.

Elektrokimyasal karakterizasyonlar

Elektrokimya, 1776 ve 1925 arasındaki 150 yılı kapsayan, ünlü araştırmacı ve bilim adamlarının katkılarıyla geliştirilmiştir. Galvani, Volta, Faraday, Coulomb ve Ohm'un keşifleri ve daha sonrasında geçtiğimiz yüzyılda Arrhenius, Ostwald, Nernst, Tiselius, Heyrovsky, Taube ve Marcus gibi bilim adamlarının elektroanaliz konusunda yaptığı çalışmalar bu katkıların en bilinenleridir (Abedul 2020).

Elektroanaliz, elektroaktif türlerin ve aynı zamanda elektroaktif olmayan türlerin geniş bir uygulama yelpazesi içinde elektrokimyasal teknikler kullanarak analiz edilmesiyle ilgilenmektedir. Bu tekniklerin sınıflandırılması Şekil 49'da verilmiştir. Elektro-analitik teknikleri sınıflandırmak için birçok kriter mevcuttur. Bu teknikler, çalışılan bir sistemin bir uyarma sinyalinden sonra ürettiği yanıt sinyalinin deneyci tarafından aktif olarak gözlemlenmesine dayanmaktadır. Basit bir kriter olarak, ölçülen (yanıt sinyali) bir elektriksel varlıktır (Scholz 2015; Abedul 2020).



Şekil 49. Elektroanalitik tekniklerin sınıflandırılması (Scholz 2015; Abedul 2020)

Sentezlenen destek malzemelerin ve Pt katalizörlerin analizi için çeşitli elektrokimyasal yöntemler kullanılmıştır. Bunlar; çevrimsel voltammetri (CV), doğrusal tarama voltammetrisi (LSV), elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), kronoamperometri ve tekli yakıt pili performans ölçümleridir. Ayrıca LSV ölçümlerinden faydalanarak ORR ve Tafel analizleri yapılmıştır.

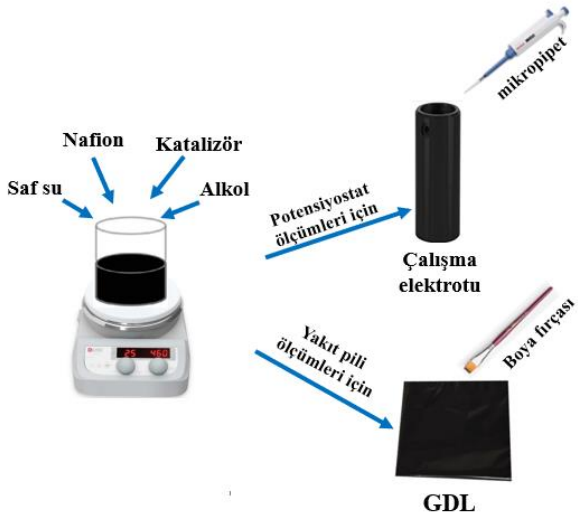
Analizlerde kullanılan kimyasallar:Elektrokimyasal analiz aşamalarında kullanılan kimyasallar ve temin edilen firmaların isimleri Tablo 12'de özetlenmiştir.

Tablo 12. Elektrokimyasal Analizlerde Kullanılan Kimyasallar

Ölçüm aşaması	**Kullanılan Kimyasal**	**Açıklama**
Potensiyostat (3 elektrotlu sistem)		
Elektrot çözeltisi	Pt katalizör	
	Saf su	
	1,2-propandiol ($C_3H_8O_2$, % ≥99,5)	Sigma–Aldrich
	Nafion iyonomer çözeltisi (% 15)	Ion Power, Inc.
Elektrolit	Perklorik asit ($HClO_4$, %70-72)	ISOLAB
Ortam gazı	Azot (N_2)	Habaş şirketi
	Oksijen (O_2)	Habaş şirketi
Yakıt pili testleri		
Elektrot çözeltisi	Pt katalizör veya Tanaka (Pt/C, % 67)	Katot elektrot veya anot elektrot
	Saf su	
	2-propanol (C_3H_8O, % ≥99.5)	Sigma Aldrich
	Nafion iyonomer çözeltisi (% 15)	Ion Power, Inc.
Tekli pil	Elektrot katmanı	
	Gaz difüzyon katmanı (GDL 34 BC)	Sigracet
	Nafion katı polimer membran (NafionTM- NR212)	Ion Power, Inc.
Ortam	Azot (N_2)	Habaş şirketi
	Hidrojen (H_2)	Habaş şirketi
	Oksijen (O_2)	Habaş şirketi

Elektrot çözeltilerinin hazırlanması: Üç elektrotlu potensiyostat sisteminde yapılacak elektrokimyasal analizler için hazırlanan elektrot çözeltisine ait presedür Şekil 50'de verilmiştir. Destek veya katalizörlerin aktif malzeme yükleme oranı, 28 $\mu g_{Pt}/cm^2$ olarak belirlenmiştir. Elektrot çözeltisi, aktif malzeme, distile su (1 ml), 1,2-propandiol (1 ml) ve

Nafion çözeltisi (165 µl) bir beher içerisinde karıştırılmıştır. Çok iyi bir şekilde homojenizasyonun ve çözünmesinin sağlanabilmesi için 24 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Hazırlanan mürekkepten 5 µl mikropipetle alınarak GC çalışma elektroduna (5 mm, 0,1963 cm^2) damlatılmıştır ve 24 saat oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Kuruyan elektrot elektrokiyasal analizler için üç elektrotlu sisteme takılmıştır.

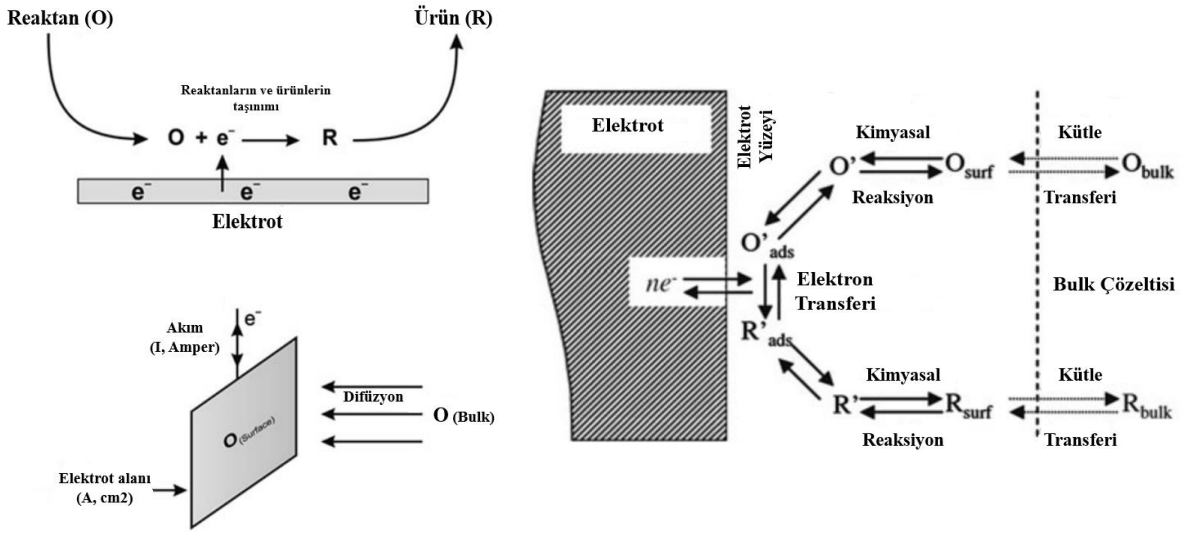


Şekil 50. Üç elektrotlu potensiyostat ve yakıt pili analizleri için elektrotların hazırlanması

Yakıt pili uygulamaları için hazırlanan elektot çözeltisinin hazırlama presedürü Şekil 50'de verilmiştir. Anot ve katot elektrot için hazırlanan mürekkepteki Pt yükleme oranı 0,4 mg/cm^2 olarak belirlenmiştir. Katalizör çözeltisi hazırlanırken, saf su (2 ml), 2-propanol (4 ml), katalizör ve Nafion çözeltisi kütlece 70:30 oranında olacak şekilde bir beherde karıştırılmıştır. Katalizör çözeltisi en az 24 saat süre ile karıştırılarak homojenize edilmiştir ve daha sonra sıfır numara boya fırçası ile GDL üzerine uygulanmıştır.

CV analizleri

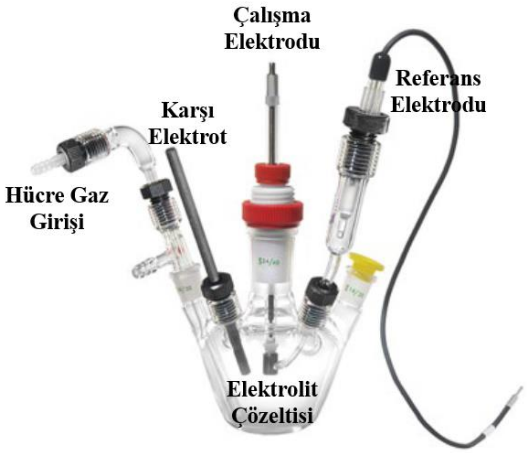
CV tekniği, ilk kez 1938'de Randles tarafından tanımlamıştır (Arfin 2021). CV, elektrokimyasal reaksiyonlar (katalizörlerin elektrokimyasal tepkisi, katalizörlerin elektrolit ile etkileşimi ve katalizörlerin katalitik aktivitesi gibi) hakkında niteliksel bilgi elde etmek için en yaygın kullanılan tekniktir (Li and Thomas 2020).



Şekil 51. a) Basit bir elektrot reaksiyonunun şematik gösterimi, **b)** Genel elektrokimyasal reaksiyon yolu (Brownson *et al.* 2014)

Bir redoks işleminin termodinamiği, heterojen elektron transfer reaksiyonlarının kinetiği ve birleştirilmiş elektrokimyasal reaksiyonların veya adsorpsiyon proseslerinin analizi hakkında önemli bilgiler sağlayarak, araştırılmakta olan elektroaktif türlere özgü redoks potansiyellerinin hızlı bir şekilde tanımlanmasını sağlamaktadır. Potansiyel tarama süresi boyunca potansiyostat, çalışma elektroduna (WE) uygulanan gerilim (potansiyel) yoluyla ortaya çıkan sonuçtaki akımı ölçmektedir. Akıma karşı potansiyelin (voltaj) grafiğine "çevrimsel voltamogram", CV adı verilmektedir (Brownson *et al.* 2014).

CV analizleri ile, Şekil 51'de temsili olarak verilen bireysel elektrotlar üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar ve gerçekleşme yolları hakkında bilgi sahibi olmaktayız. Bunun için, Şekil 52'de basitleştirilmiş biçimde gösterilen, üç elektrotlu bir hücre, sıvı elektrolit ile kullanılmıştır. Kurulum aşağıdaki bileşenlerden oluşmaktadır (Dicks and Rand 2018):



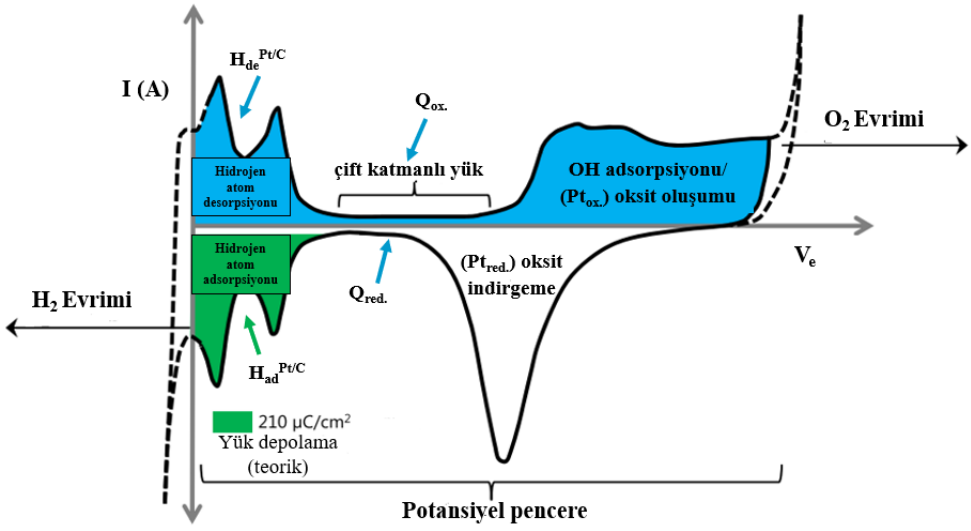
Şekil 52. Çevrimsel voltametri üç elektrot konfigürasyonu

Çalışma elektrodu (WE): Üzerinde incelenecek elektrot veya katalizör materyalinin biriktirildiği genellikle yüksek derecede cilalanmış, camsı karbon substrattan oluşan bir yapıdır.

Karşı elektrot (CE): Genellikle bu elektrotta meydana gelen herhangi bir elektrokimyasal reaksiyonun çalışma elektrodun performansını etkilememesini sağlamak için yeterli alana sahip bir Pt teldir.

Referans elektrot (RE): Karşı voltaj ölçümlerinin yapıldığı elektrottur. Farklı özelliklere sahip örnekler mevcuttur. Bunlar; $Pt|H^2|H^+$ (Standart hidrojen elektrodu (SHE) veya Normal hidrojen elektrodu (NHE)), $Hg|Hg_2SO_4$ (civa/civa sülfat), Ag|AgCl|Cl (gümüş|gümüş klorür) ve $Hg|Hg_2Cl|Cl$ (doymuş kalomel elektrot).

Şekil 53'de verilen ana hatları ile çizilmiş bir I-V profili verilmiştir. Sol tarafta, potansiyel negatif yönde hareket ettiğinden, atomik hidrojen Pt yüzeyine (yeşil renkli alan) adsorbe edilir. Potansiyel pozitif yönde hareket ettikçe, atomik hidrojen yüzeyden (yukarıdaki mavi renkli alanın sol tarafı) salınır. Mavi renkli alanın sağ tarafında Pt oksitlenir (Pt-oksitler oluşur) ve sıfır akım çizgisinin altındaki renksiz bölgede indirgenir. I-V profilinin merkezindeki çift katmanlı yük olarak etiketlenen bölge, akımın yaklaşık olarak sabit olduğu ve elektron transfer işlemlerinin gerçekleşmediği yerdir. En soldaki arabirim potansiyellerinde, iki atomlu hidrojen oluşur (genellikle geri döndürülemez olarak kabul edilir). En sağdaki arayüzey potansiyellerinde, iki atomlu oksijen oluşur ve bunun da genellikle tersinmez bir reaksiyon olduğu kabul edilir. Bu iki uç arası genellikle 'su penceresi' olarak bilinmektedir (Kumsa *et al.* 2016).



Şekil 53. Düşük oksijenli bir elektrolitte çalışan Pt elektrot için çevrimsel voltamogram olarak da bilinen I-V profili (Kumsa *et al.* 2016)

Elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA): Pt/C'nin potansiyel döngü yoluyla dayanıklılığı ve elektrokatalitik aktivitesi, birinci olarak, CV grafiğinde bulunan hidrojenin tersinir adsorpsiyon (H_{ad}) ve desorpsiyon (H_{de}) bölgeleri kullanılarak hesaplanan, Pt'e ait elektrokimyasal yüzey alanının (ECSA) ölçülmesi yoluyla incelenmektedir. H_{ad} veya H_{de} bölgesi ile ilişkili yük, spesifik ECSA'yı hesaplamak için kullanılmaktadır. H_{ad} ve H_{de} pikleri, elektrolitlere zehirli gazlar (örn. CO) veya metal iyonları (örn. Cu^{2+}) katılmadan gözlemlenebilmektedir. Ayrıca, yüksek yüzey alanlı karbon desteklerinde güvenlik nedeniyle CO'ya erişimin genellikle sınırlı olduğu gerçeğinin yanı sıra, bu tür büyük türlerin kullanımı (H'ye kıyasla), gözeneklerin içinde bulunan Pt nanoparçacıklarına erişememesi nedeniyle Pt/C'nin ECSA'sı hesaplanırken dikkate alınmayabilir. İdeal olarak, tek tabakalı bir H_2 birikimi için, her iki tepe noktası da taban çizgisi olarak çift tabakalı bölgenin üzerinde aynı ilişkili yüklere sahip olmalıdır ve bu da aynı ECSA değerlerine yol açmaktadır (Sharma *et al.* 2022). ECSA hesabı için kullanılan eşitlik denklem 21 ile gösterilmiştir (Öztürk and Bayrakçeken Yurtcan 2021):

$$ECSA\left(\frac{m^2{}_{Pt}}{g}\right) = \frac{\frac{A_{ad}+A_{de}}{2}\left(\frac{A.V}{cm^2}\right)}{K\left(\frac{mC}{cm^2}\right).L\left(\frac{\mu g_{Pt}}{cm^2}\right).SR\left(\frac{mV}{s}\right)} \quad (21)$$

Bu denkleme göre; A_{ad} ve A_{de}, hidrojene ait desorpsiyon/adsorpsiyon tepe noktalarına ait alanlardır. K, Pt yüzeyindeki tek katmanlı hidrojeni kaplamak için gereken yük miktarıdır (0,21 mC/cm^2). L, GC elektrodu üzerindeki Pt yüklemesidir (28 $\mu g_{Pt}/cm^2$). SR ise tarama hızıdır (50 mV/s).

Geometrik spesifik yüzey alanı (SSA): Pt'e ait ortalama kristal nanoparçacıkların boyutundan faydalanarak geometrik spesifik yüzey alanı (SSA) hesaplanmaktadır (Thompsett 2003).

$$SSA\left(\frac{m^2{}_{Pt}}{g}\right) = \frac{6}{\rho\left(\frac{g}{m^3}\right).d\ (nm)} \quad (22)$$

Burada d, Pt ortalama kristal boyutudur (XRD analizi ile elde edilir) ve ρ, Pt metalinin yoğunluğudur ($21{,}45.10^6$ g/m^3).

Pt kullanılabilirlik oranları (U_{Pt}): Katalizörlerin Pt kullanılabilirlik oranları (U_{Pt}) ECSA ve SSA değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Katalizörlerin U_{Pt} değerleri denklem 23 ile hesaplanmaktadır (Samancı and Yurtcan 2022).

$$U_{Pt}(\%) = \left(\frac{ECSA}{SSA_{Pt}}\right).100 \quad (23)$$

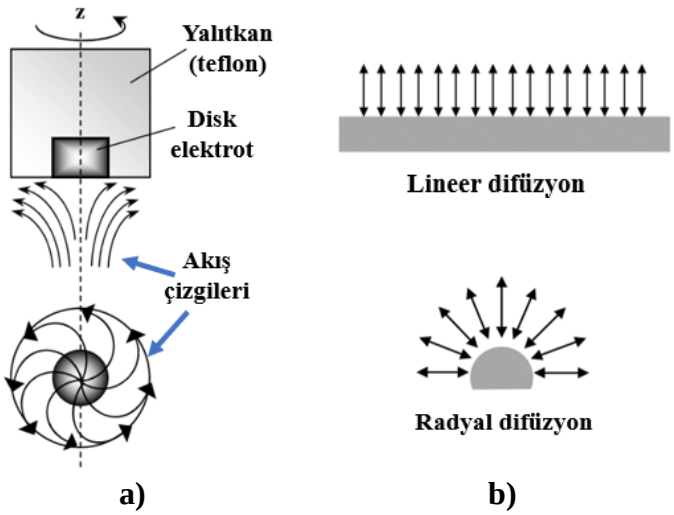
Pt katalizörlerinin ve destek malzemelerinin elektrokimyasal karakterizasyonlarının CV analizleri, çalışma (camsı karbon; GC, 0.1963 cm^2), referans (Ag/AgCl) ve sayaç (Pt tel) elektrotlarından oluşan standart bir üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi ile

gerçekleştirilmiştir. Deneyler 0,1 M $HClO_4$ elektrolit içinde gerçekleştirilmiştir. CV analizine başlamadan önce ortamdan çözünmüş oksijeni uzaklaştırmak için elektrolit 30 dakika boyunca N_2 gazına maruz bırakılmıştır. Çalışma elektroduna damlatılan malzeme 24 saat korozyon işlemine tabi tutulmuştur (Uygulanan DC:1.2 V). CV işleminde potansiyel (-0,28)-(0,92) V aralığında farklı tarama hızlarında (20, 50, 100 mV/s) ve 50 mV/s'de farklı potansiyel aralıklarında ((-0,28)-(0,4-0,6-0,8-1) V) ölçümler yapılmıştır. Korozyon öncesi ve sonrası ölçümler yapılmıştır. Analiz sonuçları ile akım-gerilim eğrileri çizilmiştir.

LSV analizleri

LSV testleri, akım yoğunluğunun çalışan elektrot üzerine uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği dönen bir disk elektrot üzerindeki genellikle üç elektrotlu sistem tarafından kontrol edilmektedir. Deneysel olarak, LSV genellikle ORR ve Tafel analizlerini gerçekleştirmek için kullanılmaktadır.

Reaktanların bir elektrota veya elektrottan taşınması genellikle difüzyon ve konveksiyon yoluyla gerçekleşmektedir (Şekil 54). Difüzyon, durgun bir elektrolit çözeltisine daldırılmış bir elektrotun yüzeyi çevresinde türlerin taşınması için baskın bir süreçtir. Bu gibi durumlarda, difüzyon yalnızca kütle taşıma sürecini hesaba katmak için kullanılmaktadır. Konveksiyon, elektrotun elektrolite göre bağıl hareketi oluşturularak elde edilebilmektedir ve toplu taşıma oranı önemli ölçüde arttırılabilmektedir. Böyle bir bağıl hareket oluşturmak için popüler bir yöntem, elektrodu döndürmektir. Bu şekildeki sisteme de dönen disk elektrotu (RDE) denir (Song *et al.* 2008). RDE tekniği, örneğin PEM yakıt pillerinde katot katalizörleri olarak kullanılan malzemelerle 2- ve 4-elektron transferini ayırt etmek ve reaksiyon mekanizmasını araştırmak için kullanılmaktadır (Dicks and Rand 2018).



Şekil 54. a) Dönen bir disk elektrodunun (RDE) şeması ve dönüş sırasında radyal akış sıvısı (Mayrhofer 2005), b) Düzlemsel bir elektrottan doğrusal difüzyonun ve radyal difüzyonun şeması (Davis et al. 2013)

ORR analizi

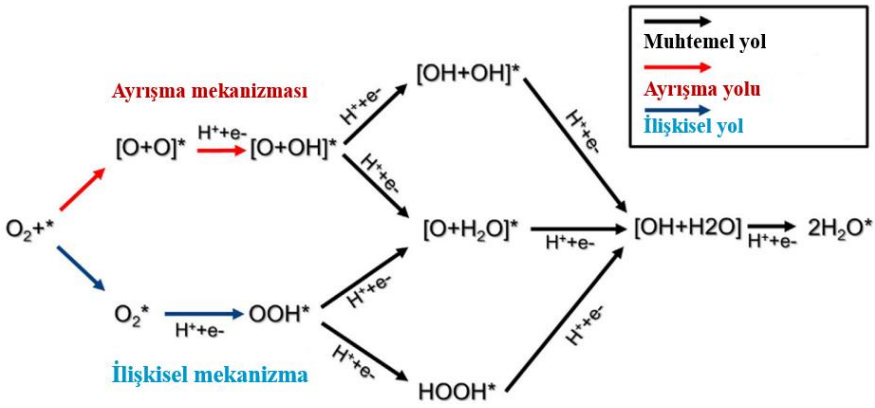
ORR, yakıt hücreleri gibi enerjinin dönüştürüldüğü sistemlerdeki en önemli reaksiyondur. Sulu çözeltilerde ORR, esas olarak iki yolla meydana gelmektedir: O_2'den H_2O'ya doğrudan 4-elektronlu indirgeme yolu ve O_2'den hidrojen peroksite (H_2O_2) 2-elektronlu indirgeme yolu. Sulu olmayan aprotik çözücülerde ve/veya alkali çözeltilerde, O_2'den süperoksite (O^{2-}) 1-elektronlu indirgeme yolu da gerçekleşebilmektedir. Tablo 13'de, 1-, 2- ve 4-elektronlu O_2 indirgeme yolları verilmiştir. O_2 indirgeme işlemleri uygulamalara bağlı olarak benzersiz bir öneme sahiptir. önemlidir (Song *et al.* 2008).

Tablo 13. Elektrokimyasal Olarak O_2'nin İndirgeme Reaksiyonları İçin Termodinamik Potansiyel Değerleri (Song *et al.* 2008)

Elektrolit	ORR reaksiyonları	Standart şartlarda termodinamik elektrot potansiyeli (V)
Asidik sulu çözelti	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$ $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,229 0,70 1,76
Alkali sulu çözelti	$O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0,401 -0,065 0,867
Susuz aprotik solvent	$O_2 + e^- \rightarrow O_2^-$ $O_2^- + e^- \rightarrow O_2^{2-}$	a b

1-elektronlu indirgeme reaksiyonu (bir süperoksit ve dahası indirgemenin devamında O_2^{2-} formu) için termodinamik potansiyel-bu değerler kullanılan solvente çok güçlü bir şekilde bağlı olduğu için verilmemiştir.

PEM yakıt hücrelerinde ORR, katotta meydana gelen reaksiyondur. Normalde, ORR kinetiği çok yavaştır. Bir yakıt hücresinde ORR kinetiğini pratik olarak kullanılabilir bir seviyeye getirmek için yani, indirgeme reaksiyonunu hızlandırmak için bir katot katalizörüne ihtiyaç vardır. Elektrokatalitik ORR, yüzey reaksiyonu ve kütle transferi ile ilgili olarak çoklu ve karşılıklı olarak bağlı süreçleri içermektedir. Spesifik olarak, yüzey reaksiyonu, emilen O_2 reaktanlarının elektrokatalizörlerin aktif yüzeyinde suya veya hidroksit anyon ürünlerine indirgendiği elektron transferine karşılık gelmektedir (Song *et al.* 2008). PEM yakıt pili çalışma ortamlarındaki elektrokatalizörlerdeki ORR'lerin, Şekil 55'te gösterildiği gibi, büyük ölçüde iki farklı yoldan, yani ilişkisel veya ayrışma mekanizmasından ilerlediği yaygın olarak tahmin edilmektedir (Noh *et al.* 2014).

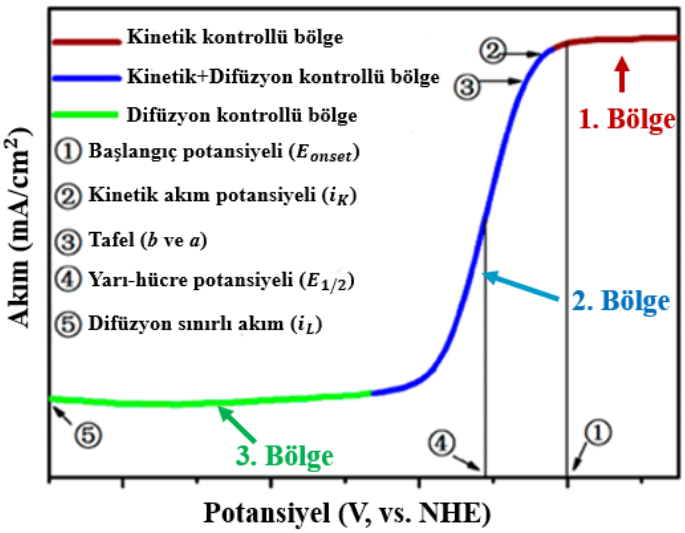


Şekil 55. PEM yakıt pili uygulamalarında katalizörler üzerindeki iki farklı ORR mekanizması (Noh *et al.* 2014)

Şekil 56'da LSV ile ölçülen "S" şeklindeki tipik bir ORR polarizasyon eğrisi gösterilmektedir. Genel olarak, LSV eğrisi üç bölgeye ayrılabilir ve her bölüm, farklı faktörlerin hakim olduğu bir elektrokatalitik süreçlere karşılık gelmektedir. Birinci bölge, çok küçük akımlara sahip kinetik olarak kontrol edilen alan, ikinci bölge, hızlı artan akıma sahip birleşik kinetik ve difüzyon kontrol alanı ve üçüncü bölge ise sabit akıma sahip bir difüzyon kontrol alanıdır. Spesifik olarak, yüksek potansiyelli kırmızı çizginin yer aldığı birinci alanda, aşırı potansiyel, önemli elektrokimyasal reaksiyonları etkilemek üzere reaksiyon bariyerini geçmek için yetersizdir. Bu nedenle, böyle bir potansiyel aralığında yüzey reaksiyon kinetiği, genel elektrokatalitik performans üzerinde sınırlayıcı faktör olarak hizmet etmektedir ve bu alana kinetik kontrollü (yüzey reaksiyonu kontrollü) bölge denir. Düşük potansiyelli yeşil çizginin yer aldığı üçüncü alanda, potansiyel denge potansiyelinden yeterince sapmaktadır. Çözünmüş oksijenin elektrot üzerindeki reaksiyon hızı o kadar hızlıdır ki, oksijenin çözünmesi ve difüzyonu sınırlama haline gelir ve artan aşırı potansiyel ile akım neredeyse değişmeden kalır, bu nedenle bu bölge difüzyon kontrollü bölge olarak adlandırılmaktadır. Bu iki bölge arasında mavi çizginin yeraldığı ikinci bölgede ORR'ye yüzey reaksiyonu ve kütle difüzyonu hakimdir ve karışık kontrollü bölge olarak adlandırılmaktadır. Spesifik olarak, sonsuz hızlı kütle transfer kapasitesi ve yavaş yüzey reaksiyon kinetiği altında, polarizasyon, baskın olarak kinetik polarizasyondan kaynaklanmaktadır. Akım yoğunluğu ile aşırı potansiyel arasındaki ilişki Butler-Volmer (B-V) denklemi kullanılarak açıklanabilmektdir (Wang *et al.* 2021):

$$J_K = J_D.\left[-exp\left(\frac{-\alpha.n.F}{R.T}.\eta\right) + exp\left(\frac{(1-\alpha).n.F}{R.T}.\eta\right)\right] \quad (24)$$

B-V denklemi için, J_K ve J_D sırasıyla kinetik akım yoğunluğunu ve değişim akımı yoğunluğunu temsil etmektedir. η, aşırı potansiyeli, α, değişim katsayısını, F, Faraday sabitini (F = 96485 C/mol), n elektron transfer sayısını ve R ise molar gaz sabitini temsil etmektedir.



Şekil 56. Tipik LSV eğrisi ve anahtar parametreler (Zhu *et al.* 2020)

Difüzyon-sınırlı akım yoğunluğu (J_L): Difüzyon kontrol bölgesinde ulaşılan en yüksek akım yoğunluğudur. Belirli bir dönme hızında belirli bir akım platosuna ulaşan oksijeninin difüzyon hızı ile belirlenmektedir. Difüzyon sınırlı akım yoğunluğu Levich denklemi tarafından yönetilen kararlı durum difüzyon kontrollü bir akım elde edilmektedir (Zhang *et al.* 2005):

$$J_L = 0{,}62.n.F.A.C_{O_2}.{D_{O_2}}^{2/3}.\gamma^{-1/6}\omega^{1/2} \quad (25)$$

Burada n, genel elektron transfer sayısı, F, Faraday sabiti (96485 C/mol), A elektrot alanı, C_{O2}, çözünmüş O_2'nin konsantrasyonu ($1{,}5.10^{-3}$ M, 0,1 M $HClO_4$ ortamında), D_{O2} difüzyon katsayısı (2.10^{-5} cm^2/s, 0,1 M $HClO_4$ ortamında, Stokes-Einstein denklemi→ $D_{O_2}.\gamma/T = sabit$), γ, çözeltinin kinetik viskozitesi (0,01 cm^2/s) ve ω, disk elektrodunun dönme hızıdır (rpm) (Zhu *et al.* 2020).

Kinetik akım yoğunluğu (J_K): Yüzey reaksiyonu ve kütle transferinin birleştirilmiş faktörleriyle ilgili olarak ORR'yi kapsamlı bir şekilde tanımlamak için kullanılmaktadır. J_K, bir ORR katalizörünün kinetik aktivitesini değerlendirmek için bir kriterdir. Koutecky-Levich (K-L) denklemi ile hesaplanmaktadır (Wang *et al.* 2021):

$$\frac{1}{J_D} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_K} \quad (26)$$

$$\frac{1}{J_D} = \frac{1}{J_K} + \frac{1}{0{,}62.n.F.A.C_{O_2}.{D_{O_2}}^{2/3}.\gamma^{-1/6}\omega^{1/2}} \quad (27)$$

Burada J_D, genellikle 0,9 V'da ölçülen değişim akım yoğunluğudur ve J_L, difüzyonla sınırlı akım yoğunluğudur. Kinetik akım yoğunlukları genellikle nispeten yüksek bir potansiyelde toplanmaktadır, örneğin, Pt bazlı katalizörler için 0,9 V ve PGM'siz katalizörler için 0,85 V veya 0,8 V aralığındadır (Zhu *et al.* 2020).

Kütle aktivitesi: Kinetik akım yoğunluğunun (J_K) çalışma elektroduna yüklenen aktif katalizör miktarına oranıdır. Katalizörün ORR etkinliğinin değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

$$Kütle\ aktivitesi\ (\frac{A}{\mu g_{Pt}}) = \frac{J_K\left(\frac{A}{cm^2}\right)}{WE\ katalizör\ yükleme\ oranı\left(\frac{\mu g_{Pt}}{cm^2}\right)} \quad (28)$$

Spesifik aktivite: Kütle aktivitesinin katalizörün elektrokimyasal yüzey alanına oranıdır. ORR performansını farklı boyutlarda tanımlayan bir parametredir (Xia *et al.* 2021).

$$Spesifik\ aktivite\ \left(\frac{A}{cm^2}\right) = \frac{Kütle\ aktivitesi\left(\frac{A}{\mu g_{Pt}}\right)}{ECSA\left(\frac{m^2{}_{Pt}}{g}\right)} \quad (29)$$

Başlangıç potansiyeli (E_{onset}): E_{onset}, katalizörün gerçek aktivitesini yansıtmaktadır. E_{onset} değeri ne kadar yüksekse, katalizör aktivitesi o kadar iyidir. Bu potansiyel hesaplanırken literatür raporlarında iki tanımlama yöntemi kullanılmıştır. Biri, akım yoğunluğunun difüzyon sınırlı akım yoğunluğunun (I_L) % 5'i olduğu değerdeki potansiyeldir. Diğeri ise LSV eğrisi üzerinde 0,1 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki potansiyeldir (Zhu *et al.* 2020).

Yarı-hücre potansiyeli ($E_{1/2}$): $E_{1/2}$, difüzyon sınırlı akımın yarısına karşılık gelen akımın olduğu potansiyeldir. Hem kinetik hem de difüzyon tarafından kontrol edilen karma bölgede bulunmaktadır. $E_{1/2}$, bir katalizörün genel aktivitesini karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan bir parametredir. $E_{1/2}$ değeri ne kadar yüksek olursa, katalizörün etkinliği o kadar yüksek olur (Zhu *et al.* 2020).

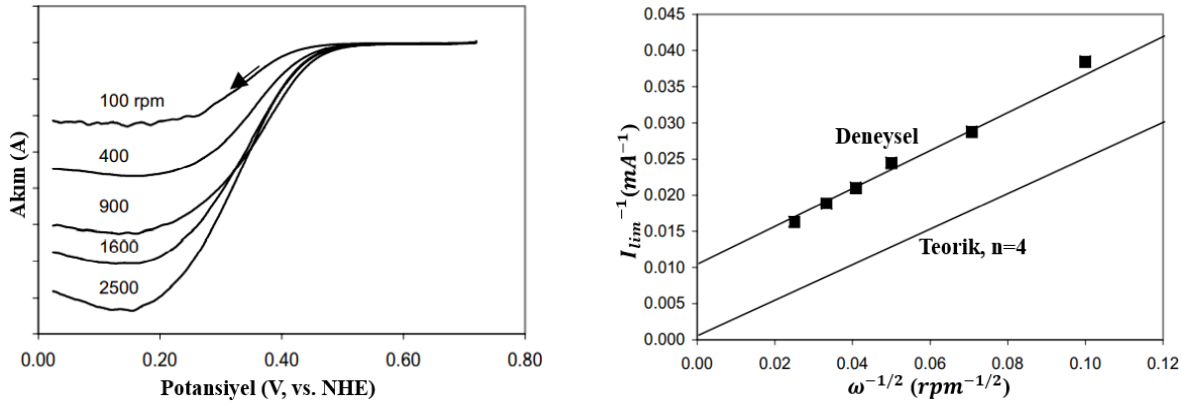
Elektron sayısı (n): ORR reaksiyonuna ait elektron sayısınını hesaplarken K-L denklemi (denklem 26, 27) kullanılmaktadır, özellikle RDE'deki akım yoğunluğu davranışını tanımlayan denklem 30'a dayanmaktadır.

$$\frac{1}{J_D} = \frac{1}{J_L} + \frac{1}{J_K} = \frac{1}{B}.\omega^{-1/2} + \frac{1}{J_K} \quad (30)$$

Burada J_D, J_K ve J_L sırasıyla ölçülen, kinetikle sınırlı ve kütle aktarımıyla sınırlı akım yoğunluklarıdır. J_K'nın belirli bir potansiyelde sabit olduğu varsayılmaktadır. J_L, RDE'nin açısal hızının (ω) karekökü ile orantılıdır. Orantılılık katsayısı ise B'dir.

$$B = 0{,}62.n.F.C_{O_2}.{D_{O_2}}^{2/3}.\gamma^{-1/6} \quad (31)$$

Böylece n, J^{-1}'e karşı $\omega^{-1/2}$'nin (K-L grafiği) doğrusal grafiğinin eğiminden çıkarılmaktadır (Şekil 57.b) (Zhou *et al.* 2016).



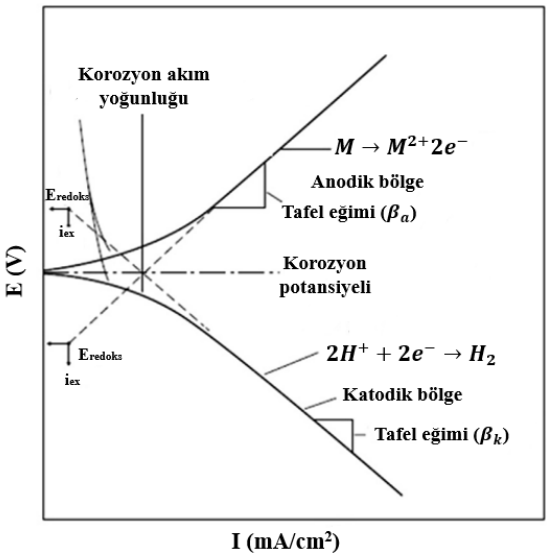
a) **b)**

Şekil 57. a) Farklı dönme hızlarına sahip dönen bir grafit disk elektrot üzerine adsorbe edilmiş aktif malzeme için temsili akım-potansiyel eğrileri (Zhang *et al.* 2005), **b)** Verileri kullanarak Koutecky-Levich çizimi. Teorik çizgi, 4-elektronlu bir O_2 indirgeme işlemi için Levich teorisine göre hesaplanır (Zhang *et al.* 2005)

ORR analizleri üç elektrotlu IVIUM Potentiostat-BASI RDE 2 sistemi ile gerçekleştirilmiştir. O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ elektrolit çözeltisinde, (-0.2)-(0.8) V potansiyel aralığında, 5 mV/s tarama hızında ve farklı döner disk elektrot (RDE) hızlarında (100, 400, 900, 1600, 2500 rpm) ölçümleri alındı. Bu işlem sonucunda elektrotların korozyon öncesi ve sonrası hidrodinamik voltamogramları incelenmiştir.

Tafel analizleri

Tafel analizleri, malzeme yüzeyindeki korozyon oranlarını ölçmek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerinden biridir (Kakaei *et al.* 2019). Korozyon en az iki elektrokimyasal reaksiyon içermektedir. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen bir dizi indirgeme ve oksidasyon reaksiyonlarının sonucunda korozyon meydana gelmektedir. Tafel eğrisini elde etmek için, numunelere doğrusal bir potansiyel taraması uygulanır ve akım kaydedilir. Kaydedilen akım, oksidasyon akımı ile indirgeme akımı arasındaki farktır. Bu ölçüm, çalışma elektrodunun akım yoğunluğu ile aşırı potansiyeli arasındaki ilişkiyi tanımlayan I vs V polarizasyon eğrisini vermektedir (Şekil 58). Tafel grafiği yarı logaritmik bir polarizasyon eğrisidir, yani elde edilen potansiyele karşı kinetik akım yoğunluğunun logaritması ile çizilmektedir. Karışık kinetik ve difüzyon kontrollü bölgedeki, genellikle kütle transferi düzeltilmiş Tafel denklemi ile elde edilen kinetik parametreleri hesaplamak için kullanılmaktadır (Buchanan and Stansbury 2005; Kakaei *et al.* 2019)



Şekil 58. Tafel polarizasyon eğrisi (Kakaei *et al.* 2019)

Anodik ve katodik reaksiyonlar, metalik bir elektrot aşındırıcı sulu bir ortama daldırıldığında elektrot yüzeyinde kendiliğinden meydana gelir ve elektrotun korozyonunu tetikler. Bu durumda elektrotun sonuç potansiyeli ile yüzeyde gerçekleşen her bir reaksiyonun tersinir veya denge potansiyelleri eşit olmayacaktır. Belirli bir reaksiyon için potansiyelin tersinir veya denge potansiyelinden farkı, elektrot yüzeyindeki reaktanların ve ürünlerin konsantrasyonlarının yığın çözeltininkine benzer olması koşuluyla, *yük transfer aşırı gerilimi* veya *aktivasyon aşırı gerilimi* (η) olarak adlandırılır. Bir elektrottaki anodik ve katodik kısmi akım yoğunlukları ile harici bir elektrik devresinde yük aktarımı aşırı potansiyeli ile ölçülen akım arasındaki ilişki, Butler-Volmer denklemi ile verilmektedir (Vijay *et al.* 2017). Tafel Denklemi, ilk olarak İsviçreli kimyager ve elektrokimyacı Julius Tafel tarafından kullanılmıştır (Kakaei *et al.* 2019).

$$\eta = \pm\beta \log_{10}\left(\frac{I}{I_0}\right) \tag{32}$$

Burada, η, V'deki aşırı potansiyeldir, β, V'deki Tafel eğimidir, I, A/m^2 cinsinden akım yoğunluğudur, ve I_0, A/m^2 cinsinden değişim akımı yoğunluğudur. Denklemde gösterilen +/- işareti, analizin anodik (+) veya katodik (-) bir sürece atıfta bulunup bulunmadığıyla ilgilidir (Kakaei *et al.* 2019).

Korozyon akımı (I_{kor}): Yüklerin korunması gerektiğinden, yüksek pozitif η ile reaksiyondan üretilen oksidasyon akımının büyüklüğü, yüksek negatif η ile reaksiyondan üretilen indirgeme akımına eşit olmalıdır. Bu oksidasyon akımına korozyon akımı (I_{kor}) denir (Zhang *et al.* 1996). Korozyonda, Stern-Geary denklemi kullanılarak, korozyon akımları ile birlikte korozyon potansiyelleri hakkında nicel bilgiler elde edilebilir (Buchanan and Stansbury 2005; Kakaei *et al.* 2019):

$$I_{kor} = \frac{1}{(2{,}303.R_P).(\frac{\beta a \times \beta_k}{\beta a + \beta_k})} \quad (33)$$

Burada I_{kor}, korozyon akım yoğunluğu (A/cm^2), R_P, korozyon direnci (ohms/cm^2), β_a ve β_k, sırasıyla anodik ve katodik Tafel eğimleridir (mV/decade).

Tafel eğimi (β): Tafel grafiği tipik olarak akımın logaritması ile aşırı potansiyel arasında doğrusal bir ilişki göstermektedir. Temsil edilen eğrinin eğimi, reaksiyonun aktivasyon enerjisi ile ilgili olan Tafel eğimini temsil etmektedir. Eğim ne kadar dik olursa, reaksiyonun gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisi o kadar yüksek ve reaksiyon hızı o kadar yavaş olmaktadır. Tafel denkleminin eğimine bakarak ne tür bir reaksiyonun meydana geldiğini belirlemek mümkündür. Tafel eğimi, 30 ila 120 mV/decade arasında küçük bir Tafel eğimine sahip ise aktivasyon kontrollü reaksiyon baskındır. Yani, bu durumda sınırlayıcı adım, elektronların elektrot yüzeyine transferidir. Tafel eğimi, 120 ila 240 mV/decade arasında bir Tafel eğimine sahip ise difüzyon kontrollü reaksiyon baskındır. Yani, bu durumda sınırlayıcı adım, kimyasal türlerin elektrot yüzeyinden veya elektrot yüzeyine taşınmasıdır. Tafel eğimi, 60 ila 120 mV/decade arasında küçük bir Tafel eğimine sahip ise Karışık kontrollü reaksiyon baskındır. Yani, bu durumda sınırlayıcı adım, aktivasyon ve difüzyon işlemlerinin bir kombinasyonudur (Kakaei *et al.* 2019).

Korozyon potansiyeli (E_{kor}): Oksidasyon akımının indirgeme akımına eşit veya dengede olduğu, yani net oksidasyon veya indirgemenin olmadığı potansiyel olarak tanımlamaktadır. Çok katodik potansiyellerde indirgeme ve çok anodik potansiyellerde oksidasyon baskındır. Bu nedenle, polarizasyon eğrilerinin lineer kısımları, Tafel eğimlerinin ekstrapolasyonu ve dolayısıyla korozyon akımının yanı sıra korozyon potansiyelleri için kullanılmaktadır. Korozyon potansiyelinin üzerinde elektrot malzemesi oksitlenmeye/korozyona başlar. Öte yandan, elektrota uygulanan potansiyel, korozyon potansiyelinin altındaysa, malzeme indirgenecek ve böylece korunacaktır (katodik koruma olarak da bilinir). Genel bir kural olarak, korozyon potansiyeli ne kadar yüksekse, test edilen elektrolitte malzeme korozyona karşı o kadar dirençlidir (Zhang *et al.* 1996).

Korozyon oranı (v): Polarizasyonun korozyon oranları, v (mm/yıl), aşağıdaki denklemle belirlenmektedir (Kakaei *et al.* 2019).

$$v = (\frac{I_{kor} \times t \times M}{F \times S \times d}).10 \quad (34)$$

Burada, t, daldırma süresi, M, metalin eşdeğer molar ağırlığı (g/mol), F, Faraday sabiti (96500 C/mol), S, elektrotun yüzey alanı ve d, metalin yoğunluğudur (sabit 10, cm birimini mm'ye dönüştürmek için kullanılır).

Pt katalizörlere ait tafel analizleri (IVIUM Potentiostat-BASI RDE 2), üç elektrotlu sistem kullanılarak, oda sıcaklığında, 5 mV/s tarama hızında, 1600 rpm'de ve (-0,2)-(0,8) V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi kullanılmıştır. Korozyon öncesi ve sonrasına ait Tafel grafikleri ve tafel verileri Ivium yazılımı kullanılarak elde edilmiştir.

Kronoamperometre analizleri

Kronoamperometre, bir elektrotta meydana gelen difüzyon kontrollü süreç içinde potansiyostatik kontrol altında akım tepkisinin zamanla değişiminin incelenmesini içermektedir. Bu, analit konsantrasyonuna göre değişmektedir (Mortimer 2009). Karıştırılmamış bir hücrede, elektrokimyasal olarak aktif türler, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak WE yüzeyine yayılacaktır. Bir potansiyel adımın başlangıcında, potansiyeldeki değişikliği dengelemek için elektrot yüzeyine iyon akışından kaynaklanan büyük bir akım, hızla azalan (tıpkı herhangi bir RC devresinde olduğu gibi) kapasitif bir akıma yol açmaktadır. Elektrot yüzeyi yakınındaki elektrokimyasal olarak aktif türlerin konsantrasyonu, elektrottan uzaklaştıkça azalır ve türlerin yüzeye gelişi difüzyonla sınırlıdır; bu nedenle elektrot yüzeyinin yakınındaki Faradayik akım, kütle taşıma sınırına ulaşıldıkça zamanla azalır (Kamat *et al.* 2010). Bir elektriksel kapasitöre benzer arayüz boyunca hiçbir yük transferi olmadan yük taşıyıcı yoğunluğundaki kaymalarla karakterize edilen çift katmanlı rejimde (mavi), şarj akımı hızlı bir şekilde azalırken, oksijen rejiminde (kırmızı), kimyasal reaksiyonlar ile ilişkili katı-elektrolit ara yüzeyinde eş zamanlı bir yük değişimi ile, daha uzun şarj süreleri ve daha yüksek akımlar kaydedilir (Şekil 59.b). Toplam hücre akımı aşağıdaki denklem 35'le ifade adilmektedir (Kamat *et al.* 2010).

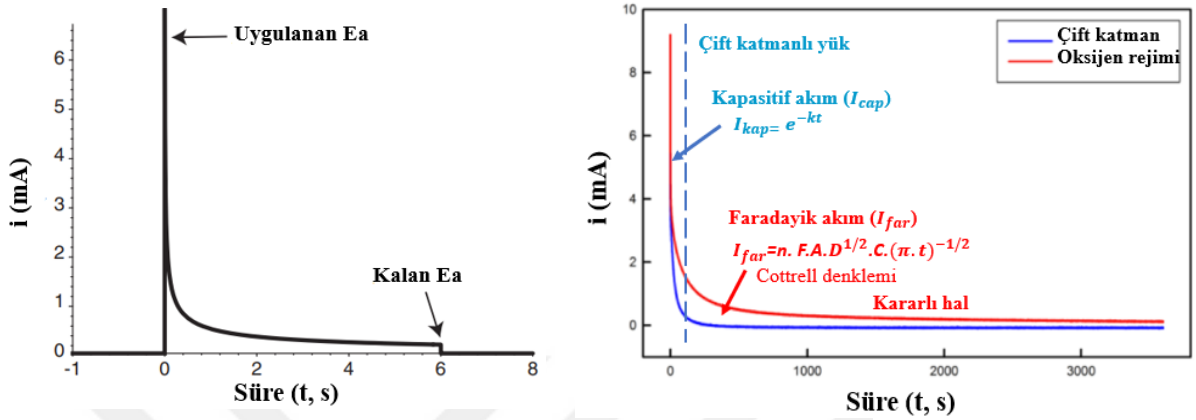
$$i_{hücre} = i_d + i_{kap} \tag{35}$$

Burada, $i_{hücre}$, toplam hücre akımıdır, i_d, difüzyon sınırlayıcı akımdır ve i_{kap} ise kapasitif akımdır. Potansiyel, hiçbir akımın akmadığı, yani elektrokimyasal olarak aktif türlerin yükseltgenmesi veya indirgenmesinin gerçekleşmediği E_1'den, akımın elektrot reaksiyonuna ait olduğu ve difüzyonla sınırlandığı E_2'ye kademeli olarak kaydırılırsa, akım akışı potansiyel adımın uygulanmasından sonraki herhangi bir zamanda Cottrell denklemine uyacaktır (Kamat *et al.* 2010).

$$i_d(t) = n.F.A.C_0 \frac{\sqrt{D}}{\sqrt{\pi.t}} \tag{36}$$

Burada, $i_d(t)$ akımdır, n, yarı reaksiyonda aktarılan elektronların sayısı, F, Faraday sabiti (96485 C/mol), A, elektrotun alanı, D, elektrolit içindeki O_2'nin difüzyon katsayısıdı, C elektrolit içindeki O_2'nin ilk yığın (başlangıç) konsantrasyonudur ve t ise zamanı temsil etmektedir. Gerçek

sistemlerde i_f, elektrot yüzeyindeki elektron transfer hızı ve giriş voltajını uygulayan elektroniğin maksimum akım besleme hızı (dönüş hızı) ile sınırlıdır. t_0 anından sonra, akım önce hızla azalır ve sonra asimptotik olarak sıfıra yaklaşmaktadır. Bir kronoamperometrik tarama sırasında ölçülen akım, E_a'dan daha pozitif bir potansiyelde indirgenen çözeltideki tüm iyonlar tarafından üretilen faradayik akımların toplamıdır (Franklin *et al.* 2016) (Şekil 59.a).



Şekil 59. a) Ea adımına ideal kronoamperometrik akım yanıtı, **b)** farklı elektrokimyasal rejimlerde örnek kronoamperometri şarj akımları

Pt katalizörlere ait kronoamperometre (IVIUM Potentiostat-BASI RDE 2) ölçümleri, üç elektrotlu sistem kullanılarak, oda sıcaklığında, 1600 rpm'de, 0,6 V sabit potansiyelde ve 1000 s boyunca gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi kullanılmıştır. Analiz sonuçları süreye karşı akım yoğunluğu grafiği çizilerek incelenmiştir. Korozyon öncesi ve sonrasına ait grafiklerin karşılaştırması yapılmıştır. Kronoamperometre verileri Ivium yazılımı kullanılarak elde edilmiştir.

EIS analizleri

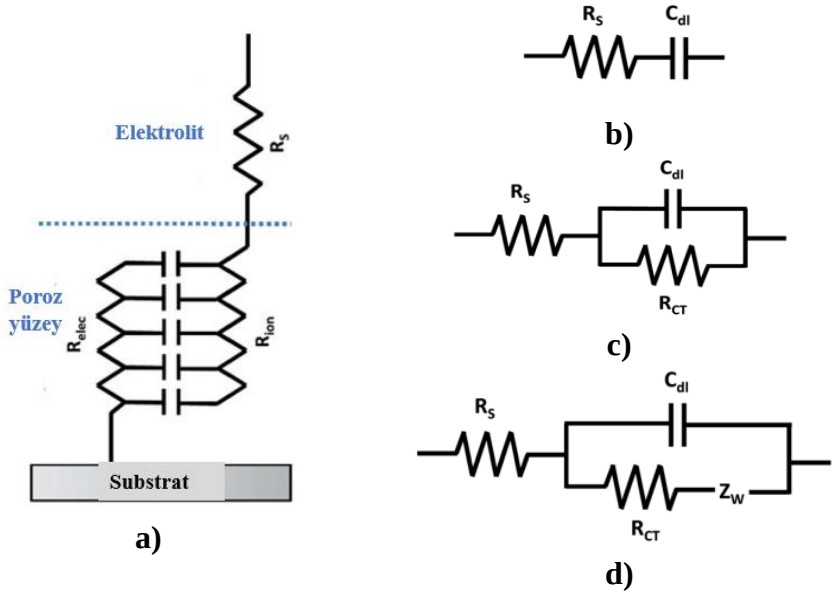
Bir elektrokimyasal reaksiyon, kütle aktarımı, yük ayrımı, yük transferi, elektronik ve iyonik dirençler vb. gibi süreçleri içermektedir. EIS, yüzey reaksiyonlarının mekanizmalarını incelemek, kinetiği ve kütle taşınımını değerlendirmek ve iletken malzemeler üzerindeki korozyon seviyesini incelemek için kullanılabilmektedir (Laschuk *et al.* 2021).

Empedans (Z, ohm (Ω)), bir elektrik devresinde uygulanan voltaj altında gerçekleşen akım (I) akışına karşı olan miktarı ifade etmektedir. Yük transferinin elektrot yüzeyinde gerçekleştiği faradayik heterojen reaksiyon için empedanstaki değişiklik, reaksiyona giren türlerin adsorpsiyonunun, iyonların difüzyonunun ve redoks türlerinin yük transferinin bir sonucudur (Laschuk *et al.* 2021).

Farklı direnç türleri vardır. En yaygın olarak, dört tanesi tanımlanmaktadır. Bunlar: iyonik direnç (R_{iyon}), elektronik direnç (R_{elek}), toplu elektrolit (çözelti) direnci (R_S) ve yük transfer direncidir (R_{CT}). R_{iyon} ve R_{elek}, sırasıyla elektrot yapısı içindeki iyonik ve elektronik

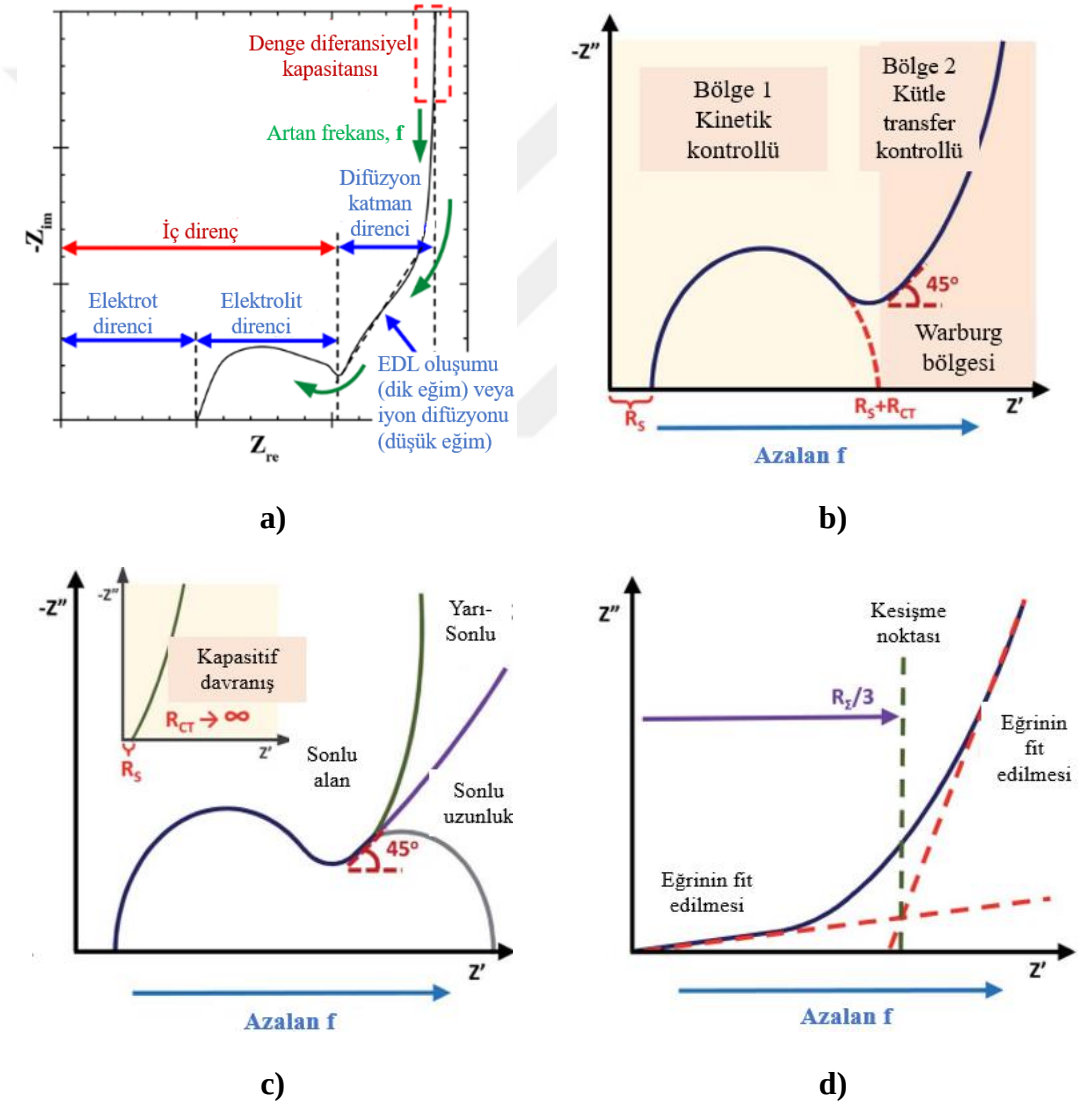
harekete karşıtlığı açıklamaktadır. R_S, WE ile RE arasındaki dirençtir (2 elektrotlu bir hücrede, CE, RE olarak işlev görmektedir). R_{CT}, elektrot-elektrolit arayüzü boyunca elektron transfer direncidir. Ayrıca, çift katmanlı kapasitans (C_{dl}), elektrolitin elektrot ile arayüzündeki özgül kapasitansı verir sıvı/sıvı, katı/katı, katı/sıvı arayüzü veya yüzeyden kaynaklanan faradayik olmayan yük ile karakterize edilmektedir (elektrotun yapısına bağlı olarak değişmektedir) (Laschuk *et al.* 2021).

EIS çalışmalarında, zor ve zaman alıcı olan veri analizi ve hesaplamalarda zorluklarla karşılaşılmaktadır. Zorlukların üstesinden gelmek için, EIS verilerinin modellenmesi ve grafik analizleri yapılmaktadır. Bunun için eşdeğer devre modelleri kulanılmaktadır. Bunu yapmak için, AC devresini tanımlayan, belli bir sırayla devre elemanları kullanılarak, bir devre modeli oluşturulmalıdır (sistem içinde faradayik işlem içeren veya içermeyen basit devrelerin örnekleri Şekil 60'da gösterilmektedir). Eşdeğer devreler, bir devre içindeki ayrı ayrı bileşenlerin büyüklüğünün belirlenmesine izin veren Kirchoff yasalarına uymaktadır. İşlevlerin karmaşıklığından dolayı, EIS veri analizi için tasarlanmış özel yazılımın kullanılması önerilmektedir. Şekil 60.b'de gösterilen faradayik süreç içermeyen çok basit bir AC devresinin davranışı, ideal bir devrenin davranışına yakındır. Tersine, Şekil 60.c, faradayik bir sürece sahip bir sistem için bir devreyi temsil etmektedir. Faradaik bir süreç, transfer edilen elektronların elektrotlardan enjekte edilebildiği veya çekilebildiği redoks reaksiyonları nedeniyle bir arayüz boyunca yük transferidir. "Randles eşdeğer devre modeli" birçok iletken yüzeye yaygın olarak uygulanan bir modeldir (Şekil 60.d) (Laschuk *et al.* 2021).



Şekil 60. a) Gözenekli bir çalışma elektrotunun iletim hattı modeli (TLM), **b)** faradaik süreç olmadığı durumdaki örnek basit devre, **c)** faradaik süreç olduğu durumdaki örnek basit devre, **d)** Randles eşdeğer devre modeli (Laschuk *et al.* 2021)

Randles devre modelinde, R_S, R_{CT} ve C_{dl} devre elemanlarının bulunmaktadır. Ek olarak, difüzyon empedansı veya kütle transfer terimi olarak da adlandırılan ve difüzyon kontrollü bir elektron transfer işlemi mevcut olduğunda büyüklüğü önemli hale gelen bir parametre olan Warburg empedansı (Z_W) vardır. Randles devresinde, çift katmanlı arayüzde yüzeyin homojen olmaması nedeniyle oluşan ideal olmayan kapasitör davranışını telafi etmek için C_{dl} bazen sabit fazlı bir eleman (Q), kısaltılmış C_{PE} ile değiştirilmektedir. Devre elemanlarının büyüklüğü, elektrot malzemesi geliştirmelerinin etkinliğinin tahmin edilmesi, korozyon işlemlerinin varlığının ve büyüklüğünün gösterilmesi veya deneysel çalışma koşullarının ve tasarımın uygunluğunun değerlendirilmesi gibi, incelenmekte olan iletken malzeme hakkında benzersiz bilgiler sağlamaktadır (Laschuk *et al.* 2021).



Şekil 61. a) Tipik Nyquist grafiği (Mei *et al.* 2018), **b)** Anahtar bölgelerin etiketlendiği Nyquist grafiği, **c)** Bölge 2'nin, farklı elektrot malzemeleri için meydana gelebilecek tipik gözlemlenen Warburg empedanslarıyla genişlemesi, **d)** Warburg bölgesinin doğrunun fit edilerek R_Σ'nin hesaplanması ($R_\Sigma = R_{iyon.} + R_{elek.}$) (Laschuk *et al.* 2021)

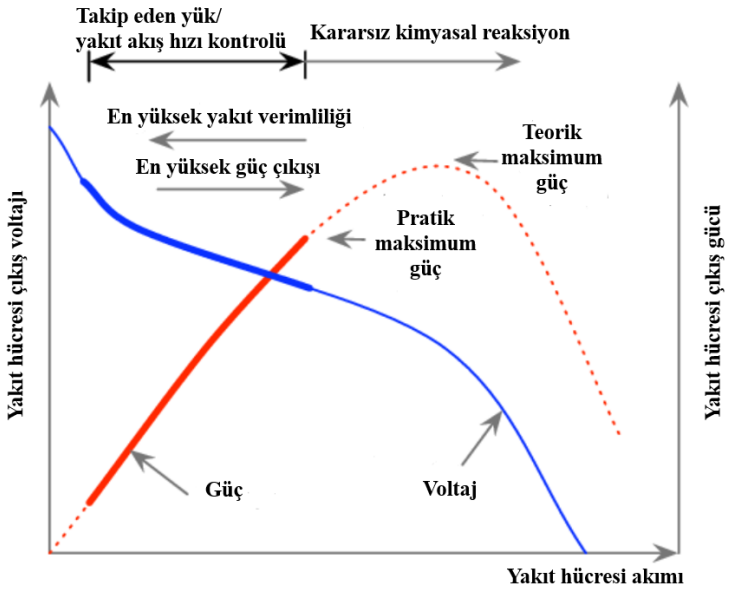
EIS analizi için Nyquist grafiklerinin (karmaşık düzlem grafiği veya Argand diyagramı olarak da adlandırılır) çizilmesi gerekmektedir (Şekil 61). Bir Nyquist grafiği, tek tek elektrotların veya elektrokimyasal hücrelerin karmaşık empedansının, gerçek kısmının (Z′ veya Z_{Re}) x ekseninde ve empedansın hayali kısmının (Z″ veya Z_{Im}) negatif değerinin y ekseninde çizilmesiyle oluşturulur; burada grafiği kartezyen düzlemin ilk çeyreğinde tutmak için negatif işaret gereklidir (Mei *et al.* 2018).

Nyquist grafiği, uygulanan yüksek frekanslar nedeniyle sınırlı difüzyon alanıyla başlar ve sonuç olarak, yalnızca yük aktarım süreçleri kalmaktadır. Burada, x-kesme noktası R_S'nin büyüklüğüne eşittir ve Nyquist çiziminde Z′ ekseni boyunca yatay öteleme olarak görülmektedir. Bu konumdan, hem C_{dl} hem de R_{CT}'den geçen akımın bir etkisi olan bir yarım daire bölgesi başlar. Kinetik olarak hızlı yük transferine sahip malzemeler için, yarım dairenin çapı çok küçüktür (ve tersi de geçerlidir). R_{CT}, Nyquist grafiğindeki ilk yarım dairenin çapı olarak belirlenmektedir. Bu parametrenin büyüklüğü eşdeğer devre modelinden elde edilmektedir. En yaygın olarak bir yarım daire gözlemlenirken, daha düşük frekanslarda, malzemenin genel empedansına katkıda bulunan birden çok bağımsız bileşeni temsil eden iki veya üç yarım daire mümkündür. Örneğin, elektrot-elektrolit arayüzünde iyonların adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinden daha düşük bir frekans bölgesindeki ikinci bir ark meydana gelebilir. Frekans düştükçe, elektrot-elektrolit arayüzünde yük difüzyonunun gelişmeye başladığı ikinci bir bölge vardır ve bu arayüzey bölgesine bölgeden redoks türlerinin kütle transferi önemli hale gelmektedir. "Warburg bölgesi" olarak bilinen ve Bölge 1'deki yayın ötesinde 45^0'lik bir açıyla karakteristik bir eğik çizgi mevcuttur (Şekil 61.c). Warburg bölgesinin frekans aralığı, analiz edilen malzemeye bağlıdır; örneğin, yük transfer arkı göstermeyen yakıt hücreleri için yüksek frekanslarda meydana gelirken, bir yük transfer bölgesi olan iletken destekler için düşük frekanslarda meydana gelir (Laschuk *et al.* 2021).

Destek malzemelerin (PINE Potensiostat-VersaSTAT 3) ve Pt katalizörlerin (IVIUM Potentiostat-BASI RDE 2) empedans ölçümleri, üç elektrotlu sistem kullanılarak 0,9 V sabit potansiyelde ve $1\text{-}10^5$ Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Elektrolit olarak N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi kullanılmıştır. Analiz sonuçlarına ait gerçek empedans (Z_{Re}) değerlerine karşı negatif sanal empedans ($-Z_{Im}$) değerleri ile Nyquist grafikleri çizilmiştir. Eşdeğer devre modeli belirlenerek, modeldeki her bir eleman için direnç değerleri hesaplanmıştır. Destek malzemeler için direnç değerleri manuel olarak hesaplanmıştır. Pt katalizörler için ise Ivium yazılımı kullanılarak empedans eğrileri fit edilerek hesaplamıştır.

PEM yakıt pili performans testleri

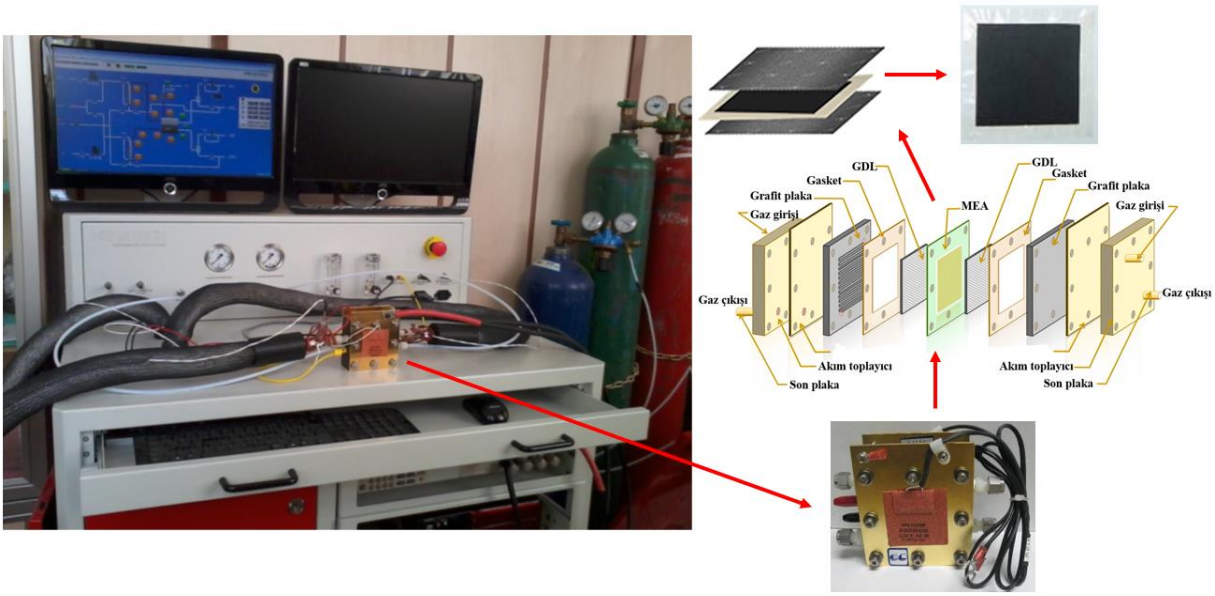
Yakıt pillerinin (hem tek hücre hem de yığın) performansını karakterize etmek için, Şekil 62'de verilen polarizasyon eğrisi olarak bilinen ve bir dizi sabit çalışma koşulu altında akım yoğunluğuna karşı hücre potansiyeli grafiği kullanılmaktadır (Li 2005). Kararlı durum polarizasyon eğrisi, akımı hücre potansiyelinin bir fonksiyonu olarak kaydederek veya hücre akımı değiştikçe hücre potansiyelini kaydederek elde edilebilmektedir. Polarizasyon eğrilerinin analizi ve test ilerledikçe eğrilerin çeşitli bölgelerindeki değişiklikler, membranın performansı ve stabilitesinin yanı sıra katalizör katmanı ve katalizör-membran arayüzü hakkında önemli bilgiler sağlamaktadır. Genel olarak, polarizasyon eğrileri, eğrinin her noktasındaki potansiyel ile akım yoğunluğu çarpılarak, akım yoğunluğuna karşı güç yoğunluğu grafiklerine dönüştürülmektedir.



Şekil 62. Bir PEM yakıt pili için polarizasyon eğrisi (Lee *et al.* 2008)

Düşük akım yoğunluklarında (aktivasyon polarizasyon bölgesi), hücre potansiyeli keskin bir şekilde düşer ve bu durum, ORR'nin yavaş kinetiğinden kaynaklanmaktadır (Barbir 2012). İyi bir elektrot malzemesi, elektrokimyasal reaksiyonları daha geri dönüşümlü hale getirerek ve aktivasyon aşırı potansiyelini azaltarak daha hızlı elektron transferi sağlamak için çok önemlidir (Qiao and Li 2011). Ara akım yoğunluklarında (ohmik polarizasyon bölgesi), ohmik direncin neden olduğu voltaj kaybı önemli hale gelir ve esas olarak elektrolit içindeki iyonların akışına dirençten ve elektrot boyunca elektron akışına dirençten kaynaklanmaktadır (Stauffer *et al.* 1998). Yani ohmik kayıp, hücre bileşenlerinin ve ara bağlantıların direncinden kaynaklanmaktadır. İyi bağlantılar ve iletken elektrot malzemeleri, ohmik kaybın iyileştirilmesine katkıda bulunabilmektedir. Bundan dolayı, katalizörler, yüksek spesifik yüzey alanına ve optimum gözenek yapısına sahip destekleri dahil olmak üzere iletken

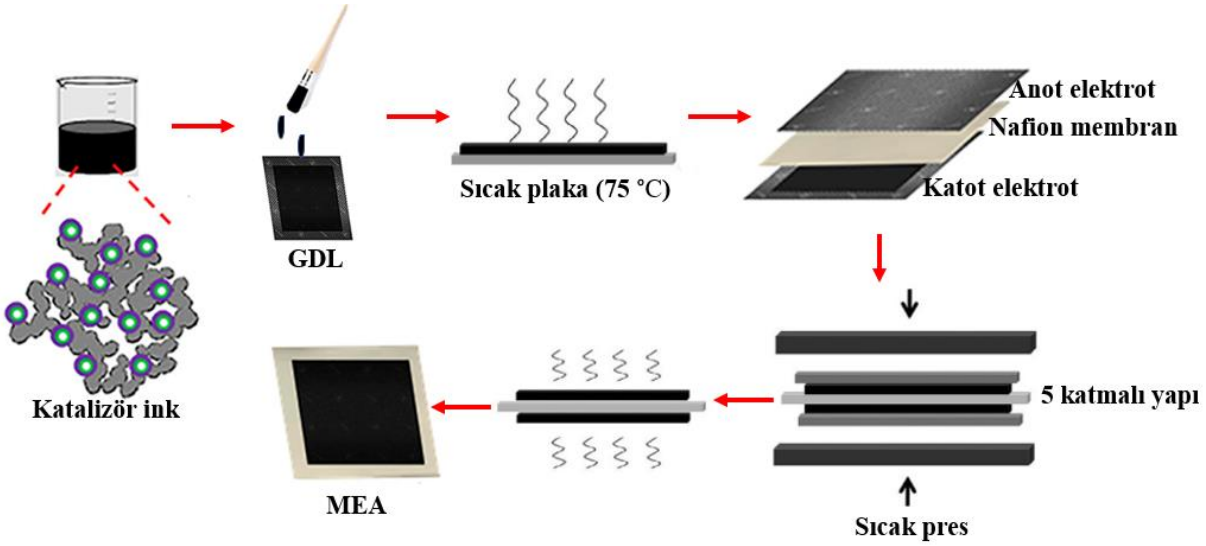
nanomateryal bazlı elektrotlar, enerji dönüşüm verimliliğini önemli ölçüde iyileştirmek için çözümler sağlayabilmektedir (Qiao and Li 2011). Yüksek akım yoğunluklarında (konsantrasyon polarizasyonu bölgesi) kütle transferi kayıpları baskındır. Yüksek aşırı potansiyellere neden olan difüzyon kontrolü altında nispeten yüksek akım yoğunluklarında meydana gelen konsantrasyon polarizasyonundan kaynaklanmaktadır. Yani, reaktan gazın GDL'lerin ve elektrokatalizör katmanlarının gözenek yapısı boyunca taşıma sınırı nedeniyle kütle taşıma etkileri baskındır ve hücre performansı büyük ölçüde düşmektedir (toplu taşıma bölgesi) (Ju and Wang 2004). Bu nedenle gözenekli elektrotlar, düşük görünen akım yoğunluklarında yüksek spesifik yüzey alanları sağlamak için elektrokimyasal sistemlerde kullanılmaktadır. Kütle aktarımı için hassas bir şekilde üretilmiş gözenekli bir elektrot, yüksek bir akım yoğunluğunda konsantrasyon polarizasyonunu kesinlikle iyileştirebilmektedir (Qiao and Li 2011). Ayrıca denklem 14'te bu kayıplar özetlenmiştir.



Şekil 63. Tekli yakıt pili test istasyonu ve hücrenin yapısı

PEM yakıt pili performans ölçümlerine geçmeden önce tekli hücreye takılmak üzere MEA yapıları hazırlanmıştır. MEA, anotta ticari tanaka (Pt/C), katotta ise sentezlenen Pt katalizörden elde edilen elektrotlar kullanılarak tasarlanmıştır. Anot ve katot elektrotlardaki Pt yükleme oranı 0,4 mg_{Pt}/cm^2 olarak belirlenmiştir. Elektrotlar genellikle iki şekilde hazırlanmaktadır. Bunlardan ilki, hidrofobik GDL üzerine katalizör mürekkebi dökülerek veya püskürtülerek yapılmaktadır. Bu elektrotun kalınlığı yaklaşık olarak 20-50 µm aralığındadır. İkinci teknikte ise, katalizör mürekkebi hidrofilik membran üzerine bırakılır veya püskürtülür. Bu elektrotun kalınlığı yaklaşık 5-10 µm'dir (Zhang and Zhang 2008). Bu çalışmada MEA'lar, elektrot mürekkebinin boya fırçası ile GDL üzerine biriktirilmesi ile hazırlanmıştır.

MEA'ların hazırlanması 3 aşamada gerçekleştirilmiştir (Şekil 64). Birinci adımda katalizör çözeltisi hazırlanmıştır. Katalizör çözeltisinin hazırlanması, *Elektrot çözeltilerinin hazırlanması* bölümünde açıklanmıştır. İkinci aşamada, katalizör çözeltisinin GDL (2,1 cm x 2,1 cm) üzerine sıfır numara boya fırçası kullanılarak kaplaması gerçekleştirilmiştir. Bu işlemden önce GDL, 75°C'ye ısıtılmış bir vakumlu plaka üzerine yerleştirilmiştir. Üçüncü adımda ise, katı polimer Nafion membran (4 cm x 4 cm) iki (anot ve katot) katalizör kaplanan GDL arasına konularak preslenmiştir (135 °C, 4 dak, 400 psi). Böylece 5 katmanlı MEA hazırlannıştır. Hazırlanan MEA'lar, her iki tarafında conta bulunan ve akış kanallarının yer aldığı bipolar plakalar arasına yerleştirilmiştir. Bu şekilde tekli yakıt hücresi hazırlanmıştır.



Şekil 64. MEA yapısının hazırlanması

PEM yakıt pili performanslarının ölçümü için Şekil 63'de verilen Henatech (600 W) firmasından temin edilen tekli yakıt pili kullanılmıştır. İlk olarak yakıt hücresinin hem anot hem de katot tarafından N_2 gazı verilmiştir. Nemlendirme tanklarının, gaz akış hatlarının ve yakıt pilinin sıcaklığı 70 ºC'ye ayarlanmıştır. Hücre bu sıcaklığa çıkana kadar yaklaşık bir saat boyunca ortama N_2 gazı verilmeye devam etmiştir. Hedeflenen sıcaklığa ulaştıktan sonra anot tarafına H_2 gazı, katot tarafına O_2 gazı gönderilmiştir. Gazların hacimsel debileri 0,25 slpm (dakikadaki standart litre) olarak ayarlanmıştır. Ölçümlere geçilmeden önce, hücredeki reaktan gazların akışının kararlı hale gelmesi için yarım saat beklenilmiştir. Sistemden akım çekilmediğinde açık devre potansiyeli (OCV) değeri okunmuştur. OCV'den 0,1 V'a kadar değişen potansiyel değerlerine karşılık gelen akımlar kaydedilmiştir. Ölçümler her yarım saatte bir tekrarlanmıştır. Ölçüm alınmadığı durumlarda piller 0,6 V'da bekletilmiştir. Her bir pil, üç gün boyunca pil performans testlerine tâbi tutulmuştur. Pt katalizörlerinin PEM yakıt hücresi performanslarını değerlendirmek için, akım yoğunluğuna karşı güç yoğunluğunun değerleri kullanılarak MEA'ların her biri için polarizasyon eğrileri elde edilmiştir.

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu bölümde sentezlenen destek malzemeleri ve Pt katalizörlerin analiz sonuçları rapor edilmiştir. Analiz sonuçları altı bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde sentezlenen grafen bazlı malzemelerin, ikinci bölümde RGO destekli Pt katalizörlerin, üçüncü bölümde ticari GR, CA ve GRA'ların, dördüncü bölümde ticari GR, CA ve GRA destekli Pt katalizörlerin, beşinci bölümde GOA, C-RGOA ve T-RGOA'ların, altıncı bölümde ise GOA, C-RGOA ve T-RGOA destekli Pt katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlarına ait bulgular incelenmiştir.

Grafen Bazlı Malzemelerin Karakterizasyonları

Grafen bazlı malzemelerin BET, SEM-EDX, FTIR, XRD ve RAMAN analizleri gerçekleştirilmiştir ve aşağıda rapor edilmiştir.

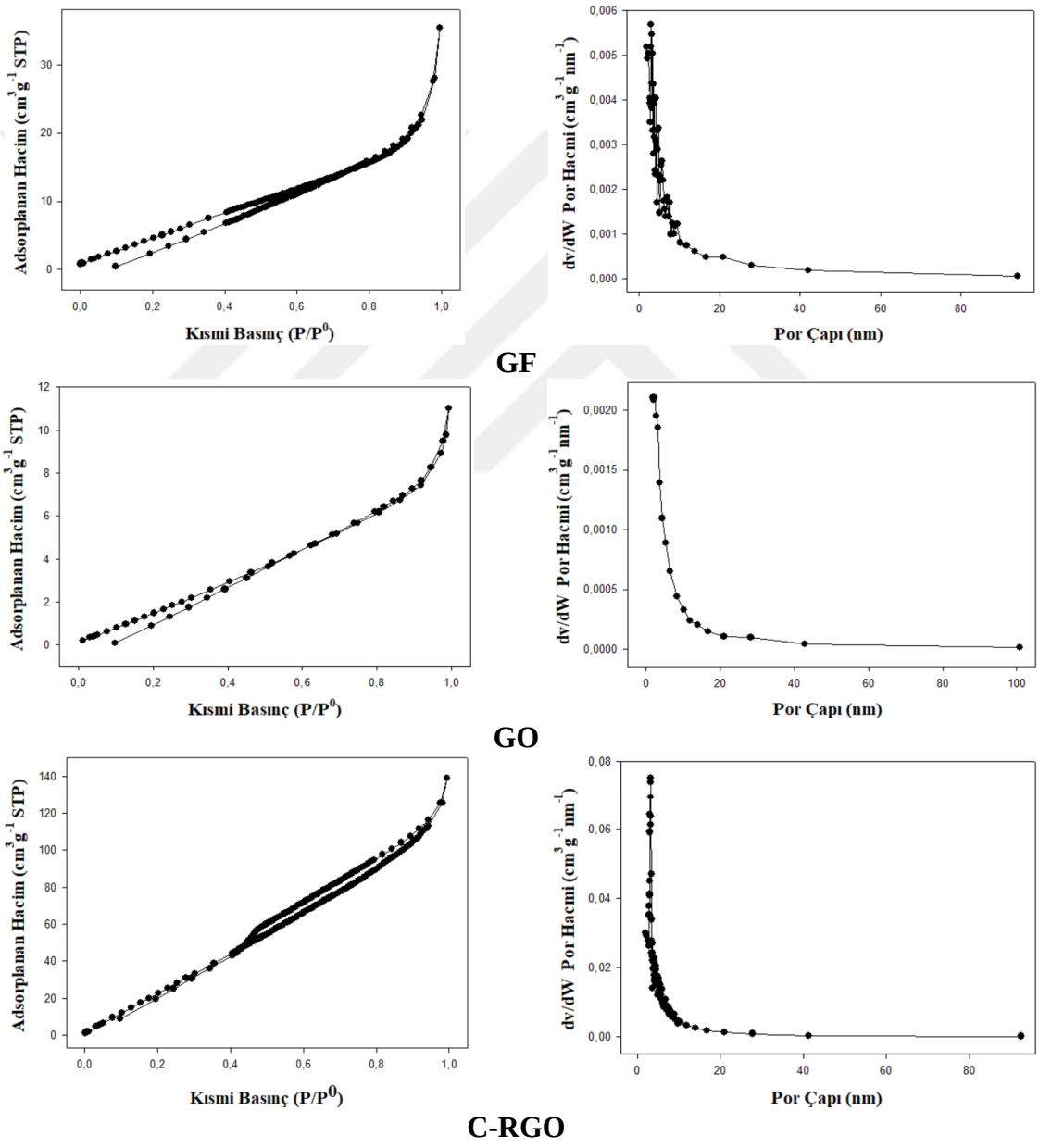
BET analizleri

Malzemelerin morfolojik yapılarına ilişkin veriler BET yöntemi ile elde edilmiştir. Malzemelerin çok noktalı yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılım değerleri Tablo 14'de verilmiştir. GO'nun ortalama partikül boyutu (570,93 nm) GF'nin ortalama partikül boyutuna (237,64 nm) göre artmıştır. Bu durum GF'deki GR plakaları arasına O_2 içeren fonksiyonel grupların başarıyla yerleştirildiğini ve GR plakaların pul pul ayrıldığını göstermektedir. Hummer yöntemiyle (William *et al.* 1958) sentezlenen GO'nun yüzey alanı 10,51 m^2/g olarak ölçülmüştür. GO'ya termal ve kimyasal indirgeme işlemleri uygulanarak sentezlenen T-RGO ve C-RGO'nun yüzey alanları önemli ölçüde artmıştır. T-RGO ve C-RGO yüzey alanları sırasıyla 213,37 m^2/g ve 166,92 m^2/g olarak ölçülmüştür. Bu durum RGO'lardaki O_2 içeren fonksiyonel grupların GO'e göre oldukça azaltıldığını ve indirgeme işlemlerinin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir

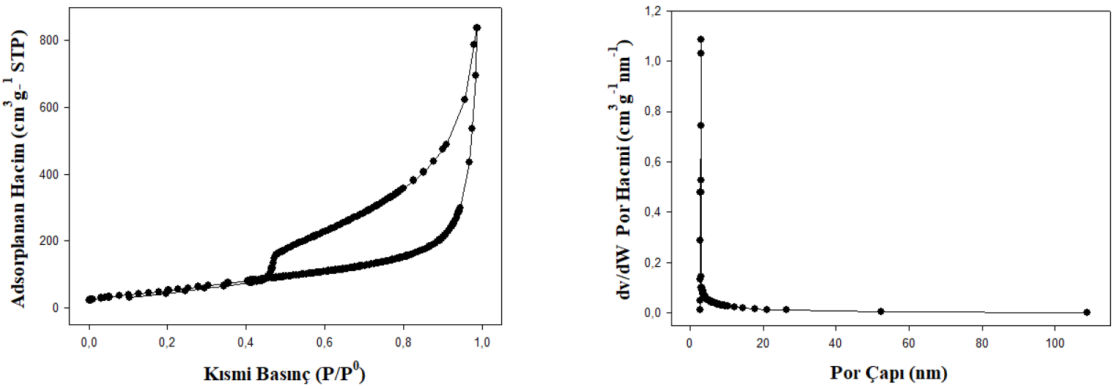
Tablo 14. Grafen Bazlı Malzemelere Ait BET Sonuçları

Malzeme	BET yüzey alanı (m^2/g)	Ort. por çapı (nm)	Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	Ortalama partikül boyutu (nm)	BJH yüzey alanı (m^2/g)	D-H yüzey alanı (m^2/g)	BJH por hacmi (cm^3/g)	D-H por hacmi (cm^3/g)
GF	25,25	5,51	125,22	237,64	26,00	35,45	0,053	0,063
GO	10,51	4,85	1700,73	570,93	10,24	13,82	0,016	0,020
C-RGO	166,92	4,27	1413,52	35,95	149,82	202,41	0,205	0,259
T-RGO	213,37	13,28	1783,16	28,12	416,33	471	1,287	1,411

N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri ve Barrett Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak izotermlerin desorpsiyon eğrilerinden malzemelerin gözenek hacmi ve gözenek boyutu analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 65'te gösterilmiştir. IUPAC sınıflandırmasına göre, T-RGO, Tip IV izotermine karşılık gelmektedir (Marinoiu *et al.* 2020). Bu, T-RGO'nun katmanlı mezo gözenekli bir yapı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu izoterm, H3 histerezisi tarafından görüntülenen yarık şeklinde gözeneklere sahip plaka benzeri yapıları göstermektedir (Lowell *et al.* 2004). GF, GO ve C-RGO, Tip II izotermine karşılık gelmektedir. Bu izoterm ise, mezogözenekli malzemelerde histerezis olmadan gerçekleşen adsorpsiyonu tanımlamaktadır (Lowell *et al.* 2004).



Şekil 65. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait BET izotermleri ve por boyut dağılımları

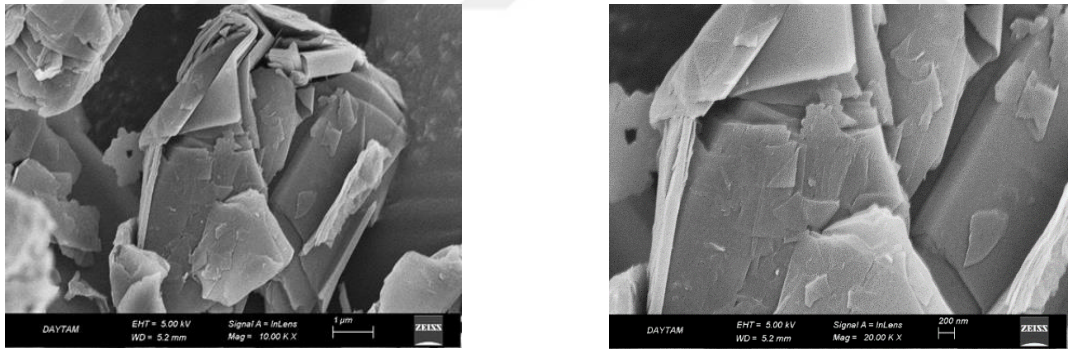


T-RGO

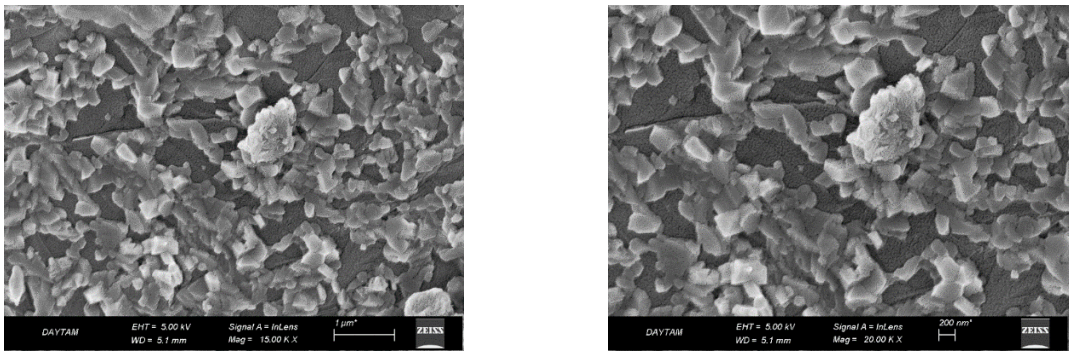
Şekil 65. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait BET izotermleri ve por boyut dağılımları (devamı)

SEM analizleri

SEM cihazı, odaklanmış bir elektron ışını ile malzemelerin yüzeyini tarayarak topografya hakkında bilgi elde etmek için kullanılmıştır. Ticari GF, GO, T-RGO ve C-RGO'nun SEM görüntüleri Şekil 66'da verilmiştir. GF'nin SEM görüntüsünde, GR plakaların 3D olarak üst üste istiflendiği görülmektedir. GF'nin oksidasyon işlemi ile GO, küçük plakalar şeklinde 2D bir yapı haline gelmiştir. Bu, GF katmanlarının pul pul dökülmesinin başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. GO'nun termal ve kimyasal indirgenmesinden sonra, T-RGO ve C-RGO daha büyük plakalı yapılar haline gelmiştir.

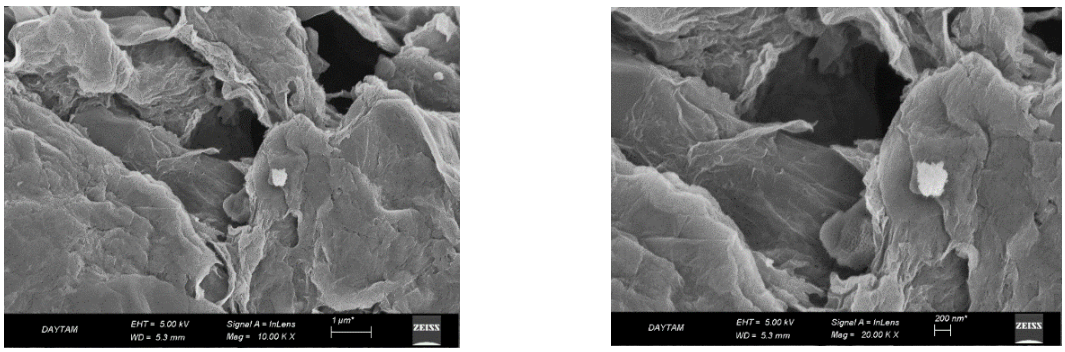


GF

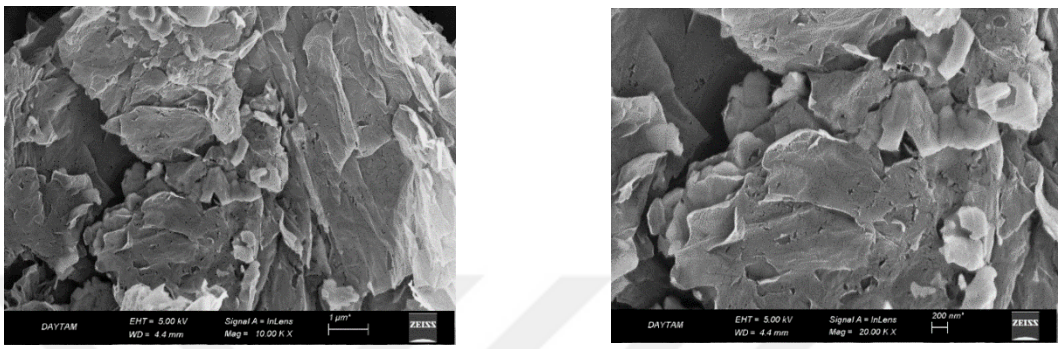


GO

Şekil 66. Grafen bazlı malzemelere ait SEM görüntüleri (1 µm, 200 nm)



C-RGO

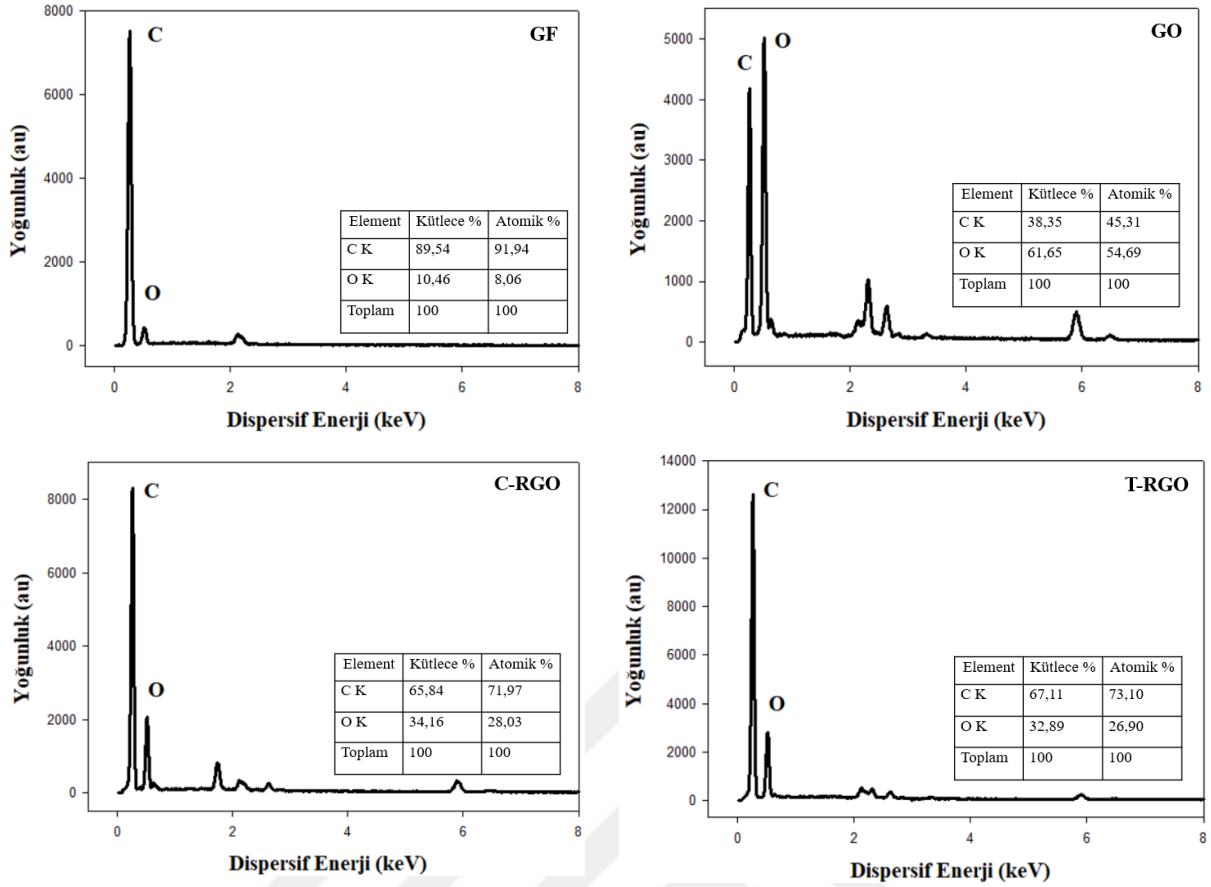


T-RGO

Şekil 66. Grafen bazlı malzemelere ait SEM görüntüleri (1 µm, 200 nm) (devamı)

EDX analizleri

EDX analzi ile malzemelerin kompozisyonu (elemental kompozisyon) hakkında bilgi elde edilmiştir ve EDX spektrumları Şekil 67'de verilmiştir. Malzemelerin EDX analizinde % 89,54 olan GF'nin kütlesel % C oranının, GO sentezi ile yaklaşık % 38,35'e düştüğü ölçülmüştür. Kütlesel % O oranı ise % 10,46'dan % 61,65'e yükselmiştir. Termal ve kimyasal indirgeme işlemlerinden sonra T-RGO ve C-RGO'nun kütlesel % C oranları sırasıyla % 67,11 ve % 65,84'e yükselmiştir. Kütlesel % O oranı ise sırasıyla % 32,89 ve % 34,16'ya düşmüştür. Bu durum RGO'ların yapılarındaki fonksiyonel grupların GO'ya göre daha az olduğunu göstermektedir. T-RGO ve C-RGO, GO ve GR arasında bir yapıya ulaşmıştır.



Şekil 67. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait EDX spektrumları

EDX analizinden faydalanarak grafen bazlı malzemelerin kütlesel ve atomik C/O oranları hesaplanmıştır ve Tablo 15'de verilmiştir. EDX analizlerine göre atomik % olarak yüzeydeki C/O oranı GF'de 11,41, GO'da 0,83, C-RGO'da 2,57 ve T-RGO'da 2,72 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler literatür çalışmaları ile uyum içerisindedir (Al-Gaashani *et al.* 2019).

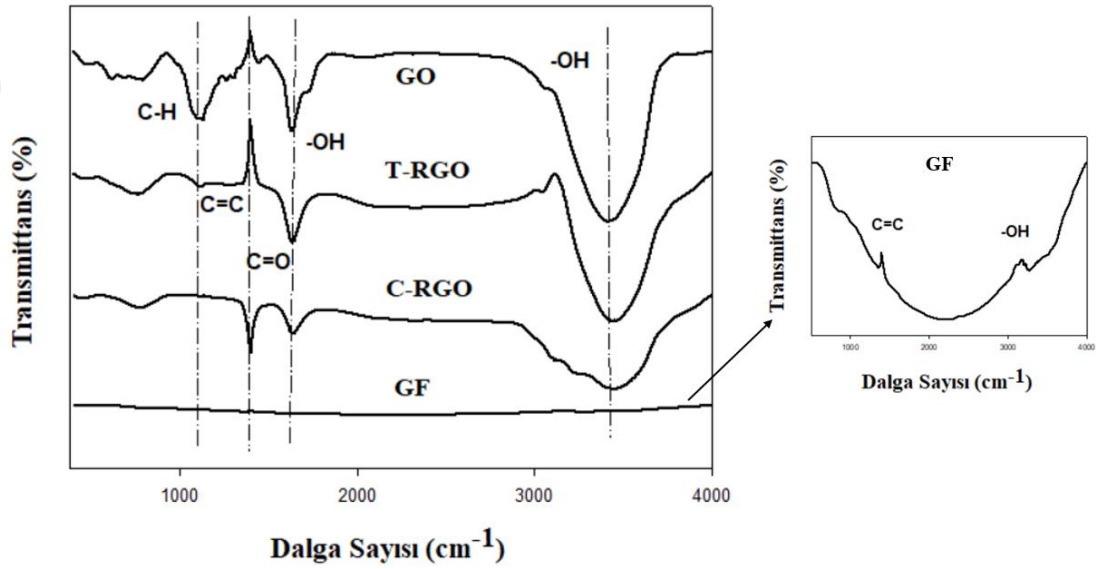
Tablo 15. GF, GO, C-RGO ve T-RGO'ya ait C, O ve C/O Oranları

Malzeme	Kütlesel %		Atomik %		C/O	
	C	O	C	O	Kütlesel %	Atomik %
GF	89,54	10,46	91,94	8,06	8,56	11,41
GO	38,35	61,65	45,31	54,69	0,62	0,83
C-RGO	65,84	34,16	71,97	28,03	1,93	2,57
T-RGO	67,11	32,89	73,10	26,90	2,04	2,72

FTIR analizleri

GF, GO, T RGO ve C-RGO'nun FTIR spektrumları Şekil 68'de verilmiştir. GO, T-RGO ve C-RGO'nun 3440 cm^{-1} ve 1635 cm^{-1}'deki tepe noktaları -OH germe titreşimlerine karşılık gelmektedir. 760-790 cm^{-1} arasındaki absorpsiyon zirveleri aromatik C-H

deformasyonuna aittir. 1120-1135 cm^{-1}'deki pikler, alkoksi gruplarının C-O-C gerilmesi hakkında bilgi sağlamaktadır (Kaniyoor *et al.* 2010; Surekha *et al.* 2020). GO spektrumunda, CO bağları için karakteristik tepe noktaları yaklaşık olarak 1135 cm^{-1} (epoksiden (COC)), 1435 cm^{-1} (karbonilden (C=O) veya karboksil -(COOH)'den) ve 1080-1040 cm^{-1} de (alkoksiden veya epoksiden) belirgindir. Grafitin p-orbital sistemi yok edilmiştir ve böylece CO grupları grafitin karbon iskeletine gömülmüştür (Kaniyoor *et al.* 2010; Surekha *et al.* 2020). GF'nin spektrumunda, 3100 cm^{-1} ile 3400 cm^{-1} dalga sayıları arasındaki birkaç tepe noktası mevcuttur. Bu pikler GR katmanları arasında H_2O bulunması nedeniyle -OH asimetrik gerilmeyi temsil etmektedir. H_2O'nun 1400 cm^{-1}'deki açısal deformasyonu ve 1550-1650 cm^{-1} arasındaki birkaç tepe noktası C=C bağları ile açıklanmaktadır (Oliveira *et al.* 2018).



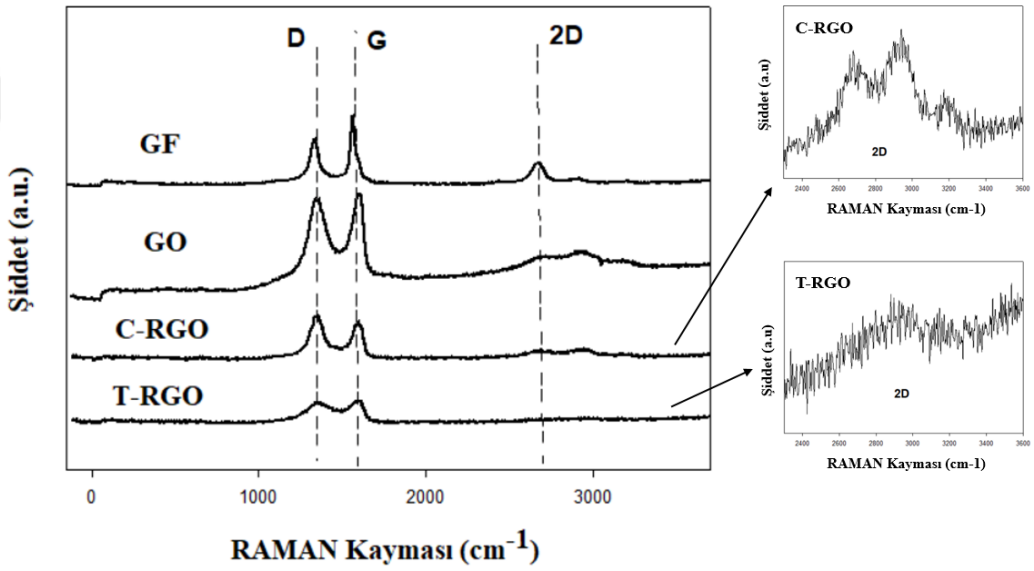
Şekil 68. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait FTIR spektrumları

Grafen bazlı malzemelerin FTIR spektrumlarında, malzemelerin benzer pikler sunduğu gözlemlenmiştir. Tek fark yapılardaki fonksiyonel grupların (alkoller, karboksilik asitler, aldehitler, ketonlar, eterler ve epoksit oluşumu nedeniyle bu yapıya giren oksijen grupları) miktarına göre geçirgenlik sinyal şiddetleridir (Oliveira *et al.* 2018).

RAMAN analizleri

Raman spektroskopisi, tüm sp^2 ve sp^3 karbon dizilimlerine sahip karbonlu malzemeleri karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan deneysel bir tekniktir (Dresselhaus *et al.* 2010). Bu bölümde, oksidasyon ve indirgeme işlemleri sırasında malzemelerdeki yapısal değişiklikleri gözlemlemek için Raman analizi yapılmıştır. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'nun mikro-RAMAN spektrumları Şekil 69'da verilmiştir. Tablo 16'da ise bu malzemelerin D ve G bantlarındaki Raman kayma değerleri ve D ve G piklerinin şiddet değerleri özetlenmiştir. Bu veriler ışığında ID/IG değerleri hesaplanarak yapıdaki kusurlar incelenmiştir.

G bandı, grafitleşme derecesini gösterir ve sp^2 hibridizasyonu hakkında bilgi verir. D bandı ise, sp^3 hibritleştirilmiş karbon atomlarının kafesindeki düzensiz karbon yapısını temsil etmektedir. Bu nedenle, D-pik yoğunluğu genellikle bozukluğun derecesi için bir ölçü olarak kullanılmaktadır. D bandı ve G bandı (ID/IG) arasındaki değer oranı, karbonun kafes yapısındaki düzensizlik derecesini belirlemek için kullanılır (Gupta *et al.* 2017). GF'nin GO'ya oksidasyonu ile ID/IG oranı 0,63'ten 1,15'e yükselmiştir. Bu, GO'nun katmanları arasındaki fonksiyonel gruplar nedeniyle yapısal kusurlarının ve bozulmalarının, GF'den önemli oranda daha yüksek olduğunu göstermektedir. Buna göre C-RGO'nun (ID/IG=1,184) en yüksek kafes ve yapısal bozulma kusurlarına sahip olduğu görülmüştür (Lavin-Lopez *et al.* 2017).



Şekil 69. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait Raman spektrumları

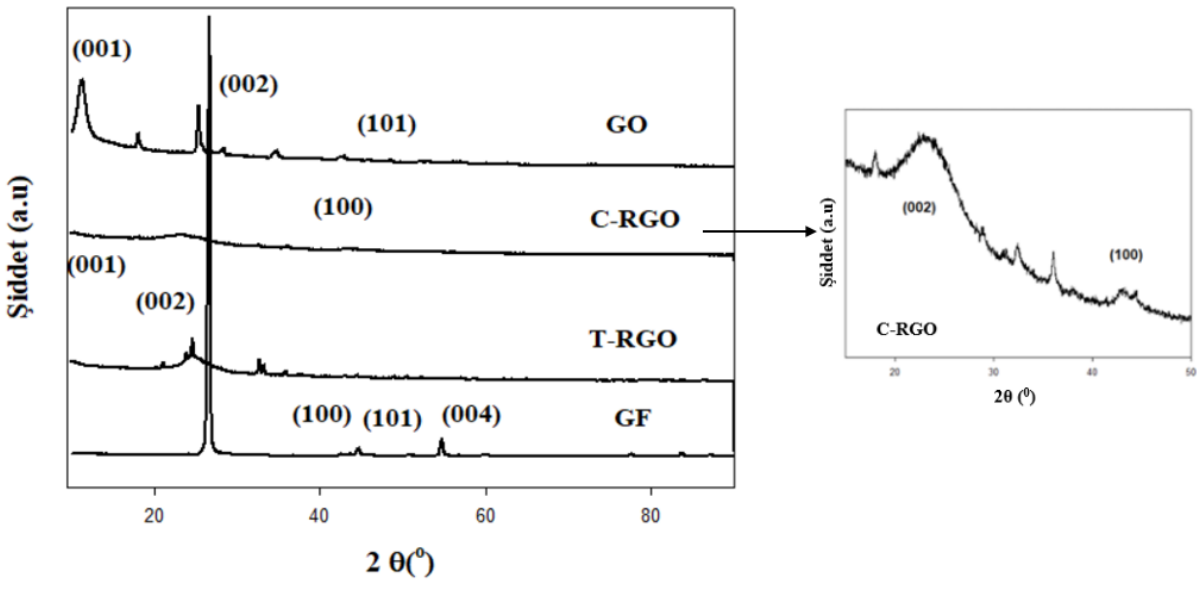
2D zirvesi grafen bazlı malzemenin katman sayısını temsil etmektedir. 2D tepe noktası, şekli, genişliği ve konumu ile ayırt edilebilmektedir. Bu durumda, 2D köşe konumu ne kadar küçük ve genişse, katman sayısı o kadar düşük olmaktadır (Romero *et al.* 2018). GF'nin Raman spektrumunda 2D pikinin diğer malzemelere göre daha belirgin olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, GF'nin daha fazla sayıda GR katmanı içermesidir. Oksidasyon işlemi ile GF'nin GR katman sayısı azalmıştır. Daha sonrasında GO'in indirgeme işlemi ile de GR katman sayısı azalmıştır ve GR levhalar GF'ye göre daha geniş hale gelmiştir (Wojtoniszak *et al.* 2012). Bu sonuçlar, Şekil 66'daki SEM görüntüleri ve Tablo 17'deki (Katman sayısı, N) XRD spektrumları ile de desteklenmektedir.

Tablo 16. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait Raman Analizleri

Malzeme	Raman Kayması (cm^{-1})		D piki şiddeti (a.u.)	G piki şiddeti (a.u)	ID/IG
	D bandı	G bandı			
GF	1333,87	1562,1	847,5	1347,75	0,63
GO	1347,35	1606,8	1932	1674	1,15
T-RGO	1371,65	1587,14	424	440,5	0,96
C-RGO	1351,41	1598,94	889	750,5	1,184

XRD analizleri

Şekil 70'de, ticari GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya XRD spektrumları verilmiştir. XRD spektrumlarına ait pik analizlerinin sonuçları Tablo 17'de özetlenmiştir. GF için 2θ=26,7°'de keskin bir tepe gözlemlenmiştir. Bu, (002) grafit düzleminin karakteristik zirvesidir. GF'nin GO'ya oksidasyonu ile 2θ pikinin 11,4°'ye kaydığı ve GF'nin karakteristik pikinin kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca, GF'nin GO'ya oksidasyonu ile ara katman mesafesi 3,3 Å'den 7,8 Å'ye yükselmiştir. Ardışık karbon katmanları arasındaki mesafedeki artış, kimyasal oksidasyon reaksiyonu sırasında epoksi, hidroksil, karbonil ve karboksil grupları gibi karbon bazal düzlemindeki O_2 içeren fonksiyonel gruplarının araya girmesinden kaynaklanmaktadır (Wu *et al.* 2012). Bazı çalışmalar, GO'nun katmanlar arası mesafesinin, araya giren H_2O moleküllerinin ve çeşitli oksit gruplarının miktarına bağlı olarak ~5 Å ila 9 Å aralığında olduğunu göstermiştir (Huh and graphene-experiments 2011). Bu durum, Şekil 69 ve Tablo 16'daki (ID/IG) Raman sonuçlarında gösterilen GF'nin karbon sp^3 yapısındaki kusurlarla da açıklanabilmektedir.



Şekil 70. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait XRD spektrumları

GO'nun kimyasal ve termal indirgemesi sırasında O_2 içeren fonksiyonel gruplar önemli ölçüde çıkarıldıktan sonra, T-RGO için 2θ=24,7°'de ve C-RGO için 2θ=22,9°'de daha geniş bir pik gözlemlenmiştir. Bu, GR'nin π-konjuge yapısının sentezlenen RGO'larda önemli ölçüde restore edildiğini göstermektedir (Epoksit halkalarının açılmasının bu durum üzerinde büyük bir etkisi vardır). GF'nin yüksek kristalizasyon yapısı nedeniyle, RGO'ların kristal fazında keskin ve yoğun (002) bir pike karşı geniş (002) bir pikin varlığı, RGO'ların katmanlarının GF'ye göre rastgele düzenlendiğini göstermektedir. Rastgele düzenleme, GO indirgemesinden sonra tek veya sadece birkaç RGO katmanının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Elde edilen GR nano tabakaları, kristal ve amorf yapılar arasında bir yapıya sahiptir. Ek olarak, RGO'ların d-aralığının 7,8 Å 'dan 3,6 Å 'ya (T-RGO) ve 3,9 Å 'ya (C-RGO) düşmüştür. Ayrıca, ince RGO nano katmanının, her katman arasında güçlü Van der Waals kuvvetlerinin varlığından dolayı kalın bir yığın yapı oluşturmak üzere bir araya istiflendiğini ortaya çıkarmıştır (Siburian *et al.* ; Ban *et al.* 2012; Selvam *et al.* 2013; Sadhukhan *et al.* 2016; Hidayah *et al.* 2017; Romero *et al.* 2018). Tablo 17'de özetlendiği gibi, GF, GO, T-RGO ve C-RGO'nun katmanlar arası mesafeleri ($d_{GO}>d_{C\text{-}RGO}>d_{T\text{-}RGO}>d_{GF}$) ve katman sayıları ($N_{GF}>N_{C\text{-}RGO}>N_{T\text{-}RGO}>N_{GO}$) literatürdeki sonuçlarla uyumludur (Coros *et al.* 2020). Bunun dışında GF ve GO için 2θ=42° ve RGO'lar için 2θ=43° bölgelerinde (100) düzlemine ait bir kırınım piki mevcuttur (Lavin-Lopez *et al.* 2017).

Tablo 17. GF, GO, T-RGO ve C-RGO'ya ait XRD Analizleri

Malzeme	Peak (2θ)	d (Å)	Kristal boyutu, D (Å)	Tabaka sayısı, N
GF	26,7˚	3,3	58,5	17,5
GO	11,4˚	7,8	22,6	2,9
T-RGO	24,7˚	3,6	16,2	4,5
C-RGO	22,9˚	3,9	18,1	4,6

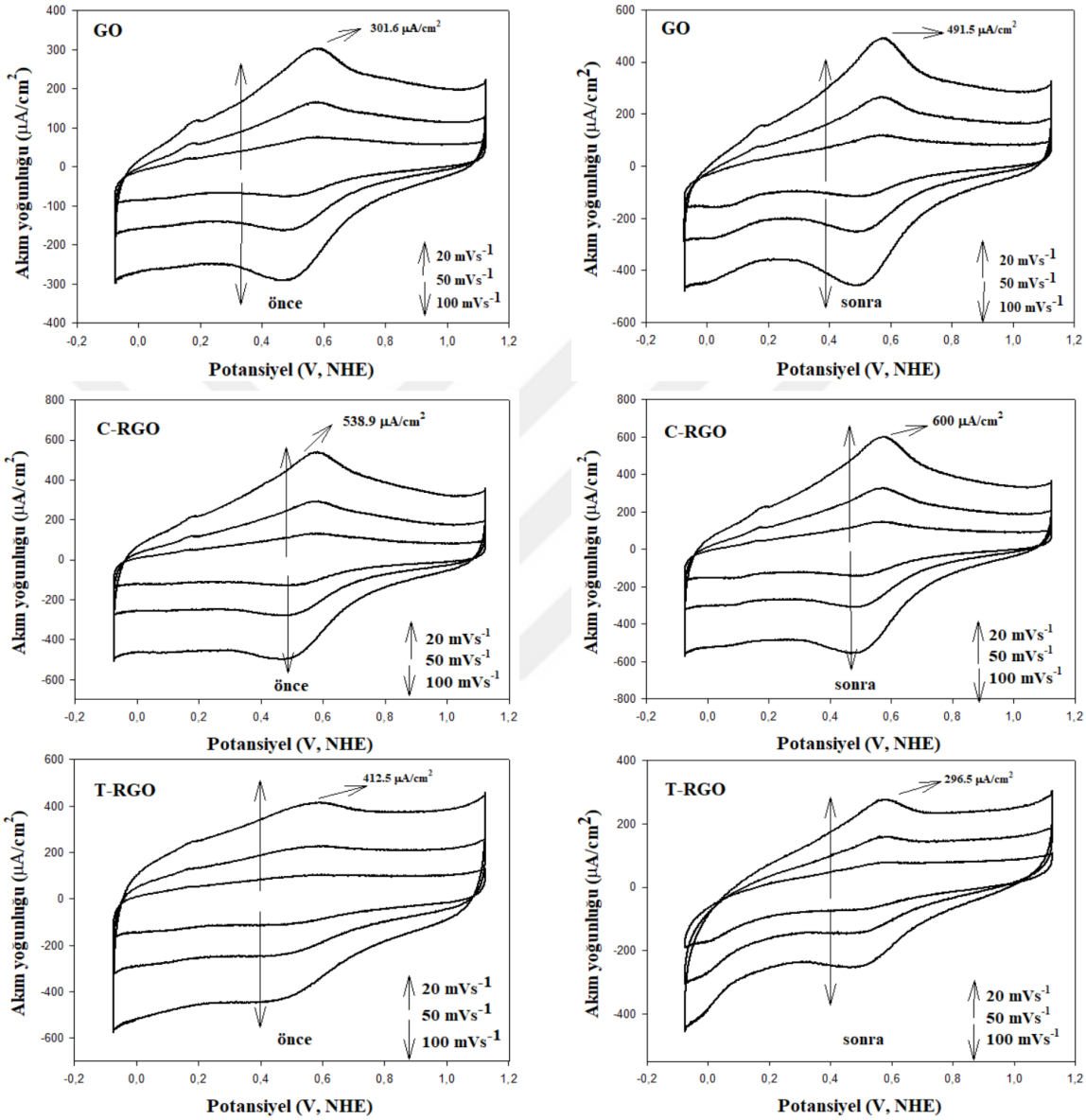
Elektrokimyasal analizler

Sentezlenen grafen bazlı malzemelerin (GO, C-RGO ve T-RGO) CV ve EIS analizleri yapılmıştır. Bu malzemeler 24 saat boyunca korozyona tabi tutulmuştur ve yüzeylerin korozyona karşı davranışı incelenmiştir.

CV analizleri

CV ölçümleri, (-0,28)-(0,92) V potansiyel aralığında ve farklı tarama hızlarında (20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s) yapılmıştır. Korozyon öncesi ve sonrasına ait ölçümler alınmıştır ve Şekil 71'de verilmiştir. Analiz sonuçları ile potansiyel-akım yoğunluğu eğrileri

çizilmiştir. GO, C-RGO ve T-RGO için korozyon testlerinden sonra (0,4)-(0,6) V aralığında pikte artış gözlenmiştir. Bu pik, yüzeyde meydana gelen redoks reaksiyonları (hidrokinon-kinon (HQ-Q)) nedeniyle oksit oluşumundan kaynaklanmaktadır (Samancı *et al.* 2021). Korozyondan en çok etkilenen GO olmuştur. Bu durum GO yüzeyindeki fonksiyonel grupların fazlalığının korozyondan daha çok etkilenmesinden kaynaklanmaktadır.

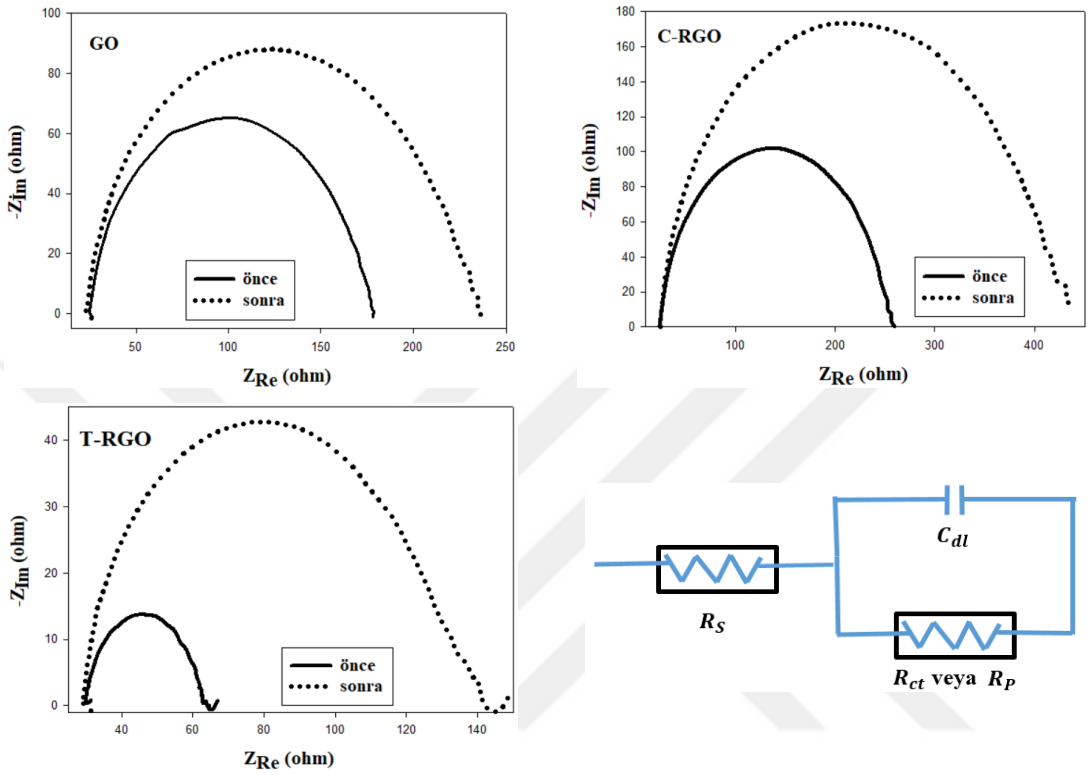


Şekil 71. GO, C-RGO ve T-RGO'ya ait farklı tarama hızlarındaki CV voltomogramları (Elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)

EIS analizleri

EIS ölçümleri, 1 Hz ile 10^5 kHz frekans aralığında ve 0,9 V sabit potansiyel değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu veriler ile korozyon öncesi ve sonrasına ait Nyquist grafikleri elde edilmiştir ve Şekil 72'de verilmiştir. Nyquist grafikleri, elektriksel eşdeğer devre modellerinden biri olan Randles hücresi ile uyumludur. Randles hücresi, bir kapasitörün (çift katmanlı kapasitör (C_{dl})) ve iki direncin (elektrolit direnci (R_S), yük transfer (R_{ct}) veya

polarizasyon direncinin (R_P)) basit ve kullanışlı bir kombinasyonudur (Loveday *et al.* 2004). Nyquist diyagramında yüksek frekans bölgesinin gerçek eksenle kesiştiği ilk nokta R_S'yi vermektedir. Yarım dairenin uç noktası düşük frekans bölgesidir ve R_{ct}'yi temsil etmektedir. Yarım dairenin çapı ise R_P'yi vermektedir. Empedans spektrumunun düşük frekans kısmı, kütle aktarımı ve gaz kanalı geometrisi ile ilgilidir (Jeppesen *et al.* 2017) [80].



Şekil 72. GO, C-RGO ve T-RGO'ya ait korozyon öncesi ve sonrasına ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (Elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)

Nyquist grafiklerinin verileri Tablo 18'de özetlenmiştir. Elektrokimyasal reaksiyon arayüzeydeki empedans, R_{ct} ve C_{dl}'nin paralel bir kombinasyonu olarak temsil edilebilmektedir. Yarım dairenin çapı, elektrokimyasal reaksiyon arayüzünün reaksiyon kinetiği hakkında bilgi sağlamaktadır. Büyük çaplı bir yarım daire yavaş reaksiyon kinetiğini gösterirken, küçük çaplı bir yarım daire hızlı reaksiyon kinetiğini göstermektedir (Revankar and Majumdar 2014). T-RGO, destek malzemeleri arasında R_{ct}'si en az olan yüzeye sahiptir. C-RGO ise karbon korozyonundan olumsuz etkilenmiştir, R_{ct} ve R_P önemli ölçüde artmıştır. Ayrıca C-RGO yüzeyinde T-RGO yüzeyine kıyasla daha yavaş reaksiyon kinetiği, $SCCO_2$ depozisyon işlemi sırasında Pt nanoparçacıklarının destek yüzeyinde adsorbe edilmesini zorlaştırmıştır. Bu nedenle, ICP-MS sonuçlarına göre (Tablo 19), katalizörlere yüklenen kütlesel Pt yüzdesi Pt/T-RGO'da %16,9 ve Pt/C-RGO'da %12,7'dir. Rs dirençlerinde ise korozyon öncesi ve sonrası aynı elektrolit kullanıldığı için fazla bir değişiklik olmamıştır.

Tablo 18. GO, C-RGO ve T-RGO Için Direnç Değerleri

Malzeme	R_S (ohm)	R_{ct} (ohm)	R_P (ohm)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası		
GO	25,82/26,48	178,14/236,41	152,32/209,93
C-RGO	27,1/26,94	259,37/436,7	232,27/409,76
T-RGO	31,34/31,26	66,95/148,68	35,61/117,42

RGO Destekli Pt Katalizörlerin Karakterizasyonları

Sentezlenen Pt/C-RGO ve Pt/T-RGO katalizörlerinin ICP-MS, TEM, XRD analizleri yapılmıştır ve elektrotların temas açısı ölçümleri, 2D-3D topografya ve pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Ayrıca Pt katalizörlere ait elektrokimyasal analizler de gerçekleştirilmiştir.

ICP-MS analizleri

Pt katalizörleri, Pt(COD)Me_2 organometalik bileşiği kullanılarak $SCCO_2$ depozisyon tekniği ile hazırlanmıştır. Katalizörlere yüklenen Pt'nin kütlece % miktarını ölçmek için ICP-MS analizi yapılmıştır. ICP-MS analiz sonuçları Tablo 19'da verilmiştir. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerindeki Pt miktarı sırasıyla % 16.85 ve % 12.68 olarak ölçülmüştür. Destek malzeme yüzeyindeki fonksiyonel grupların dağılımındaki faklılıklar Pt'nin yüklenme oranlarınıda etkilemiştir.

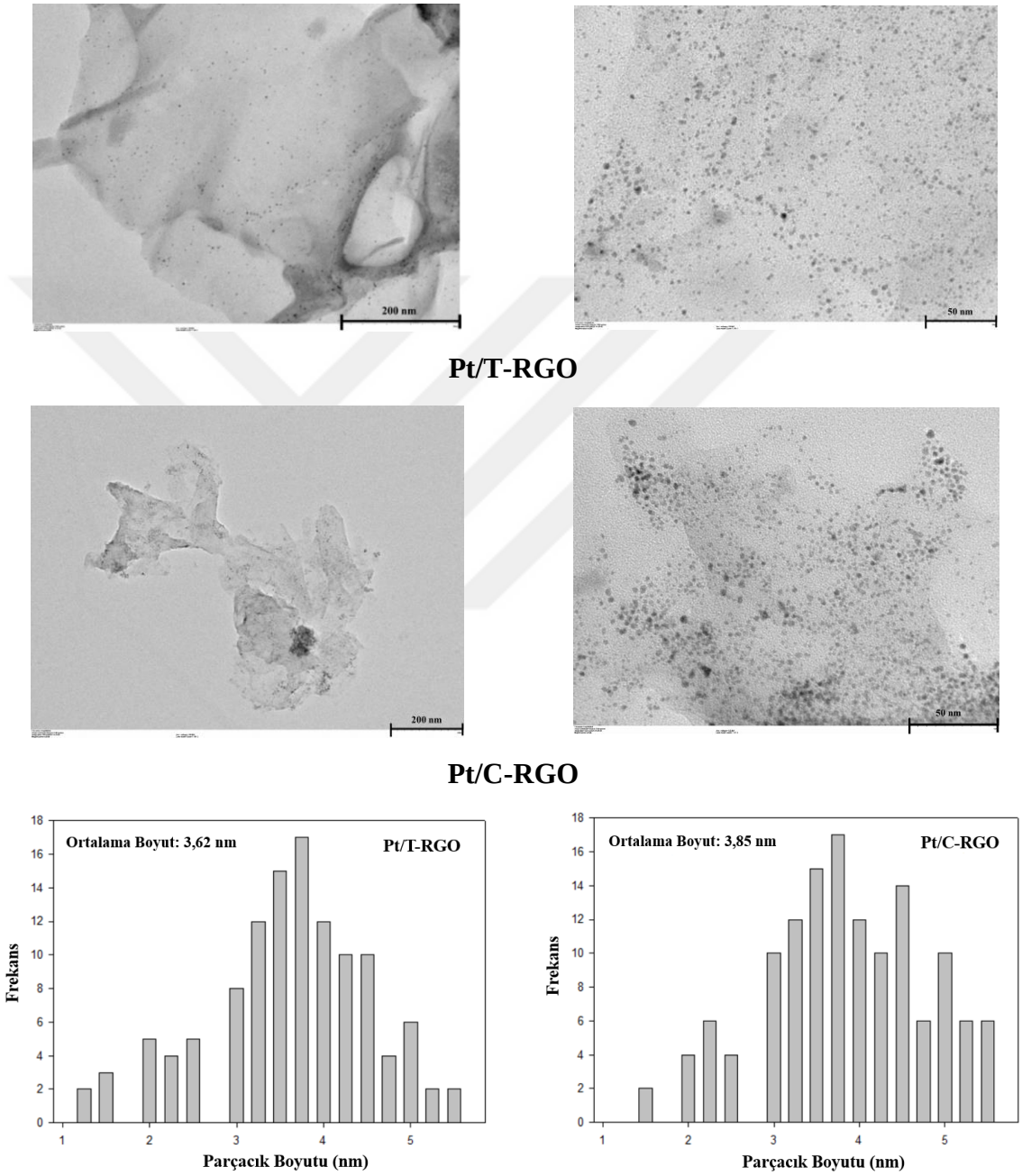
Tablo 19. Katalizörlerin Pt Yükleme Miktarları (ICP-MS) ve Pt Ortalama Parçacık Boyutları (TEM) ve Ortalama Kristal Boyutları (XRD)

Katalizör	Pt miktarı w/w (%)	TEM Ortalama parçacık boyutu (nm)	XRD Ortalama kristal boyutu (nm)
Pt/C-RGO	12,7	3,9	5,9
Pt/T-RGO	16,9	3,6	5,6

TEM analizleri

Katalizörlerin morfolojisini ve Pt'nin katalizörlerin yüzeyindeki dağılımını daha iyi gözlemlemek için TEM görüntüleri alınmıştır. TEM görüntüleri ve Pt parçacık boyutu analizinin histogram grafikleri Şekil 73'de verilmiştir. 200 nm'de RGO'ların TEM görüntüleri buruşuk kağıda benzemektedir (Coros *et al.* 2020). Bunun nedeni, Van der Waal'ın etkileşimi nedeniyle nano tabakaların dalgalı örtüşmesidir (Saleem *et al.* 2018). TEM görüntüleri, Şekil 66'da verilen SEM görüntüleri ile uyumludur. RGO'ların 50 nm'deki görüntülerinde, Pt nanoparçacıklarının RGO'ların yüzeyinde dağılımı daha net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca ImageJ programı kullanılarak Pt partikülleri için boyut analizi yapılmıştır. Pt'nin ortalama

parçacık boyutları Tablo 19'da verilmiştir. Pt nanoparçacıklarının destek malzemeleri üzerindeki boyut, şekil ve dağılım homojenliğinin katalitik aktivite üzerinde önemli etkileri vardır. ORR için 3-4 nm'lik bir parçacık boyutunda (çapta) maksimum kütle aktivitesi elde edilebilirken, metanol oksidasyonu için bu 3-10 nm'dir (Nores-Pondal *et al.* 2009). Son araştırmalar, 3 nm çaplı Pt nanopartiküllerin 1,8 nm boyutundan daha iyi elektrokimyasal stabiliteye sahip olduğunu göstermektedir (Garbarino *et al.* 2010).



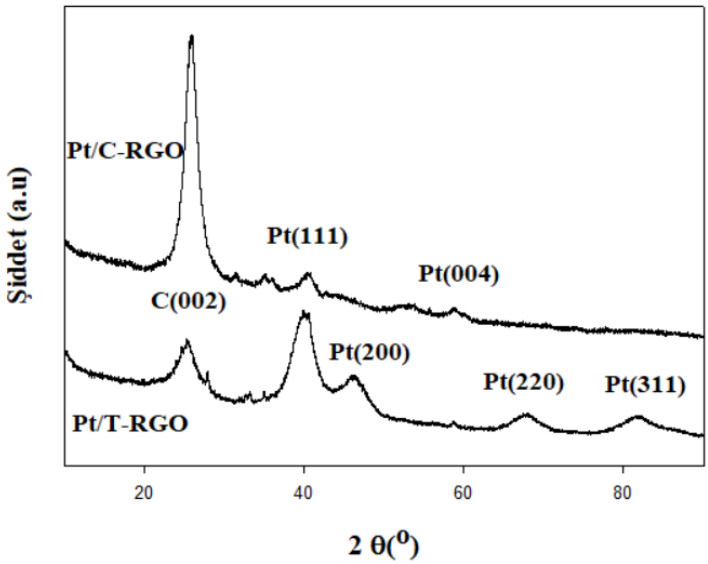
Şekil 73. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin TEM görüntüleri (200 nm, 50 nm) ve Pt nanoparçacıklarının boyutsal dağılımları

XRD analizleri

Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO'ya ait XRD spektrumları Şekil 74'de verilmiştir. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin 2θ=25,5°'deki pikleri grafit tabakalarının C(002) karakteristik

pikleridir (Çögenli and Yurtcan 2020). Pt/C-RGO katalizörü, 2θ=40,6° ve 2θ=58,7° açılarında belirgin tepe noktalarına sahiptir. Bu pikler sırasıyla Pt(111) ve Pt(004) kristal yapılarına aittir. Pt/T-RGO katalizörü, 2θ=40,3°, 2θ=46,2°, 2θ=58,7°, 2θ=67,9° ve 2θ=82° açılarında belirgin tepe noktalarına sahiptir. Bu tepe noktaları, sırasıyla Pt(111), Pt(200), Pt(004), Pt(220) ve Pt(311)'in kristal yapılarına (yüz merkezli kübik (fcc)) aittir (Fıçıcılar *et al.* 2010; Daş *et al.* 2016).

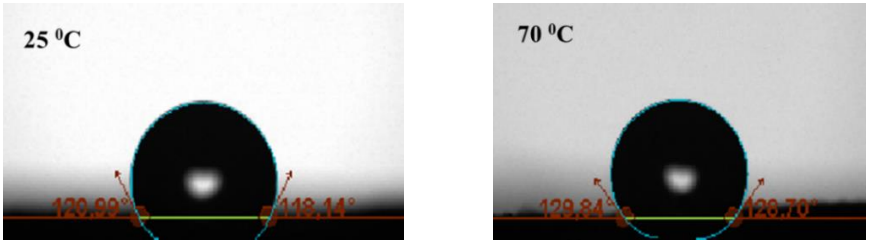
Pt'nin ortalama kristal boyutları, belirgin pikler dikkate alınarak ve Sherrer denklemi (denklem 18) kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 19'da özetlenmiştir. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin ortalama Pt kristal boyutları sırasıyla 5,6 nm ve 5,9 nm olarak hesaplanmıştır. Destek malzemelerinin yüzey özellikleri, yüzey boyunca farklı boyutlarda Pt kristal parçacıklarının oluşumunda kontrol edici bir parametredir. Örneğin, destek malzemesinin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar, Pt indirgemesi sırasında metal öncüsü ile etkileşime girerek katalizörün bazı kısımlarında topaklaşmaya neden olmuştur (Ruiz-Camacho *et al.* 2021).



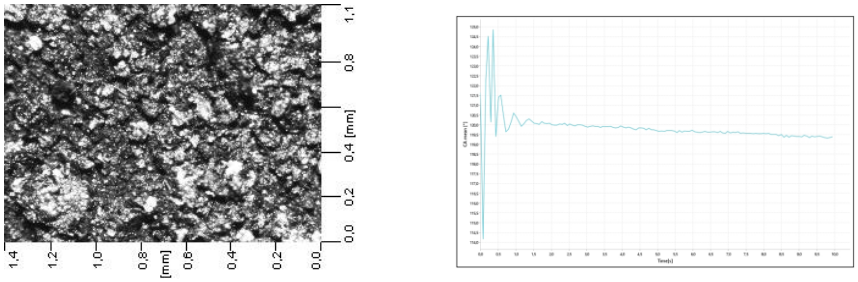
Şekil 74. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO'ya ait XRD spektrumları

Temas açısı ölçümleri

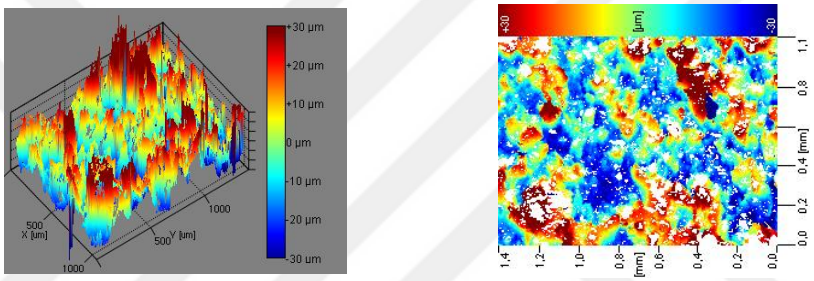
Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO elektrot yüzeylerinin temas açısı değerleri (25 ^{0}C, 70 ^{0}C), 2D görüntüleri, zamana bağlı temas açısı grafikleri (25 ^{0}C, 10 s), 3D ve 2D topografya görüntüleri Şekil 75'de verilmiştir.



a) **b)**

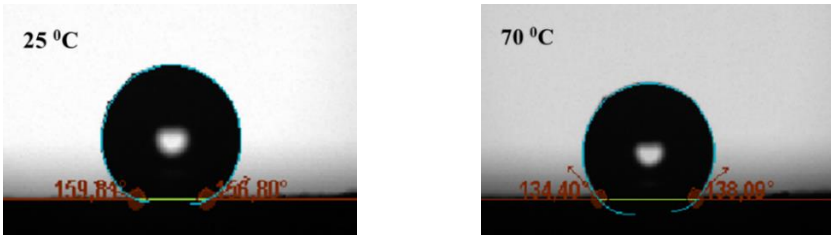


c) **d)**

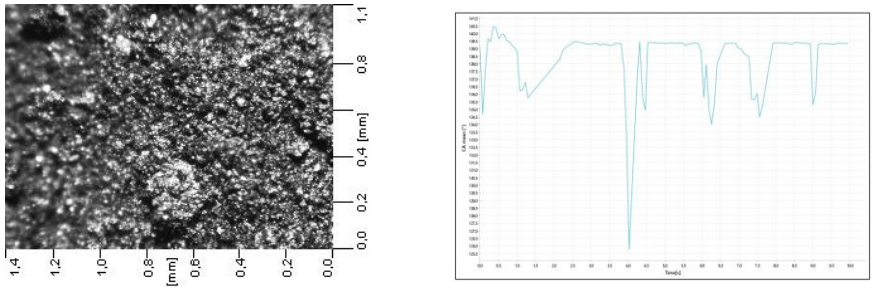


e) **f)**

Pt/C-RGO

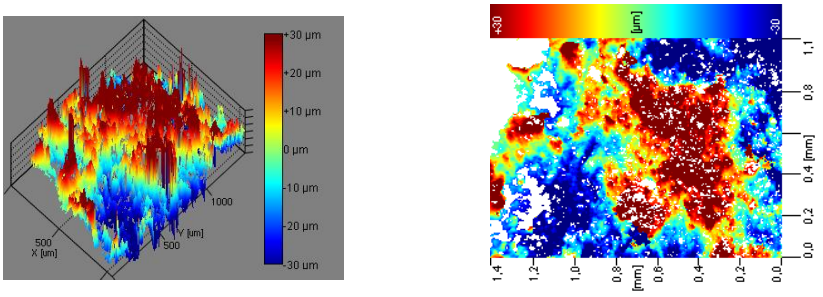


a) **b)**



c) **d)**

Şekil 75. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3D topografya görüntüleri, **f)** 2D topografya görüntüleri



e) **f)**

Pt/T-RGO

Şekil 75. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3D topografya görüntüleri, **f)** 2D topografya görüntüleri (devamı)

Ortalama temas açıları ve pürüzlülük değerleri Tablo 20'de özetlenmiş olup, pürüzlülüğü yüksek olan malzemelerin yüksek hidrofobik karaktere sahip olduğu görülmektedir. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO elektrotlarının oda sıcaklığında ve 70 ^{0}C'deki temas açısı değerleri, yüzeylerin hidrofobik yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Pt/T-RGO, oda sıcaklığında 158,30^0 (süperhidrofobik) ile en yüksek temas açısı değerine sahiptir. Ayrıca Pt/T-RGO'nun yatay ve dikey yüzey pürüzlülük değerleri sırasıyla 20.4 µm ve 14.21 µm'dir.

Tablo 20. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Elektrot Yüzeylerinin Ortalama Temas Açıları ve Pürüzlülük Değerleri

Katalizör	Ortalama temas açısı (25 ^{0}C)	Ortalama temas açısı (70 ^{0}C)	Pürüzlülük (Ra, µm, 25 ^{0}C) Yatay/Dikey
Pt/C-RGO	119,57^0	129,27^0	11,4/8,73
Pt/T-RGO	158,30^0	136,25^0	20,4/14,21

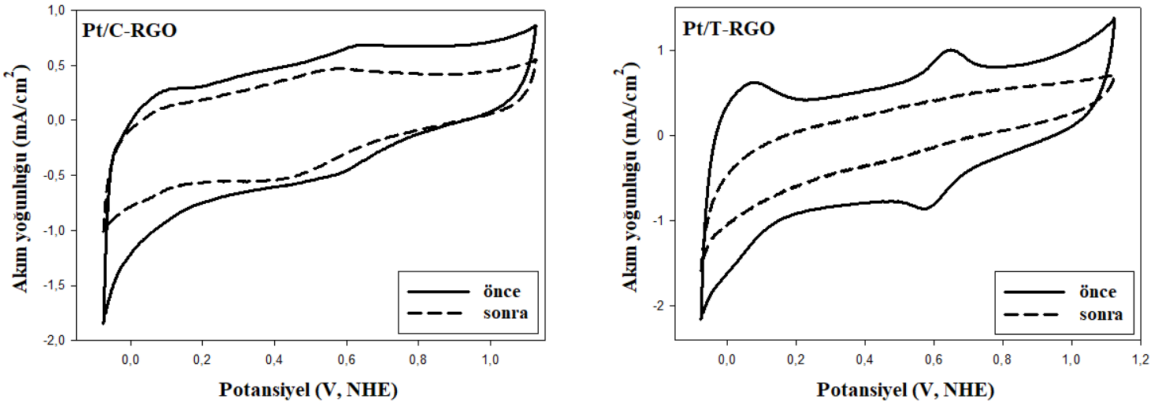
Elektrokimyasal analizler

Pt/C-RGO ve Pt/T-RGO katalizörlerine ait bazı elektrokimyasal karakterizasyonlar yapılmıştır. Bunlar, CV, LSV (ORR ve tafel analizleri), kronoamperometre, EIS ve tekli yakıt pili performans analizleridir.

CV analizleri

Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin korozyon öncesine ve sonrasına ait CV voltamogramları Şekil 76'da verilmiştir. Analizler, 50 mV/s tarama hızında (-0,28)-(0,92) V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Tüm katalizörler (-0,28)-(0,3) V'de H_2 adsorpsiyon/desorpsiyon piklerini ve (0,5)-(0,8) V aralığında Pt oksidasyon/redüksiyon piklerini göstermiştir. Pt katalizörlerin korozyon sonrasında H_2 desorpsiyon bölgelerinin

kaybolduğu açıkça görülmektedir. Pt/T-RGO katalizörünün EDL bölgesi korozyondan oldukça etkilenmiştir.



Şekil 76. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin CV voltamogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)

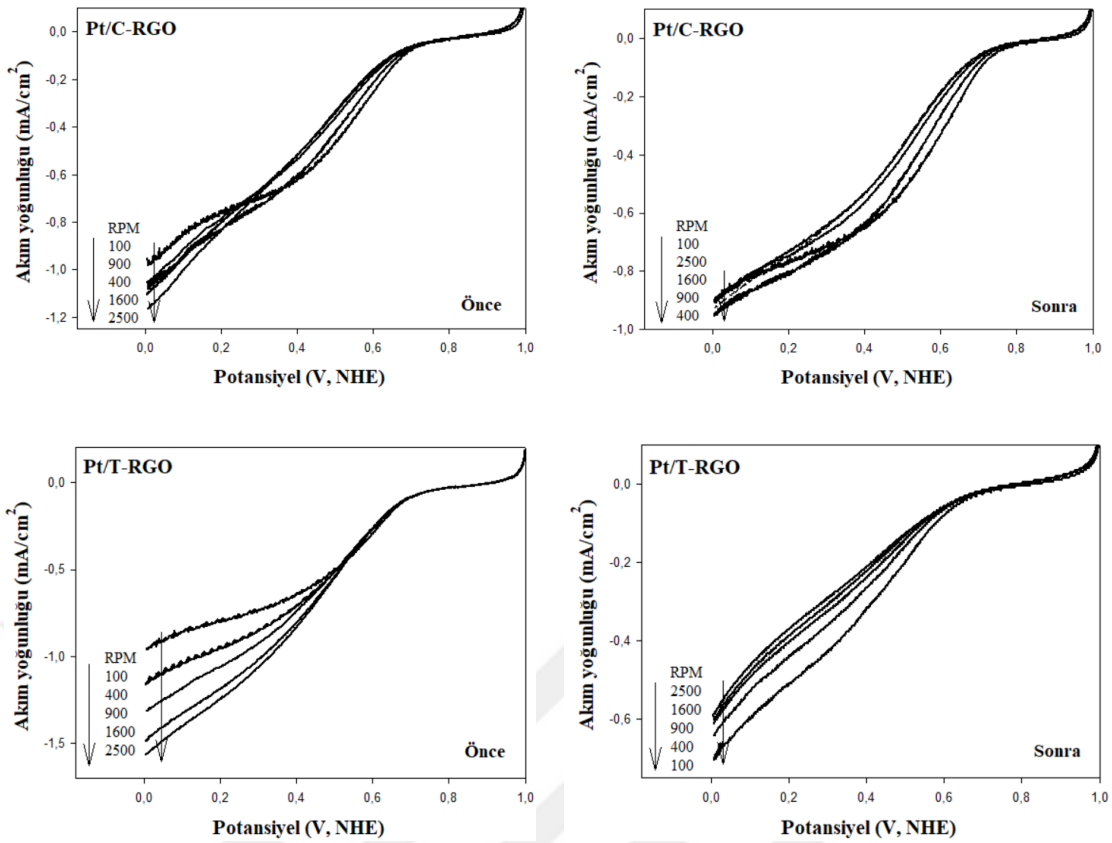
Katalizörlerin ESCA'sı, kapasitif akımın etkisi hariç tutularak H_2 adsorpsiyon bölgesinin altındaki alan kullanılarak hesaplanmıştır (denklem 21) (Oztuna *et al.* 2017). Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin korozyon öncesi ve sonrasına ait ESCA'lar, SSA_{Pt}'lar ve U_{Pt} değerleri hesaplanmıştır ve Tablo 21'de özetlenmiştir. Korozyon sonrası en çok ECSA kaybı % 67 ile Pt/C-RGO katalizörüne aittir. Her iki katalizörde de Pt'nin U_{Pt} oranları oldukça yüksektir.

Tablo 21. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerinin ECSA, SSA_{Pt} ve U_{Pt} Değerleri

Katalizör	ECSA (m^2/g)		ECSA kayıp (%)	SSA_{Pt} (m^2/g$_{Pt}$)	U_{Pt} (%)
	Önce	Sonra			
Pt/C-RGO	57,62	19,03	67	47,52	121
Pt/T-RGO	69,75	48,74	30	50,07	139

ORR analizleri

Pt/C-RGO ve Pt/T-RGO katalizörlerine ait LSV ölçümleri yapılmıştır ve korozyon öncesi ve sonrasına ait eğriler Şekil 77'de verilmiştir. Analizler, 5 mV/s tarama hızında (-0,2)-(0,8) V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 5 farklı dönme hızında (100, 400, 900, 1600 ve 2500 rpm) alınmıştır. Korozyon öncesinde, sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğu (J_L) dönme hızı artıkça artmıştır. Pt katalizörlerin korozyon sonrasında J_L değerleri azalmıştır.



Şekil 77. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerine ait LSV eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)

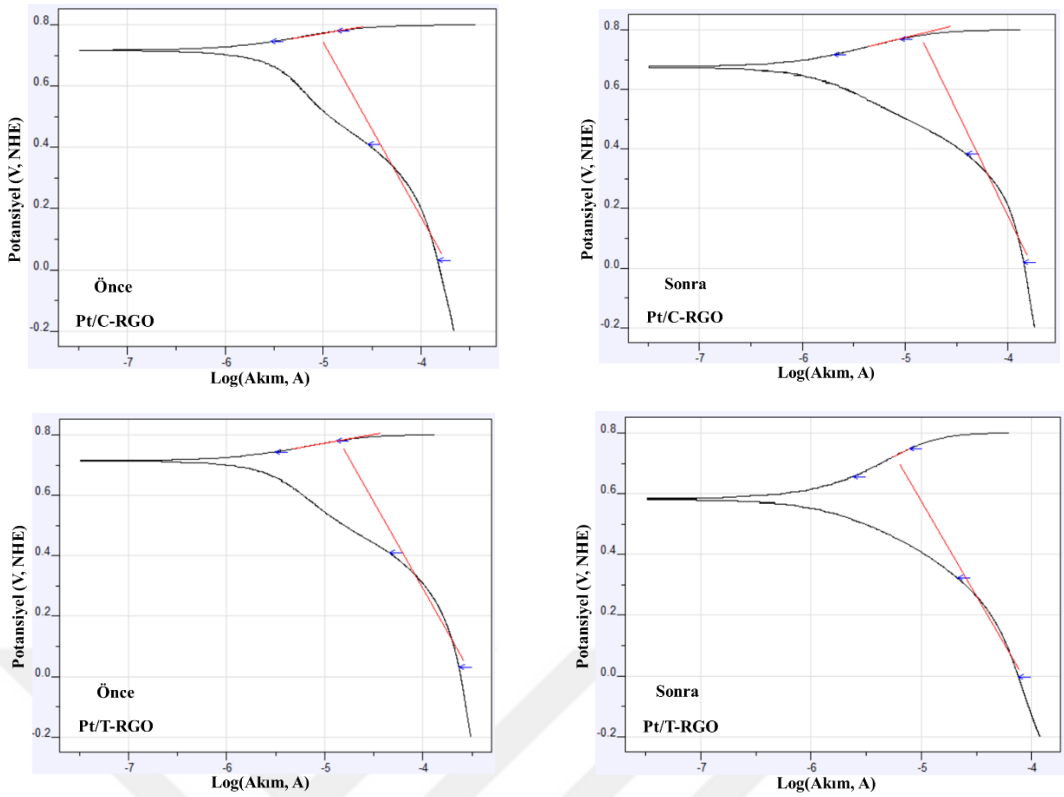
Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin ait ORR analizleri Tablo 22'de özetlenmiştir. En yüksek J_L değeri -1,4824 mA/cm^2 ile Pt/T-RGO katalizörüne aittir. En yüksek kütle aktivitesi değeri ise -0,742 mA/mg$_{Pt}$ ile Pt/C-RGO katalizörüne aittir.

Tablo 22. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerinin ait ORR Analizleri

Katalizör	E_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)	J_K (0,85 V) (mA/cm^2)	Spesifik Akt. (mA/cm^2)	Kütle Akt. (mA/mg$_{Pt}$)	J_L (mA/cm^2)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası					
Pt/C-RGO	0,718/ 0,723	0,378/ 0,457	-2,08.10^{-2}/ -5,12.10^{-3}	-1,29.10^{-3}/ -9,62.10^{-4}	-0,742/ -0,183	-1,1055/ -0,8966
Pt/T-RGO	0,713/ 0,663	0,421/ 0,305	-2,07.10^{-2}/ -5,14.10^{-3}	-1,06.10^{-3}/ -3,77.10^{-4}	-0,734/ -0,184	-1,4824/ -0,6011

Tafel analizleri

Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin korozyon öncesine ve sonrasına ait Tafel eğrileri Şekil 78'de verilmiştir. Tafel eğrileri oda sıcaklığında, (-0,2)-(0,8) V potansiyel aralığında ve 1600 rpm'de RDE elektrot kullanılarak elde edilmiştir ve Ivium yazılımı kullanılarak çizilmiştir.



Şekil 78. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerine ait tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)

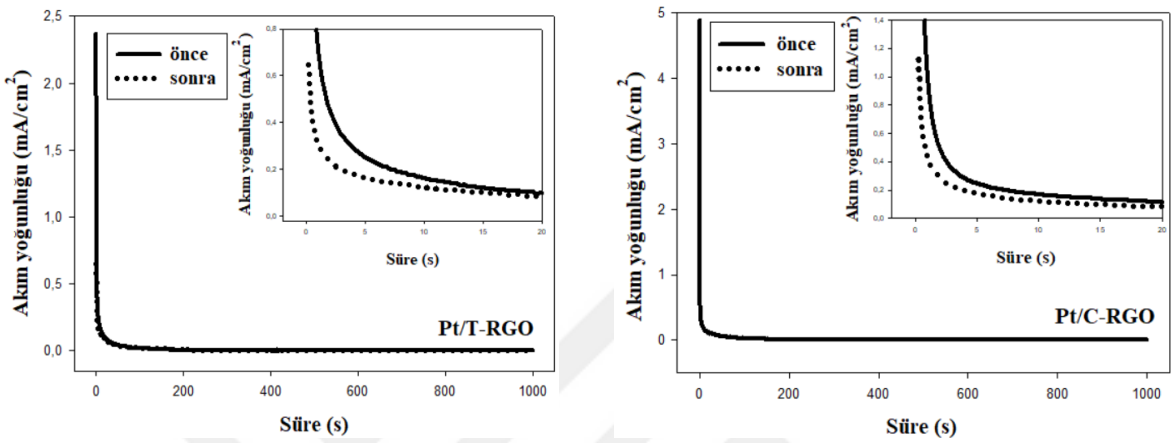
Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin korozyon öncesine ve sonrasına ait tafel analizleri Tablo 23'de verilmiştir. Tafel eğrileri, katodik ve anodik potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden, Ivium yazılımı kullanılarak ve korozyon akım yoğunluğunun (I_{kor}) yanı sıra korozyon potansiyelini (E_{kor}), korozyon direncini (R_P), korozyon oranını (v), anodik (β_a) ve katodik tafel eğimlerini (β_k) belirlemek için kullanılmıştır (Kakaei *et al.* 2019). Düşük β_k değerleri hızlı reaksiyon kinetiği ile açıklanmaktadır. Bu durumda en hızlı reaksiyon kinetiği -54 mV/dec ile Pt/C-RGO ktalizörüne aittir. E_{kor}, korozyonun başladığı potansiyel değeridir. Yani, E_{kor} ne kadar yüksek ise yüzey o kadar korozif etkilere karşı dayanıklı olmaktadır. Katalizör yüzeyinin hidrofobiklik derecesi de E_{kor} değerini etkilemektedir (Zhang *et al.* 2023). Pt/T-RGO'ün E_{kor} değeri (781,1 mV) Pt/C-RGO'den (770,1 mV) daha yüksektir. Bu durum, Pt/T-RGO yüzeyinin (temas açısı:158,30^0) Pt/C-RGO yüzeyinden (temas açısı:119,57^0) daha hidrofobik olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 23. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerine Ait Tafel Analizleri

Katalizör	$E_{kor.}$ (mV)	$i_{kor.}$ (mA)	$I_{kor.}$ (mA/cm^2)	R_P (ohm)	β_a (mV/dec)	β_k (mV/dec)	Korozyon oranı (m/yıl)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası						
Pt/C-RGO	770,1/ 785,6	8,93.10^{-3}/ 1,39.10^{-2}	4,55.10^{-2}/ 7,10.10^{-2}	-2392/ -2327	-569/ -712	-54/ -83	29,21/ 45,6
Pt/T-RGO	781,1/ 723,6	1,40.10^{-2}/ 5,71.10^{-3}	7.11.10^{-2}/ 2,91.10^{-2}	-1646/ -10740	-574/ -621	-58/ -183	45,65/ 18,7

Kronoamperometre analizleri

Kronoamperometre, bir elektrotta meydana gelen difüzyon kontrollü süreç içinde potansiyostatik kontrol altında akım tepkisinin zamanla değişiminin incelenmesini içermektedir. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin 0,6 V sabit potansiyelde 1000 s boyunca korozyon öncesine ve sonrasına ait kronoamperometre ölçümleri alınmıştır ve grafikler Şekil 79'da verilmiştir.



Şekil 79. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerine ait kronoamperometre grafikleri (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)

Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin, korozyon öncesi ve sonrasının kronoamperometre analizlerine ait veriler Tablo 24'de özetlenmiştir. Tablo 24'de başlangıç akım değerleri (E_1), kararlı durumdaki akım değerleri (E_2), bu akım değerlerinin gerçekleştiği süreler (t_1-t_2) ve bu noktalardaki yük değerleri (Q_1-Q_2) verilmiştir. Bu değerler Ivıum yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Pt/C-RGO katalizörünün E_1 değeri, Pt/T-RGO katalizörünün yaklaşık iki katıdır. Her iki katalizöründe korozyon sonrası E_1 değerleri düşmüştür.

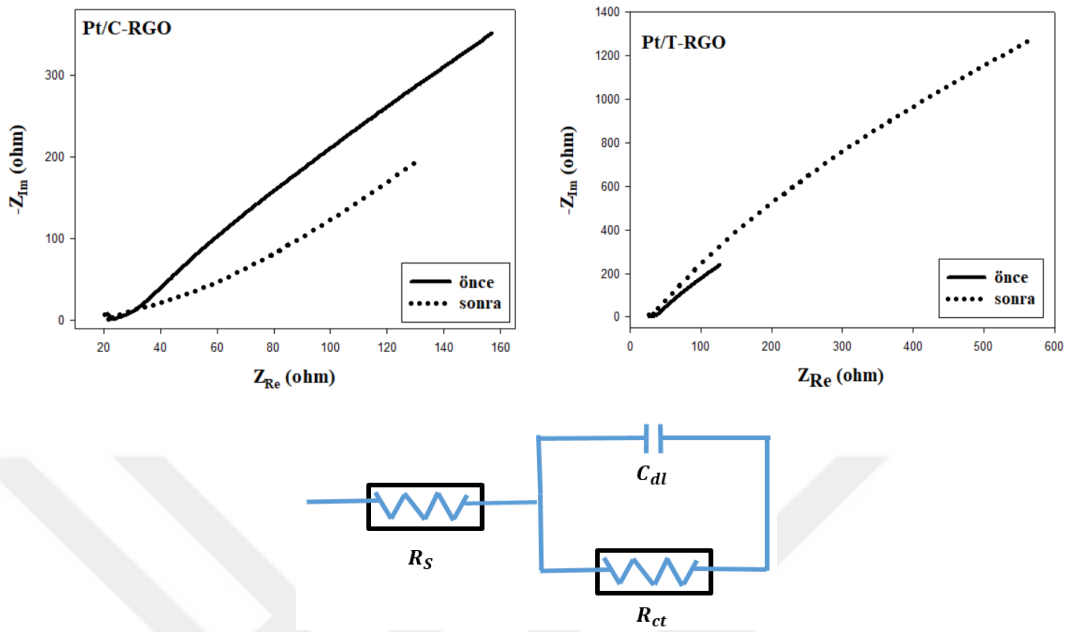
Tablo 24. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerine Ait Kronoamperometre Analizleri

Katalizör	t_1-t_2 (s)	E_1-E_2 (mA/cm^2)	Q_1-Q_2 (C)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası		
Pt/C-RGO	0,2-999,8/ 0,2-771,8	$48{,}85.10^{-1}$- $7{,}99.10^{-4}$/ $11{,}21.10^{-1}$-$1{,}66.10^{-4}$	$1{,}92.10^{-4}$-$2{,}75.10^{-3}$/ $4{,}39.10^{-5}$-$1{,}62.10^{-3}$
Pt/T-RGO	0,2-738,4/ 0,2-243,2	$23{,}68.10^{-1}$- $8{,}00.10^{-4}$/ $6{,}47.10^{-1}$- $5{,}25.10^{-3}$	$9{,}30.10^{-5}$-$2{,}00.10^{-3}$/ $2{,}53.10^{-5}$-$1{,}51.10^{-3}$

EIS analizleri

Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerinin empedans ölçümleri için korozyon öncesi ve sonrasında, 0,9 V sabit potansiyelde ve 1-10^5 Hz frekans aralığında analizler gerçekleştirilmiştir. Veriler ışığında Nyquist grafikleri çizilmiştir ve Şekil 80'de verilmiştir.

Ivium yazılımı kullanılarak düşük frekans ve yüksek frekans bölgeleri fit edilerek elektrolit direnci (R_S), yük transfer direnci (R_{ct}), çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değerleri elde edilmiştir (Laschuk *et al.* 2021).



Şekil 80. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerine ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)

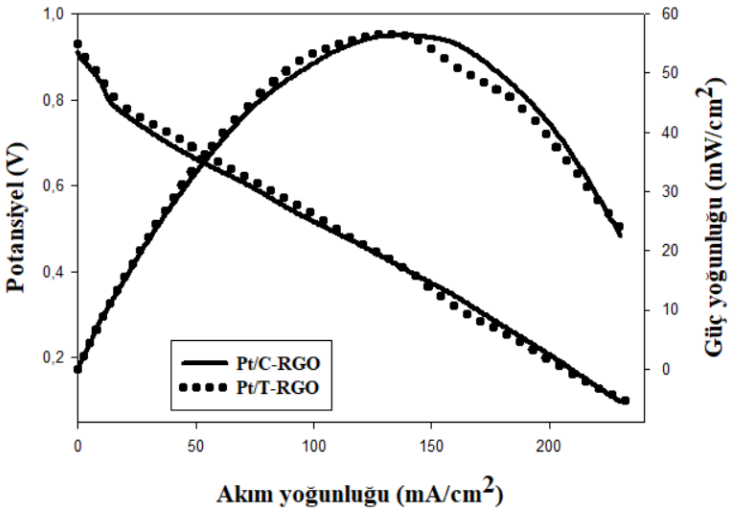
Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörlerine ait korozyon öncesi ve sonrasına ait parametreler (R_S, R_{ct}, C_{dl}) Tablo 25'de özetlenmiştir. Pt/T-RGO katalizörünün R_{ct} değeri (442,5 ohm), Pt/C-RGO (210,4 ohm) katalizöründen daha yüksektir. Ayrıca Pt/T-RGO katalizörünün yüzeyi korozyon işleminden oldukça etkilenmiştir.

Tablo 25. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerine Ait Direnç Değerleri

Katalizör	R_S (ohm)	R_{ct} (ohm)	C_{dl} (F)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası		
Pt/C-RGO	23,97/25,03	210,4/666,0	$3{,}60.10^{-4}/3{,}08.10^{-4}$
Pt/T-RGO	30,65/29,97	442,5/2310	$4{,}64.10^{-4}/8{,}08.10^{-5}$

Yakıt pili testleri

Pt/C-RGO ve Pt/T-RGO katalizörleri için yakıt pili testlerinden elde edilen veriler ışığında polarizasyon eğrileri çizilmiştir ve Şekil 81'de verilmiştir. Destek malzemelerinin farklı yüzey özelliklerine sahip olmasına rağmen, her iki Pt katalizöründe de aynı potansiyellerde akım ve güç yoğunluğu değerlerinin birbirine çok yakın olduğunu görülmektedir.



Şekil 81. Pt/C-RGO ve Pt/T-RGO katalizörleri için polarizasyon eğrileri

Pt/C-RGO ve Pt/T-RGO katalizörlerine ait OCV değerleri, farklı potansiyellerdeki akım ve güç yoğunluğu değerleri (0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6 V) Tablo 26'da özetlenmiştir. 0,6 V'ta en yüksek akım (84 mA/cm^2) ve güç yoğunluğu (50 mW/cm^2) değeri Pt/T-RGO katalizörüne aittir. Bu değerler beklenilenden oldukça düşüktür. Bu düşüşün nedeni olarak katalitik tabaka yapısı ve kalınlığı gösterilebilmektedir. Çünkü kalın katalitik tabaka daha düşük bir kütle transferine ve daha yüksek yük transfer direncine neden olmaktadır (Avcioglu *et al.* 2018; Pushkareva *et al.* 2021). Bunun dışında RGO'nun yapısına bağlı olarak Pt içeriği ve Nafion iyonomerinin bağıl içeriği azalabilir ve bu aktif tabakanın aktivitesini ve proton iletkenliğini azaltabilmektedir. Bu durumlar dengesiz bir üçlü faz sınırına neden olmaktadır (Sung *et al.* 2014; Pushkarev *et al.* 2015). Literatürde düşük akım yoğunlukları ile sonuçlanan RGO destekli Pt katalizör çalışmaları bulunmaktadır. Daş ve ark. iki farklı kimyasal yolla sentezlenen RGO destekli Pt katalizörleri ile 84 mA/cm^2'ye kadar akım yoğunluğuna ulaşmıştır (Daş *et al.* 2021).

Tablo 26. Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO Katalizörlerinin Tekli Yakıt Pili Performansları

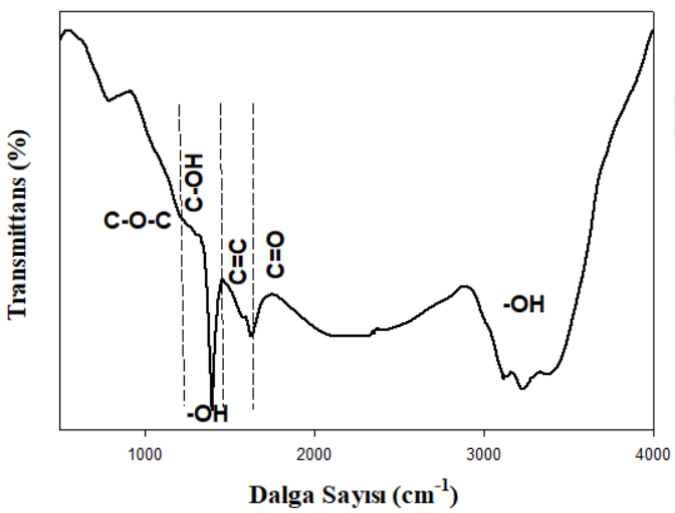
Katalizör	OCV	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)						Güç yoğunluğu (mW/cm^2)					
		0,1 V	0,2 V	0.3 V	0,4 V	0,5 V	0,6 V	0,1 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,5 V	0,6 V
Pt/T-RGO	0.93	233	200	168	143	112	84	23	40	51	57	55	50
Pt/C-RGO	0,92	230	203	174	142	110	80	23	41	52	57	54	45

CA, GR ve GRA'ların Karakterizasyonları

Ticari GR, sentezlenen CA ve GRA'ların BET, SEM-EDX, RAMAN ve XRD analizleri ve ayrıca Ticari GR'ye ait FTIR analizi yapılmıştır. Bu malzemelerin elektrokimyasal karakterizasyonları da gerçekleştirilmiştir.

FTIR analizleri

Katalizör destek malzemesi olarak sentezlenen GRA'ların sentezinde grafen bazlı öncü olarak kullanılan ticari GR'nin kimyasal yapısının belirlenebilmesi amacıyla FTIR analizi yapılmıştır ve Şekil 82'de verilmiştir. Sentezlenen malzemelerin IR spektrumları 4000-400 cm^{-1} aralığında ve oda sıcaklığında elde edilmiştir. GR'nin FTIR spektrumunda, 3000-3500 cm^{-1} aralığındaki birkaç tepe noktası ve 1462 cm^{-1}'deki tepe noktası O-H'nin germe titreşimine karşılık gelmektedir. 1751 cm^{-1}, 1625 cm^{-1}, 1210 cm^{-1} ve 1039 cm^{-1}'deki pikler sırasıyla C=O, C=C, C-OH ve C-O-C'nin germe titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1580 cm^{-1}'deki küçük zirve, grafen tabakalarının iskelet titreşimine atfedilmektedir (Xu *et al.* 2015).

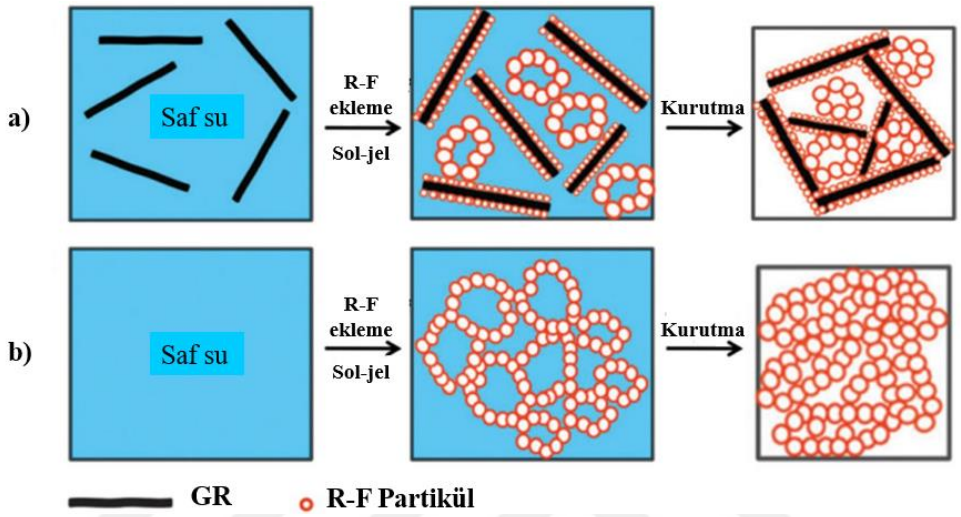


Şekil 82. Ticari GR'ye ait FTIR spektrumu

BET analizleri

BET analiz sonuçları (çok noktalı yüzey alanları, por hacimleri ve por boyutu dağılımları) Tablo 27'de verilmiştir. Ticari GR'nin yüzey alanı 710,34 m^2/g olarak ölçülmüştür. % 0,25 ve % 0,5 oranlarında GR içeriğine sahip GRA'ların yüzey alanı CA'ya göre daha düşüktür. CA'nın yüzey alanı 202,86 m^2/g iken % 1 oranında GR içeriğine sahip GRA-3'ün yüzey alanı 471,88 m^2/g olmuştur. Genel olarak GRA'ların içerisinde GR miktarı arttıkça yüzey alanları da artmıştır. GR'nin yüzey alanının yüksek olması yapı içerisinde GR oranı arttıkça GRA'nın yüzey alanının artmasına da katkı sağlamıştır.

Aerojeldeki mikro gözenekler partikül içi yapı ile ilgiliyken, mezo ve makro gözenekler partiküller arası yapı ile ilişkilidir. Malzemenin gözenekliliği, öncü nanopartiküllerin boyutu ve şekli ile kontrol edilebilmektedir (Yoshizawa *et al.* 2003). EDX analizlerinden de (Şekil 86) görülebileceği gibi, GR plakalarının yüzeyindeki O_2 içeren fonksiyonel grupların miktarı, GO ve RGO'lara göre oldukça azdır. Bu nedenle ticari GR, GO ve RGO'ya göre daha hidrofobiktir (Subrati *et al.* 2017). Bu da GR'nin sol içerisindeki dağılımını etkilemektedir.



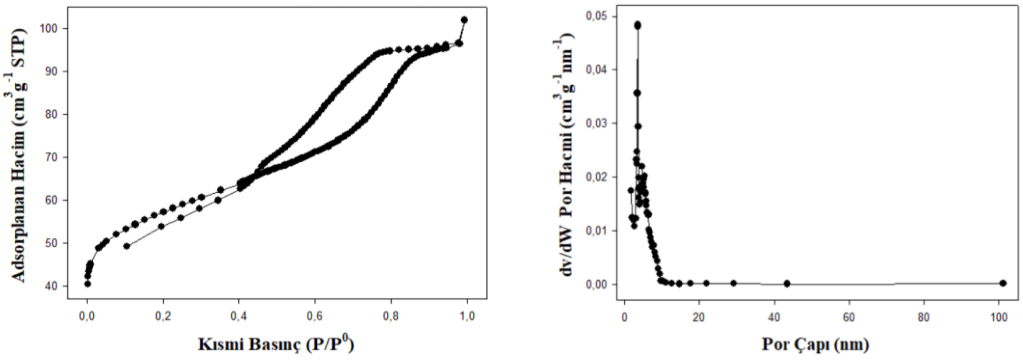
Şekil 83. Sol-jel yöntemindeki mekanizmaların şematik diyagramı, (a) GR varlığında, (b) GR olmadan (Hu *et al.* 2019)

Grafen aerojel sentezinde, jel oluşumunda iki mekanizma mevcuttur (Şekil 83). İlk olarak, GR plakaların yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla R-F hidroksimetil kürecikleri arasında gerçekleşen kovalent bağlanma mekanizmalarıdır. İkinci olarak ise, GR plakalarının köşelerinde bulunan plakalar arası π-π fiziksel etkileşim mekanizmalarıdır (Gorgolis and Galiotis 2017). GRA'larda, GR yüzeyindeki fonksiyonel grupların azlığından dolayı ikinci mekanizma baskındır. GRA'ların ortalama parçacık boyutu dağılımları da farklıdır. GRA'larda, GR levhaları, GR oranı en düşük olan aerojelde topaklanma eğilimindeyken, en yüksek GR oranına sahip aerojelde GR levhaları, bir ağ oluşturmak üzere yapı içinde dağılmıştır. Yani, aerojel içerisindeki GR oranı arttıkça ortalama partikül boyutu azalmış ve buna bağlı olarak yüzey alanı artmıştır (GRA-3, 471,88 m^2/g). GRA'ların yüzey alanı özelliklerindeki bu değişiklikler SEM görüntüleri (Şekil 85) ile de açıkça gösterilmiştir.

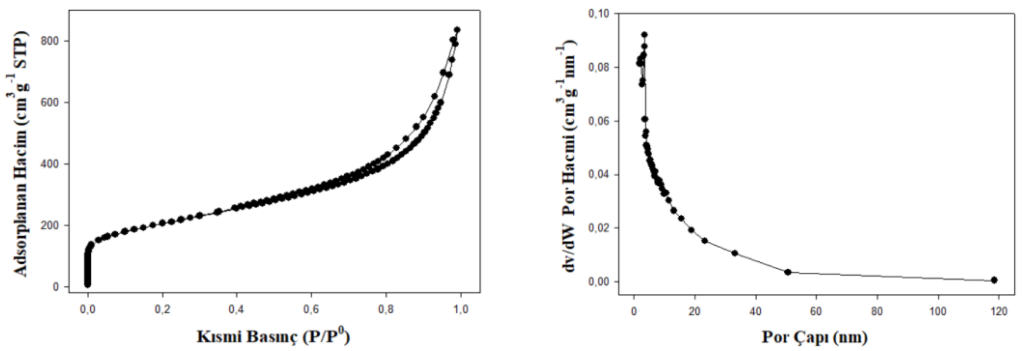
Tablo 27. CA, GR ve GRA'lara ait BET Sonuçları

Malzeme	BET yüzey alanı (m^2/g)	Ort. por çapı (nm)	Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	t-Plot Micro pore alanı (m^2/g)	Ortalama partikül boyutu (nm)	BJH yüzey alanı (m^2/g)	D-H yüzey alanı (m^2/g)	BJH por hacmi (cm^3/g)	D-H por hacmi (cm^3/g)
CA	202,86	2,91	427,43	115,72	29,58	90,78	87,97	0,108	0,106
GR	710,34	5,63	2161,67	113,57	8,45	552,1	534,96	1,189	1,176
GRA-1	172,16	4,38	419,41	94,83	34,85	64,51	63,21	0,193	0,191
GRA-2	185,43	3,91	448,17	118,09	32,36	63,39	61,49	0,158	0,156
GRA-3	471,88	4,46	1210,53	250,09	12,72	223,54	221,09	0,44	0,435

Sentezlenen materyallerin N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) gözenek boyutu dağılımları analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 84'te gösterilmiştir. CA'nın yapısı, tip IV izoterm ve H2 histerezisine karşılık gelmektedir. Bu durum genellikle mezogözenekli, düzensiz gözenek büyüklüğü ve şekil dağılımına sahip malzemeler ile açıklanmaktadır (Wang *et al.* 2011). GR ve GRA'lar, tip IV izoterm ve H3 histerezisine karşılık gelmektedir. Plaka benzeri parçacıkların yarık şeklindeki mezogözeneklere yol açtığı yapılar olarak tanımlanmaktadır (Sui *et al.* 2015). Sonuç olarak, grafen bazlı öncü malzemelerin yükleme oranındaki değişiklikler, grafen aeojellerin gözenek boyutu dağılımlarında ve gözenek şekillerinde farklılıklara neden olmuştur.

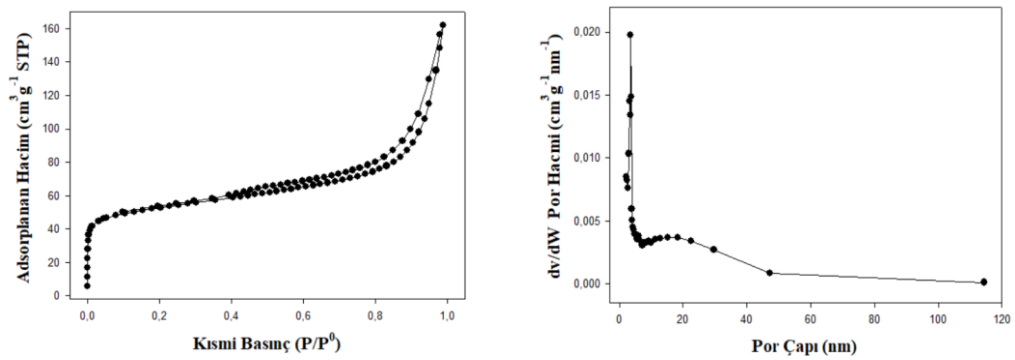


CA

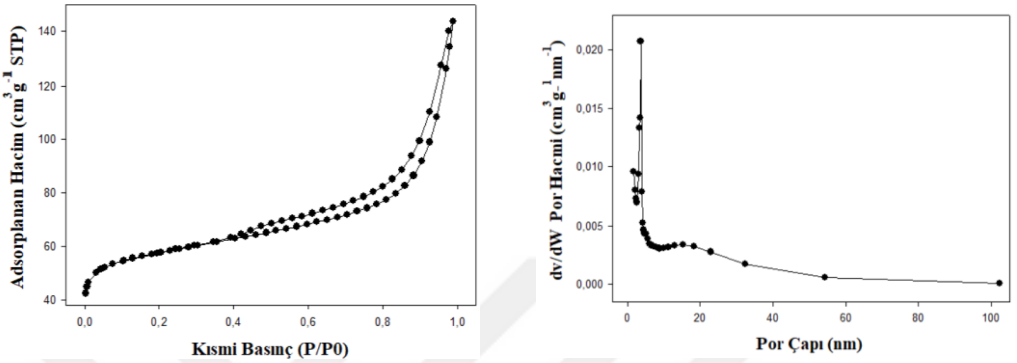


GR

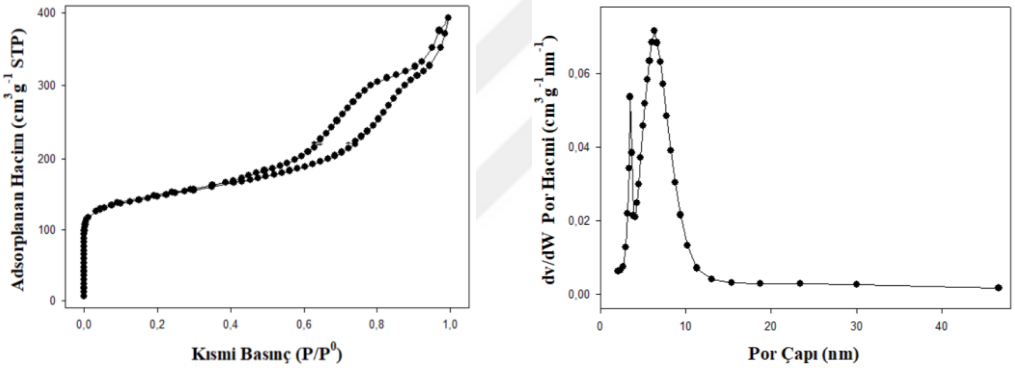
Şekil 84. CA, GR ve GRA'lara ait BET izotermleri ve BJH por boyut dağılımları



GRA-1



GRA-2



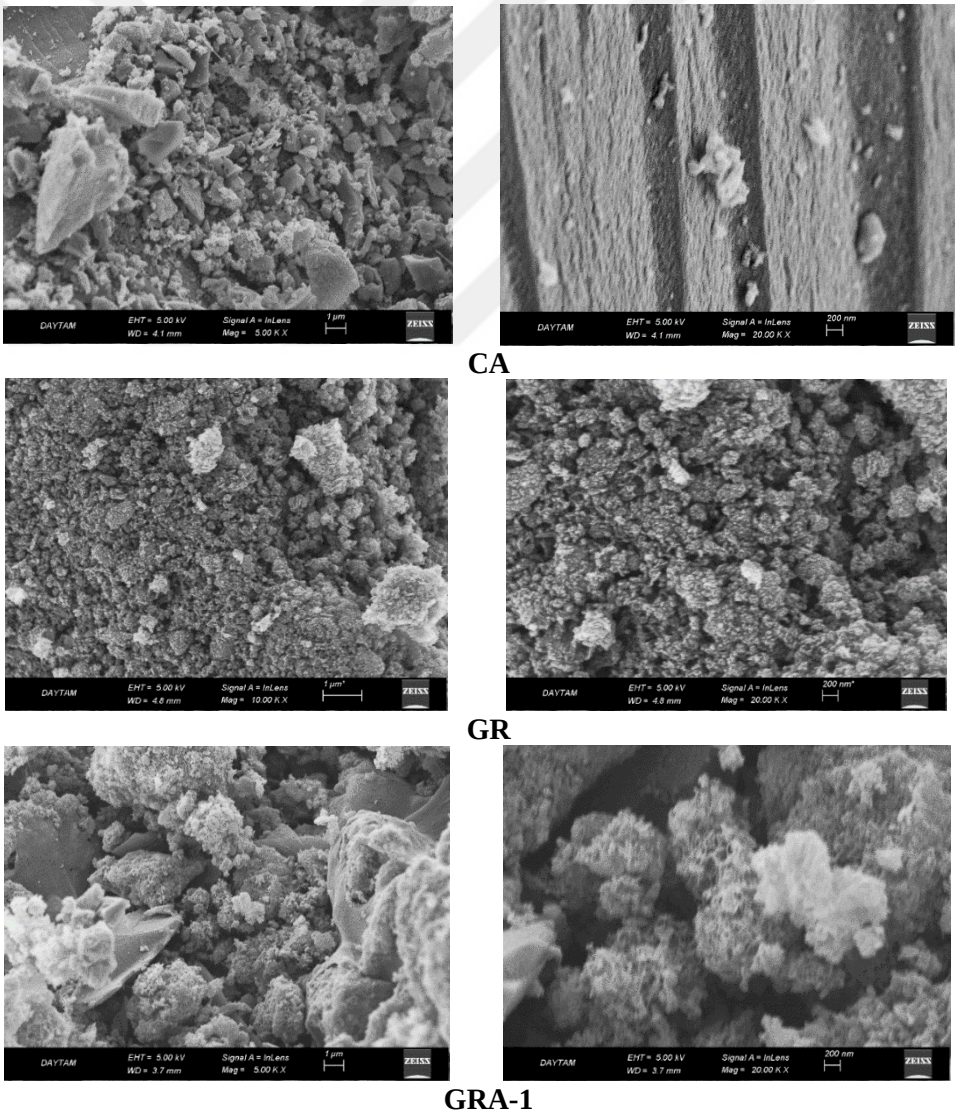
GRA-3

Şekil 84. CA, GR ve GRA'lara ait BET izotermleri ve BJH por boyut dağılımları (devamı)

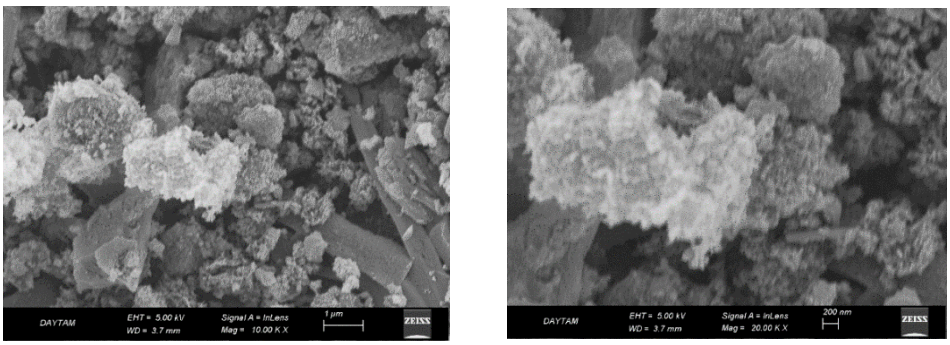
SEM analizleri

Sentezlenen malzemelerin yüzey topografyası hakkında bigi edinmek için SEM analizleri yapılmıştır ve SEM görüntüleri Şekil 85'te verilmiştir. GRA'ların sentezi gerçekleşirken, sol çözeltideki grafen bazlı öncü malzemenin yapısal özelliklerine ve kullanılan miktarına bağlı olarak çapraz bağlanma mekanizmalarında ve jelleşme süreçlerinde farklılıklar olmuştur. Bu da nihai aerojel yapılarını önemli ölçüde değiştirmiştir. GRA'lara ait SEM görüntülerinde aerojellerin CA ile GR arasında bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Aerojel içerisindeki GR miktarı arttıkça, R-F hidroksimetil polimer zincirlerinin grafen plaka yüzeylerini kaplamakta yetersiz kaldığı görülmektedir. Bunun nedeni, grafen bazlı malzemelerin çok hafif olmasına rağmen R-F sol matrisinde çok fazla hacim kaplamasıdır. GR'nin % 0,25 katkılanması durumunda, GR yapı içerisine gömülmüştür. GR miktarı arttıkça aerojel yapısındaki grafen plakalar ortaya çıkmaya başlamıştır (dos Santos-Gómez *et al.* 2021). Böylece GRA'ların 3 boyutlu ağ yapısı ve rastgele

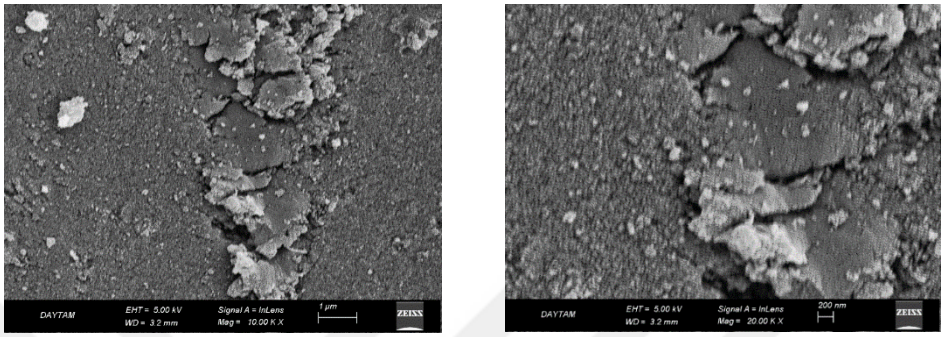
çapraz bağlanmış GR katmanları ile mikro ve mezogözeneklerin oluşumu gerçekleşmiştir (Ren *et al.* 2016). Lim ve ark., GO öncüsü ve bir asit katalizörü olarak asetonitril kullanarak, süperkritik kurutma ve piroliz adımlarını kullanarak sol-jel yöntemiyle çok hızlı bir şekilde GO-RFA-P aerojelini sentezlemişlerdir. GO RFA-P'nin SEM analizinin görüntülerinde, pirolize R-F kondensat zincirlerinden oluşan bir ağ içine gömülmüş, birkaç mikron kalınlığında rastgele yönlendirilmiş GR tabakalarından oluşan bir yapının görüldüğü bildirmişdir (Lim *et al.* 2015). dos Santos-Gómez ve ark. sentez sırasında katalize olup olmamalarına bağlı olarak farklı GO içeriklerine sahip ve morfolojik olarak farklı GA'lar sentezlemiştir. Katalizli aerojellerde, düşük GO varlığında grafen levhaların rastgele dağıldığını ve yüksek GO oranlarında yuvarlanarak katlanmış grafen levhalar nedeniyle ağın gözenekliliğinin arttığını bildirmişlerdir. Öte yandan, katalize edilmemiş GA'nın katalize edilenlere göre daha büyük makro gözeneklere, daha pürüzsüz ve daha ince duvar yapısına sahip olduğunu göstermişlerdir (dos Santos-Gómez *et al.* 2021).



Şekil 85. CA, GR ve GRA'ların SEM görüntüleri



GRA-2

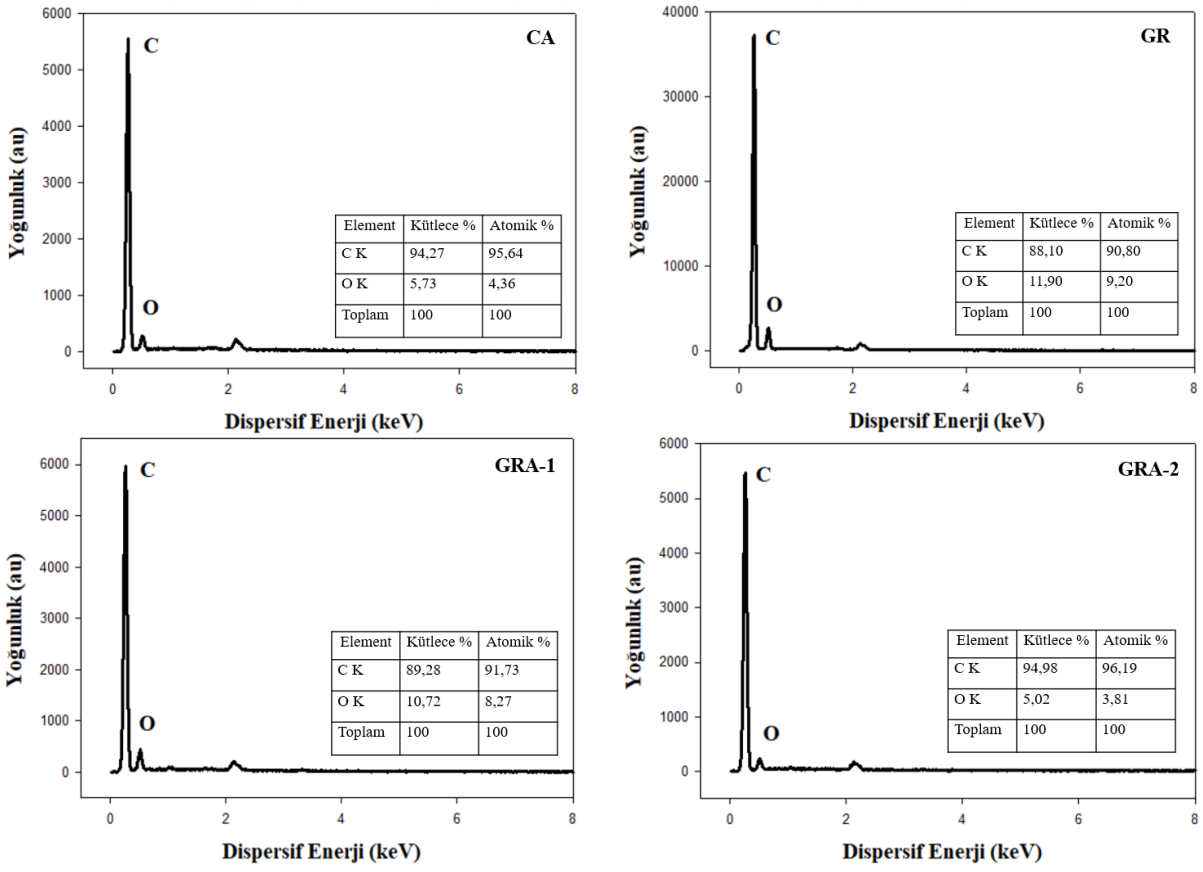


GRA-3

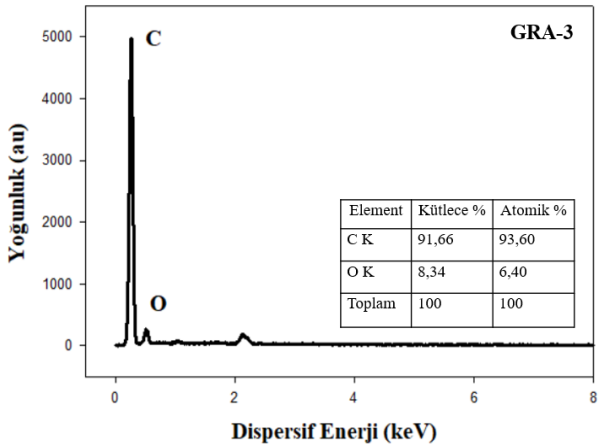
Şekil 85. CA, GR ve GRA'ların SEM görüntüleri (devamı)

EDX analizleri

GR, CA ve GRA'ların EDX spektrumları Şekil 86'da verilmiştir. Spektrumlarda C ve O'ya ait yoğunluk pikleri ve kütlece ve atomik %'ler ayrıca belirtilmiştir.



Şekil 86. CA, GR ve GRA'lara ait EDX spektrumları



Şekil 86. CA, GR ve GRA'lara ait EDX spektrumları (devamı)

GR, CA ve GRA'ların EDX analizi sonucunda elde edilen kütlesel ve atomik % C ve O değerleri, C/O oranları Tablo 28'de özetlenmiştir. Malzemelerin kütlesel % C oranları % 88 ile % 95 arasında değişmektedir. CA ve GRA'nın C/O oranı GR'ye göre artmıştır. Bu durumda, piroliz işlemi ile aerojel yapısındaki atık organiklerin ve grafen bazlı öncü malzeme kaynaklı O_2 içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılmasıyla C oranı ve buna bağlı olarakta C/O oranı artmıştır. En yüksek kütlesel C/O oranı 18,92 ile GRA-2'ye aittir.

Tablo 28. GR, CA ve GRA'lara ait C, O ve C/O Oranları

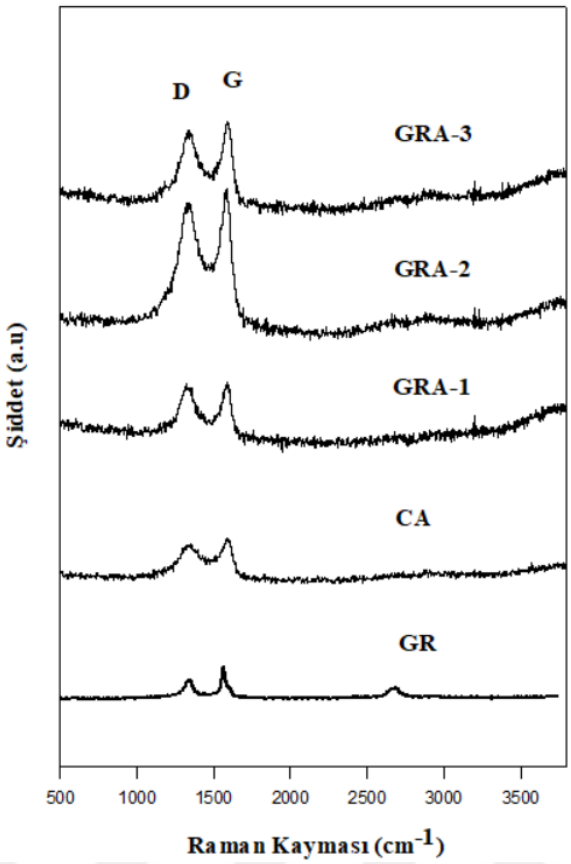
Malzeme	Kütlesel %		Atomik %		C/O	
	C	O	C	O	Kütlesel %	Atomik %
CA	94,27	5,73	95,64	4,36	16,45	21,94
GR	88,10	11,90	90,80	9,20	7,4	9,87
GRA-1	89,28	10,72	91,73	8,27	8,33	11,09
GRA-2	94,98	5,02	96,19	3,81	18,92	25,25
GRA-3	91,66	8,34	93,60	6,40	10,99	14,63

RAMAN analizleri

Sentezlenen materyallerin Raman spektrumları Şekil 87'de verilmiştir. Bu spektrumların analiz sonuçları Tablo 29'da özetlenmiştir. D bandı, oksijen içeren fonksiyonel grupların neden olduğu kusurlu bölgelerle, G bandı ise sp^2 hibridizasyonlarının meydana geldiği karbon bölgeleriyle ilgilidir. Öte yandan, G bandının bulunduğu frekans bölgesi, grafit veya grafen tabakalarının katmanlarıyla ilgilidir. Buna göre, D ve G bantlarının yoğunluk oranları, sp^2 hibridizasyonlarının meydana geldiği karbon alanlarının ortalama büyüklüğünü açıklamaktadır (Wei *et al.* 2017). Xu ve ark. indirgeyici ajan olarak GO türevi L-fenilalanin kullanarak yerinde kimyasal indirgeme ile ıslak hidrojeller hazırlamıştır. Daha sonra, dondurarak kurutma ile GA yapıları elde etmişlerdir. GO ve GA'nın G bantları, sırasıyla 1599

cm^{-1} ve 1587 cm^{-1} olarak bulundu. 12 cm^{-1}'lik frekans farkı, GO'nun L-fenilalanin tarafından verimli bir şekilde azaltıldığını göstermektedir. Ayrıca, GO ve GA'nın ID/IG oranları sırasıyla 1,8 ve 1,6'dır. Bu, GA'nın sp^2 hibridizasyon alanlarının ortalama boyutunun kimyasal indirgemeden sonra arttığını göstermektedir (Xu *et al.* 2015).

GRA'ların D ve G bantlarının frekans değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Bunun nedeni GRA'lardaki grafen katman sayılarının birbirine yakın olması görülmektedir. Tablo 30'da verilen XRD spektrumlarının analiz sonuçları ile de açıkça görülmektedir. Öte yandan, D ve G bantlarının yoğunluk değerleri önemli ölçüde farklılık göstermektedir. GR ile karşılaştırıldığında, GRA'ların grafen levhalarındaki kusurların sayısı artmıştır (Liu *et al.* 2017). En yoğun sp^2 hibridizasyon alanlarına sahip malzemeler sırasıyla 0,54 ve 0,73 ID/IG oranlarıyla GR ve CA olmuştur. GRA'larda ise sp^2 bölgelerinin azaldığı görülmektedir. Genel olarak, grafen bazlı malzemelerin 2500 cm^{-1} ila 3000 cm^{-1} Raman kayma bölgesinde 2D zirvesi mevcuttur. D'nin aşırı ton zirvesi ve katman sayısını temsil etmektedir. 2D tepe noktası konumu ne kadar küçükse, katman sayısı o kadar az ve tepe noktası o kadar geniş olmaktadır (Romero *et al.* 2018). GR'nin 2D piki belirginken, GRA'ların 2D pikleri neredeyse önemsizdir. Bu durum, GRA'ların geleneksel CA'larla yapısal benzerliği ile açıklanmaktadır (Worsley *et al.* 2014). GRA'lardaki GR miktarı % 0,5 ve % 1 olduğunda 2D tepe noktası daha belirgindir. Bu 2D tepe noktaları, GRA-1'deki az miktarda GR plakaların yapısını bozmadan aerojel içinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir. Bu durum SEM görüntüleri ile de kanıtlanmıştır.



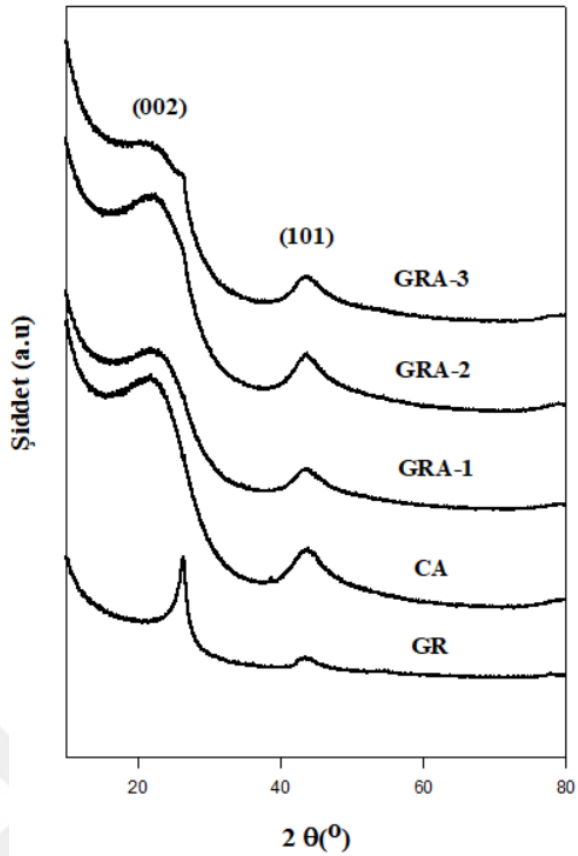
Şekil 87. GR, CA ve GRA'lara ait Raman spektrumları

Tablo 29. GR, CA, GRA'lara ait Raman Kayması Değerleri ve Pik Şiddetleri

Malzeme	Raman Kayması (cm^{-1})		D piki şiddeti (a.u.)	G piki şiddeti (a.u)	ID/IG
	D bandı	G bandı			
CA	1326,76	1580,78	613,72	835,73	0,73
GR	1326,76	1559,44	477,34	880,78	0,54
GA-1	1326,76	1602,11	1252,3	1358,2	0,92
GA-2	1305,43	1580,78	2116,8	2574,1	0,82
GA-3	1326,76	1580,78	1543,1	1748,5	0,88

XRD analizleri

Sentezlenen malzemelerin XRD spektrumları Şekil 88'de verilmiştir. (002) ve (101) düzlemlerine ait iki ayrı tepe mevcuttur. Bu düzlemler yaklaşık olarak sırasıyla 2θ=22˚-26˚ ve 2θ=43˚ açılarına aittir. (002) düzlemi, grafit benzeri yapıları temsil etmektedir (Wu *et al.* 2012). GR'nin kırınım pikleri dışında, aerojellere ait kırınım pikleri daha geniş bir formdadır. Bu durum, CA ve GRA'ların GR'ye göre daha amorf olduğu göstermektedir. 2θ=26˚'deki GR'ye ait pik, düzenli üst üste gelmiş plakalardan dolayı daha keskindir. GRA içerisindeki GR miktarı arttıkça bu pik amorf aerojel yapısı içerisinde belirginleşmeye başlamıştır. Bu durum, SEM analizinde de açıkça görüleceği gibi yapı içerisinde fazla gelen GR plakalar ve hidroksimetil kürecikleriyle kaplanmayan alanlar ile açıklanmaktadır.



Şekil 88. GR, CA ve GRA'lara ait XRD spektrumları

XRD spektrumlarının pik analizlerinin sonuçları Tablo 30'da özetlenmiştir. Grafen bazlı malzemeler için katmanlar arası mesafe kavramı, Bragg yasasına dayalıdır ve Sherrer denkleminden hesaplanmıştır (Cullity 1956; Ju *et al.* 2010). GRA'ların (002) düzlemine ait verilerinde, kristal boyutlarının GR'ye göre küçüldüğünü ve 15-16 Å arasında değiştiğini görülmektedir. Ortalama katman sayısı, GR'de 7,5'ken aerojellerde 4'tür. (101) düzleminde ise GR katmanları arasındaki mesafe 4 Å'den 2 Å'a düşmüştür. Bu durum o bölgelerde kristal boyutunun artmasından ve buna bağlı olarak tabaka sayısının artmasından kaynaklanmaktadır

Tablo 30. GR, CA ve GRA'lara ait XRD Spektrum Verileri

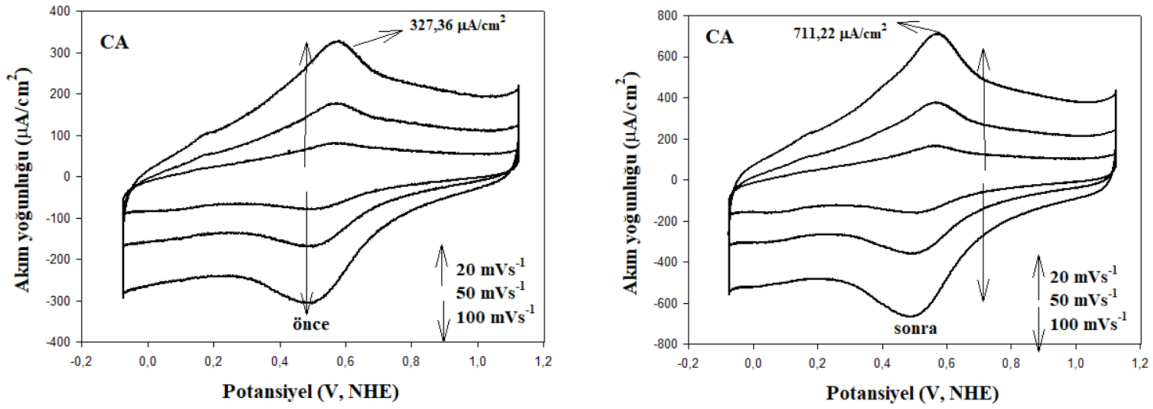
Malzeme	Miller indisleri							
	(002)				(101)			
	Pik (2θ)	d (Å)	Kristal boyutu, D (Å)	Tabaka sayısı, N	Pik (2θ)	d (Å)	Kristal boyutu, D (Å)	Tabaka sayısı, N
GR	26,21˚	3,40	25,38	7,50	43,38˚	2,09	61,80	29,6
CA	22,00˚	4,04	15,75	3,90	43,79˚	2,07	30,81	14,9
GRA-1	22,41˚	3,97	15,47	3,90	43,58˚	2,37	30,72	13,0
GRA-2	22,63˚	3,93	15,78	4,02	43,79˚	2,07	32,00	15,5
GRA-3	22,21˚	4,00	16,13	4,03	43,58˚	2,08	29,02	14,0

Elektrokimyasal analizler

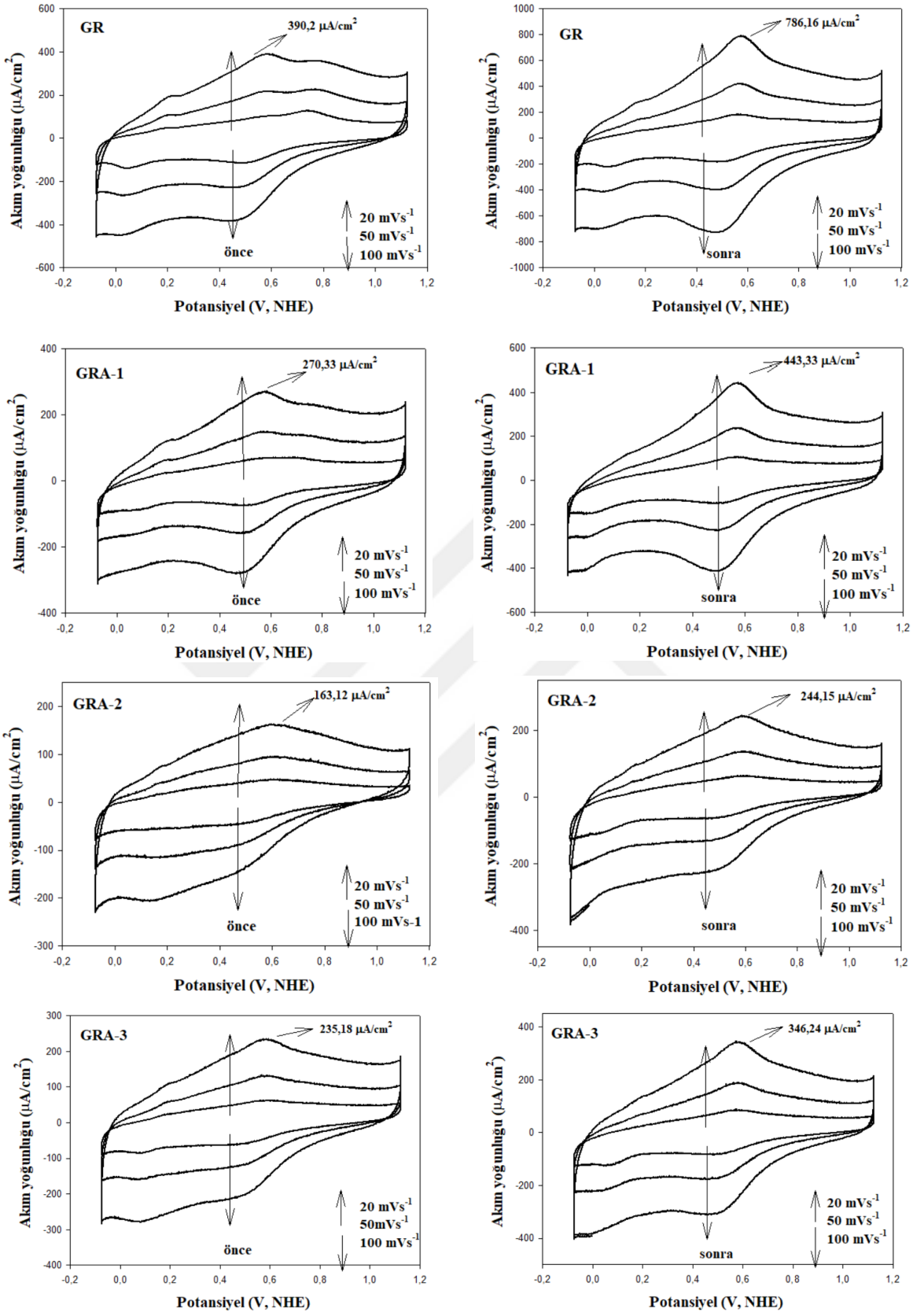
Ticari GR, sentezlenen CA ve GRA'ların CV ve EIS analizleri yapılmıştır. Bu malzemeler 24 saat boyunca korozyona tabi tutulmuştur ve yüzeylerin korozyona karşı davranışı incelenmiştir.

CV analizleri

GR, CA ve GRA'ların, (-0,28)-(0,92) potansiyel aralığında ve farklı tarama hızlarında (20 mV/s, 50 mV/s, 100 mV/s) CV voltamogramları Şekil 89'da verilmiştir. Karbon yüzeyindeki korozyon mekanizmaları çok net ve anlaşılır olmasa da bazı çalışmalarda genel olarak iki reaksiyon mekanizmasından bahsedilmektedir. Bunlardan ilki karbon→CO_2, ikincisi ise karbon→yüzey oksitleridir (Paul *et al.* 2013). Karbonlu malzemelerin morfolojisi, yapısı ve yüzey özellikleri, elektrokimyasal korozyona karşı davranışlarını güçlü bir şekilde etkilemektedir (Cherstiouk *et al.* 2010). Cherstiouk ve ark. akım yoğunluklarının güçlü bir şekilde karbon malzemelerin mikro yapısına bağlı olduğunu ve ayrıca yarı grafitik kristalitler arasındaki tane sınırlarının oranıyla arttığını göstermiştir (Cherstiouk *et al.* 2010). CV voltamogramlarında, tarama hızı arttıkça üst akım (anodik ve katodik akım) değerlerinin 400-800 mV aralığında arttığı görülmektedir. Bunun nedeni olarak, farklı tarama hızlarında tarama hızı arttıkça, artan iç dirence bağlı olarak, sırasıyla anodik ve katodik piklerin daha pozitife ve daha negatife doğru yöneldiği görülmektedir (Samancı *et al.* 2021). Bu, oksidasyon işlemi sırasında büyük ölçüde karbon yüzeyinde meydana gelen hidrokinon-kinon (HQ-Q) redoks çiftlerinin pseudo-kapasitif etkilerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 89. Ticari GR, CA ve GRA'lara ait farklı tarama hızlarındaki CV voltomogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)



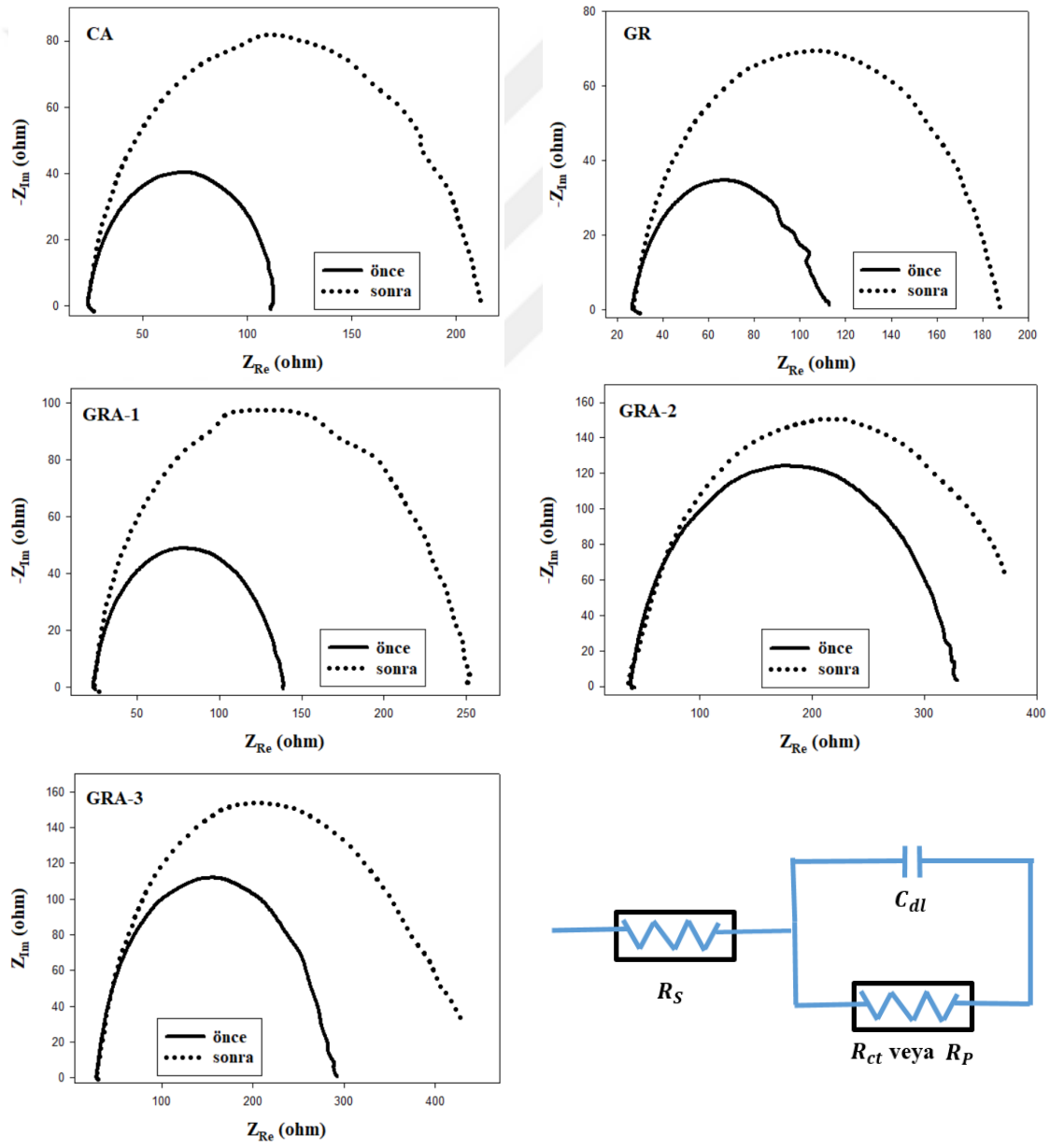
Şekil 89. Ticari GR, CA ve GRA'lara ait farklı tarama hızlarındaki CV voltomogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi) (devamı)

Korozyon öncesi ve sonrası üst akım değerleri karşılaştırıldığında GRA'lar GR ve CA'ya göre daha az artış oranı göstermiştir. Bu durum, GRA'ların yüzeyinde korozyondan sonra yüzey

oksit gruplarının diğer malzemelere göre daha az oluşması ile açıklanmaktadır. Ayrıca, GRA'ların GR ve CA'ya göre daha iyi korozyon direncine sahip olduğunu göstermektedir.

EIS analizleri

EIS ölçümleri, 1 Hz ile 10^5 kHz frekans aralığında ve 0,9 V sabit potansiyel değerlerinde gerçekleştirilmiştir. Bu veriler ile korozyon öncesi ve sonrasına ait Nyquist grafikleri (hayali empedans ($-Z_{Im}$) - gerçek empedans (Z_{Re})) elde edilmiştir ve Şekil 90'da verilmiştir. Nyguist grafiklerinin yüksek ve orta frekans bölgesinde oluşan yarım daire, yük transferinden kaynaklanan direnci (R_{ct}) temsil etmektedir. Korozyondan sonra tüm malzemelerin R_{ct}'si artmıştır. Bunun nedeni, korozyon sonrasında elektrot yüzeyinde oluşan oksit grupların yük transferini daha zor hale getirmesi gelmektedir.



Şekil 90. Ticari GR, CA ve GRA'lara ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (Potansiyel: 0,9 V; elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)

Nyquist grafiklerinin verileri Tablo 31'de özetlenmiştir.. Korozyon öncesi elektrolit diranci (R_S) değeri en yüksek olan malzemeler GRA-2 ve GRA-3'tür. Korozyon sonrası polarizasyon diranci (Rp) değerleri artmıştır. Korozyon sonrası, ticari GR, CA ve GRA-1, GRA-2 ve GRA-3 malzemeleri için % Rp artış değerleri sırasıyla % 91, % 117, % 96, % 16 ve % 53'tür. Bu durumda GRA'ların CA'lara göre korozyona karşı daha dayanıklı olduğu görülmektedir.

Tablo 31. Ticari GR, CA ve GRA'lara ait Direnç Değerleri

Malzeme	R_S(ohm)	R_{ct} (ohm)	R_P (ohm)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası		
GR	29,79/29,82	112,77/188,17	82,98/158,35
CA	26,81/26,82	111,49/210,44	84,68/183,62
GRA-1	25,03/27,08	138,62/250,09	113,59/223,01
GRA-2	41,57/39,66	329,66/374,41	288,09/334,75
GRA-3	30,55/30,44	292,31/431,32	261,76/400,88

CA, GR ve GRA Destekli Pt Katalizörlerin Karakterizasyonları

Ticari GR, sentezlenen CA ve GRA ile desteklenmiş Pt1ve Pt2 katalizörlerinin ICP-MS, TEM, XRD analizleri ve elektrotların temas açısı ölçümleri, 2D-3D topografya ve pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Ayrıca Pt katalizörlere ait elektrokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir.

ICP-MS analizleri

Süperkritik depozisyon yöntemi ile sentezlenen katalizörlede hedeflenen kütlece Pt miktarı % 20'dir. GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerindeki kütlece % Pt miktarlarını belirlemek için ICP-MS analizleri yapılmıştır. ICP-MS analiz sonuçları Tablo 32'de verilmiştir. En yüksek Pt yüklenen destek % 25,88 ve % 30,91 ile GR iken en düşük yüklenen destek % 10,25 ve % 12,99 ile GRA-2 olmuştur.

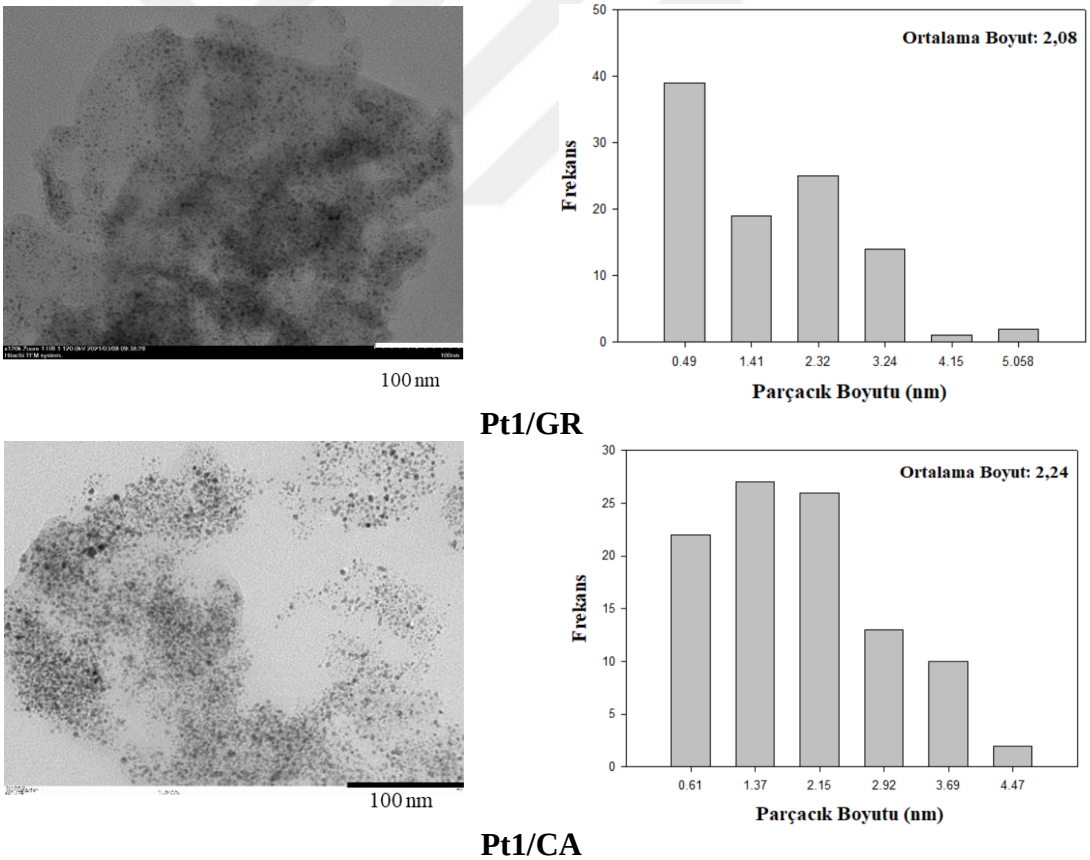
Tablo 32. GR, CA ve GRA Destekli Pt Katalizörlerine ait ICP-MS Sonuçları

Katalizör	Pt yükleme w/w (%)	Katalizör	Pt yükleme w/w (%)
Pt1/GR	25,88	**Pt2/GR**	30,91
Pt1/CA	18,23	**Pt2/CA**	16,83
Pt1/GRA-1	13,85	**Pt2/GRA-1**	16,14
Pt1/GRA-2	10,25	**Pt2/GRA-2**	12,99
Pt1/GRA-3	26,37	**Pt2/GRA-3**	22,91

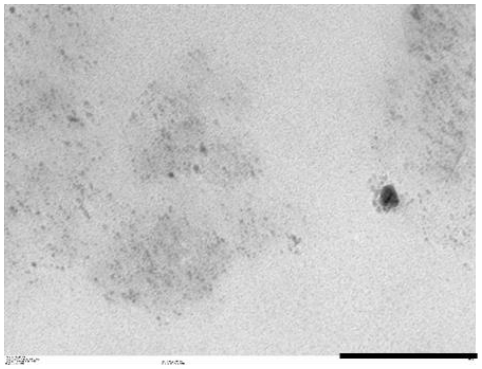
TEM analizleri

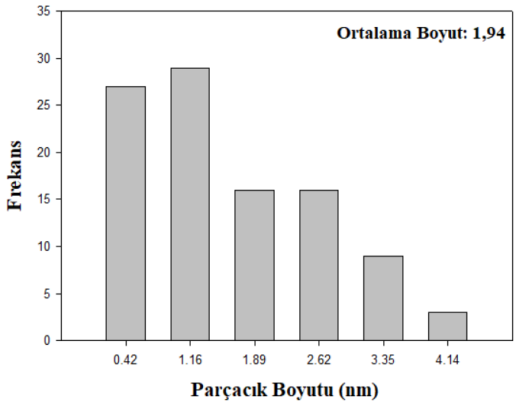
Pt/GR, Pt/CA ve Pt/GRA katalizörlerinin TEM görüntüleri (100 nm) ve parçacık boyut analizleri Şekil 91'de verilmiştir. TEM görüntülerinde Pt parçacıkların destek malzeme yüzeyine noktalar şeklinde dağıldığı görülmektedir. Parçacık boyut analizi ImageJ programı kullanılarak 100 ayrı noktadan ölçüm alarak yapılmıştır.

Katalizör sentezinde, kullanılan yöntem, öncül tuzların türü, reaktan konsantrasyonları, pH, kullanılan destek malzemesinin özellikleri ve destek malzemesinin varlığı nihai katalizörün yapısını etkileyen parametrelerdir. Metal nanoparçacıkların boyutu, şekli ve dağılımı, katalizör performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin; Sayed ve ark. aynı sentetik yöntemi ve farklı Fe öncü tuzlarını kullanarak, farklı şekillerde (nanorod, nanoshell, bozulmuş küpler, nanoküpler, gözenekli küreler ve kendi kendine yönlendirilmiş çiçekler) Fe-oksit katalizörleri sentezlenmişlerdir. Kristalin şekli, katalizörün yüzey özelliklerini ve dolayısıyla her yüzeydeki atomik düzenlemeleri değiştirmektedir. Bu da, katalizör performansını etkilemiştir (Sayed and Polshettiwar 2015).

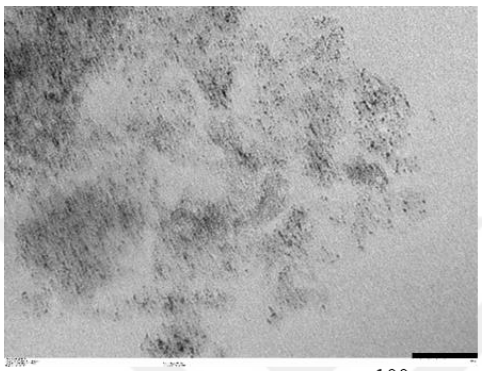


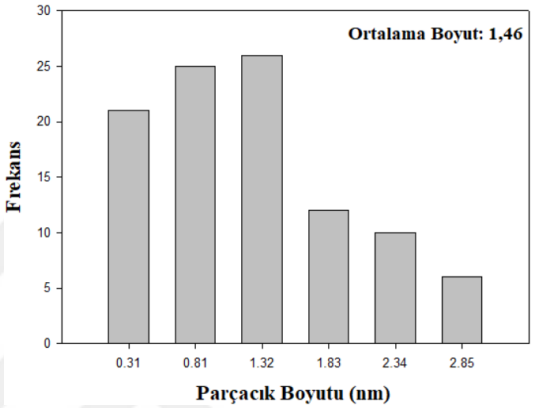
Şekil 91. GR, CA ve GRA destekli Pt1ve Pt2 katalizörlerininTEM görüntüleri (100 nm) ve Pt nanoparçacıklarının parçacık boyutu dağılımları



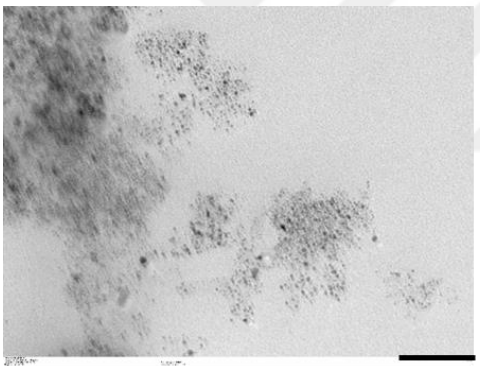


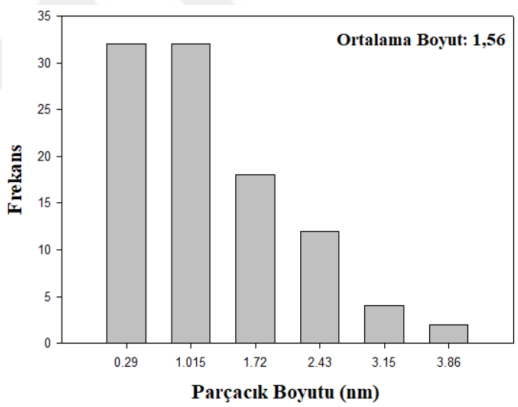
Pt1/GRA-1



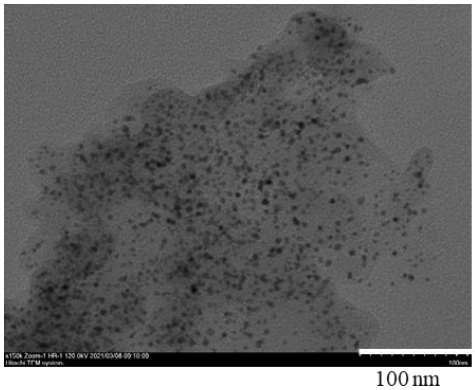


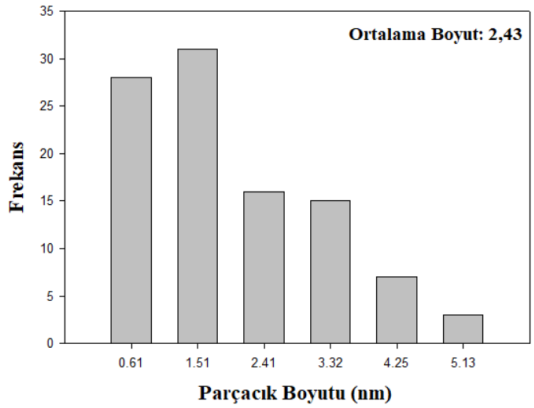
Pt1/GRA-2





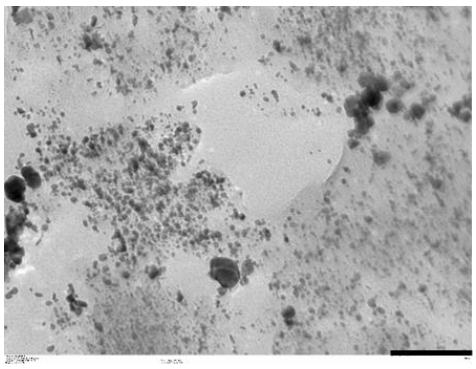
Pt1/GRA-3

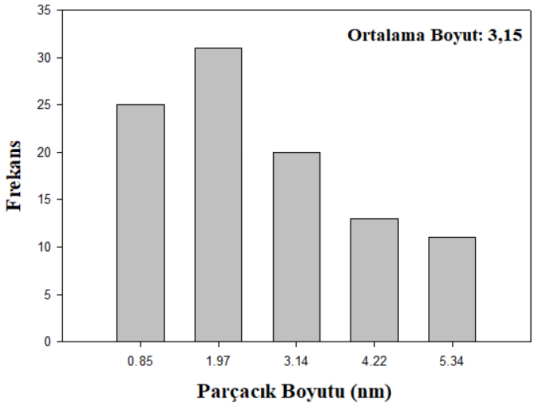




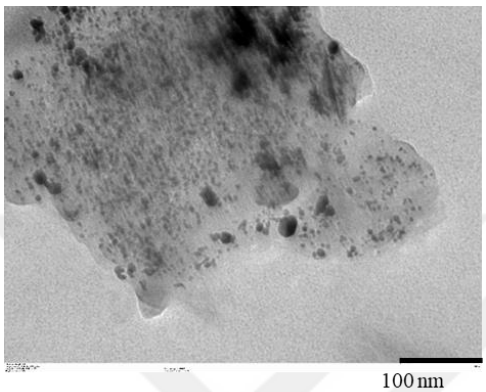
Pt2/GR

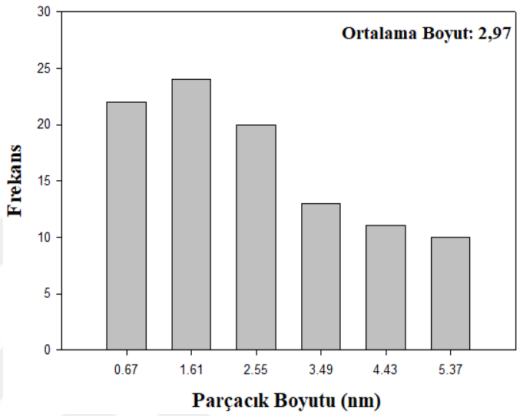
Şekil 91. GR, CA ve GRA destekli Pt1ve Pt2 katalizörlerininTEM görüntüleri (100 nm) ve Pt nanoparçacıklarının parçacık boyutu dağılımları (devamı)



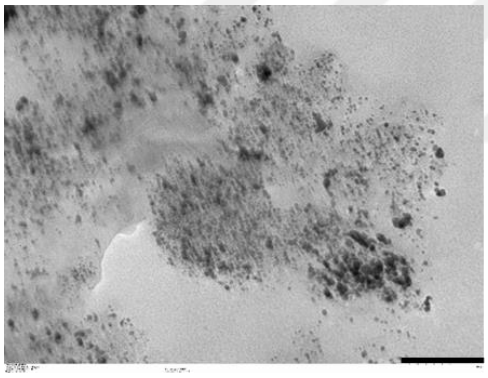


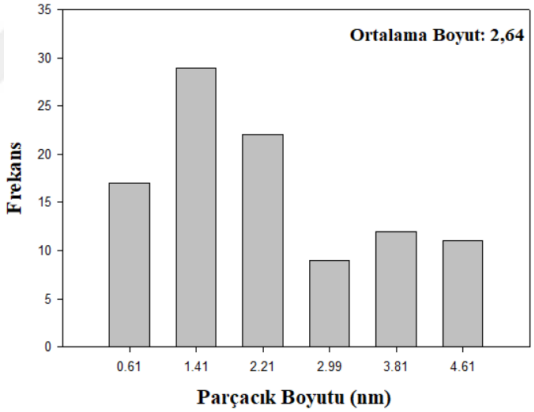
Pt2/CA



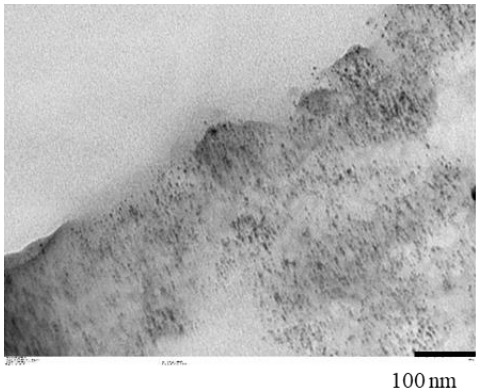


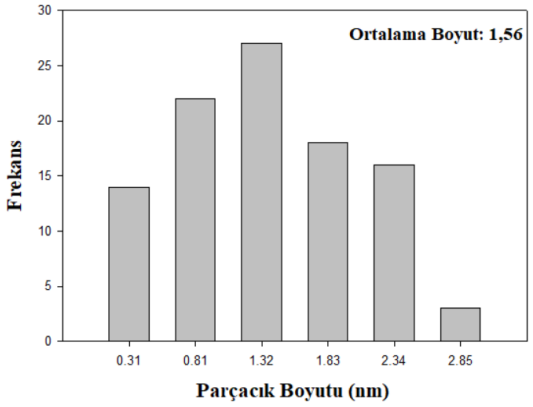
Pt2/GRA-1





Pt2/GRA-2





Pt2/GRA-3

Şekil 91. GR, CA ve GRA destekli Pt1ve Pt2 katalizörlerininTEM görüntüleri (100 nm) ve Pt nanoparçacıklarının parçacık boyutu dağılımları (devamı)

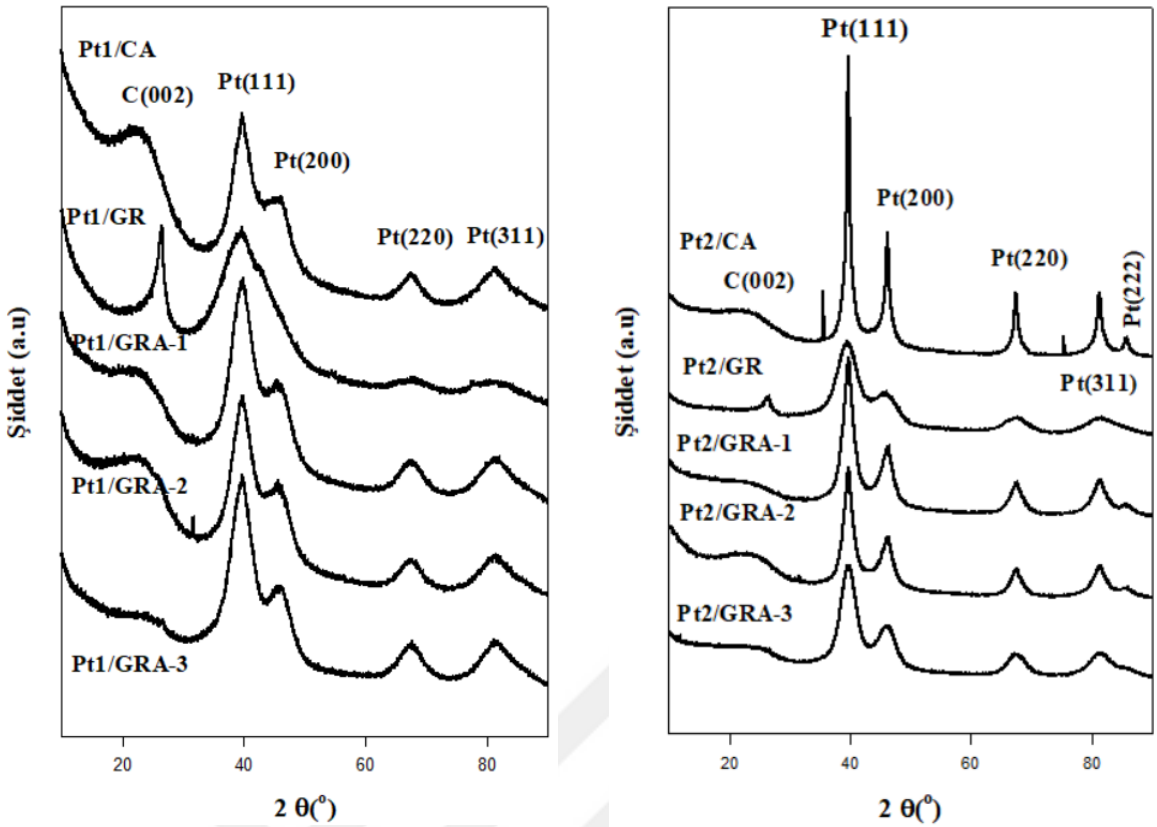
GR, CA ve GRA destekli Pt1ve Pt2 katalizörlerin Pt parçacık boyutu dağılımları Tablo 33'de özetlenmiştir. Pt1/GRA katalizörlerinin Pt parçacık boyutlarının 2 nm'nin altında olduğu görülmektedir. Karbon destek üzerindeki Pt nanoparçacıklarının eşit dağılımının ve daha küçük parçacık boyutunun, katalizörün elektrokatalitik aktivitesini ve verimliliğini artırmak için anahtar faktörler olduğu çok iyi bilinmektedir (Chu *et al.* 2010).

Tablo 33. GR, CA ve GRA Destekli Pt1ve Pt2 Katalizörlerine ait Pt Parçacık Boyutu Dağılımları

Katalizör	Pt ortalama parçacık boyutu (nm)	Katalizör	Pt ortalama parçacık boyutu (nm)
Pt1/GR	2,08	**Pt2/GR**	2,43
Pt1/CA	2,24	**Pt2/CA**	3,15
Pt1/GRA-1	1,94	**Pt2/GRA-1**	2,97
Pt1/GRA-2	1,46	**Pt2/GRA-2**	2,64
Pt1/GRA-3	1,56	**Pt2/GRA-3**	1,56

XRD analizleri

GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait XRD spektrumları Şekil 92'de verilmiştir. Pt/CA ve Pt/GRA katalizörlerinin $2\theta=22,5^0$-$23,5^0$ açı aralığında bulunan geniş kırınım pikleri ve Pt/GR katalizörlerinin $2\theta=26,5^0$ açısında keskin kırınım pikleri, C(002) düzlemine ait grafitik karbonu temsil etmektedir. Geniş C(002) düzlemi, aerojellerde amorf yapıyı, keskin C(002) düzlemi, ticari GR'de üst üste düzlemlerin olduğu kristal yapıyı açıklamaktadır (Samancı *et al.* 2021; Samancı and Yurtcan 2022). Pt1 katalizörlerine ait $2\theta=39,5^0$, $2\theta=45,2^0$, $2\theta=67,5^0$, $2\theta=81,2^0$ açılarında ve Pt2 katalizörlerine ait $2\theta=39,6^0$, $2\theta=46,2^0$, $2\theta=67,3^0$, $2\theta=81,4^0$, $2\theta=85,6^0$ açılarında belirgin kırınım pikleri mevcuttur. Bu kırınım pikleri sırasıyla karakteristik yüzey merkezli kübik (ffc) Pt(111), Pt(200), Pt(220), Pt(311), Pt(222) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Zhao *et al.* 2016).



Şekil 92. GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait XRD spektrumları

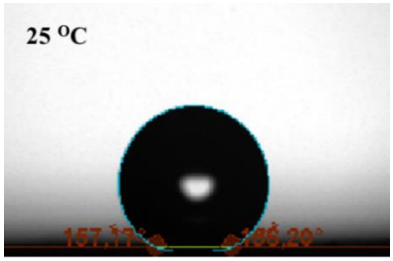
GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait Pt'nin ortalama kristal boyutları, XRD'deki belirgin pikler dikkate alınarak ve Sherrer denklemi (denklem 18) kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Tablo 34'te özetlenmiştir. Pt katalizörlerinin TEM parçacık boyut analizlerinde olduğu gibi, XRD ortalama kristal boyut analizlerinde de Pt1/GRA katalizörleri en küçük Pt boyutuna sahiptir.

Tablo 34. GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait Ortalama Kristal Boyutları

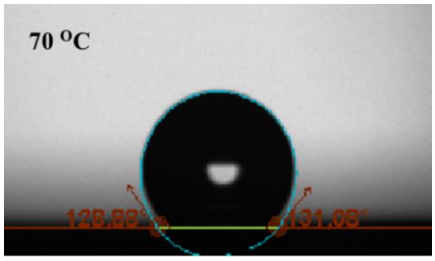
Katalizör	Pt ortalama kristal boyutu (nm)	Katalizör	Pt ortalama kristal boyutu (nm)
Pt1/GR	1,43	**Pt2/GR**	2,25
Pt1/CA	2,34	**Pt2/CA**	1,09
Pt1/GRA-1	2,16	**Pt2/GRA-1**	4,09
Pt1/GRA-2	2,23	**Pt2/GRA-2**	4,36
Pt1/GRA-3	2,14	**Pt2/GRA-3**	2,92

Temas açısı ölçümleri

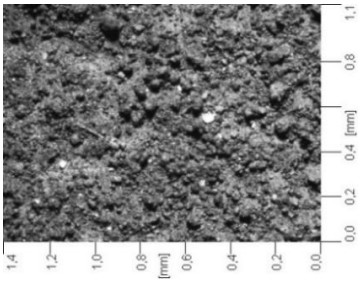
GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerinin elektrot yüzeylerinin temas açısı değerleri (25 ^{0}C, 70 ^{0}C), 2D görüntüleri, zamana bağlı temas açısı grafikleri (25 ^{0}C, 10 s), 3D ve 2D topografya görüntüleri Şekil 93'de verilmiştir.



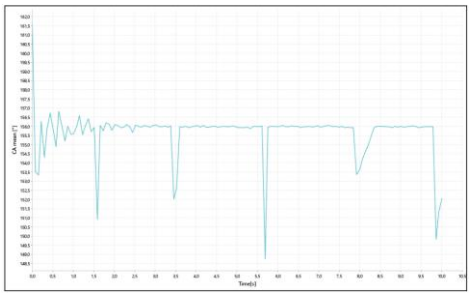
a)



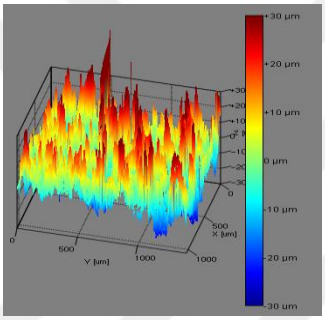
b)



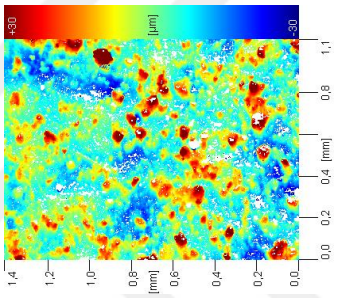
c)



d)

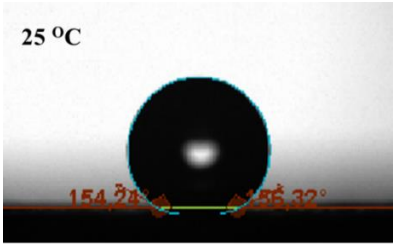


e)

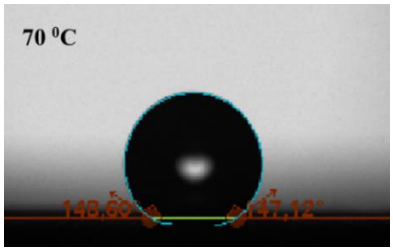


f)

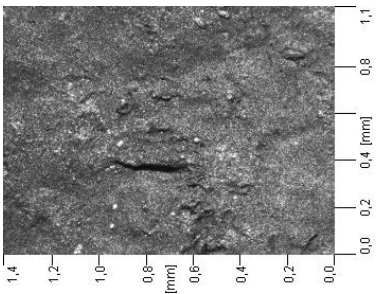
Pt1/GR



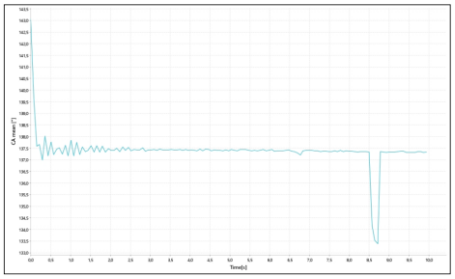
a)



b)

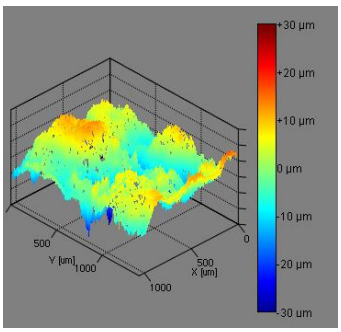


c)

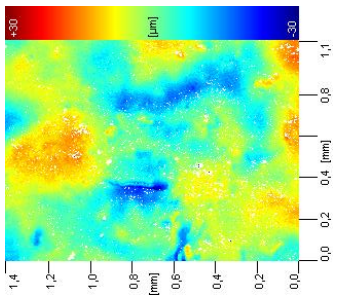


d)

Şekil 93. GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3B topografya görüntüleri, **f)** 2B topografya görüntüleri

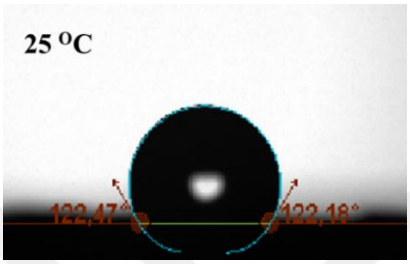


e)

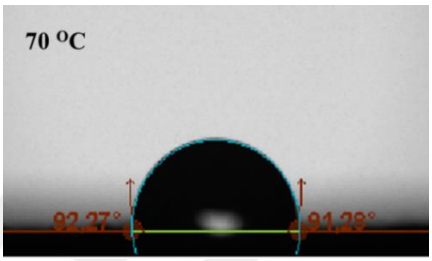


f)

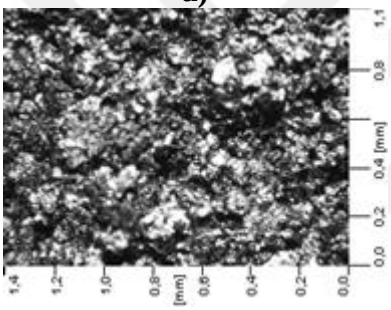
Pt2/GR



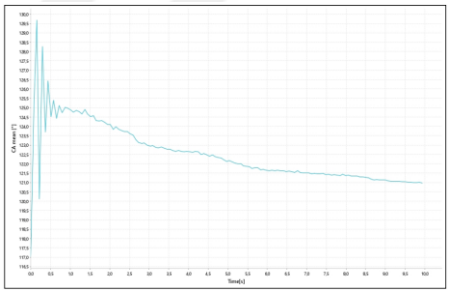
a)



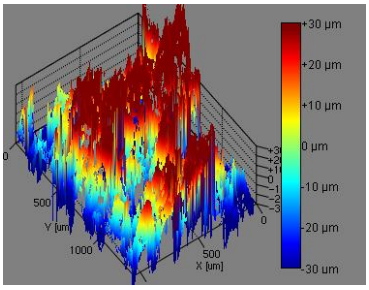
b)



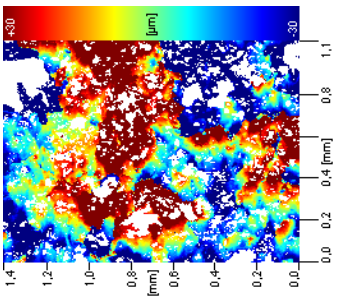
c)



d)

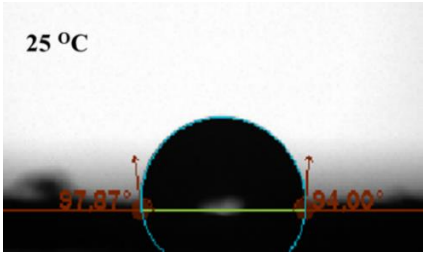


e)

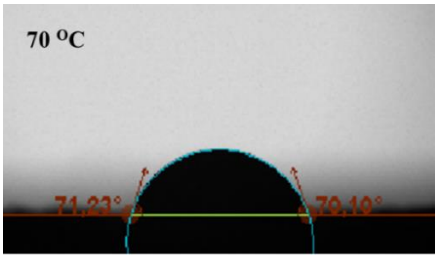


f)

Pt1/CA

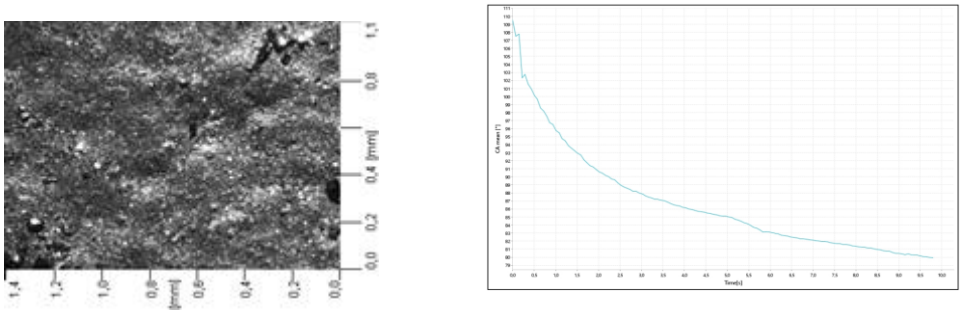


a)

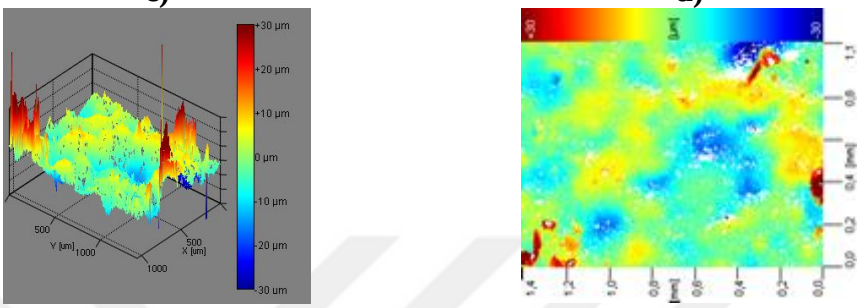


b)

Şekil 93. GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3B topografya görüntüleri, **f)** 2B topografya görüntüleri (devamı)

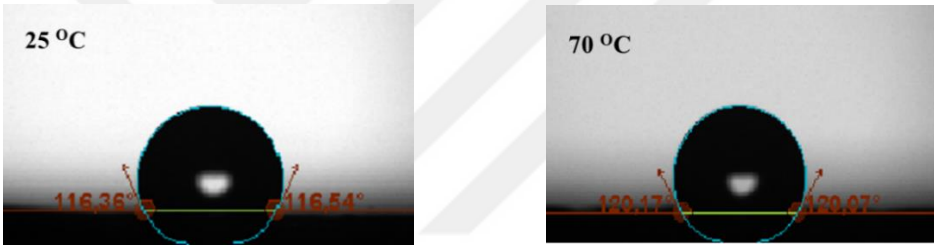


c) d)

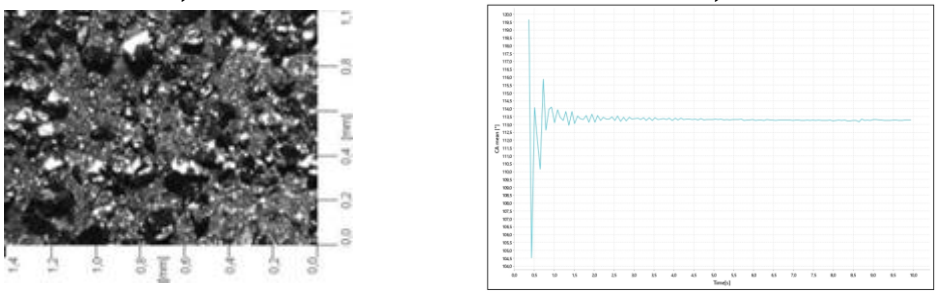


e) f)

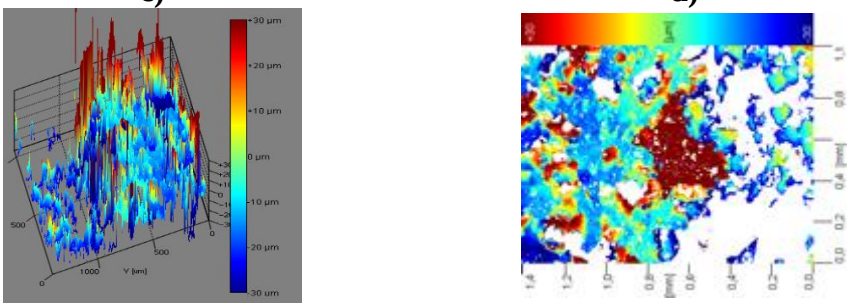
Pt2/CA



a) b)



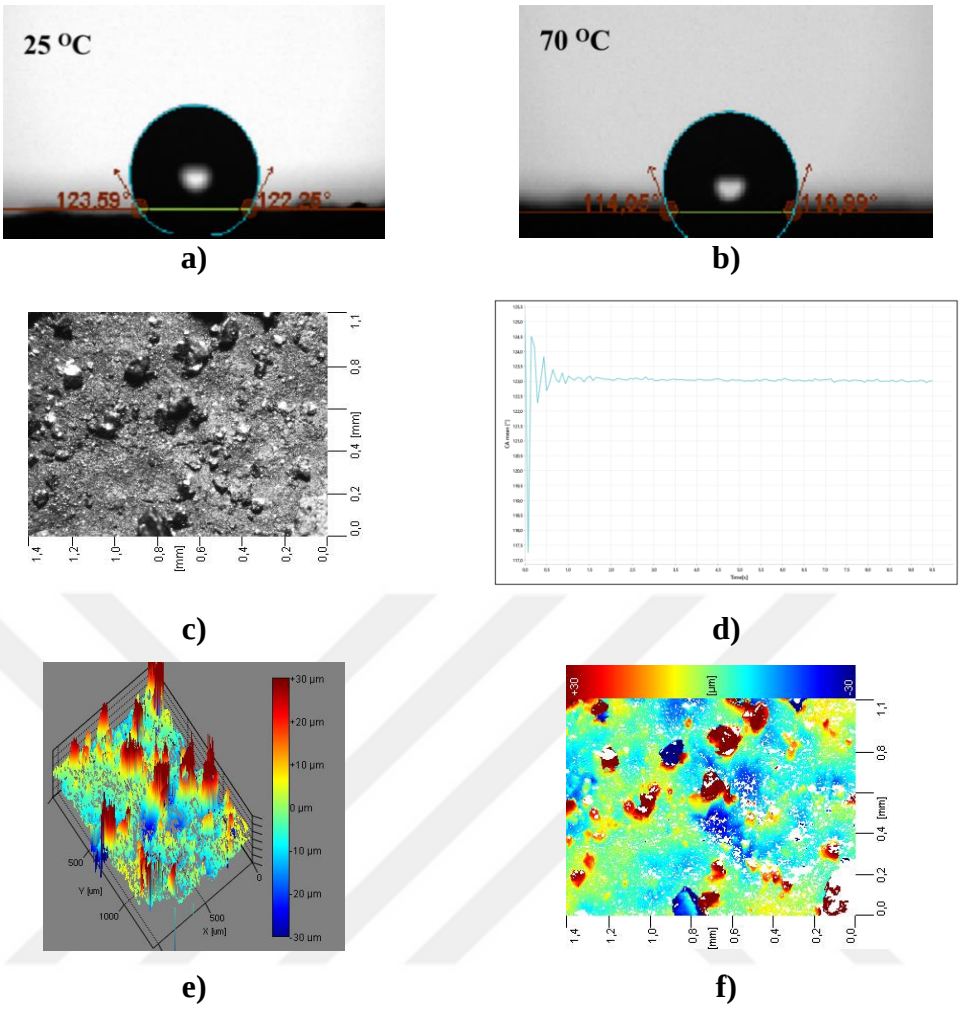
c) d)



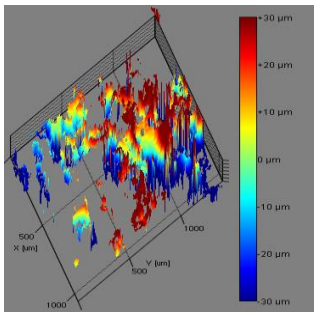
e) f)

Pt1/GRA-1

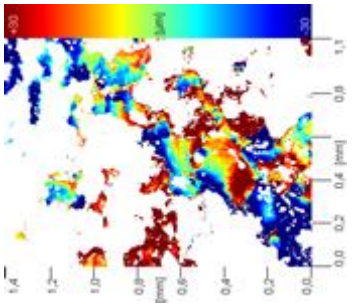
Şekil 93. GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3B topografya görüntüleri, **f)** 2B topografya görüntüleri (devamı)



Şekil 93. GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3B topografya görüntüleri, **f)** 2B topografya görüntüleri (devamı)

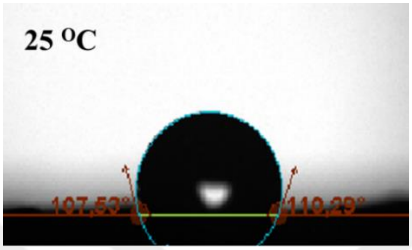


e)

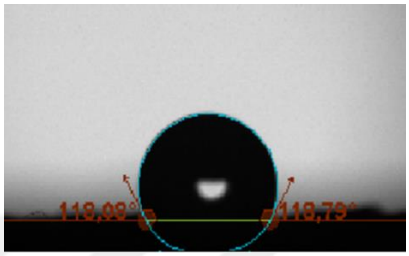


f)

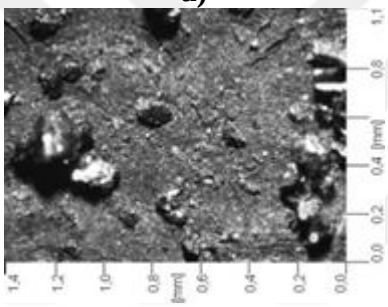
Pt1/GRA-2



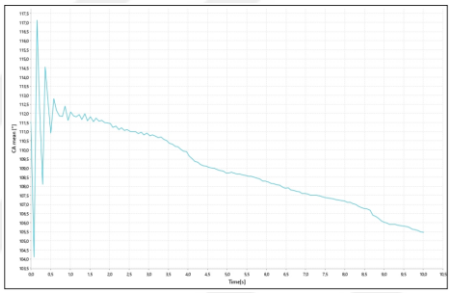
a)



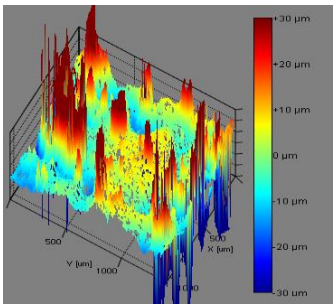
b)



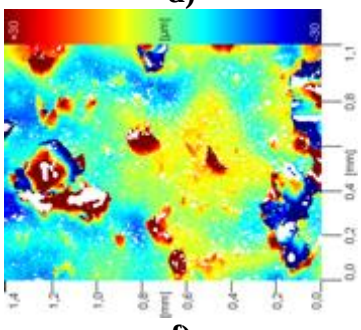
c)



d)

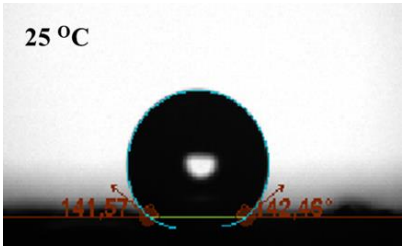


e)

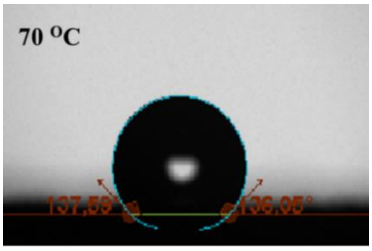


f)

Pt2/GRA-2

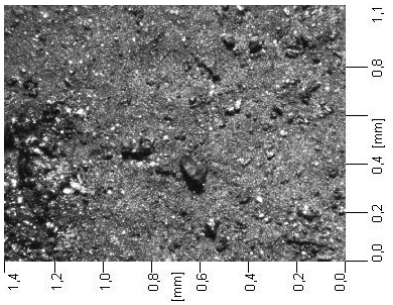


a)

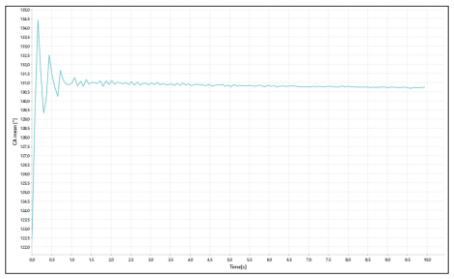


b)

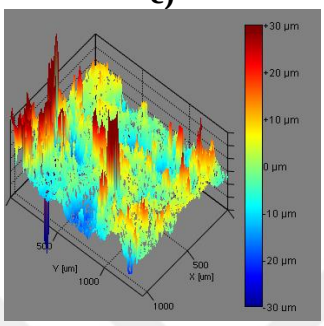
Şekil 93. GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3B topografya görüntüleri, **f)** 2B topografya görüntüleri (devamı)



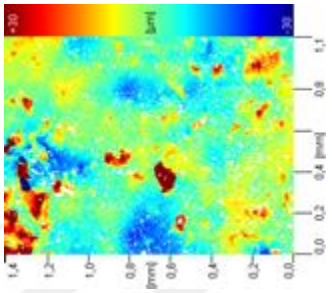
c)



d)

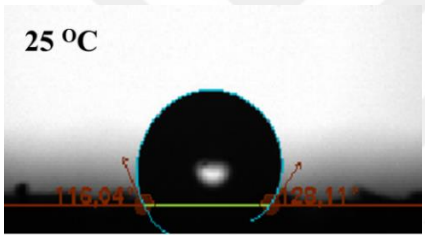


f)

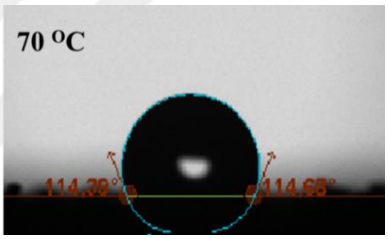


g)

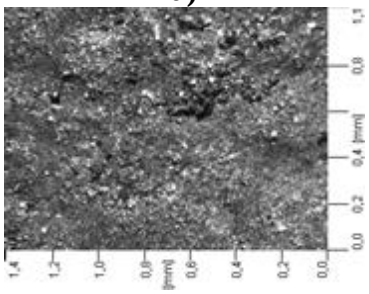
Pt1/GRA-3



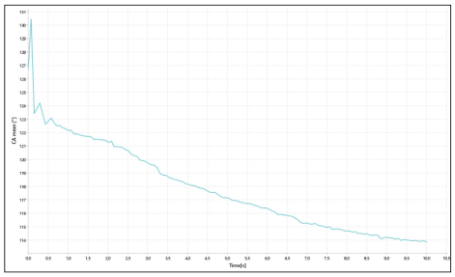
a)



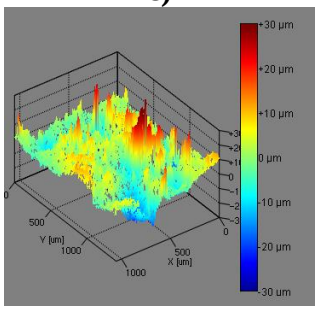
b)



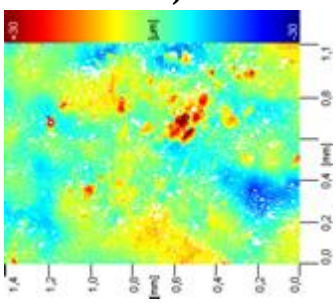
c)



d)



e)



f)

Pt2/GRA-3

Şekil 93. GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3B topografya görüntüleri, **f)** 2B topografya görüntüleri (devamı)

GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerinin elektrot yüzeylerinin ortalama temas açısı değerleri (25 ^{0}C, 70 ^{0}C) ve pürüzlülük değerleri Tablo 35'te özetlenmiştir. Pt1/GRA-1 ve Pt1/GRA-2 katalizörleri dışında bütün katalizörlerin ortalama temas açısı sıcaklığın artışıyla düşmüştür. En düşük temas açısı değeri 95,94^0 ile Pt2/CA katalizörüne aittir. Genel olarak bütün elektrot yüzeyleri hidrofobiktir.

Tablo 35. GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait Elektrot Yüzeylerinin Ortalama Temas Açısı ve Pürüzlülük Değerleri

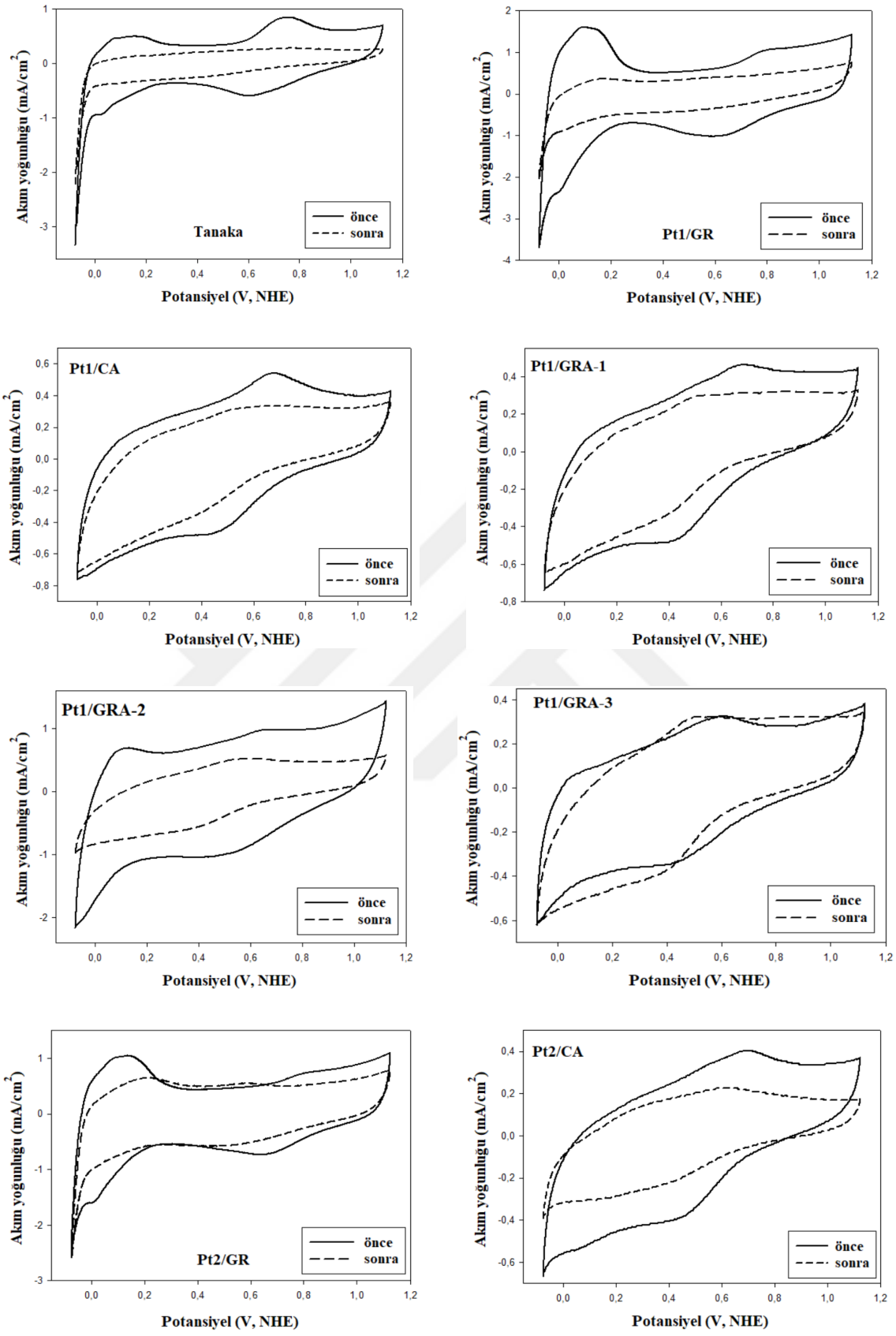
Katalizör	Ortalama temas açısı (25 ^{0}C)	Ortalama temas açısı (70 ^{0}C)	Pürüzlülük (Ra, µm, 25 ^{0}C) Yatay/Dikey
Pt1/GR	156,69^0	129,98^0	8,13/7,47
Pt2/GR	155,28^0	147,86^0	5,01/4,31
Pt1/CA	122,33^0	91,28^0	18,48/17,15
Pt2/CA	95,94^0	70,67^0	3,33/5,56
Pt1/GA-1	116,45^0	120,12^0	19,19/23,26
Pt2/GA-1	122,92^0	112,52^0	17,45/8,66
Pt1/GA-2	120,49^0	124,94^0	20,42/17,53
Pt2/GA-2	108,91^0	118,43^0	9,65/11,02
Pt1/GA-3	142,02^0	136,82^0	5,00/5,35
Pt2/GA-3	122,08^0	114,54^0	3,50/3,07

Elektrokimyasal analizler

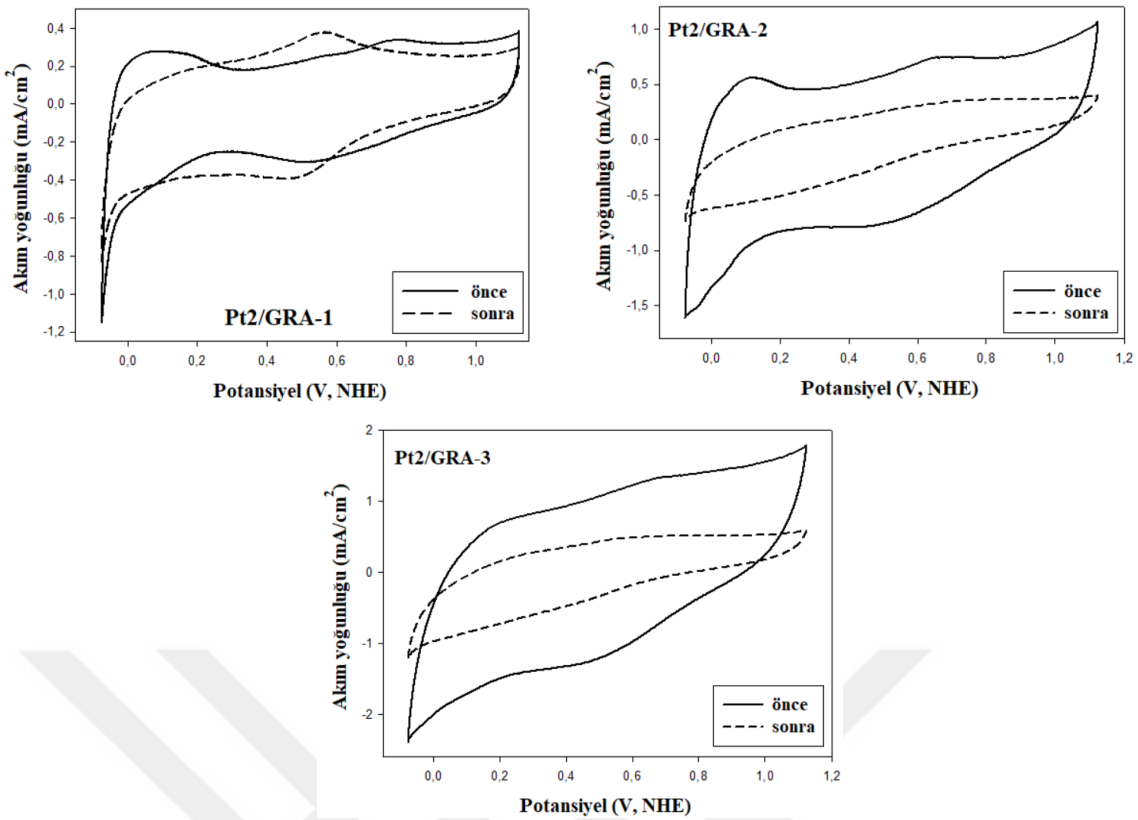
Ticari GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait bazı elektrokimyasal karakterizasyonlar yapılmıştır. Bunlar, CV, LSV (ORR ve tafel analizleri), kronoamperometre, EIS ve tekli yakıt pili performans analizleridir.

CV analizleri

Pt/CA, Pt/GR ve Pt/GRA katalizörlerinin korozyon öncesine ve sonrasına ait CV voltamogramları Şekil 94'de verilmiştir. Analizler, 50 mV/s tarama hızında (-0,28)-(0,92) V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Tüm katalizörler (-0,28)-(0,3) V'de H_2 adsorpsiyon/desorpsiyon piklerini ve (0,4)-(0,8) V aralığında Pt oksidasyon/redüksiyon piklerini göstermiştir. Korozyon sonrasında bu piklerin şiddetleri oldukça azalmıştır. Pt katalizörlerin korozyon sonrasında H_2 desorpsiyon bölgelerinin kaybolduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 94. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait CV voltamogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)



Şekil 94. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait CV voltamogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)

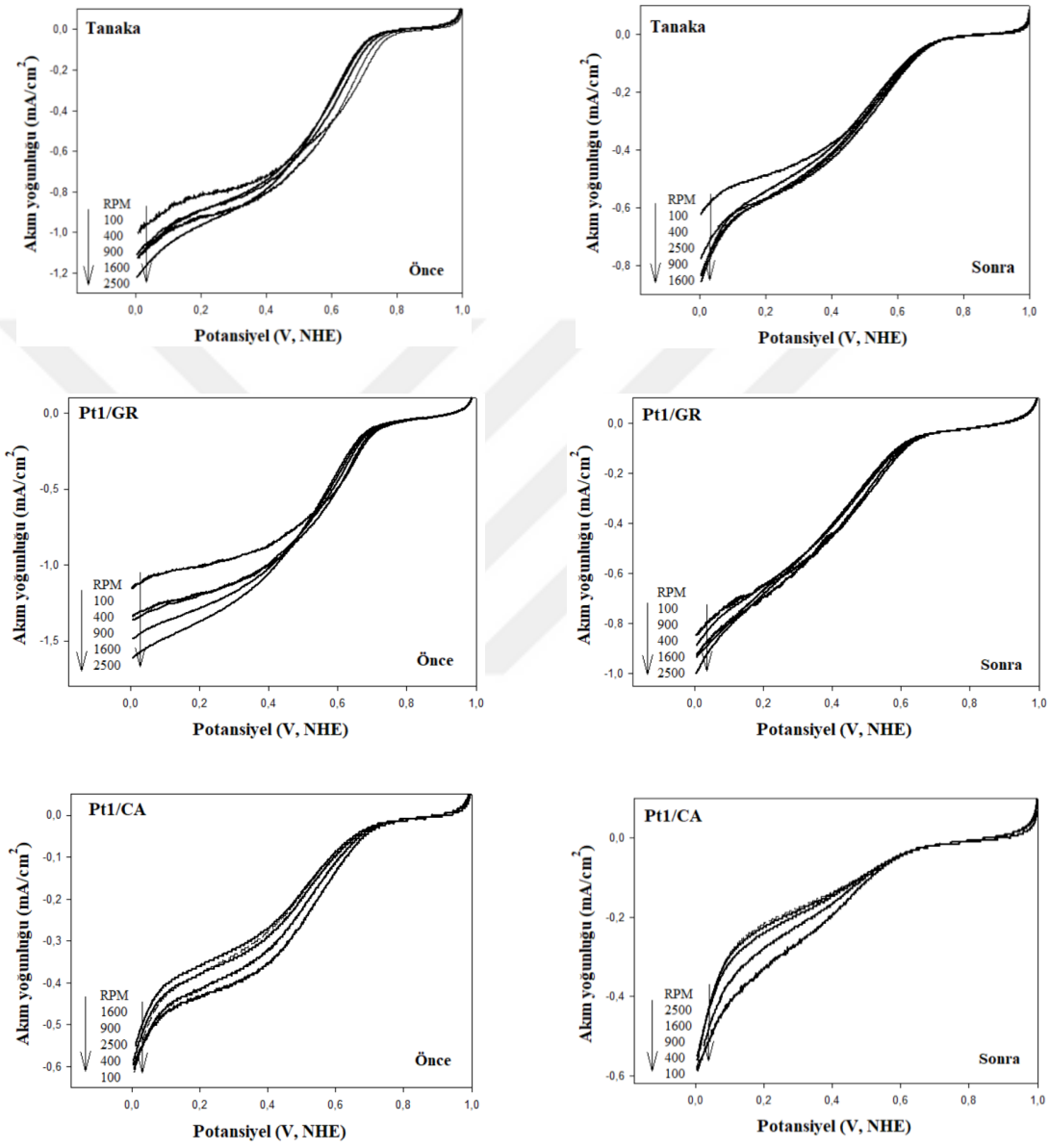
Katalizörlerin ESCA'sı, kapasitif akımın etkisi hariç tutularak H_2 adsorpsiyon bölgesinin altındaki alan kullanılarak hesaplanmıştır (denklem 21) (Oztuna *et al.* 2017). Korozyon öncesi ve sonrasına ait ESCA'lar, SSA_{Pt}'lar ve U_{Pt} değerleri hesaplanmıştır ve Tablo 36'da özetlenmiştir. En yüksek ECSA değerleri, Ticari Tanaka ve Pt/GR katalizörlerine aittir. Pt/GRA katalizörleri arasında en yüksek ECSA, 56,74 m^2/g ile Pt2/GRA-3'ya aittir.

Tablo 36. Tanaka ve GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait ECSA, SSA_{Pt} ve U_{Pt} Değerleri

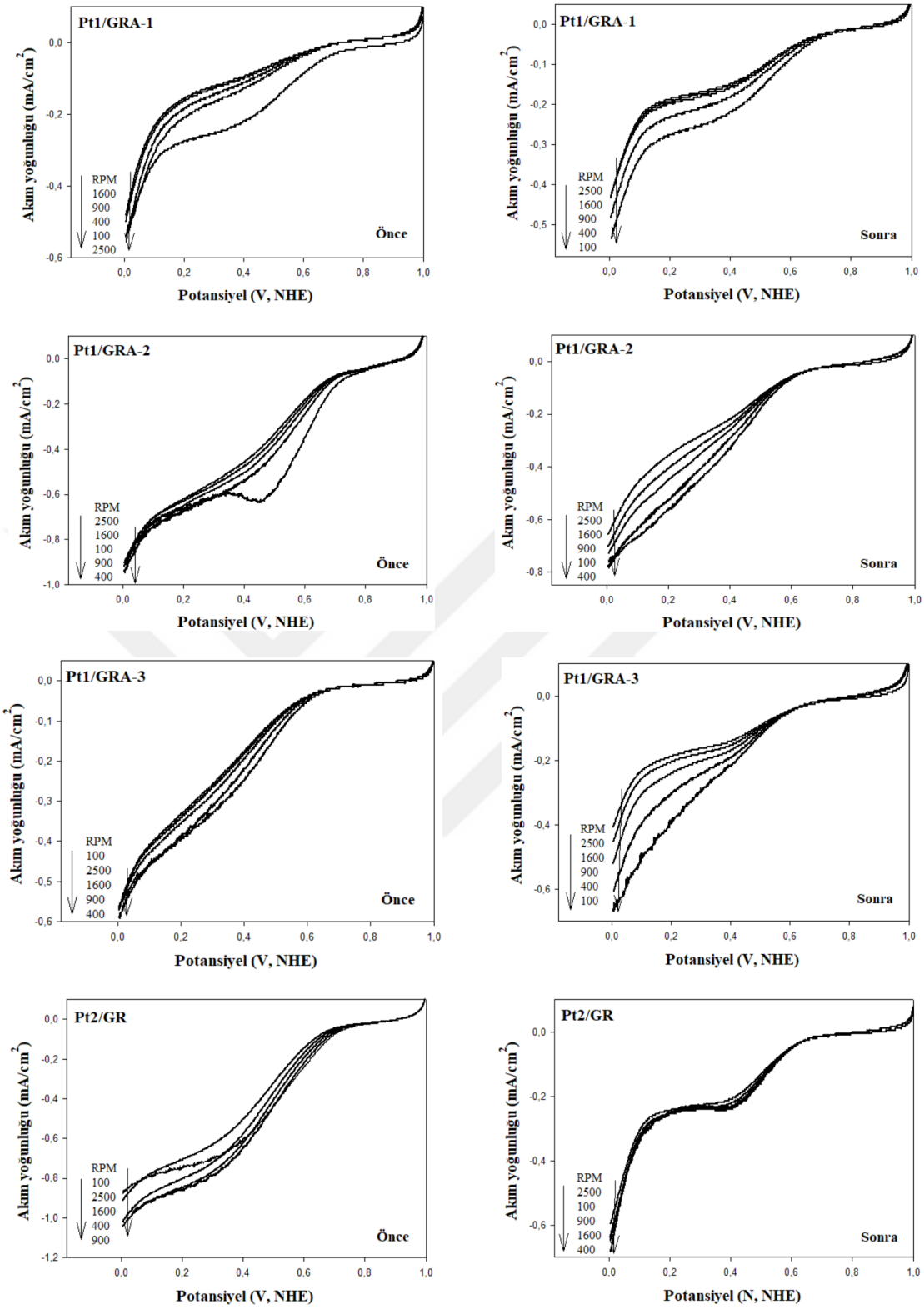
Katalizör	ECSA (m^2/g)		ECSA kayıp (%)	SSA_{Pt} (m^2/g$_{Pt}$)	U_{Pt} (%)
	önce	sonra			
Tanaka	56,42	21,53	61,84	--	--
Pt1/GR	97,62	26,20	73,16	196,07	49,79
Pt1/CA	27,29	19,71	27,78	119,82	22,78
Pt1/GRA-1	22,87	13,40	41,41	129,80	17,62
Pt1/GRA-2	48,18	26,72	44,54	125,73	38,32
Pt1/GRA-3	17,20	14,10	18,02	131,02	13,13
Pt2/GR	61,23	23,44	61,72	115,38	53,07
Pt2/CA	11,67	9,30	20,31	257,22	4,54
Pt2/GRA-1	20,57	7,23	64,85	68,55	30,01
Pt2/GRA-2	35,74	27,41	23,31	64,31	55,57
Pt2/GRA-3	56,74	22,21	60,86	96,02	59,09

ORR analizleri

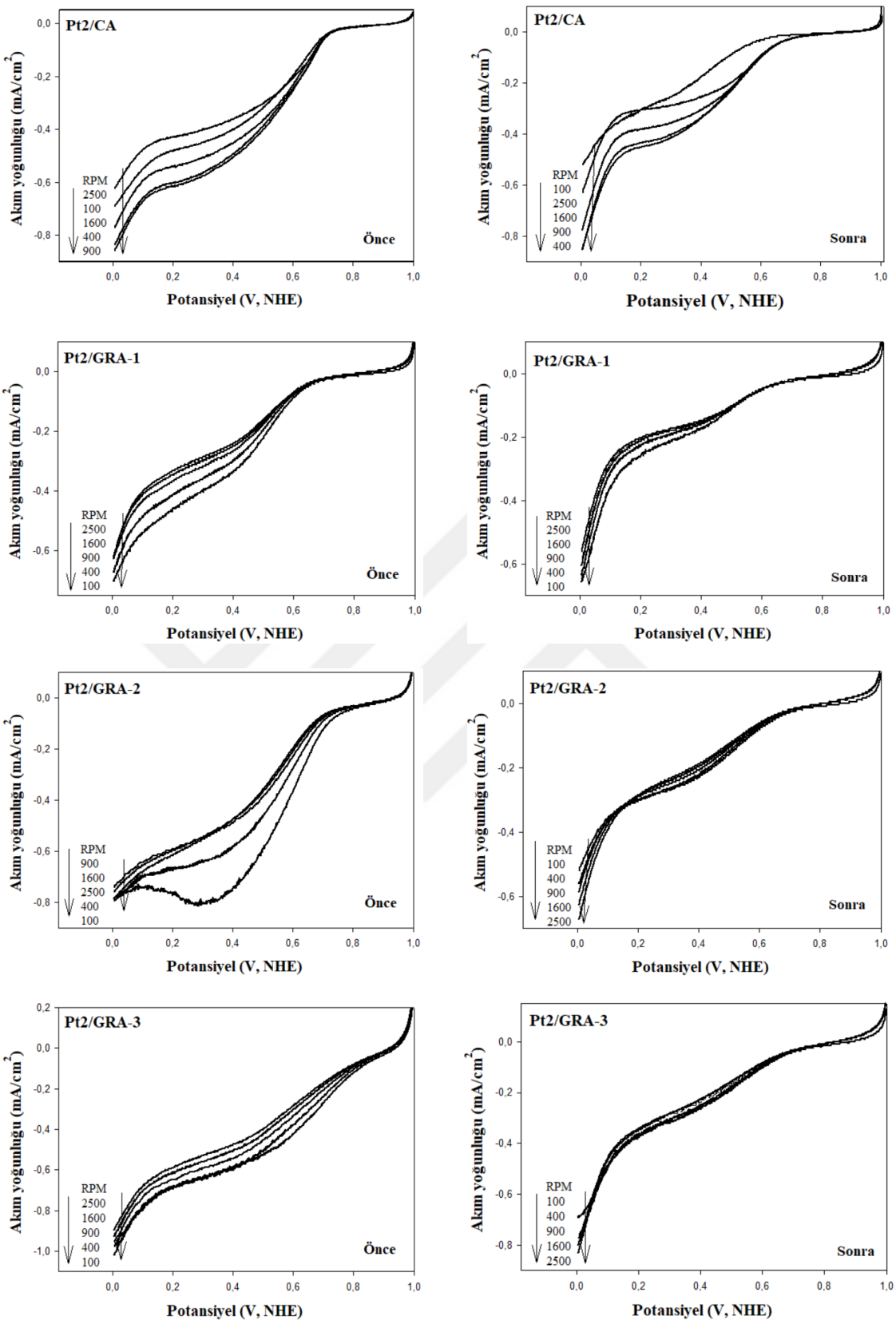
Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait LSV ölçümleri yapılmıştır ve korozyon öncesi ve sonrasına ait eğriler Şekil 95'de verilmiştir. Analizler, 5 mV/s tarama hızında (-0,2)-(0,8) V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 5 farklı dönme hızında (100, 400, 900, 1600 ve 2500 rpm) alınmıştır.



Şekil 95. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait LSV eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)



Şekil 95. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait LSV eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)



Şekil 95. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait LSV eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)

Pt/CA, Pt/GR ve Pt/GRA katalizörlerinin korozyon öncesi ve sonrasının ORR analizlerine ait performans dataları Tablo 37'de verilmiştir. Kütle aktarımı sınırlamalarının

etkisini ortadan kaldırmak için 0,85 V ve 1600 rpm'de kinetik akım yoğunluğu alınarak kütle ve spesifik aktiviteler belirlenmiştir. En yüksek kütlesel aktivite değerleri sırasıyla -0,552 mA/mg_{Pt} ve -0,934 mA/mg_{Pt} ile Pt1/GR ve Pt2/GRA-3 katalizörlerine aittir.

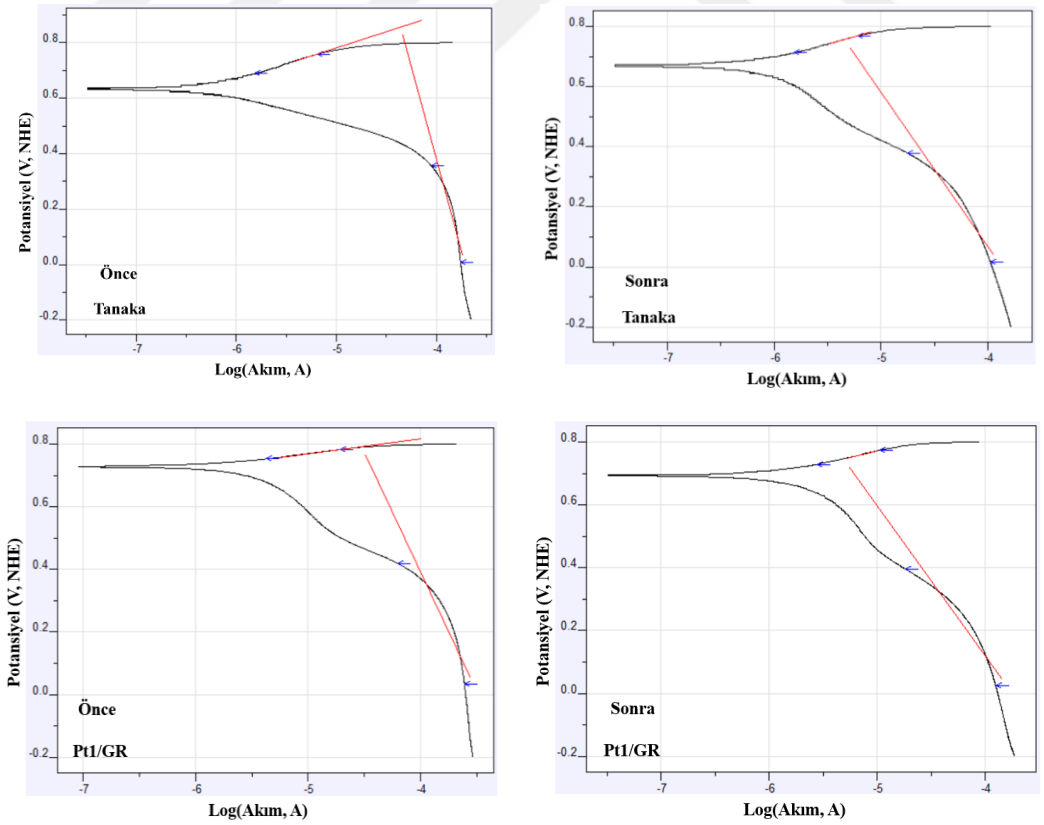
Tablo 37. Tanaka ve GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerinin ORR Analizlerine ait Performans Dataları

Katalizör	E_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)	J_K (0,85 V) (mA/cm^2)	Spesifik Akt. (mA/cm^2)	Kütle Akt. (mA/mg_{Pt})	J_L (mA/cm^2)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası					
Tanaka	0,715/ 0,688	0,511/ 0,385	-0,0103/ -0,0051	$-6{,}52.10^{-4}$/ $-0{,}56.10^{-3}$	-0,368/ -0,183	-1,1258/ -0,8558
Pt1/GR	0,775/ 0,666	0,625/ 0,338	-0,0155/ -0,0051	$-5{,}66.10^{-4}$/ $-6{,}98.10^{-4}$	-0,552/ -0,183	-1,4875/ -0,9985
Pt1/CA	0,708/ 0,650	0,360/ 0,120	-0,0051/ -0,0051	$-6{,}71.10^{-4}$/ $-9{,}34.10^{-4}$	-0,183/ -0,184	-0,6113/ -0,5604
Pt1/GRA-1	0,631/ 0,724	0,102/ 0,140	-0,0051/ -0,0052	$-8{,}03.10^{-4}$/ $-1{,}37.10^{-3}$	-0,184/ -0,184	-0,5553/ -0,4330
Pt1/GRA-2	0,803/ 0,656	0,423/ 0,264	-0,0103/ -0,0051	$-7{,}65.10^{-4}$/ $-6{,}86.10^{-4}$	-0,369/ -0,183	-0,9017/ -0,7030
Pt1/GRA-3	0,659/ 0,671	0,284/ 0,160	-0,0052/ -0,0052	$-7{,}83.10^{-4}$/ $-1{,}3.10^{-3}$	-0,184/ -0,184	-0,5655/ -0,4534
Pt2/GR	0,708/ 0,650	0,437/ 0,146	-0,0051/ -0,0051	$-2{,}99.10^{-4}$/ $-7{,}82.10^{-4}$	-0,183/ -0,183	-1,0188/ -0,6826
Pt2/CA	0,722/ 0,675	0,483/ 0,168	-0,0056/ -0,0049	$-1{,}73.10^{-3}$/ $1{,}86.10^{-3}$	-0,202/ -0,173	-0,7690/ -0,7750
Pt2/GRA-1	0,682/ 0,664	0,276/ 0,100	-0,0052/ -0,0051	$-8{,}92.10^{-4}$/ $-2{,}54.10^{-3}$	-0,183/ -0,184	-0,6215/ -0,5858
Pt2/GRA-2	0,777/ 0,678	0,498/ 0,157	-0,0104/ -0,0051	$-1{,}03.10^{-3}$/ $-6{,}69.10^{-4}$	-0,369/ -0,183	-0,7590/ -0,6266
Pt2/GRA-3	0,857/ 0,689	0,496/ 0,134	-0,0262/ -0,0051	$-1{,}65.10^{-3}$/ $-8{,}24.10^{-4}$	-0,934/ -0,183	-1,0138/ -0,7998

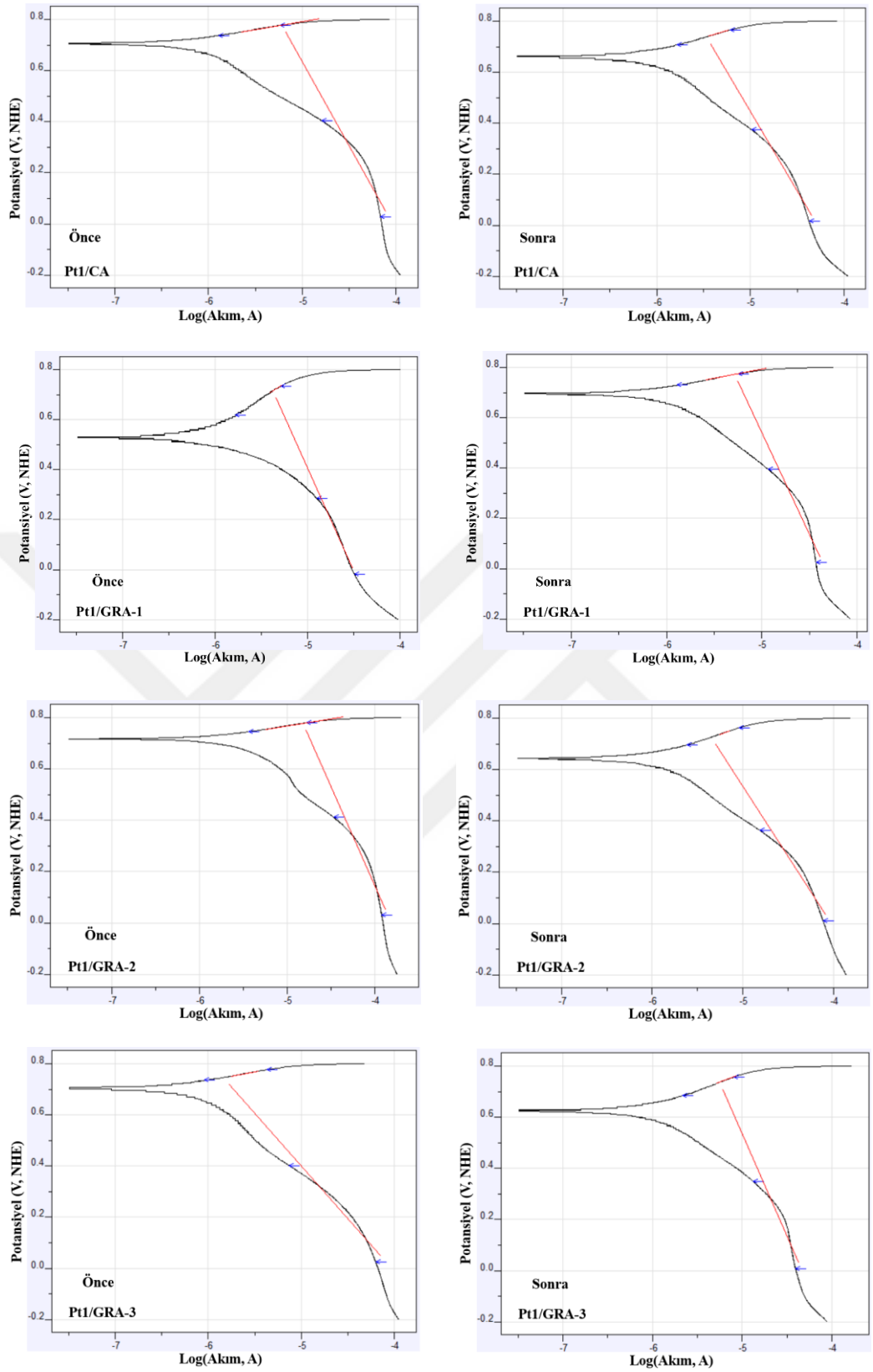
Tafel analizleri

Pt/CA, Pt/GR ve Pt/GRA katalizörlerine ait Tafel eğrilerini elde etmek için 1600 rpm'de LSV ölçümleri yapılmıştır. Analizler, oda sıcaklığında, 5 mV/s tarama hızında ve (-0,2)-(0,8) V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Korozyon öncesi ve sonrasına ait tafel eğriler Şekil 96'da verilmiştir. Tafel eğrileri ve dataları Ivium yazılımı kullanılarak elde edilmiştir.

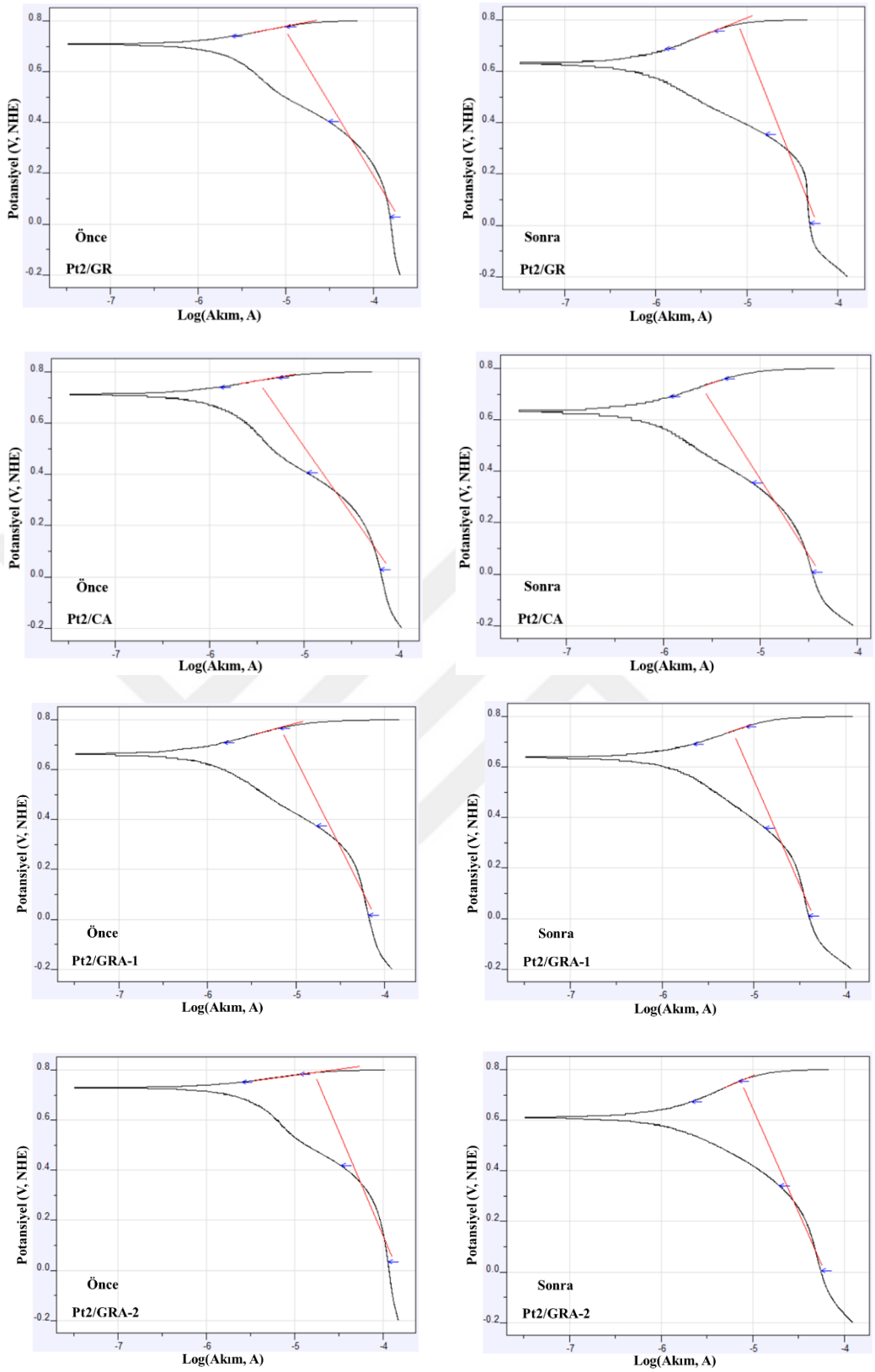
Elektrokatalitik işlemler sırasında elektrot yüzeylerinde çeşitli adsorbe edilmiş türler bulunmaktadır: elektrolitin bileşenleri, O_2 molekülleri, ek O_2 içeren ORR aracıları, vb. Bu türlerin reaksiyon mekanizması üzerinde önemli etkileri vardır (Ge *et al.* 2015). Damjanovic ve ark. elektrot yüzey kapsamının, farklı potansiyel aralıklarında, farklı olduğunu ve bu da değişen potansiyel ile hız belirleme adımını değişebileceğini göstermiştir (Damjanovic and Brusic 1967). Tafel eğrilerinde farklı iki bölge bulunmaktadır (Varga *et al.* 2018). Daha düşük aşırı potansiyellerde (düşük reaksiyon hızlarında), Temkin adsorpsiyon koşulları baskındır, yani herhangi bir türün adsorpsiyon ısısı artan kapsama alanıyla doğrusal olarak azalmaktadır (Damjanovic and Brusic 1967). Bununla birlikte, aşırı potansiyel ve reaksiyon hızı arttıkça, reaksiyon ara maddelerinin yüzey kaplaması azalır, bu da Langmuir koşulları olarak adlandırılan koşulları daha baskın hale getirir. Burada adsorbe edilen türler arasında herhangi bir etkileşim yoktur ve sadece bir tek tabaka oluşmaktadır. Polarizasyon eğrisinin eğimi yaklaşık 60-120 mV/dec olduğunda, elektrot yüzeyi Temkin adsorpsiyon koşulları altındadır. Bu durumda, hız belirleme adımı, oksijen indirgeme reaksiyonunun yolundaki birinci yük transfer adımından sonraki ilk kimyasal adımdır. Bununla birlikte, eğim 120-160 mV/dec aralığındaysa, elektrot yüzeyi Langmuir adsorpsiyon koşulları altındadır ve ilk elektron adımı oksijen indirgeme reaksiyonunun hızını belirlemektedir (Varga *et al.* 2018).



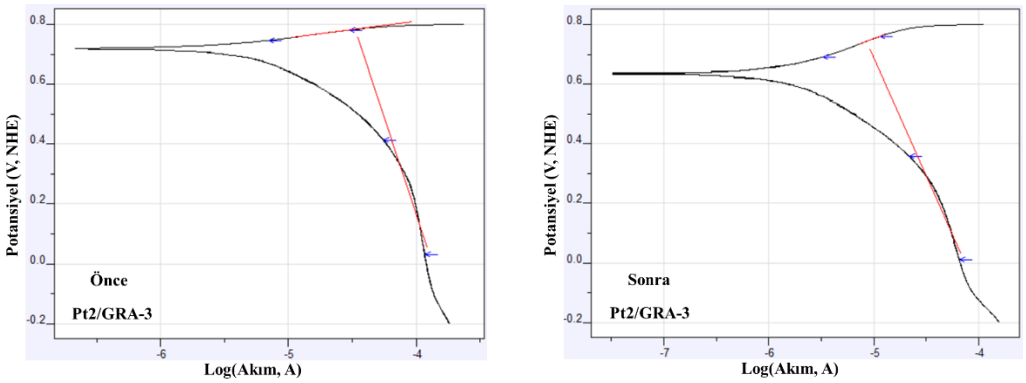
Şekil 96. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait Tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)



Şekil 96. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait Tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)



Şekil 96. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait Tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)



Şekil 96. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait Tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)

Tafel eğrileri, katodik ve anodik potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden Ivium yazılımı kullanılarak ve korozyon akım yoğunluğunun (I_{kor}) yanı sıra korozyon potansiyelini (E_{kor}), korozyon direncini (R_P), korozyon oranını (v), anodik (β_a) ve katodik tafel eğimlerini (β_k) belirlemek için kullanılmıştır (Kakaei *et al.* 2019). Pt/CA, Pt/GR ve Pt/GRA katalizörlerine ait Tafel eğrilerinden elde edilen datalar Tablo 38'de özetlenmiştir. Yapılan çalışmalar Pt bazlı katalizörlerde ORR için katodik eğim (β_k) değerinin, 60-120 mV/dec aralığında olması beklenmektedir. Pt katalizöre ait daha düşük Tafel eğimleri, daha hızlı elektrokatalitik reaksiyon kinetiğine sahip olduğunu göstermektedir (Mu *et al.* 2017). En düşük Tafel eğimleri, sırasıyla -47 mV/dec ve -48 mV/dec ile Pt1/GR ve Pt2/GRA-2 katalizörlerine aittir. Genl olarak, korozyon sonrası Tafel eğimleri artmıştır. Bu durum, karbon korozyonu nedeniyle elektrot destek yapısının gözenekliliğinde meydana gelen değişikliklerin, elektrot gözenekleri içindeki akım dağılımında da değişikliklere neden olmasından kaynaklanmaktadır (Merzougui and Swathirajan 2006).

Tablo 38. Tanaka ve GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait Tafel Dataları

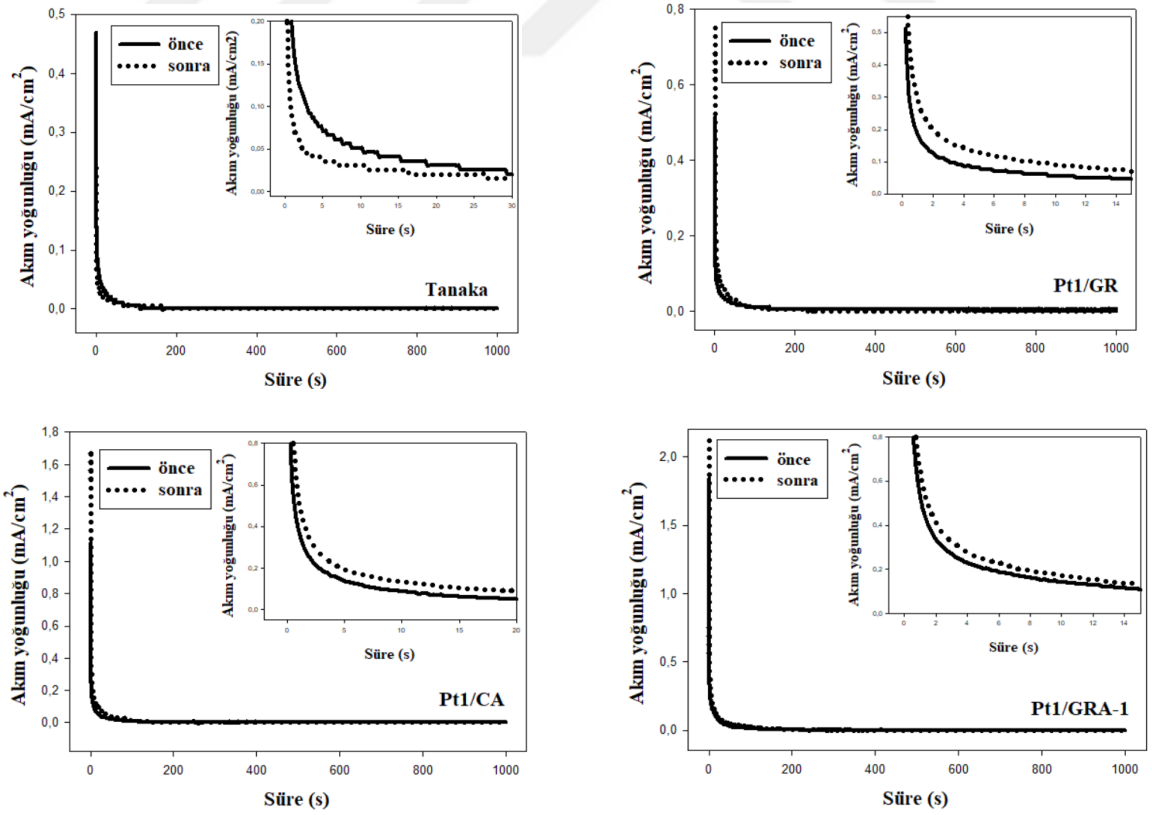
Katalizör	$E_{kor.}$ (mV)	$i_{kor.}$ (mA)	$I_{kor.}$ (mA/cm^2)	R_P (ohm)	β_a (mV/dec)	β_k (mV/dec)	Korozyon oranı (m/yıl)
	Korozyon öncesi/korozyon sonrası						
Tanaka	856,6/ 756,6	4,38.10^{-2}/ 4,55.10^{-3}	4,68.10^{-2}/ 2,32.10^{-2}	-1057/ -7818	-1334/ -515	-116/ -97	14,34/ 14,90
Pt1/GR	791,9/ 746,7	2,98.10^{-2}/ 4,80.10^{-3}	1,52.10^{-1}/ 2,45.10^{-2}	-641,4/ -6125	-760/ -476	-47/ -79	97,41/ 15,71
Pt1/CA	778,8/ 739,1	6,08.10^{-3}/ 3,42.10^{-3}	3,10.10^{-2}/ 1,74.10^{-2}	-4078/ -11540	-658/ -626	-63/ -106	19,89/ 11,18
Pt1/GRA-1	771,9/ 714,8	5,13.10^{-3}/ 4,21.10^{-3}/	2,62.10^{-2}/ 2,14.10^{-2}	-5749/ -19380	-803/ -825	-74/ -243	16,80/ 13,76
Pt1/GRA-2	778,3/ 725,8	1,52.10^{-2}/ 4,44.10^{-3}/	7,72.10^{-2}/ 2,26.10^{-2}	-1461/ -9555	-777/ -546	-55/ -119	49,57/ 14,54

Tablo 38. (devamı)

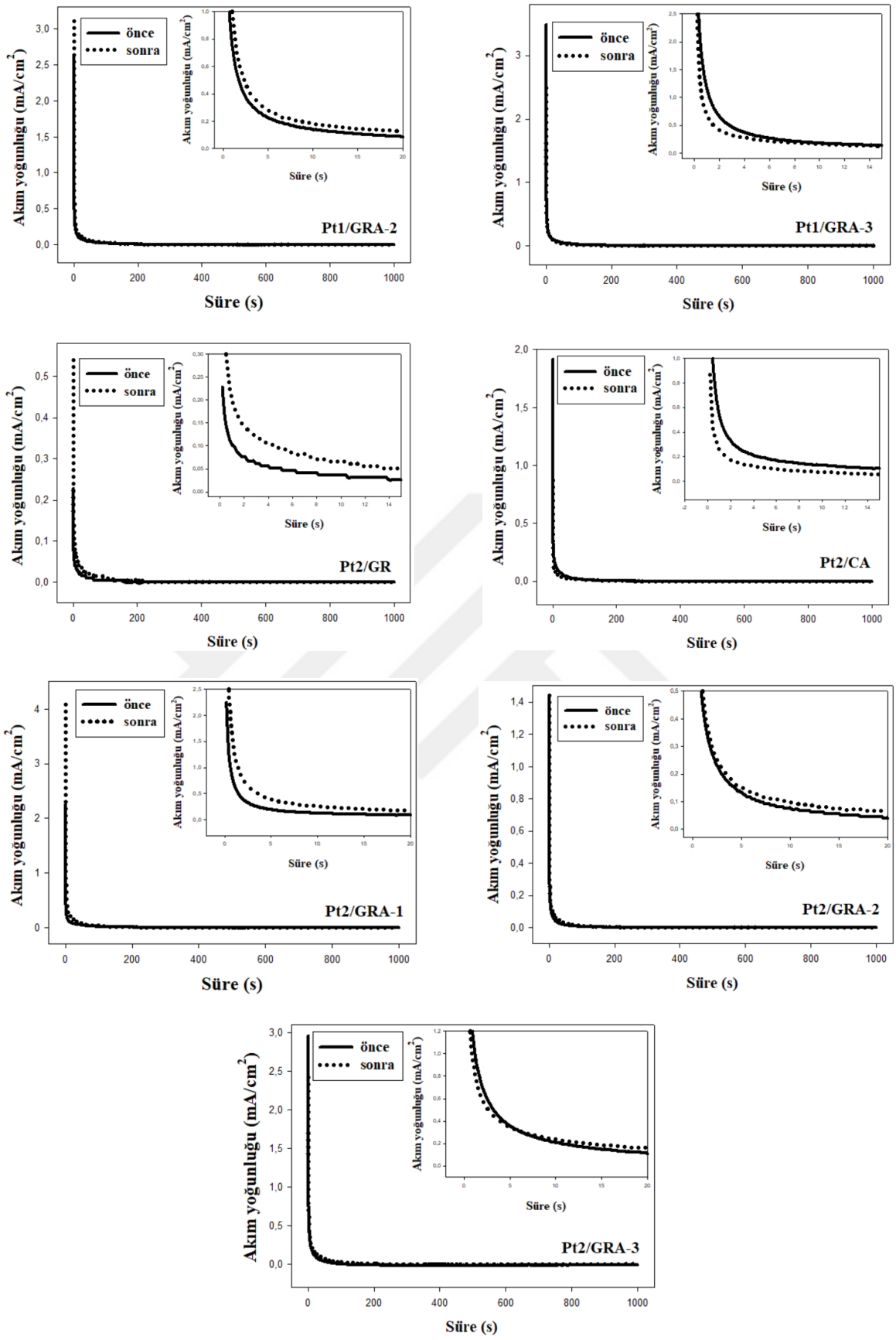
Pt1/GRA-3	**746,1/ 736,3**	**1,44.10^{-3}/ 5,65.10^{-3}**	**7,33.10^{-3}/ 2,88.10^{-2}**	**-17010/ -8648**	**-413/ -806**	**-65/ -131**	**47,05/ 18,49**
Pt2/GR	776,6/ 793,6	9,44.10^{-3}/ 7,86.10^{-3}	4,81.10^{-2}/ 4,00.10^{-2}	-2703/ -6789	-570/ -894	-66/ -142	30,90/ 25,71
Pt2/CA	765,0/ 729,5	3,21.10^{-3}/ 2,47.10^{-3}	1,63.10^{-2}/ 1,26.10^{-2}	-7475/ -18450	-525/ -595	-62/ -128	10,49/ 80,95
Pt2/GRA-1	767,9/ 741,9	6,65.10^{-3}/ 5,85.10^{-3}	3,39.10^{-2}/ 2,98.10^{-2}	-5445/ -7924	-704/ -831	-95/ -122	21,76/ 19,13
Pt2/GRA-2	790,5/ 755,6	1,65.10^{-2}/ 7,37.10^{-3}	8,40.10^{-2}/ 3,75.10^{-2}	-1195/ -7787	-832/ -818	-48/ -158	53,91/ 24,11
Pt2/GRA-3	783,5/ 742,9	3,31.10^{-2}/ 8,48.10^{-3}	1,69.10^{-1}/ 4,32.10^{-2}	-704,7/ -5693	-1292/ -792	-56/ -129	108,2/ 27,74

Kronoamperometre analizleri

Elektrokatalizörlerin elektrokimyasal aktivitesini ve stabilitesini incelemek için kronoamperometre analizleri yapılmıştır. Pt/CA, Pt/GR ve Pt/GRA katalizörlerinin 0,6 V sabit potansiyelde 1000 s boyunca korozyon öncesine ve sonrasına ait kronoamperometre ölçümleri alınmıştır ve grafikler Şekil 97'de verilmiştir.



Şekil 97. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait kronoamperometre grafikleri (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)



Şekil 97. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait kronoamperometre grafikleri (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)

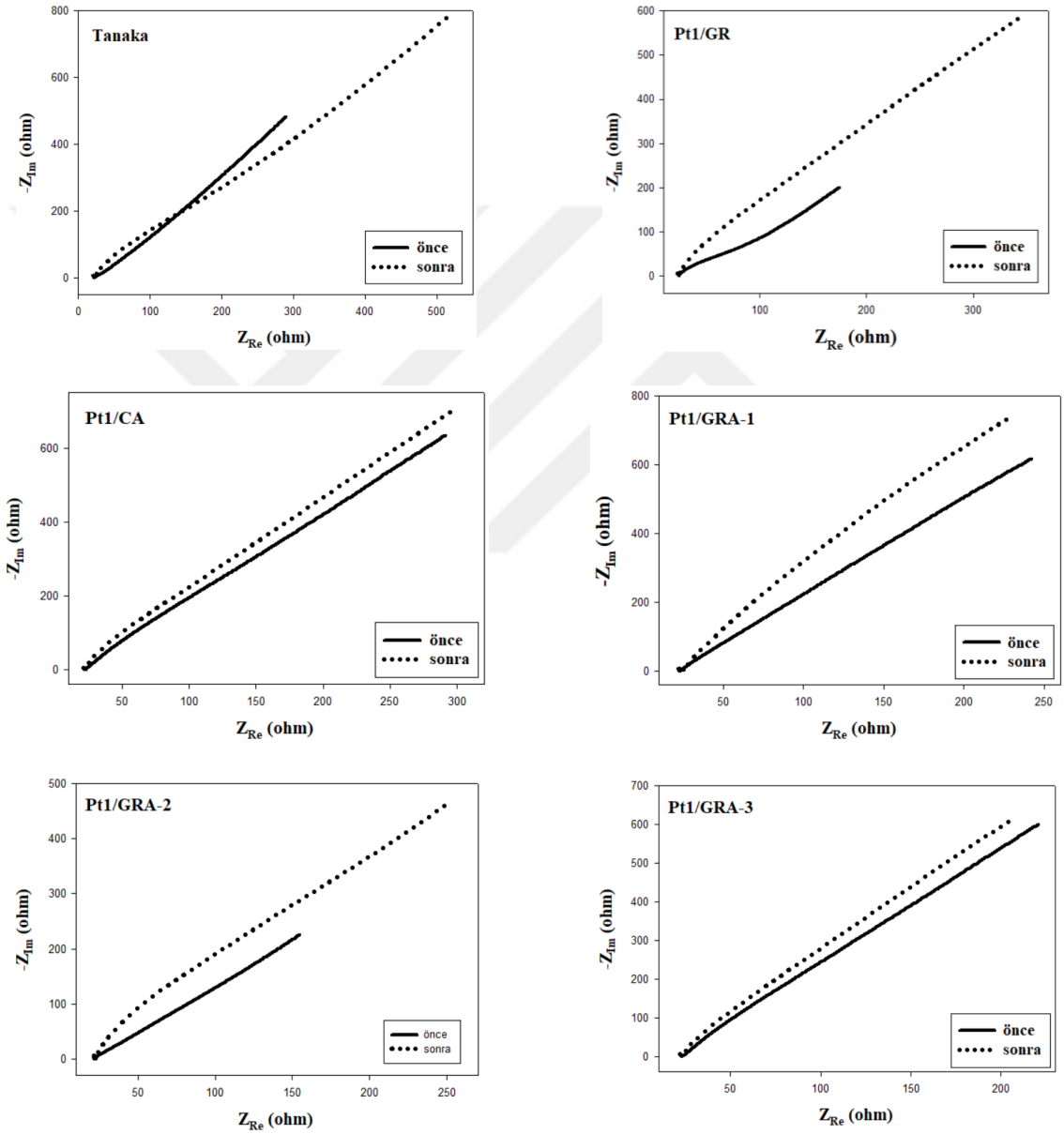
Pt/CA, Pt/GR ve Pt/GRA katalizörlerinin korozyon öncesi ve sonrasının kronoamperometre analizlerine ait veriler Tablo 39'da özetlenmiştir. Tablo 39'da başlangıç akım değerleri (E_1), kararlı durumdaki akım değerleri (E_2), bu akım değerlerinin gerçekleştiği süreler (t_1-t_2) ve bu noktalardaki yük değerleri (Q_1-Q_2) verilmiştir. Bu değerler Ivium yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Bir kronoamperometrik tarama sırasında ölçülen akım, E'den daha pozitif bir potansiyelde indirgenen çözeltideki tüm iyonlar tarafından üretilen faradayik akımların toplamıdır (Franklin *et al.* 2016). En yüksek E_1 değeri 3,5 mA/cm^2 ile Pt1/GRA-3 katalizörüne aittir. Pt1/GR, Pt1/CA, Pt/GRA-1, Pt/GRA-2, Pt2/GR, Pt/GRA-1 ve Pt/GRA-2 katalizörlerinin, korozyon sonrasında E_1 değerleri artmıştır. Bu durum, korozyonun etkisiyle katalizörlerinde yüzeyinde oluşan ve faradayik akım artışlarına neden olan fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır.

Tablo 39. Tanaka ve GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait Kronoamperometre Analizleri

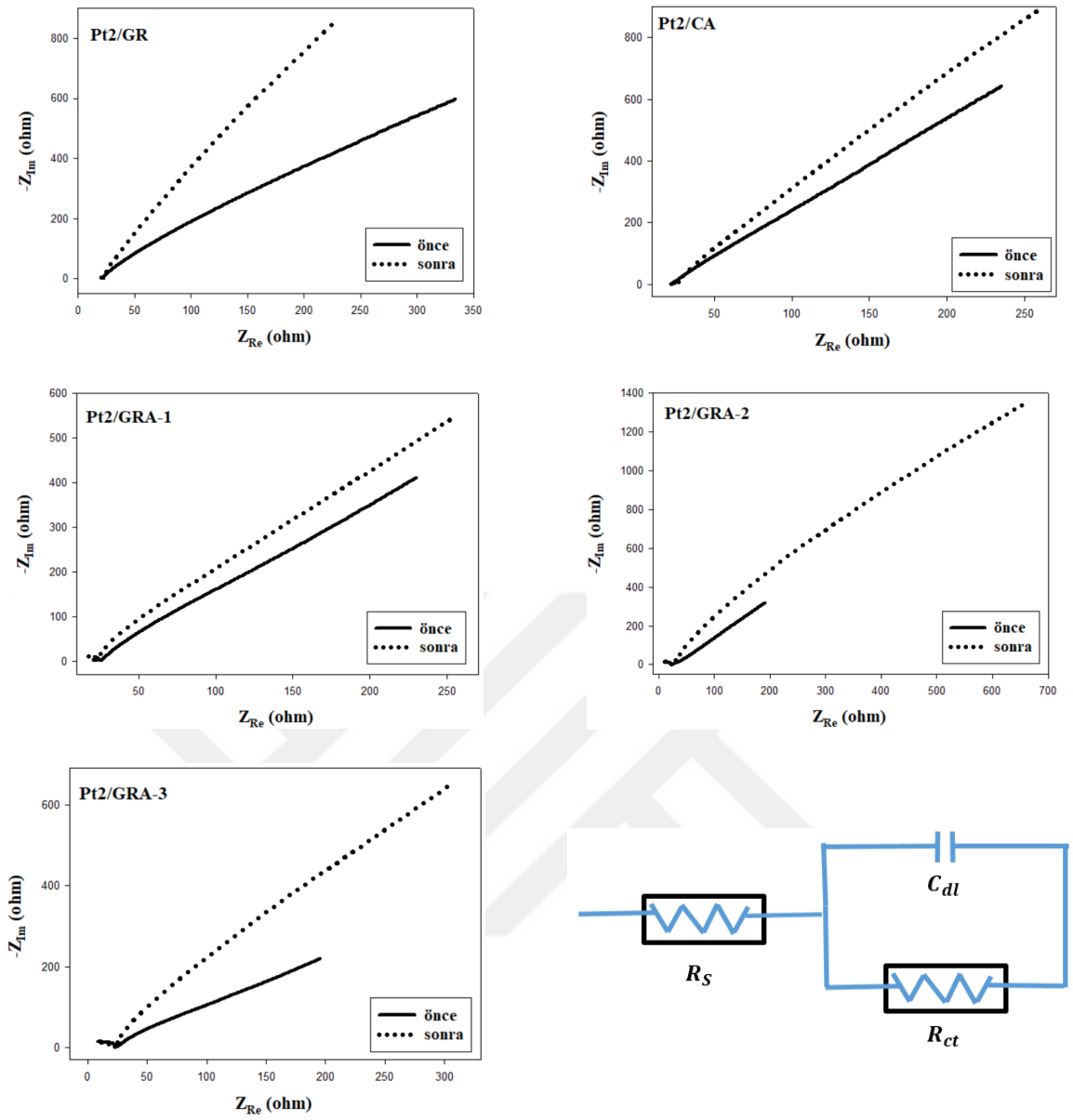
Katalizör	t_1-t_2 (s)	E_1-E_2 (mA/cm^2)	Q_1-Q_2 (C)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası		
Tanaka	0,2-997,8/ 0,2-300,0	$4{,}71.10^{-1}$- $-1{,}10.10^{-3}$/ $2{,}40.10^{-1}$-$1{,}70.10^{-4}$	$1{,}85.10^{-5}$-$3{,}07.10^{-4}$/ $9{,}32.10^{-6}$-$3{,}92.10^{-4}$
Pt1/GR	0,2-183,4/ 0,2-203,0	$5{,}15.10^{-1}$- $5{,}25.10^{-3}$/ $7{,}49.10^{-1}$- $2{,}71.10^{-3}$	$2{,}02.10^{-5}$-$7{,}10.10^{-4}$/ $2{,}93.10^{-5}$-$9{,}98.10^{-4}$
Pt1/CA	0,2-160,2/ 0,2-991,8	$11{,}16.10^{-1}$-$5{,}25.10^{-3}$/ $16{,}66.10^{-1}$-$1{,}66.10^{-4}$	$4{,}39.10^{-5}$-$9{,}26.10^{-4}$/ $6{,}53.10^{-5}$-$1{,}69.10^{-3}$
Pt1/GRA-1	0,2-196,6/ 0,2-755,2	$18{,}44.10^{-1}$-$2{,}71.10^{-3}$/ $21{,}19.10^{-1}$-$7{,}99.10^{-4}$	$7{,}24.10^{-5}$-$1{,}35.10^{-3}$/ $8{,}31.10^{-5}$-$2{,}04.10^{-3}$
Pt1/GRA-2	0,2-833,4/ 0,2-269,2	$26{,}08.10^{-1}$-$7{,}99.10^{-4}$/ $31{,}07.10^{-1}$-$5{,}25.10^{-3}$/	$1{,}02.10^{-4}$-$2{,}15.10^{-3}$/ $1{,}22.10^{-4}$-$2{,}56.10^{-3}$/
Pt1/GRA-3	0,2-851,8/ 0,2-318,0	$34{,}84.10^{-1}$-$1{,}66.10^{-4}$/ $24{,}86.10^{-1}$-$2{,}07.10^{-3}$	$1{,}37.10^{-4}$-$2{,}52.10^{-3}$/ $9{,}76.10^{-5}$-$1{,}89.10^{-3}$
Pt2/GR	0,2-901,8/ 0,2-784,4	$2{,}32.10^{-1}$-$1{,}66.10^{-4}$/ $5{,}40.10^{-1}$-$1{,}66.10^{-4}$	$9{,}10.10^{-6}$-$5{,}00.10^{-4}$ $2{,}12.10^{-5}$-$8{,}41.10^{-4}$
Pt2/CA	0,2-157,2/ 0,2-109,4	$19{,}21.10^{-1}$-$5{,}25.10^{-3}$/ $8{,}71.\ 10^{-1}$-$1{,}03.10^{-2}$	$7{,}55.10^{-5}$-$1{,}35.10^{-3}$/ $3{,}42.10^{-5}$-$7{,}43.10^{-4}$
Pt2/GRA-1	0,2-946,6/ 0,2-999,8	$2{,}26.10^{-1}$-$1{,}66.10^{-4}$/ $4{,}09.10^{-1}$-$7{,}99.10^{-4}$	$1{,}77.10^{-5}$-$1{,}96.10^{0}$/ $3{,}21.10^{-5}$-$3{,}61.10^{0}$
Pt2/GRA-2	0,2-997,8/ 0,2-523,4	$14{,}32.10^{-1}$- $-4{,}68.10^{-4}$/ $14.42.10^{-1}$-$1{,}66.10^{-4}$	$1{,}12.10^{-5}$-$9{,}02.10^{-1}$/ $1{,}13.10^{-5}$-$6{,}43.10^{-1}$
Pt2/GRA-3	0,2-265,4/ 0,2-642,8	$29{,}60.10^{-1}$- $-1{,}25.10^{-2}$/ $24{,}20.10^{-1}$-$8{,}00.10^{-4}$	$1{,}16.10^{-4}$-$1{,}62.10^{-3}$/ $9{,}5.10^{-5}$-$1{,}94.10^{0}$

EIS analizleri

Pt/CA, Pt/GR ve Pt/GRA katalizörlerinin empedans ölçümleri için korozyon öncesi ve sonrasında, 0.9 V sabit potansiyelde ve 1-10^5 Hz frekans aralığında analizler gerçekleştirilmiştir. Veriler ışığında Nyquist grafikleri çizilmiştir ve Şekil 98'de verilmiştir. Ivium yazılımı kullanılarak düşük frekans ve yüksek frekans bölgeleri fit edilerek elektrolit direnci (R_S), yük transfer direnci (R_{ct}) ve çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değerleri elde edilmiştir (Laschuk *et al.* 2021).



Şekil 98. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)



Şekil 98. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)

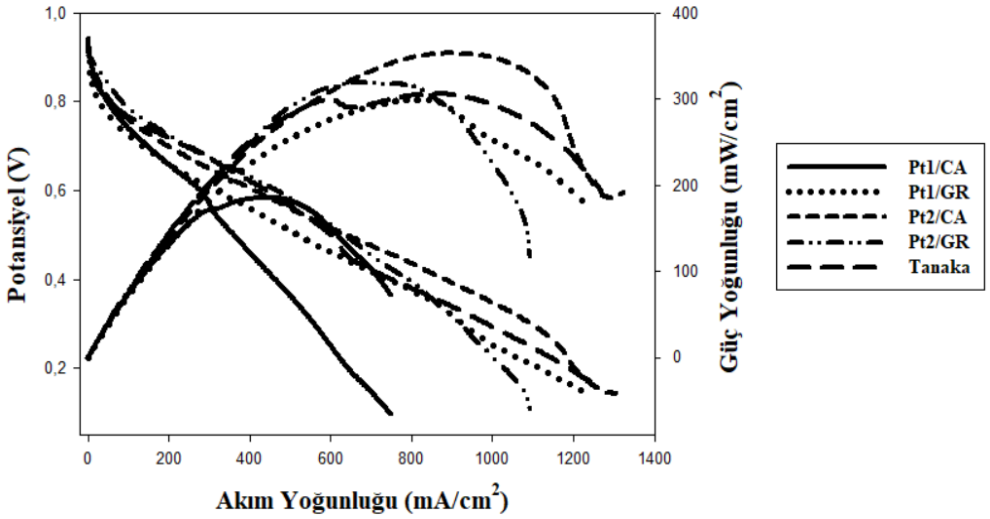
Pt/CA, Pt/GR ve Pt/GRA katalizörlerinin korozyon öncesi ve sonrasına ait direnç değerleri (R_S, R_{ct}, C_{dl}) Tablo 40'da özetlenmiştir. Bu veriler ışığında katalizörlerin Randles eşdeğer devre modeline (Şekil 98) uyum sağladığı belirlenmiştir (Laschuk *et al.* 2021). Korozyon öncesi en düşük R_{ct} değerleri, Pt2/GRA katalizör grubu ait iken, korozyon sonrasında bu grubun katalizörlerinin dirençleri oldukça artmıştır. Korozyon öncesi en yüksek R_{ct} değerlerini, Pt1/GRA-1, Pt1/GRA-3 ve Pt2/CA katalizörleri göstermiştir. Korozyon sonrasında en düşük R_{ct} artış oranları ticari Tanaka ve Pt2/GRA-1 katalizörüne aittir.

Tablo 40. GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine Ait Direnç Değerleri

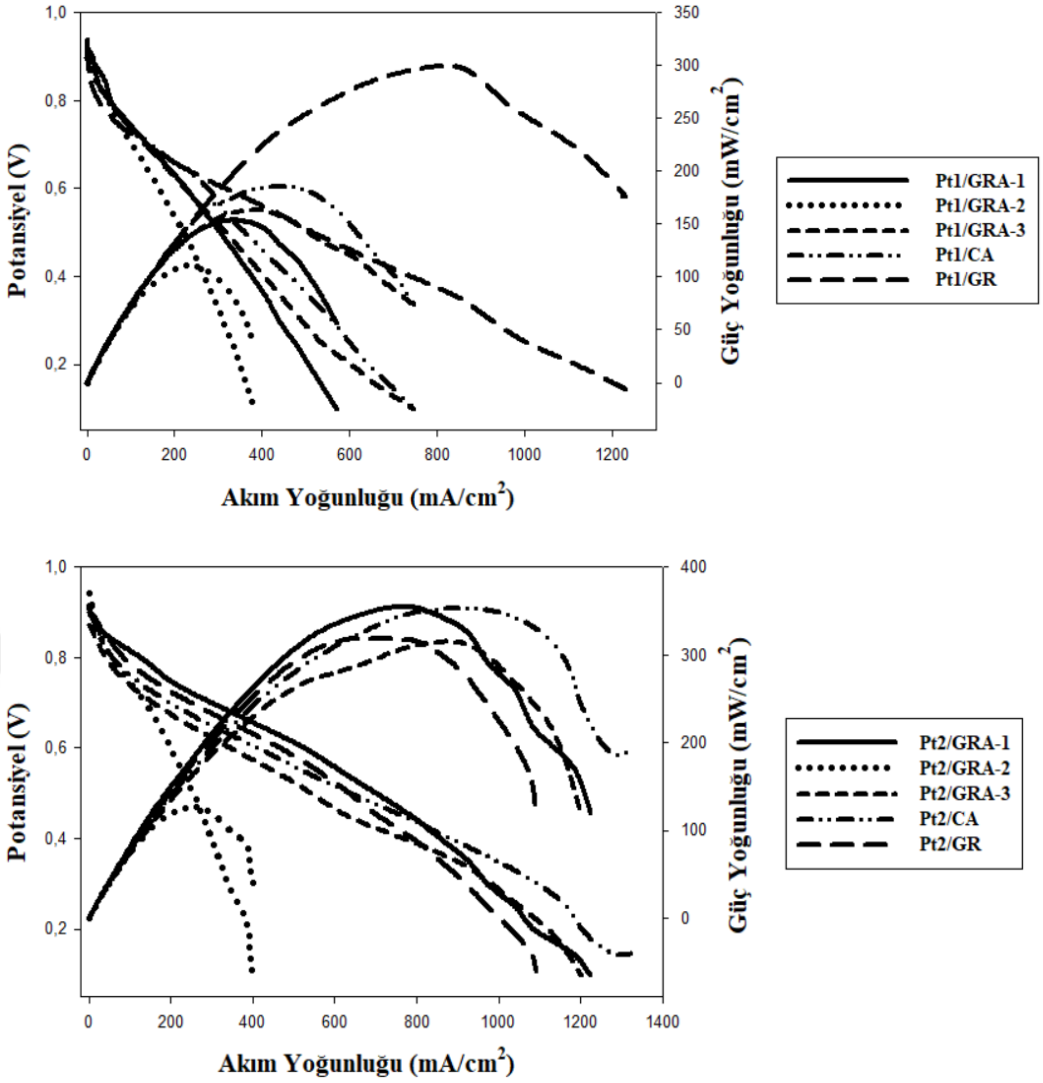
Katalizör	R_S (ohm)	R_{ct} (ohm)	C_{dl} (F)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası		
Tanaka	24,78/23,56	519,5/690,1	$1,41.10^{-4}/6,24.10^{-5}$
Pt1/GR	25,44/24,29	174,5/798,3	$1,94.10^{-4}/1,33.10^{-4}$
Pt1/CA	23,55/21,19	997,5/1243,0	$1,44.10^{-4}/1,37.10^{-4}$
Pt1/GRA-1	23,80/24,50	1145,0/1907,0	$1,69.10^{-4}/1,63.10^{-4}$
Pt1/GRA-2	23,32/22,72	284,4/747,8	$3,17.10^{-4}/1,89.10^{-4}$
Pt1/GRA-3	24,09/22,95	1230,0/1421,0	$1,81.10^{-4}/1,87.10^{-4}$
Pt2/GR	22,37/21,74	878,7/2442,0	$1,41.10^{-4}/1,44.10^{-4}$
Pt2/CA	23,43/25,68	1273,0/2243,0	$1,67.10^{-4}/1,36.10^{-4}$
Pt2/GRA-1	25,79/22,15	601,7/919,8	$2,03.10^{-4}/1,76.10^{-4}$
Pt2/GRA-2	24,05/21,69	407,8/2129	$2,53.10^{-4}/6,73.10^{-5}$
Pt2/GRA-3	22,08/21,39	242,9/1112	$2,20.10^{-4}/1,46.10^{-4}$

Yakıt pili testleri

Tanaka, Pt1/CA, Pt2/CA, Pt1/GR, Pt2/GR, Pt1/GRA ve Pt2/GRA katalizörlerinin tekli yakıt pili polarizasyon eğrileri Şekil 99'da verilmiştir. En yüksek performansı Pt2/GRA-1 ve Pt2/GR katalizörleri göstermiştir.



Şekil 99. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait tekli yakıt pili polarizasyon eğrileri



Şekil 99. Tanaka ve GR, CA ve GRA destekli Pt1 ve Pt2 katalizörlerine ait tekli yakıt pili polarizasyon eğrileri (devamı)

Ticari Tanaka, Pt/CA, Pt/GR ve Pt/GRA katalizörlerine ait performans parametreleri (akım ve güç yoğunluğu) Tablo 41'de özetlenmiştir. 0,6 V'daki akım ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 531 mA/cm^2 ve 318 mW/cm^2 ile Pt2/GRA-1 katalizörüne aittir. Pt2/GRA-1 katalizörünün maksimim güç yoğunluğu 0,5 V'da 352 mW/cm^2 olarak ölçülmüştür. Maksimum akım yoğunluğuna ise 0,1 V'da 1325 mA/cm^2 ile Pt2/CA katalizörü ulaşmıştır. Genel olarak OCV değerleri Pt2/GRA-3 katalizörü dışında 0,9 V'un üzerindedir.

Tablo 41. Tanaka ve GR, CA ve GRA Destekli Pt1 ve Pt2 Katalizörlerine ait Tekli Yakıt Pili Performansları

Katalizör	OCV	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)						Güç yoğunluğu (mW/cm^2)					
		0,1 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,5 V	0,6 V	0,1 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,5 V	0,6 V
Tanaka	0,94	1267	1194	991	757	603	446	194	237	296	302	300	267
Pt1/GR	0,92	1225	1120	928	744	521	320	177	222	277	297	260	192
Pt1/CA	0,94	750	645	562	466	364	281	74	128	168	186	181	168
Pt1/GRA-1	0.93	572	508	440	379	307	230	57	101	132	151	153	137
Pt1/GRA-2	0.90	382	350	311	270	223	166	38	70	93	108	112	100
Pt1/GRA-3	0.91	750	606	493	410	321	227	74	120	147	164	160	136
Pt2/GR	0,92	1092	1032	924	794	640	472	118	205	276	316	319	283
Pt2/CA	0,91	1325	1206	1100	888	644	418	193	239	328	354	321	250
Pt2/GRA-1	0.90	1225	1090	976	862	706	531	120	216	291	343	352	318
Pt2/GRA-2	0.94	400	389	341	300	256	200	40	77	102	120	128	120
Pt2/GRA-3	0.87	1202	1123	987	774	547	350	118	223	294	308	273	210

GOA, C-RGOA ve T-RGOA'ların Karakterizasyonları

GOA, C-RGOA ve T-RGOA'ların BET, SEM-EDX, RAMAN ve XRD analizleri yapılmıştır. Bu malzemelere ait elektrokimyasal karakterizasyonlar da gerçekleştirilmiştir.

BET analizleri

Aerojellerin çok noktalı BET yüzey alanı, BJH gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılım değerleri Tablo 42'de verilmiştir. Farklı yüzey özelliklerine sahip grafen bazlı malzemeler, farklı derecelerde hidrofilikliğe veya hidrofobikliğe sahiptir. GO, O_2 içeren fonksiyonel gruplar nedeniyle hidrofilik bir yüzey yapısına sahipken, RGO daha az fonksiyonel gruplar içerdiğinden daha hidrofobik bir yapıya sahiptir (Hu *et al.* 2013; Alam *et al.* 2017). Yapıdaki bu farklılıklar nedeniyle, sol-jel sentezi sırasında, sol çözeltisindeki grafen bazlı malzemenin dispersiyon özelliklerinde ve jeldeki çapraz bağlanma mekanizmalarında farklılıklar meydana gelmiştir (Zhao *et al.* 2014). RGO plakalarının yüzeyindeki bu fonksiyonel gruplar, R-F hidroksimetil türevlerinin grafen düzlemlerinin yüzeyinde polimer zincirleri olarak kaplanmasını kolaylaştırmıştır (dos Santos-Gómez *et al.* 2021). Bu durum grafen aerojelin yapısal özelliklerini önemli ölçüde değiştirmektedir. Grafen aerojeller, grafen bazlı malzemeler ve polimerize organik öncüler ile O_2 içeren fonksiyonel gruplar arasında oluşan kovalent bağlar ve bunların eş zamanlı karbonizasyon ve termal indirgeme işlemleri ile geniş bir yüzey alanına sahip tek bir yapı olarak sentezlenmiştir (Worsley *et al.* 2016).

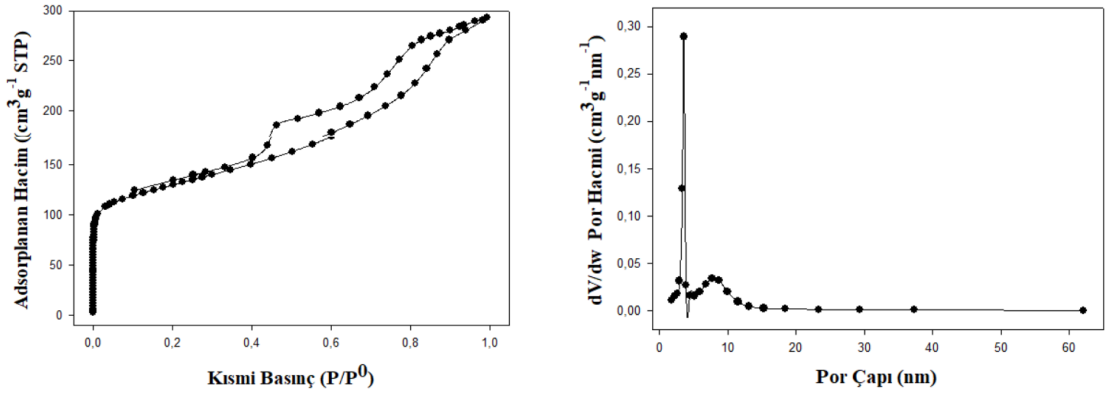
Aerojel karışımındaki GO ve C-RGO oranı arttıkça yüzey alanı azalmıştır. Öte yandan, karışımdaki T-RGO oranı arttıkça yüzey alanı da artmıştır. GOA ve C-RGOA'larda bulunan öncü GO ve C-RGO'nun etkisiyle, jelleşme sırasında daha yoğun çapraz bağlanma mekanizmalarından dolayı, ortalama gözenek boyutu T-RGOA'lardan daha küçükken, ortalama parçacık boyutu daha büyüktür. Yani aerojel içerisinde GO ve C-RGO oranı arttıkça topaklanma eğilimi artmıştır ve buna bağlı olarak yüzey alanı azalmıştır. Yüzey alanlarındaki bu değişimler lineer olarak değişmiştir. Aerojeller arasında en yüksek yüzey alanına (923,43 m^2/g), en büyük gözenek çapına (6,39 nm) ve en düşük partikül boyutuna (6,5 nm) sahip olan T-RGOA-3'tür.

Tablo 42. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait BET Analizleri

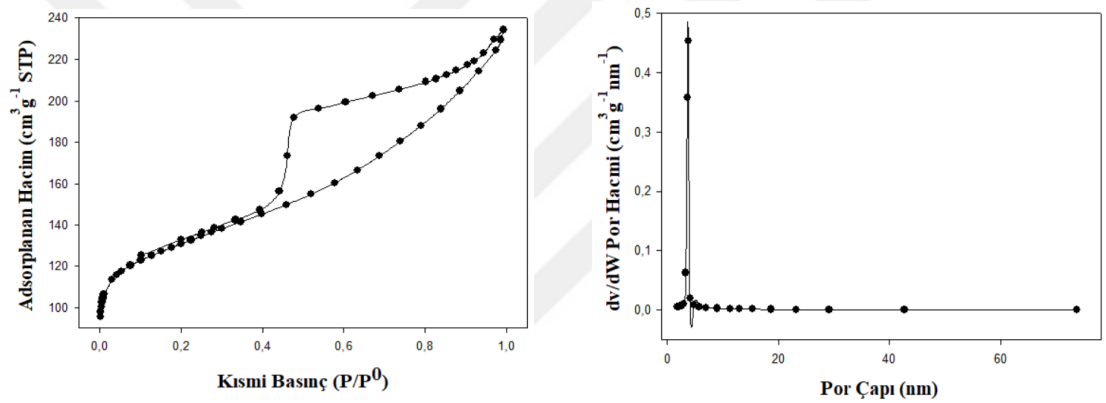
Malzeme	BET yüzey alanı (m^2/g)	Ort. por çapı (nm)	Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	t-Plot Micro pore alanı (m^2/g)	Ortalama partikül boyutu (nm)	BJH yüzey alanı (m^2/g)	D-H yüzey alanı (m^2/g)	BJH por hacmi (cm^3/g)	D-H por hacmi (cm^3/g)
GOA-1	470,56	4,06	1024,21	245,01	12,75	245,68	240,08	0,345	0,339
GOA-2	418,16	3,26	940,84	178,03	14,35	183,30	179,47	0,229	0,225
GOA-3	273,91	2,87	534,99	170,82	21,91	111,45	109,5	0,137	0,136
C-RGOA-1	511,75	3,57	1166,77	174,72	11,72	284,51	279,27	0,341	0,337
C-RGOA-2	378,28	3,62	873,41	160,50	15,86	205,03	201,81	0,268	0,265
C-RGOA-3	224,75	2,65	409,00	122,13	26,69	76,78	74,78	0,073	0,072
T-RGOA-1	668,77	3,61	1631,95	119,5	8,97	548,79	528,68	0,619	0,592
T-RGOA-2	829,64	7,11	2814,03	162,28	7,23	640,91	633,48	1,439	1,430
T-RGOA-3	923,43	6,39	2871,72	148,49	6,50	719,47	709,73	1,585	1,575

N_2 adsorpsiyon/desorpsiyon izotermleri ve Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak, izotermlerin desorpsiyon eğrilerinden malzemelerin gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 100'de gösterilmiştir. IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre grafen aerojeller, Tip IV izotermine uymaktadır (Thommes *et al.* 2015). Tip IV izotermi ile yapının çoğunlukla mezogözeneklerden oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, GOA ve T-RGOA'ler H2 tipi histerezislere karşılık gelmektedir. H2-tipi histerezis, küresel kümelenmiş sistemlerin bir özelliğidir, ancak bu histerezise sahip katıların iyi tanımlanmış bir gözenek boyutu dağılımı ve gözenek şekilleri yoktur (Lowell *et al.* 2006). Histerezis döngülerinin boyutu, GOA'lara kıyasla T-RGOA'ların toplam adsorpsiyonu ile artmıştır. Bunun nedeni, T-RGOA'ların BET yüzey alanlarının ve BJH gözenek hacimlerinin GOA'lardan daha yüksek olmasıdır (Worsley *et al.* 2011). C-RGOA'larda ise, H4-tipi histerezisi belirgindir. Bu durum mezogözenekli yapıda mikro gözeneklerin varlığı ile

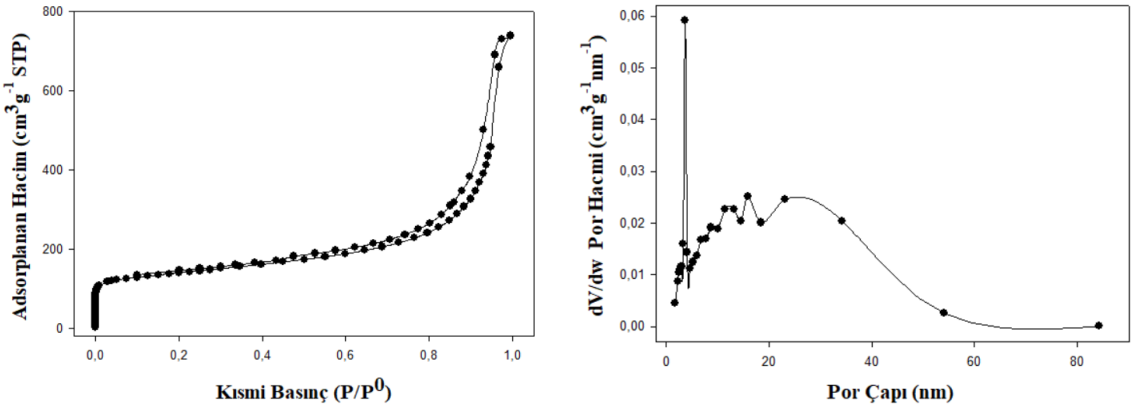
açıklanmaktadır (Kumari *et al.* 2021). Sonuç olarak, grafen bazlı öncü malzemelerdeki değişiklikler, grafen aeojellerin gözenek boyutu dağılımlarında ve gözenek şekillerinde farklılıklara neden olmuştur.



GOA-1

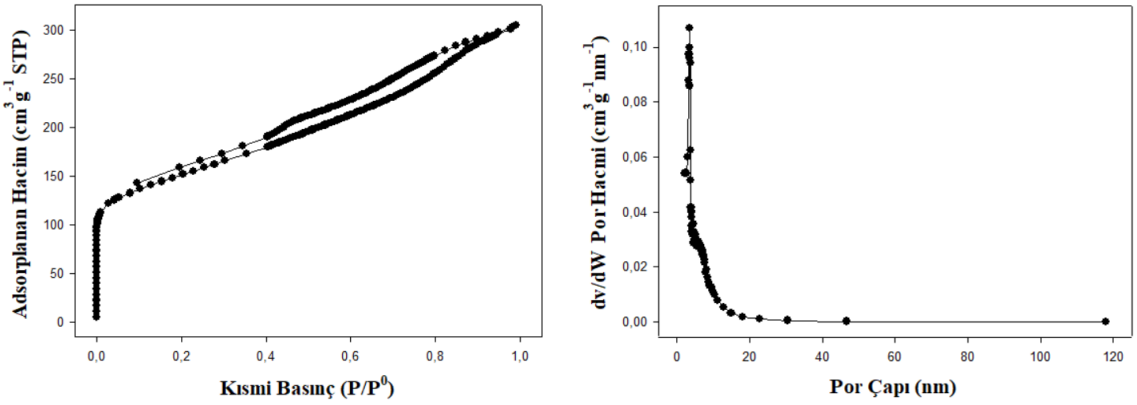


GOA-2

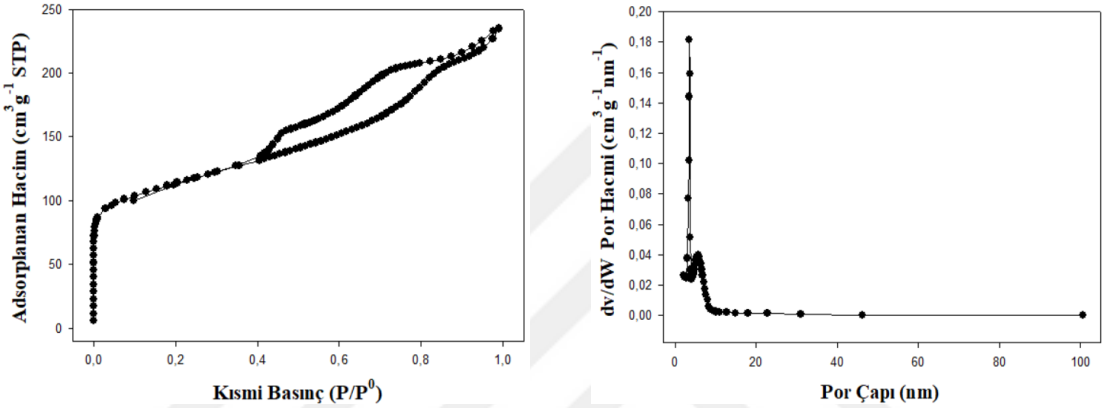


GOA-3

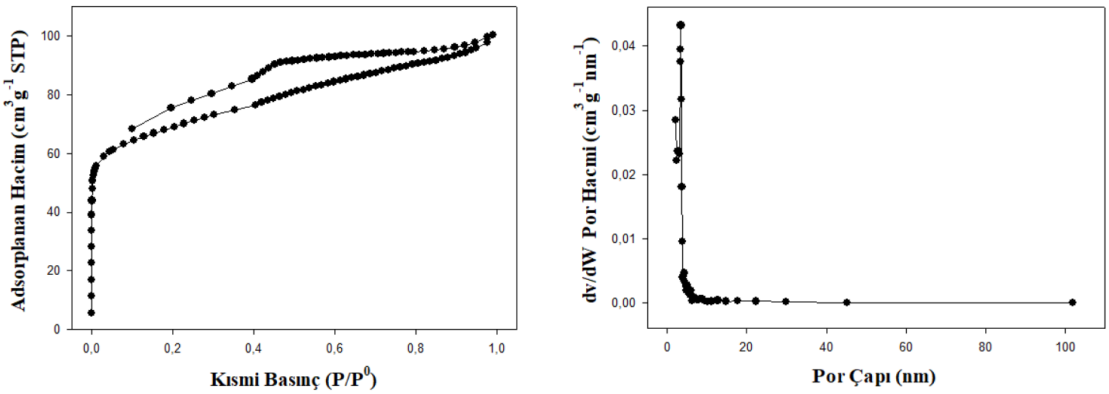
Şekil 100. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait BET izotermleri ve BJH por boyut dağılımları



C-RGOA-1

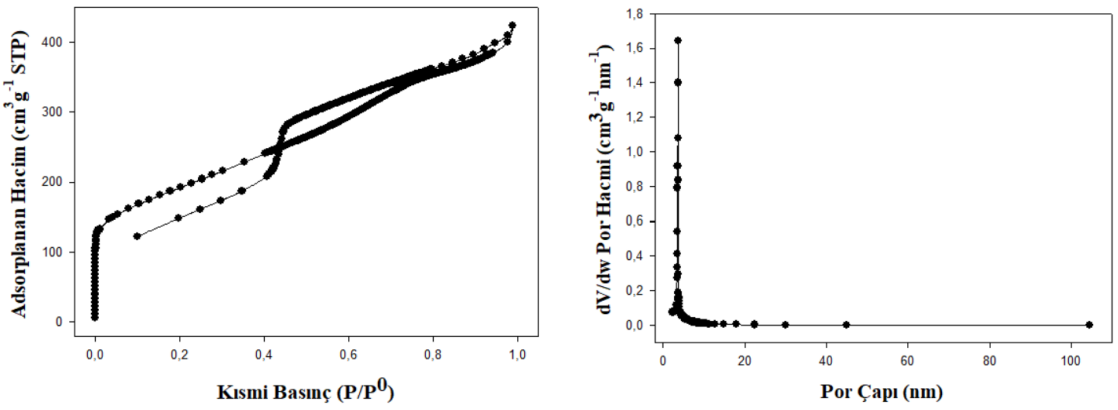


C-RGOA-2

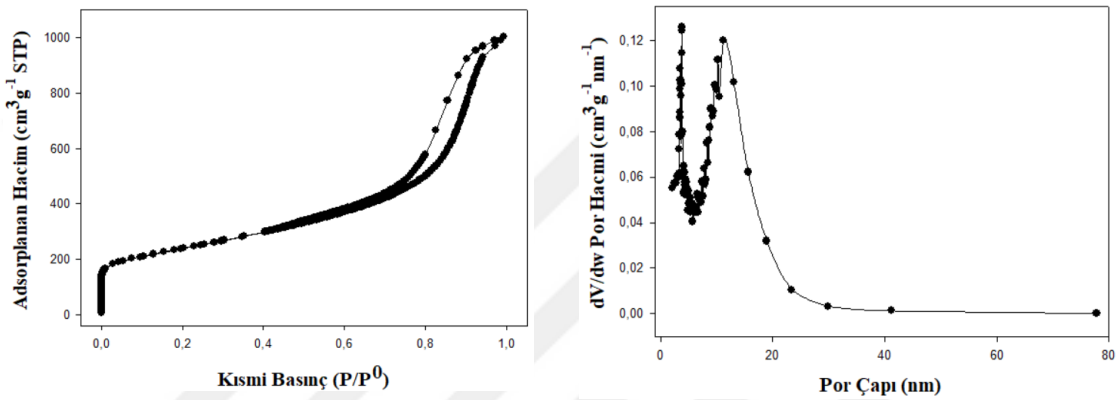


C-RGOA-3

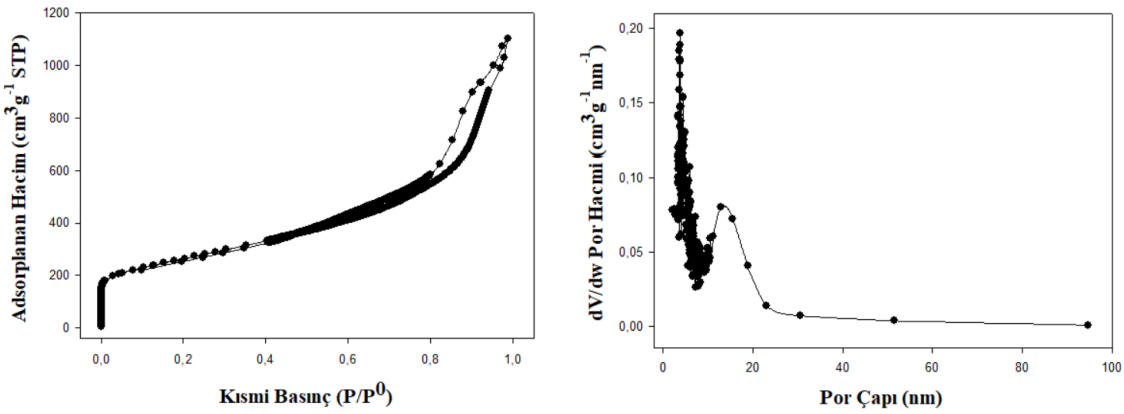
Şekil 100. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait BET izotermleri ve BJH por boyut dağılımları (devamı)



T-RGOA-1



T-RGOA-2



T-RGOA-3

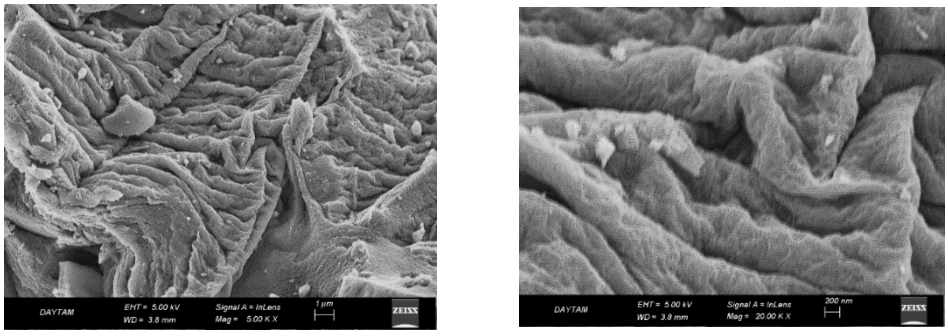
Şekil 100. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait BET izotermleri ve BJH por boyut dağılımları

SEM analizleri

GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait SEM görüntüleri Şekil 101'de verilmiştir. Üç grup olarak sentezlenen grafen aerojellerin, yüzey morfolojilerinin (farklı gözenek özellikleri) ve dokusal yapılarının (birbirinden farklı 3D ağ yapısı) birbirinden çok farklı olduğu görülmektedir. Grafen bazlı öncülerin (GO ve RGO) sol çözeltisine eklendiğinde, R-F molekülleri ve grafen bazlı

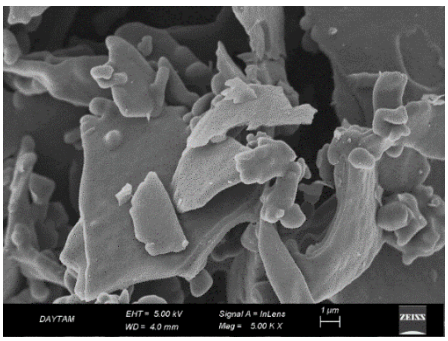
malzemeler arasında kimyasal ve fiziksel etkileşimler meydana gelmektedir. Kimyasal etkileşim, grafen bazlı malzemelerin yüzeyindeki fonksiyonel grupların O_2 atomları ile formaldehit içindeki karbon atomlarının bir katalizör varlığında bağlanmasıyla oluşan kimyasal bağlardan kaynaklanmaktadır. Fiziksel etkileşim ise, kümelenmiş R-F zincirleri ile grafen bazlı malzeme katmanları arasındaki π–π istiflemesinden kaynaklanmaktadır (Liu *et al.* 2013).

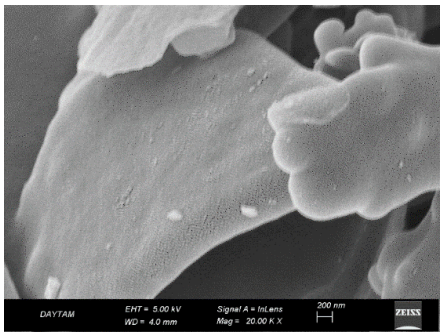
En düşük GO oranında, GO katmanları, sentez sırasında tamamen R-F polimerr zincirleri arasına gömülmüştür. GOA-1, buruşuk kağıtlar şeklinde rastgele yönlendirilmiş bir trombosit yapısına sahiptir. Aerojeldeki GO oranı arttıkça GR plaka düzlemleri belirginleşmiştir. GO miktarı arttıkça, R-F molekülleri GO levhalarının yüzeyini tamamen kaplayamamıştır, fakat levha yüzeyleri boyunca büyümüştür. GO plakaları ve bu plakalar üzerindeki kümelenmiş R-F zincirleri, GOA-2 ve GOA-3 aerojellerinde açıkça görülmektedir (Liu *et al.* 2013). C-RGOA'larda, en düşük C-RGO oranına sahip aerojel yapısı, grafen tabakaları arasında dağılmış küresel karbon parçacıklarından oluşmaktadır. C-RGOA'ler içerisinde C-RGO oranı arttıkça grafen levhaların yüzeylerinin R-F kümelenmelerine yetersiz geldiği ve grafen levhaların belirginleştiği görülmektedir. Bu durum, aerojel içerisinde C-RGO oranı arttıkça yüzey alanlarının düşmesine neden olmuştur. T-RGOA'ler içerisindeki T-RGO oranı arttıkça, levha düzlemlerinin yüzeyindeki küresel karbon partiküllerinin oranının arttığı görülmektedir. Yüzey alanı da T-RGO oranının artmasıyla orantılı olarak artmıştır.T-RGOA-3'teki yüksek küresel partikül oranı ile BET yüzey alanı 923,43 m^2/g'e kadar ulaşmıştır. GO ve RGO plakaları, grafen aerojelin 3D ağ şeklindeki yapısı için şablon görevi görmüştür. Liu ve ark. fenol-formaldehit kümelerinin, fenol-formaldehit türevi grafen kserojellerinde, GO yüzeyinde çok ince birbirine bağlı nanopartiküller oluşturduğunu gözlemlemiştir (Liu *et al.* 2013). Xia ve ark. sentezledikleri grafen kriyojellerde, RF/GO oranı 100:1'e kadar olan malzemelerde GO katmanlarının yeterli polimerizasyon bölgesini sağlayamadığını gözlemlemişlerdir. Karışımdaki R-F polimerlerinin, kendi kendine çekirdekli, yaklaşık 50 ila 100 nm çapındaki karbon nanoparçacıklarının, grafen levhaların yüzeyinde dağıldığını bildirmişlerdir (Xia *et al.* 2016).



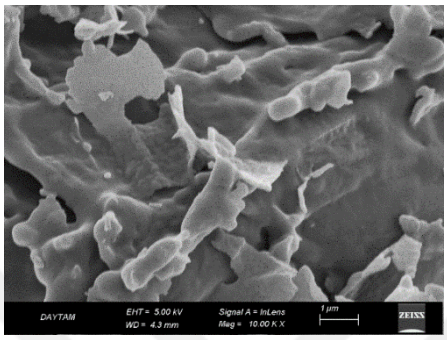
GOA-1

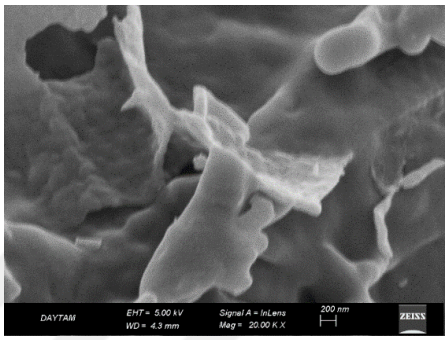
Şekil 101. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait SEM görüntüleri



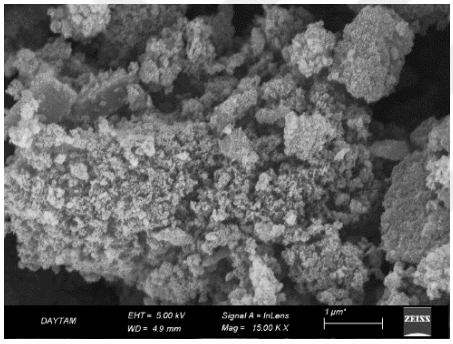


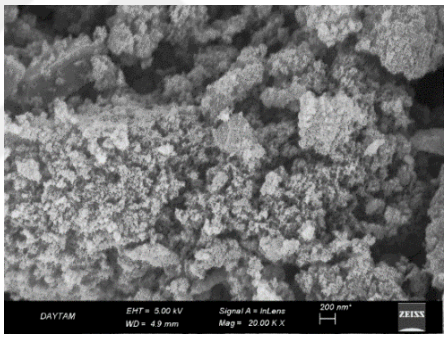
GOA-2



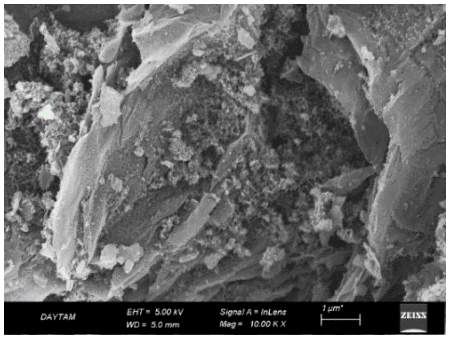


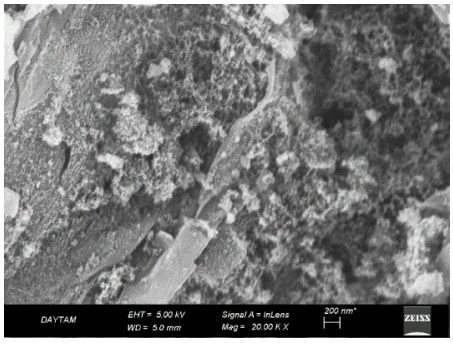
GOA-3





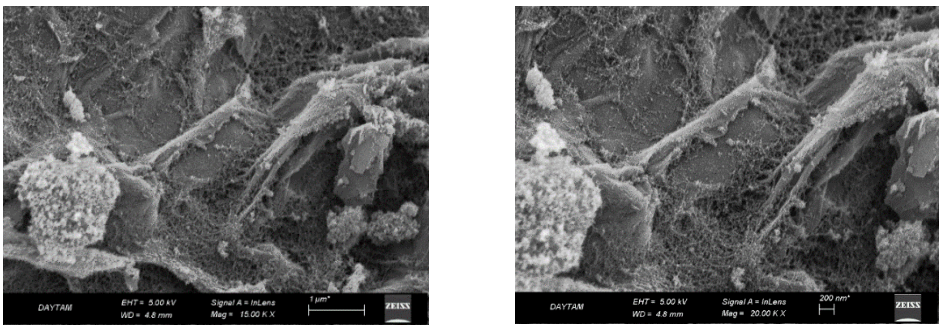
C-RGOA-1



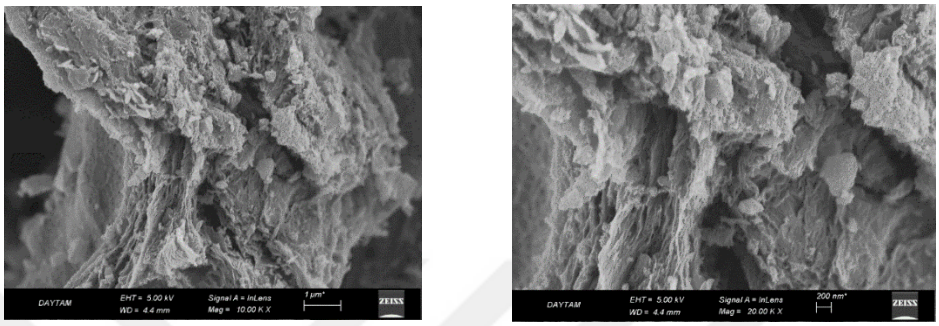


C-RGOA-2

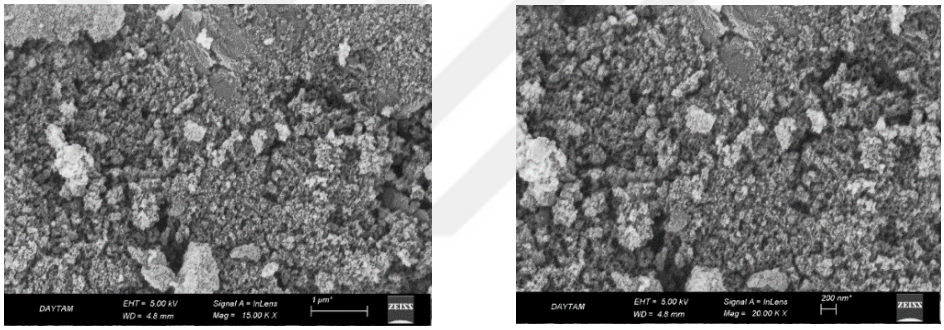
Şekil 101. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait SEM görüntüleri (devamı)



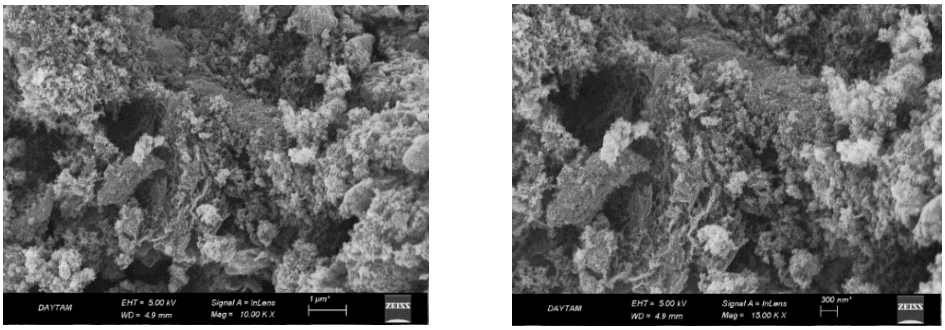
C-RGOA-3



T-RGOA-1



T-RGOA-2

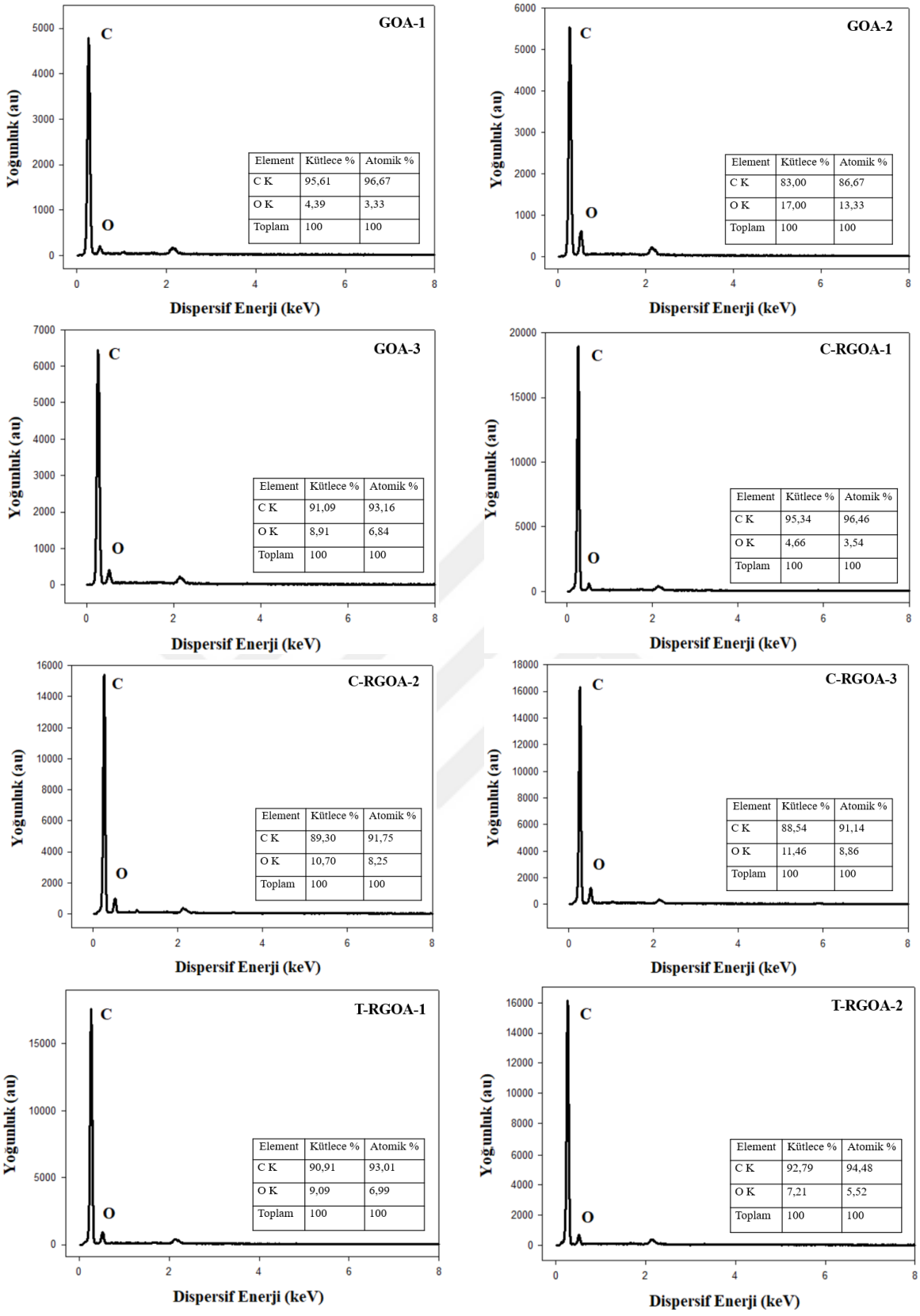


T-RGOA-3

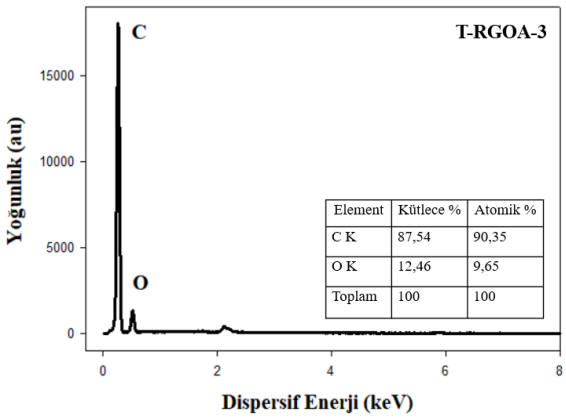
Şekil 101. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait SEM görüntüleri (devamı)

EDX analizleri

GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait EDX spektrumları Şekil 102'de verilmiştir. Spektrumlarda C ve O'ya ait yoğunluk pikleri, kütlece ve atomik %'ler ayrıca belirtilmiştir.



Şekil 102.GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait EDX spektrumları



Şekil 102.GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait EDX spektrumları (devamı)

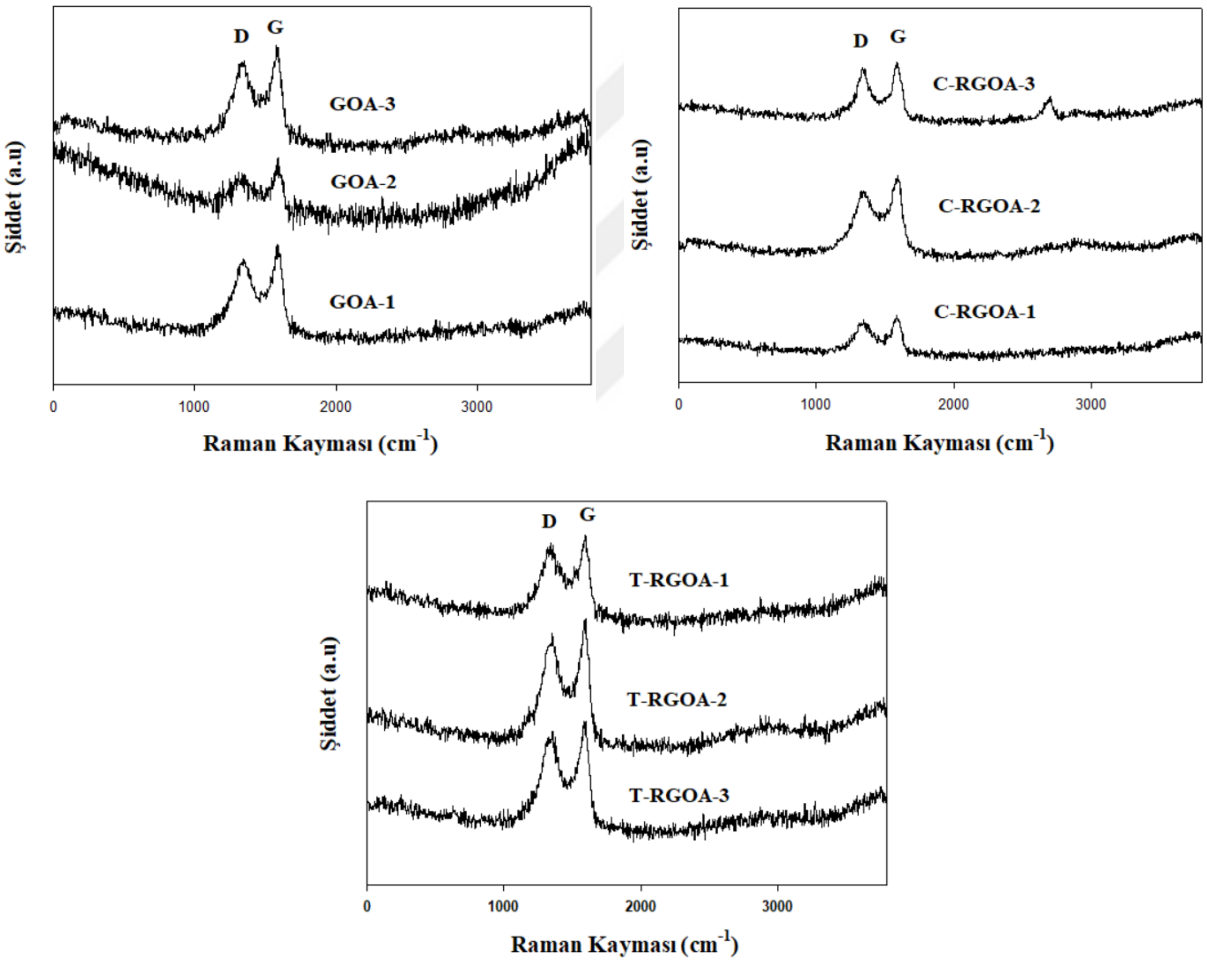
GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait kütlece-atomik % oranları ve C/O oranları Tablo 43'te özetlenmiştir. En yüksek kütlece % C oranına sahip grafen aerojel % 95,61 ile GOA-1 ve en yüksek kütlece % O oranına sahip grafen aerojel ise % 17 ile GOA-2'dir. Genel olarak, grafen aerojellerdeki atomik % C içeriği, % 86'nın üzerindedir. En yüksek kütlesel C/O oranı, % 21,77 ile GOA-1'e ve % 20,46 ile C-RGOA-1'e aittir. BET ve SEM analizlerinde görüldüğü gibi, grafen aerojellerdeki GO veya RGO oranlarındaki değişiklikler, sentezde kullanılan reaktanlar arasındaki etkileşim mekanizmasını değiştirdiği için piroliz sonrası C/O oranlarında değişikliklere neden olmuştur. Nagy ve ark. farklı GO oranlarına sahip polimer aerojeller sentezlemişlerdir. Bu polimer aerojellerin karbonizasyonu, N_2 atmosferinde 800 °C'de piroliz işlemine tabi tutularak sağlanmıştır. Karbonizasyondan sonra elde edilen karbonlu aerojellerin yüzey alanı % 25 artmıştır. Çünkü aerojel yapılarında bulunan GO içeriğindeki O_2 içeren fonksiyonel grupları piroliz işlemi ile önemli ölçüde azaltılmıştır. Nitekim karbonizasyon işleminden sonra GO'nun C/O atomik oranı 2'den 4'e yükselmiştir (Nagy *et al.* 2018).

Tablo 43.GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait C, O ve C/O Oranları

Malzeme	Kütlesel %		Atomik %		C/O	
	C	O	C	O	Kütlesel %	Atomik %
GOA-1	95,61	4,39	96,67	3,33	21,77	29,03
GOA-2	83,00	17,00	86,67	13,33	4,88	6,50
GOA-3	91,09	8,91	93,16	6,84	10,22	13,62
C-RGOA-1	95,34	4,66	96,46	3,54	20,46	27,25
C-RGOA-2	89,30	10,70	91,75	8,25	8,35	11,12
C-RGOA-3	88,54	11,46	91,14	8,86	7,73	10,29
T-RGOA-1	90,91	9,09	93,01	6,99	10,00	13,31
T-RGOA-2	92,79	7,21	94,48	5,52	12,87	17,12
T-RGOA-3	87,54	12,46	90,35	9,65	7,03	9,36

RAMAN analizleri

GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lerin RAMAN spektrumları Şekil 103'te verilmiştir. Spektrum üzerindeki D ve G bantlarının bölgeleri doğrusal bir çizgi üzerinde birbiriyle uyum içindedir. Grafen aerojellerin D pikleri 1300 cm^{-1}'de ve G pikleri 1500 cm^{-1}'de belirgin hale gelmiştir. Spektrumdaki G piki grafitleşme derecesini göstererek sp^2 (C-C) hibritleşmesi hakkında bilgi verirken, D piki sp^3 (C=C) hibritleşmiş karbon atomlarının örgüsündeki düzensiz karbon yapıları hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle, D bandının tepe yoğunluğu genellikle bozulma derecesinin bir ölçüsü olarak kullanılır. Grafenin kafes yapısındaki düzensizlik derecesini belirlemek için D bandı ile G bandı (ID/IG) arasındaki değer oranı kullanılmaktadır (Dresselhaus *et al.* 2010).



Şekil 103. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait Raman spektrumları

RAMAN spektrumlarına ilişkin bilgiler Tablo 44'te özetlenmiştir. Grafen aerojellerin ID/IG oranları biribirine çok yakındır. En düşük ID/IG oranları GOA aerojel grubuna aittir. Bu, RGO türevli grafen aerojellerdeki sp^2 hibridizasyon alanlarının GO türevli grafen aerojellerden daha düşük olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle, GOA'ların grafitleşme

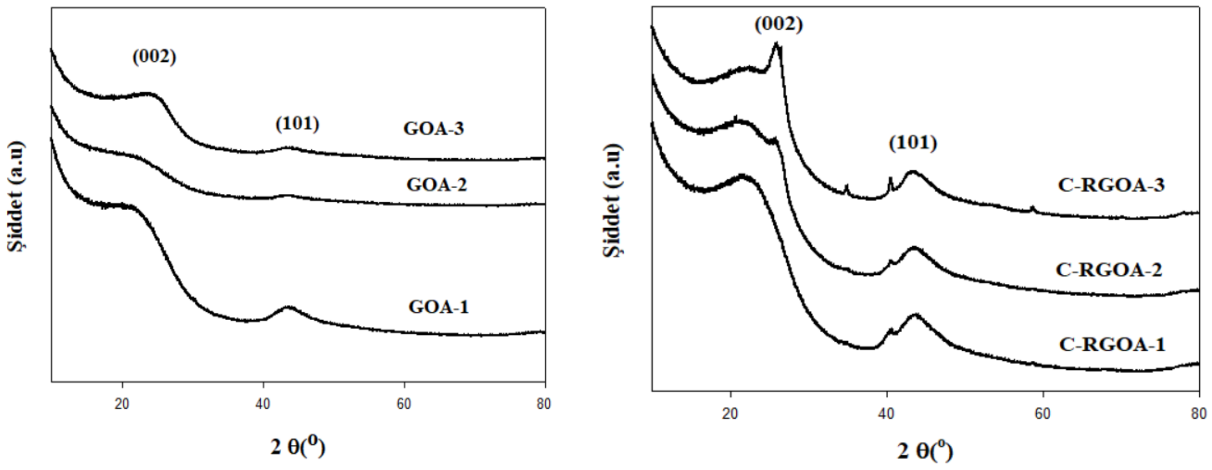
derecesi RGOA'lardan daha yüksektir. Bu sonuçlar, RGOA'ların SEM görüntüleri ve XRD spektrumları tarafından da desteklenmektedir.

Tablo 44. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait Raman Kayması Değerleri ve Pik Şiddetleri

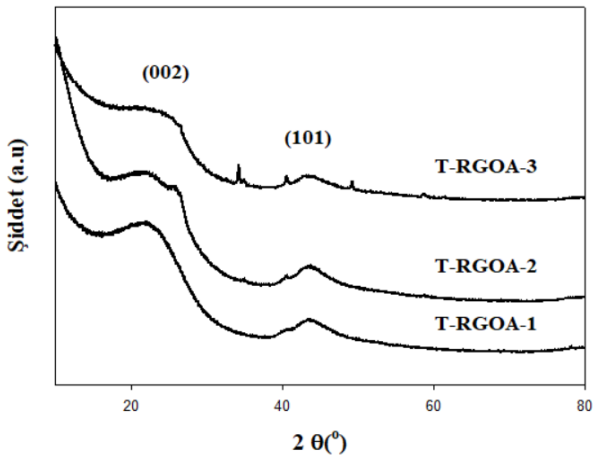
Malzeme	Raman Kayması (cm^{-1})		D piki şiddeti (a.u.)	G piki şiddeti (a.u)	ID/IG
	D bandı	G bandı			
GOA-1	1344,9	1584,25	590,95	771,33	0,77
GOA-2	1316,6	1591,95	385,2	604,1	0,64
GOA-3	1359,28	1570,62	604,07	831,66	0,73
C-RGOA-1	1369,44	1580,78	536,5	627,94	0,85
C-RGOA-2	1326,76	1580,78	670,65	970,35	0,69
C-RGOA-3	1326,76	1580,78	762,28	903,18	0,84
T-RGOA-1	1349,12	1591,95	541,01	625,46	0,86
T-RGOA-2	1350,24	1592,05	764,32	946,67	0,81
T-RGOA-3	1359,28	1581,79	681,91	809,26	0,84

XRD analizleri

Grafen aerojellerin XRD spektrumları, Şekil 104'de verilmiştir. Grafen aerojeller, yaklaşık 2θ=22,5° ve 2θ=43,5°'de iki kırınım tepe noktası göstermektedir. Bu kırınım tepe noktaları, sırasıyla kristal düzlemlerine (002) ve (101) karşılık gelmektedir (Liu *et al.* 2013). Bu iki pik, grafen aerojellerin kısmen grafitleşmiş karbon partikülleri içerdiğini göstermektedir (Xia *et al.* 2016). Bu zirveler, RGOA'larda GOA'lardan daha keskindir. RGOA'lardaki RGO miktarı arttıkça 2θ=40,5° ve 2θ=49,3° açılarda zayıf kırınım pikleri ortaya çıkmıştır. Bu zayıf pikler sırasıyla pirolizden sonra oluşan zayıf grafit (100) ve (101) düzlemlerine karşılık gelmektedir (Minitha and Rajendrakumar 2013).



Şekil 104. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait XRD spektrumları



Şekil 104. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait XRD spektrumları (devamı)

GOA, C-RGOA ve T-RGOA'ların (002) ve (101) miller indislerine ait XRD spektrum verileri Tablo 45'de özetlenmiştir. Grafen aerojellerdeki GR'ye ait ara katman mesafelerinin (d) birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir.

Tablo 45. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait XRD Spektrum Verileri

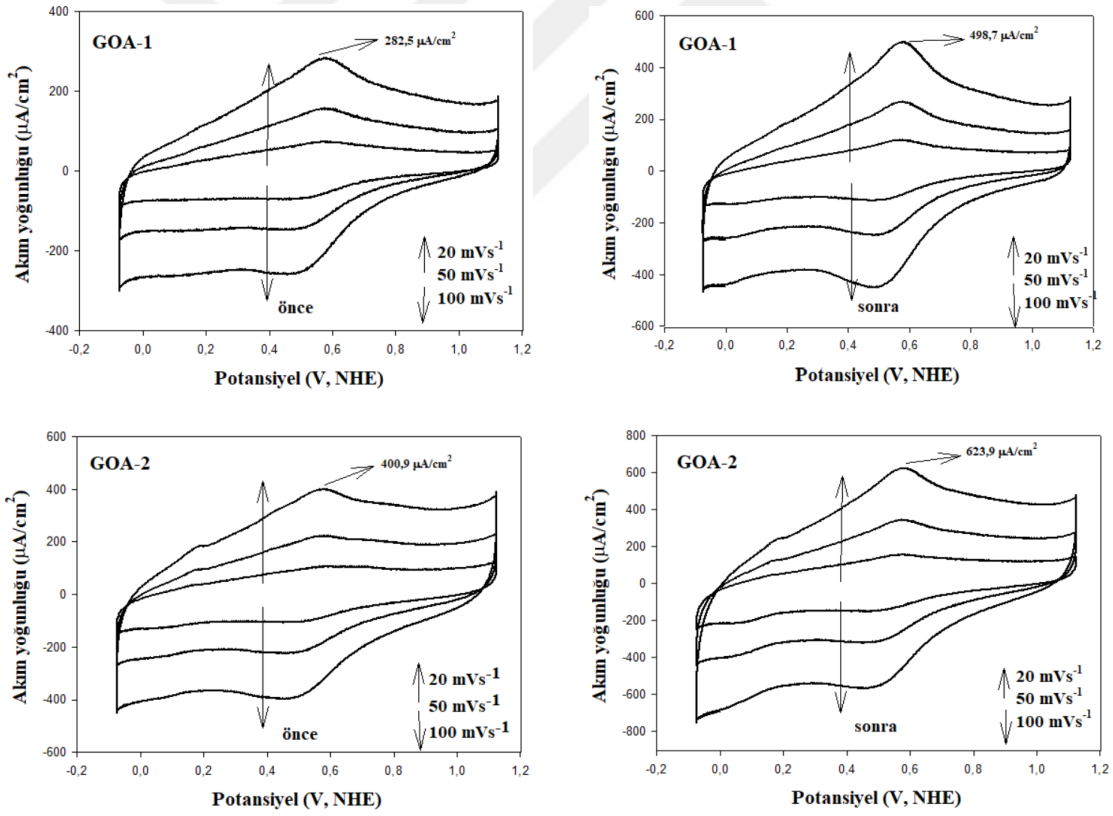
Malzeme	Miller indisleri							
	(002)				(101)			
	Pik (2θ)	d (Å)	Kristal boyutu, D (Å)	Tabaka sayısı, N	Pik (2θ)	d (Å)	Kristal boyutu, D (Å)	Tabaka sayısı, N
GOA-1	21,78˚	4,08	16,12	3,95	43,79˚	2,07	25,02	12,09
GOA-2	21,98˚	4,04	22,26	5,51	43,36˚	2,09	30,76	14,72
GOA-3	23,89˚	3,72	27,13	7,29	43,59˚	2,08	37,99	18,26
C-RGOA-1	21,58˚	4,12	17,14	4,16	43,79˚	2,07	38,12	18,42
C-RGOA-2	21,35˚	4,16	15,72	3,78	43,79˚	2,07	38,11	18,41
C-RGOA-3	22,41˚	3,97	16,12	4,06	43,58˚	2,08	31,99	15,38
T-RGOA-1	22,01˚	4,04	17,22	4,26	43,79˚	2,07	29,70	14,35
T-RGOA-2	22,21˚	4,00	16,41	4,10	43,79˚	2,07	38,02	18,37
T-RGOA-3	22,01˚	4,04	18,42	4,56	43,16˚	2,10	36,17	17,22

Elektrokimyasal analizler

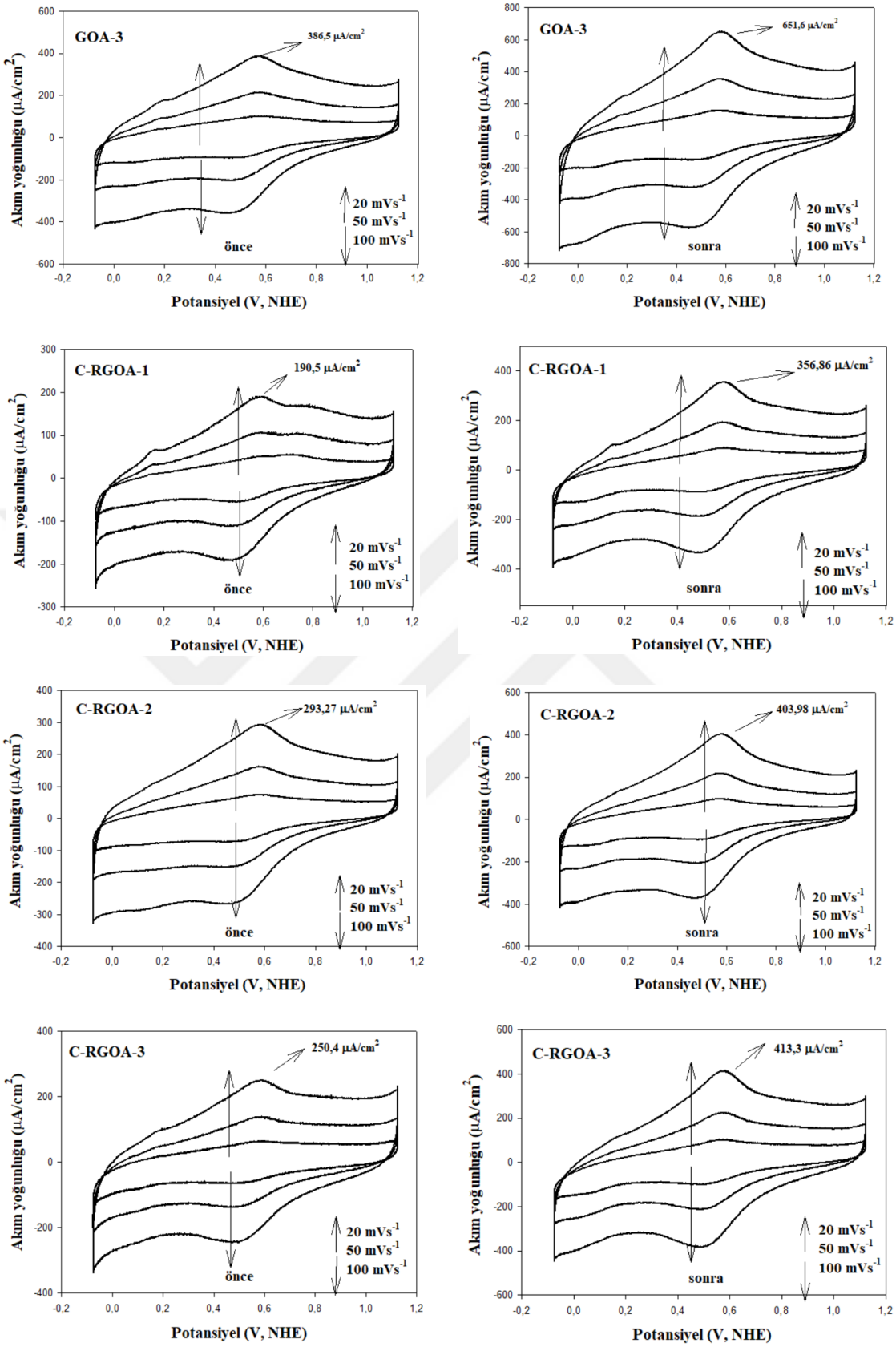
GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lerin CV ve EIS analizleri yapılmıştır. Bu malzemeler 24 saat boyunca korozyona tabi tutulmuştur ve yüzeylerin korozyona karşı davranışı incelenmiştir.

CV analizleri

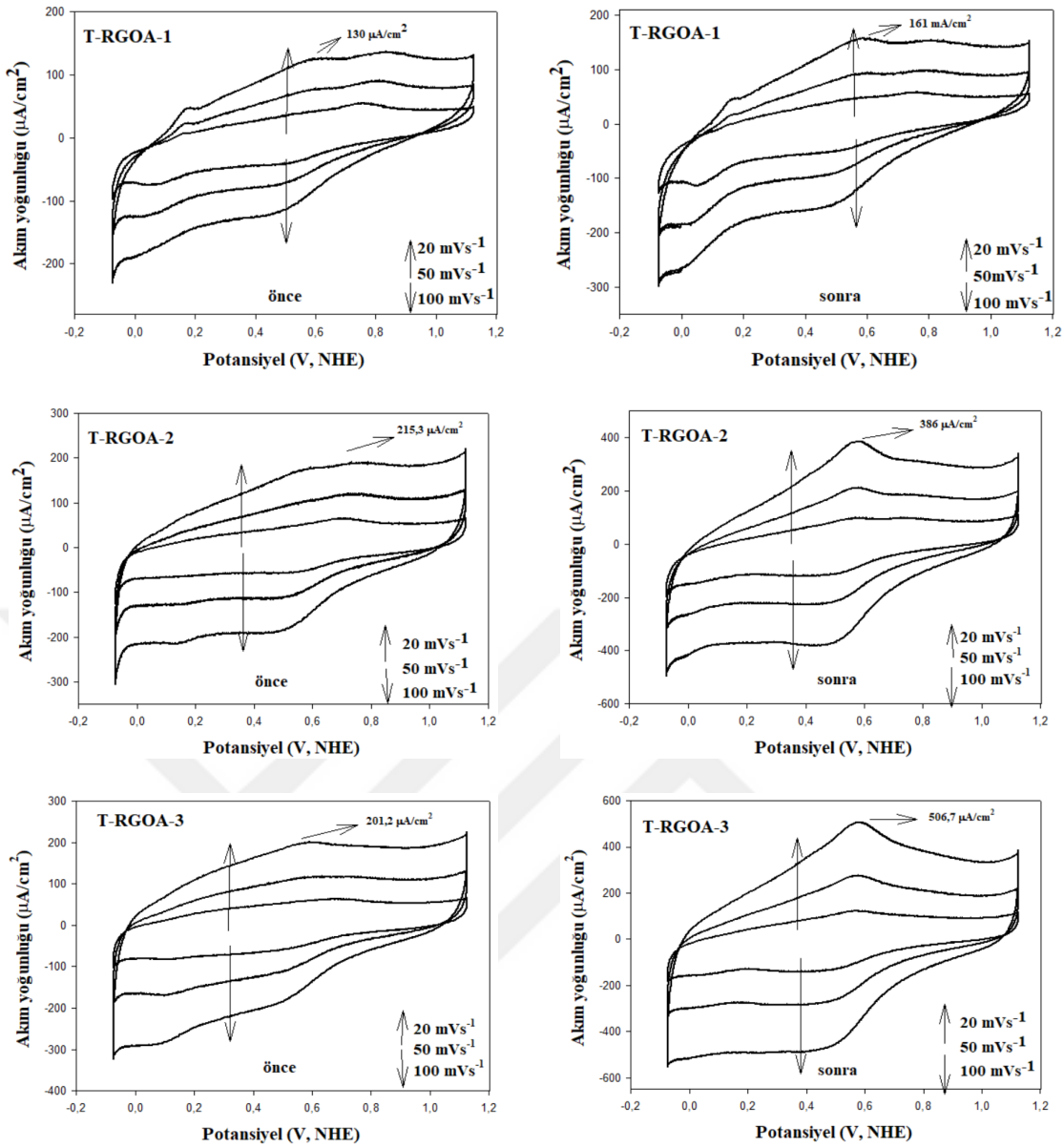
GOA, C-RGOA ve T-RGOA malzemelerinin 20 mV/s, 50 mV/s ve 100 mV/s tarama hızlarında korozyon öncesi ve sonrası CV voltamogramları Şekil 105'de verilmiştir. Sentezlenen malzemelerin CV voltamogramlarının üst bölgesi anodik akım yoğunluğunu, alt bölge katodik akım yoğunluğunu temsil eder. Anodik ve katodik akım bölgeleri, karbon yüzeyindeki elektroaktif grupların varlığı ile ilişkilidir (Bandosz and Ania 2006). Elektrokimyasal korozyon sonrasında tüm grafen aerojellerin anodik ve katodik akım yoğunlukları 400-800 mV aralığında artış göstermiştir. Korozyon sonrası karbon yüzeylerde oluşan karbon oksit grupları hakkında birçok çalışma yapılmıştır. Karbon yüzeyler üzerindeki en olası redoks işlemleri, özellikle kinon ve hidrokinon (Q-HQ) redoks sistemleri olarak belirlenmiştir. Bu redoks reaksiyonları anodik ve katodik piklerden sorumlu elektroaktif bölgelerin yoğunluğunu artırmıştır (Bandosz and Ania 2006). Ayrıca grafen aerojellerin anodik akım yoğunluklarının sayısal değerleri CV grafiklerinde belirtilmiştir. Korozyonun malzemelerin yüzeylerine etkisi aerojellerin fiziksel özelliklerine göre değişiklik göstermiştir.



Şekil 105. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait farklı tarama hızlarındaki CV voltomogramları (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)



Şekil 105. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait farklı tarama hızlarındaki CV voltomogramları (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi) (devamı)

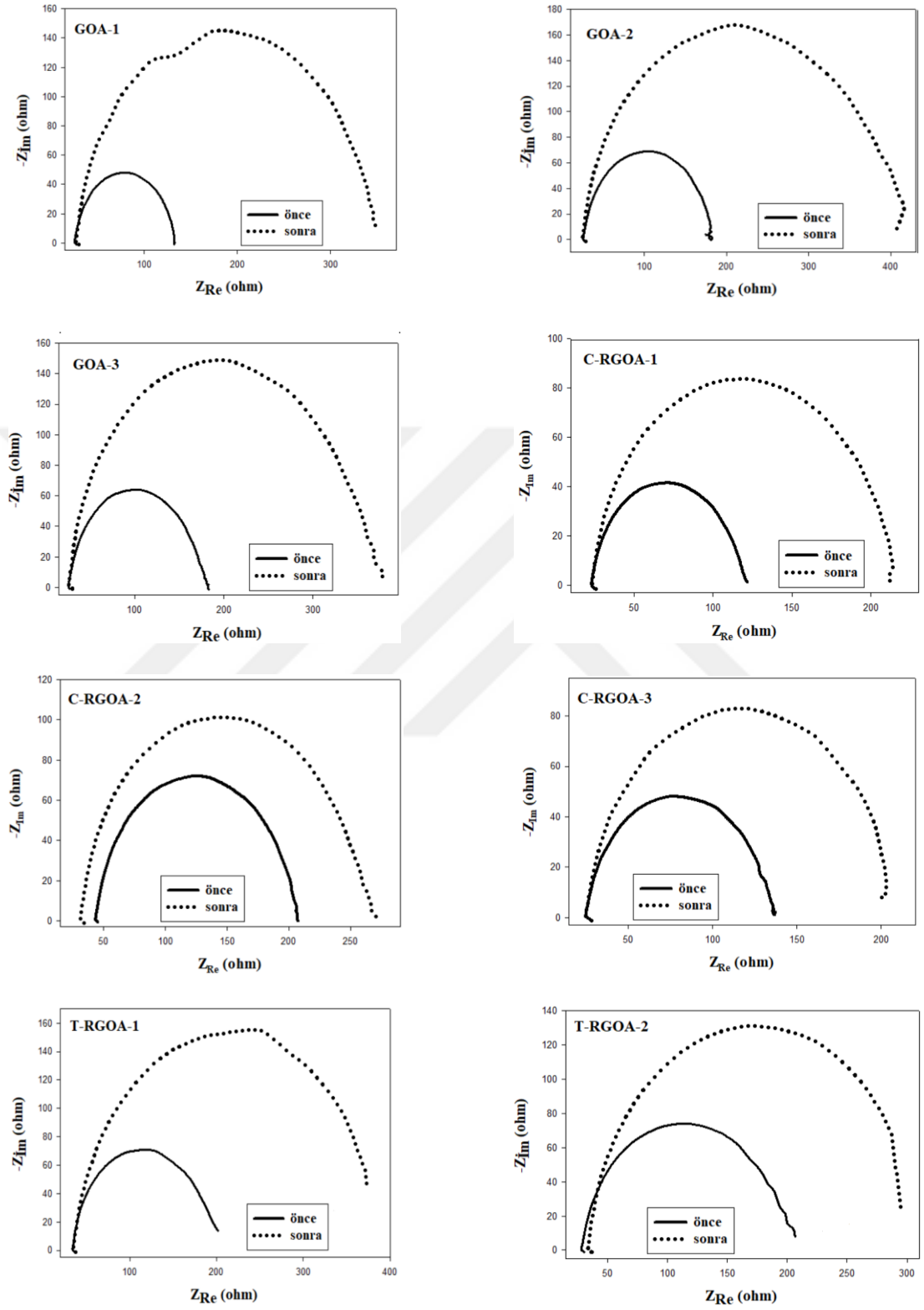


Şekil 105. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait farklı tarama hızlarındaki CV voltomogramları (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)

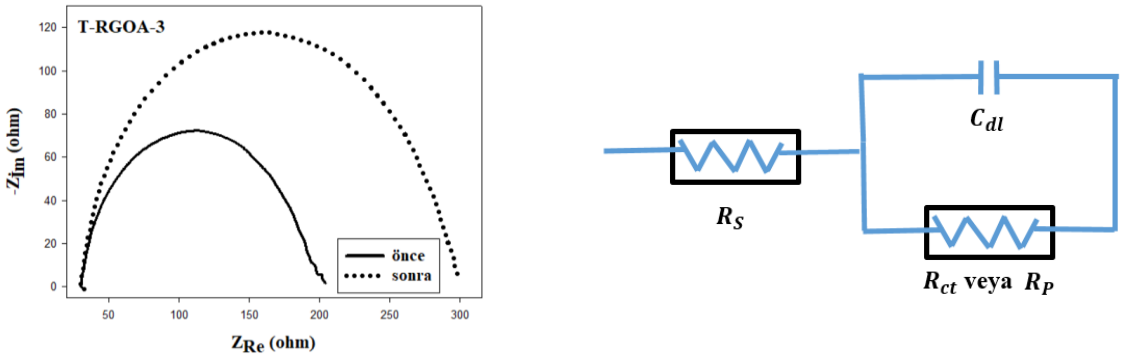
EIS analizleri

Sentezlenen malzemelerin katı/sıvı arayüzey yüzeyindeki iyon transferinin elektrokimyasal dinamik özelliklerini incelemek için EIS testleri gerçekleştirilmiştir. EIS ölçümleri, 1 Hz ile 10^5 kHz frekans aralığında ve 0,9 V sabit potansiyel değerlerinde gerçekleştirilmiştir. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lerin korozyon öncesi ve sonrasına ait Nyquist grafikleri elde edilmiştir ve Şekil 106'da verilmiştir. Orta frekans bölgesindeki yarım daireler, R_{ct}'yi temsil etmektedir. Yarım dairenin çapı ne kadar düşük olursa, iyonların ve elektronların transferi de o kadar hızlı olmaktadır (Lim *et al.* 2015; Zhang *et al.* 2019). Yani, R_{ct}, elektrot-elektrolit arayüzündeki faradaik reaksiyonların kinetiği ile ilgilidir. Korozyondan

sonra, aerojellerin elektrot-elektrolit arayüzünde R_{ct} artmıştır. Korozyon süreci, faradaik reaksiyonların hızının düşmesine neden olmuştur.



Şekil 106. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi)



Şekil 106. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi) (devamı)

Nyquist grafiklerine ait direnç değerleri Tablo 46'da özetlenmiştir. Aerojellerin R_S değerleri birbirine çok yakındır. Korozyondan sonra R_P'si en çok artan malzeme grubu GOA'lerdir. Bu, C-RGOA'ların ve T-RGOA'ların elektrot-elektrolit arayüzeyinin korozyon işlemine karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir.

Tablo 46. GOA, C-RGOA ve T-RGOA'lara ait Direnç Değerleri

Malzeme	R_S (ohm)	R_{ct} (ohm)	R_P (ohm)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası		
GOA-1	28,60/30,15	132,04/348,52	103,44/318,37
GOA-2	26,74/28,27	174,25/407,42	147,51/379,15
GOA-3	27,25/30,39	182,80/377,78	155,55/347,39
C-RGOA-1	24,78/25,76	121,79/212,59	97,01/186,83
C-RGOA-2	45,35/33,94	207,41/272,29	162,06/238,35
C-RGOA-3	28,72/28,19	137,18/199,71	108,46/171,52
T-RGOA-1	36,80/37,61	201,89/373,40	165,09/335,79
T-RGOA-2	30,69/36,40	206,57/295,55	175,88/259,15
T-RGOA-3	33,16/32,64	204,24/301,79	171,08/269,15

GOA, C-RGOA ve T-RGOA Destekli Pt Katalizörlerin Karakterizasyonu

GOA, C-RGOA ve T-RGOA ile desteklenmiş Pt katalizörlerinin ICP-MS, TEM, XRD analizleri ve elektrotların temas açısı ölçümleri, 2D-3D topografya ve pürüzlülük değerleri ölçülmüştür. Ayrıca Pt katalizörlere ait elektrokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir.

ICP-MS analizleri

Süperkritik depozisyon tekniği ile hazırlanan katalizörlerde hedeflenen kütlece Pt yükleme oranı % 20'dir. GOA, C-RGOA ve T-RGOA ile desteklenmiş Pt katalizörlerinin

kütlece % Pt miktarlarını belirlemek için ICP-MS analizleri yapılmıştır. ICP-MS analiz sonuçları Tablo 47'de verilmiştir. En yüksek oranda Pt yüklenen katalizörler Pt/T-RGOA grubudur. T-RGOA desteklerinin BET yüzey alanının yüksek olması Pt yükleme oranlarını olumlu yönde etkilemiştir. En düşük yükleme oranları % 8,26 ile Pt/C-RGOA-2 ve % 9,45 ile Pt/GOA-3 katalizörlerine aittir.

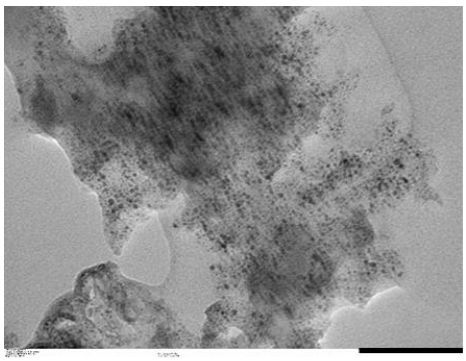
Tablo 47. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait ICP-MS Sonuçları

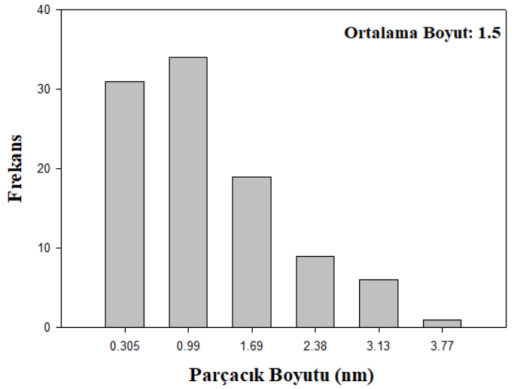
Katalizör	Pt oranı w/w (%)	Katalizör	Pt oranı w/w (%)	Katalizör	Pt oranı w/w (%)
Pt/GOA-1	14,56	**Pt/C-RGOA-1**	15,21	**Pt/T-RGOA-1**	17,3
Pt/GOA-2	11,88	**Pt/C-RGOA-2**	8,26	**Pt/T-RGOA-2**	27,5
Pt/GOA-3	9,45	**Pt/C-RGOA-3**	14,48	**Pt/T-RGOA-3**	25,5

TEM analizleri

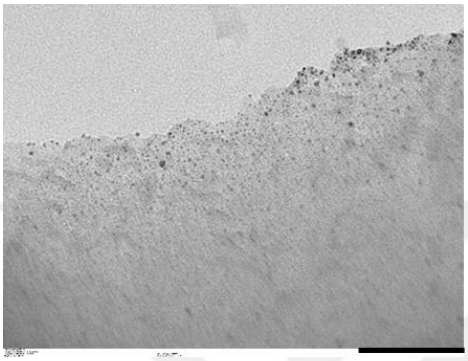
Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin TEM görüntüleri (100 nm) ve parçacık boyut analizleri Şekil 107'de verilmiştir. TEM görüntülerinde Pt parçacıkların destek malzeme yüzeyine noktalar şeklinde dağıldığı görülmektedir. Parçacık boyut analizi ImageJ programı kullanılarak 100 ayrı noktadan ölçüm alarak yapılmıştır.

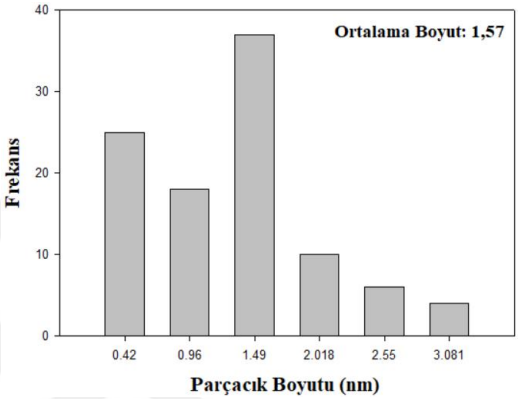
Katalizör sentezinde metal nanoparçacıkların boyutu ve dağılımı önemli bir parametredir. Katalizör sentezinde kullanılan yöntem çeşidi, bu parametreleri etkilemektedir. Daş ve ark., destek malzemesi olarak ticari GR ile iki farklı katalizörü hazırlama yöntemi kullanarak Pt katalizörleri sentezlemişlerdir. Pt/G1 katalizörünü sentezlemek için mikrodalga yöntemi ve H_2PtCl_6 öncüsü, Pt/G2 katalizörünü sentezlemek için ise süperkritik depozisyon yöntemi kullanılmıştır. Süperkritik akışkan olarak $SCCO_2$, Pt kaynağı olarak $Pt(cod)me_2$ organometalik bileşiği kullanılmıştır. Pt/G1 ve Pt/G2 katalizörlerinin ortalama parçacık boyutu sırasıyla 3,4 nm ve 1,5 nm olarak ölçülmüştür. Süperkritik depozisyon yöntemiyle hazırlanan Pt/G2 katalizörünün daha iyi PEM yakıt hücresi performansına ve korozyon direncine sahip olduğu bildirilmiştir (Daş *et al.* 2016).



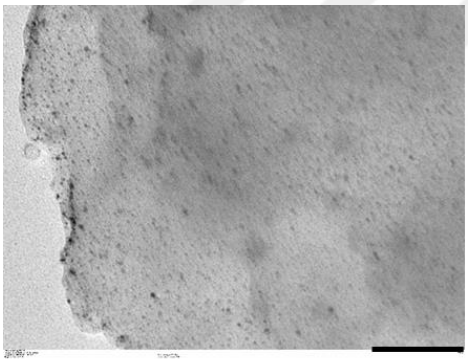


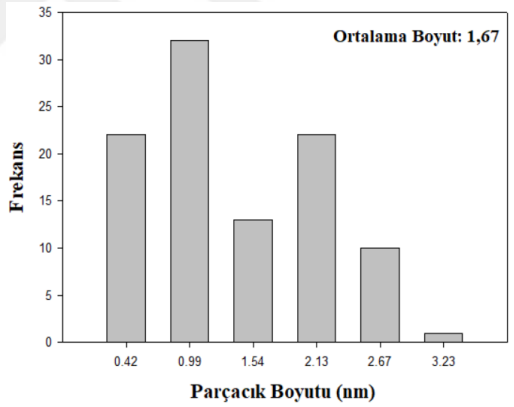
Pt/GOA-1



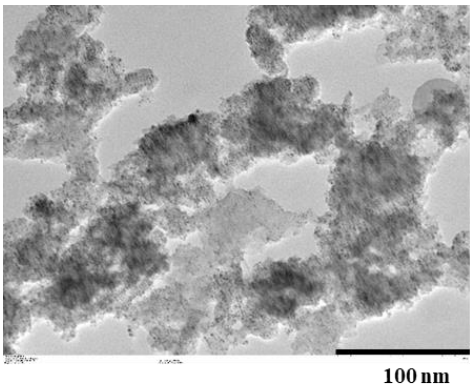


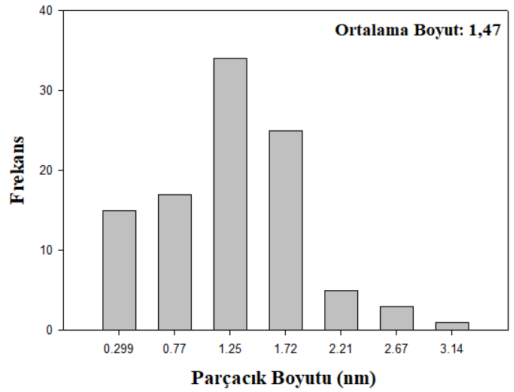
Pt/GOA-2





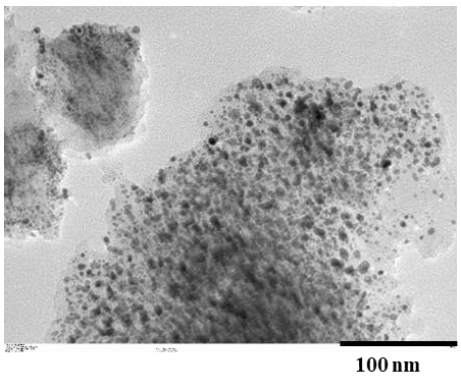
Pt/GOA-3

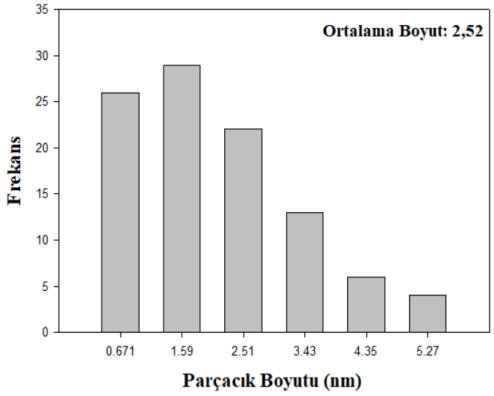




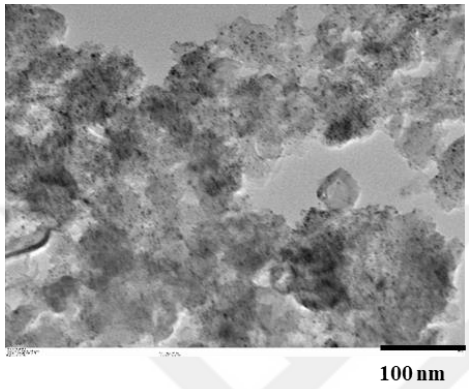
Pt/C-RGOA-1

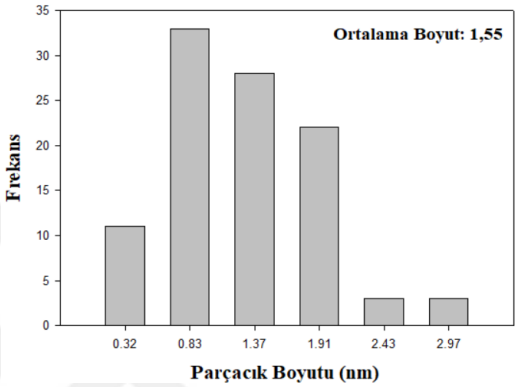
Şekil 107. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait TEM görüntüleri ve Pt boyut analizleri



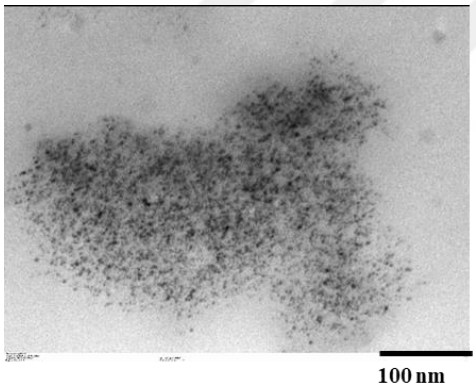


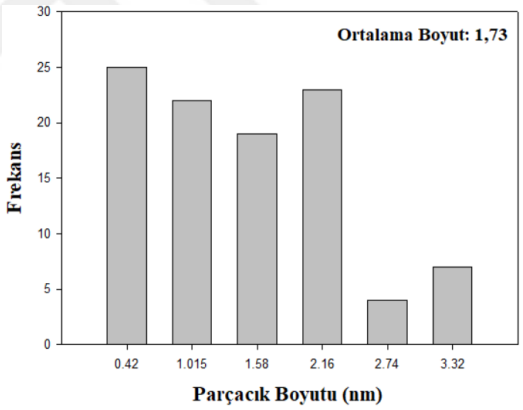
Pt/C-RGOA-2



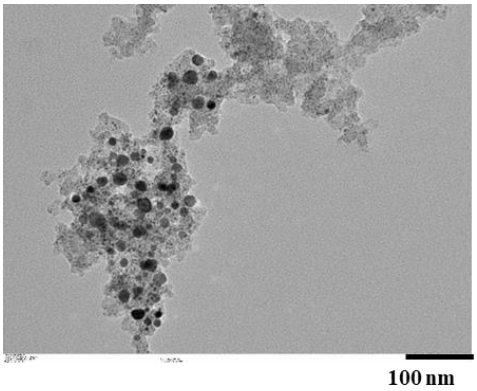


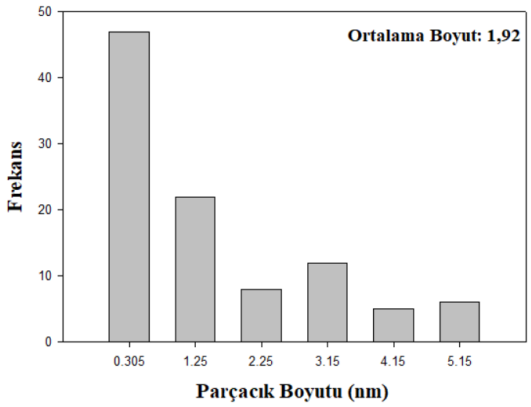
Pt/C-RGOA-3





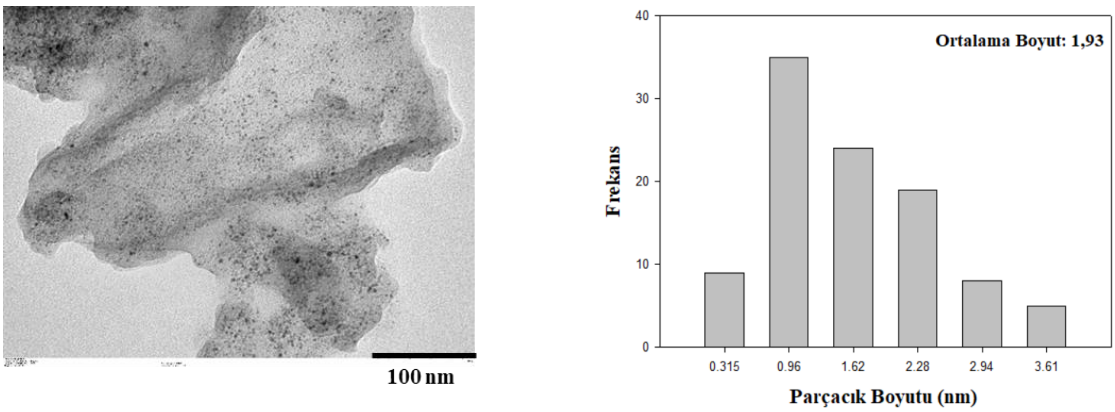
Pt/T-RGOA-1





Pt/T-RGOA-2

Şekil 107. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait TEM görüntüleri ve Pt boyut analizleri (devamı)



Pt/T-RGOA-3

Şekil 107. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait TEM görüntüleri ve Pt boyut analizleri (devamı)

Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin TEM görüntülerine ait Pt ortalama parçacık boyutları Tablo 48'de verilmiştir. Pt/C-RGOA-2 katalizörü (2,52 nm) dışında hepsi Pt ortalama parçacık boyutu 2 nm'nin altındadır. Yano ve ark. nanokapsül yöntemini kullanarak farklı Pt nanoparçacık boyutlarına sahip Pt katalizörlerini sentezlemiştir. Genel olarak, 2 nm kadar küçük Pt nanoparçacıklarının, tüm karbon destek yüzeyi üzerinde yüksek ve homojen bir şekilde dağıldıkları sürece yüksek performansı koruduklarını ve oldukça dayanıklı olduklarını bildirmişlerdir (Yano *et al.* 2016). Ayrıca literatür çalışmaları, Pt katalizörlerinin dayanımının, destek yüzeyi üzerindeki nanopartiküllerin dağılım durumuna, partiküller arasındaki mesafeye, partiküller arasındaki etkileşime ve ayrıca Pt partikül boyutuna bağlı olduğunu göstermektedir (Yano *et al.* 2016).

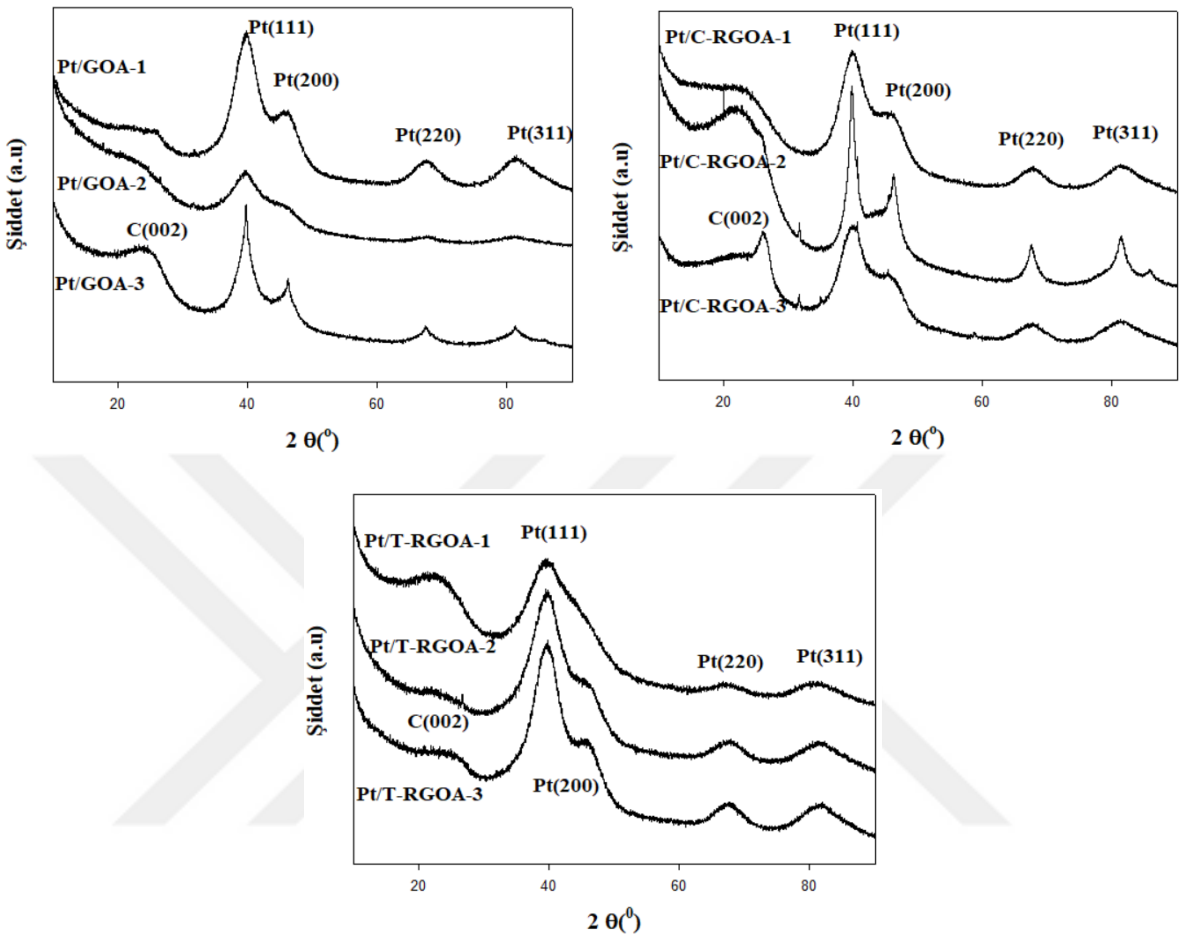
Tablo 48. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerinin Pt Ortalama Parçacık Boyutları

Katalizör	Pt ortalama parçacık boyutu (nm)	Katalizör	Pt ortalama parçacık boyutu (nm)	Katalizör	Pt ortalama parçacık boyutu (nm)
Pt/GOA-1	1,50	**Pt/C-RGOA-1**	1,47	**Pt/T-RGOA-1**	1,73
Pt/GOA-2	1,57	**Pt/C-RGOA-2**	2,52	**Pt/T-RGOA-2**	1,92
Pt/GOA-3	1,67	**Pt/C-RGOA-3**	1,55	**Pt/T-RGOA-3**	1,93

XRD analizleri

Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin XRD spektrumları Şekil 108'de verilmiştir. Pt/grafen aerojellerin spektrumlarında $2\theta=21,5^0$-$25,9^0$ açı aralığında bulunan geniş kırınım pikleri, C(002) düzlemine ait grafitik karbonu temsil etmektedir (Samancı *et al.* 2021). Pt/GOA katalizör grubunun $2\theta=39,6^0$, $2\theta=46,2^0$, $2\theta=67,4^0$, $2\theta=81,5^0$ açılarında, Pt/C-RGOA katalizör grubunun $2\theta=39,8^0$, $2\theta=46,4^0$, $2\theta=67,4^0$, $2\theta=81,2^0$ açılarında ve Pt/T-RGOA

katalizör grubunun $2\theta=39,5^0$, $2\theta=45,9^0$, $2\theta=67,4^0$, $2\theta=81,7^0$ açılarında belirgin kırınım pikleri mevcuttur. Bu kırınım pikleri sırasıyla karakteristik yüzey merkezli kübik (ffc), Pt(111), Pt(200), Pt(220) ve Pt(311) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir (Chu *et al.* 2010).



Şekil 108. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait XRD spektrumları

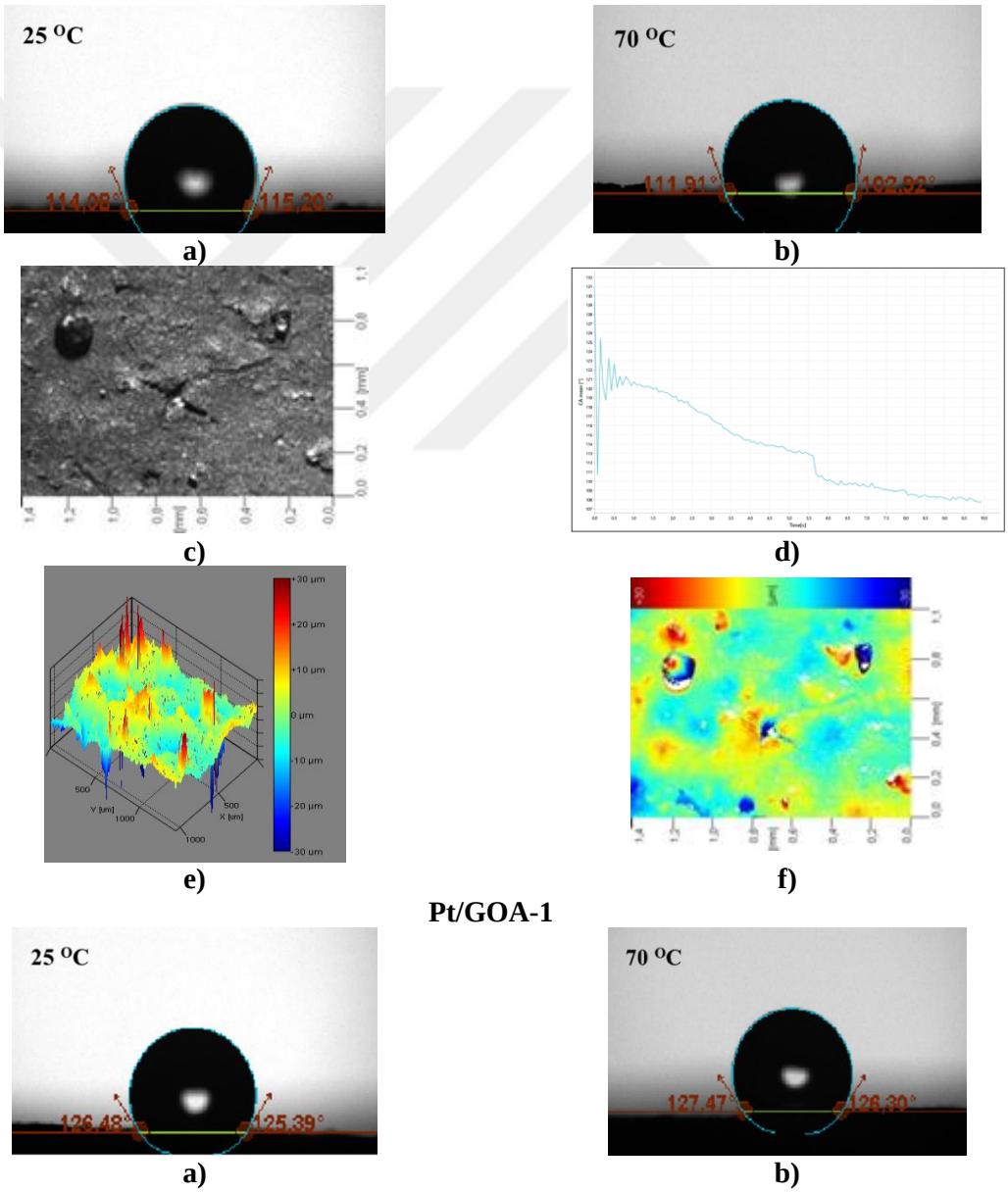
Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin ortalama kristal boyutları Tablo 49'da verilmiştir. Pt'nin ortalama kristal boyutları, belirgin pikler dikkate alınarak ve Sherrer denklemi (denklem 18) kullanılarak hesaplanmıştır. Pt/C-RGOA-2 katalizörü dışında bütün katalizörlerin ortalama kristal boyutu yaklaşık 2 nm ve altındadır. Katalizörlerin XRD analizinde ölçülen Pt kristal boyutları ile TEM spektroskopisinde gözlemlenen Pt parçacık boyutları arasında belirgin bir uyum sağlanmıştır. Bu uyum, destek malzeme üzerine dağıtılan Pt metallerinin yüzeyde aglomera olmadan homojen olarak dağılımı ile açıklanmaktadır (Gonzalez-Castano *et al.* 2021).

Tablo 49. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait Ortalama Kristal Boyutları

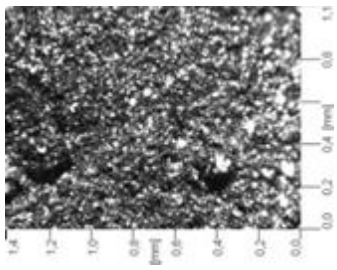
Katalizör	Pt ortalama kristal boyutu (nm)	Katalizör	Pt ortalama kristal boyutu (nm)	Katalizör	Pt ortalama kristal boyutu (nm)
Pt/GOA-1	2,07	**Pt/C-RGOA-1**	2,09	**Pt/T-RGOA-1**	1,42
Pt/GOA-2	1,52	**Pt/C-RGOA-2**	4,85	**Pt/T-RGOA-2**	1,46
Pt/GOA-3	2,01	**Pt/C-RGOA-3**	2,09	**Pt/T-RGOA-3**	1,88

Temas açısı ölçümleri

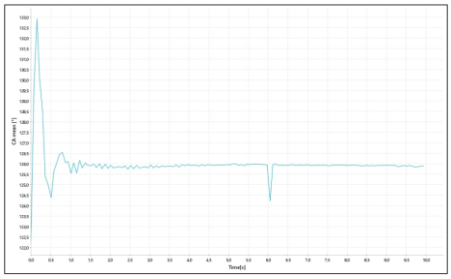
Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait elektrot yüzeylerinin temas açısı değerleri (25 ^{0}C, 70 ^{0}C), 2D görüntüleri, zamana bağlı temas açısı grafikleri (25 ^{0}C, 10 s), 3D ve 2D topografya görüntüleri Şekil 109'da verilmiştir.



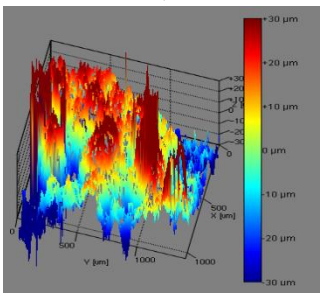
Şekil 109. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3D topografya görüntüleri, **f)** 2D topografya görüntüleri



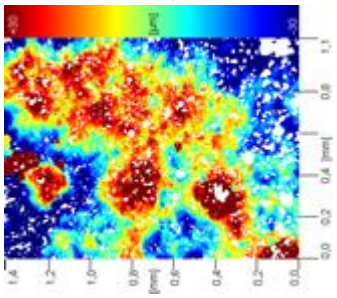
c)



d)

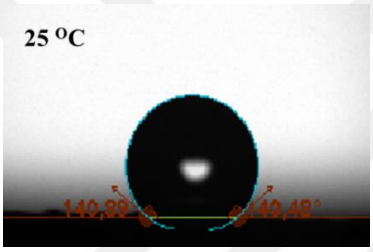


e)

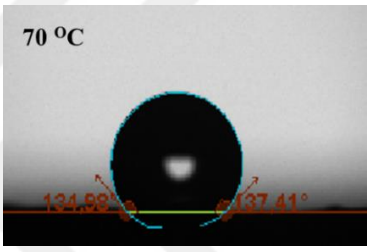


f)

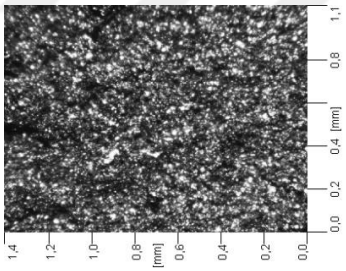
Pt/GOA-2



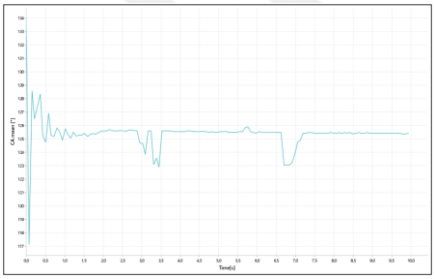
a)



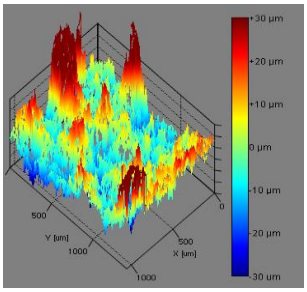
b)



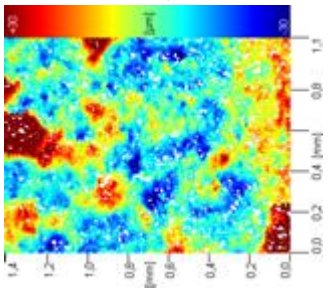
c)



d)



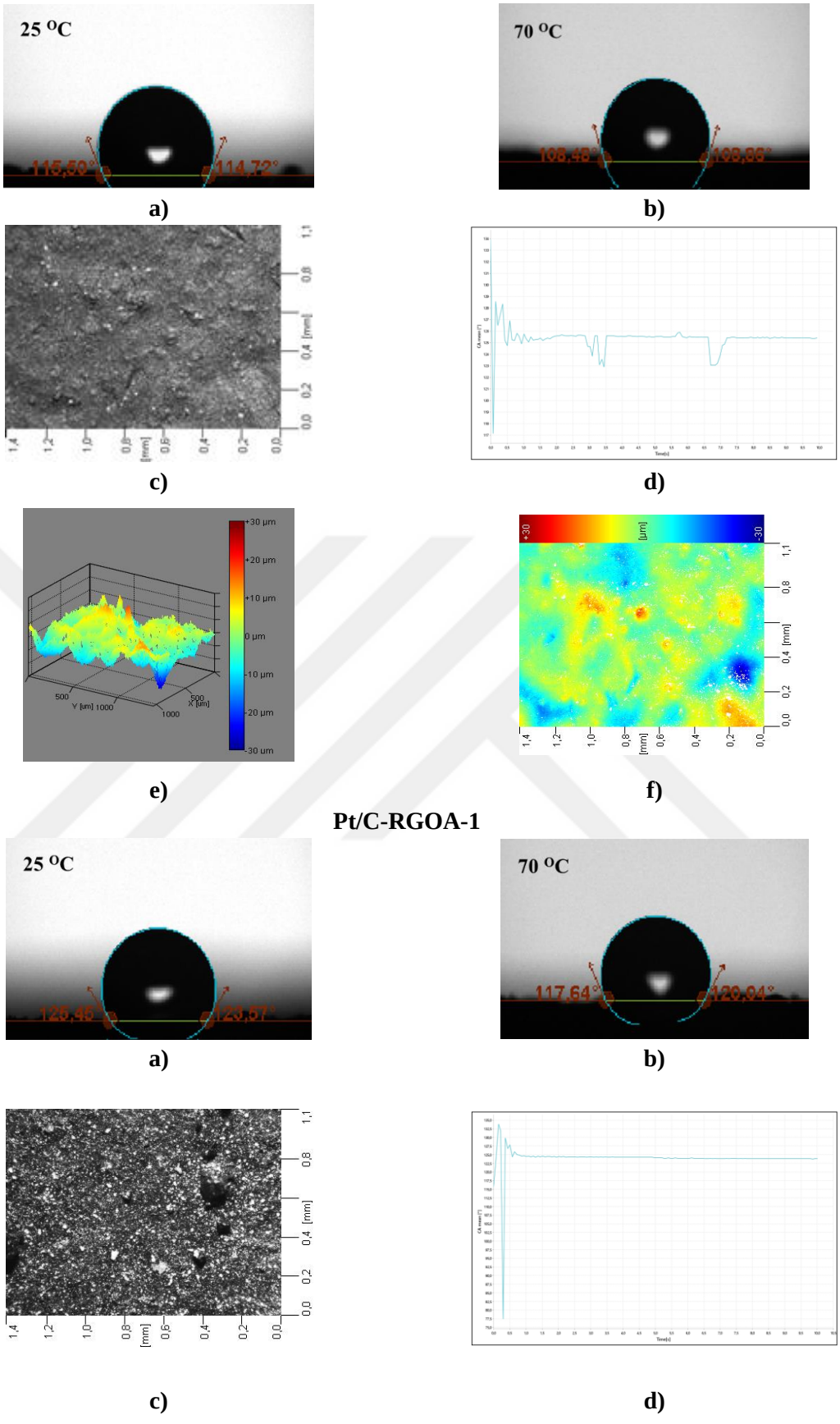
e)



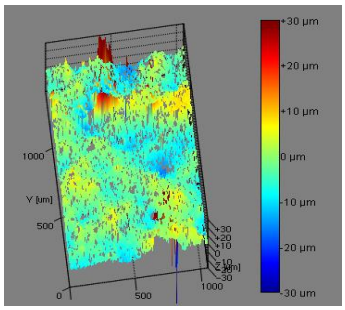
f)

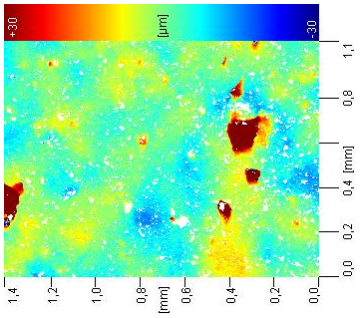
Pt/GOA-3

Şekil 109. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3D topografya görüntüleri, **f)** 2D topografya görüntüleri (devamı)



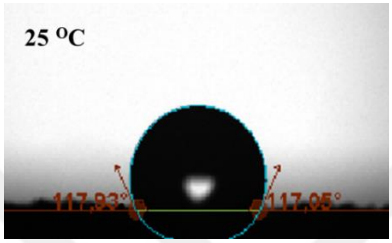
Şekil 109. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3D topografya görüntüleri, **f)** 2D topografya görüntüleri (devamı)

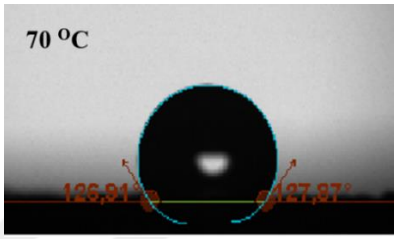




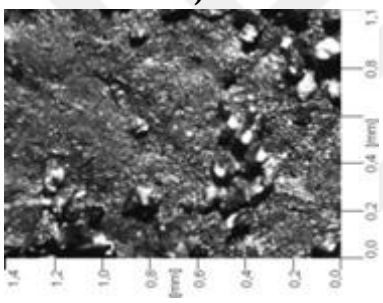
e) **f)**

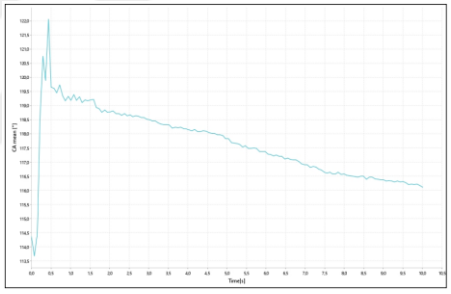
Pt/C-RGOA-2



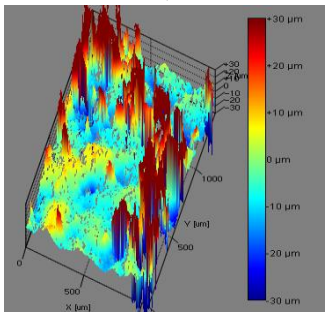


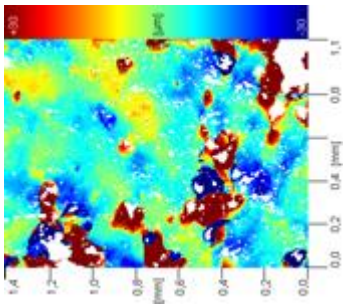
a) **b)**





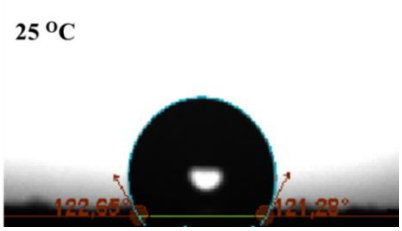
c) **d)**

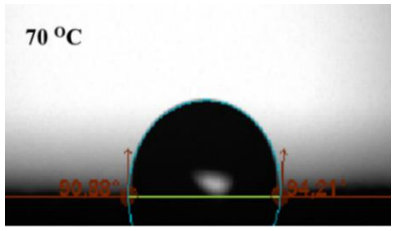




e) **f)**

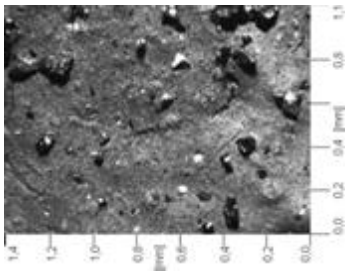
Pt/C-RGOA-3



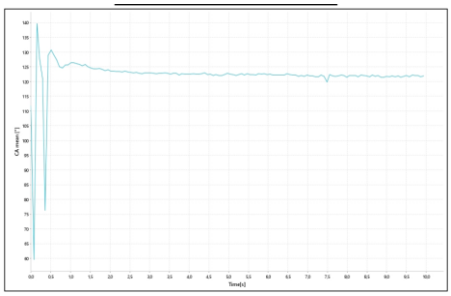


a) **b)**

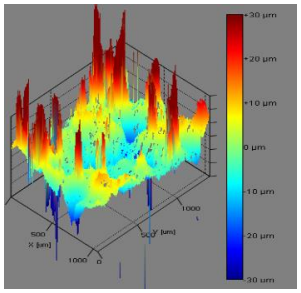
Şekil 109. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3D topografya görüntüleri, **f)** 2D topografya görüntüleri (devamı)



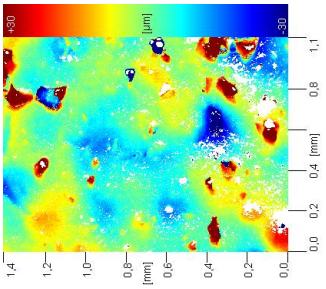
c)



d)

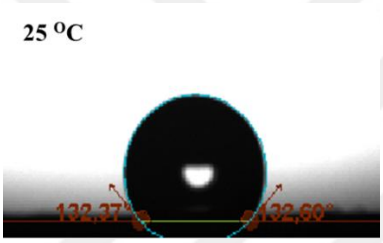


e)

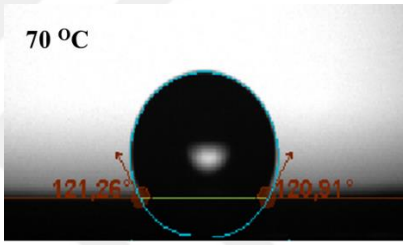


f)

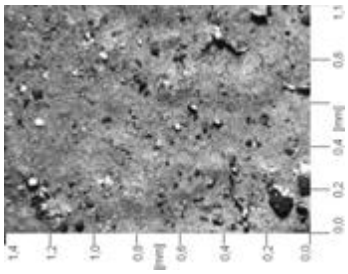
Pt/T-RGOA-1



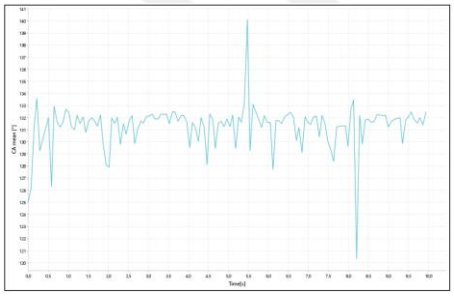
a)



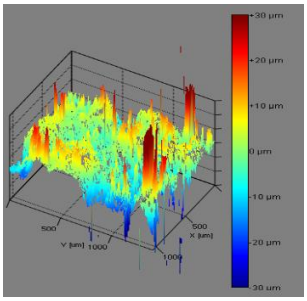
b)



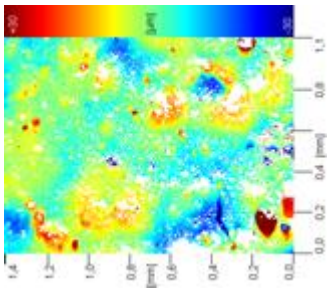
c)



d)



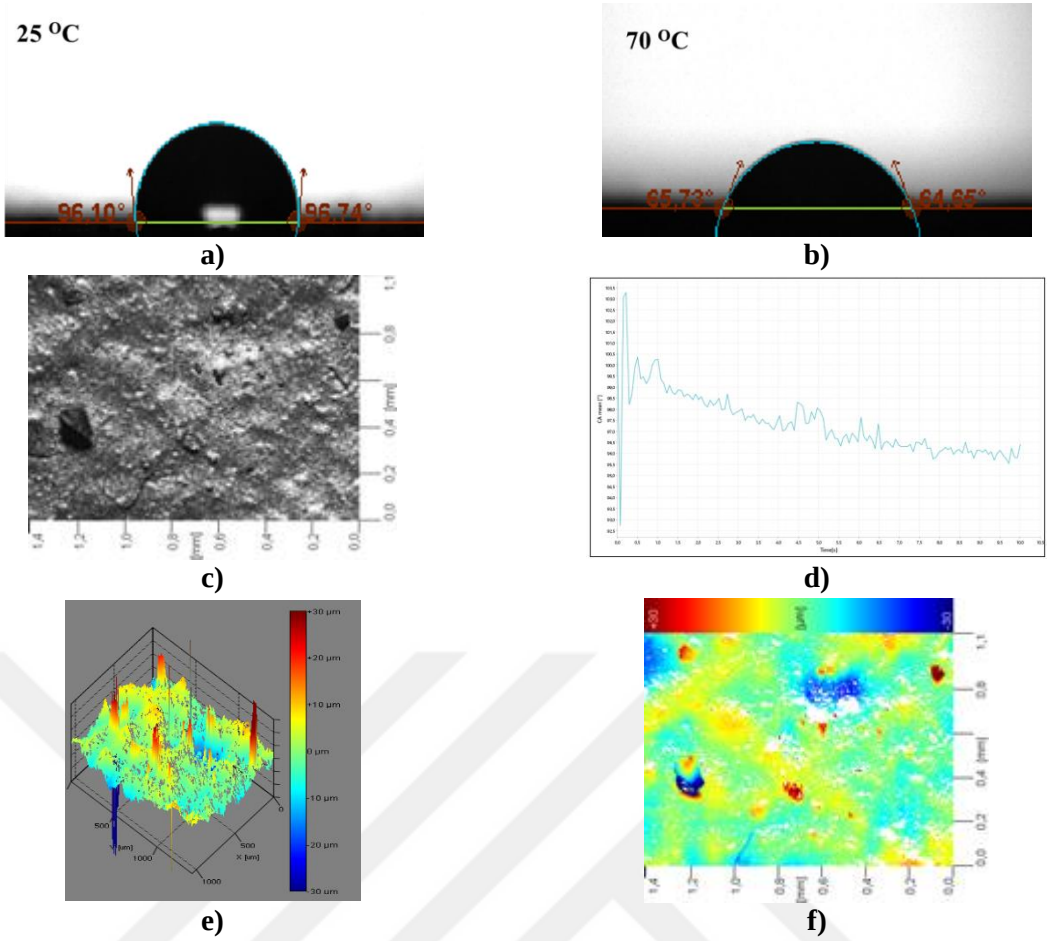
e)



f)

Pt/T-RGOA-2

Şekil 109. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3D topografya görüntüleri, **f)** 2D topografya görüntüleri (devamı)



Pt/T-RGOA-3

Şekil 109. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin elektrot yüzeylerinin, **a)** temas açısı değerleri (25 ^{0}C), **b)** temas açısı değerleri (70 ^{0}C), **c)** 2D görüntüler, **d)** zamana bağlı temas açısı grafikler (25 ^{0}C, 10 s), **e)** 3D topografya görüntüleri, **f)** 2D topografya görüntüleri (devamı)

Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin elektrot yüzeylerinin, ortalama temas açısı ve pürüzlülük değerleri Tablo 50'de verilmiştir. Genel olarak elektrot yüzeyleri hidrofobiktir. Sıcaklık artışından en çok etkilenen yüzey ise Pt/T-RGOA-3 katalizörüdür.

Tablo 50. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait Elektrot Yüzeylerinin, Ortalama Temas Açısı ve Pürüzlülük Değerleri

Katalizör	Ortalama temas açısı (25 ^{0}C)	Ortalama temas açısı (70 ^{0}C)	Pürüzlülük (Ra, µm, 25 ^{0}C) Yatay/Dikey
Pt/GOA-1	114,64^0	107,42^0	3,15/4,26
Pt/GOA-2	125,94^0	126,88^0	13,61/11,57
Pt/GOA-3	140,69^0	136,20^0	7,05/13,12
Pt/C-RGOA-1	115,11^0	108,67^0	3,20/3,09
Pt/C-RGOA-2	124,51^0	118,84^0	2,40/2,60
Pt/C-RGOA-3	117,49^0	127,39^0	14,58/8,31
Pt/T-RGOA-1	121,99^0	92,55^0	3,93/5,60
Pt/T-RGOA-2	132,49^0	121,09^0	3,99/3,21

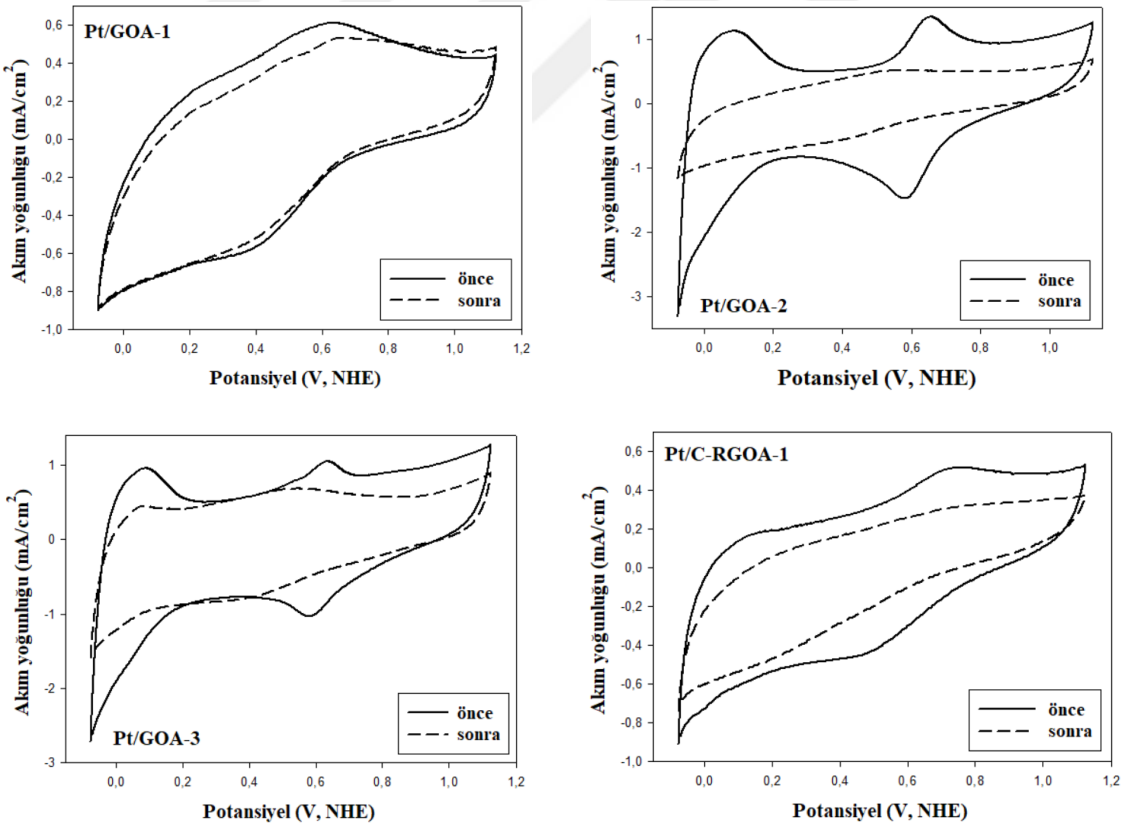
Pt/T-RGOA-3	96,42^0	65,19^0	3,97/2,10

Elektrokimyasal analizler

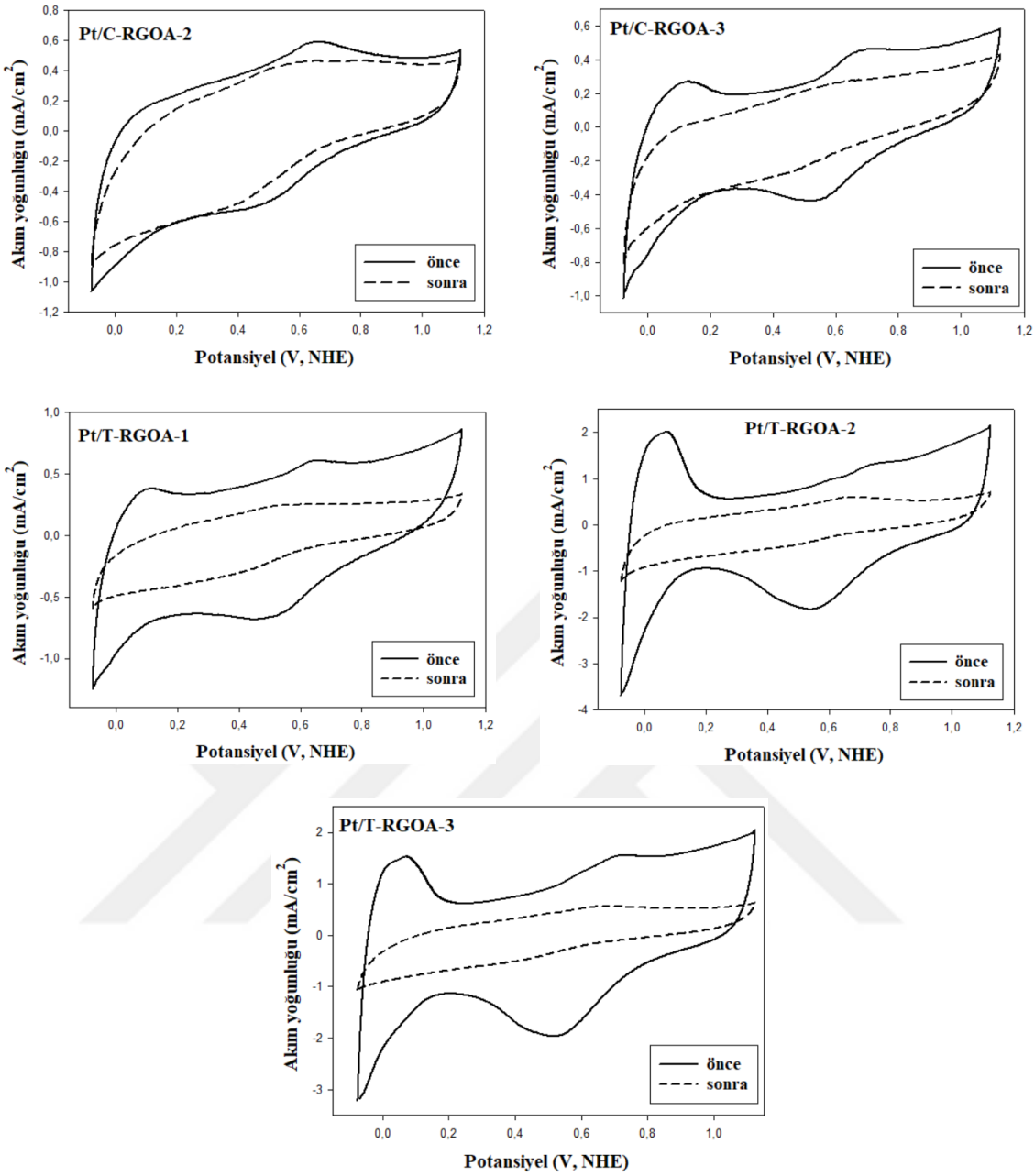
Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait bazı elektrokimyasal karakterizasyonlar yapılmıştır. Bunlar, CV, LSV (ORR ve tafel analizleri), kronoamperometre, EIS ve tekli yakıt pili performans analizleridir.

CV analizleri

Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait CV ölçümleri yapılmıştır ve korozyon öncesi ve sonrasına ait voltamogramlar Şekil 110'da verilmiştir. Analizler, 50 mV/s tarama hızında (-0,28)-(0,92) V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Tüm katalizörler (-0,28)-(0,3) V'de H_2 adsorpsiyon/desorpsiyon piklerini ve (0,4)-(0,8) V aralığında Pt oksidasyon/redüksiyon piklerini göstermiştir. Korozyon sonrasında bu piklerin şiddetleri oldukça azalmıştır. Ayrıca, EDL bölgesi korozyondan en çok etkilenen katalizör grubu Pt/T-RGOA'lerdir. Katalizör destek malzemelerin yüzey özelliklerindeki farklılıklar, Pt parçacıkların yüzeyde yüklenme miktarını, dağılımı ve boyutunu değiştirdiği için elektrokimyasal davranışlarında da farklılıklar meydana getirmiştir.



Şekil 110. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait CV voltamogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)



Şekil 110. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait CV voltamogramları (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)

Katalizörlerin ESCA'sı, kapasitif akımın etkisi hariç tutularak H_2 adsorpsiyon bölgesinin altındaki alan kullanılarak hesaplanmıştır (denklem 21) (Oztuna *et al.* 2017). Korozyon öncesi ve sonrasına ait ESCA'lar, SSA_{Pt}'lar ve U_{Pt} değerleri hesaplanmıştır ve Tablo 51'de özetlenmiştir. En yüksek ECSA değeri 93,5 m^2/g ile Pt/T-RGOA-2'ye aittir. Korozyon sonrası bütün katalizörlerin ECSA'sı azalmıştır. En yüksek ECSA kaybı % 70,59 ile Pt/T-RGOA-2'ye, en düşük ECSA kaybı ise % 7,38 ile Pt/C-RGOA-3'ye aittir. Katalizörlerdeki ECSA kaybının nedeni, hem H_2 hem de O_2 bölgesinde elektrokimyasal reaksiyon sırasında Pt parçacıklarının topaklaşması/sinterlenmesidir (Pothaya *et al.* 2019). Literatür çalışmalarında Pt'nin aglomerasyonu/sinterlenmesi üzerine üç olası fenomenden

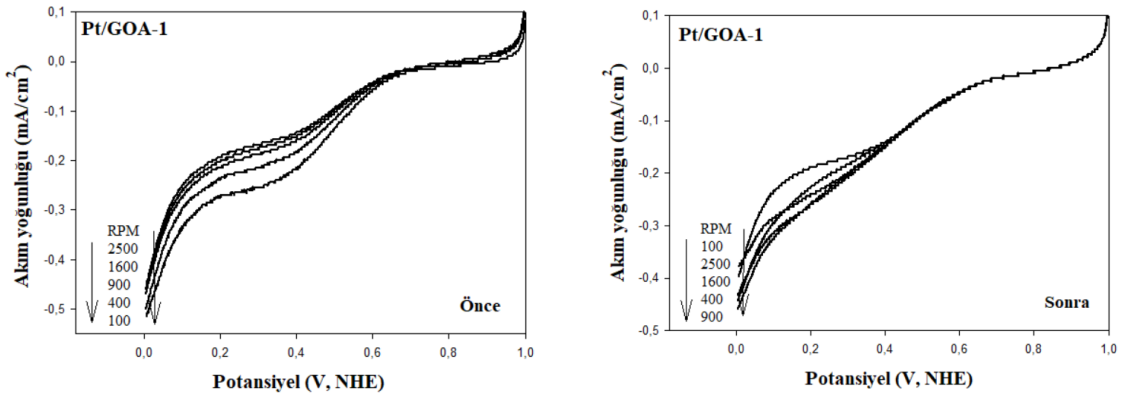
bahsedilmiştir: (i) Pt çözünmesi ve yeniden biriktirme (Honji *et al.* 1988; Watanabe *et al.* 1994), (ii) Pt'nin desteklenen karbon malzeme üzerindeki göçü (Blurton *et al.* 1978; Zhai *et al.* 2007) ve (iii) Pt'nin karbon üzerinde taşınması (Honji *et al.* 1988; Watanabe *et al.* 1994).

Tablo 51. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait ECSA, SSA_{Pt} ve U_{Pt} Değerleri

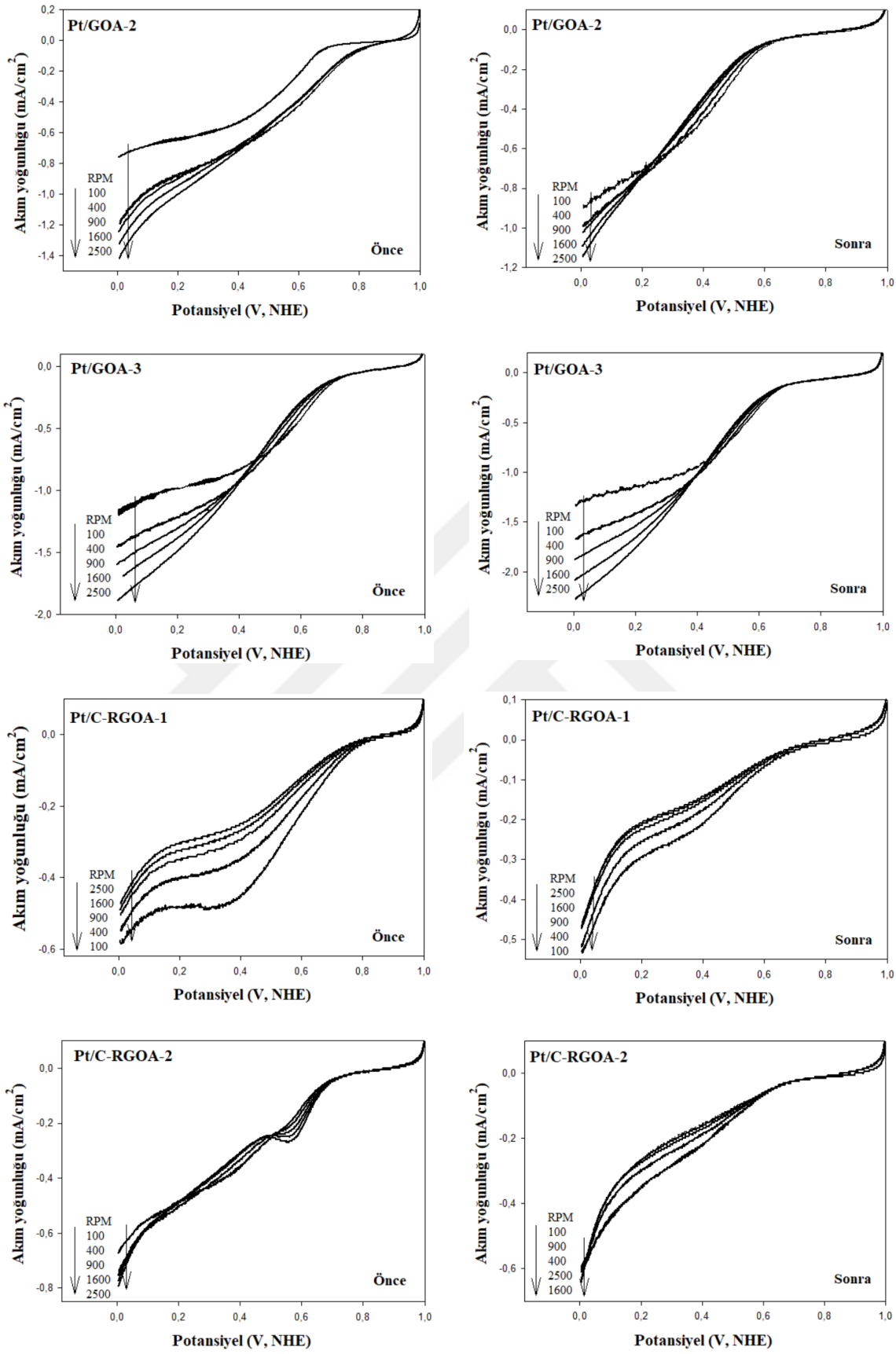
Katalizör	ECSA (m^2/g)		ECSA kayıp (%)	SSA_{Pt} (m^2/g_{Pt})	U_{Pt} (%)
	Önce	Sonra			
Pt/GOA-1	26,15	23,48	10,21	135,45	19,31
Pt/GOA-2	84,40	35,92	57,44	184,46	45,75
Pt/GOA-3	71,71	35,78	50,11	139,49	51,41
Pt/C-RGOA-1	29,76	23,51	21,00	134,15	22,18
Pt/C-RGOA-2	29,21	25,10	14,07	57,81	50,53
Pt/C-RGOA-3	25,08	23,23	7,38	134,15	18,70
Pt/T-RGOA-1	29,60	13,60	54,05	197,45	15,00
Pt/T-RGOA-2	93,50	27,60	70,59	192,04	48,69
Pt/T-RGOA-3	68,03	32,72	51,90	149,14	45,62

ORR analizleri

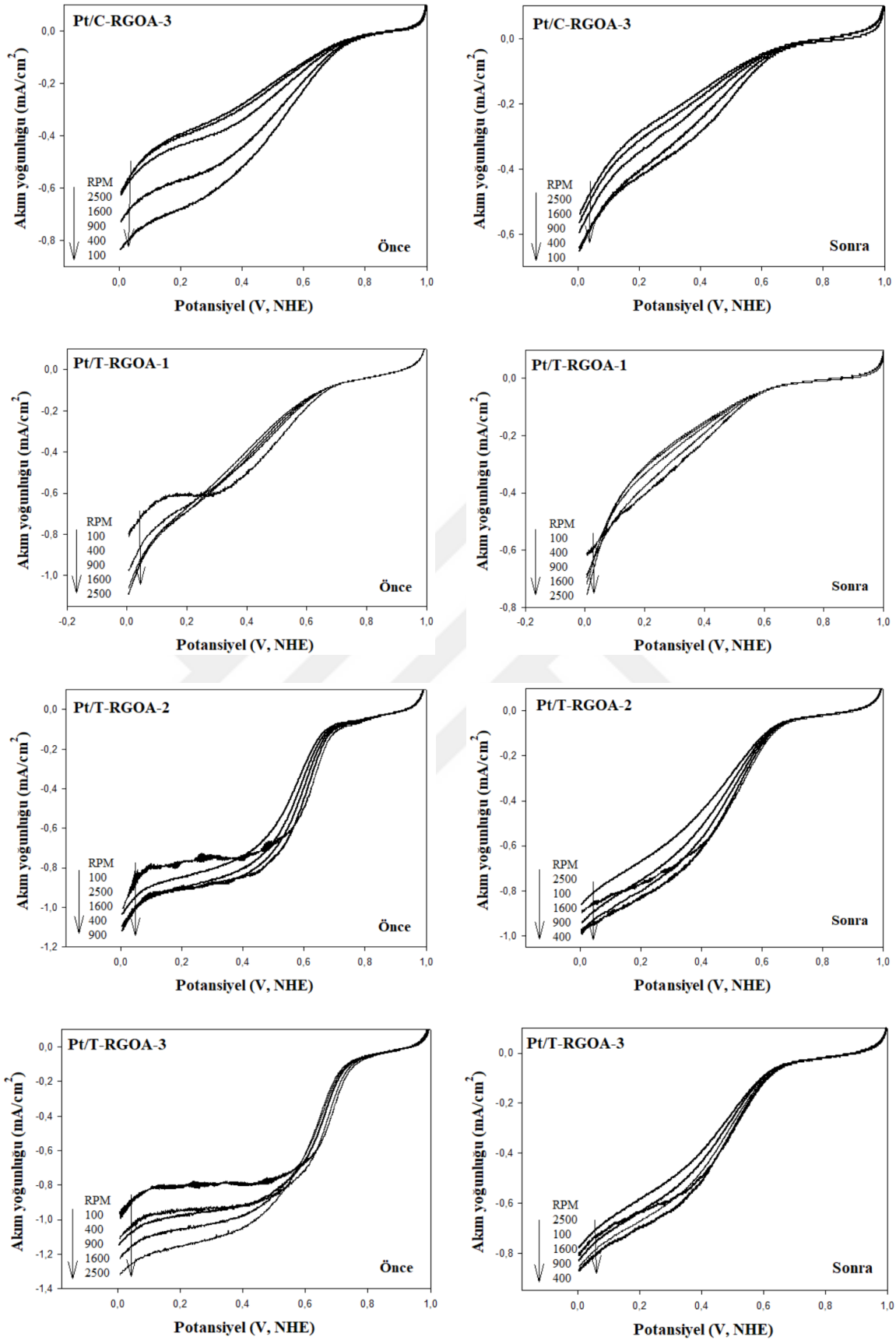
Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait LSV ölçümleri yapılmıştır ve korozyon öncesi ve sonrasına ait eğriler Şekil 111'de verilmiştir. Analizler, 5 mV/s tarama hızında (-0,2)-(0,8) V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 5 farklı dönme hızında (100, 400, 900, 1600 ve 2500 rpm) alınmıştır.



Şekil 111. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait LSV eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)



Şekil 111. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait LSV eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)



Şekil 111. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait LSV eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)

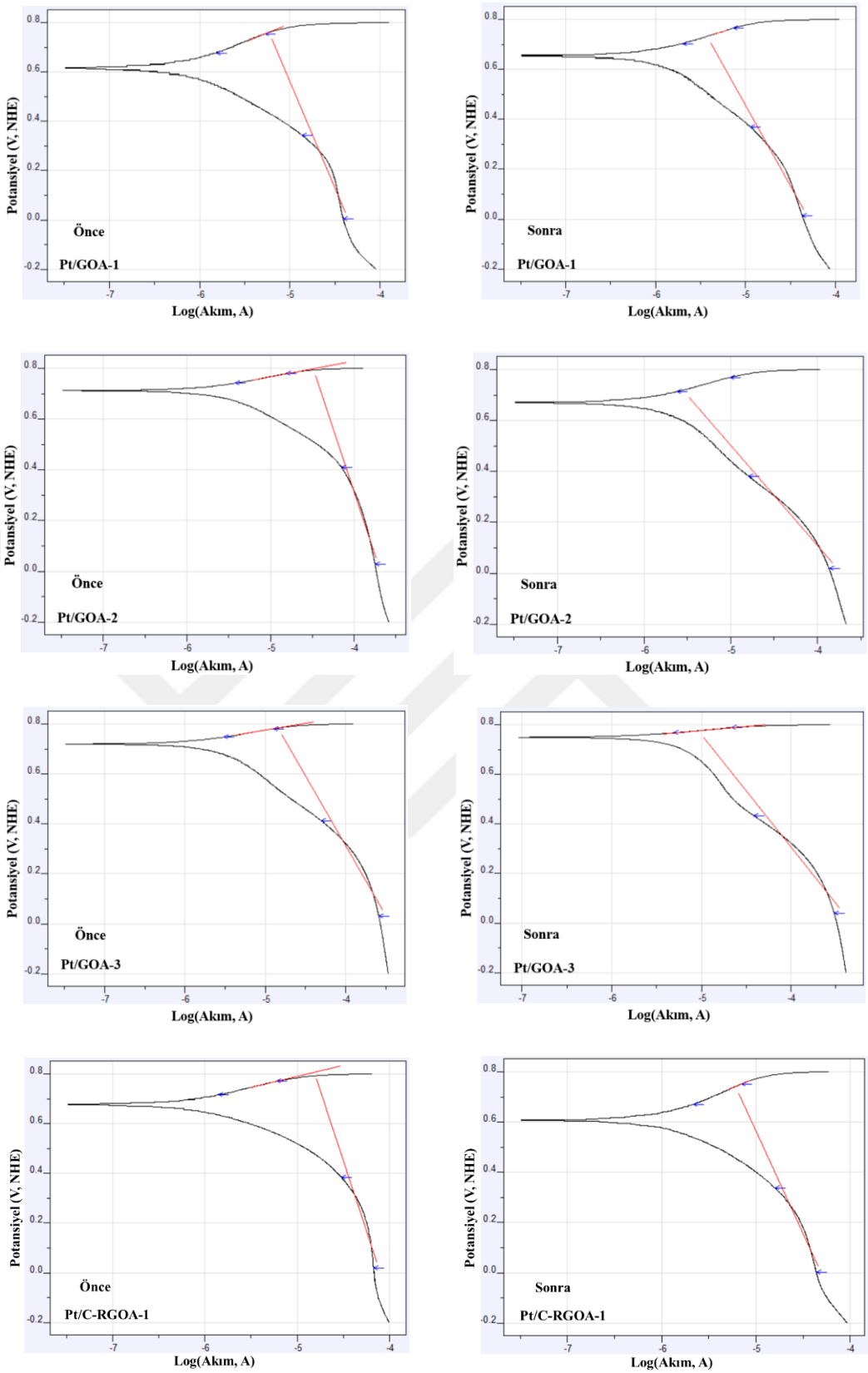
Gerçek PEM yakıt pilleri koşullarını simüle etmek için asidik bir ortamda, RDE kullanılarak gerçekleştirilen ORR analizlerine ait performans dataları Tablo 52'de verilmiştir. Kütle aktarımı sınırlamalarının etkisini ortadan kaldırmak için 0.85 V ve 1600 rpm'de kinetik akım yoğunluğu alınarak kütle ve spesifik aktiviteler belirlenmiştir. En yüksek kütlesel aktivite değerleri sırasıyla -0,554 mA/mg_{Pt} ve -0,553 mA/mg_{Pt} ile Pt/T-RGOA-2 ve Pt/T-RGOA-3 katalizörlerine aittir.

Tablo 52. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerinin ORR Analizlerine ait Performans Dataları

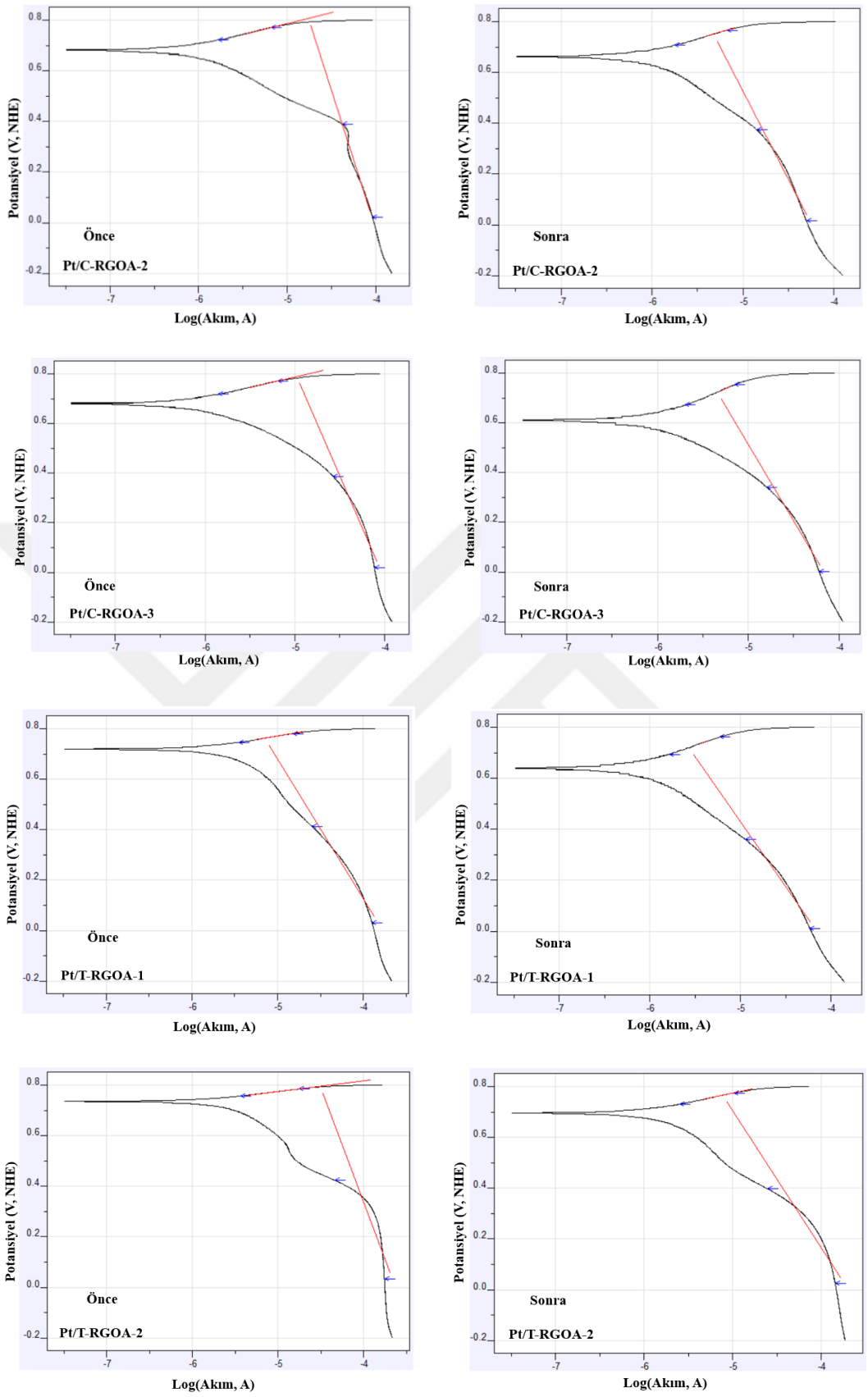
Katalizör	E_{onset} (V)	$E_{1/2}$ (V)	J_K (0,85 V) (mA/cm^2)	Spesifik Akt. (mA/cm^2)	Kütle Akt. (mA/mg_{Pt})	J_L (mA/cm^2)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası					
Pt/GOA-1	0,661/ 0,686	0,147/ 0,211	-0,0055/ -0,0052	$-7{,}50.10^{-4}$/ $-7{,}84.10^{-4}$	-0,196/ -0,184	-0,4585/ -0,4432
Pt/GOA-2	0,806/ 0,639	0,417/ 0,303	-0,0103/ -0,0051	$-4{,}34.10^{-4}$/ $-5{,}09.10^{-4}$	-0,367/ -0,183	-1,3245/ -1,0902
Pt/GOA-3	0,718/ 0,722	0,398/ 0,394	-0,0103/ -0,0363	$-5{,}11.10^{-4}$/ $-3{,}63.10^{-3}$/	-0,366/ -1,297	-1,8440/ -2,0835
Pt/C-RGOA-1	0,783/ 0,690	0,472/ 0,182	-0,0052/ -0,0052	$-6{,}18.10^{-4}$/ $-7{,}82.10^{-4}$	-0,184/ -0,184	-0,5043/ -0,4738
Pt/C-RGOA-2	0,728/ 0,667	0,319/ 0,141	-0,0051/ -0,0051	$-6{,}27.10^{-4}$/ $-7{,}31.10^{-4}$	-0,183/ -0,183	-0,7743/ -0,6419
Pt/C-RGOA-3	0,766/ 0,679	0,432/ 0,252	-0,0104/ -0,0051	$-1{,}24.10^{-3}$/ $-7{,}90.10^{-4}$	-0,370/ -0,184	-0,6266/ -0,5655
Pt/T-RGOA-1	0,757/ 0,613	0,314/ 0,157	-0,0103/ -0,0051	$-1{,}24.10^{-3}$/ $-1{,}35.10^{-3}$	-0,368/ -0,183	-1,0902/ -0,7183
Pt/T-RGOA-2	0,798/ 0,685	0,547/ 0,415	-0,0155/ -0,0051	$-5{,}93.10^{-4}$/ $-6{,}63.10^{-4}$	-0,554/ -0,183	-1,0953/ -0,9424
Pt/T-RGOA-3	0,788/ 0,697	0,602/ 0,413	-0,0155/ -0,0051	$-8{,}13.10^{-4}$/ $-5{,}60.10^{-4}$	-0,553/ -0,183	-1,2277/ -0,8304

Tafel analizleri

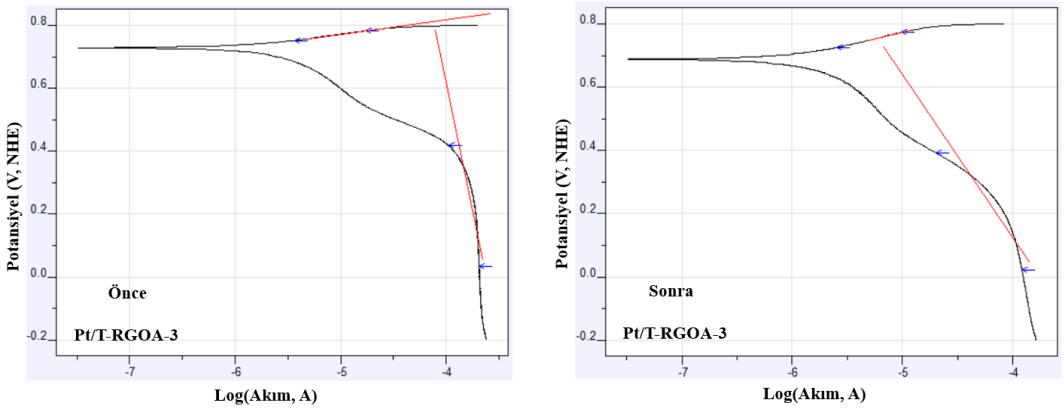
Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Tafel eğrilerini elde etmek için 1600 rpm'de LSV analizleri yapılmıştır ve korozyon öncesi ve sonrasına ait tafel eğriler Şekil 112'de verilmiştir. Analizler, oda sıcaklığında, 5 mV/s tarama hızında ve (-0,2)-(0,8) V potansiyel aralığında gerçekleştirilmiştir. Tafel eğrileri, Ivium yazılımı kullanılarak elde edilmiştir.



Şekil 112. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)



Şekil 112. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)



Şekil 112. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Tafel eğrileri (elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)

Tafel eğrileri, katodik ve anodik potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden Ivium yazılımı kullanılarak ve korozyon akım yoğunluğunun (I_{kor}) yanı sıra korozyon potansiyelini (E_{kor}), korozyon direncini (R_P), korozyon oranını (ν), anodik (β_a) ve katodik (β_k) tafel eğimlerini belirlemek için kullanılmıştır (Kakaei *et al.* 2019). Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Tafel eğrilerinden elde edilen datalar Tablo 53'de özetlenmiştir. Düşük β_k, ORR için hızlı elektrokatalitik süreç ile açıklanmaktadır (Mu *et al.* 2017). En düşük β_k, -56, -42, -46 mV/dec ile Pt/T-RGOA katalizörlerine aittir. Bu T-RGO kaynaklı grafen aerojellerin diğer aerojel destek malzemelerine göre daha hızlı elektrokatalitik reaksiyon kinetiği sağlamada etkin olduğunu göstermektedir. Banham ve ark. gözenekli katot katalizör katmanlarını fiziksel ve morfolojik özelliklerindeki (gözenek uzunluğu, gözenek yarıçapı, katman iletkenliği ve katman aktivitesi) farklılıkların, normalde mekanik bir parametre olarak Tafel eğimi üzerindeki önemli etkilerini rapor etmişlerdir (Banham *et al.* 2009).

Tablo 53. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Tafel dataları

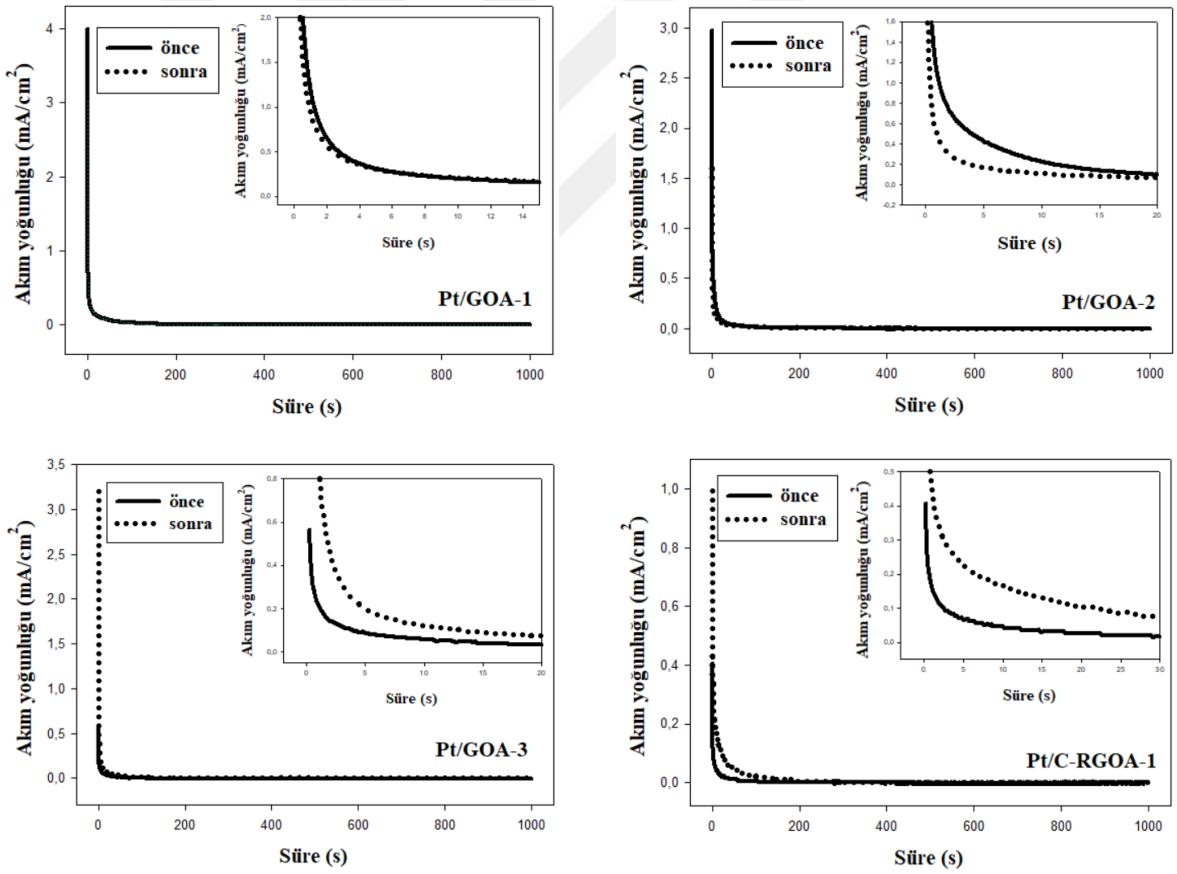
Katalizör	$E_{kor.}$ (mV)	$i_{kor.}$ (mA)	$I_{kor.}$ (mA/cm^2)	R_P (ohm)	β_a (mV/dec)	β_k (mV/dec)	Korozyon oranı (m/yıl)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası						
Pt/GOA-1	760,9/ 732,2	5,81.10^{-3}/ 3,73.10^{-3}/	2,96.10^{-2}/ 1,90.10^{-2}/	-9286/ -11050	-860/ -643	-145/ -111	18,99/ 12,19
Pt/GOA-2	799,5/ 718,7	3,25.10^{-2}/ 2,80.10^{-3}	1,66.10^{-1}/ 1,43.10^{-2}	-793,8/ -11710	-1001/ -392	-63/ -94	10,64/ 9,17
Pt/GOA-3	784,4/ 776,0	1,43.10^{-2}/ 9,18.10^{-3}	7,31.10^{-2}/ 4,68.10^{-2}	-1540/ -1459	-561/ -453	-56/ -33	46,91/ 30,03
Pt/C-RGOA-1	806,3/ 741,4	1,54.10^{-2}/ 6,06.10^{-3}	7,85.10^{-2}/ 3,09.10^{-3}	-2301/ -9746	-1133/ -819	-88/ -163	50,38/ 19,84
Pt/C-RGOA-2	808,1/ 750,8	1,72.10^{-2}/ 4,78.10^{-3}	8,74.10^{-2}/ 2,44.10^{-2}	-2039/ -8326	-1096/ -699	-87/ -105	56,1/ 15,6

Tablo 53. (devamı)

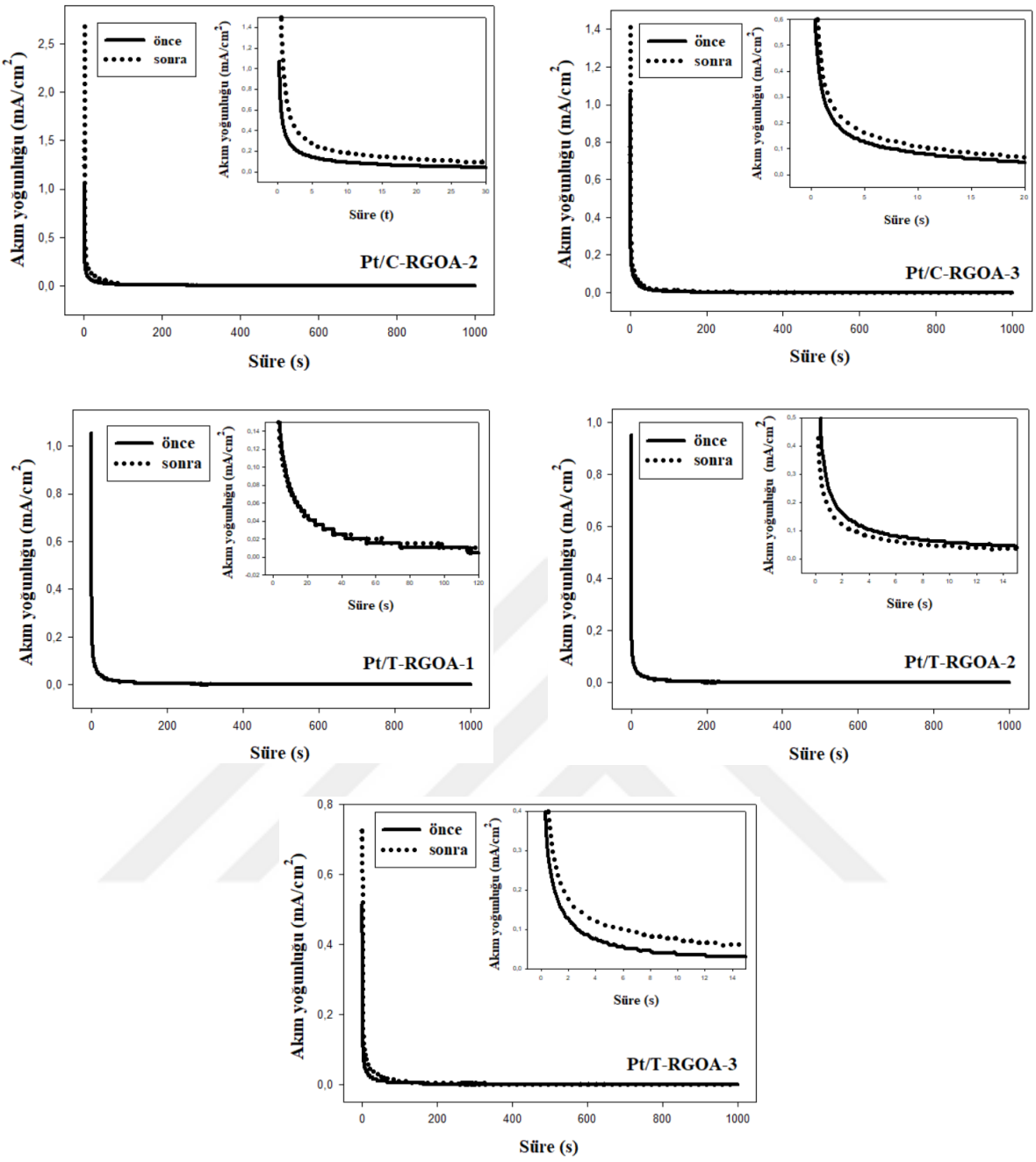
Pt/C-RGOA-3	**788,8/ 723,1**	**1,04.10^{-2}/ 4,52.10^{-3}**	**5,30.10^{-2}/ 2,31.10^{-2}**	**-3135/ -11890**	**-833/ -613**	**-83/ -155**	**34,06/ 14,8**
Pt/T-RGOA-1	762,5/ 720,3	7,09.10^{-3}/ 2,70.10^{-3}	3,61.10^{-2}/ 1,38.10^{-2}	-3115/ -15830	-554/ -512	-56/ -122	23,2/ 8,84
Pt/T-RGOA-2	795,6/ 765,7	3,09.10^{-2}/ 7,68.10^{-3}	1,58.10^{-1}/ 3,91.10^{-2}	-563,3/ -3680	-905/ -539	-42/ -74	101,4/ 25,14
Pt/T-RGOA-3	813,1/ 755,3	7,63.10^{-2}/ 5,97.10^{-3}	3,89.10^{-1}/ 3,04.10^{-2}	-256,7/ 5243	-1645/ -516	-46/ -84	249,6/ 19,54

Kronoamperometre analizleri

Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin 0,6 V sabit potansiyelde 1000 s boyunca korozyon öncesine ve sonrasına ait kronoamperometre ölçümleri alınmıştır ve grafikler Şekil 113'de verilmiştir. Katalizör yüzeyinde meydana gelen difüzyon kontrollü süreç içinde potansiyostatik kontrol altında akım tepkisinin zamanla değişimi incelenmiştir.



Şekil 113. Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait kronoamperometre grafikleri (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)



Şekil 113. Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait kronoamperometre grafikleri (Elektrolit: O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)

Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin korozyon öncesi ve sonrasının kronoamperometre analizlerine ait veriler Tablo 54'de özetlenmiştir. Tablo 54'de başlangıç akım değerleri (E_1), kararlı durumdaki akım değerleri (E_2), bu akım değerlerinin gerçekleştiği süreler (t_1-t_2) ve bu noktalardaki yük değerleri (Q_1-Q_2) verilmiştir. Bu değerler Ivium yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Bir kronoamperometrik tarama sırasında ölçülen akım, E'den daha pozitif bir potansiyelde indirgenen çözeltideki tüm iyonlar tarafından üretilen faradayik akımların toplamıdır (Franklin *et al.* 2016). En yüksek E_1 değeri 4 mA/cm^2 ile Pt/GOA-2 katalizörüne aittir. Pt/GRA-3, Pt/C-RGOA-1, Pt/C-RGOA-2, Pt/C-RGOA-3 ve Pt/T-RGOA-3

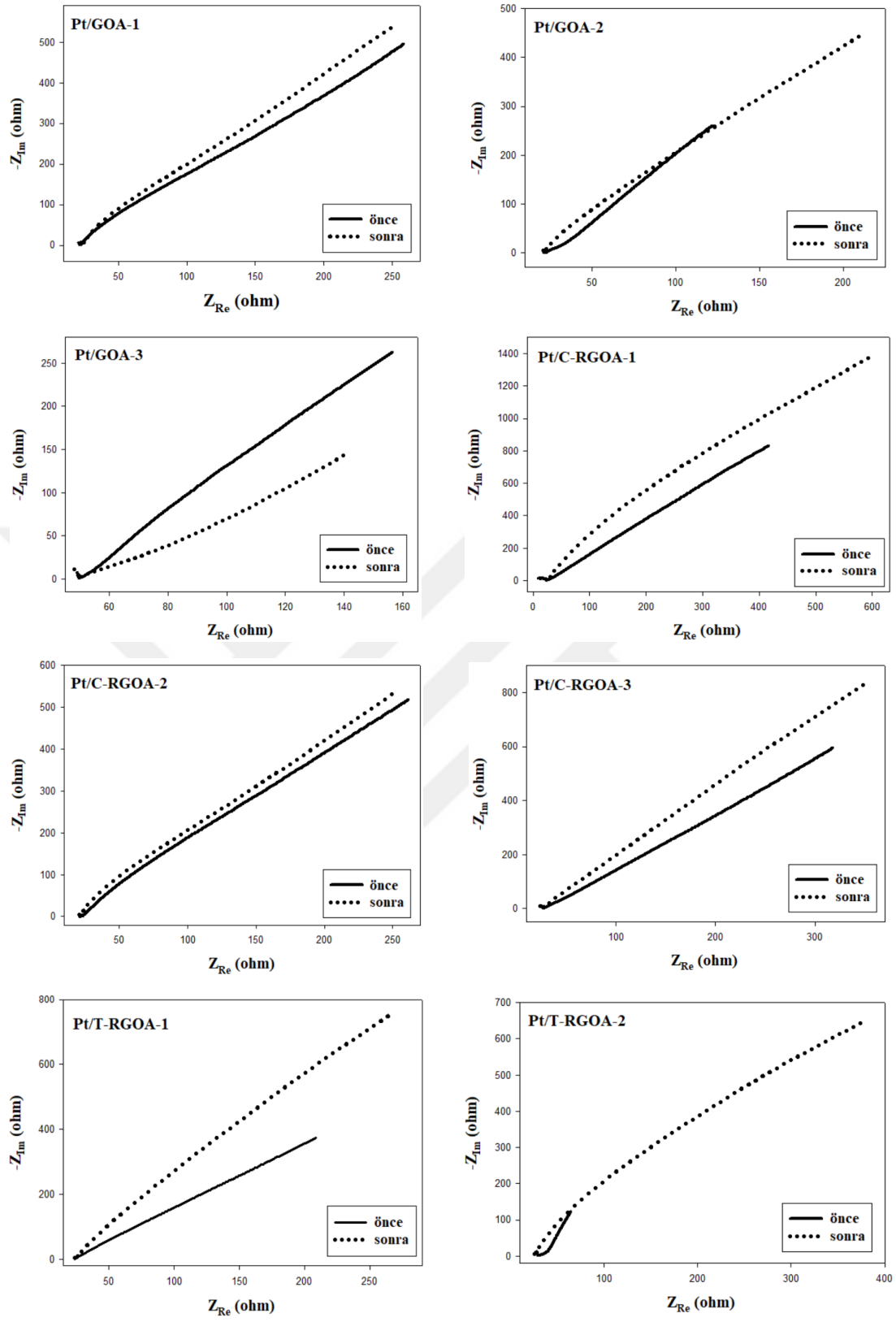
katalizörlerinin, korozyon sonrasında E_1 değerleri artmıştır. Bu durum, korozyonun etkisiyle katalizörlerinde yüzeyinde oluşan ve faradayik akım artışlarına neden olan fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır.

Tablo 54. Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait Kronoamperometre Analizleri

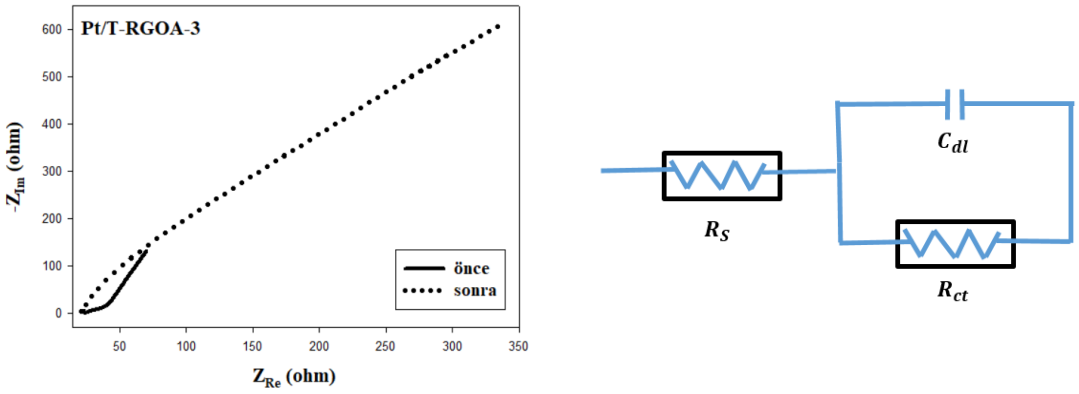
Katalizör	t_1-t_2 (s)	E_1-E_2 (mA/cm^2)	Q_1-Q_2 (C)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası		
Pt/GOA-1	0,2-911,2/ 0,2-259,4	$40{,}04.10^{-1}$-$7{,}99.10^{-4}$/ $20{,}80.10^{-1}$-$2{,}71.10^{-3}$	$1{,}57.10^{-4}$-$2{,}94.10^{-3}$/ $1{,}17.10^{-4}$-$2{,}16.10^{-3}$/
Pt/GOA-2	0,2-259,4/ 0,2-999,8	$29{,}80.10^{-1}$-$2{,}71.10^{-3}$/ $15{,}95.10^{-1}$-$7{,}99.10^{-4}$	$2{,}34.10^{-5}$-$5{,}61.10^{-1}$/ $6{,}27.10^{-5}$-$1{,}66.10^{0}$
Pt/GOA-3	0,2-311,0/ 0,2-135,8	$5{,}65.10^{-1}$- -$5{,}55.10^{-3}$/ $32{,}04.10^{-1}$-$5{,}25.10^{-3}$	$2{,}21.10^{-5}$-$2{,}46.10^{-4}$/ $1{,}26.10^{-4}$-$1{,}49.10^{-3}$
Pt/C-RGOA-1	0,2-332,8/ 0,2-201,8	$4{,}05.10^{-1}$- -$2{,}37.10^{-3}$/ $9{,}93.10^{-1}$-$5{,}25.10^{-3}$	$1{,}59.10^{-5}$-$3{,}61.10^{-4}$/ $3{,}90.10^{-5}$-$1{,}74.10^{-3}$
Pt/C-RGOA-2	0,2-999,2/ 0,2-181,2	$10{,}70.10^{-1}$-$1{,}66.10^{-4}$/ $26{,}80.10^{-1}$-$5{,}25.10^{-3}$	$4{,}21.10^{-5}$-$1{,}18.10^{-3}$/ $1{,}05.10^{-4}$-$2{,}11.10^{-3}$
Pt/C-RGOA-3	0,2-145,6/ 0,2-189,0	$10{,}60.10^{-1}$-$2{,}71.10^{-3}$/ $14{,}11.10^{-1}$-$5{,}25.10^{-3}$	$4{,}15.10^{-5}$- $7{,}72.10^{-4}$/ $5{,}54.10^{-5}$- $1{,}25.10^{-3}$/
Pt/T-RGOA-1	0,2-145,2/ 0,2-116,2	$10{,}55.10^{-1}$-$5{,}24.10^{-3}$/ $9{,}53.10^{-1}$-$1{,}03.10^{-2}$	$4{,}15.10^{-5}$-$8{,}26.10^{-4}$/ $3{,}73.10^{-5}$-$7{,}82.10^{-4}$/
Pt/T-RGOA-2	0,2-884,2/ 0,2-125,2	$9{,}53.10^{-1}$-$1{,}66.10^{-4}$/ $4{,}30.10^{-1}$-$5{,}30.10^{-3}$	$3{,}73.10^{-5}$-$7{,}87.10^{-4}$/ $1{,}69.10^{-5}$-$5{,}08.10^{-4}$/
Pt/T-RGOA-3	0,2-998,8/ 0,2-936,4	$5{,}15.10^{-1}$- -$4{,}68.10^{-4}$/ $7{,}23.10^{-1}$-$8{,}00.10^{-4}$	$2{,}01.10^{-5}$-$5{,}14.10^{-4}$/ $2{,}83.10^{-5}$-$1{,}11.10^{-3}$

EIS analizleri

Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin empedans ölçümleri için korozyon öncesi ve sonrasında, 0,9 V sabit potansiyelde ve 1-10^5 Hz frekans aralığında analizler gerçekleştirilmiştir. Veriler ışığında Nyquist grafikleri çizilmiştir ve Şekil 114'de verilmiştir. Ivium yazılımı kullanılarak düşük frekans ve yüksek frekans bölgeleri fit edilerek elektrolit direnci (R_S), yük transfer direnci (R_{ct}) ve çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) değerleri elde edilmiştir (Laschuk *et al.* 2021).



Şekil 114. Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2)



Şekil 114. Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre modeli (elektrolit: N_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ çözeltisi; Pt yükleme oranı: 28 µg/cm^2) (devamı)

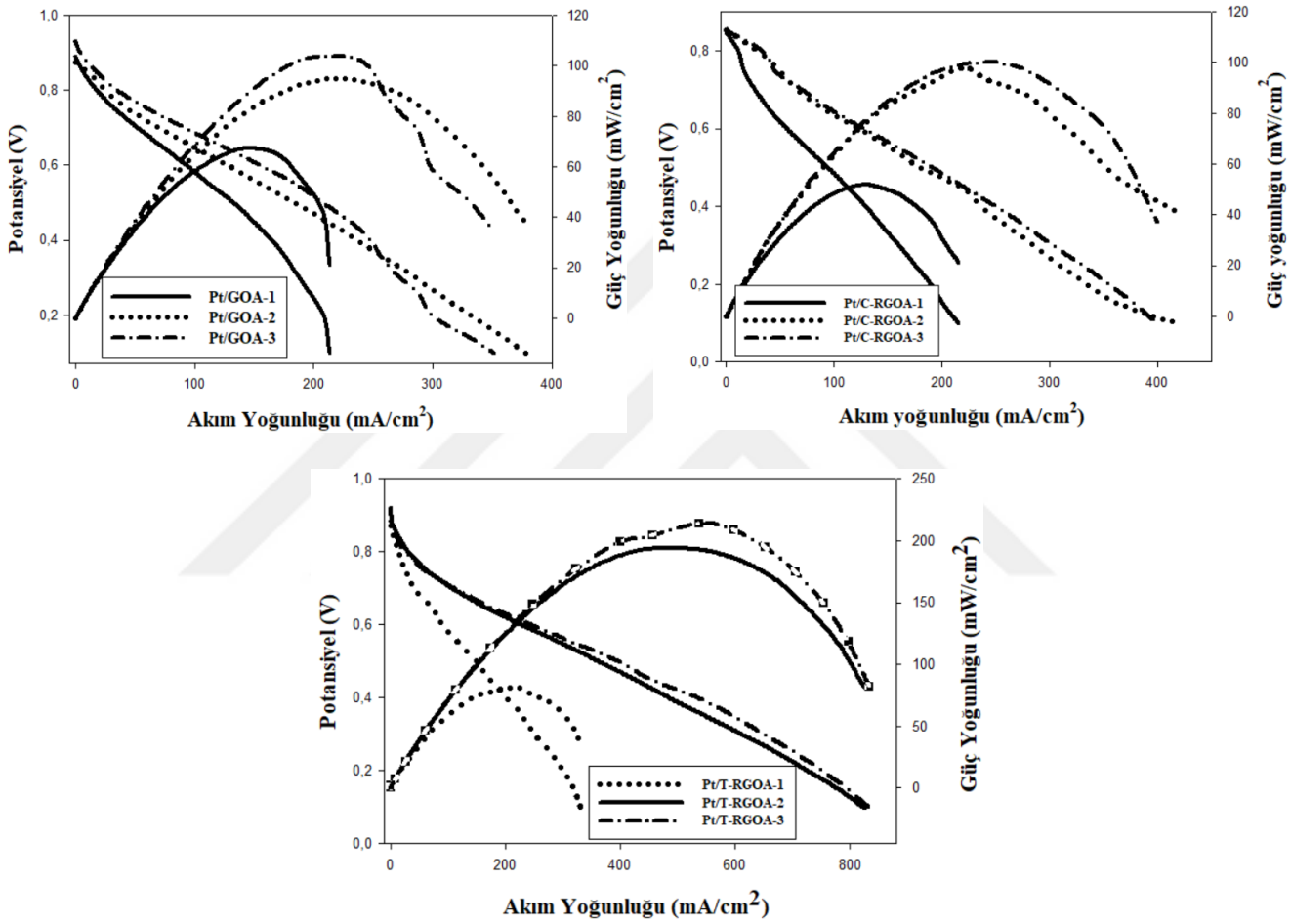
Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait korozyon öncesi ve sonrasına ait direnç değerleri (R_S, R_{ct}, C_{dl}) Tablo 55'de özetlenmiştir. Bu veriler ışığında katalizörlerin Randles eşdeğer devre modeline (Şekil 114) uyum sağladığı belirlenmiştir (Laschuk *et al.* 2021). Randles hücresi, bir kapasitörün (çift katmanlı kapasitör (C_{dl})) ve iki direncin (çözelti direnci (R_S), yük transferi (R_{ct}) veya polarizasyon direnci (R_P)) basit ve kullanışlı bir kombinasyonudur (Samancı and Yurtcan 2022). Korozyon öncesi en düşük R_{ct} değerleri, Pt/T-RGOA katalizör grubu ait iken, korozyon sonrasında bu grubun katalizörlerinin dirençleri oldukça artmıştır. Korozyon öncesi en yüksek R_{ct} değerlerini, Pt/C-RGOA katalizör grubu göstermiştir. Korozyon sonrasında en düşük R_{ct} artış oranı Pt/C-RGOA-2 katalizörüne aittir. Bu sonuçlar Pt katalizörlerin CV eğrileri (Şekil 110) ve ECSA (Tablo 51) değerleri ile de uyum içerisindedir. Destek malzemelerinin yüzey özelliklerindeki farklılıklar direnç değerlerinde de farklılıklara neden olmuştur (Öner *et al.* 2020).

Tablo 55. Pt/GOA Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait Parametreler

Katalizör	R_S (ohm)	R_{ct} (ohm)	C_{dl} (F)
	Korozyon öncesi/Korozyon sonrası		
Pt/GOA-1	22,96/24,10	718,1/914,2	$1{,}68.10^{-4}$/$1{,}75.10^{-4}$
Pt/GOA-2	24,02/22,10	466,4/781,0	$4{,}07.10^{-4}$/$2{,}20.10^{-4}$
Pt/GOA-3	51,79/52,82	528,3/201,9	$4{,}25.10^{-4}$/$5{,}43.10^{-4}$
Pt/C-RGOA-1	22,93/22,75	1096/2532	$1{,}01.10^{-4}$/$7{,}16.10^{-5}$
Pt/C-RGOA-2	24,01/22,15	814,2/899,0	$1{,}73.10^{-4}$/$1{,}76.10^{-4}$
Pt/C-RGOA-3	29,99/27,15	778,5/1402	$1{,}38.10^{-4}$/$1{,}18.10^{-4}$
Pt/T-RGOA-1	25,30/24,80	541,1/1646	$2{,}30.10^{-4}$/$1{,}51.10^{-4}$
Pt/T-RGOA-2	31,20/26,40	299,8/1045	$1{,}06.10^{-3}$/$1{,}42.10^{-4}$
Pt/T-RGOA-3	26,60/22,30	246,7/932,4	$8{,}91.10^{-4}$/$1{,}41.10^{-4}$

Yakıt pili testleri

Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerinin tekli yakıt pili polarizasyon eğrileri Şekil 115'de verilmiştir. En yüksek performansı Pt/T-RGOA-2 ve Pt/T-RGOA-3 katalizörleri göstermiştir. T-RGO-2 (829,64 m^2/g) ve T-RGO-3 (923,43 m^2/g) desteklerinin BET yüzey alanlarını yüksek olması ve ortalama gözenek çaplarının 7,11-6,39 nm aralığında olması hem Pt yüklenme oranlarını artırmış hem de Pt kristal boyutlarının azaltmıştır. Bu durum performansları olumlu yönde etkilemiştir.



Şekil 115. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait tekli yakıt pili polarizasyon eğrileri

Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörlerine ait performans parametreleri Tablo 56'da özetlenmiştir. 0,6 V'daki en yüksek akım ve güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 250 mA/cm^2 ve 150 mW/cm^2 ile Pt/T-RGOA-3 katalizörüne aittir. Pt/T-RGOA-3 katalizörünün maksimim güç yoğunluğu 0,4 V'da 215 mW/cm^2 olarak ölçülmüştür. Genel olarak OCV değerleri 0,85-0,93 V arasındadır. Bu değerler Pt katalizörlerin ECSA ve ORR analizi değerleri ile karşılaştırıldığında beklenilenden oldukça düşüktür. Bu düşüşün nedeni olarak, bu katalizörlerin EIS analizlerinde belirtilen yük transfer dirençlerinin (R_{ct}), yüksek olması gösterilebilir. Çünkü, R_{ct}, elektrot/elektrolit arayüzünde bir fazdan diğerine elektron

transferindeki zorluk olarak tanımlanmaktadır ve bir yakıt hücresi katalizörü için aktivasyon polarizasyonu ile ilişkilidir (Öztürk and Bayrakçeken Yurtcan 2021). Ayrıca, elektrot hazırlama tekniği de katalizör yüzeyinin direnç değerlerini etkilemektedir. Çünkü, katalizörün yapısından dolayı, GDL üzerine elektrot mürekkebinin kaplanması, sprey yerine boya fırçası ile yapılmıştır. Bu da katalitik tabaka yapısını ve kalınlığı etkilemiştir. Çünkü kalın katalitik tabaka daha düşük bir kütle transferine ve daha yüksek yük transfer direncine neden olmaktadır (Avcioglu *et al.* 2018; Pushkareva *et al.* 2021).

Tablo 56. Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA Katalizörlerine ait Tekli Yakıt Pili Performansları

Katalizör	OCV	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)						Güç yoğunluğu (mW/cm^2)					
		0,1 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,5 V	0,6 V	0,1 V	0,2 V	0,3 V	0,4 V	0,5 V	0,6 V
Pt/GOA-1	0,89	214	209	189	166	134	95	21	42	57	66	68	57
Pt/GOA-2	0,87	379	333	287	237	185	129	38	66	86	95	92	78
Pt/GOA-3	0,93	352	300	274	249	209	157	35	60	82	99	104	94
Pt/C-RGOA-1	0,85	216	191	161	131	96	58	22	38	48	52	48	35
Pt/C-RGOA-2	0,85	420	336	286	237	181	124	41	66	85	94	90	74
Pt/C-RGOA-3	0,85	400	356	304	252	193	130	38	73	91	100	96	78
Pt/T-RGOA-1	0,87	332	302	251	203	151	92	33	60	75	81	75	55
Pt/T-RGOA-2	0,89	826	729	615	488	365	231	81	145	184	195	182	139
Pt/T-RGOA-3	0,92	835	754	654	538	400	250	82	150	195	215	199	150

Literatürde, PEM yakıt pillerinde kullanılmak üzere farklı karbon desteklerle hazırlanan Pt katalizörlerle ilgili oldukça fazla araştırma rapor edilmiştir. Çalışmalardan bazıları, bu tez çalışmasındaki Pt katalizörlerde dikkate alınarak, önemli parametreler eşliğinde Tablo 57'de özetlenmiştir.

Tablo 57. Karbon Destekli Pt Katalizörlerine Ait Literatür Çalışmaları

Pt Katalizör	Pt öncüsü	Katalizör sentez yöntemi	Pt yükleme oranı (mg_{Pt}/cm^2)	Pt boyutu (nm)	ECSA (m^2/g_{Pt})	Akım yoğunluğu (mA/cm^2)	Güç yoğunluğu (mW/cm^2)	Kaynak
Pt/ FCNTs	H_2PtCl_6	Mikrodalga	0,4	2,5-4 (TEM)	72,9	560 (0,6 V)	340	(Zhang *et al.* 2010)
Pt/ RCNTs	H_2PtCl_6	Mikrodalga	0,4	-	48,2	480 (0,6 V)	<280	(Zhang *et al.* 2010)
Pt/ CNT-CH	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	Kimyasal indirgeme+ Geleneksel ısıtma	0,5	3,8 (XRD)	48	50 (0,78 V)	270 (Maks. Güç yoğ.)	(Bharti *et al.* 2017)

Tablo 57. (Devamı)

Pt/CNT-MWH	**$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$**	**Kimyasal indirgeme+ Mikrodalga ışınlama**	**0,5**	**2,7 (XRD)**	**70**	**50 (0,838)**	**365 (Maks. Güç yoğ.)**	**(Bharti *et al.* 2017)**
Pt/GNP	H_2PtCl_6	Mikrodalga ışınlama	1	3,4 (XRD)	119,2	280 (160 °C- 0,6 V)	340 (190 °C-Maks. Güç yoğ.)	(Devrim *et al.* 2018)
Pt/C	H_2PtCl_6	Mikrodalga ışınlama	1	--	190	170 (160 °C- 0,6 V)	310 (190 °C-Maks. Güç yoğ.)	(Devrim *et al.* 2018)
Pt/GO	H_2PtCl_6	Mikrodalga ışınlama	1	2,9 (XRD)	74,4	220 (160 °C-0,6 V)	280 (190 °C-Maks. Güç yoğ.)	(Devrim *et al.* 2018)
Pt/CB	$Pt(dba)_3$ kompleks	Direk emdirme	0,5	5,74 XRD	10	--	178 (80 °C-Maks. Güç yoğ.)	(Arici *et al.* 2019)
Pt/GNP	$Pt(dba)_3$ kompleks	Direk emdirme	0,5	7,74 (XRD)	19	--	247 (80 °C-Maks. Güç yoğ.)	(Arici *et al.* 2019)
Pt/ CB-GNP	$Pt(dba)_3$ kompleks	Direk emdirme	0,5	5,82 (XRD)	55	--	377 (80 °C-Maks. Güç yoğ.)	(Arici *et al.* 2019)
Pt/MC	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	Emdirme	0,4	--	--	200	300 (80 °C-Maks. Güç yoğ.)	(Viva *et al.* 2014)
Pt/CNTs	$H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$	Kimyasal indirgeme	0,15	3,7 (XRD)	107,28	522,91 (80 °C-0,65 V)	337,45 (80 °C-0,65 V)	(Zhang *et al.* 2011)
Pt/ ACNTs	$H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$	Kimyasal indirgeme	0,1	4,7 (XRD)	103,21	319,08 (80 °C-0,65 V)	254,17 (80 °C-0,65 V)	(Zhang *et al.* 2011)
Pt/ C (JM)	--	--	0,15	4,1 (XRD)	79,11	309,06 (80 °C-0,65 V)	201,20 (80 °C-0,65 V)	(Zhang *et al.* 2011)
Pt2/ GRA-1	$Pt(acac)_2$	Süperkritik depozisyon	0,4	4,09 (XRD)	20,57	531 (70 °C-0,6 V)	352 (70 °C-Maks. Güç yoğ.)	Bu çalışma
Pt2/ CA	$Pt(acac)_2$	Süperkritik depozisyon	0,4	1,09 (XRD)	11,67	418 (70 °C-0,6 V)	354 (70 °C-Maks. Güç yoğ.)	Bu çalışma
Pt1/ GR	$Pt(COD)Me_2$	Süperkritik depozisyon	0,4	1,43 (XRD)	97,62	320 (70 °C-0,6 V)	297 (70 °C-Maks. Güç yoğ.)	Bu çalışma
Pt/T-RGOA-3	$Pt(COD)Me_2$	Süperkritik depozisyon	0,4	1,88 (XRD)	68,03	250 (70 °C-0,6 V)	215 (70 °C-Maks. Güç yoğ.)	Bu çalışma

SONUÇLAR

Yüksek elektriksel iletkenlik ve yüksek yüzey alanına sahip karbonla desteklenen Pt, PEM yakıt pillerinde en yaygın kullanılan elektrokatalizörlerden biri olmuştur. Bununla birlikte, doğası gereği nadir ve pahalı bir metal olan Pt, yakıt pillerinin geniş uygulama alanlarını maliyet açısından ciddi şekilde sınırlamaktadır. Elektrotlarda Pt yüklemesini önemli ölçüde azaltmak ve/veya Pt elektrokatalitik verimini artırmak için yoğun şekilde çalışmalar yapılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında, PEM yakıt pillerinde kullanılmak üzere farklı yapısal özelliklere sahip 2D grafen bazlı malzemeler ve bunlardan elde edilen 3D grafen aerojellerin, Pt katalizörün performansını ve dayanımını arttıracak destek malzemesi olarak sentezlenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında;

Grafen bazlı malzemelerin (ticari GF, ticari GR, GO, C-RGO, T-RGO) sentezi ve temini gerçekleştirilmiştir. GF öncü malzemesi kullanılarak Hummer yöntemiyle GO sentezi, daha sonrasında GO'e kimyasal ve termal indirgeme işlemlerini uygulayarak sırasıyla C-RGO ve T-RGO sentezleri yapılmıştır. Yüzey özellikleri birbirinden farklı olan grafen bazlı malzemelerin fiziksel ve elektrokimyasal analizleri yapılmıştır.

4 farklı grafen bazlı öncü malzemenin (ticari GR, GO, C-RGO, T-RGO), farklı oranları (kütlece % 0,25-0,5-1) ile sol-jel yöntemi ve $SCCO_2$ kurutma tekniğini kullanarak 12 farklı grafen aerojel sentezi yapılmıştır. Bu aerojellerin dışında karşılaştırma yapmak amacıyla grafen bazlı öncü malzemenin eklenmediği CA sentezi de gerçekleştirilmiştir. CA, grafen bazlı öncü malzemeler ve bunlardan elde edilen aerojeller ile süperkritik depozisyon tekniğini kullanarak Pt katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Pt katalizör sentezinde hedeflenen yükleme oranı % 20 olarak belirlenmiştir. Ayrıca destek malzemelerin ve Pt katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal analizleri yapılmıştır.

Destek malzemeler ve Pt katalizörlere ait araştırma bulguları 3 ana gruba ayrılarak rapor edilmiştir. 1. Grupta, C-RGO ve T-RGO destekleri ve Pt/T-RGO ve Pt/C-RGO katalizörleri incelenmiştir. Bu katalizörlerde Pt öncü malzeme olarak $Pt(COD)Me_2$ organometalik bileşiği kullanılmıştır. GO'nun yüzey alanı 10,51 m^2/g olarak ölçülürken, T-RGO ve C-RGO yüzey alanları sırasıyla 213,37 m^2/g ve 166,92 m^2/g olarak ölçülmüştür. Bu durum RGO'lardaki O_2 içeren fonksiyonel grupların GO'e göre oldukça azaltıldığını ve indirgeme işlemlerinin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, SEM görüntüleri, EDX ve XRD analizleri ile de desteklenmiştir. Yüzey özelliklerindeki

farklılıkların etkisiyle Pt yükleme oranları da değişmiştir. Pt ortalama parçacık boyutları ve ortalama kristal boyutları sırasıyla yaklaşık 3,5-4 nm ve 5,5-6 nm aralığındadır. Pt/C-RGO ve Pt/T-RGO katlizörlerinin ECSA değerleri sırasıyla 57,62 m^2/g ve 69,75 m^2/g olarak hesaplanmıştır. J_L değerleri sırasıyla -1,11 mA/cm^2 ve -1,48 mA/cm^2'ye ulaşmıştır. Pt katalizörlerin yakıt pili maksimum güç yoğunluğu 57 mW/cm^2 olarak ölçülmüştür.

2. Grupta, CA, ticari GR ile elde edilen GRA destekleri ve Pt katalizörleri (Pt1/CA, Pt1/GR, Pt1/GRA, Pt2/CA, Pt2/GR ve Pt2/GRA) incelenmiştir. Bu katalizörlerde Pt1 ve Pt2 öncü malzeme olarak sırasıyla $Pt(COD)Me_2$ ve $Pt(acac)_2$ organometalik bileşikleri kullanılmıştır. Öncelikle R/C oranı 100 olan CA sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonrasında bu aerojele üç farklı oranda (kütlece % 0,25-0,5-1) ticari GR katılarak jeldeki çapraz bağlanma mekanizmalarının nihai yapıya etkileri incelenmiştir. Sentezlenen GRA'ların, fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin, CA ve GR ile karşılaştırması yapılmıştır. Sonuç olarak, aerojel içerisindeki GR oranı arttıkça ortalama partikül boyutu azalmış ve buna bağlı olarak yüzey alanı artmıştır. CA'nın yüzey alanı 202,86 m^2/g iken, % 1 oranında GR eklenen aerojelin (GRA-3) yüzey alanı 471,88 m^2/g'ye kadar ulaşmıştır. Pt1 ve Pt2 katalizörlerinin, Pt ortalama parçacık boyutları ve ortalama kristal boyutları karşılaştırıldığında, Pt1 öncüsünün Pt2 öncüsüne göre daha küçük boyutlarda destek malzeme yüzeyine yüklendiği görülmüştür. Tekli yakıt pili test sonuçlarına göre, 0,6 V'da en yüksek akım ve güç yoğunluğu değerlerini sırasıyla 531 mA/cm^2 ve 318 mW/cm^2 ile Pt2/GRA-1 katalizörü göstermiştir. Maksimum güç yoğunluğunu ise 0,4 V'da 354 mW/cm^2 ile Pt2/CA ve 0,5 V'da 352 mW/cm^2 ile Pt2/GRA-1 katalizörleri göstermiştir. Bu sonuçlara göre, Pt2/CA ve Pt2/GRA-1 katalizörleri, ticari Tanaka ve ticari GR destekli Pt katalizörlerden daha iyi performans sergilemiştir.

3. grupta GOA, C-RGOA ve T-RGOA destekleri ve Pt/GOA, Pt/C-RGOA ve Pt/T-RGOA katalizörleri incelenmiştir. Bu katalizörlerde Pt öncü malzeme olarak $Pt(COD)Me_2$ organometalik bileşiği kullanılmıştır. Aerojel içerisindeki, GO ve C-RGO oranı arttıkça yüzey alanı azalmıştır. Bunun aksine, T-RGO oranı arttıkça yüzey alanı artmıştır. % 1 oranında T-RGO eklenen aerojelin yüzey alanı 923,43 m^2/g'ye kadar ulaşmıştır. En yüksek Pt yükleme oranına sahip katalizör grubu Pt/T-RGOA'lerdir. Pt/T-RGOA katalizörlerinin Pt ortalama kristal boyutları 2 nm'nin altındadır. Genel olarak bütün katalizörler hidrofobik yüzeylere sahiptir. En yüksek ECSA değerleri, 93,5 m^2/g ve 84,4 m^2/g ile sırasıyla Pt/GOA-2 ve Pt/T-RGOA-2 katalizörlerine aittir. ECSA kaybı en düşük katalizör ise % 7,38 ile Pt/C-RGOA-2'dir. En yüksek J_L değerlerini, -1,84 mA/cm^2, -1,33 mA/cm^2 ve -1,23 mA/cm^2 ile sırasıyla Pt/GOA-3, Pt/GOA-2 ve Pt/T-RGOA-3 katalizörleri göstermiştir. Tekli yakıt pili test sonuçlarına göre, 0,6 V'da en yüksek akım ve güç yoğunluğu değerlerini sırasıyla 250

mA/cm^2 ve 150 mW/cm^2 ile Pt/T-RGOA-3 katalizörü göstermiştir. Maksimum güç yoğunluğu değeri ise 0,4 V'da 215 mW/cm^2 ile Pt/T-RGOA-3 katalizörüne aittir.

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanan bütün Pt katalizörlerin, tekli PEM yakıt pili test sonuçlarına göre, en iyi performansı 0,6 V'da en yüksek akım (531 mA/cm^2) ve güç yoğunluğuna (318 mW/cm^2) sahip olan Pt2/GRA-1 katalizörü vermiştir. Bu sonuçlar, Pt katalizörlerin CV ve LSV analizleri ile uyum içerisinde değildir. Bu durum, fırçalama yöntemi ile hazırlanan elektrotun, katalizör yüzeyinin direnç değerlerini etkilemesinden kaynaklanmaktadır. Çünkü, herbir katalizörün yapısı, kullanılan destek malzemeye göre farklılık göstermiştir. Bu da, GDL üzerine elektrot mürekkebinin kaplanması sırasında katalitik tabaka yapısını ve kalınlığı etkilemiştir. Bazı katalizörlerde kalın katalitik tabaka daha düşük bir kütle transferine ve daha yüksek yük transfer direncine neden olmuştur.

Grafen bazlı malzemelerin yüzey özellikleri, sentez yöntemine ve sentez parametrelerine göre değişiklik göstermektedir. Aerojel sentezinde sırasında, farklı grafen bazlı öncü malzemelerin ve bu öncü malzemelerin farklı miktarlarının kullanımı, jelin çapraz bağlanma mekanizmasını değiştirdiği için birbirinden farklı yapıda grafen aerojeller sentezlenmiştir. Grafen aerojellerin yüzey özelliklerindeki farklılıklardan dolayı, Pt yükleme oranları değişmiştir. Buna bağlı olarak Pt katalizör yüzeylerinin temas açılarında ve sıcaklık artışı karşısındaki hidrofobiklik dereceleride de farklılıklar meydana gelmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada, farklı 2D ve 3D grafen bazlı destek malzemeler ile hazırlanan PEM yakıt pili katalizörlerinin performansları rapor edilmiştir. Bu çalışmanın devamında, grafen aerojel destek malzemelerinin grafitizasyon işlemine tabi tutularak yapı içerisindeki sp^2 hibritleşme oranının arttırılması ve buna bağlı olarak karbon korozyonuna karşı dayanımının artttırılması düşünülmektedir. Ayrıca, farklı metallerle grafen aerojel destekli bimetalik katalizörler hazırlanarak maliyetin düşürülmesi ve performansın artırılması sağlanabilir.

KAYNAKÇA

Abe, J.O., Popoola, A., Ajenifuja, E. and Popoola, O.M.J.I.j.o.h.e., 2019. Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. 44(29), 15072-15086.

Abedul, M.T.F.J.L.M.i.D.E., 2020. Dynamic electroanalysis: An overview. 1-10.

Aegerter, M.A., Leventis, N. and Koebel, M.M., 2011. Aerogels handbook. Springer Science & Business Media,pp.

Agyekum, E.B., Nutakor, C., Agwa, A.M. and Kamel, S.J.M., 2022. A critical review of renewable hydrogen production methods: Factors affecting their scale-up and its role in future energy generation. 12(2), 173.

Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S. and Atieh, M.J.C.I., 2019. Xps and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. 45(11), 14439-14448.

Alam, S.N., Sharma, N. and Kumar, L.J.G., 2017. Synthesis of graphene oxide (go) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rgo). 6(1), 1-18.

Alkire, R.C., Bartlett, P.N. and Lipkowski, J., 2015. Electrochemistry of carbon electrodes. John Wiley & Sons,pp.

Alwin, S., Sahaya Shajan, X.J.M.f.r. and energy, s., 2020. Aerogels: Promising nanostructured materials for energy conversion and storage applications. 9, 1-27.

Antolini, E., Salgado, J.R., da Silva, R.M., Gonzalez, E.R.J.M.C. and Physics, 2007. Preparation of carbon supported binary pt–m alloy catalysts (m= first row transition metals) by low/medium temperature methods. 101(2-3), 395-403.

Arfin, T.J.F.N.B.D.f.E.A., 2021. Emerging trends in lab-on-a-chip for biosensing applications. 199-218.

Arici, E., Kaplan, B.Y., Mert, A.M., Gursel, S.A. and Kinayyigit, S.J.I.J.o.H.E., 2019. An effective electrocatalyst based on platinum nanoparticles supported with graphene nanoplatelets and carbon black hybrid for pem fuel cells. 44(27), 14175-14183.

Avcioglu, G.S., Ficicilar, B. and Eroglu, I.J.i.j.o.h.e., 2018. Effective factors improving catalyst layers of pem fuel cell. 43(23), 10779-10797.

Bagotsky, V.S., Skundin, A.M. and Volfkovich, Y.M., 2015. Electrochemical power sources: Batteries, fuel cells, and supercapacitors. John Wiley & Sons,pp.

Bai, H., Li, C., Wang, X. and Shi, G.J.T.J.o.P.C.C., 2011. On the gelation of graphene oxide. 115(13), 5545-5551.

Bakierska, M., Lis, M., Pacek, J., Świętosławski, M., Gajewska, M., Tąta, A., Proniewicz, E. and Molenda, M., 2019. Bio-derived carbon nanostructures for high-performance lithium-ion batteries. Carbon, 145, 426-432.

Balbuena, P.B. and Subramanian, V.R., 2010. Theory and experiment in electrocatalysis. Springer,pp.

Ban, F., Majid, S.R., Huang, N.M. and Lim, H.J.I.J.E.S., 2012. Graphene oxide and its electrochemical performance. 7(5), 4345-4351.

Bandosz, T.J. and Ania, C., 2006. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. Interface science and technology. Elsevier: pp: 159-229.

Banham, D.W., Soderberg, J.N. and Birss, V.I.J.T.J.o.P.C.C., 2009. Pt/carbon catalyst layer microstructural effects on measured and predicted tafel slopes for the oxygen reduction reaction. 113(23), 10103-10111.

Barbir, F., 2012. Pem fuel cells: Theory and practice. Academic press,pp.

Bard, A.J., 2021. Electroanalytical chemistry: A series of advances: Volume 16. CRC Press,pp.

Barım, Ş.B., Bayrakçeken, A., Bozbağ, S.E., Zhang, L., Kızılel, R., Aindow, M. and Erkey, C., 2017. Control of average particle size of carbon aerogel supported platinum nanoparticles by supercritical deposition. Microporous and Mesoporous Materials, 245, 94-103.

Baroutaji, A., Carton, J., Sajjia, M. and Olabi, A.G., 2015. Materials in pem fuel cells.

Bejan, A., 2016. Advanced engineering thermodynamics. John Wiley & Sons,pp.

Bharti, A., Cheruvally, G. and Muliankeezhu, S.J.I.J.o.H.E., 2017. Microwave assisted, facile synthesis of pt/cnt catalyst for proton exchange membrane fuel cell application. 42(16), 11622-11631.

Bianco, A., Chen, Y., Chen, Y., Ghoshal, D., Hurt, R.H., Kim, Y.A., Koratkar, N., Meunier, V. and Terrones, M.J.C., 2018. A carbon science perspective in 2018: Current achievements and future challenges. 132, 785-801.

Blurton, K., Kunz, H. and Rutt, D.J.E.A., 1978. Surface area loss of platinum supported on graphite. 23(3), 183-190.

Bock, C., Halvorsen, H., MacDougall, B.J.P.F.C.E., Fundamentals, C.L. and Applications, 2008. Catalyst synthesis techniques. 447-485.

Bozbağ, S.E. and Erkey, C.J.T.J.o.S.F., 2015. Supercritical deposition: Current status and perspectives for the preparation of supported metal nanostructures. 96, 298-312.

Brodie, B.C.J.P.t.o.t.R.S.o.L., 1859. Xiii. On the atomic weight of graphite. (149), 249-259.

Bron, M. and Roth, C., 2015. Carbon materials in low-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells. Electrochemistry of Carbon Electrodes.

Brownson, D.A., Banks, C.E., Brownson, D.A. and Banks, C.E.J.T.h.o.g.e., 2014. Interpreting electrochemistry. 23-77.

Brundle, C.R., Evans, C.A., Wilson, L. and Wilson, G., 1992. Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films. Gulf Professional Publishing,pp.

Buchanan, R. and Stansbury, E., 2005. Electrochemical corrosion. Handbook of environmental degradation of materials. Elsevier: pp: 81-103.

Butt, M.T.Z., Preuss, K., Titirici, M.-M., Rehman, H.U. and Briscoe, J., 2018. Biomass-derived nitrogen-doped carbon aerogel counter electrodes for dye sensitized solar cells. Materials, 11(7), 1171.

Cansell, F., Aymonier, C., Loppinet-Serani, A.J.C.O.i.S.S. and Science, M., 2003. Review on materials science and supercritical fluids. 7(4-5), 331-340.

Carlson, E.J., Kopf, P., Sinha, J., Sriramulu, S. and Yang, Y., Vii. I. 9 cost analyses of fuel cell stack/systems.

Catania, F., Marras, E., Giorcelli, M., Jagdale, P., Lavagna, L., Tagliaferro, A. and Bartoli, M.J.A.S., 2021. A review on recent advancements of graphene and graphene-related materials in biological applications. 11(2), 614.

Chen, Y.-L., Tsai, C.-H., Chen, M.-Y. and Lai, Y.-C.J.M., 2018. Green fabrication of supported platinum nanoparticles by supercritical co2 deposition. 11(12), 2587.

Cherstiouk, O.V., Simonov, A., Moseva, N., Cherepanova, S.V., Simonov, P.A., Zaikovskii, V.I. and Savinova, E.R.J.E.A., 2010. Microstructure effects on the electrochemical corrosion of carbon materials and carbon-supported pt catalysts. 55(28), 8453-8460.

Chu, Y.-Y., Wang, Z.-B., Gu, D.-M. and Yin, G.-P.J.J.o.P.S., 2010. Performance of pt/c catalysts prepared by microwave-assisted polyol process for methanol electrooxidation. 195(7), 1799-1804.

Chung, D.J.J.o.m.s., 2002. Review graphite. 37, 1475-1489.

Ciszewski, M., Szatkowska, E., Koszorek, A. and Majka, M., 2017. Carbon aerogels modified with graphene oxide, graphene and cnt as symetric supercapacitor electrodes. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 28(6), 4897-4903.

Coros, M., Pogacean, F., Turza, A., Dan, M., Berghian-Grosan, C., Pana, I.-O., Pruneanu, S.J.P.E.L.-d.S. and Nanostructures, 2020. Green synthesis, characterization and potential application of reduced graphene oxide. 119, 113971.

Coutanceau, C., Brimaud, S., Lamy, C., Léger, J.-M., Dubau, L., Rousseau, S. and Vigier, F.J.E.A., 2008. Review of different methods for developing nanoelectrocatalysts for the oxidation of organic compounds. 53(23), 6865-6880.

Cullity, B.D., 1956. Elements of x-ray diffraction. Addison-Wesley Publishing,pp.

Çögenli, M.S. and Yurtcan, A.B., 2020. Heteroatom doped 3d graphene aerogel supported catalysts for formic acid and methanol oxidation. International Journal of Hydrogen Energy, 45(1), 650-666.

Damjanovic, A. and Brusic, V.J.E.A., 1967. Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes. 12(6), 615-628.

Daş, E., Gürsel, S.A., Şanli, L.I. and Yurtcan, A.B.J.I.J.o.H.E., 2016. Comparison of two different catalyst preparation methods for graphene nanoplatelets supported platinum catalysts. 41(23), 9755-9761.

Daş, E., Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A.J.E., 2021. Electrocatalytical application of platinum nanoparticles supported on reduced graphene oxide in pem fuel cell: Effect of reducing agents of dimethlyformamide or hydrazine hydrate on the properties. 33(7), 1721-1735.

Davies, K.L. and Moore, R.M.J.E.T., 2007. Object-oriented fuel cell model library. 11(1), 797.

Davis, F., Higson, S.P.J.E.S.P. and Impacts, 2013. Arrays of microelectrodes: Technologies for environmental investigations. 15(8), 1477-1489.

Devrim, Y., Arıca, E.D. and Albostan, A.J.I.J.o.H.E., 2018. Graphene based catalyst supports for high temperature pem fuel cell application. 43(26), 11820-11829.

Dicks, A. and Rand, D.A.J., 2018. Fuel cell systems explained. Wiley Online Library,pp.

dos Santos-Gómez, L., García, J.R., Montes-Morán, M.A., Menéndez, J.A., García-Granda, S. and Arenillas, A.J.S., 2021. Ultralight-weight graphene aerogels with extremely high electrical conductivity. 17(41), 2103407.

dos Santos, M.C., Parreira, L.S., Souza, F.D.M., Junior, J.C. and Gentil, T.J.f.c., 2017. Fuel cells: Hydrogen and ethanol technologies. 5, 6.

Dresselhaus, M., Jorio, A. and Saito, R., 2010. Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by raman spectroscopy. Annu. Rev. Condens. Matter Phys., 1(1), 89-108.

Edwards, P.P., Kuznetsov, V.L., David, W.I. and Brandon, N.P.J.E.p., 2008. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future. 36(12), 4356-4362.

Fahmy Taha, M.H., Ashraf, H. and Caesarendra, W.J.A.S.I., 2020. A brief description of cyclic voltammetry transducer-based non-enzymatic glucose biosensor using synthesized graphene electrodes. 3(3), 32.

Fıçıcılar, B., Bayrakçeken, A. and Eroğlu, İ.J.i.j.o.h.e., 2010. Pt incorporated hollow core mesoporous shell carbon nanocomposite catalyst for proton exchange membrane fuel cells. 35(18), 9924-9933.

Franco, P., Sacco, O., Vaiano, V. and De Marco, I.J.M., 2021. Supercritical carbon dioxide-based processes in photocatalytic applications. 26(9), 2640.

Franklin, R., Martin, S., Strong, T. and Brown, R., 2016. Chemical and biological systems: Chemical sensing systems for liquids.

Garbarino, S., Pereira, A., Hamel, C., Irissou, E., Chaker, M. and Guay, D., 2010. Effect of size on the electrochemical stability of pt nanoparticles deposited on gold substrate. The Journal of Physical Chemistry C, 114(7), 2980-2988.

García-González, C.A., Camino-Rey, M., Alnaief, M., Zetzl, C. and Smirnova, I.J.T.J.o.S.F., 2012. Supercritical drying of aerogels using co2: Effect of extraction time on the end material textural properties. 66, 297-306.

Ge, X., Sumboja, A., Wuu, D., An, T., Li, B., Goh, F.T., Hor, T.A., Zong, Y. and Liu, Z.J.A.C., 2015. Oxygen reduction in alkaline media: From mechanisms to recent advances of catalysts. 5(8), 4643-4667.

Geetha Bai, R., Muthoosamy, K., Manickam, S. and Hilal-Alnaqbi, A.J.I.j.o.n., 2019. Graphene-based 3d scaffolds in tissue engineering: Fabrication, applications, and future scope in liver tissue engineering. 5753-5783.

GEISS, R.H., 1992. Eds: Energy-dispersive x-ray spectroscopy. Encyclopedia of materials characterization. Elsevier: pp: 120-134.

Gonzalez-Castano, M., de Miguel, J.C.N., Boelte, J.-H., Centeno, M.A., Klepel, O., Arellano-Garcia, H.J.M. and Materials, M., 2021. Assessing the impact of textural properties in ni–fe catalysts for co2 methanation performance. 327, 111405.

Gorgolis, G. and Galiotis, C., 2017. Graphene aerogels: A review. 2d mater 4: 032001.

Gou, B., Na, W. and Diong, B., 2017. Fuel cells: Modeling, control, and applications. CRC press,pp.

Gubler, L. and Scherer, G.G.J.F.C.I., 2008. A proton-conducting polymer membrane as solid electrolyte–function and required properties. 1-14.

Gupta, S. and Tai, N.-H.J.J.o.M.C.A., 2016. Carbon materials as oil sorbents: A review on the synthesis and performance. 4(5), 1550-1565.

Gupta, V., Sharma, N., Singh, U., Arif, M. and Singh, A.J.O., 2017. Higher oxidation level in graphene oxide. 143, 115-124.

Hao, Y., Wang, X., Shen, J., Yuan, J., Wang, A.-J., Niu, L. and Huang, S.J.N., 2016. One-pot synthesis of single-crystal pt nanoplates uniformly deposited on reduced graphene

oxide, and their high activity and stability on the electrocalalytic oxidation of methanol. 27(14), 145602.

Harsha, K.S., 2005. Principles of vapor deposition of thin films. Elsevier,pp.

He, D., Tang, H., Kou, Z., Pan, M., Sun, X., Zhang, J. and Mu, S.J.A.m., 2017. Engineered graphene materials: Synthesis and applications for polymer electrolyte membrane fuel cells. 29(20), 1601741.

Hebbar, R., Isloor, A. and Ismail, A., 2017. Contact angle measurements. Membrane characterization. Elsevier: pp: 219-255.

Hidayah, N., Liu, W.-W., Lai, C.-W., Noriman, N., Khe, C.-S., Hashim, U. and Lee, H.C., 2017. Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. InAIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC: pp: 150002.

Honji, A., Mori, T., Tamura, K. and Hishinuma, Y.J.J.o.T.E.S., 1988. Agglomeration of platinum particles supported on carbon in phosphoric acid. 135(2), 355.

Hosseini, S.E., Wahid, M.A.J.R. and Reviews, S.E., 2016. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. 57, 850-866.

Hou, J., Shao, Y., Ellis, M.W., Moore, R.B. and Yi, B., 2011. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: Fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. Physical Chemistry Chemical Physics, 13(34), 15384-15402.

Howe, J.M., Fultz, B. and Miao, S.J.C.o.M., 2002. Transmission electron microscopy. 1-46.

Hu, K., Szkopek, T. and Cerruti, M.J.J.o.M.C.A., 2017. Tuning the aggregation of graphene oxide dispersions to synthesize elastic, low density graphene aerogels. 5(44), 23123-23130.

Hu, L., He, R., Lei, H. and Fang, D., 2019. Carbon aerogel for insulation applications: A review. International Journal of Thermophysics, 40(4), 39.

Hu, X., Yu, Y., Hou, W., Zhou, J. and Song, L.J.A.S.S., 2013. Effects of particle size and ph value on the hydrophilicity of graphene oxide. 273, 118-121.

Huang, H., Chen, P., Zhang, X., Lu, Y. and Zhan, W.J.S., 2013. Edge-to-edge assembled graphene oxide aerogels with outstanding mechanical performance and superhigh chemical activity. 9(8), 1397-1404.

Huang, P.Y., Meyer, J.C. and Muller, D.A.J.M.b., 2012. From atoms to grains: Transmission electron microscopy of graphene. 37(12), 1214-1221.

Huh, S.H.J.P. and graphene-experiments, a.o., 2011. Thermal reduction of graphene oxide. 19, 73-90.

Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354(6348), 56-58.

Jeppesen, C., Araya, S.S., Sahlin, S.L., Andreasen, S.J. and Kær, S.K.J.I.J.o.H.E., 2017. An eis alternative for impedance measurement of a high temperature pem fuel cell stack based on current pulse injection. 42(24), 15851-15860.

Ju, H.-M., Huh, S.H., Choi, S.-H. and Lee, H.-L.J.M.L., 2010. Structures of thermally and chemically reduced graphene. 64(3), 357-360.

Ju, H. and Wang, C.-Y.J.J.o.T.E.S., 2004. Experimental validation of a pem fuel cell model by current distribution data. 151(11), A1954.

Kakaei, K., Esrafili, M.D. and Ehsani, A., 2019. Graphene and anticorrosive properties. Interface science and technology. Elsevier: pp: 303-337.

Kamat, A., Huth, A., Klein, O. and Scholl, S.J.F.C., 2010. Chronoamperometric investigations of the electrode–electrolyte interface of a commercial high temperature pem fuel cell. 10(6), 983-992.

Kaniyoor, A., Baby, T.T. and Ramaprabhu, S., 2010. Graphene synthesis via hydrogen induced low temperature exfoliation of graphite oxide. Journal of Materials Chemistry, 20(39), 8467-8469.

Ke, Q. and Wang, J.J.J.o.M., 2016. Graphene-based materials for supercapacitor electrodes–a review. 2(1), 37-54.

Ke, Y. and Stroeve, P., 2005. Polymer-layered silicate and silica nanocomposites. Elsevier,pp.

Keshavarz, L., Ghaani, M.R. and English, N.J.J.M., 2021. The importance of precursors and modification groups of aerogels in co2 capture. 26(16), 5023.

Keshavarz, L., Ghaani, M.R., MacElroy, J.D. and English, N.J.J.C.E.J., 2021. A comprehensive review on the application of aerogels in co2-adsorption: Materials and characterisation. 412, 128604.

Khotseng, L.J.T. and engineering, e., 2019. Fuel cell thermodynamics. 25-75.

Kistler, S.J.R.C. and Technology, 1932. Coherent expanded aerogels. 5(4), 600-603.

Kodas, T.T. and Hampden-Smith, M.J., 2008. The chemistry of metal cvd. John Wiley & Sons,pp.

Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F. and Smalley, R.E., 1985. C60: Buckminsterfullerene. Nature, 318(6042), 162-163.

Kumari, S., Verma, E., Kumar, R., Upreti, D., Prakash, B., Maruyama, T. and Bagchi, V.J.N.J.o.C., 2021. Micropores within n, s co-doped mesoporous 3d graphene-aerogel enhance the supercapacitive performance. 45(17), 7523-7532.

Kumsa, D.W., Bhadra, N., Hudak, E.M., Kelley, S.C., Untereker, D.F. and Mortimer, J.T.J.J.o.n.e., 2016. Electron transfer processes occurring on platinum neural stimulating electrodes: A tutorial on the i (ve) profile. 13(5), 052001.

Laschuk, N.O., Easton, E.B. and Zenkina, O.V.J.R.a., 2021. Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. 11(45), 27925-27936.

Lavin-Lopez, M.d.P., Paton-Carrero, A., Sanchez-Silva, L., Valverde, J. and Romero, A.J.A.P.T., 2017. Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. 28(12), 3195-3203.

Lee, C., Wei, X., Kysar, J.W. and Hone, J.J.s., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. 321(5887), 385-388.

Lee, J.-H., Lee, S.-Y. and Park, S.-J.J.N., 2023. Highly porous carbon aerogels for high-performance supercapacitor electrodes. 13(5), 817.

Lee, J.-H. and Park, S.-J., 2020. Recent advances in preparations and applications of carbon aerogels: A review. Carbon.

Lee, K., Chang, N., Zhuo, J., Chakrabarti, C., Kadri, S. and Vrudhula, S.J.A.T.o.D.A.o.E.S., 2008. A fuel-cell-battery hybrid for portable embedded systems. 13(1), 1-34.

Leeuwner, M., Wilkinson, D. and Gyenge, E.J.F.C., 2015. Novel graphene foam microporous layers for pem fuel cells: Interfacial characteristics and comparative performance. 15(6), 790-801.

Li, C., Wu, Z.Y., Liang, H.W., Chen, J.F. and Yu, S.H.J.S., 2017. Ultralight multifunctional carbon-based aerogels by combining graphene oxide and bacterial cellulose. 13(25), 1700453.

Li, S. and Thomas, A., 2020. Emerged carbon nanomaterials from metal-organic precursors for electrochemical catalysis in energy conversion. Advanced nanomaterials for electrochemical-based energy conversion and storage. Elsevier: pp: 393-423.

Li, X., 2005. Principles of fuel cells. CRC press,pp.

Li, X., 2007. Thermodynamic performance of fuel cells and comparison with heat engines. Advances in fuel cells. Elsevier: pp: 1-46.

Lim, M.B., Hu, M., Manandhar, S., Sakshaug, A., Strong, A., Riley, L. and Pauzauskie, P.J.J.C., 2015. Ultrafast sol–gel synthesis of graphene aerogel materials. 95, 616-624.

Lin, Y., Cui, X., Yen, C.H. and Wai, C.M.J.L., 2005. Ptru/carbon nanotube nanocomposite synthesized in supercritical fluid: A novel electrocatalyst for direct methanol fuel cells. 21(24), 11474-11479.

Liu, C., Liu, H., Xu, A., Tang, K., Huang, Y., Lu, C.J.J.o.A. and Compounds, 2017. In situ reduced and assembled three-dimensional graphene aerogel for efficient dye removal. 714, 522-529.

Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H. and Wilkinson, D.P.J.J.o.P.S., 2006. A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell. 155(2), 95-110.

Liu, L., Yang, J., Meng, Q.J.J.o.s.-g.s. and technology, 2013. The preparation and characterization graphene-cross-linked phenol–formaldehyde hybrid carbon xerogels. 67, 304-311.

Liu, Z., Navik, R., Tan, H., Xiang, Q., Goto, M., Ibarra, R.M. and Zhao, Y.J.T.J.o.S.F., 2022. Graphene-based materials prepared by supercritical fluid technology and its application in energy storage. 105672.

López, M., Palomino, J.L.V., Silva, M.L.S. and Izquierdo, A.R.J.R.A.i.G.R., 2016. Optimization of the synthesis procedures of graphene and graphite oxide. 2, 114.

Loveday, D., Peterson, P. and Rodgers, B.J.J.c.t., 2004. Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy. 8, 46-52.

Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A. and Thommes, M., 2006. Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density. Springer Science & Business Media,pp.

Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M.J.C.o.P.S., Powders: Surface Area, P.S. and Density, 2004. Adsorption mechanism. 15-57.

Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M.J.C.o.p.s., powders: surface area, p.s. and density, 2004. Pore size and surface characteristics of porous solids by mercury porosimetry. 189-212.

Lucia, U., 2014. Overview on fuel cells. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 30, 164-169.

Luo, Y. and Alonso-Vante, N.J.E.A., 2015. The effect of support on advanced pt-based cathodes towards the oxygen reduction reaction. State of the art. 179, 108-118.

Luo, Z., Hu, Y., Xu, H., Gao, D. and Li, W.J.E., 2020. Cost-economic analysis of hydrogen for china's fuel cell transportation field. 13(24), 6522.

Ma, M. and Hill, R.M., 2006. Superhydrophobic surfaces. Current opinion in colloid & interface science, 11(4), 193-202.

Madurani, K.A., Suprapto, S., Machrita, N.I., Bahar, S.L., Illiya, W., Kurniawan, F.J.E.J.o.S.S.S. and Technology, 2020. Progress in graphene synthesis and its application: History, challenge and the future outlook for research and industry. 9(9), 093013.

Maillard, F., Eikerling, M., Cherstiouk, O., Schreier, S., Savinova, E. and Stimming, U.J.F.d., 2004. Size effects on reactivity of pt nanoparticles in co monolayer oxidation: The role of surface mobility. 125, 357-377.

Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. and Tour, J.M.J.A.n., 2010. Improved synthesis of graphene oxide. 4(8), 4806-4814.

Marinoiu, A., Andrulevicius, M., Tamuleviciene, A., Tamulevicius, T., Raceanu, M. and Varlam, M.J.A.S.S., 2020. Synthesis of well dispersed gold nanoparticles on reduced graphene oxide and application in pem fuel cells. 504, 144511.

Mayrhofer, K.J.J., 2005. Oxygen reduction and carbon monoxide oxidation on pt-from model to real systems for fuel cell electrocatalysis. na,pp.

McKee, D. and Norton, F.J.T.J.o.P.C., 1964. Catalytic exchange of methane and deuterium on platinum, ruthenium, and platinum-ruthenium alloys. 68(3), 481-489.

Mei, B.-A., Munteshari, O., Lau, J., Dunn, B. and Pilon, L.J.T.J.o.P.C.C., 2018. Physical interpretations of nyquist plots for edlc electrodes and devices. 122(1), 194-206.

Merzougui, B. and Swathirajan, S.J.J.o.t.E.S., 2006. Rotating disk electrode investigations of fuel cell catalyst degradation due to potential cycling in acid electrolyte. 153(12), A2220.

Minitha, C.R. and Rajendrakumar, R.T., 2013. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide. InAdvanced materials research. Trans Tech Publ: pp: 56-60.

Mortimer, R., 2009. Spectroelectrochemistry. Methods and instrumentation encyclopedia of spectroscopy and spectrometry. Great britain. Loughborough university press.

Mu, X., Xu, Z., Ma, Y., Xie, Y., Mi, H. and Ma, J.J.E.A., 2017. Graphene-carbon nanofiber hybrid supported pt nanoparticles with enhanced catalytic performance for methanol oxidation and oxygen reduction. 253, 171-177.

Mueller, R., Mädler, L. and Pratsinis, S.E.J.C.E.S., 2003. Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis. 58(10), 1969-1976.

Nagy, B., Domán, A., Menyhárd, A. and László, K.J.P.P.C.E., 2018. Influence of graphene oxide incorporation on resorcinol-formaldehyde polymer and carbon aerogels. 62(4), 441–449-441–449.

Noh, S.H., Kwak, D.H., Seo, M.H., Ohsaka, T. and Han, B.J.E.A., 2014. First principles study of oxygen reduction reaction mechanisms on n-doped graphene with a transition metal support. 140, 225-231.

Nores-Pondal, F.J., Vilella, I.M.J., Troiani, H., Granada, M., de Miguel, S.R., Scelza, O.A. and Corti, H.R., 2009. Catalytic activity vs. Size correlation in platinum catalysts of pem fuel cells prepared on carbon black by different methods. International Journal of Hydrogen Energy, 34(19), 8193-8203.

Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firsov, A.A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. science, 306(5696), 666-669.

Olabi, A.G., Wilberforce, T. and Abdelkareem, M.A.J.E., 2021. Fuel cell application in the automotive industry and future perspective. 214, 118955.

Oliveira, A.E.F., Braga, G.B., Tarley, C.R.T. and Pereira, A.C., 2018. Thermally reduced graphene oxide: Synthesis, studies and characterization. Journal of materials science, 53(17), 12005-12015.

Ota, K.-i., Kreysa, G. and Savinell, R.F., 2014. Encyclopedia of applied electrochemistry. Springer New York,pp.

Oztuna, F.E.S., Barim, S.B., Bozbag, S.E., Yu, H., Aindow, M., Unal, U. and Erkey, C., 2017. Graphene aerogel supported pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction by supercritical deposition. Electrochimica Acta, 250, 174-184.

Öner, E., Öztürk, A. and 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.

Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A.J.C.L., 2021. Raw and pyrolyzed (with and without melamine) graphene nanoplatelets with different surface areas as pem fuel cell catalyst supports. 1-24.

Pandolfo, A. and Hollenkamp, A., 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors. Journal of Power Sources, 157(1), 11-27.

Panwar, N.L., Kaushik, S.C., Kothari, S.J.R. and reviews, s.e., 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. 15(3), 1513-1524.

Pareek, A., Shanthi Sravan, J. and Venkata Mohan, S.J.J.o.M.S., 2019. Graphene modified electrodes for bioelectricity generation in mediator-less microbial fuel cell. 54, 11604-11617.

Patil, P.S.J.M.C. and physics, 1999. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. 59(3), 185-198.

Paul, T.Y., Liu, Z. and Makharia, R.J.J.o.T.E.S., 2013. Investigation of carbon corrosion behavior and kinetics in proton exchange membrane fuel cell cathode electrodes. 160(6), F645.

Pavelka, M. and Maršík, F.J.I.J.o.H.E., 2013. Detailed thermodynamic analysis of polymer electrolyte membrane fuel cell efficiency. 38(17), 7102-7113.

Pekala, R., 1989. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. Journal of materials science, 24(9), 3221-3227.

Pierre, A.C. and Pajonk, G.M., 2002. Chemistry of aerogels and their applications. Chemical Reviews, 102(11), 4243-4266.

Pilatowsky, I., Romero, R., Isaza, C., Gamboa, S., Sebastian, P. and Rivera, W., 2011. Cogeneration fuel cell-sorption air conditioning systems,… fuel cell-sorption air….

Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L. and Robinson, J., 2001. Instrumental methods in electrochemistry. Elsevier,pp.

Pothaya, S., Regalbuto, J., Monnier, J. and Punyawudho, K.J.I.J.o.H.E., 2019. Preparation of pt/graphene catalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells by strong electrostatic adsorption technique. 44(48), 26361-26372.

Pushkarev, A., Pushkareva, I., Grigoriev, S., Kalinichenko, V., Presniakov, M.Y. and Fateev, V.J.i.j.o.h.e., 2015. Electrocatalytic layers modified by reduced graphene oxide for pem fuel cells. 40(42), 14492-14497.

Pushkareva, I.V., Pushkarev, A.S., Kalinichenko, V.N., Chumakov, R.G., Soloviev, M.A., Liang, Y., Millet, P. and Grigoriev, S.A.J.C., 2021. Reduced graphene oxide-supported pt-based catalysts for pem fuel cells with enhanced activity and stability. 11(2), 256.

Qiao, Y. and Li, C.M., 2011. Nanostructured catalysts in fuel cells. Journal of Materials Chemistry, 21(12), 4027-4036.

Rajput, R., 2009. Engineering thermodynamics: A computer approach (si units version). Jones & Bartlett Publishers,pp.

Ramos-Sanchez, G. and Balbuena, P., 2013. Interactions of platinum clusters with a graphite substrate. Physical Chemistry Chemical Physics, 15(28), 11950-11959.

Reichenauer, G., 2000. Aerogels. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1-30.

Reimer, U., Lehnert, W., Holade, Y. and Kokoh, B., 2018. Irreversible losses in fuel cells. Fuel cells and hydrogen. Elsevier: pp: 15-40.

Ren, H., Shi, X., Zhu, J., Zhang, Y., Bi, Y. and Zhang, L.J.J.o.M.S., 2016. Facile synthesis of n-doped graphene aerogel and its application for organic solvent adsorption. 51, 6419-6427.

Ren, L., Cui, S., Cao, F. and Guo, Q.J.A.C.I.E., 2014. An easy way to prepare monolithic inorganic oxide aerogels. 53(38), 10147-10149.

Ren, X., Lv, Q., Liu, L., Liu, B., Wang, Y., Liu, A., Wu, G.J.S.E. and Fuels, 2020. Current progress of pt and pt-based electrocatalysts used for fuel cells. 4(1), 15-30.

Revankar, S.T. and Majumdar, P., 2014. Fuel cells: Principles, design, and analysis. CRC press,pp.

Riaz, M.A., McKay, G., Saleem, J.J.E.S. and Research, P., 2017. 3d graphene-based nanostructured materials as sorbents for cleaning oil spills and for the removal of dyes and miscellaneous pollutants present in water. 24, 27731-27745.

Roberts, M., Clemons, C., Wilber, J., Young, G., Buldum, A. and Quinn, D.J.J.o.n., 2010. Continuum plate theory and atomistic modeling to find the flexural rigidity of a graphene sheet interacting with a substrate. 2010.

Roldan, C.A.C., Alonso-Vante, N., Huerta, R.d.G.G., Sánchez, G.R. and Robledo, A.M., 2019. Fundamentals of electrocatalyst materials and interfacial characterization: Energy producing devices and environmental protection. John Wiley & Sons,pp.

Romero, A., Lavin-Lopez, M., Sanchez-Silva, L., Valverde, J., Paton-Carrero, A.J.M.C. and Physics, 2018. Comparative study of different scalable routes to synthesize graphene oxide and reduced graphene oxide. 203, 284-292.

Ruiz-Camacho, B., Palafox-Segoviano, J., Pérez-Díaz, P. and Medina-Ramírez, A.J.I.J.o.H.E., 2021. Synthesis of supported pt nanoparticles by sonication for orr: Effect of the graphene oxide-carbon composite. 46(51), 26027-26039.

Sadhukhan, S., Ghosh, T.K., Rana, D., Roy, I., Bhattacharyya, A., Sarkar, G., Chakraborty, M. and Chattopadhyay, D.J.M.R.B., 2016. Studies on synthesis of reduced graphene oxide (rgo) via green route and its electrical property. 79, 41-51.

Safari, F., Dincer, I.J.E.C. and Management, 2020. A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. 205, 112182.

Saleem, H., Haneef, M., Abbasi, H.Y.J.M.C. and Physics, 2018. Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide. 204, 1-7.

Samancı, M., Daş, E. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2021. Carbon aerogel and their polypyrrole composites used as capacitive materials. International Journal of Energy Research, 45(2), 1729-1747.

Samancı, M., Daş, E. and Yurtcan, A.B.J.C.L., 2021. Effect of solvent exchange on the properties of carbon xerogel and carbon xerogel/polypyrrole composites for supercapacitors. 31(6), 1287-1308.

Samancı, M. and Yurtcan, A.B.J.I.J.o.H.E., 2022. Chemically and thermally reduced graphene oxide supported pt catalysts prepared by supercritical deposition. 47(45), 19669-19689.

Sayed, F.N. and Polshettiwar, V.J.S.r., 2015. Facile and sustainable synthesis of shaped iron oxide nanoparticles: Effect of iron precursor salts on the shapes of iron oxides. 5(1), 9733.

Scholz, F.J.C., 2015. Voltammetric techniques of analysis: The essentials. 1(4), 17.

Seh, Z.W., Kibsgaard, J., Dickens, C.F., Chorkendorff, I., Nørskov, J.K. and Jaramillo, T.F.J.S., 2017. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. 355(6321), eaad4998.

Selvam, M., Sakthipandi, K., Suriyaprabha, R., Saminathan, K. and Rajendran, V.J.B.o.M.S., 2013. Synthesis and characterization of electrochemically-reduced graphene. 36, 1315-1321.

Selvan, M.E. and Keffer, D.J., 2010. Molecular-level modeling of the structure and proton transport within the membrane electrode assembly of hydrogen proton exchange membrane fuel cells. Theory and experiment in electrocatalysis. Springer: pp: 133-202.

Shao, Y., Zhang, S., Wang, C., Nie, Z., Liu, J., Wang, Y. and Lin, Y.J.J.o.P.S., 2010. Highly durable graphene nanoplatelets supported pt nanocatalysts for oxygen reduction. 195(15), 4600-4605.

Sharma, R., Gyergyek, S. and Andersen, S.M.J.A.C.B.E., 2022. Critical thinking on baseline corrections for electrochemical surface area (ecsa) determination of pt/c through h-adsorption/h-desorption regions of a cyclic voltammogram. 311, 121351.

Shojaeefard, M., Molaeimanesh, G., Nazemian, M. and Moqaddari, M.J.i.j.o.h.e., 2016. A review on microstructure reconstruction of pem fuel cells porous electrodes for pore scale simulation. 41(44), 20276-20293.

Siburian, R., Simanjuntak, C., Supeno, M., Lumbanraja, S. and Sihotang, H., New route to synthesize of graphene nano sheets.

Sieniutycz, S., 2012. Thermodynamic basis of fuel cell systems.

Song, C., Zhang, J.J.P.f.c.e., fundamentals, c.l. and applications, 2008. Electrocatalytic oxygen reduction reaction. 89-134.

Staffell, I., Scamman, D., Abad, A.V., Balcombe, P., Dodds, P.E., Ekins, P., Shah, N., Ward, K.R.J.E. and Science, E., 2019. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. 12(2), 463-491.

Stanton, K., Lai, J.-S.J. and Nelson, D.J.U., 2022. Dynamic pem fuel cell model for power electronics design with temperature consideration.

Staudenmaier, L.J.B.d.d.c.G., 1898. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. 31(2), 1481-1487.

Stauffer, D., Hirschenhofer, J., Klett, M. and Engleman, R., 1998. Fuel cell handbook. Federal Energy Technology Center (FETC), Morgantown, WV, and Pittsburgh, PA.

Stuart, B.H., 2008. Polymer analysis. John Wiley & Sons,pp.

Su, D., 2012. Macroporous 'bubble'graphene film via template-directed ordered-assembly for high rate supercapacitors. Chemical communications, 48(57), 7149-7151.

Subrati, A., Mondal, S., Ali, M., Alhindi, A., Ghazi, R., Abdala, A., Reinalda, D., Alhassan, S.J.I. and Research, E.C., 2017. Developing hydrophobic graphene foam for oil spill cleanup. 56(24), 6945-6951.

Sui, Z.-Y., Meng, Y.-N., Xiao, P.-W., Zhao, Z.-Q., Wei, Z.-X., Han, B.-H.J.A.a.m. and interfaces, 2015. Nitrogen-doped graphene aerogels as efficient supercapacitor electrodes and gas adsorbents. 7(3), 1431-1438.

Sung, C.-C., Liu, C.-Y. and Cheng, C.C.J.I.j.o.h.e., 2014. Durability improvement at high current density by graphene networks on pem fuel cell. 39(22), 11706-11712.

Surekha, G., Krishnaiah, K.V., Ravi, N. and Suvarna, R.P., 2020. Ftir, raman and xrd analysis of graphene oxide films prepared by modified hummers method. InJournal of Physics: Conference Series. IOP Publishing: pp: 012012.

Suter, T.A., Smith, K., Hack, J., Rasha, L., Rana, Z., Angel, G.M.A., Shearing, P.R., Miller, T.S. and Brett, D.J.J.A.E.M., 2021. Engineering catalyst layers for next-generation polymer electrolyte fuel cells: A review of design, materials, and methods. 11(37), 2101025.

Teranishi, T., Hosoe, M., Tanaka, T. and Miyake, M.J.T.J.o.P.C.B., 1999. Size control of monodispersed pt nanoparticles and their 2d organization by electrophoretic deposition. 103(19), 3818-3827.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.J.P. and chemistry, a., 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report). 87(9-10), 1051-1069.

Thompsett, D.J.F.c.t.h., 2003. Catalysts for the proton exchange membrane fuel cell. 6.20.

Ţucureanu, V., Matei, A. and Avram, A.M., 2016. Ftir spectroscopy for carbon family study. Critical reviews in analytical chemistry, 46(6), 502-520.

Ülker, Z., Sanli, D. and Erkey, C., 2014. Applications of aerogels and their composites in energy-related technologies. Supercritical fluid technology for energy and environmental applications. Elsevier: pp: 157-180.

Varga, T., Varga, Á.T., Ballai, G., Haspel, H., Kukovecz, Á. and Kónya, Z.J.C., 2018. One step synthesis of chlorine-free pt/nitrogen-doped graphene composite for oxygen reduction reaction. 133, 90-100.

Vijay, P., Tadé, M.O.J.C. and Engineering, C., 2017. Improved approximation for the butler-volmer equation in fuel cell modelling. 102, 2-10.

Viva, F.A., Bruno, M.M., Franceschini, E.A., Thomas, Y.R., Sanchez, G.R., Solorza-Feria, O. and Corti, H.R.J.i.j.o.h.e., 2014. Mesoporous carbon as pt support for pem fuel cell. 39(16), 8821-8826.

Wang, J., Zhao, C.-X., Liu, J.-N., Ren, D., Li, B.-Q., Huang, J.-Q. and Zhang, Q.J.N.M.S., 2021. Quantitative kinetic analysis on oxygen reduction reaction: A perspective. 3(3), 313-318.

Wang, X., Liu, L., Wang, X., Bai, L., Wu, H., Zhang, X., Yi, L. and Chen, Q., 2011. Preparation and performances of carbon aerogel microspheres for the application of supercapacitor. Journal of Solid State Electrochemistry, 15(4), 643-648.

Wang, Y.-J., Fang, B., Li, H., Bi, X.T. and Wang, H.J.P.i.M.S., 2016. Progress in modified carbon support materials for pt and pt-alloy cathode catalysts in polymer electrolyte membrane fuel cells. 82, 445-498.

Wang, Y., Diaz, D.F.R., Chen, K.S., Wang, Z. and Adroher, X.C.J.M.t., 2020. Materials, technological status, and fundamentals of pem fuel cells–a review. 32, 178-203.

Watanabe, M., Tsurumi, K., Mizukami, T., Nakamura, T. and Stonehart, P.J.J.o.T.E.S., 1994. Activity and stability of ordered and disordered co-pt alloys for phosphoric acid fuel cells. 141(10), 2659.

Watanabe, M., Yano, H., Uchida, H. and Tryk, D.J.J.o.E.C., 2018. Achievement of distinctively high durability at nanosized pt catalysts supported on carbon black for fuel cell cathodes. 819, 359-364.

Watkins, J.J. and McCarthy, T.J.J.C.o.M., 1995. Polymer/metal nanocomposite synthesis in supercritical co2. 7(11), 1991-1994.

Wei, X., Huang, T., Yang, J.-h., Zhang, N., Wang, Y. and Zhou, Z.-w.J.J.o.h.m., 2017. Green synthesis of hybrid graphene oxide/microcrystalline cellulose aerogels and their use as superabsorbents. 335, 28-38.

White, R.J., Brun, N., Budarin, V.L., Clark, J.H. and Titirici, M.M.J.C., 2014. Always look on the “light” side of life: Sustainable carbon aerogels. 7(3), 670-689.

Wick, P., Louw-Gaume, A.E., Kucki, M., Krug, H.F., Kostarelos, K., Fadeel, B., Dawson, K.A., Salvati, A., Vázquez, E. and Ballerini, L.J.A.C.I.E., 2014. Classification framework for graphene-based materials. 53(30), pp. 7714-7718.

William, S., Hummers, J. and Offeman, R.E., 1958. Preparation of graphitic oxide. J. Am. Chem. Soc, 80(6), 1339-1339.

Winterbone, D. and Turan, A., 2015. Advanced thermodynamics for engineers. Butterworth-Heinemann,pp.

Woignier, T., Phalippou, J., Despetis, F. and Calas-Etienne, S., 2018. Aerogel processing.

Wojtoniszak, M., Chen, X., Kalenczuk, R.J., Wajda, A., Łapczuk, J., Kurzewski, M., Drozdzik, M., Chu, P.K., Borowiak-Palen, E.J.C. and Biointerfaces, S.B., 2012. Synthesis, dispersion, and cytocompatibility of graphene oxide and reduced graphene oxide. 89, 79-85.

Worsley, M.A., Baumann, T.F.J.H.o.s.-g.s. and technology, 2016. Carbon aerogels. 1-36.

Worsley, M.A., Olson, T.Y., Lee, J.R., Willey, T.M., Nielsen, M.H., Roberts, S.K., Pauzauskie, P.J., Biener, J., Satcher Jr, J.H. and Baumann, T.F., 2011. High surface area, sp2-cross-linked three-dimensional graphene monoliths. The journal of physical chemistry letters, 2(8), 921-925.

Worsley, M.A., Pauzauskie, P.J., Olson, T.Y., Biener, J., Satcher Jr, J.H. and Baumann, T.F.J.J.o.t.A.C.S., 2010. Synthesis of graphene aerogel with high electrical conductivity. 132(40), 14067-14069.

Worsley, M.A., Pham, T.T., Yan, A., Shin, S.J., Lee, J.R., Bagge-Hansen, M., Mickelson, W. and Zettl, A.J.A.N., 2014. Synthesis and characterization of highly crystalline graphene aerogels. 8(10), 11013-11022.

Wu, H., Wexler, D. and Liu, H.J.J.o.S.S.E., 2011. Durability investigation of graphene-supported pt nanocatalysts for pem fuel cells. 15, 1057-1062.

Wu, X., Zhou, J., Xing, W., Wang, G., Cui, H., Zhuo, S., Xue, Q., Yan, Z. and Qiao, S.Z.J.J.o.M.C., 2012. High-rate capacitive performance of graphene aerogel with a superhigh c/o molar ratio. 22(43), 23186-23193.

Xia, X.-h., Zhang, X.-f., Yi, S.-q., Liu, H.-b., Chen, Y.-x., Chen, H., Yang, L. and He, Y.-d.J.J.o.S.S.E., 2016. Preparation of high specific surface area composite carbon cryogels from self-assembly of graphene oxide and resorcinol monomers for supercapacitors. 20, 1793-1802.

Xia, Y.-F., Guo, P., Li, J.-Z., Zhao, L., Sui, X.-L., Wang, Y. and Wang, Z.-B.J.I., 2021. How to appropriately assess the oxygen reduction reaction activity of platinum group metal catalysts with rotating disk electrode. 24(9), 103024.

Xing, W., 2008. Catalyst layer composition optimization. Pem fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Springer: pp: 1003-1040.

Xu, L.-L., Guo, M.-X., Liu, S. and Bian, S.-W., 2015. Graphene/cotton composite fabrics as flexible electrode materials for electrochemical capacitors. Rsc Advances, 5(32), 25244-25249.

Xu, L., Xiao, G., Chen, C., Li, R., Mai, Y., Sun, G. and Yan, D.J.J.o.M.C.A., 2015. Superhydrophobic and superoleophilic graphene aerogel prepared by facile chemical reduction. 3(14), 7498-7504.

Xu, Y., Sheng, K., Li, C. and Shi, G., 2010. Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. ACS nano, 4(7), 4324-4330.

Xue, X., Liu, C., Xing, W. and Lu, T.J.J.o.T.E.S., 2006. Physical and electrochemical characterizations of ptru⁄c catalysts by spray pyrolysis for electrocatalytic oxidation of methanol. 153(5), E79.

Yang, H., Li, Z., Lu, B., Gao, J., Jin, X., Sun, G., Zhang, G., Zhang, P. and Qu, L.J.A.n., 2018. Reconstruction of inherent graphene oxide liquid crystals for large-scale fabrication of structure-intact graphene aerogel bulk toward practical applications. 12(11), 11407-11416.

Yang, Y., Cao, J., Wei, N., Meng, D., Wang, L., Ren, G., Yan, R. and Zhang, N.J.M., 2019. Thermal conductivity of defective graphene oxide: A molecular dynamic study. 24(6), 1103.

Yano, H., Watanabe, M., Iiyama, A. and Uchida, H.J.N.E., 2016. Particle-size effect of pt cathode catalysts on durability in fuel cells. 29, 323-333.

Yoshizawa, N., Hatori, H., Soneda, Y., Hanzawa, Y., Kaneko, K. and Dresselhaus, M.S.J.J.o.n.-c.s., 2003. Structure and electrochemical properties of carbon aerogels polymerized in the presence of cu2+. 330(1-3), 99-105.

You, P. and Kamarudin, S., 2017. Recent progress of carbonaceous materials in fuel cell applications: An overview. Chemical Engineering Journal, 309, 489-502.

Yu, W., Sisi, L., Haiyan, Y. and Jie, L.J.R.a., 2020. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. 10(26), 15328-15345.

Yuan, X.-Z. and Wang, H., 2008. Pem fuel cell fundamentals. Pem fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Springer: pp: 1-87.

Yukesh Kannah, R., Kavitha, S., Parthiba Karthikeyan, O., Kumar, G., Dai-Viet, N.V. and Rajesh Banu, J., 2021. Techno-economic assessment of various hydrogen production methods–a review.

Zanetti, M., Lomakin, S., Camino, G.J.M.M. and Engineering, 2000. Polymer layered silicate nanocomposites. 279(1), 1-9.

Zhai, Y., Zhang, H., Xing, D. and Shao, Z.-G.J.J.o.P.S., 2007. The stability of pt/c catalyst in h3po4/pbi pemfc during high temperature life test. 164(1), 126-133.

Zhang, C., Wang, X., Wang, H., Wu, X. and Shen, J.J.P., 2019. Ambient pressure-dried graphene–composite carbon aerogel for capacitive deionization. 7(1), 29.

Zhang, J., Tang, Y., Song, C. and Zhang, J.J.J.o.P.S., 2007. Polybenzimidazole-membrane-based pem fuel cell in the temperature range of 120–200 c. 172(1), 163-171.

Zhang, J. and Zhang, J., 2008. Catalyst layer/mea performance evaluation. Pem fuel cell electrocatalysts and catalyst layers. Springer: pp: 965-1002.

Zhang, J., Zhang, X., Liu, Z., Zhang, L., Zhao, Y., Li, Y., Shao, C. and Ren, J.J.J.o.A.P.S., 2023. Study on preparation and anticorrosive performance of a new high hydrophobic anticorrosive coating. 140(6), e53459.

Zhang, L., Chen, G., Hedhili, M.N., Zhang, H. and Wang, P., 2012. Three-dimensional assemblies of graphene prepared by a novel chemical reduction-induced self-assembly method. Nanoscale, 4(22), 7038-7045.

Zhang, L., Song, C., Zhang, J., Wang, H. and Wilkinson, D.P.J.J.o.t.E.S., 2005. Temperature and ph dependence of oxygen reduction catalyzed by iron fluoroporphyrin adsorbed on a graphite electrode. 152(12), A2421.

Zhang, W., Chen, J., Swiegers, G.F., Ma, Z.-F. and Wallace, G.G.J.N., 2010. Microwave-assisted synthesis of pt/cnt nanocomposite electrocatalysts for pem fuel cells. 2(2), 282-286.

Zhang, W., Minett, A.I., Gao, M., Zhao, J., Razal, J.M., Wallace, G.G., Romeo, T. and Chen, J.J.A.E.M., 2011. Integrated high-efficiency pt/carbon nanotube arrays for pem fuel cells. 1(4), 671-677.

Zhang, X.G., Zhang, X.G.J.C. and Zinc, E.o., 1996. Corrosion potential and corrosion current. 125-156.

Zhang, Y., Kang, D., Saquing, C., Aindow, M., Erkey, C.J.I. and Research, E.C., 2005. Supported platinum nanoparticles by supercritical deposition. 44(11), 4161-4164.

Zhao, L., Wang, Z.-B., Li, J.-L., Zhang, J.-J., Sui, X.-L. and Zhang, L.-M.J.E.A., 2016. Hybrid of carbon-supported pt nanoparticles and three dimensional graphene aerogel as high stable electrocatalyst for methanol electrooxidation. 189, 175-183.

Zhao, Z., Wang, X., Qiu, J., Lin, J., Xu, D., Zhang, C.a., Lv, M. and Yang, X.J.R.A.M.S., 2014. Three-dimensional graphene-based hydrogel/aerogel materials. 36, 137-151.

Zhong, C.-J., Luo, J., Fang, B., Wanjala, B., Njoki, P., Loukrakpam, R. and Yin, J., 2010. Nanostructured catalysts in fuel cells. Nanotechnology, 21, 062001.

Zhou, Q., Li, C.M., Li, J. and Lu, J., 2008. Electrocatalysis of template-electrosynthesized cobalt− porphyrin/polyaniline nanocomposite for oxygen reduction. The Journal of Physical Chemistry C, 112(47), 18578-18583.

Zhou, R., Zheng, Y., Jaroniec, M. and Qiao, S.-Z.J.A.C., 2016. Determination of the electron transfer number for the oxygen reduction reaction: From theory to experiment. 6(7), 4720-4728.

Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z.L., Joy, D.J.S.M.f.N.T. and Applications, 2007. Fundamentals of scanning electron microscopy (sem). 1-40.

Zhu, Z., Liu, Q., Liu, X. and Shui, J.J.T.J.o.P.C.C., 2020. Temperature impacts on oxygen reduction reaction measured by the rotating disk electrode technique. 124(5), 3069-3079.

Zhuo, H., Hu, Y., Chen, Z., Peng, X., Liu, L., Luo, Q., Yi, J., Liu, C. and Zhong, L., 2019. A carbon aerogel with super mechanical and sensing performances for wearable piezoresistive sensors. Journal of Materials Chemistry A, 7(14), 8092-8100.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler
Adı Soyadı: Meryem Samancı **Doğum tarihi:** **Doğum Yeri:** **Uyruğu:** **E-mail:**
Eğitim
Lise: **Lisans:** **Yüksek lisans:** **Doktora:**
SCI Yayın Listesi
Uluslararası Kitap Bölümleri