



**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ
FARKLI KARBON SİY AHLARI DESTEKLİ Pt ve PtCo
KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

Ayşenur ÖZTÜRK

Doktora Tezi
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
2022
(Her hakkı saklıdır)

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

**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ FARKLI KARBON SİY AHLARI
DESTEKLİ Pt ve PtCo KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

(Development of Heat-Treated Different Carbon Blacks Supported Pt and PtCo Catalysts for
PEM Fuel Cells)

DOKTORA TEZİ

Ayşenur ÖZTÜRK

Danışman: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Erzurum
Aralık, 2022

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Ayşenur ÖZTÜRK tarafından hazırlanan “PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ FARKLI KARBON SİY AHLARI DESTEKLİ Pt ve PtCo KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı çalışması 21 / 12 / 2022 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Selmiye ALKAN GÜRSEL <i>Sabancı Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Soner KUŞLU <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ahmet MAVİ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Doç. Dr. Berker FIÇICILAR <i>Ondokuz Mayıs Üniversitesi</i>	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 projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: FDK-2021-9284

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.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak *Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN* danışmanlığında sunulan “PEM Yakıt Pilleri İçin Isıl İşlem Görmüş Farklı Karbon Siyahları Destekli Pt ve PtCo Katalizörlerin Geliştirilmesi” 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	5	30
Kuramsal Temeller	3	30
Materyal ve Yöntem	1	35
Araştırma Bulguları ve Tartışma	4	20
Sonuçlar	0	20
Tezin Geneli	6	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.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Ayşenur ÖZTÜRK	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
21.12.2022	21.12.2022
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.

TEŞEKKÜR

Akademik kariyerim boyunca beni yetiştiren, kendime her anlamda örnek aldığım ve öğrencisi olmaktan gurur duyduğum sevgili danışman hocam Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a, bana kattığı her değer için sonsuz teşekkür ederim. Sayın Prof. Dr. Soner KUŞLU'ya, Sayın Prof. Dr. Ahmet MAVİ'YE, Sayın Prof. Dr. Selmiye ALKAN GÜRSEL'e ve Sayın Doç. Dr. Berker FIÇICILARA'a tez çalışmama yaptıkları kıymetli katkılarından ötürü teşekkür ederim.

Tez süresi boyunca aynı laboratuvar ortamında bilgi ve emek paylaşımı yaptığım, desteklerini her zaman arkamda hissettiğim kıymetli arkadaşlarım Elif DAŞ'a, Gamze BOZKURT YILDIRIM'a, Hande UNGAN'a, Emine TEKE ÖNER'e, Meryem SAMANCI'ya, Mehmed Selim ÇÖGENLİ'ye, Niyazi ÖZÇELİK'e, Yasemin AYKUT'a, Pınar ÇELİK'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, tanımaktan mutluluk duyduğum ve doktora sürecinin sonuna gelme heyecanını birlikte paylaştığım Arzu GÖBEK'e de desteği ve arkadaşlığı için çok teşekkür ederim.

Kimya Mühendisliği Bölümü bünyesinde birlikte çalıştığım tüm öğretim üyesi hocalarıma ve araştırma görevlilerine bana gösterdikleri ilgi ve anlayış için çok teşekkür ederim. Sayın Dr. Arş. Gör. Serdar ARAL'a fırın düzeneğindeki yardımlarından ötürü, Sayın Cemil Cahit BİLGİN'e teknik anlamda verdiği destekten ötürü, Sayın Murat KÜÇÜKUĞURLU'YA resmi yazışmalarda sağladığı kolaylıktan ötürü ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmamı oluşturan analizlerin gerçekleştirilmesinde emeği geçen bütün Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) uzmanlarına teşekkür ederim.

FDK-2021-9284 kodlu proje ile tez çalışmama maddi destek sunan Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Son olarak, beni bugünlere getiren, en büyük teşekkürü hak eden, varlıkları ile bana güç veren başta sevgili annem Fatma ÖZTÜRK, babam Hüseyin ÖZTÜRK, kardeşim Muhammet Uğur ÖZTÜRK ve değerli eşi Tuğçe YAVUZ ÖZTÜRK olmak üzere, geniş ailemin bir parçası olan herkese teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Doktora sürecim boyunca bana sabır, ilgi ve anlayış gösterdiği için sevgili nişanlım Özkan AYDIN'a, en içten teşekkürü bir borç bilirim.

Ayşenur ÖZTÜRK

ÖZET

DOKTORA TEZİ

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN ISIL İŞLEM GÖRMÜŞ FARKLI KARBON SİY AHLARI DESTEKLİ Pt ve PtCo KATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Ayşenur ÖZTÜRK

Danışman: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Amaç: Bu tez çalışmasında, farklı yapısal özelliklere sahip ticari karbon siyahlarına (Vulcan XC 72R, Black Pearls (BP) 2000, Regal 330) farklı sıcaklıklarda (1000, 1200, 1400, 1500 °C) ısıtım işlemi uygulanarak, hem katalizör partiküllerinin destekle olan etkileşimini güçlendirmek hem de destek malzemelerinin karbon korozyonuna karşı dayanımını arttırmak amaçlanmıştır. Isıtım işlemi görmüş karbon siyahıyla desteklenen Pt ve bimetalik PtCo katalizörlerin yakıt pili performansında gelişme olması beklenmektedir.

Yöntem: Vulcan XC 72R, BP 2000 ve Regal 330 karbon siyahları, 1 g olarak tartıldıktan sonra yatay krozelere koyularak azot atmosferinde farklı sıcaklıklarda ayrı ayrı ısıtım işlemine maruz bırakılmıştır. Her bir numune sırasıyla 1000, 1200, 1400 ve 1500 °C’lerde ısıtım işlemine tâbi tutulmuştur. Orijinal ve ısıtım işlemi görmüş karbon siyahlarına, mikrodalga destekli poliol yöntemi ile Pt ve PtCo katalizörlerin yüklenmesi sağlanmıştır. Karbon siyahlarının orijinal ve ısıtım işlemi görmüş halleri TGA & DTG, FTIR, Raman Spektroskopisi, BET, SEM & EDX, XPS, TEM ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. Pt ve PtCo katalizörleri için ICP-MS, TEM, XRD, XPS, Zeta Potansiyel, Temas Açısı & 3D Topografya analizleri yapılmıştır. Pt katalizörlerin elektrokimyasal analizleri, potansiyostata bağlı üç elektrotlu bir hücre sisteminde ve tekli bir yakıt piline sahip PEM yakıt pili test istasyonunda gerçekleştirilmiştir.

Bulgular: Isıtım işlemi uygulanmış karbon siyahlarında yapısal olarak tam bir grafitleşme gerçekleşmemiştir. BP 2000 karbon siyahlarının en amorf yapıya sahip karbon grubu olduğu tespit edilmiştir. Karbon siyahlarının yüzey alanlarında, artan sıcaklıkla birlikte düşme yaşanmıştır. PEM yakıt pili performans sonuçlarına göre (0,6 V bekletme potansiyelinde), Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Pt/BP 2000-1200 kendi grubu içerisinde en iyi sonucu veren katalizörler olmuştur. Pt/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün, 649,2 mA/cm² (@0,6 V) ve 1603,9 mA/cm² (maksimum) akım yoğunluğu değerleri, ticari Tanaka katalizörünün 633,8 mA/cm² (@0,6 V) ve 1509,1 mA/cm² (maksimum) akım yoğunluğu değerlerinden daha yüksektir. PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörü de 281,6 mA/cm² (@0,6 V) ve 680,0 mA/cm² (maksimum) akım yoğunluğu değerleri ile diğer PtCo katalizörlerinden daha iyi pil performansı göstermiştir. PEM yakıt pili ortamında yaşlandırma işlemi yapılan Pt/Vulcan XC 72R-1000, PtCo/Vulcan XC 72R-1000 ve Tanaka katalizörleri için sırasıyla %22,07, %7,26 ve %58,35’lik performans kaybı gözlenmiştir.

Sonuç: Isıtım işlemi uygulanmış karbon siyahlarının, PEM yakıt pillerinde katalizör desteği olarak kullanımı, hem pil performansı hem de korozyona dayanım açısından katalizörlere avantaj sağlamıştır. Destek malzemesi olarak Vulcan XC 72R’nin, daha ideal bir karbon siyahı olduğu anlaşılmıştır. Karbon siyahlarında tam bir grafitleşmenin gerçekleşmesi için daha yüksek sıcaklıklarda ısıtım işlemine ihtiyaç duyulmaktadır.

Anahtar Kelimeler: karbon siyahı, ısıtım işlemi, katalizör desteği, PEM yakıt pili

Aralık 2022, 205 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

DEVELOPMENT OF HEAT-TREATED DIFFERENT CARBON BLACKS SUPPORTED Pt AND PtCo CATALYSTS FOR PEM FUEL CELLS

Ayşenur ÖZTÜRK

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Purpose: In this thesis, it was both aimed to strengthen the interaction between the catalyst particles and the support and to increase the durability of the support material against carbon corrosion by applying heat treatment at different temperatures (1000, 1200, 1400, and 1500 °C) to commercial carbon blacks (Vulcan XC 72R, Black Pearls (BP) 2000, Regal 330) with the distinct structural properties. Fuel cell performance improvement would be expected for Pt and bimetallic PtCo catalysts supported with heat-treated carbon black.

Method: After weighing 1 g, Vulcan XC 72R, BP 2000, and Regal 330 carbon blacks were placed in horizontal crucibles and subjected to separate heat treatment at different temperatures in a nitrogen atmosphere. Each sample was heat treated at 1000, 1200, 1400, and 1500 °C, respectively. The original and heat-treated carbon blacks were loaded with Pt and PtCo catalysts by microwave-assisted polyol technique. The original and heat-treated forms of carbon blacks were characterized by TGA & DTG, FTIR, Raman Spectroscopy, BET, SEM & EDX, XPS, TEM, and XRD analyses. ICP-MS, TEM, XRD, XPS, Zeta Potential, Contact Angle & 3D Topography analyses were performed for the Pt and PtCo catalysts. Electrochemical analyses of Pt catalysts were carried out in a three-electrode cell system connected to a potentiostat and a PEM fuel cell test station with a single fuel cell.

Findings: Structurally, a complete graphitization has not occurred in the heat-treated carbon blacks. It was determined that BP 2000 carbon blacks were the carbon group with the most amorphous structure. The surface area of carbon blacks decreased with increasing temperature. According to the PEM fuel cell performance results (at 0.6 V holding potential), Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1000, and Pt/BP 2000-1200 were the catalysts that gave the best results in their group. The 649.2 mA/cm² (@0.6 V) and 1603.9 mA/cm² (maximum) current density values of the Pt/Vulcan XC 72R-1000 catalyst were higher than the 633.8 mA/cm² (@0.6 V) and 1509.1 mA/cm² (maximum) current density values of commercial Tanaka catalyst. The PtCo/Vulcan XC 72R-1000 catalyst also showed better fuel cell performance than other PtCo catalysts, with current density values of 281.6 mA/cm² (@0.6 V) and 680.0 mA/cm² (maximum). Performance loss of 22.07%, 7.26%, and 58.35% was observed for Pt/Vulcan XC 72R-1000, PtCo/Vulcan XC 72R-1000, and Tanaka catalysts aged in PEM fuel cell environment, respectively.

Results: Utilization of heat-treated carbon blacks as catalyst support in PEM fuel cells has provided advantages to catalysts in terms of fuel cell performance and corrosion resistance. It was understood that the Vulcan XC 72R is a more ideal carbon black as a support material. Heat treatment at higher temperatures is required for full graphitization in the carbon blacks.

Keywords: carbon black, heat treatment, catalyst support, PEM fuel cell

December 2022, 205 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	7
PEM Yakıt Pili Bileşenleri.....	8
PEM Yakıt Pili Termodinamiği	12
PEM yakıt pilinde gerçekleşen yarı hücre reaksiyonları.....	15
PEM Yakıt Pili Katalizörleri.....	18
PEM Yakıt Pili Katalizörlerinin Bozunma Mekanizmaları	20
PEM Yakıt Pili Katalizör Desteği Olarak Kullanılan Karbon Malzemeler	21
Karbon Siyahları	23
Isıl işlem uygulanan karbon siyahları ile destekli Pt katalizörler	29
Isıl işlem uygulanan karbon siyahları ile destekli bimetallik katalizörler.....	35
MATERYAL ve YÖNTEM	39
Ticari Karbon Siyahları.....	39
Kullanılan Diğer Kimyasallar	40
Karbon Siyahlarına Isıl İşlem Uygulanması	40
Karbon Siyahları ile Destekli Pt ve PtCo Katalizörlerin Hazırlanması	41
Karakterizasyon Teknikleri.....	43
Fiziksel ve kimyasal analizler	44
Elektrokimyasal analizler.....	52
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	72
Destek Malzemelerinin Karakterizasyonları.....	72
TGA & DTG analizleri	72

FTIR analizleri	73
Raman analizleri.....	76
BET analizleri	77
SEM-EDX analizleri	81
XPS analizleri.....	86
TEM analizleri	91
XRD analizleri	95
Pt Katalizörlerinin Karakterizasyonları.....	97
Pt katalizörlerin fizikokimyasal analizleri	97
Pt katalizörlerin elektrokimyasal analizleri.....	124
PtCo Katalizörlerinin Karakterizasyonları	140
PtCo katalizörlerin fizikokimyasal analizleri.....	140
PtCo katalizörlerin elektrokimyasal analizleri	148
SONUÇLAR.....	157
KAYNAKÇA	160
ÖZGEÇMİŞ.....	183

TABLÖLER DİZİNİ

Tablo 1. Hidrojenin ve Bilinen Diğer Yakıtların Gravimetrik Enerji Yoğunluklarının Kıyaslanması	2
Tablo 2. Yakıt Pili Türlerinin Özellikleri	3
Tablo 3. Asidik/Bazik Ortamda Doğrudan/Dolaylı Olarak Gerçekleşen ORR	17
Tablo 4. Karbon Siyahı ve Kurum Arasındaki Farklar	23
Tablo 5. Karbon Siyahlarının Özellikleri	39
Tablo 6. Kimyasal Malzemeler	40
Tablo 7. PEM Yakıt Pili Katalizör Destek Malzemesi Olarak Kullanılan Karbon Siyahları ..	41
Tablo 8. Zeta Potansiyel Değerlerine Göre Kolloid Stabilitesi	51
Tablo 9. MEA Hazırlama Prosedürü ve Kullanılan Ekipmanlar	70
Tablo 10. Karbon Siyahlarının I_D/I_G Oranları	77
Tablo 11. Destek Malzemelerinin BET Analizine Göre Yapısal Özellikleri	80
Tablo 12. Destek Malzemelerinin Farklı Büyütme Oranlarında Alınan SEM Görüntüleri	81
Tablo 13. Destek Malzemelerinin TEM Görüntüleri	92
Tablo 14. Destek Malzemelerinin XRD Analizinden Elde Edilen Parametreler	97
Tablo 15. Pt Katalizörlerin Kütlece Pt Yüzdeleri	97
Tablo 16. Pt Katalizörlerin TEM Görüntüleri ve Partikül Boyutu Dağılımları	98
Tablo 17. Pt Katalizörlerin Kristal Boyutları (XRD) ve Partikül Boyutları (TEM)	107
Tablo 18. Pt Katalizörlerin XPS Sonuçlarına Göre Kimyasal Bağlanma Durumları	110
Tablo 19. Pt Katalizörlerin İletkenlik Değerleri	112
Tablo 20. Pt Katalizörlerin 20°C’de Alınan Temas Açısı Ölçümleri	113
Tablo 21. Pt Katalizörlerin 70 °C’de Alınan Temas Açısı Ölçümleri	117
Tablo 22. Pt Katalizörlerin 3D Topografya Görüntüleri	120
Tablo 23. Pt Katalizörlerin Ortalama Temas Açısı ve Pürüzlülük Değerleri	124
Tablo 24. Pt Katalizörlerin ECSA-SA Değerleri ve Pt Kullanım Yüzdeleri	125
Tablo 25. Pt Katalizörlerin ORR Aktivite Parametreleri (@1600 rpm)	129
Tablo 26. Pt Katalizörler İçin EEC Bileşenlerinin Direnç Değerleri	130
Tablo 27. Pt Katalizörlerin PEM Yakıt Pili Performanslarının Karşılaştırılması (0,6 V)	133
Tablo 28. Pt Katalizörlerin PEM Yakıt Pili Performanslarının Karşılaştırılması (0,1 V)	136
Tablo 29. Karbon Korozyonuna Maruz Bırakılan Pt Katalizörlerin TEM Görüntüleri	137

Tablo 30. Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Tanaka Katalizörlerinin Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Yakıt Pili Performanslarının Karşılaştırılması (0,1 V için)	139
Tablo 31. PtCo Katalizörlerin Kütlece Pt ve Co Yüzdeleri	140
Tablo 32. PtCo Katalizörlerin TEM Görüntüleri	140
Tablo 33. PtCo Katalizörlerin XRD Analizinden Elde Edilen Parametreler	143
Tablo 34. PtCo Katalizörlerin XPS Sonuçlarına Göre Kimyasal Bağlanma Durumları	144
Tablo 35. PtCo Katalizörlerin İletkenlik Değerleri	145
Tablo 36. PtCo Katalizörlerin Temas Açısı Ölçümleri	146
Tablo 37. PtCo Katalizörlerin 3D Topografya Görüntüleri	147
Tablo 38. PtCo Katalizörlerin Ortalama Temas Açısı ve Pürüzlülük Değerleri	148
Tablo 39. PtCo Katalizörlerin ECSA Değerleri ve Pt Kullanım Yüzdeleri	149
Tablo 40. PtCo Katalizörlerin ORR Aktivite Parametreleri (@1600 rpm)	150
Tablo 41. PtCo Katalizörler İçin EEC Bileşenlerinin Direnç Değerleri	151
Tablo 42. PtCo Katalizörlerin PEM Yakıt Pili Performanslarının Karşılaştırılması	152
Tablo 43. Karbon Korozyonuna Maruz Bırakılan PtCo Katalizörlerin TEM Görüntüleri	153
Tablo 44. PtCo/Vulcan XC 72R-1000 ve Tanaka Katalizörlerinin Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Yakıt Pili Performanslarının Karşılaştırılması (0,1 V için)	156

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Yakıt pillerinin kullanım alanlarının güç kapasiteleri.....	2
Şekil 2. Yığın malzeme ve nanopartiküller arasındaki özellik farklarına örnekler.....	4
Şekil 3. PEM yakıt pilinin çalışma prensibi	7
Şekil 4. PEM yakıt pilini oluşturan bileşenler.....	9
Şekil 5. PEM yakıt pili katalizör tabakası	10
Şekil 6. Bipolar tabakalar üzerindeki akış kanallarına ait geometriler (a) Kıvrımlı (b) Paralel (c) İç içe geçirilmiş	11
Şekil 7. Polarizasyon grafiği üzerinde tersinmez voltaj kayıplarının gösterimi.....	13
Şekil 8. Pt (111) yüzeyinde gerçekleşen farklı ORR mekanizmaları.....	17
Şekil 9. Farklı metallerin ORR aktivitelerini gösteren Volkan eğrisi	19
Şekil 10. Karbon destekli Pt katalizörün bozunma mekanizmaları a) yaşlandırma öncesi (b) yaşlandırma sonrası	21
Şekil 11. Hibrit veya hiyerarşik yapıya sahip nanokarbonlara örnekler	22
Şekil 12. Pt katalizörün destek üzerindeki farklı konumları	23
Şekil 13. Karbon siyahının iç yapısı.....	24
Şekil 14. (a) turbostratik ve (b) grafitik yapılar arasındaki farklar	25
Şekil 15. Başlat-durdur döngüsünden önce (a) ve sonra (b) katalizör tabakası.....	28
Şekil 16. Toyota Mirai katot elektrot katalizörünün kalınlığındaki değişimi gösteren SEM görüntüleri (a) 300 saat çalıştırma (10-11 µm) (b) 300 saat çalıştırma + 30000 döngülük katalizör yaşlandırması (8-9 µm) (c) 300 saat çalıştırma + 30000 döngülük karbon korozyonu (4 µm)	28
Şekil 17. Karbon düzleminde bulunan azot içerikli fonksiyonel gruplar.....	31
Şekil 18. Karbon siyahının ısı ile işleme grafitik yapı kazanması	33
Şekil 19. AST öncesi ve sonrasında PEM yakıt pili performansları (a) PtCo/NGC (b) Pt/C (c) PtCo/GC.....	37
Şekil 20. Tez çalışmasının iş akış diyagramı	38
Şekil 21. Karbon siyahlarının ısı ile işleme için kullanılan karbon-kükürt tayin cihazı.....	41
Şekil 22. Karbon siyahı destekli Pt katalizörü hazırlama prosedürü.....	42
Şekil 23. Karbon siyahı destekli PtCo katalizörü hazırlama prosedürü: Co metali yüklemesi	43
Şekil 24. Lazer ışınının bir numune ile etkileşimi sonucu meydana gelen optik prosesler	45

Şekil 25. Tip IV izotermi ve histerezis halka tipleri	47
Şekil 26. Zeta potansiyeli gösteren şematik çizim	51
Şekil 27. Katı yüzeylerin statik temas açısı değerlerine göre sınıflandırılması	52
Şekil 28. Elektroanalitik teknikler için genel bir sınıflandırma	53
Şekil 29. Voltametri tekniklerindeki uyarma sinyalleri	53
Şekil 30. (a) Üç elektrotlu sistem (b) Tez çalışmasında kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi ve potansiyostat (c) Üç elektrotlu sistemin elektrik devresi (d) Voltamogramın şematik gösterimi	55
Şekil 31. GC elektrotun mekanik olarak parlatılması	56
Şekil 32. Katalizörler için GC elektrotun WE olarak hazır hale getirilmesi	56
Şekil 33. Karbon destekli Pt katalizöre ait çevrimsel döngü voltamogramı	57
Şekil 34. Farklı Pt kristal yüzeylerine ait çevrimsel döngü voltamogramları	58
Şekil 35. CV analizi için uygulanan prosedür	59
Şekil 36. RDE ve RRDE için örnek gösterim	60
Şekil 37. Tipik bir ORR eğrisi	61
Şekil 38. Toplam empedansın gerçek ve sanal eksenindeki bileşenleri	65
Şekil 39. Nyquist diyagramı	66
Şekil 40. Farklı proseslerin EEC modelleri	67
Şekil 41. Randles EEC modeli	68
Şekil 42. İki farklı uygulama ile MEA hazırlama basamakları	69
Şekil 43. PEM yakıt pili test istasyonundaki tekli yakıt pili	71
Şekil 44. Yaşlandırma yapmak için kurulan yakıt pili düzeneği	71
Şekil 45. Karbon siyahlarının orijinal hallerinin TGA ve DTG analizleri (a-b) Regal (c-d) Vulcan XC 72R (e-f) BP 2000	73
Şekil 46. Farklı fonksiyonel grupların bağlı olduğu aromatik tabaka düzlemi	74
Şekil 47. Karbon siyahlarının FTIR spektrumları (a) Regal (b) Vulcan XC 72R (c) BP 2000	75
Şekil 48. Karbon siyahlarının Raman spektrumları (a) Regal (b) Vulcan XC 72R (c) BP 2000	77
Şekil 49. Destek malzemelerinin BET analiz sonuçları: Regal (a) BET izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı Vulcan XC 72R (c) BET izotermi (d) BJH gözenek boyutu dağılımı BP 2000 (e) BET izotermi (f) BJH gözenek boyutu dağılımı	79
Şekil 50. Destek malzemelerinin yapısal özelliklerinin sıcaklıkla değişimi (a) BET yüzey alanı (b) Mikrogözenek hacmi (c) Adsorpsiyon gözenek hacmi (d) Adsorpsiyon gözenek boyutu	80

Şekil 51. Destek malzemelerinin EDX spektrumları	85
Şekil 52. Destek malzemelerinin C 1s kısmi XPS spektrumları ve alt C piklerinin % oranları	87
Şekil 53. Destek malzemelerinin C 1s alt türlerine ait % oranlarının sıcaklıkla değişimi	91
Şekil 54. Destek malzemelerinin XRD analizleri (a) Regal (b) Vulcan XC 72R (c) BP 2000.....	96
Şekil 55. Pt katalizörlerin XRD spektrumları (a) Pt/Regal (b) Pt/Vulcan XC 72R (c) Pt/BP 2000.....	106
Şekil 56. Pt katalizörlerin Pt 4f kısmi XPS spektrumları	108
Şekil 57. Pt katalizörlerin zeta potansiyel grafikleri	111
Şekil 58. Pt katalizörlerin CV analizleri (a) Pt/Regal (b) Pt/Vulcan XC 72R (c) Pt/BP 2000.....	125
Şekil 59. Pt katalizörlerin LSV grafikleri.....	127
Şekil 60. Pt katalizörlerin EIS grafikleri (a) Pt/Regal (b) Pt/Vulcan XC 72R (c) Pt/BP 2000.....	130
Şekil 61. PEM yakıt pili performansları (0,6 V için) (a-b) Pt/Regal (c-d) Pt/Vulcan XC 72R (e-f) Pt/BP 2000 (g-h) Tanaka katalizör	132
Şekil 62. PEM yakıt pili performansları (0,1 V için) (a-b) Pt/Regal (c-d) Pt/Vulcan XC 72R (e-f) Pt/BP 2000 (g-h) Tanaka katalizör	134
Şekil 62. PEM yakıt pili performansları (0,1 V için) (a-b) Pt/Regal (c-d) Pt/Vulcan XC 72R (e-f) Pt/BP 2000 (g-h) Tanaka katalizör (devamı).....	135
Şekil 63. Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Tanaka katalizörlerinin yaşlandırma öncesi ve sonrası yakıt pili performansları (a) potansiyel-akım yoğunluğu (b) güç yoğunluğu-akım yoğunluğu	139
Şekil 64. PtCo katalizörlerin XRD grafiği	143
Şekil 65. PtCo katalizörlerin Pt 4f ve Co 2p kısmi XPS spektrumları.....	144
Şekil 66. PtCo katalizörlerin zeta potansiyel grafikleri.....	145
Şekil 67. PtCo katalizörlerin çevrimsel döngü voltamogramları	149
Şekil 68. PtCo katalizörlerin ORR grafikleri (a) Regal-1400 (b) Vulcan XC 72R-1000 (c) BP 2000-1200	150
Şekil 69. PtCo katalizörlerinin EIS grafiği.....	151
Şekil 70. PtCo Katalizörlerin PEM Yakıt Pili Performansları (a-b) 0,6 V (c-d) 0,1 V	152
Şekil 71. PtCo/Vulcan XC 72R-1000 ve Tanaka katalizörlerinin yaşlandırma öncesi ve sonrası yakıt pili performansları (a) potansiyel-akım yoğunluğu (b) güç yoğunluğu-akım yoğunluğu	155

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

%	Yüzde
	Mutlak Değer
°C	Santigrat Derece
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
1D	Tek Boyutlu
2D	İki Boyutlu
3D	Üç Boyutlu
A	Amper
Å	Angstrom
a	Tafel Sabiti
AC	Alternatif Akım
AFC	Alkalın Yakıt Pilleri
Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
akb	Atomik Kütle Birimi
AST	Hızlandırılmış Stres Testi
atm	Atmosfer Basıncı
Au	Altın
B	Bor
b	Tafel Eğimi
BET	Brunauer-Emmett-Teller (BET)
BFC	Biyolojik Yakıt Pilleri
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BP	Black Pearl
C	Coulomb
C	Karbon
C	Konsantrasyon
C ₃ N ₄	Grafitik Karbon Nitrür
C _B	Yığın Konsantrasyonu
C _{dl}	Çift Tabaka Kapasitansı
CdSe	Kadmiyum Selenür

CE	Karşıt Elektrot
CH ₄	Metan
CH ₃ OH	Metanol
cm	Santimetre
CNF	Karbon Nanofiberler
CNT	Karbon Nanotüpler
CO	Karbonmonoksit
Co	Kobalt
CO ₂	Karbondioksit
CO ₃ ⁻²	Karbonat
CoCl ₂	Kobalt Klorür
CPE	Sabit Faz Elementi
Cr	Krom
C _s	Yüzey Konsantrasyonu
Cu	Bakır
CV	Çevrimsel Voltametri
D	Difüzyon Katsayısı
d	Partikül Boyutu
d ₍₀₀₂₎	Karbonun Kristal Düzlemleri Arasındaki Mesafe
DC	Doğru Akım
dec	Onluk Birim
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teoremi
dk	Dakika
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri
DOE	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
e ⁻	Elektron
E	Elektrot Potansiyeli
E ⁰	Standart Elektrot Potansiyeli
E _{1/2}	Yarı-Hücre Potansiyeli
ECSA	Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı
EDL	Elektriksel Çift Tabaka
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
EEC	Eşdeğer Elektrik Devresi
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi

E_{pa}	Anodik Pik Potansiyeli
E_{pc}	Katodik Pik Potansiyeli
eV	Elektronvolt
F	Faraday Sabiti
F	Flor
fcc	Yüzey Merkezli Kübik Yapı
Fe	Demir
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
FWHM	Yarı Maksimumdaki Pik Genişliği
g	Gram
GC	Camsı Karbon
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
GDM	Gaz Difüzyon Ortamı
GHz	Gigahertz
H	Histerezis
H	Hidrojen
H ₂ O	Su
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ PtCl ₆	Kloroplatinik Asit
H ₃ PO ₄	Fosforik Asit
HClO ₄	Perklorik Asit
He	Helyum
HER	Hidrojen Salımı Reaksiyonu
HNO ₃	Nitrik Asit
HOR	Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
H _{UPD}	Hidrojenin Potansiyel Altında Adsorplanması
Hz	Hertz
I	Şiddet
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
IEP	İzoelektrik pH
Ir	İridyum
i	Akım Yoğunluğu
i ₀	Değişim Akım Yoğunluğu
i _K	Kinetik Akım Yoğunluğu
i _L	Sınırlayıcı Difüzyon Akım Yoğunluğu

i_{pa}	Anodik Pik Akımı
i_{pc}	Katodik Pik Akımı
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
J	Joule
K	Şekil Faktörü
K	Kelvin
K_2CO_3	Potasyum Karbonat
KBr	Potasyum Bromür
KCl	Potasyum Klorür
keV	Kiloelektronvolt
kg	Kilogram
kHz	Kilohertz
kJ	Kilojoule
K-L	Koutecky-Levich
KOH	Potasyum Hidroksit
kV	Kilovolt
kW	Kilowatt
L	Litre
L	İndüktans
L_a	Karbon Atomları Arasındaki Düzlem İçi Mesafe
L_c	Karbon Atomları Arasındaki Düzlem Dışı Mesafe
Li_2CO_3	Lityum Karbonat
Log	Logaritma
LPG	Sıvılaştırılmış Petrol Gazı
LSV	Lineer Tarama Voltametrisi
M	Molarite
m	Kütle
m	Metre
mA	Miliamper
MCFC	Eriyik Karbonat Yakıt Pilleri
MEA	Membran Elektrot Atacı
mg	Miligram
MJ	Megajoule
mL	Mililitre
Mn	Mangan

MOF	Metal Organik Çerçeve
MOR	Metanol Oksidasyon Reaksiyonu
MPL	Mikro Gözenekli Tabaka
mV	Milivolt
MW	Megawatt
mW	Miliwatt
n	Elektron Mol Sayısı
N	Azot
η	Polarizasyon
Na_2CO_3	Sodyum Karbonat
NaOH	Sodyum Hidroksit
Ne	Neon
Nd-YAG	Neodimiyum İttriyum Alüminyum Garnet Lazer
NHE	Normalize Hidrojen Elektrot
Ni	Nikel
nm	Nanometre
O	Oksijen
OCV	Açık Devre Voltajı
OH^-	Hidroksil
ORR	Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
P	Basınç
P	Fosfor
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pilleri
Pd	Paladyum
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PEMFC	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pilleri
pH	Potansiyel Hidrojen
ppb	Milyarda Bir
ppm	Milyonda Bir
PPy	Polipirol
Pt	Platin
$\text{Pt}(\text{acac})_2$	Platin Asetil Asetonat
PTFE	Politetrafloroetilen
PtO	Platin Oksit
R	Direnç

R	İdeal Gaz Sabiti
rad	Radyan
R_{CT}	Yük Transfer Direnci
RDE	Döner Disk Elektrot
RE	Referans Elektrot
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
Rh	Rodyum
R_{omik}	Toplam İç Direnç
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
R_q	Yüzey Pürüzlülüğü
RRDE	Döner Halka-Disk Elektrot
R_s	Elektrolit Direnci
Ru	Rutenyum
S	Kükürt
s	Saniye
S	Siemens
SA	Geometrik Alan
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopisi
SHE	Standart Hidrojen Elektrot
sin	Sinüs
SLPM	Dakikadaki Standart Litre
SOFC	Katı Oksit Yakıt Pilleri
T	Sıcaklık
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
Ti	Titanyum
$Ti_3C_2Ti_x$	MXene
TOF	Dönüşüm Frekansı
Torr	Milimetre Cıva
V	Volt
W	Tungsten
W	Warburg Difüzyon Direnci
WE	Çalışma Elektrotu
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işını Kırınımı

Z	Empedans
Z'	Gerçek Empedans
Z''	Sanal Empedans
z	Yük
α	Elektron Transfer Katsayısı
β	FWHM Değeri
β	Simetri Faktörü
δ	Difüzyon Mesafesi
ΔG	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
ΔG^0	Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi
ζ	Zeta Potansiyel
θ	Kırınım Açısı
θ_{CA}	Statik Temas Açısı
λ	Dalgaboyu
μm	Mikrometre
ρ	Yoğunluk
φ	Faz Açısı
ω	Açısal Hız
Ω	Ohm
ν	Kinematik Viskozite

GİRİŞ

Küresel enerji talebi, ekonomik kalkınma, büyüyen nüfus ve toplumsal refah seviyesinin yükselmesi gibi faktörlerle devamlı olarak artmaktadır. Fosil yakıtlar, enerji ihtiyacının karşılanması için kullanılan kaynaklar arasında %81,2 gibi büyük bir payla ilk sırada yer almaktadır. Ancak, fosil yakıtların tükenmeye başlaması, sera gazı emisyonlarının artışı ve buna bağlı olarak gerçekleşen küresel ısınma, enerji sektöründe yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını zorunlu hale getirmektedir. Güneş, rüzgar, hidro, jeotermal, okyanus gel-git olayı ve biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynakları, fosil yakıtlara alternatif seçenekler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bununla birlikte, güneş ve rüzgar gibi bazı kaynakların kesintili doğası, bu kaynakların da enerji alanında kullanımını sınırlamaktadır (Ishaq *et al.* 2022).

Evrende en bol bulunan element olan hidrojen, temiz ve yenilenebilir bir enerji kaynağı olarak gelecek için umut vadetmektedir. Periyodik tabloda ilk sırada yer alan hidrojen, bir proton ve bir elektrona sahip olmasından ötürü en basit ve en hafif element olarak bilinir. Standart sıcaklık ve basınçta iki atomlu bir gaz halinde olan hidrojen, renksiz, kokusuz, tatsız ve yanıcı olma özelliklerini taşır (Dawood *et al.* 2020). Hidrojen doğada çoğunlukla oksijen veya karbon atomlarına bağlı şekilde, su, kömür, petrol, doğalgaz, karbonhidrat, protein, selüloz gibi bileşiklerin içerisinde bulunur. Hidrojenin doğada serbest şekilde bulunmamasının nedeni, yüksek sıcaklıklarda hidrojen atomunun çok reaktif olmasıdır (Najjar 2013).

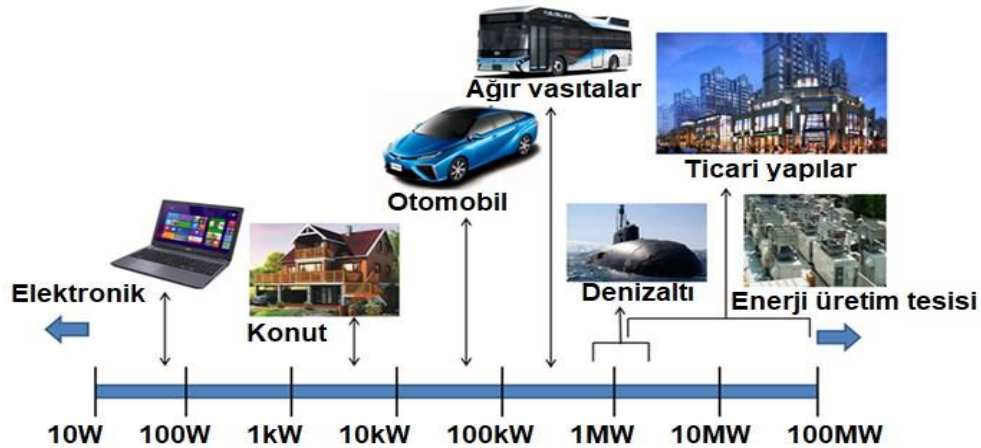
1 kg hidrojenin sahip olduğu net kalorifik değer, 2,75 kg benzin ve 6 kg metanolün sahip olduğu net kalorifik değere eşdeğerdir (Lui *et al.* 2020). Tablo 1’de gösterildiği gibi, hidrojenin en büyük avantajlarından biri, yaygın olarak bilinen birçok fosil yakıt türünden 2,5-3 kat daha fazla gravimetrik enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır (Tashie-Lewis and Nnabuike 2021). Diğer yenilenebilir enerji kaynakları arasında sadece hidrojen enerjisi, uzun mesafe taşımacılığı ve enerjinin yoğun olarak kullanıldığı imalat sektörleri gibi zorlu alanlarda fosil yakıtlar ile rekabet edebilir durumdadır. Hidrojen enerjisi, bu sektörlerin yüksek enerji talebini karşılayabildiğinde fosil yakıtların yerini alabilecek ve enerji üretimi karbondan arındırılacaktır (Yusaf *et al.* 2022). 2020 itibarıyla yirmiden fazla ülke hidrojen enerjisinin kullanımına dair yol haritaları ve stratejiler yayınlamıştır ki bu durum, hidrojen teknolojilerinde önümüzdeki on yıl içinde daha çok ilerleme olacağına işaret etmektedir (Scovell 2022). Hidrojen teknolojisinin en iyi bilinen ürünleri yakıt pilleridir ve birçok ülke, farklı alanlardaki enerji ihtiyacını karşılamak için yakıt pili endüstrisinin gelişimini teşvik etmektedir (Fan *et al.* 2021). ABD’de hidrojen enerjisinin ve

teknolojisinin sahip olduğu potansiyele dikkat çekmek amacıyla, hidrojenin atom ağırlığından (1,008 akb) esinlenilerek, 8 Ekim (10.08) “Ulusal Hidrojen ve Yakıt Pili Günü” olarak kabul edilmiştir (Dawood *et al.* 2020).

Tablo 1. Hidrojenin ve Bilinen Diğer Yakıtların Gravimetrik Enerji Yoğunluklarının Kıyaslanması (Tashie-Lewis and Nnabuike 2021)

Yakıt Türleri	Gravimetrik Enerji Yoğunluğu (MJ/kg)
Hidrojen	143,0
Metan	55,6
Doğal gaz	53,6
LPG Propan	49,6
LPG Bütan	49,1
Petrol	46,4
Kerosen	46,4
Dizel	45,4
Biyodizel	42,2

Yakıt pilleri, elektrokimyasal reaksiyonlar ile yakıtın kimyasal enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürürken, sera gazı emisyonuna sebep olacak herhangi bir yan ürün üretmeyen, çevre dostu teknolojilerdir. Bu sistemler hareketli parça içermedikleri için, enerji kayıpları içten yanmalı motorlara göre daha azdır (Öztürk *et al.* 2020). Şekil 1’e göre yakıt pilleri, farklı kullanım alanlarının ihtiyaç duyduğu güç kapasitelerini (mW-MW) karşılayacak şekilde boyutlandırılabilir (Fan *et al.* 2021).



Şekil 1. Yakıt pillerinin kullanım alanlarının güç kapasiteleri (Fan *et al.* 2021)

Yakıt pillerindeki genel mantık anot elektrot ve katot elektrotta gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar ile elektrik enerjisi üretilmesidir fakat bu sistemler birçok farklı tasarıma da sahiptir. Yakıt pili türlerindeki temel farklılıklar, kullanılan elektrolitin kimyasal yapısı, kullanılan yakıtın türü ve çalışma sıcaklığından ileri gelmektedir. Alkali yakıt pilleri

(AFC), fosforik asit yakıt pilleri (PAFC), katı oksit yakıt pilleri (SOFC), eriyik karbonat yakıt pilleri (MCFC), polimer elektrolit membran yakıt pilleri (PEMFC) ve doğrudan metanol yakıt pilleri (DMFC) olmak üzere 6 ana kategoride sınıflandırabileceğimiz yakıt pili türleri mevcuttur. Tablo 2, bu yakıt pillerine dair detaylı bilgileri içermektedir. Bahsedilen bu yakıt pili türleri haricinde son yıllarda ortaya çıkan biyolojik yakıt pillerinde (BFC), organik biyokütleler enzimatik ve mikrobiyal katalitik reaksiyonlar ile parçalanarak elektrik enerjisi üretilmektedir (Mekhilef *et al.* 2012; Sajid *et al.* 2022).

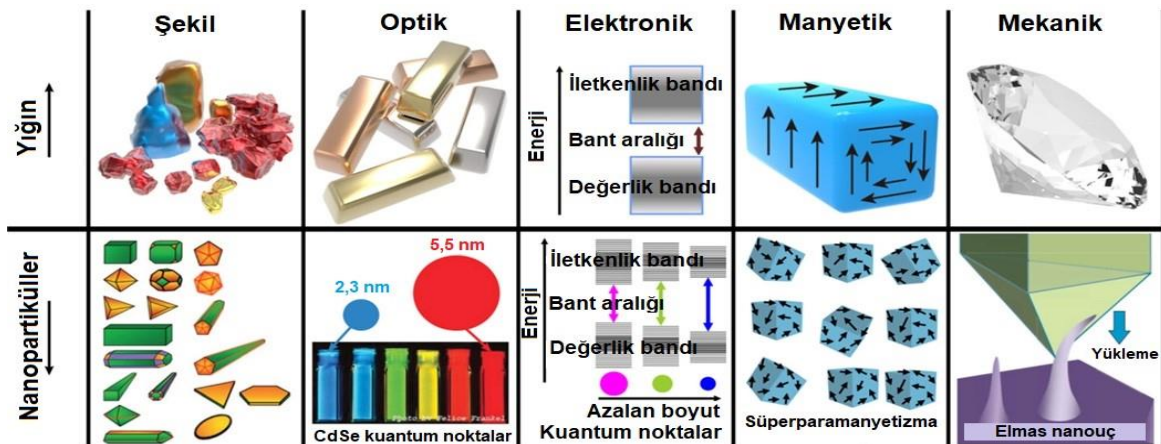
Tablo 2. Yakıt Pili Türlerinin Özellikleri (Mekhilef *et al.* 2012)

Yakıt Pili	Elektrolit	Yakıt	Oksidant	Transfer Edilen İyon	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Güç Çıkışı (kW)	Elektrik Enerjisi Verimliliği (%)	Birleşik Isı & Güç Verimliliği (%)
AFC	Bir matrise batırılmış sulu KOH çözeltisi	Saf H ₂	Hava oksijeni	OH ⁻	90-100	10-100	60	>80
PAFC	Bir matrise batırılmış sıvı H ₃ PO ₄	Saf H ₂	Hava oksijeni	H ⁺	150-200	50-1000	>40	>85
SOFC	İtiryum ile stabilize edilmiş zirkonyum	H ₂ , CO, CH ₄ , diğer	Hava oksijeni	O ⁻	600-1000	<1-3000	35-43	<90
MCFC	Bir matrise batırılmış sıvı Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ ve/veya K ₂ CO ₃ çözeltisi	H ₂ , CO, CH ₄ , diğer	Hava oksijeni	CO ₃ ²⁻	600-700	<1-1000	45-47	>80
PEMFC	Katı organik polimer poliperflorosülfonik asit	Saf H ₂	Hava oksijeni	H ⁺	50-100	<1-250	53-58	70-90
DMFC	Katı polimer membran	CH ₃ OH	Hava oksijeni	H ⁺	60-200	0,001-100	40	80
Yakıt Pili	Anot Elektrot Reaksiyonu				Katot Elektrot Reaksiyonu			
AFC	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$				$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$			
PAFC	$2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$				$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$			
SOFC	$O^{2-}(k) + H_2(g) \rightarrow H_2O(g) + 2e^-$				$1/2 O_2(g) + 2e^- \rightarrow O^{2-}(k)$			
MCFC	$H_2O + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$				$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$			
PEMFC	$H_2(g) \rightarrow 2H^+ + 2e^-$				$1/2 O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$			
DMFC	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$				$3/2 O_2 + 6e^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O$			

PEM yakıt pilleri, çevre dostu oluşu, kolay boyutlandırılması, hızlı yakıt dolumu (<20 dk), yüksek güç verimliliği (>%64), elverişli güç/ağırlık oranı (0,86 kW/kg), hızlı başlatılabilmesi (<30 s, -20 °C) ve düşük çalışma sıcaklığından (50-80 °C) ötürü diğer yakıt pilleri arasında en sık kullanılan türdür. Genel olarak endüstride kullanılan PEM yakıt pillerinde kayda değer bir çıkış voltajı sağlamak için, bir dizi tekli hücre bir araya getirilir ve bir yığını oluşturmak üzere birlikte preslenir. PEM yakıt pillerinin öncelikli olarak araçlarda, taşınabilir elektronik aygıtlarda ve destek ekipmanlarında hayata geçirilmesi hedeflenmektedir. 2016-2020 yılları arasında istikrarlı gelişimini sürdüren PEM yakıt pilleri, 2020 yılı itibariyle sevkiyatı yapılan yakıt pilleri arasında hem sayı (5,36 x 10⁴ set) hem de kapasite (1029,7 MW) yönünden piyasadaki hakimiyetini korumuştur (Hua *et al.* 2022).

Enerji alanındaki ilerlemeler, malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesine bağlıdır. Bu anlamda nanomalzemeler üzerine yapılan çalışmalar önemli bir altyapı oluşturur. Nanomalzemelerin boyutları sebebi ile sahip olduğu eşsiz yüzey özellikleri, yüksek yüzey alanı/enerji dönüşüm verimliliği/enerji depolama kapasitesi gibi avantajları, bu malzemeleri enerji alanındaki araştırmalar için vazgeçilmez kılar. Nanomalzemeler, elektriksel, kimyasal, termal ve mekanik enerji gibi farklı enerji türleri arasında kurduğu köprü vasıtasıyla elektrik enerjisinin daha verimli ve sürdürülebilir şekilde üretilmesini sağlar (Lin *et al.* 2022).

Nanopartiküllerin en az bir boyutu 100 nm'den küçüktür ve sıfır boyutlu (0D), bir boyutlu (1D, nanotel), iki boyutlu (2D, nanotabaka) ve üç boyutlu (3D, ağ yapısı) formları vardır (Huang *et al.* 2020). Yüksek oranda yüzey atomu içeren nanomalzemelerde, malzemenin boyutuna ve şekline bağlı olarak değişen kimyasal, fiziksel ve elektriksel özellikler bulunmaktadır. Şekil 2'de yığın halinden nanoboyuta geçiş ile birlikte malzemelerin özelliklerinin nasıl değiştiğine dair örnek bir gösterim verilmiştir. Malzemelerin boyutları nm'ye düşürüldüğünde, birçok özellik, yüzeysel etkiler, yığın etkileri, kuantum boyut etkileri ve makroskopik kuantum tünelleme etkileri neticesinde değişmektedir. Bu bilgi esas alınarak yapılan nanoteknolojik uygulamalar sayesinde, çok işlevli, yeni nesil malzemelerin tasarımı mümkün olmaktadır (Wang *et al.* 2020-a). Konuyu katalizörler açısından ele aldığımızda, nanopartiküllerin yüzeyinde düşük koordineli atomların yüksek yoğunlukta olması ve yüzey/hacim oranının büyük olması, onları kimyasal reaksiyonlar için daha aktif hale getirir. Boyut, şekil ve bileşim üzerinde ayarlamalar yapılarak, herhangi bir reaksiyon için nanopartikülün katalitik aktivitesi yükseltilebilir (Huang *et al.* 2020). Nanoboyuttaki katalizörler ile reaksiyonlar daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilir, yan reaksiyonların oluşumu azaltılır, daha yüksek geri dönüşüm oranları elde edilir ve tüketilen enerji geri kazanılır; bütün bu pozitif katkılar reaksiyonların seçiciliğini geliştirir (Sharma *et al.* 2015).



Şekil 2. Yığın malzeme ve nanopartiküller arasındaki özellik farklarına örnekler (Huang *et al.* 2020)

Malzeme bilimciler yüksek performanslı ve sürdürülebilir malzemeler üreterek, gelecekteki olası enerji krizine yönelik çözümler ortaya koymaktadır. Karbon türevli nanomalzemeler de yenilenebilir enerji dönüşüm teknolojilerinde son derece önemli bir yere sahiptir. Karbon nanomalzemelerin sahip olduğu potansiyel, fullerener için 1996 yılında alınan Nobel Kimya Ödülü, karbon nanotüpler (CNT) için 2008 yılında alınan Kavli Nanobilim Ödülü ve grafen için 2010 yılında alınan Nobel Fizik Ödülü ile de tescillenmiştir (Titirici *et al.* 2015).

PEM yakıt pili elektrotlarında gerçekleşen yarı reaksiyonlar için çoğunlukla platin (Pt) metali katalizör olarak tercih edilir. Pt nanopartiküllerin bir araya gelerek birleşme eğilimi göstermesi, katalizörün aktif yüzey alanının ve dolayısıyla pil performansının azalmasına neden olur. Bu nedenle, PEM yakıt pillerinde Pt katalizörü genel olarak karbon bazlı bir malzeme ile desteklenir. Karbon malzemeler, yapısal avantajlarından ve düşük maliyetlerinden ötürü endüstride uzun bir süredir katalizör ve katalizör destek malzemelerinin sentezinde kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanlı karbon malzemeler üzerinde Pt nanopartiküllerin homojen dağılımını sağlamak, katalizörün kullanım yüzdesini artırır ve istenilen pil performansı düzeyine daha az katalizör yüklemesi ile ulaşılır (Qiao *et al.* 2021).

Karbon malzemelerin, PEM yakıt pillerinde katalizör desteği olarak tercih edilmesinin sebepleri aşağıda listelenmiştir (Du *et al.* 2016):

- Yüksek elektriksel iletkenlik
- Kimyasal ve elektrokimyasal stabilite
- Kimyasal bağlanma durumlarının ve allotroplarının çeşitliliği
- Çok boyutlu yapıların elde edilebilmesi
- Kolay erişilebilirlik
- Düşük maliyet

Pt metalinin elektrokatalitik performansı, karbon desteği ve katalizör nanopartikülleri arasında iyi bir etkileşimin olmasına bağlıdır. Uygun fonksiyonel grupların yapıya dahil edilmesi ile Pt ve karbon arayüzeyinde daha güçlü kimyasal bağlantılar oluşturularak, katalizör ve destek arasındaki etkileşim iyileştirilebilir (Samad *et al.* 2018). Karbon malzemelerinin yüzey özelliklerini değiştirmek için yapılan bir diğer uygulama ısıl işlemlerdir. Karbon destek malzemesine veya katalizöre ısıl işlem uygulamak, desteğin asidik/bazik karakterini, katalizörün destek üzerine ne kadar yükleneceğini, katalizör parçacıklarının destek üzerindeki dağılımını ve katalitik bölgelerin sayısını etkilemektedir (Bezerra *et al.* 2007). Isıl işlem etkisiyle karbonun taban düzleminden oksijen içeren fonksiyonel grupların uzaklaştırılması, düzlemde π bölgelerinin oluşumunu destekler ve karbonu oksitlenmeye karşı daha dirençli hale getirir (Kang *et al.* 2005).

Bu tez çalışmasında da ticari karbon siyahlarına (Regal 330, Vulcan XC 72R ve Black Pearl (BP) 2000) azot atmosferi altında geleneksel fırın ısıtma ile farklı sıcaklıklarda (1000, 1200, 1400, 1500 °C) ısıtma işlemi uygulanarak, PEM yakıt pili katalizör desteği olarak kullanılacak bu malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Karbon siyahlarının hem orijinal hem ısıtma işlemi görmüş halleri TGA & DTG, FTIR, Raman Spektroskopisi, BET, SEM & EDX, XPS, TEM ve XRD analizleri ile karakterize edilmiştir. Karbon siyahlarına mikrodalga destekli poliol yöntemi ile Pt metali yüklendikten sonra hazırlanan katalizörler için ICP-MS, TEM, XRD, XPS, Zeta Potansiyel, Temas Açısı & 3D Topografi analizleri yapılmıştır. Pt katalizörlerin elektrokimyasal analizleri, potansiyostata bağlı üç elektrotlu bir hücre sisteminde ve tekli bir yakıt piline sahip PEM yakıt pili test istasyonunda gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasının ikinci kısmında Pt ve kobalt (Co) metallerinin katalizör olarak birlikte kullanılmasından doğacak sinerjik etkiden yararlanılmak istenmiştir. Vulcan XC 72R, BP 2000, Regal 330 karbon siyahlarına ait gruplarda Pt katalizör ile en iyi PEM yakıt pili performansını veren numuneler, PtCo bimetallik katalizörün yükleneceği destek malzemeleri olarak seçilmiştir. Seçilen karbon siyahlarına yine mikrodalga destekli poliol yöntemi ile, önce Pt, daha sonra Co metalinin yüklenmesi sağlanmıştır. Hazırlanan PtCo katalizörler, Pt katalizörler için yapılan analizlerin aynısı ile karakterize edilmiştir.

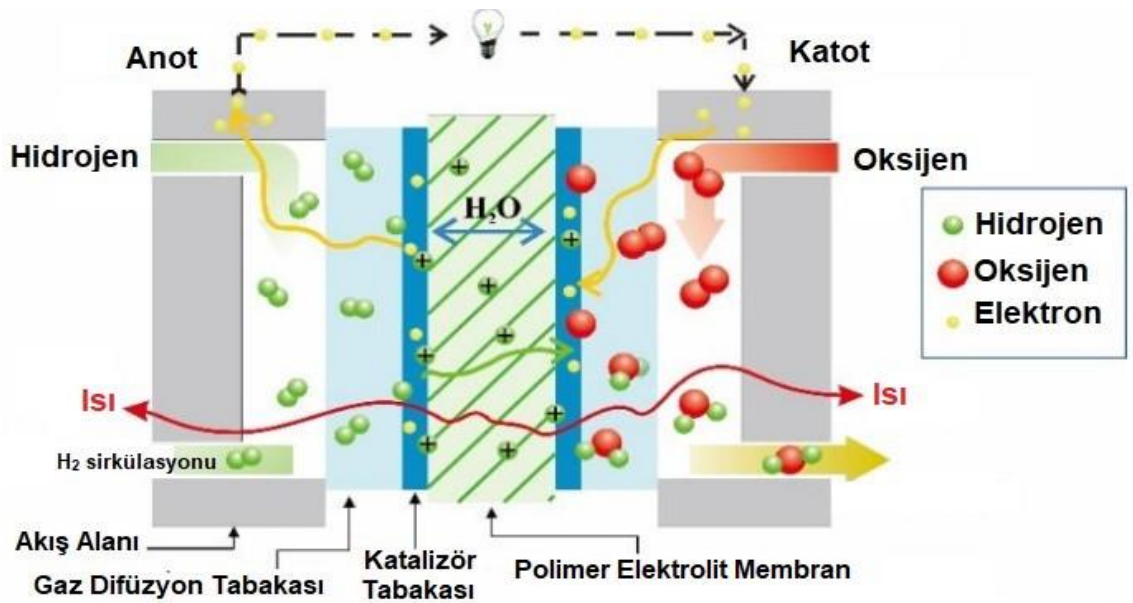
Bu çalışma ile, PEM yakıt pillerinde katalizör destek malzemesi olarak kullanılan Vulcan XC 72R, BP 2000, Regal 330 karbon siyahlarına yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulamanın, pil performansına olumlu katkıları olup olmayacağı araştırılmıştır. Pt katalizör ile en iyi sonuçları veren karbon siyahı numunelerinin, PtCo bimetallik katalizör ile de denenmesi çalışmayı zenginleştirmiştir.

KURAMSAL TEMELLER

Yakıt pilleri ve bataryaların her ikisi de elektrokimyasal reaksiyonlar yoluyla yakıtın kimyasal enerjisinden elektrik enerjisi üretir. Ancak, enerji depolama aygıtları olan bataryalarda elektrik enerjisi üretimi, depolanan kimyasal reaktantın miktarı ile sınırlı kalırken, enerji dönüşüm aygıtları olan yakıt pillerinde elektrik enerjisi üretimi, sisteme yakıt ve oksitleyici madde sağlandığı müddetçe devam eder. Yakıt pilleri arasında en popüler tür olan PEM yakıt pilleri, temel olarak, anot elektrot ve katot elektrot arasına sıkıştırılan proton iletken membran ile meydana getirilen ve adına membran elektrot yapısı (MEA) denilen üçlü bir yapıdan ibarettir. Yakıt pilinden elektrik akımı elde edilmek istendiğinde, anot elektrotta hidrojen gazı beslemesi, katot elektrotta ise oksijen gazı veya hava beslemesi yapılması gerekir. PEM yakıt pilinde anot elektrotta gerçekleşen hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR), katot elektrotta gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) ve hücre genelindeki net reaksiyon sırasıyla (1), (2) ve (3) numaralı reaksiyonlar ile gösterilmiştir (Daud *et al.* 2017):



PEM yakıt pilinin çalışma prensibini gösteren diyagram Şekil 3'te verilmiştir.



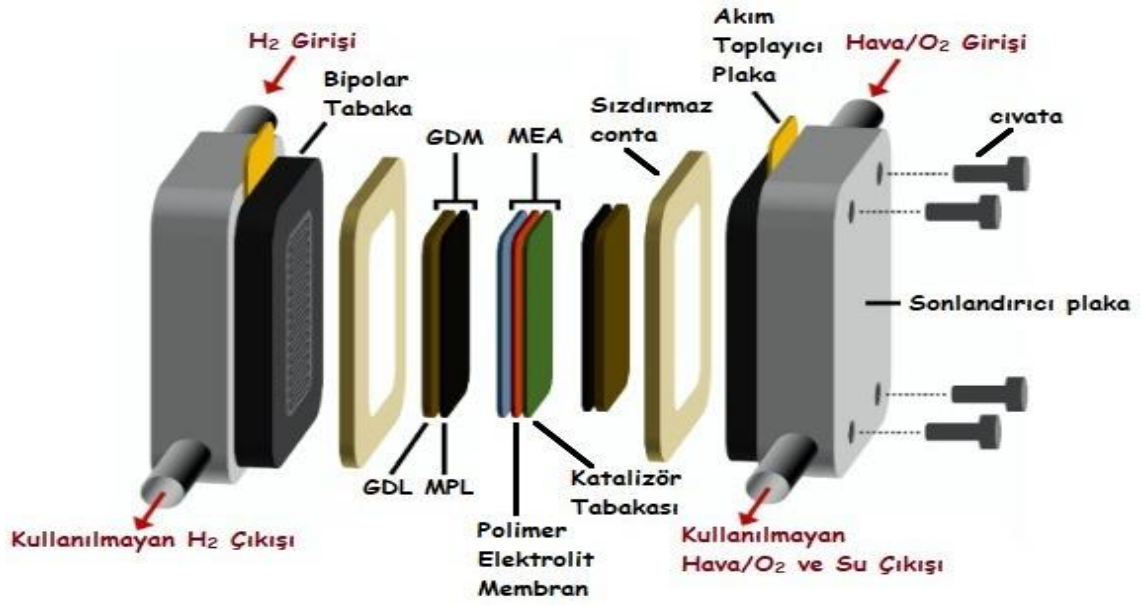
Şekil 3. PEM yakıt pilinin çalışma prensibi (Yuan *et al.* 2019)

Şekil 3'e göre, anot elektrottan beslenen hidrojen gazı Pt katalizör ile reaksiyona girdiğinde protonlarına ve elektronlarına ayrışır. Protonlar katı membran boyunca transfer edilerek katot elektrotun katalizör tabakasına ulaşır. Ticari adı Nafion olan polimer elektrolit membran, gaz ve elektronların geçmesine müsaade etmezken, yalnızca protonların transferini gerçekleştirir. Elektronlar ise dış devre yoluyla anot elektrotta aktarılacak devreyi tamamlar ve bu şekilde elektrik akımı elde edilir. Katot elektrottan beslenen oksijen, anot elektrottan transfer edilen protonlar ve elektronlar ile reaksiyona girerek su ve ısı açığa çıkarır. Taşma olayının meydana gelmemesi için reaksiyon sonucu üretilen suyun hücreden etkili bir şekilde uzaklaştırılması gerekir (Daud *et al.* 2017; Yuan *et al.* 2019).

PEM yakıt pillerinin düşük sıcaklıkta (60-80 °C) veya yüksek sıcaklıkta (130-200 °C) çalışması, kullanılan elektrolite göre değişir. Düşük sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pillerinde, anot elektrotta beslenen hidrojen saf halde değilse (hidrokarbondan dönüştürülen hidrojen), karbonmonoksit (CO) varlığı katalizör zehirlenmesine yol açabilir. Ayrıca, proton iletkenliğinin sürdürülebilmesi için kullanılan Nafion membranın yeterli miktarda nemlendirilmesi gerekir. Yüksek sıcaklıkta çalışan PEM yakıt pillerinde ise CO'ya karşı duyarlılık ve membranın nemlendirilmesi söz konusu değildir (Alaswad *et al.* 2021).

PEM Yakıt Pili Bileşenleri

Tekli bir PEM yakıt pilini oluşturan bileşenler Şekil 4'te gösterildiği gibi, polimer elektrolit membran, katalizör tabakası, mikrogözenekli tabaka ve gaz difüzyon tabakasından oluşan gaz difüzyon ortamı, sızdırmaz conta, gaz akış alanını içeren bipolar tabaka, akım toplayıcı plaka, sonlandırıcı plaka ve sıkıştırma yapmak için kullanılan cıvata şeklinde sıralanabilir. Tekli hücreler bipolar tabakalar yardımıyla birbirine seri olarak bağlandığında yığın halindeki PEM yakıt pilleri oluşturulur ve bu şekilde elde edilen güç miktarı artırılır (Alaswad *et al.* 2021).

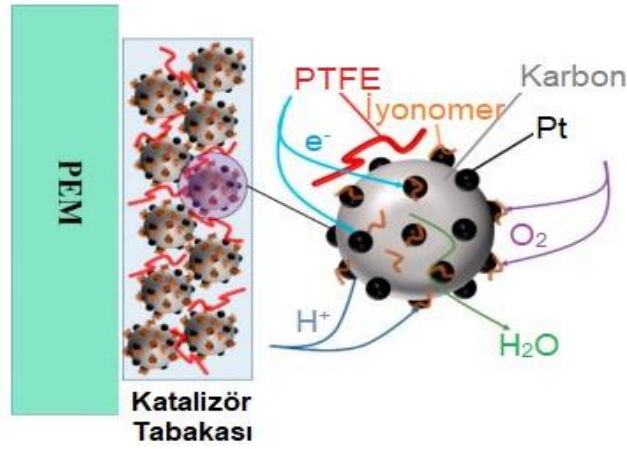


Şekil 4. PEM yakıt pilini oluşturan bileşenler (Mariani *et al.* 2021)

Polimer Elektrolit Membran: PEM yakıt pillerinde yaygın olarak kullanılan perflorosülfonik asit membran, ticari adıyla Nafion membran, yüksek proton iletkenliği ve suda orta derecede şişme özelliği ile öne çıkan polimerik bir membrandır. Nafion membran, politetrafloroetilen (PTFE) polimerinden oluşan bir omurgaya bağlı yan zincirler ve bu zincirlerin ucunda yer alan sülfonik asit iyon gruplarından ibaret bir yapıdır. PTFE'den oluşan omurgası sayesinde Nafion membranın oksitleyici/indirgeyici ortamlardaki stabilitesi oldukça fazladır ve 60000 saate kadar çıkmaktadır. Nafion membranın proton iletkenliği içeriğindeki su miktarına oldukça bağlıdır ve yeterli nemlendirme sağlandığı takdirde 0,2 S/cm'ye varan bir proton iletkenliği elde edilebilmektedir. Membran içerisindeki proton transferi Grotthuss mekanizması veya hidrojen bağları aracılığıyla gerçekleşen yapısal difüzyon mekanizmalarıyla gerçekleşir. Piyasada bulunan ve çalışma sıcaklıkları değişen farklı Nafion membranlar (105, 112, 115, 117) arasında optimum sonuçları veren tür Nafion-112 olmuştur (Maiyalagan and Pasupathi 2010).

Katalizör Tabakası: PEM yakıt pili performansında kritik bir öneme sahip olan katalizör tabakası, çok fazlı, gözenekli ve kompleks bir yapıdır. Gaz fazındaki reaktantlar Pt nanopartiküllere difüzyon yoluyla aktarılırken, katalizör tabakası içindeki boşluklardan geçer. Karbon partiküller ile desteklenmiş nanoboyutlu Pt katalizörler, proton transferinin devamlılığı için Nafion iyonomer çözeltisi ile çevrelenmiş durumdadır. Katalizör tabakasındaki Nafion iyonomer, özellikle yüksek akım yoğunluklarına çıkıldığında membranın kurummasını engeller. İyi bir pil performansı için iyonomerin doğru miktarda kullanılması gereklidir (Sasikumar *et al.* 2004; Kim and Pitsch 2009). Nafion iyonomer miktarı Pt katalizör yüklemesine bağlı olarak değişse de, kütlece %30 oranı optimum miktar olarak belirlenmiştir (Qi and Kaufman 2003).

Katalizör tabakasında su taşmasının önüne geçmek için başta PTFE polimeri olmak üzere farklı hidrofojik ajanlar da kullanılmaktadır (Ungan and Yurtcan 2019). Şekil 5, en basit haliyle PEM yakıt pili katalizör tabakasının içeriğini göstermektedir.



Şekil 5. PEM yakıt pili katalizör tabakası (Lin et al. 2021-a)

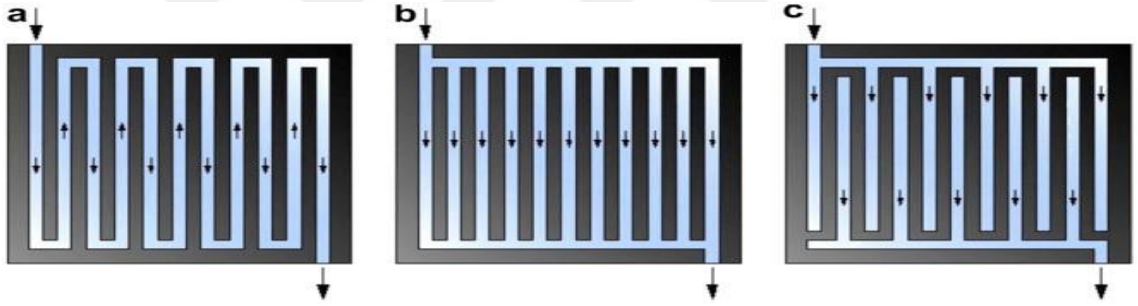
Gaz Difüzyon Ortamı (GDM): Katalizör tabakası ve bipolar tabaka arasında bağlantı kuran gaz difüzyon ortamı (GDM), gaz halindeki reaktantların, elektronların, reaksiyon sonucu açığa çıkan ürünlerin ve ısıнын transfer edildiği önemli bir bileşendir (Pharoah 2005). GDM, gaz difüzyon tabakası (GDL) ve mikrogözenekli tabaka (MPL) olmak üzere iki katmandan oluşmaktadır:

Gaz Difüzyon Tabakası (GDL): Makrogözenekli karbon kağıt veya karbon kumaştan elde edilen GDL, reaktantları katalizör tabakasına iletirken, reaksiyon sonucu açığa çıkan sıvı suyu ortamdan etkin bir şekilde uzaklaştırır. Hidrofojik malzemelerle muamele edilen GDL'lerin gözenekleri sıvı su nedeniyle tıkanmaz; bu da yapı içerisinde gaz transferini mümkün kılar. GDL katalizör tabakası için fiziksel bir destek görevi de görür (Park et al. 2012). Bir GDL'nin PEM yakıt pili için ideal olup olmadığı, gaz difüzyonu, bükülme sertliği, gözeneklilik, yüzey temas açısı, hava geçirgenliği, su buharı difüzyonu, elektriksel iletkenlik, yüzey morfolojisi, mekanik bütünlük, farklı çalışma koşullarında oksidatif stabilite ve dayanım gibi parametreler üzerinden değerlendirilir (Cindrella et al. 2009).

Mikro Gözenekli Tabaka (MPL): Katalizör tabakası ve GDL arasında bulunan MPL, içerik olarak karbon siyahı ve hidrofojik polimerden oluşan ince bir tabakadır ve 100 nm mertebesinde gözenek boyutuna sahiptir. GDL'ye göre nispeten daha küçük gözenek boyutuna sahip olması ve yapısındaki hidrofojik polimerler sayesinde, katalizör tabakasında su taşması olmasını engeller (Öztürk 2016). Nemlendirmenin yüksek olduğu koşullarda dengeli bir pil performansı elde etmek için gerekli olan MPL'ler, aynı zamanda katalizör tabakası ve GDL arasındaki elektriksel temas direncini de azaltır (Sarker et al. 2021).

Sızdırmaz Conta: PEM yakıt pillerinde reaktant gazların ve sıvı suyun hücre içerisinde ilgili yerlerde bulunmasını sağlamak için sızdırmaz contalar kullanılır. Elastomerik malzemelerden elde edilen gasketlerin sızdırmazlığı sağlaması için kimyasal ve mekanik olarak dayanıklı olması istenir (Tan *et al.* 2011).

Bipolar Tabaka: Bipolar tabakalar yığın halindeki PEM yakıt pillerinin toplam kütlelerinin %70'ini, toplam maliyetinin ise %30'unu oluşturmaktadır. Genellikle katı grafit veya metallerin işlenmesinden elde edilen bipolar tabakalar, reaktantların MEA'ya doğru homojen bir şekilde dağılmasını sağlar. PEM yakıt pili yığınlarından elde edilen güç kapasitesi, bipolar tabakaların uygun geometride tasarlanmasına bağlıdır. İyi yapılamayan bir tasarım sonucunda, reaktantlar hücre içerisine homojen olarak dağıtılamaz, akım yoğunluklarında dengesizlikler yaşanır, elektrolit içerisinde sıcak noktalar oluşur ve etkin su yönetimi sağlanamaz. Bipolar tabakalar üzerindeki akış kanallarının geometrisi, reaktantlardaki basınç düşüşünü ve dolayısıyla PEM yakıt pilinin verimliliğini etkiler (Wilberforce *et al.* 2019). Şekil 6'da akış kanallarının tasarımında en sık kullanılan geometriler gösterilmektedir.



Şekil 6. Bipolar tabakalar üzerindeki akış kanallarına ait geometriler (a) Kıvrımlı (b) Paralel (c) İç içe geçirilmiş (Wilberforce *et al.* 2019)

Akım Toplayıcı Plaka: Kütle transferi ve omik kayıplardan kaynaklanan voltaj düşüşlerini minimum seviyede tutmak için gaz akış alanının ve akım toplayıcı plakaların dizaynı oldukça önemlidir. Akım toplayıcı plakalar, elektrokimyasal reaksiyon sonucu üretilen elektrik akımının toplanması için alan ve boyut açısından iyi optimize edilmelidir (Li *et al.* 2012).

Sonlandırıcı Plaka: Sonlandırıcı plakalar yakıt pillerinin dış kısımlarında bulunan ve pilde uygun bir basınç oluşturabilmek için sıkıştırılabilen plakalardır. Sonlandırıcı plakalarda yakıt girişi/çıkışı, soğutucu sirkülasyonu ve bağlantı kurma için açıklıklar bulunmaktadır. Bu plakalar için malzeme seçiminde düşük yoğunluk, yüksek mekanik mukavemet, elektrokimyasal stabilite ve elektriksel yalıtım gibi özellikler dikkate alınır (Kim *et al.* 2008).

Sıkıştırma Cıvatası: PEM yakıt pili bileşenlerini bir arada tutabilmek, sızdırmazlığı sağlamak ve elektriksel temas direncini azaltmak için tekli yakıt pillerinin cıvatalar ile

sıkıştırılması gereklidir. Cıvatalara belli bir büyüklükte tork uygulandığında elektriksel iletkenlikte artış olur fakat GDL'nin kalınlığı ve gözenek boyutu sıkıştırma ile değiştiği için bu değerin optimum düzeyde tutulması gerekir (Rao *et al.* 2018).

PEM Yakıt Pili Termodinamiği

Reaktantların ve ürünlerin standart halleri için, bir yakıt pilinin net reaksiyonundan (3) elde edilebilecek maksimum elektrik enerjisini ifade eden standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0), (4) numaralı eşitlik ile gösterilebilir:

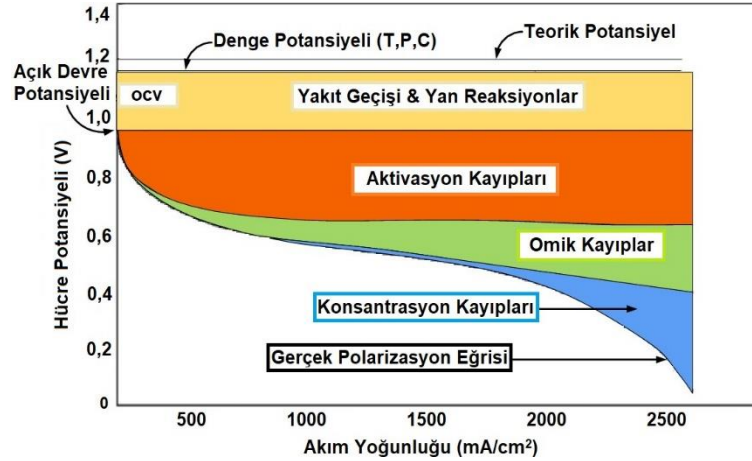
$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (4)$$

ΔG^0 'nin serbest enerji değişimini (237340 J/mol), n 'nin açığa çıkan 2 mol elektron sayısını ve F 'nin Faraday sabitini (96485 Coulomb/mol) temsil ettiği bu denklem ile yakıt pilinin net reaksiyonu (3) için hesaplama yapıldığında, standart elektrot potansiyeli (E^0 , @25°C) yaklaşık 1,23 V olarak bulunur (Barbir 2005). Yakıt pilinde E^0 ile, farklı sıcaklık ve basınç koşullarındaki reaktantlar ve ürünlerden elde edilen gerçek hücre potansiyeli (E) arasındaki ilişkiyi, (5) numaralı eşitlik ile gösterilen Nernst Denklemi verir (Chavan and Talange 2017):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (5)$$

Bu eşitlikte, E^0 , standart elektrot potansiyelini, R , gaz sabitini (8,314 J/mol.K), T , hücre sıcaklığını (K), F , Faraday sabitini (96485 Coulomb/mol), P , reaktantların ve ürünlerin kısmi basınçlarını (atm) temsil etmektedir. Yakıt pilinden akım çekilmediği zaman okunan potansiyel değeri açık devre voltajı (OCV) olarak bilinir ve teoride Nernst Denklemi'nden hesaplanan E değeri ile aynı olmalıdır. Fakat pratik uygulamalarda, membranın düşük elektriksel iletkenliği, membran içeriğindeki organik kirlilikler, hidrojenin karşı elektrota geçişinden kaynaklanan akımlar ve katalizör yüzeyinde düşük E^0 değerine sahip platin oksit (PtO) bileşenlerinin varlığı, OCV değerinin teorik E değerinden daha düşük olmasına neden olur (Mardle *et al.* 2021). Yakıt pilinden akım çekilmeye başlandığında, bazı tersinmez voltaj kayıplarından ötürü pil potansiyeli OCV değerinden itibaren tekrar düşmeye başlar ve çekilen akım miktarı arttıkça voltaj kaybı da artar. Tersinmez voltaj kayıplarına, elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği, elektriksel ve iyonik dirençler, iç akımlar, reaktantların katalizörün aktif merkezlerine ulaşamaması gibi durumlar sebep olmaktadır. Tersinmez voltaj kayıpları, aktivasyon polarizasyonu, omik polarizasyon ve konsantrasyon polarizasyonu olarak isimlendirilmektedir (Barbir 2005; Haji 2011). Polarizasyon grafikleri, bir başka deyişle potansiyelin akım yoğunluğuna karşı çizildiği grafikler, PEM yakıt pilinin performansı ve uğradığı voltaj

kayıpları hakkında önemli bilgiler sunar (Haji 2011). Şekil 7’de verilen polarizasyon grafiğinde, bahsi geçen tersinmez voltaj kayıplarının etkili olduğu bölgeler görülmektedir:



Şekil 7. Polarizasyon grafiği üzerinde tersinmez voltaj kayıplarının gösterimi (Jia 2013)

Polarizasyon grafiğinde düşük akım yoğunluğu bölgesinde görülen aktivasyon polarizasyonu, yakıt pilindeki türlerin yükseltgenme/indirgenme reaksiyonlarının yavaş kinetiği ile ilgilidir. Reaksiyonların gerçekleşmesi için türlerin aktivasyon bariyerini aşması gerekir. Yakıt pilleri için yapılan elektrokimyasal kinetik modellemelerde, aktivasyon polarizasyonunun baz alındığı Butler-Volmer Denklemi kullanılır:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\beta F \eta_{\text{aktivasyon}}}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-(1-\beta) F \eta_{\text{aktivasyon}}}{RT} \right) \right] \quad (6)$$

(6) numaralı eşitlik ile verilen Butler-Volmer Denklemi, tek adımda tek bir elektronun transferi için geçerlidir. Bu denklemde β , simetri faktörünü (0-1), i ve i_0 sırasıyla akım yoğunluğu ve değişim akım yoğunluğunu (A/cm^2), $\eta_{\text{aktivasyon}}$, aktivasyon polarizasyonunu (V), T , mutlak sıcaklığı (K), R , gaz sabitini (8,314 J/mol.K) ve F , Faraday sabitini (96485 Coulomb/mol) temsil eder. Eğer elektrokimyasal reaksiyonda, birden fazla adımda birden fazla elektronun transferi söz konusu ise, denklemde β 'nın yerine α , elektron transfer katsayısı yazılır. Modelleme yapılırken daha net bir ifadeye ulaşmak adına denklemde sadeleştirme yapılır ve ikinci üstel ifade ihmal edilirse ($i/i_0 > 4$ için), Butler-Volmer Denklemi aşağıdaki formu alır (Vijay and Tade 2017):

$$\eta_{\text{aktivasyon}} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{i}{i_0} \quad (7)$$

(7) numaralı eşitlikte, (6) numaralı eşitlikten farklı olarak α , elektron transfer katsayısı ve n , transfer edilen elektron sayısı bulunmaktadır. Bu ifade, aktivasyon polarizasyonu için iki önemli parametre içermektedir. Bunlardan birincisi olan α , elektrokimyasal reaksiyonun hızını arttıran potansiyelin yüzdesi olarak tanımlanırken, ikincisi olan i_0 , net akım sıfır iken, dengeye ulaşan elektrokimyasal reaksiyondan elde edilen akım yoğunluğu olarak tanımlanır ve bir

elektrot yüzeyinin reaksiyona girme isteğinin ölçüsü olarak kabul edilir. Pt metali, sağladığı yüksek değişim akım yoğunluğu (10^{-3} A/cm²) ile yakıt pilleri için vazgeçilmez bir katalizördür (Sedghisigarchi and Feliachi 2004; Mann *et al.* 2006; Arif *et al.* 2020). (8) numaralı eşitlik Tafel Denklemi olarak bilinir ve (7) numaralı eşitliğin yarı-deneysel bir formu olarak aktivasyon polarizasyonunun hesaplanmasında kullanılır:

$$\eta_{\text{aktivasyon}} = a + b \log i \quad (8)$$

Bu eşitlikte, a ($(-2,3RT/\alpha nF) \log i_0$) ve b ($-2,3RT/\alpha nF$) harfleri ile kısa şekilde gösterilen terimler sırasıyla Tafel sabiti ve Tafel eğimi olarak isimlendirilmektedir (Sedghisigarchi and Feliachi 2004). Çok kristalli Pt katalizörler ile oda sıcaklığında gerçekleşen bir elektrokimyasal reaksiyon için Tafel eğimi, akım yoğunluğundaki on katlık artışa karşı aktivasyon polarizasyonunun yaklaşık olarak 60 mV'luk (60 mV/dec; düşük $\eta_{\text{aktivasyon}}$) ve 120 mV'luk (120 mV/dec; yüksek $\eta_{\text{aktivasyon}}$) artış gösterdiği iki değere sahiptir (Bhuvanendran *et al.* 2022).

Omik polarizasyon, elektrolit içerisinde iyonların akışına karşı, elektrotlarda ve dış devrede ise elektron akışına karşı direnç oluştuğunda meydana gelir. Omik polarizasyon hesaplanırken, (9) numaralı eşitlik ile gösterilen Ohm Kanunu'ndan yararlanılır. Bu eşitlikte, η_{omik} , omik polarizasyonu, i , pil hücresinin akım yoğunluğunu (A/cm²) ve R_{omik} , hücrenin toplam iç direncini (Ω cm²) temsil etmektedir (Haji 2011).

$$\eta_{\text{omik}} = -iR_{\text{omik}} = -i(R_{\text{iyonik}} + R_{\text{elektronik}}) \quad (9)$$

Konsantrasyon polarizasyonu ($\eta_{\text{konsantrasyon}}$), polarizasyon grafiğinin tüm bölgelerinde geçerli olsa da yüksek akım yoğunluğu bölgesinde daha etkilidir. Bu polarizasyon türünde, gaz reaktantların gözenekli elektrot boyunca yavaş difüze olması sonucu, katalizörün aktif bölgelerine erişimlerinin sınırlı olması söz konusudur (Pilatosky *et al.* 2011). Konsantrasyon polarizasyonunda, elektrokimyasal reaksiyona giren reaktantlar elektrot/elektrolit ara yüzeyinde çabuk tükenir ve elektrot boyunca reaktant için konsantrasyon gradyanı gelişir. Pilden ne kadar fazla akım yoğunluğu elde edilirse, reaktantın katalizör yüzeyindeki konsantrasyonu da o kadar azalacaktır. Bu ifade Fick Yasası'ndan yola çıkılarak, (10) numaralı eşitlik ile verilen denkleme dönüştürülebilir (Barbir 2005):

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (10)$$

Bu eşitlikte, D , reaksiyona giren reaktantın difüzyon katsayısını (cm²/s), C_B ve C_S sırasıyla reaktantın yığındaki ve katalizör yüzeyindeki konsantrasyonunu (mol/cm³), δ , difüzyon mesafesini (cm), n , transfer edilen elektron sayısını, F , Faraday sabitini (96485 Coulomb/mol) temsil eder. Reaktantın elektrokimyasal reaksiyonda tükenme hızı, katalizör

yüzeyine difüzyonla transfer hızını aşarsa, katalizör yüzeyinde reaktantın konsantrasyonu sıfır olacağı için pilin ürettiği akım yoğunluğu sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğuna (i_L) ulaşır ve pil bu değerden daha fazla akım yoğunluğu üretemez. Bu durumda (10) numaralı eşitlik (11) numaralı eşitliğe dönüşür (Barbir 2005):

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (11)$$

(10) ve (11) numaralı eşitlikler, daha önce (5) numaralı eşitlikte verilen Nernst Denklemi'ne yerleştirilirse, yakıt pilinde konsantrasyon polarizasyonunu veren denklem (12) elde edilir:

$$\eta_{\text{konsantrasyon}} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (12)$$

Yakıt pilinin pratikteki çıkış potansiyeli, OCV değerinden tersinmez voltaj kayıplarının (η , (V)) düşürülmesi ile elde edilen değerdir ve (13) numaralı eşitlik ile ifade edilmiştir:

$$V_{\text{çıkış}} = \text{OCV} - (\eta_{\text{aktivasyon}}) - (\eta_{\text{omik}}) - (\eta_{\text{konsantrasyon}}) \quad (13)$$

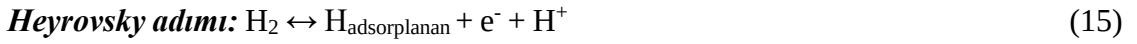
Tersinmez voltaj kayıplarını azaltabilmek için, aktivitesi yüksek katalizör kullanılabilir, elektrotların iletkenliği artırılabilir, ince elektrolitler tercih edilebilir, reaktantlar pile yüksek konsantrasyonda, yüksek akış hızında veya basınçlandırılarak gönderilebilir ve reaktantların transfer edildiği akış kanallarının tasarımı optimize edilebilir (Daş 2018).

PEM yakıt pilinde gerçekleşen yarı hücre reaksiyonları

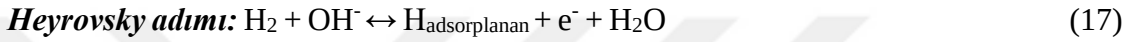
Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR)

PEM yakıt pilinin anot elektrotunda meydana gelen HOR reaksiyonunda, H_2 protonlarına ve elektronlarına ayrışarak yükseltgenir. Pt katalizörün HOR için sağladığı i_0 değeri, ORR için sağladığı değerden neredeyse 10^3 kat fazladır; bu da ORR'nin reaksiyon kinetiğini HOR'a göre oldukça yavaş kılmaktadır. Hızlı gerçekleşen HOR sayesinde anot elektrotun katalizör yüklemesi genel kabul gören $0,4 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ 'den $0,05 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ 'ye düşürülebilir (He *et al.* 2005). HOR için Pt metali oldukça aktif bir katalizördür fakat ortamda eser miktarda (10 ppm) CO varlığı bile Pt katalizörün aktivitesini düşürmektedir (Pedersen *et al.* 2015). Bu yüzden HOR için hem katalitik aktivitesi yüksek hem de safsızlıklara karşı duyarlılığı az olan katalizörler araştırılmaktadır. HOR'un gerçekleştiği ortamın asidik veya bazik olması reaksiyon mekanizmasını değiştirmektedir. Pt katalizör eşliğinde asidik ortamda gerçekleşen HOR, bazik ortama göre daha hızlı bir reaksiyon kinetiğine sahiptir. Ortam asidik olduğunda, HOR mekanizması sırasıyla (14), (15) ve (16) numaralı reaksiyonlar ile gösterilen

ve Tafel, Heyrovsky ve Volmer olarak isimlendirilen üç adımı takip etmektedir (Durst *et al.* 2014):



Tafel-Volmer mekanizması üzerinden yürüyen HOR için asidik ortamda Pt bazlı katalizörler ile elde edilen Tafel eğimi 29 mV/dec olarak belirlenmiştir (Qiu *et al.* 2021). Ortam bazik olduğunda, HOR mekanizması iki adıma indirgenmektedir. Asidik ortamdaki Heyrovsky ve Volmer adımları, hidroksil iyonları ile reaksiyon verecek şekilde (17) ve (18) numaralı reaksiyonlar ile gösterildiği gibi düzenlenmektedir (Durst *et al.* 2014):

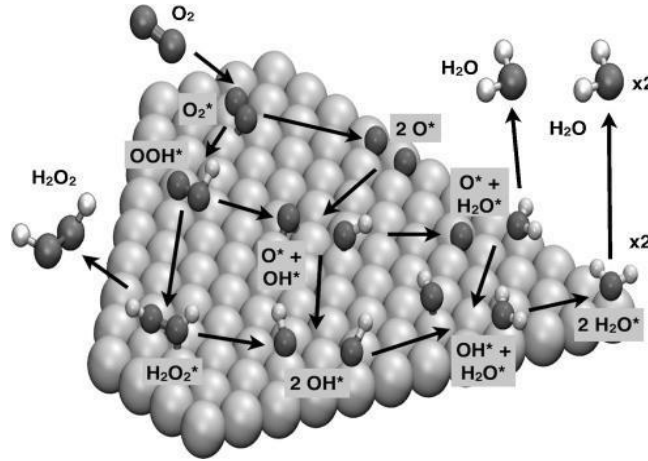


Pt, paladyum (Pd), rutenyum (Ru), iridyum (Ir), rodyum (Rh) gibi metaller, tungsten (W), nikel (Ni), Co gibi metallere kıyasla hidrojene daha kuvvetli bağlandığı için bazik ortamda ideal HOR katalizörleri olarak kabul edilirler. PtRu katalizörü ise en aktif HOR katalizörü olarak benimsenmiştir (Qiu *et al.* 2021).

Oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR)

PEM yakıt pilinin katot elektrotunda meydana gelen ORR reaksiyonunda, oksijen, anot elektrottan gelen protonlar ve dış devreden gelen elektronlar ile birleşerek indirgenir. Basitçe bu şekilde ifade edilen reaksiyon, aslında kompleks bir yapıya sahiptir ve sıcaklık, basınç, uygulanan potansiyel, elektrot materyali ve elektrolitin pH'sı gibi farklı parametrelerin etkisiyle çok farklı mekanizmalar üzerinden yürüyebilmektedir. Şekil 8'de, Pt katalizör yüzeyindeki aktif merkezlere (*) bağlanan, H, H₂, O, O₂, OH, OOH, H₂O₂, H₂O gibi farklı türler aracılığı ile ORR'nin izlediği olası yollar gösterilmektedir. İndirgenme reaksiyonlarının başlangıcında, oksijen molekülü ya önce hidrojenlenip sonra ayrışarak (birleştirici mekanizma) ya da önce ayrışıp sonra hidrojenlenerek (ayırıştırıcı mekanizma) ilgili ara ürünleri oluşturur ve bu ara ürünler üzerinden reaksiyon mekanizmaları ilerler. Oksijenin indirgenme esnasında takip ettiği yol reaksiyon kinetiğini önemli ölçüde değiştirse de nihai ürünler açısından sonuç değişmemektedir. ORR için kabul edilen temel iki mekanizmadan biri, oksijenin doğrudan suya indirgendiği 4 e⁻'lu mekanizma, diğeri de oksijenin ara ürün olarak hidrojen peroksiti (H₂O₂) oluşturduğu ve dolaylı olarak suya indirgendiği 2 e⁻'lu mekanizmadır. Yakıt pilleri için

ORR'nin 4 e⁻lu mekanizma üzerinden ilerlemesi tercih edilmektedir (Norskov *et al.* 2004; Keith *et al.* 2010; Raj *et al.* 2016).



Şekil 8. Pt (111) yüzeyinde gerçekleşen farklı ORR mekanizmaları (Keith *et al.* 2010)

Elektrolitin pH değerini ayarlayarak, elektriksel çift tabakanın (EDL) bileşimini kontrol etmek, katalizörün ORR aktivitesini arttırmak için yapılabilecek yöntemlerden biridir. Artan pH değeri ile birlikte katalizörün hem katalitik aktivitesi hem de 4 e⁻lu ORR mekanizmasına yönelik seçiciliği artmaktadır. Bu durum, O₂'nin ortam pH'sına bağlı adsorpsiyon termodinamiğinden ve elektrota uygulanan potansiyel sonucu oluşan elektrik alan etkisiyle, O₂*, OOH*, H₂O₂* gibi türlerin katalizör yüzeyine bağlanma enerjilerinin değişmesinden kaynaklanır. Katalizör materyalinin pH'ya bağlı olarak stabilitesinin değişmesi de katalitik performansı etkilemektedir (Zeledon *et al.* 2021). Tablo 3'te, oksijenin asidik ve bazik ortamda doğrudan ve dolaylı olarak indirgenmesi sonucu gerçekleşen reaksiyonlar gösterilmiştir.

Tablo 3. Asidik/Bazik Ortamda Doğrudan/Dolaylı Olarak Gerçekleşen ORR (Ozoemena 2016)

<i>Asidik Ortam</i>	<i>Bazik Ortam</i>
<i>Doğrudan İndirgenme (4 e⁻):</i>	<i>Doğrudan İndirgenme (4 e⁻):</i>
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
<i>Dolaylı İndirgenme (2 e⁻):</i>	<i>Dolaylı İndirgenme (2 e⁻):</i>
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O^- + OH^-$
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	$HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$

Başta Pt olmak üzere değerli metallerden elde edilen katalizörler, ORR'nin oldukça yavaş olan reaksiyon kinetiğini hızlandırmak için çok miktarda kullanılmakta fakat bu durum maliyet açısından sıkıntı oluşturmaktadır. Katalizör miktarını azaltmak için geliştirilen iki temel strateji, katalizörün iç aktivitesini ya da katalizörün kütlesi başına düşen yüzey alanını arttırmak üzerinedir. Katalizör yüzeyinin elektronik yapısını modifiye etmek ve böylelikle reaksiyon ara

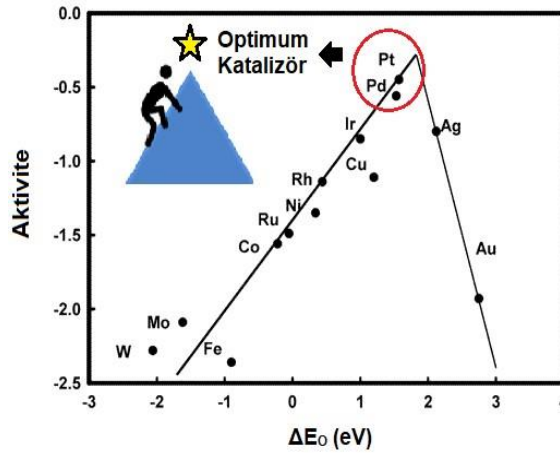
ürünlerinin yüzeye bağlanma enerjilerini uygun değerlere getirmek, katalizörün iç aktivitesinin artmasını sağlamaktadır (Zhang *et al.* 2019).

PEM Yakıt Pili Katalizörleri

Katalizör tabakaları, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi için yük taşıyan türlerin (protonlar, elektronlar) ve yük taşımayan türlerin (H_2 , O_2 , H_2O) bir araya geldiği, çok fazlı, kompleks yapılardır. Yük taşıyan türlerin katalizöre taşınması, iyonomer (protonlar) ve karbon destek/katalizör arayüzeyi (elektronlar) gibi katı fazlar üzerinden olurken, yüklü olmayan türlerin taşınması daha çok katalizör gözeneklerinde gerçekleşir. Bir katalizör tabakasındaki tüm taşınım süreçleri, nm ölçeğinden μm ölçeğine kadar en az üç mertebelik boyutlarda gerçekleştiği için bu durum katalizör dizaynında çok boyutluluk problemini beraberinde getirir. Ek olarak düşünülmesi gereken diğer zorluklar, katalizör tabakasında eş zamanlı gerçekleşen taşınım olayları/reaksiyonlar ve çok fazlı akışın olmasıdır (Sui *et al.* 2019).

Bir reaksiyon için ideal katalizör belirlenirken, 1913 yılında Paul Sabatier tarafından ortaya atılan Sabatier İlkesi'nden yararlanılır. Bu prensibe göre katalizörün ideallik derecesi, reaktantla kurduğu orta dereceli etkileşimle belirlenir. Zayıf bir etkileşim derecesi, katalizörün reaktantla yeterli ölçüde bağ kuramamasına sebep olurken, çok güçlü bir etkileşim derecesi, reaktantın katalizör yüzeyinden rahatça desorbe olamamasına ve reaksiyonun ileriki adımlarının engellenmesine sebep olur. Günümüzde maddelerin katalizör yüzeyine bağlanma enerjileri, yoğunluk fonksiyonel teoremi (DFT) kullanılarak bilgisayarlar aracılığı ile hesaplanabilir. Elektrolit, yüzey yükü, proton/elektron transferinin aşamalı gerçekleşmesi, metal yüzeyinin başka maddelerle kaplanma derecesi gibi etkiler nedeniyle bağlanma enerjilerinin kesin olarak belirlenmesi zorlaşabilmektedir (Ooka *et al.* 2021).

Sabatier İlkesi'nden yola çıkılarak oluşturulan Volkan eğrisinde (volcano plot), belirli bir reaksiyona karşı çeşitli malzemelerin sahip oldukları katalitik aktivite potansiyelleri değerlendirilir. Bu değerlendirmede, ilgili reaksiyonun temel bir ara ürününün, malzeme yüzeyine adsorplanma enerjisi dikkate alınır. Volkan eğrisinin zirve noktasında optimum bağlanma enerjisine sahip malzeme bulunur. Bu malzeme, ilgili reaksiyon için en ideal katalizör konumundadır (Sargeant *et al.* 2022). Şekil 9'da verilen Volkan eğrisinde, çeşitli metallerin ORR için katalitik aktiviteleri, oksijenin bu metallere bağlanma enerjileri üzerinden değerlendirilmiştir. Zirveye en yakın olan Pt ve Pd, ORR için en iyi katalizörler olarak belirlenmiştir (Norskov *et al.* 2004).



Şekil 9. Farklı metallerin ORR aktivitelerini gösteren Volkan eğrisi (Norskov *et al.* 2004; Sargeant *et al.* 2022)

Yakıt pillerinde daha az Pt yüklemesi yapmak ve maliyeti düşürmek için, Pt metalinin diğer metallerle yaptığı alaşımlar da sıklıkla kullanılmaktadır. Pt alaşımlarının ORR aktiviteleri, partikül boyutlarına, bileşimlerine ve morfolojilerine bağlı olarak değişmektedir (Wang *et al.* 2021-a). Ayrıca alaşımlarda gerilme ve ligand etkileri yüzeyin elektronik yapısını belirlediğinden, katalitik aktivite açısından bunları da değerlendirmek gerekir (Colic and Bandarenka 2016). ORR için kullanılan Pt alaşımlara örnek olarak, Pt-altın (Au) (Lim *et al.* 2015), Pt-bakır (Cu) (Neyerlin *et al.* 2009), PtCo (Jung *et al.* 2020), PtIr (Zeng *et al.* 2014), Pt-demir (Fe) (Mao *et al.* 2019), PtNi (Jiang *et al.* 2022), PtPd (Lee *et al.* 2012) gibi katalizörler verilebilir. ORR için alaşım katalizörlerin tasarımında, aşağıda açıklamaları verilen bazı teoriler kullanılmaktadır (Liu *et al.* 2020):

d-Bandı Teorisi: Reaksiyon sırasında açığa çıkan ara ürünlerin katalizör yüzeyine adsorplanma derecesi, geçiş metalinin d orbitallerinin doluluk durumuna bağlıdır.

Kristal Yüzey Etkisi: Reaktantların adsorplanma enerjileri, katalizör olarak kullanılan metalin farklı kristal yüzeylerinde farklı değerlerde olmaktadır.

Ligand Etkisi: Katalizör yüzeyinde bulunan Pt atomları ve onu çevreleyen atomlar arasındaki elektron transferine göre, Pt atomlarının d orbitallerinin durumu modifiye edilebilir.

Gerilme Etkisi: Yüzeydeki Pt ve onun altında kalan kristal yapının kafes sabitlerinin uyuşmamasından kaynaklanır.

Pt alaşımlarının katalizör olarak tercih edilmelerindeki en büyük dezavantajlardan biri, daha az değerli olan metalin, yakıt pilinin zorlayıcı çalışma koşullarında (asidik ortam, yüksek potansiyel vb.) çözünerek yapıdan uzaklaşması ve alaşım için oluşturulan optimum kompozisyonun bozulmasıdır. Çözünmeyi azaltabilmek için morfoloji kontrollü katalizörler dizayn edilmekte veya yapıya üçüncü bir metal eklenmektedir. Diğer dezavantaj ise, partikül

boyutu, kompozisyon ve morfoloji açısından kontrollü şekilde sentezlenen Pt alaşım katalizörlerin üretimlerinin sadece laboratuvar ölçeğinde kalması, endüstriyel ölçeğe geçilememesidir (Wu *et al.* 2020-a; Wang *et al.* 2021-a).

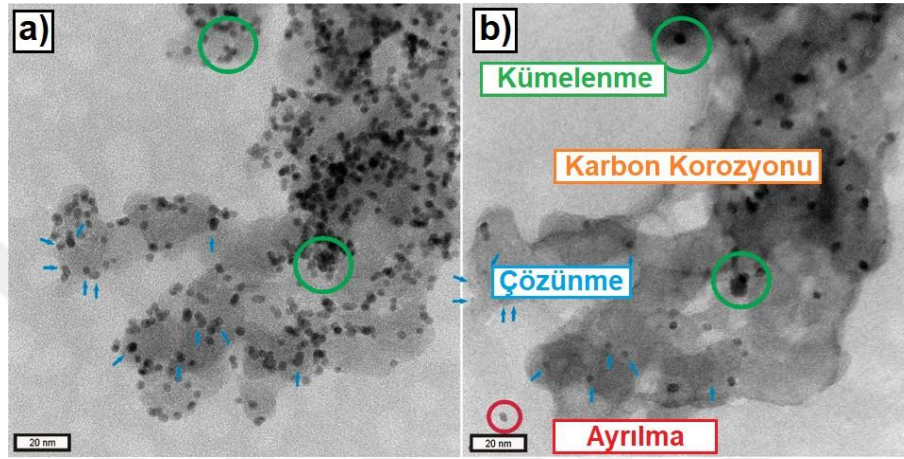
PEM yakıt pillerinde Pt'nin yerini alabilecek yeni katalizörlerin geliştirilmesi araştırmacıların yoğun olarak çalıştığı bir konudur ve bu yönde yapılan çalışmalardaki yaklaşım ya değerli olmayan metallerden ya da azot (N), bor (B), fosfor (P), kükürt (S) gibi farklı atomların katkılıandığı karbon yapılarından katalizörler elde etmektir (Quilez-Bermejo *et al.* 2020). Değerli olmayan metallerden katalizör sentezi için uygulanan genel prosedür, Fe ve Co gibi metal iyonlarının, bir karbon kaynağının ve bir azot kaynağının (metal-N₄ halkalı makromolekül, ortama azot veren molekül veya polimer, azot içeren gaz) bir araya getirilerek, 500-1000 °C aralığında ısıtılarak işlem görmesidir (Jaouen *et al.* 2011). Farklı atomların katkılıandığı karbon yapılarının katalizör işlevi görmesindeki temel mantık ise, yapıya dahil olan yabancı atomların hemen bitişiğindeki karbon atomunun elektronik yapısını değiştirmesi ve böylece oksijenin adsorplanmasını ve yük transferini kolaylaştırmasıdır (Quilez-Bermejo *et al.* 2020).

PEM Yakıt Pili Katalizörlerinin Bozunma Mekanizmaları

Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı'nın (DOE), PEM yakıt pillerinin kullanım süreleri için koyduğu hedefler otomobiller için 8000 saat (%10'dan daha az performans kaybı ile), otobüsler için 20000 saat ve yerleşik binalar için 40000 saattir (Zhao *et al.* 2022). Bu hedeflere ulaşmak için öncelikle PEM yakıt pillerindeki bozunma mekanizmaları aydınlatılmalı ve elde edilen çıkarımlara göre malzeme tasarımı yapılmalıdır. PEM yakıt pillerindeki bozunma mekanizmaları üç ana grupta toplanabilir: 1) Mekanik bozunma 2) Termal bozunma 3) Kimyasal/Elektrokimyasal bozunma. Katalizörde ve onu destekleyen karbon malzemesinde meydana gelen bozunmalar üçüncü kategoriye girer ve elektrot kinetiğinde değişikliğe sebep olur (Pahon *et al.* 2022). PEM yakıt pili katalizörünün aktif tabakasında meydana gelen bozunmalar aşağıda listelenen nedenlerden ötürü gerçekleşmektedir (Prokop *et al.* 2020):

- Pt'nin elektrokimyasal olarak oksitlenmesi
- Pt'nin ve PtO'nun kimyasal çözünmesi
- Ostwald büyümesi, kümelenme ve sinterleşme gibi etkilerle Pt nanopartikülün boyutunun artması
- Pt nanopartikülün destek malzemedan ayrılması
- Pt'nin PEM içinde birikmesi
- Pt'nin alaşım yaptığı katalizörlerde ikinci metalin çözünerek yapıdan ayrılması
- Destek malzemesinin bozunması

Şekil 10'da, yaşlandırma işlemine maruz bırakılan karbon destekli Pt katalizörde meydana gelen bozunmaları gösteren bir TEM görüntüsü verilmiştir. Yeşil halka ile gösterilen yerlerde Pt nanopartiküllerin kümelenmeden ötürü büyüdüğü, kırmızı halka ile gösterilen yerlerde Pt nanopartiküllerin yapıdan tamamen ayrıldığı, mavi halka ile gösterilen yerlerde Pt nanopartiküllerin çözünmeden ötürü boyutunun küçüldüğü ve yapıya genel olarak bakıldığında, karbon korozyonundan ötürü destek malzemesinin şekil değiştirdiği anlaşılmaktadır. Bozunma mekanizmalarının dağılımındaki homojensizlik, karbon desteğin lokal farklılıklarından (morfoloji, fonksiyonlandırma, grafitleşme derecesi vb.) ileri gelmektedir (Meier *et al.* 2012).



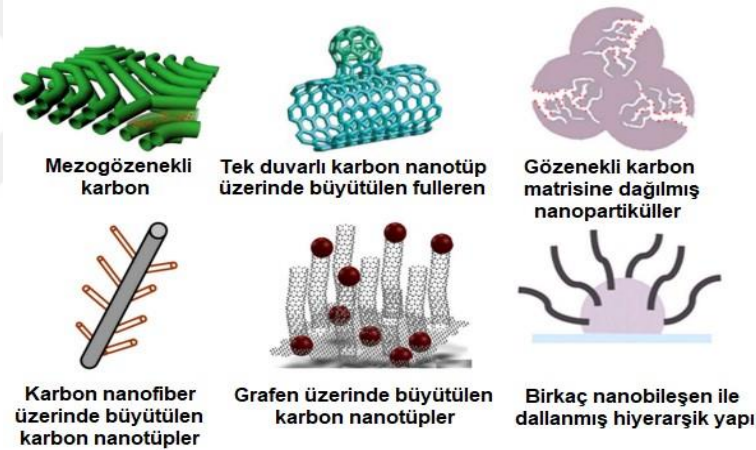
Şekil 10. Karbon destekli Pt katalizörün bozunma mekanizmaları **a)** yaşlandırma öncesi **(b)** yaşlandırma sonrası (Meier *et al.* 2012)

PEM Yakıt Pili Katalizör Desteği Olarak Kullanılan Karbon Malzemeler

PEM yakıt pilinde Pt nanopartiküllerin bir destek malzemesi üzerine yüklenerek kullanımı yaygın bir uygulamadır. Bu nanopartiküller destek malzemesi olmadan kullanıldığında kolaylıkla birleşme eğilimi gösterir ve iyi bir pil performansının elde edilebilmesi ancak çok yüksek miktarda Pt metalinin kullanılması ile mümkün olur. Destek malzemeleri katalizör için sürdürülebilir bir elektrokimyasal aktif alan sağlarken aynı zamanda katalizörün elektriksel iletkenliğini de artırır (Jung *et al.* 2014). Destek malzemesi, katalizör nanopartikülleri ile etkileşime girdiği için yakıt pili performansını ve dayanımını oldukça etkilemektedir. İdeal bir destek malzemesinde olması istenen özellikler şu şekilde sıralanabilir: 1) Yüksek yüzey alanı, 2) Kuru ve nemli hava koşullarında düşük yanma tepkimesi, 3) Yakıt pili çalışma koşullarında yüksek elektrokimyasal stabilite, 4) Yüksek elektriksel iletkenlik, 5) Kullanılan katalizörden Pt geri kazanımının kolay olması (Shao *et al.* 2009-a).

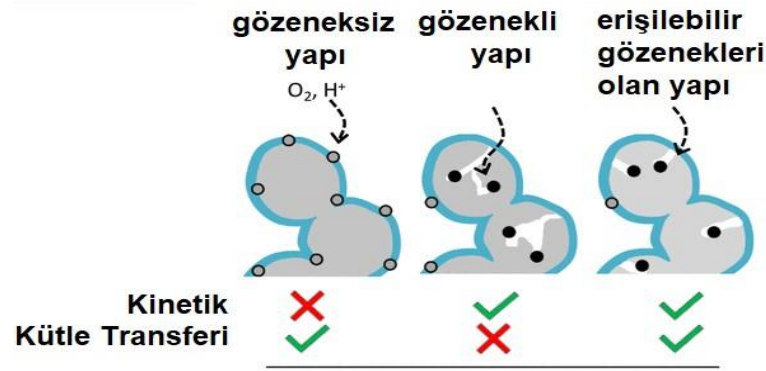
Karbon malzemeleri, ideal bir destekte olması istenen özelliklere sahip olduğu ve farklı morfolojilerde bulunabildiği için elektrokimyasal uygulamalarda sıklıkla tercih edilir. PEM yakıt pillerinde katalizör desteği olarak kullanılan karbon malzemelerine başta karbon siyahları (Fang *et al.* 2009; Bozkurt *et al.* 2016; Berber *et al.* 2018) olmak üzere, CNT'ler (Rajalakshmi

et al. 2005; Kaewsai and Hunsom 2018), karbon nanofiberler (CNF) (Mudi *et al.* 2020), grafit (Ferreira-Aparicio *et al.* 2009), indirgenmiş grafen oksit (rGO) (Pushkareva *et al.* 2021; Samanci and Yurtcan 2022), grafen (Jafri *et al.* 2015; Das *et al.* 2020), grafitik karbon nitrür (C_3N_4) (Fang *et al.* 2021), karbon aerojel (Singh *et al.* 2017), karbon kserojel (Liu and Creager 2010), metal organik çerçevelerden (MOF) sentezlenen gözenekli karbonlar (Wu *et al.* 2020-b), MXene ($Ti_3C_2Ti_x$) (Xu *et al.* 2020) ve bu malzemelerin bir araya getirilmesi ile oluşturulan hibrit yapılar (Marinkas *et al.* 2013; Sanli *et al.* 2017; Yurtcan and Das 2018) gibi çok çeşitli örnekler verilebilir. Karbon nano-mimarisi ile oluşturulan hibrit veya hiyerarşik yapılar da enerji alanındaki uygulamalarda popüler olarak kullanılmaktadır. 3D hiyerarşik yapılar, aktif malzeme kullanımını en üst düzeye çıkarmak için tasarlanmıştır ve bu malzemelerde yük/kütle aktarımı daha verimli olmaktadır (Xu *et al.* 2021). Bu malzemeler, kendisini oluşturan alt bileşenlerin taşıdığı avantajlı özellikleri bünyesinde toplayarak sinerjik bir etki oluşturur. Şekil 11’de, hiyerarşik düzene sahip, 3D karbon nano malzemelerine örnekler sunulmuştur (Su and Centi 2013).



Şekil 11. Hibrit veya hiyerarşik yapıya sahip nanokarbonlara örnekler (Su and Centi 2013)

Karbon destek malzemelerinde katalizörün konumu pil performansı açısından önemlidir. Pt nanopartiküllerin destek malzemenin hemen yüzeyinde yer alması, H_2 ve O_2 gibi reaktantların transferini kolaylaştırır fakat Pt nanopartiküller ile doğrudan temas kuran iyonomer, aktif merkezleri bloke eder ve katalitik aktiviteyi düşürür. Pt nanopartiküllerin, gözenekli bir karbon malzemenin derinlerine yerleşmesi, iyonomer ile doğrudan teması önlediği için katalitik aktivite açısından sorun oluşturmaz fakat reaktantların katalizöre erişimini kısıtlar. Katalitik aktivite ve kütle transferi açısından Pt nanopartiküllerin karbon desteğinde bulunabileceği en ideal konum, yüzeye yakın ve erişilebilir gözeneklerin içidir (Yarlagadda *et al.* 2018). Şekil 12’de bu durum görselleştirilmiştir.



Şekil 12. Pt katalizörün destek üzerindeki farklı konumları (Yarlagadda *et al.* 2018)

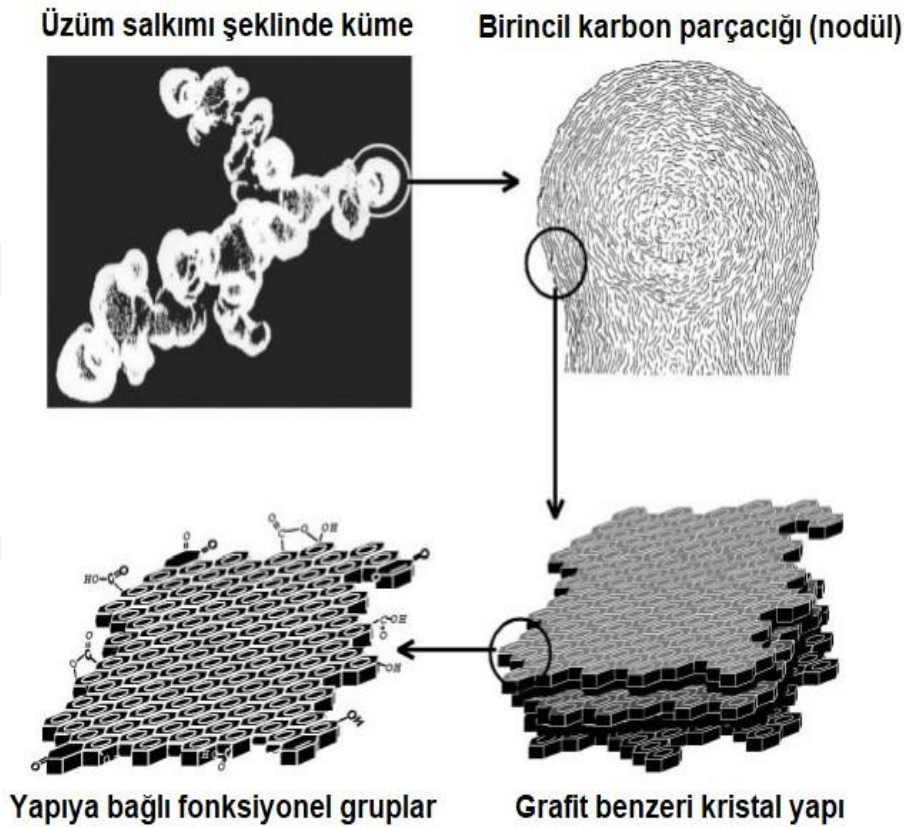
Karbon Siyahları

Karbon siyahları genel olarak petrol ürünlerinin kısmi yanması sonucu elde edilen nanomalzemelerdir (Macías-García *et al.* 2020). Karbon siyahları, farklı özelliklere sahip bir dizi karbon partikülü elde etmek adına kontrollü şartlar altında üretilirler. Üretim proseslerine göre asetilen siyahı, kanal siyahı, fırın siyahı, lamba siyahı veya termal siyah olarak isimlendirilirler (Watson and Valberg 2001). Günümüzde üretilen karbon siyahının %95'inden fazlası petrol ürünlerinin fırınlarda yakılması ile elde edilir. Karbon siyahları, hidrokarbonların termal bozunması veya kısmi yanması yoluyla oluşan buhar fazından homojen çekirdeklenme ile elde edildikleri için, diğer yığın formundaki odun kömürü, kok kömürü, grafit ve elmas gibi karbon yapılarından farklıdır. Karbon siyahları inorganik kirlilik içermez (Othmer 2004). Genellikle karbon siyahı ve kurum terimleri birbirlerinin yerine kullanılmaktadır oysa ki kurum, karbon içeren maddelerin kontrollü olmayan, tamamlanmamış yanması veya pirolizi sonucu istenmeyen bir yan ürün olarak elde edilir (Watson and Valberg 2001). Karbon siyahı ve kurumun birbirlerinden ayırt edilmesi için, Tablo 4'te her ikisine dair bazı özellikler verilmiştir.

Tablo 4. Karbon Siyahı ve Kurum Arasındaki Farklar (Watson and Valberg 2001)

Özellik	Karbon Siyahı	Kurum
Başlangıç maddesi	asetilen, doğal gaz, kömür katranı artığı, petrol ürünleri	karbon içeren herhangi bir madde
İnorganik karbon içeriği	>%97	<%60
Partikül karbonun formu	salkım şeklinde	çoğunlukla salkım şeklinde değil
Hidrojen/karbon oranı	<0,05	~1
Kül içeriği	<%1	oldukça değişken
Ekstrakte edilebilir organik içeriği	<%1	oldukça değişken

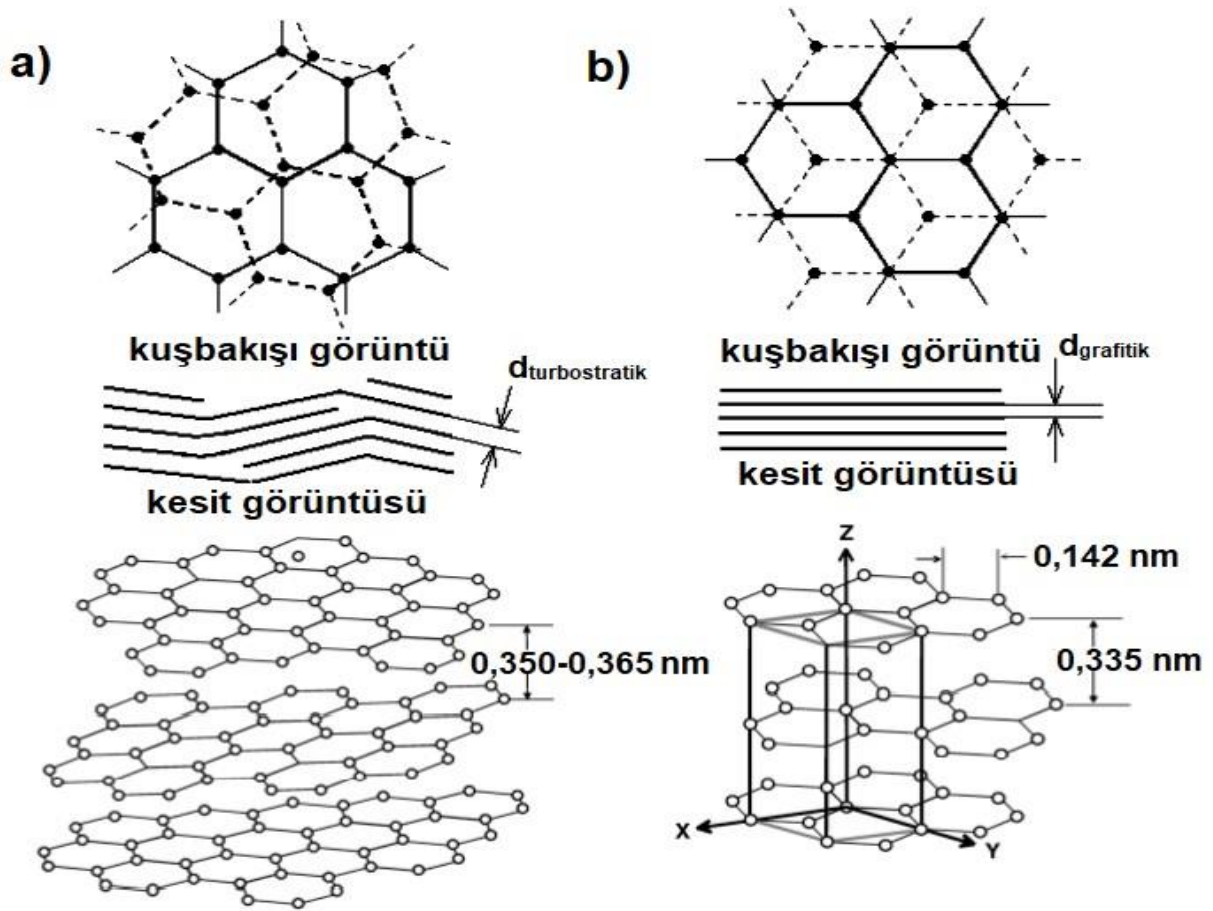
Termal bozunma veya kısmi yanma sonucu oluşan buhar fazından çekirdeklenen birincil karbon parçacıkları (nodüller), birbirlerine çarparak ve yapışarak birikmeye devam eder ve sonucunda üzüm salkımına benzer kümeler meydana getirir. Nodüller, grafit benzeri, çok küçük tabakaların yığın halinde diziliminden oluşmaktadır. Birincil karbon parçacıklarının boyutu 10 nm'den daha az değerlerden başlayıp 500 nm'ye kadar varabilmekte, kümelerin boyutu ise genellikle 1 µm'den daha az olmaktadır. Kümeler bir araya gelerek daha büyük çaplı yapılanmaları oluşturur ve bazen bu yapılanmalar 1000 kümeyi içerebilecek kadar büyüktür (Watson and Valberg 2001; Othmer 2004). Şekil 13'te karbon siyahının yapısı görülmektedir.



Şekil 13. Karbon siyahının iç yapısı (Othmer 2004)

Karbon siyahının kristal yapısı grafitten farklıdır. Karbon siyahında düzlemler paraleldir fakat birbirlerine karşılıklı olarak tam yönelimleri söz konusu değildir; aralarındaki mesafe de kabaca eşit uzunluktadır. Ayrıca grafen tabakalarında düzensizlikler ve kusurlar bulunmaktadır. Bu şekilde tasvir edilen kristal yapı turbostratik yapı olarak isimlendirilir. Grafitik yapıda, aromatik halka sistemine dahil olan karbonlar, aynı tabaka içinde aralarında 0,142 nm mesafe olacak şekilde yerleşmiştir. Turbostratik yapıda grafen tabakaları arasındaki mesafe (0,350-0,365 nm) grafitik yapıdaki mesafeden (0,335 nm) her zaman daha büyüktür. Turbostratik yapı iki boyutlu, grafitik yapı üç boyutlu bir düzene sahiptir. Grafitik yapı, turbostratik yapıdan termodinamik olarak daha karardır. Turbostratik yapıdan grafitik yapıya geçiş yapabilmek için, karbon siyahının 2500-3000 °C gibi oldukça yüksek sıcaklıklarda ısıtılması gerekir.

gerekir (Othmer 2004; Muradov *et al.* 2009). Şekil 14'te turbostratik ve grafitik yapılar arasındaki farklar görülmektedir.



Şekil 14. (a) turbostratik ve (b) grafitik yapılar arasındaki farklar (Othmer 2004; Muradov *et al.* 2009)

Karbon siyahları, yakıt pillerinde en çok kullanılan katalizör destek malzemeleridir (Du *et al.* 2016). PEM yakıt pilinde katalizör desteği olarak kullanılan karbon siyahlarının ticari isimleri ve üretici firmaları şu şekilde sıralanabilir: Akzo Nobel (Shawinigan Black®, Ketjenblack®), Birla Carbon (Raven®, Conductex®, Ultra®, BC ve N serileri), Cabot Corporation (Black Pearls®, Emperor®, Monarch®, Mogul®, Regal®, Vulcan®), Continental Carbon (N, CL, E, JE, LH, Satin ve SBX serileri), Denka Corporation (Ketjenblack®), Imerys Graphite & Carbon (Denka Black, Super S®, Super P®, Ensaco®), Orion Engineered Carbon (Corax®, Purex®, Durex®, Nerox®, Printex®) (Khodabakhshi *et al.* 2020). Karbon siyahları arasında ise Vulcan XC 72 (pelet)/Vulcan XC 72R (toz), günümüzde hala popülerliğini korumakta ve pek çok yakıt pili çalışmasına konu olmaktadır (Shao *et al.* 2009-a).

Liu *et al.* (2005), Vulcan XC 72 ve CNT üzerine mikrodalga destekli poliol yöntemi ile Pt katalizör indirgemiş ve Pt/Vulcan XC 72 ile daha yüksek ORR aktivitesi elde etmiştir. Thepkaew *et al.* (2008), katalizör destek malzemesini (Vulcan XC 72R/BP 2000), Pt yükleme

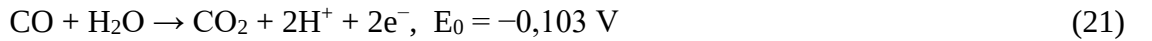
oranını (0,1/0,5 mg/cm²) ve Nafion iyonomer miktarını (%10-60) değiştirerek, bu parametrelerin PEM yakıt pili performansına etkisini araştırmıştır. Pt/Vulcan XC 72R katalizörü, 0,5 mg/cm² Pt yüklemesi ve %30 Nafion içeriği ile PEM yakıt pili performansı için en iyi sonucu vermiştir. Alvarez *et al.* (2011), farklı indirgeyiciler (etilen glikol, formaldehit, sodyum borhidrür) kullanarak, PEM yakıt pilleri için Pd/Vulcan XC 72 katalizörleri hazırlamıştır. Etilen glikol kullanarak hazırladıkları katalizör ORR için en yüksek kütle aktivitesini (20 A/g) göstermiştir. Sandstrom *et al.* (2018), Vulcan XC 72R üzerinde hazırladıkları FePt (1:1), FePt (1:3) ve FePt (3:1) alaşım katalizörleri arasında en iyi PEM yakıt pili performansını FePt (1:1) katalizörü ile elde etmiştir. Vulcan XC 72R karbon siyahının, PEM yakıt pili katalizör tabakası içeriğinde sadece destek malzemesi olarak değil, aynı zamanda katkı malzemesi olarak kullanıldığı da görülmektedir. Kim *et al.* (2021), PEM yakıt pili katalizör tabakasında oksijen transferini geliştirmek adına farklı oranlarda PTFE polimerini (%2-10), Vulcan XC 72R karbon siyahı ile bir araya getirmiştir. Katalizör çözeltisi, PTFE/Vulcan XC 72R kombinasyonuna ek olarak, PtCo/C ticari katalizörü, bağlayıcı polimer ve çözücü içermektedir. Kütlece %6 PTFE'nin kullanıldığı katalizör çözeltisi en düşük dirence (30,9 mΩ·cm²) ve en iyi pil performansına (0,347 W/cm²) sahip olmuştur.

Erişilebilir yüzey alanını ve elektriksel iletkenliği daha çok arttırmak için, karbon siyahları ve iletken polimerlerden kompozitler de yapılmaktadır. Polimerin sentezi genelde reaksiyon ortamı içerisinde, karbon malzemenin gözeneklerinde veya yüzeyinde gerçekleşmektedir (Antolini 2010). Das and Yurtcan (2016), farklı oranlarda kullandıkları Vulcan XC 72 (%5, %12, %20, %35) ve polipirol (PPy) polimerinden elde ettikleri kompozitleri PEM yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak denemiştir. Pt:PPy/C (%35) katalizörünün maksimum güç yoğunluğu (0,65 W/cm²), ticari katalizörün (ETEK) verdiği değerden (0,59 W/cm²) daha yüksek olmuştur.

Vulcan XC 72R haricinde BP 2000, Regal 330, Regal 660 karbon siyahlarının da yakıt pillerinde kullanımına dair çalışmalar yapılmaktadır. Taylor *et al.* (2007), PEM yakıt pili anot elektrotundaki katalizör tabakasına mürekkep püskürtme tekniği ile çok düşük miktarda Pt yüklemesi yapmıştır. Pil performans sonuçlarına göre, Pt/Vulcan XC 72R (0,133 mg_{Pt}/cm²), Pt/BP 2000 (0,093 mg_{Pt}/cm²) ve Pt/Monarch 700 (0,073 mg_{Pt}/cm²) ile hazırlanan katalizör tabakaları arasında en yüksek Pt kullanımı, Pt/BP 2000 içeren katalizör tabakasına (3418 mW/mg_{Pt}) ait olmuştur. Liu *et al.* (2018), galvanik yer değiştirme reaksiyonu ile BP 2000 karbon siyahı üzerinde PtNi (Pt_{0,61}Ni/C) katalizörü hazırlamış ve bu katalizörü PEM yakıt pili katot elektrotunda test etmiştir. 80 °C'de alınan pil ölçüm sonuçlarına göre katalizörün verdiği maksimum güç yoğunluğu, elektrottaki düşük Pt yüklemesine (83 µg_{Pt}/cm²) rağmen 1,10

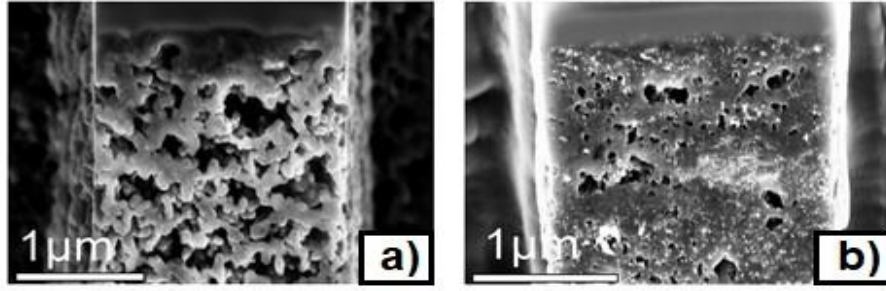
W/cm² gibi yüksek bir değere ulaşmıştır. Fruehwald *et al.* (2022-a), fenazin ile azot katkılanması yaptıkları Vulcan XC 72R (V), BP 2000 (BP) ve Ketjen Black (KB) karbon siyahlarına, Fe metalini koordine ederek katalizörler hazırlamış ve bu katalizörlerin ORR aktivitelerini incelemiştir. Yazarlar, ORR için en yüksek kinetik akım değerine sahip olan katalizörün, asidik ortam için BP-fenazin-Fe (2,68 mA/cm²), bazik ortam için KB-fenazin-Fe (79,65 mA/cm²) olduğunu belirtmiştir. Mcbreen *et al.* (1981) farklı özelliklere sahip beş karbon siyahını PAFC’de katalizör desteği olarak denemiştir. Pt nanopartiküllerin dağılımı, hidrofobik olan Mogul 1300, Mogul L ve CSX 98 karbon siyahlarında zayıf kalırken, Vulcan XC 72R’de en iyi olmuş, ancak bu seferde Pt nanopartiküllerin kümelenme oranı yüksek çıkmıştır. Katalizör dağılımı, elektrot performansı ve korozyona karşı dayanım yönünden en iyi sonuçlar Regal 660 karbon siyahı ile elde edilmiştir. Ficcilar *et al.* (2010) tarafından sentezlenen içi boş, çekirdekli, mezo gözenekli, kabuk karbon yapıları (HCMS-1, HCMS-2), katalizör desteği olarak kullanılmış ve bunlar Pt/Vulcan XC 72R, Pt/BP 2000 ve Pt/Regal 330 katalizörleri ile kıyaslanmıştır. 0,6 V’da elde edilen akım yoğunluğu değerleri Pt/HCMS-1 için 233 mA/cm², Pt/HCMS-2 için 329 mA/cm², Pt/Vulcan XC 72R için 474 mA/cm², Pt/BP 2000 için 100 mA/cm² ve Pt/Regal 330 için 200 mA/cm² olarak bulunmuştur.

Hidrojen elektrotun referans olarak kullanıldığı bir sistemde, karbonun standart elektrot potansiyeli, 0,207 V gibi düşük bir değerdir. Bu da, PEM yakıt pili çalışma koşullarında, özellikle yüksek sıcaklık, yüksek nem ve yüksek potansiyel (0,6-1,2 V) altında, karbonun elektrokimyasal olarak oksitleneceği anlamına gelmektedir (Jung 2018). Karbon, (19) numaralı reaksiyonda gösterildiği gibi doğrudan veya (20)-(21) numaralı reaksiyonlarda gösterildiği gibi dolaylı olarak karbondioksit yükseltgenebilir (Maass *et al.* 2008):

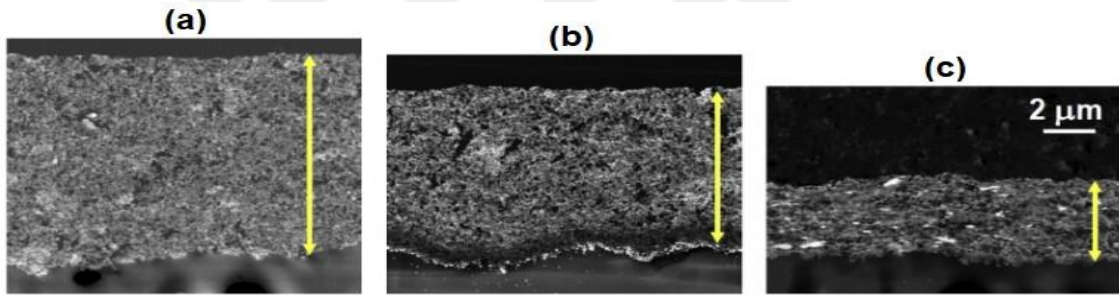


PEM yakıt pilinde kullanılan Pt katalizörler –CO oluşumunu ve dolayısıyla karbon korozyonunu hızlandırmaktadır (Jung 2018). Karbon korozyonu, katalizörün elektrokimyasal aktif yüzey alanını (ECSA) azaltmakta, karbonun yüzey kimyasında değişiklikler oluşturmakta ve katalizör tabakasını daha hidrofilik hale getirmektedir. Ayrıca katalizör tabakasının kalınlığını azaltarak elektriksel direncin artmasına sebep olmaktadır (Shao *et al.* 2009-b). Çevrimsel döngü esnasında karbon desteğinin uğradığı kütle kaybı veya açığa çıkan CO/CO₂ miktarından, malzemenin korozyona dayanımı hakkında fikir edinilebilir (Xue *et al.* 2021-a). Karbon korozyonu özellikle otomotiv sektöründe kullanılan yakıt pillerinde ciddi bir sorundur. Araçlardaki “başlat-durdur” döngüsü karbon desteğin korozyonunu önemli ölçüde iletir.

Şekil 15’te verilen SEM görüntülerinde, başlat-durdur döngüsüne maruz bırakılan katalizör tabakasının karbon korozyonuna uğraması sonucu gözenek yapısında yaşadığı belirgin değişim gösterilmektedir (Schulenburg *et al.* 2011). Şekil 16, 300 saat çalıştırılan ve buna ek olarak 30000 döngülük katalizör yaşlandırmasına ve karbon korozyonuna maruz bırakılan Toyota Mirai katot elektrot katalizörünün kalınlığındaki değişimi göstermektedir. Destek malzemesinin korozyona uğraması katalizör tabakası üzerinde daha yıkıcı bir etki yaratmış ve katalizör tabakasının gözenekli yapısı önemli ölçüde kaybolmuştur (Borup *et al.* 2020).



Şekil 15. Başlat-durdur döngüsünden önce (a) ve sonra (b) katalizör tabakası (Schulenburg *et al.* 2011)



Şekil 16. Toyota Mirai katot elektrot katalizörünün kalınlığındaki değişimi gösteren SEM görüntüleri (a) 300 saat çalıştırma (10-11 µm) (b) 300 saat çalıştırma + 30000 döngülük katalizör yaşlandırması (8-9 µm) (c) 300 saat çalıştırma + 30000 döngülük karbon korozyonu (4 µm) (Borup *et al.* 2020)

PEM yakıt pillerinde katalizör desteği olarak kullanılan karbon malzemelerinin korozyona karşı dayanımını arttırmak için uygulanan iki genel strateji şu şekildedir (Yu and Ye 2007):

- 1) Uygun malzemeler ile karbon yüzeyini fonksiyonlandırmak
- 2) Karbon malzemelerine inert ortamda ve yüksek sıcaklıklarda ısıtım işlemi uygulamak

Her iki stratejideki temel mantık, katalizör nanopartikülleri ve destek malzemesi arasındaki etkileşimi güçlendirmektir. Oksidatif muamele, heteroatom katkılama, farklı polimerler ile yapılan modifikasyonlar, karbon malzemelerinin fonksiyonlandırılması için yapılan işlemlerdir. Fonksiyonlandırma neticesinde karbonun yapısına ya farklı atomlar/gruplar dahil edilmekte ya da karbon düzleminde kusurlar oluşturulmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda ve

inert ortamda yapılan ısıt işlemlerde ise karbon malzemenin grafitleşme derecesi artırılarak, termal ve kimyasal stabilitesinin geliştirilmesi hedeflenir (Zhao *et al.* 2022). Bu tez çalışmasında, katalizör desteği olarak kullanılan ticari karbon siyahlarının dayanımlarını arttırmak ve pil performanslarını iyileştirmek için ikinci yaklaşım tercih edilmiştir.

Isıl işlem uygulanan karbon siyahları ile destekli Pt katalizörler

Isıl işlem uygulanmış karbon siyahlarının, PEM yakıt pili katalizör desteği olarak kullanıldığı çalışmalar üç başlık altında detaylandırılmıştır.

Isıl işlem gören karbon siyahları ile destekli Pt katalizörler

Isıl işlemler, karbon malzemelerin korozyon direncini arttırmak ve katalizör aktivitesini iyileştirmek için yaygın olarak yapılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve inert ortam etkisiyle kısmi olarak grafitleşen karbon yüzeyinde oksijen grupları azalır. Oksijen gruplarının uzaklaştırılması ile karbon düzlemindeki π bağlarının sayısı artar ve delokalize olan π elektronları, karbonu oksidasyona karşı dirençli kılar (Kang *et al.* 2005). Metal katalizörler oksidatif ortamda karbon korozyonunu hızlandırdığından, metal katalizörlerin varlığına rağmen korozyona karşı yüksek direnç gösteren karbon desteklerinin geliştirilmesi birçok katalitik reaksiyon için istenen bir durumdur (Wang *et al.* 2021-b). Yüksek sıcaklıkların uygulandığı karbon malzemelerde hem katalitik aktivitenin hem de dayanıklılığın arttığına dair literatürde birçok sonuç bulunmaktadır. Bu başlık altında verilen çalışmalar, ısıt işlem uygulanmış fakat grafitik yapı kazanmamış karbon siyahları için olacaktır. Karbon siyahlarına öncelikle ısıt işlemin yapıldığı ve sonrasında Pt katalizörlerin yüklendiği çalışmalar tercih edilmiştir.

Inoue *et al.* (2012), Ketjen Black EC300J karbon siyahına farklı sıcaklıklarda (1000, 1200, 1500, 1800, 2000 °C) ısıt işlem uygulamış ve elde ettikleri destek malzemeleri üzerinde Pt katalizörler hazırlamıştır. Bütün katalizörler arasında spesifik ORR aktivitesi en yüksek olan katalizör Pt/(EC30-1500) olarak belirlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığının, Pt nanopartiküllerin aktif merkezlerindeki elektronik ve kristalografik durumu değiştirebileceği vurgulanmıştır.

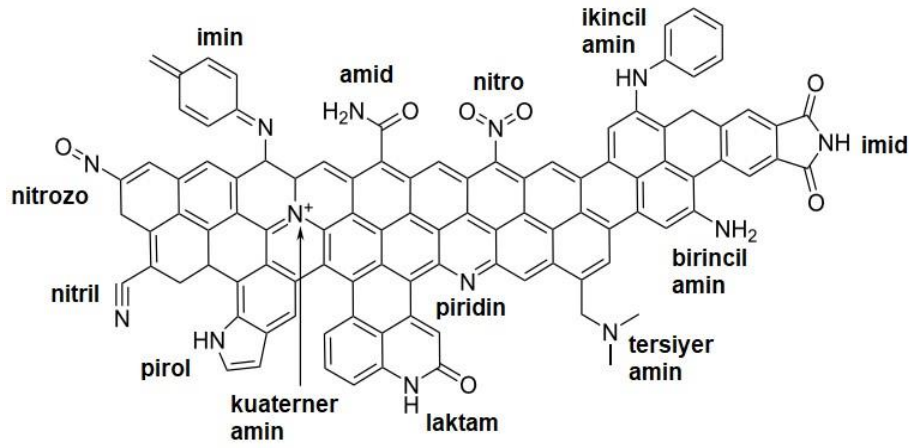
Zhang *et al.* (2017), Vulcan XC 72 karbon siyahını Ni ve molibden karbür kullanarak modifiye etmiştir (Ni-MoC_x/C). Modifikasyon işlemi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada, karbon siyahı, etilen glikol, nikel aminosülfonat ve sodyum molibdatın karıştırılmasıyla çözelti hazırlanmış ve bu çözelti mikrodalga fırında 800 W'ta ısıtılmıştır. Yıkama ve süzme işlemlerinin ardından elde edilen ürün vakum fırında kurutulmuştur. İkinci aşamada, kurutulmuş katı ürüne vakum reaktörde tekrar ısıt işlem (500 °C, 1 saat) yapılmış ve Ni-MoC_x/C destek malzemesi elde edilmiştir. Ni-MoC_x/C desteği üzerine mikrodalga indirgeme yöntemiyle kütlece %10 oranında Pt metali indirgenmiştir. Vulcan XC 72 karbon

siyahına aynı şartlarda kütlece %20 oranında Pt metali indirgenerek Pt/C katalizörü de hazırlanmıştır. Metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR), ORR ve hidrojen salımı reaksiyonu (HER) için, 10Pt/Ni-MoC_x/C katalizörünün asidik ortamdaki katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. 10Pt/Ni-MoC_x/C ve Pt/C katalizörlerinin ECSA değerleri sırasıyla 68,4 m²/g ve 63,2 m²/g olarak belirlenmiştir. ORR için yapılan lineer tarama voltametrilerinde, 10Pt/Ni-MoC_x/C katalizörünün -6 mA/cm² il değerine ulaştığı görülmektedir. 10Pt/Ni-MoC_x/C katalizörünün hızlandırılmış stres testi (AST) sonrasında yarı-hücre potansiyelinde (E_{1/2}) uğradığı kayıp Pt/C katalizöründen daha düşük olmuştur.

Borbath *et al.* (2021), PEM yakıt pilleri için CO toleranslı Pt katalizörler geliştirmek adına, farklı oranlarda (75/25; 25/75) bir araya getirdikleri Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-C kompozitlerini katalizör destek malzemesi olarak analiz etmiştir. BP 2000 karbon siyahının orijinal ve 1000 °C’de ısıtılmış halleri sırasıyla tek adımlı (glikoz ile muamele; FC-1, FC-3) ve iki adımlı (HNO₃ + glikoz ile muamele; FC-2, FC-4) fonksiyonlandırma işlemlerine tâbi tutulmuştur. Hazırlanan destekler arasında, oksijen içeren fonksiyonel grup oranı yüksek olan FC-4 malzemesinin ve fonksiyonlandırma yapılmayan BP 2000 karbon siyahının, Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂ ile kompozitleri oluşturulmuştur. Kompozitlerin üzerine Pt metali indirgenerek katalizörler hazırlanmıştır. 500 döngülük stabilite testinden sonra, ECSA değerinde en az kaybı yaşayan katalizör, %8,5 oranı ile Pt/75FC-4 katalizörü (Ti_{0,8}Mo_{0,2}O₂-C:25/75) olmuştur. Ancak CO sıyırma voltametrilerine göre, oksit içeriği yüksek olan Pt/25BP ve Pt/25FC-4 katalizörleri, Pt/75BP ve Pt/75FC-4 katalizörlerinden daha düşük potansiyelde pik verdiği için, bu katalizörlerin CO toleransları daha yüksek çıkmıştır.

Isıl işlem gören ve heteroatom katkılanan karbon siyahları ile destekli Pt katalizörler

Karbon materyallerinin O, N, S, P, B, flor (F) gibi heteroatomlarla katkılanması, son yıllarda enerji depolama ve dönüştürme aygıtları için oldukça cazip hale gelmiştir. Katkılamanın olması için inert atmosfer altında yapılan iki uygulama vardır: 1) Heteroatomlarca zengin bileşiklerin doğrudan karbonizasyonu 2) Herhangi bir karbon malzemenin, heteroatom kaynağı olarak kullanılan reaktif öncüllerle birlikte ısıtılmış işlem görmesi (Feng *et al.* 2021). Azot atomu, elektron alma kabiliyeti ve elektrokimyasal kararlılığı nedeniyle katkılama için oluşturulan deneysel prosedürlerde, diğer atomlardan daha çok ön plana çıkmıştır (Kim *et al.* 2015-a). Şekil 17, karbon yapısına dahil olabilecek muhtemel azot gruplarını ve bu grupların bağlanma formlarını göstermektedir.



Şekil 17. Karbon düzleminde bulunan azot içerikli fonksiyonel gruplar (Iwanow *et al.* 2020)

Karbon nanomalzemelerin mikroyapısı ve elektron transfer etme özelliği katkılama yapılarak değiştirilebilir. Karbon düzlemine katkılama yapıldığında, elektronegatiflik farkından ötürü, konjuge heteroatomun ve onu çevreleyen bölgenin elektrik yükü dağılımında eşitsizlikler meydana gelir. Katkılama azot ile yapıldığında, karbonun π elektronları, azotun eşlenmemiş elektron çifti ile etkileşime girerek, karbonu pozitif yüklü hale getirir; oksijen de azota bitişik bu pozitif yüklü karbon üzerinde kolayca indirgenir. Katkılama bor veya fosfor ile yapıldığında ORR mekanizması azottakinden farklı olur. Bu durumda karbon atomu yerine, karbondan daha az elektronegatifliğe sahip bor ve fosfor atomları ORR için aktif hale gelir (Xu *et al.* 2014; Kim *et al.* 2015-a). Bu başlık altında verilen çalışmalar, ısıtma işlemi uygulanarak heteroatom katkılanmış karbon siyahları için olacaktır. Karbon siyahlarına öncelikle heteroatom katkılamasının yapıldığı ve sonrasında Pt katalizörlerin yüklendiği çalışmalar tercih edilmiştir.

Zhang and Chen (2013), Vulcan XC 72R karbon siyahına sırasıyla amonyak ve argon atmosferinde ısıtma işlemi ($600\text{ }^{\circ}\text{C}$) uygulayarak, azot katkılı karbon siyahı (NCB/ACB) elde etmek istemiştir. Orijinal karbon siyahı (CB), NCB ve ACB üzerine Pt metali indirgenerek, ORR için katalizörler hazırlanmıştır. Pt/NCB katalizörünün atomik azot içeriği %0,8 olarak bulunurken, Pt/ACB katalizöründe azot içeriğine rastlanmamıştır. Pt/NCB, Pt/ACB ve Pt/CB katalizörlerinin ortalama partikül boyutları sırasıyla 1,8, 2,3, ve 2,4 nm olarak belirlenmiştir. Pt/NCB katalizörünün ECSA değeri ($168,2\text{ m}^2/\text{g}$), Pt/ACB ($133,0\text{ m}^2/\text{g}$) ve Pt/CB ($122,8\text{ m}^2/\text{g}$) katalizörlerinin ECSA değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Ayrıca, Pt/NCB katalizörü, birbirine yakın sonuçlar veren Pt/ACB ve Pt/CB katalizörlerine ait ORR kütle aktivitelerini yaklaşık 2,1 kat aşarak, ORR için daha yüksek kütle aktivitesine sahip olmuştur.

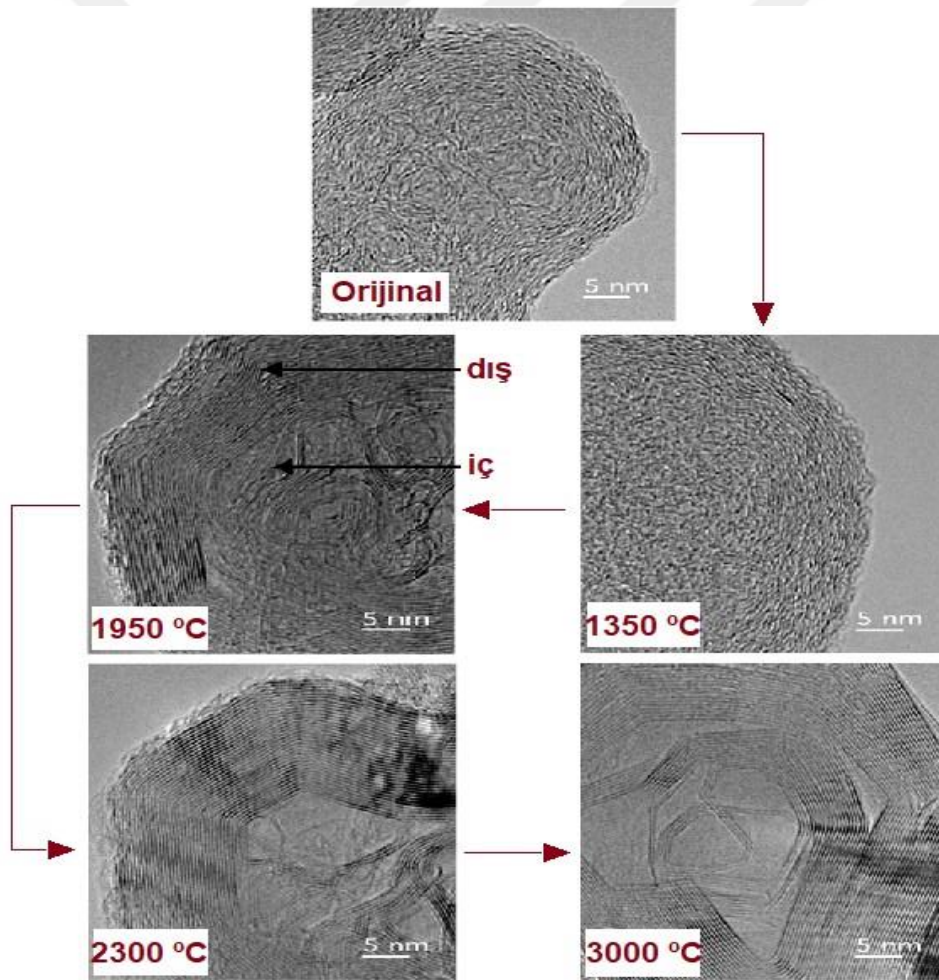
Kim *et al.* (2015-b), Ketjen black (EC 300J) karbon siyahını önce okside ederek, daha sonra metal katalizör (Fe, Co) ve azot içerikli organik bileşikler eşliğinde piroliz ederek, katalizör destekleri hazırlamıştır. Karbon siyahları için piroliz sıcaklığı $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CCCS-800), $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CCCS-1100), $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CCCS-1300) ve $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CCCS-1500) olarak belirlenmiştir. Karbon

siyahı ayrıca metal katalizör kullanılmadan 800 °C’de piroliz edilerek (A-CCCS) katalizör desteği de hazırlanmıştır. CCCS olarak isimlendirilen katalizör desteklerinde piroliz sıcaklığı arttıkça yapısal düzensizliklerin azaldığı görülmüştür. CCCS-800 malzemesinin azot içeriği kütlece %3,88 olarak belirlenmiştir. Pt yüklenmemiş Ketjen black ve CCCS-800 malzemelerinin ORR aktivitelerine bakıldığında, Ketjen black anlamlı bir sonuç vermezken, CCCS-800 -4,5 mA/cm²’ye varan i_L değeri vermiştir. Bu olumlu sonuç, CCCS-800 içeriğindeki piridinik azot gruplarının ORR için aktif merkezler olarak işlev görmesine yorulmuştur. BET yüzey alanları 200 m²/g ve üzeri olan CCCS-800, CCCS-1100 ve A-CCCS malzemeleri katalizör desteği olarak seçilmiş ve bu malzemelere yüzey modifikasyonu yapıldıktan sonra kütlece %30 oranında Pt katalizör yüklenmiştir. Yakıt pili performans sonuçlarına göre, Pt/CCCS-800, Pt/CCCS-1100, Pt/A-CCCS ve Pt/C (ticari) katalizörlerinin verdikleri maksimum güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 863 mW/cm², 738 mW/cm², 1098 mW/cm² ve 794 mW/cm² olmuştur. Katalizörler 1,2 V potansiyel altında bekletildikten (400 saat) sonra, katalizörlerin pil performansları tekrar alınmış ve maksimum güç yoğunluğu değerindeki en az kayıp %13 oranı ile Pt/A-CCCS katalizöründe görülmüştür.

Liu *et al.* (2021), BP 2000 karbon siyahının melamin ile oluşturulan toz karışımına, argon atmosferinde ısıtma işlemi (650 °C) uygulayarak, azot katkılı karbon siyahı (NBP) elde etmiştir. NBP malzemesi, Pt metalinin öncülü olarak kullanılan Pt(acac)₂ ve susuz etil alkol ile bir araya getirilmiş ve hidrotermal yöntem kullanılarak Pt₁/NBP katalizörü hazırlanmıştır. Pt₁/NBP katalizörü melamin eşliğinde ve argon atmosferinde ikinci bir ısıtma işlemi (950 °C) tâbi tutulmuştur ve elde edilen katalizör Pt₁@Pt/NBP olarak adlandırılmıştır. NBP, Pt₁/NBP ve Pt₁@Pt/NBP’nin atomik azot miktarları sırasıyla %2,64, %2,56 ve %1,33 olarak belirlenmiştir. Kütlece %4,97, %4,96 ve %20 Pt içeren Pt₁/NBP, Pt₁@Pt/NBP ve ticari Pt/C katalizörleri, ORR aktiviteleri yönünden kıyaslanmıştır. Pt₁@Pt/NBP katalizörüne ait kütle (0,241 A/mg_{Pt}) ve spesifik (0,62 mA/cm²) aktivite değerleri, Pt₁/NBP (0,080 A/mg_{Pt}; 0,42 mA/cm²) ve Pt/C (0,075 A/mg_{Pt}; 0,08 mA/cm²) katalizörlerine ait değerlerden daha yüksek olmuştur. Katot elektrotları sırasıyla Pt₁@Pt/NBP (0,045 mg_{Pt}/cm²) ve Pt/C (0,13 mg_{Pt}/cm²) katalizörleri ile hazırlanan PEM yakıt pillerinin performanslarına bakıldığında (@0,9 V), oldukça düşük katalizör yüklemesine rağmen, Pt₁@Pt/NBP katalizörünün kütle aktivitesi (133,3 A/g_{Pt}), Pt/C katalizörünün kütle aktivitesinden (15,4 A/g_{Pt}) 8,7 kat daha fazladır. Merkezdeki tek bir Pt atomunun ve onun etrafını çevreleyen piridinik azot atomlarının oluşturduğu koordinasyon durumu, Pt₁@Pt/NBP katalizörüne olumlu sonuçlar kazandırmıştır.

Isıl işlem ile grafitik karbona dönüştürülen karbon siyahları ile destekli Pt katalizörler

Grafitizasyon, yüksek sıcaklıkta ($T \geq 2400$ °C) ve inert ortamda, amorf yapıdaki karbonun kristal formuna dönüştüğü bir katı hal reaksiyonudur. Yüksek sıcaklıkta, karbondaki düzensiz yapı çözünür ve grafitik kristal yapısı meydana gelir. Grafitleştirme işleminde karbon atomları düzenlenirken çok sayıda bağ kırılıp/oluştugu için, yapı içerisinde sp^2 hibritleşmesi yapan karbon sayısı artar (Mondal *et al.* 2020). Uygulanan ısıtıl işlemdeki sıcaklığın, karbonun grafitizasyon derecesindeki rolü büyüktür. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça grafitizasyon derecesi artmaktadır. Şekil 18'deki TEM görüntüleri, farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem görmüş bir karbon siyahının adım adım grafitik yapı kazanışını göstermektedir. Görüntülerden anlaşıldığı üzere, artan sıcaklıkla birlikte istiflenmiş grafitik bölümlerin sayısı ve uzunluğu artmakta, birbirlerine göre hizalanışları daha düzenli bir hal almaktadır (Vander Wal *et al.* 2004).



Şekil 18. Karbon siyahının ısıtıl işlemle grafitik yapı kazanması (Vander Wal *et al.* 2004)

Grafitizasyon işlemi karbonun yüzeyindeki kusurlu bölgeleri azaltır. Genellikle karbon korozyonunun ilk başladığı yerler olan kusurlu bölgeler azaldığında, karbon daha iyi termal ve elektrokimyasal stabilite gösterir (Wang *et al.* 2020-b). Yüksek sıcaklıkta grafitleştirme işlemi,

gözenekli yapının çökmesi nedeniyle karbonun spesifik yüzey alanında ve gözenek hacminde önemli bir azalma ile sonuçlanabilir. Bu yüzden literatürde, nispeten daha düşük sıcaklıkta ($T \leq 1000$ °C), Ni, Co, Fe, mangan (Mn), krom (Cr), W ve titanyum (Ti) katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen katalitik grafitizasyon çalışmaları da mevcuttur. Daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen grafitizasyonla, karbonun yüzey alanının ve gözenek hacminin daha işlevsel değerlerde kalması sağlanır (Sultana *et al.* 2018).

Zhao *et al.* (2013), Vulcan XC 72 ve Ketjen Black EC600-JD karbon siyahlarına 1100 (GVC1100; GKB1100), 1600 (GVC1600; GKB1600) ve 2000 (GVC2000; GKB2000) °C’de ısıtıl işlem uygulayarak, bu malzemelerin korozyona karşı dayanımını arttırmak istemiştir. ECSA değerleri, ORR aktiviteleri ve TEM görüntülerindeki partikül boyutlarının değişimi üzerinden karbon siyahlarının korozyona dayanımı değerlendirilmiştir. Sıcaklık arttıkça karbon yüzeylerinin grafitleşme derecesinin arttığı belirtilmiştir. 60000 çevrimsel döngüden sonra ECSA değerini %70,4 oranında koruyan Pt/GVC1600 ve %46,8 oranında koruyan Pt/GKB1600, kendi grupları içerisinde dayanımı en yüksek katalizörler olmuştur. Pt/GVC2000 katalizörü, yüksek grafitleşme derecesine rağmen, Pt nanopartiküller ve destek arasındaki zayıf etkileşimden ötürü Pt/GVC1600 katalizörünün gerisinde kalmıştır.

Xue *et al.* (2021-a) tarafından BP 2000 karbon siyahı 1900 (GBP1900), 2200 (GBP2200) ve 2500 (GBP2500) °C’lerde grafitik hale getirilerek PEM yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak değerlendirilmiştir. AST’den sonra alınan TEM görüntülerinden, Pt/GBP1900, Pt/GBP2000 ve Pt/GBP2200’ün grafitik yapılarını koruduğu anlaşılmıştır. Üç elektrotlu sistemde en iyi performansı veren Pt/GBP2200, MEA hazırlamak için seçilmiştir ve muadili olarak ticari Pt/C (JM) katalizör ile kıyaslanmıştır. AST’den önce ve sonra MEA-JM ve MEA-Pt/GBP2200’ün polarizasyon eğrilerine bakıldığında, MEA-Pt/GBP2200’ün maksimum güç yoğunluğu $759,68 \text{ mW/cm}^2$ olup, MEA-JM’den $73,8 \text{ mW/cm}^2$ daha düşüktür. Bununla birlikte, 5000 AST döngüsünden sonra MEA-Pt/GBP2200’ün performans düşüşü, MEA-JM’ninkinden çok daha yavaş olmuştur. MEA-Pt/GBP2200’ün maksimum güç yoğunluğu $525,68 \text{ mW/cm}^2$ olup, MEA-JM’den $305,52 \text{ mW/cm}^2$ daha yüksek olmuştur. MEA-Pt/GBP2200’ün gelişmiş dayanımı, karbon desteğinin elektrokimyasal kararlılığına ve korozyon önleyici özelliğine bağlanabilir.

Li *et al.* (2022) tarafından grafitik karbon desteğinin hazırlanması BP 2000 karbon siyahlarının yüksek sıcaklıkta (1800, 2000, 2200, 2400 °C) ısıtıl işlemiyle gerçekleştirilmiştir. Pt/GBP-2200, ORR için en iyi spesifik aktivite ve kütle aktivitesine sahip katalizör olduğu için bu katalizör ile MEA hazırlanmıştır. 2400 °C’de yapılan ısıtıl işlem yüksek grafitleşme sağlasa da, Pt nanopartiküllerin karbon yüzeyine tutunması zayıf kaldığı için bu katalizörün ORR

aktivitesi daha düşük olmuştur. Pt/GBP-2200 ve Pt/C ile üretilen MEA'ların polarizasyon eğrileri 1,5 V'ta yapılan AST testi öncesinde ve sonrasında değerlendirilmiştir. 1000 mA/cm²'de, Pt/GBP ve Pt/C'nin ilk voltaj değerleri 0,724 V ve 0,693 V olmuştur; AST sonrasında her ikisinin de voltajları sırasıyla 0,695 V (-%4) ve 0,621 V'a (-%10,3) düşmüştür. Ayrıca AST'den sonra, Pt/GBP-MEA'nın ECSA değerinin hemen hemen hiç değişmediği, Pt/C katalizörün ECSA'sının ise önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Sonuçlar, hazırlanan Pt/GBP katalizörünün mükemmel bir dirence sahip olduğunu ve yüksek potansiyel altında daha uzun bir kullanım ömrüne sahip olduğunu göstermiştir.

Isıl işlem uygulanan karbon siyahları ile destekli bimetalik katalizörler

Isıl işlem gören karbon siyahları ile destekli bimetalik katalizörler

Lin *et al.* (2015), PEM yakıt pillerinde kullanmak üzere PtCo/C katalizörleri hazırlamıştır. Öncelikle, CoCl₂'nin sodyum borhidrür ile indirgenmesi sonucu çözelti ortamında Co çekirdekleri oluşturulmuş, ardından H₂PtCl₆'nın etilen glikol ile indirgenmesi sonucu Co çekirdekleri üzerine Pt metalinin yüklenmesi sağlanmıştır. Ortama son olarak Vulcan XC 72 karbon siyahı ilavesinden sonra elde edilen PtCo/C katalizörü (Atomik oran (Pt:Co) = 3:1; kütlece toplam metal oranı: %20), farklı sıcaklıklarda (300, 400, 500, 600 °C) ve H₂ (%10)/N₂ (%90) atmosferinde ısıtılma tâbi tutulmuştur. Karşılaştırma yapabilmek adına, ısıtılma işlemi görmeyen PtCo/C katalizörü ve ticari Pt/C-JM katalizörü de çalışmaya dahil edilmiştir. PtCo/C, PtCo/C-300, PtCo/C-400, PtCo/C-500, PtCo/C-600 ve Pt/C-JM katalizörlerinin ECSA değerleri sırasıyla 49, 41, 66, 54, 30 ve 54 m²/g olarak bulunmuştur. ECSA değeri en yüksek çıkan PtCo/C-400 katalizörü, ilerleyen aşamalarda PtCo/C ve Pt/C-JM katalizörleri ile kıyaslanmıştır. Katalizörlerin E_{1/2} değerleri için PtCo/C-400 > PtCo/C > Pt/C sıralaması elde edilmiş ve PtCo/C-400'nin i_L değeri 5,6 mA/cm² olmuştur. 1000 döngülük katalizör yaşlandırmasından sonra PtCo/C-400 katalizörü ECSA değerini %6,9 oranında kaybederken, PtCo/C katalizörü %12,9 oranında kaybetmiştir ki bu durum ısıtılma işlemi gören katalizörün stabilitesinin daha yüksek olduğunu kanıtlamaktadır.

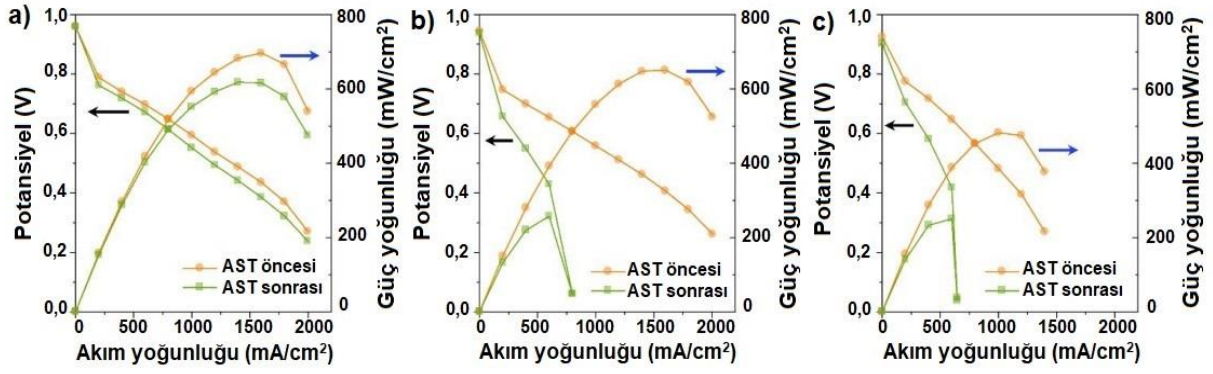
Wang *et al.* (2022), ORR için yüksek performanslı katalizör geliştirmek adına, karbon ile destekli PtNi alaşım katalizörleri hazırlamıştır. Hazırlığın ilk aşamasında, Ni metalinin öncülü ile BP 2000 karbon siyahından elde edilen katı ürün, farklı sıcaklıklarda (400, 500, 600 °C) piroliz edilerek Ni/C numuneleri hazırlanmıştır. Bu numunelerde Ni metalinin karbon siyahına göre kütlece yüzdesi de (%2, 4, 8) değiştirilmiştir. Ni₄/C-500, avantajlı BET yüzey alanı ve ECSA değerinden ötürü, galvanik yer değiştirme metodu ile Pt metalinin yükleneceği numune olarak seçilmiştir. Ni₄/C-500 numunesi, kütlece farklı oranlarda (%2,0/2,5/2,7/3,0/3,3/3,5/4,0) H₂PtCl₆ ile bir araya getirildikten sonra elde edilen katı ürün

tekrar ısıtma işlemine tâbi tutularak PtNi/C katalizörleri hazırlanmıştır. ORR aktiviteleri incelendiğinde, Pt_{2,7%}Ni/C katalizörünün E_{1/2} değeri, diğerlerinden daha yüksek olmuştur. Ayrıca Pt_{2,7%}Ni/C (kütlece %2,29 Pt) katalizörü, ticari Pt/C (kütlece %20 Pt) katalizörünün verdiği değerin 9,4 katı kadar kütle aktivitesi (0,57 A/mg_{Pt}) sergilemiştir. PtNi alaşımındaki bileşenlerin optimum oranda kullanılması ile elde edilen elektronik yapı, bu katalizöre ORR açısından olumlu sonuçlar kazandırmıştır.

Isıl işlem gören ve heteroatom katkılanan karbon siyahları ile destekli bimetalik katalizörler

Yang *et al.* (2019), Vulcan XC 72R karbon siyahına disiyandiamid eşliğinde önce 500 °C’de daha sonra 700 °C’de ısıtma işlemi uygulanarak azot katkılanması yapmıştır. Azot katkılı karbon siyahı (NCB) ile destekli Pt₃-M₁ (M= Pd, Fe, Ni) alaşım katalizörler, azot katkılanmayan karbon siyahı (CB) ile destekli muadil katalizörler ile karşılaştırılmıştır. NCB ile destekli alaşım katalizörlerin hepsinde ECSA değerlerinin, CB ile destekli olanlara kıyasla arttığı görülmüştür. Katalizörlerin PEM yakıt pili performanslarından alınan güç yoğunluğu değerleri sıralandığında CB ile destekli olanlar için Pt₃Fe₁/CB (1,08 W/cm²)>Pt₃Pd₁/CB (0,96 W/cm²)>Pt₃Ni₁/CB (0,62 W/cm²) sıralaması, NCB ile destekli olanlar için ise Pt₃Pd₁/NCB (1,14 W/cm²)>Pt₃Fe₁/NCB (1,08 W/cm²)>Pt₃Ni₁/NCB (0,82 W/cm²) sıralaması elde edilmiştir.

Jung *et al.* (2020), azot katkılı grafitik karbon yüzey ile destekli PtCo intermetalik katalizör (PtCo/NGC) kullanarak PEM yakıt pilinin performansında ve katalizör stabilitesinde gelişme kaydetmiştir. Bu katalizör için öncelikle Ketjen Black EC-300J karbon siyahı, 1700 °C’de ısıtma işlemine tâbi tutularak grafitik karbon (GC) elde edilmiştir. Co(NO₃)₂ ve etilendiamin ile bir araya getirilen GC, 800 °C’de tekrar ısıtma işlemi gördükten sonra Co@CN/GC malzemesine dönüştürülmüştür. Yazarlar, bu malzemenin yapısında bulunan %19,3 oranındaki kuaterner N içeriğinin, katalizörün stabilitesine katkı sağlayacağını belirtmiştir. Son olarak, bu malzemeye poliol indirgeme metodu ile Pt katalizör yüklenmiş ve PtCo/NGC elde edilmiştir. PtCo/NGC katalizörü ile ticari Pt/C ve PtCo/GC katalizörlerinin PEM yakıt pili performansları, hem AST öncesinde hem de AST sonrasında değerlendirilmiştir. AST öncesinde PtCo/NG, Pt/C ve PtCo/GC katalizörlerinin maksimum güç yoğunlukları sırasıyla 697, 651 ve 482 mW/cm² olarak kaydedilmiştir. 30000 saat süren AST sonunda, PtCo/NGC (-%11) katalizörü, Pt/C (-%60) ve PtCo/GC (-%48) katalizörlerine kıyasla maksimum güç yoğunluğunda en az kaybı yaşayan katalizör olmuştur. PtCo/NGC katalizörünün üstün stabilitesi, Şekil 19’da verilen polarizasyon grafiklerinden de anlaşılmaktadır. Yazarlar performanstaki ve stabilitedeki bu gelişmeyi, termal işlem uygulanması sonucu Pt ve Co arasında intermetalik yapının oluşmasına ve bu yapı sayesinde Pt oksidasyonunun ve Co çözünmesinin önüne geçilmesine atfetmiştir.



Şekil 19. AST öncesi ve sonrasında PEM yakıt pili performansları (a) PtCo/NGC (b) Pt/C (c) PtCo/GC (Jung *et al.* 2020)

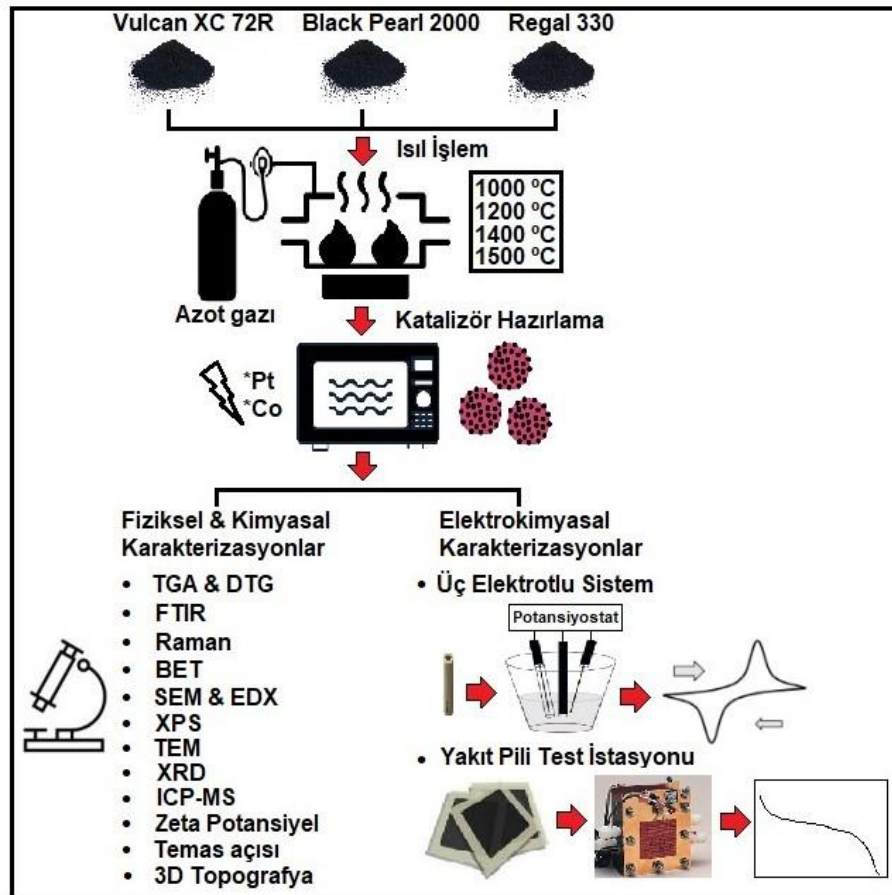
Isıl işlem ile grafitik karbona dönüştürülen karbon siyahları ile destekli bimetalik katalizörler

Wang *et al.* (2020-b), farklı sıcaklıklarda ısıtılarak grafitik hale getirdikleri BP 2000 karbon siyahını, PtNi alaşım katalizör için destek malzemesi olarak kullanmıştır. Isıl işlem, 1600 °C, 1900 °C ve 2200 °C derece olmak üzere üç farklı sıcaklıkta ve argon atmosferinde yapılmıştır. Yazarlar grafitizasyon işleminden sonra destek malzemesinin mikrogözenek hacminde azalma kaydetmiştir. AST sonrasında PtNi/GC-1600, PtNi/GC-1900 ve PtNi/GC-2200 oktahedral katalizörlerin ECSA değerlerinde %18,9, %16,8 ve %15,7 azalma görülürken, ısıtılmamış BP 2000 ile destekli PtNi katalizörün (PtNi/BP2000) ECSA'sı %23,3 oranında azalmıştır. Isıl işlem sıcaklığına paralel olarak artan grafitizasyon derecesi ile birlikte karbon desteğin stabilitesi artmış ve ECSA değerindeki kayıp azalmıştır. Katalizörlerin PEM yakıt pili performanslarına bakıldığında PtNi/GC-1600, PtNi/GC-1900, PtNi/GC-2200, PtNi/C (C: Vulcan XC 72) ve ticari Pt/C'ye ait maksimum güç yoğunluğu değerleri sırasıyla 817,6, 804,8, 792,0, 964,8, 804,4 olmuştur. PtNi/C'nin pil performansı diğer katalizörlerden daha fazla olsa da, AST sonrasında maksimum güç yoğunluğu değerinde uğradığı kayıp (-%26,9), PtNi/GC-1600 (-%8,4), PtNi/GC-1900 (-%7,3), PtNi/GC-2200 (-%6,3) katalizörlerinin uğradığı kayıptan daha fazla olmuştur. Ticari katalizördeki kayıp ise %33,6 oranında gerçekleşmiştir. PtNi/GC katalizörleri, grafitleşme sayesinde korozyona karşı daha dirençli hale gelmiştir.

Bu tez çalışmasında, üç farklı morfolojiye sahip Regal 330, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahlarına azot atmosferi altında ve farklı sıcaklıklarda (1000, 1200, 1400 ve 1500 °C) ısıtılarak grafitizasyon işlemi uygulanmıştır. Karbon siyahlarının orijinal ve ısıtılarak grafitizasyon görmüş halleri, PEM yakıt pili için tercih edilen Pt katalizörünü desteklemek için kullanılmıştır. Pt metalinin karbon siyahları üzerine yüklenmesi mikrodalga destekli poliol yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Destek malzemelerinin ve Pt katalizörlerin, çeşitli analizler ile fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları tamamlanmıştır. Pt katalizörlerin elektrokimyasal HOR/ORR aktiviteleri, üç elektrotlu hücre

sistemine bağı olan bir potansiyostat ile ölçülmüştür. Çalışmanın bel kemiğini oluşturan PEM yakıt pili performans ölçümleri ise tekli bir pile sahip yakıt pili test istasyonu ile alınmıştır. Regal 330, Vulcan XC 72R ve BP 2000 gruplarından PEM yakıt pili performansı en iyi olan birer numune seçilerek, seçilen numuneler üzerinde mikrodalga destekli poliol yöntemi ile PtCo bimetalik katalizörler oluşturulmuştur. Pt katalizörler için yapılan tüm karakterizasyonlar bu katalizörler için de tekrarlanmıştır. Şekil 20’de verilen diyagram, tez çalışmasının iş akışını özetlemektedir.

Bu çalışmada, 1000-1500 °C arasında ısıtılma maruz bırakılan karbon siyahlarının, fiziksel özellik ve katalitik aktivite açısından geçirdiği değişim, çeşitli analizlerle detaylı olarak incelenmiştir. Yüksek sıcaklıkta ısıtılma görmüş karbon siyahları aracılığı ile Pt katalizörlerin PEM yakıt pili performansının geliştirilmesi amaçlanmıştır. Isıtılma görmüş karbon siyahlarının, orjinal hallerine kıyasla daha iyi bir performansa ve stabiliteye sahip olması beklenmektedir. Literatürde karbon malzemeleri için yapılan ısıtılma işlemlerin büyük çoğunluğunun 1000 °C altındaki sıcaklıklarda gerçekleştirildiği görülmektedir. Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçların, literatüre bu anlamda katkı sunacağı düşünülmektedir.



Şekil 20. Tez çalışmasının iş akış diyagramı

MATERYAL ve YÖNTEM

Bu çalışmada yapısal olarak birbirinden farklı karbon siyahlarına dört ayrı sıcaklıkta ısıtım işlem uygulanmıştır. Karbon siyahlarının orijinal ve ısıtım işlem görmüş halleri, PEM yakıt pilinin katot elektrotunda katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Isıtım işlem gören karbon siyahlarının PEM yakıt pili performansını artırması öngörülmektedir. Bütün karbon siyahları çeşitli analizlerle fiziksel ve kimyasal olarak incelenmiştir. Malzemelerin elektrokimyasal analizleri, öncelikle bir potansiyostata bağlı üç elektrotlu sistemde ardından tekli yakıt piline sahip PEM yakıt pili test istasyonunda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan malzemeler ve yapılan karakterizasyonlara ait tüm detaylar takip eden başlıklar altında verilmiştir.

Ticari Karbon Siyahları

Ticari olarak satın alınan (Cabot International) Regal 330, Vulcan XC 72R ve Black Pearl 2000 karbon siyahları PEM yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak tercih edilmiştir. Farklı yüzey alanlarına sahip karbon siyahlarının hepsi toz formundadır. Karbon siyahlarına ısıtım işlem haricinde başka bir işlem yapılmamıştır. Elektrokimyasal reaksiyonlar boyunca karbon yüzeyine farklı reaktantlar ve iyonlar ulaştığı için, karbonun yüzey özelliklerinin belirlenmesi ve gerçekleşecek reaksiyona göre malzeme seçilmesi önemlidir. Elektrokatalizör ve destek arasındaki etkileşim, karbon malzemenin türüne bağlı olarak değiştiği için bu durum pil performansını da etkiler (Shi *et al.* 2018). Üretimi esnasında yanma bölgesine katkı maddeleri enjekte edilerek elde edilen Regal 330 karbon siyahı, düşük-yapılı bir fırın siyahı türüdür (Williams *et al.* 1965). Vulcan XC 72R uygun yüzey alanı ve elektriksel iletkenliğinden ötürü elektrokimyasal reaksiyonlar için sıklıkla tercih edilen bir karbon siyahıdır (Perez-Rodriguez *et al.* 2018). Black Pearl 2000 karbon siyahı da geniş yüzey alanı ve kimyasal stabilitesinden ötürü, yakıt pili uygulamalarında katalizör destek malzemesi olarak kullanılmaktadır (Carmo *et al.* 2007). Karbon siyahlarına ait bazı fiziksel özellikler Tablo 5'te sunulmuştur.

Tablo 5. Karbon Siyahlarının Özellikleri (Wang *et al.* 2006-a; Muradov *et al.* 2009; Ficicilar *et al.* 2010; Shuihua *et al.* 2010; Krause *et al.* 2011; Jayakumar *et al.* 2015; Perez-Rodriguez *et al.* 2018)

Karbon Siyahı	Kategori	Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Partikül Boyutu (nm)	Elektriksel İletkenlik (S/cm)
Regal 330	Fırın siyahı	94	0,55	25,0	-
Vulcan XC 72R	Fırın siyahı	250	0,49	30,0	2,77
Black Pearl 2000	Fırın siyahı	1500	2,67	15,0	4,81

Kullanılan Diğer Kimyasallar

Karbon siyahları haricinde, deneysel aşama boyunca farklı işlemlerde kullanılan kimyasalların listesi Tablo 6’da verilmiştir.

Tablo 6. Kimyasal Malzemeler

<i>Mikrodalga İndirgeme Yöntemi ile Pt/C ve PtCo/C Katalizör Hazırlama</i>	
Kloroplatinik asit heksahidrat ($H_2PtCl_6.6H_2O$)	Alfa Aesar (%99,9)
Kobalt klorür heksahidrat ($CoCl_2.6H_2O$)	Chemsolute (%99,0)
Etilen glikol	Supelco
Aseton	Teknik
<i>Üç Elektrotlu Sistemde Çalışma Elektrotu için Katalizör Çözeltisi Hazırlama ve Hücredeki Elektrolit</i>	
Nafion iyonomer çözeltisi	Ion Power (%15,0)
1,2 Propandiol	Sigma Aldrich ($\leq 99,5$)
Perklorik asit ($HClO_4$)	Sigma Aldrich (%70,0)
<i>PEM Yakıt Pili Anot ve Katot Elektrotları için Katalizör Çözeltisi Hazırlama ve MEA Oluşturma</i>	
Nafion iyonomer çözeltisi	Ion Power (%15,0)
2-Propanol	Merck
Gaz difüzyon tabakası	Sigracet 34 BC
Nafion membran	Ion Power (NR-212)

Karbon Siyahlarına Isıl İşlem Uygulanması

Isıl işlem karbon siyahlarının mikro yapısını önemli ölçüde değiştirmektedir. Isıl işlem etkisiyle karbon kristallerinin ortalama çapı artarken, grafen katmanları arasındaki mesafe azalır ve böylece karbon siyahlarının yapısal düzeni gelişir. Bu bilgiden hareketle, Regal 330, Vulcan XC 72R ve Black Pearl 2000 karbon siyahlarının her biri sırasıyla 1000, 1200, 1400 ve 1500 °C sıcaklıklarda ısıl işleme tâbi tutulmuştur. Isıl işlem yapmak için Şekil 21’de verilen Eltra CS-500 model karbon-kükürt tayin cihazının fırın kısmı kullanılmıştır. Karbon siyahları (1 g) yatay seramik krozelere koyularak fırın içerisine yerleştirilmiştir. Fırının giriş ve çıkışı dış ortamdaki izole edilmiştir. Cihazın orijinal sisteminde vakum pompasına bağlı olan oksijen gazı yerine azot gazı bağlanarak, ısıl işlem boyunca fırın içerisinden azot gazı geçmesi sağlanmıştır. Fırına giren azot gazının çıkışı doğrudan dışarıya olacak şekilde ayarlanmıştır. Isıtmaya başlamadan önce belli bir süre ortama sadece azot gazı verilmiş daha sonra fırının sıcaklığı arttırılmıştır. İstenen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra numuneler 1 saat boyunca azot akışı altında bekletilmiştir. 1 saatin sonunda ısıtma işlemi sonlandırılmış ve fırının sıcaklığı 100 °C’nin altına düşene kadar azot akışı sürdürülmüştür. Sıcaklık düşürüldükten sonra fırının içinden ilgili numune alınmıştır.



Şekil 21. Karbon siyahlarının ısıtılması için kullanılan karbon-kükürt tayin cihazı

Bu çalışma kapsamında, PEM yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak kullanılan, orijinal ve ısıtılmış görmüş karbon siyahlarının tümü Tablo 7’de verilmiştir. Regal 330 karbon siyahı Regal, Black Pearl 2000 karbon siyahı BP 2000 olarak ifade edilmiştir.

Tablo 7. PEM Yakıt Pili Katalizör Destek Malzemesi Olarak Kullanılan Karbon Siyahları

Form	Katalizör Destekleri		
Orijinal	Regal	Vulcan XC 72R	BP 2000
Isıl İşlem (1000 °C)	Regal-1000	Vulcan XC 72R-1000	BP 2000-1000
Isıl İşlem (1200 °C)	Regal-1200	Vulcan XC 72R-1200	BP 2000-1200
Isıl İşlem (1400 °C)	Regal-1400	Vulcan XC 72R-1400	BP 2000-1400
Isıl İşlem (1500 °C)	Regal-1500	Vulcan XC 72R-1500	BP 2000-1500

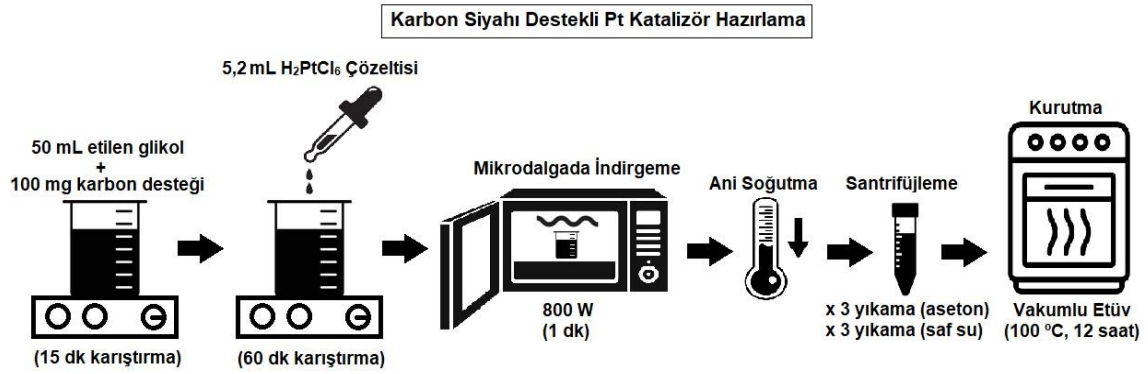
Karbon Siyahları ile Destekli Pt ve PtCo Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizör hazırlama yöntemleri arasında poliol metodu, homojen dağılımlı ve küçük boyutlu metal nanopartiküllerin eldesi için, etilen glikolün kullanıldığı yöntemdir. Etilen glikolün yüksek viskozitesi, partikül boyutunun küçülmesinde önemli bir rol oynar. Pt tuzunu ekstra bir aktivasyon işlemine veya yüzey aktif maddeye ihtiyaç duymadan doğrudan metalik forma indirgelediği için, karbon destekli Pt katalizörlerin hazırlanmasında etilen glikol sıklıkla tercih edilir (Kumar *et al.* 2010). Poliol yönteminde, etilen glikolün glikolik aside oksidasyonu sonucu açığa çıkan elektronları alan metal iyonları, metal kolloid olarak indirgenir. Alkali ortamda glikolik asitin deprotonlanması sonucu oluşan glikolat anyonu, metal kolloidleri adsorbe ederek stabilizatör işlevi görür (Esmaeilifar *et al.* 2010).

Bu çalışma kapsamındaki katalizörlerin sentezi için mikrodalga destekli poliol metodu kullanılmıştır. Mikrodalga ışınları ile çözelti ortamında hızlı ve homojen bir ısıtma sağlanır. Bu nedenle destekli katalizörlerin hazırlanmasında, enerji ve zamandan tasarruf ettiren bir araç olarak mikrodalga ışınlarından yararlanılır (Das *et al.* 2016). Mikrodalga enerjisi ile madde etkileşiminin derecesini belirleyen faktörlerden biri dielektrik kayıp faktörüdür ki bu kavram moleküllerin mikrodalga enerjisinin ne kadarını ısı enerjisine dönüştürdüğü ile ilgilidir (Çögenli 2020). Etilen glikolün dielektrik kayıp faktörü (1,35, @2,45 GHz) yüksek olduğu için,

mikrodalga ışınları altında yapılan metal indirgemelerinde ideal bir çözücü olarak kabul edilir (Liu *et al.* 2004; Bayrakçıken Yurtcan 2008).

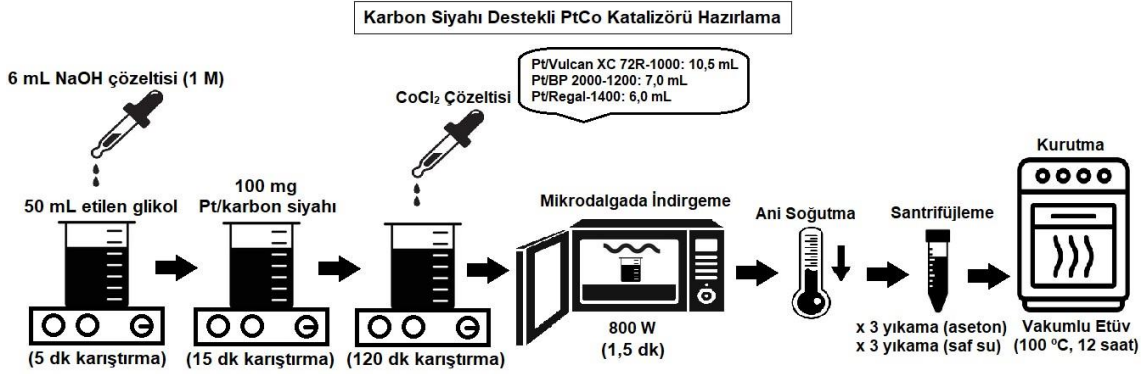
Karbon siyahlarının orijinal ve ısıtma işlemi görmüş formlarının her birine kütlece %20 oranında Pt metali indirgemesi yapılarak PEM yakıt pili için katalizörler hazırlanmıştır. Etilen glikol indirgeyici madde olarak, $H_2PtCl_6.6H_2O$ tuzu Pt metalinin öncü maddesi olarak kullanılmıştır. Katalizör hazırlama prosedürü Şekil 22 ile şematize edilmiştir. Başlangıçta bir beher içerisinde 50 mL etilen glikol ve 100 mg destek malzemesi 15 dk boyunca karıştırılmıştır. Karbon desteklerine kütlece %20 oranında Pt metali yüklemek için $H_2PtCl_6.6H_2O$ tuzu ile hazırlanan çözeltiden (0,05 M) 5,2 mL alınıp reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Çözelti 1 saat manyetik karıştırıcıda bırakılmıştır. Süre sonunda, ev tipi mikrodalga fırın (Samsung) içerisine yerleştirilen çözelti, 800 W ısıtma gücünde 1 dk boyunca tutulmuştur. Mikrodalgadan alınan çözeltiye ani soğutma yapılmıştır. Karbon siyahı destekli Pt katalizörlerin çözücünden ayrıştırılması için 7000 rpm hızında santrifüjleme işlemi yapılmıştır. Katı madde, 3 defa aseton ve 3 defa saf su ile yıkama işlemine tâbi tutulmuş ve her seferinde santrifüjleme tekrarlanmıştır. Bu işlemlerden sonra elde edilen katı madde, 100 °C sıcaklığa ayarlanan etüvde vakum altında 12 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Bütün karbon siyahlarının Pt katalizörleri bu şekilde hazırlanmıştır.



Şekil 22. Karbon siyahı destekli Pt katalizörü hazırlama prosedürü

PtCo katalizörlerin hazırlanması için destek malzemesi olarak bütün karbon siyahları kullanılmamıştır. Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 gruplarından PEM yakıt pili performansı en iyi olan birer numune seçilip (Regal-1400, Vulcan XC 72R-1000, BP 2000-1200), bunlar üzerinde PtCo katalizörler oluşturulmuştur. Bimetalik PtCo katalizöründe metallerin yükleme oranları eşit tutulmuş ve her bir metalin destek malzemesi üzerine kütlece %10 oranında yüklenmesi sağlanmıştır. Metallerin yüklemesi eş zamanlı değil, birer gün arayla gerçekleştirilmiştir. Metal yüklemesinin eş zamanlı yapılmaması, Pt metalinin aktif merkezlerinin Co metali ile bloke olmaması ve ECSA'sının azalmaması içindir (Song *et al.* 2012). Seçilen karbon siyahlarına öncelikle Pt metali yüklenmiştir. Kütlece %10 Pt yüklemesi

için $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu ile hazırlanan çözeltiden (0,05 M), Regal-1400 numunesine 4,5 mL, Vulcan XC 72R-1000 numunesine 2,0 mL ve BP 2000-1200 numunesine 3,2 mL ilave edilmiştir. Pt metalinin yüklenme prosedürü, katılan öncü madde miktarları haricinde Şekil 22’de verildiği gibidir. Pt metali yüklenen karbon siyahlarına ikinci aşamada Co metali yüklenmiştir. Şekil 23’te, Co metalinin yüklenme prosedürü şematize edilmiştir.



Şekil 23. Karbon siyahı destekli PtCo katalizörü hazırlama prosedürü: Co metali yüklemesi

Pt metalinden farklı olarak, ortamın bazik olması (pH~13) için başlangıçta etilen glikol içine 6 mL NaOH çözeltisi (1 M) ilave edilmiş ve 5 dk boyunca karıştırma işlemi yapılmıştır (Lin *et al.* 2015). Normalde etilen glikol içerisinde CoCl_2 metalik Co’ya indirgenemezken, çözelti ortamına Na metali veya NaOH’ın katılması durumu değiştirmektedir. Reaksiyonu hızlandıran veya ortamın pH değerini düzenleyen bir ajan olarak metal Na veya NaOH, etilen glikolün, kobalt etilen glikoksit oluşturmak üzere deprotonlanmasını kolaylaştırmakta; açığa çıkan ürün, CoCl_2 ’den daha indirgenebilir olduğu için metalik Co nanopartikülleri bu ürün üzerinden oluşmaktadır (Matsumoto *et al.* 2015). Bu işlemden sonra, Pt yüklenmiş ilgili karbon siyahından 100 mg alınıp çözeltiye ilave edilmiş ve 15 dk boyunca tekrar karıştırma işlemi yapılmıştır. 15 dk sonunda, kütlece %10 Co yüklemesi için, öncü madde olarak kullanılan CoCl_2 tuzu ile hazırlanan çözeltiden (0,05 M), Pt/Regal-1400 numunesine 6,0 mL, Pt/Vulcan XC 72R-1000 numunesine 10,5 mL ve Pt/BP 2000-1200 numunesine 7,0 mL ilave edilmiştir. Elde edilen nihai çözelti 2 saat boyunca karışmaya bırakılmış ve daha sonra ev tipi mikrodalga fırın içerisine yerleştirilerek, 800 W ısıtma gücünde 1,5 dk boyunca tutulmuştur (Bozkurt *et al.* 2018). Mikrodalga fırında indirgeme işleminin ardından, soğutma, santrifüjleme, yıkama ve kurutma işlemleri, Pt katalizörün indirgenme prosedüründe anlatıldığı gibi yapılmıştır.

Karakterizasyon Teknikleri

Ticari karbon siyahlarının orijinal ve ısıl işlem görmüş formları için TGA & DTG, FTIR, Raman Spektroskopisi, BET, SEM-EDX, XPS, TEM ve XRD analizleri yapılmıştır. Karbon siyahları ile desteklenen Pt ve PtCo katalizörlerin, ICP-MS, TEM, XRD, XPS, Zeta

Potansiyel, Temas açısı & 3D Topografya ile fiziksel ve kimyasal analizleri; üç elektrotlu sistem (CV, LSV, EIS) ve yakıt pili test istasyonu (PEM yakıt pili performansları) ile elektrokimyasal analizleri tamamlanmıştır. En iyi yakıt pili performansını veren Pt ve PtCo katalizörler için karbon korozyonundan sonra TEM analizi, yaşlandırma işleminden sonra PEM yakıt pili performans ölçümleri tekrar edilmiştir. Yapılan analizlere dair detaylar takip eden başlıklar altında verilmiştir.

Fiziksel ve kimyasal analizler

Termal gravimetrik analiz (TGA) & diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG)

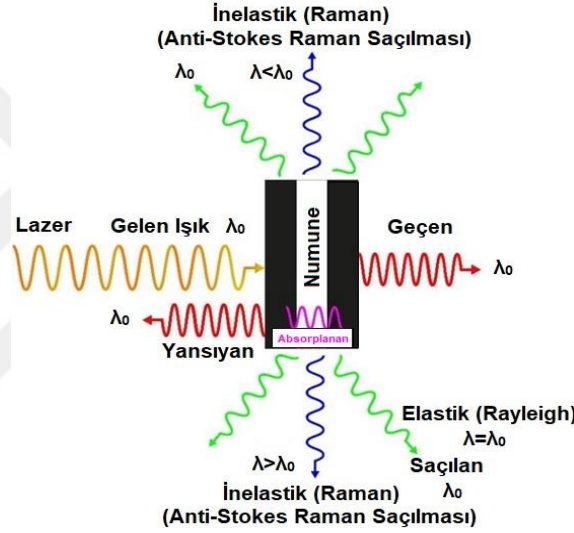
TGA analizinde, bir malzemenin kütlesindeki değişim, sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak verilir ve elde edilen eğriler her malzeme için özgündür. Termal stabilite, oksidatif stabilite, termal bozunma kinetiği, nem/buhar içeriği ve çok bileşenli malzemelerin kompozisyonu, TGA analizinden yola çıkılarak edinilen bilgilerdir. Genellikle 250 °C'ye erişene kadar, fiziksel/kimyasal olarak adsorplanmış su molekülleri, düşük molekül ağırlıklı uçucu bileşenler, çözücüler ve gözenekler içinde hapsolan gazlar malzemeden uzaklaşmış olur. 250 °C'nin yukarısındaki bir başlangıç ve bitiş sıcaklığı arasında malzeme termal olarak bozunur; bitiş sıcaklığından sonra geriye kalan bileşenler ise malzemenin uçucu olmayan inorganik kül ve metal içeriğini oluşturur (Saadatkhan et al. 2020). Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahlarının TGA ve DTG analizleri, SII NanoTechnology Exstar 7300 model termal analiz cihazı ile azot akışı altında, 25-1000 °C aralığında, 10 °C/dk ısıtma hızı ile gerçekleştirilmiştir.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Elektromagnetik spektrumunda görünür bölge ve mikrodalga arasında bulunan kırmızı ötesi ışıması ($4000-400\text{ cm}^{-1}$), organik bileşiklerin yapısında yer alan fonksiyonel grupların belirlenmesini sağlar. Kırmızı ötesi bölgesinde meydana gelen soğurma, moleküldeki bağları bozmadan, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. Titreşmeler, moleküldeki bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişim yaratır. Titreşme genlikleri, atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine göre değişir (Erdik 2015). Orijinal ve ısıtma işlem görmüş Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahları ile hazırlanan KBr diskleri kullanılarak, Thermo Scientific Nicolet 6700 model FTIR spektrometresi ile $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında IR spektrumları elde edilmiştir.

Raman spektroskopisi

Bir titreşim spektroskopisi türü olan Raman spektroskopisi, bir numunenin lazer ışınları gibi güçlü bir ışın kaynağı ile etkileşmesi sonucu saçılan ışının belirli bir açıdan ölçülmesi prensibine dayanır. Saçılan ışının enerjisi, madde ile etkileşime giren ışının enerjisi ile eşit olduğunda elastik saçılma (Rayleigh saçılması), saçılan ışının enerjisi, madde ile etkileşime giren ışının enerjisinden farklı olduğunda inelastik saçılma (Raman saçılması) meydana gelir. Molekül ile etkileşime giren ışının dalga boyunun, saçılan ışının dalga boyundan büyük (Stokes) veya küçük (Anti-Stokes) olmasına göre iki dalga boyu arasında oluşan fark, Raman kayması olarak bilinir ve buradan yola çıkılarak, molekülün titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir (Akçe and Kadioğlu 2020). Şekil 24'te lazer ışınının bir numune ile etkileşimi sonucu meydana gelen optik prosesler gösterilmiştir.



Şekil 24. Lazer ışınının bir numune ile etkileşimi sonucu meydana gelen optik prosesler (Akçe and Kadioğlu 2020)

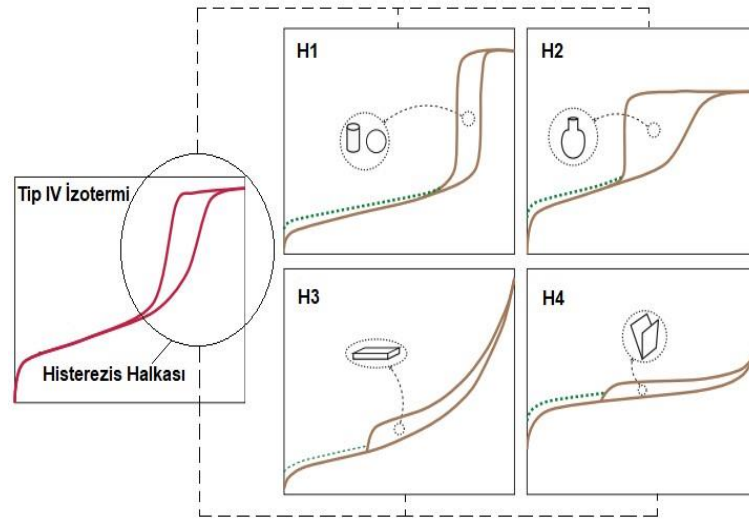
FTIR spektroskopisinin tamamlayıcısı olan Raman spektroskopisinde, molekülün Raman aktif olması için dipol moment değişimine gerek duyulmaz. Raman spektroskopisi, özellikle karbon nanomalzemelerin amorf/kristalize bölgelerinin tanımlanması ve yapısal kusurlarının belirlenmesi için kullanılan güçlü bir tekniktir (Akçe and Kadioğlu 2020; Roy *et al.* 2021). Orijinal ve ısıtılmış Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahlarının Raman spektrumları, Ramanscope II mikroskobu bulunan Bruker FRA 106/S model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Işın kaynağı olarak 532 nm Nd-YAG lazer ışınları kullanılmıştır. Karbon siyahlarının grafitleşme indekslerini gösteren I_D/I_G değerleri, D ve G bantlarının pik şiddetlerinin oranlanması ile elde edilmiştir. Karbon atomları arasında düzlem içi mesafeyi temsil eden L_a (nm) değerleri, lazer ışın kaynağının dalga boyuna ait katsayının $C(\lambda)$ (532 nm için 4,35 nm) ve I_D/I_G oranlarının, (22) numaralı eşitlik ile gösterilen Tuinstra-Koenig formülüne yerleştirilmesiyle hesaplanmıştır (Ebner *et al.* 2013):

$$L_a = \frac{c(\lambda)}{(I_D/I_G)} \quad (22)$$

Brunauer-emmett-teller (BET) analizi

Heterojen katalizörlerin performansını belirleyen özgül yüzey alanı, gözenek boyutu dağılımı ve gözenek hacmi gibi önemli morfolojik özellikler, gaz molekülleri ve katı parçacıklar arasındaki Van der Waals etkileşimlerine dayanan ve gaz fizisorpsiyonu denilen deneysel bir yöntem ile belirlenir. Langmuir tek katmanlı moleküler adsorpsiyon modelinin çok katmanlı versiyonu olan BET teorisi, gözenekli katı maddelerin yüzey alanını belirlemek için yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır ve azot (77 K) veya argon (87 K) gibi adsorbatların normal kaynama noktalarında ölçülen denge adsorpsiyon izotermelerini esas alır. Bu izotermelerde adsorplanan azot miktarı, bağıl basınca karşı grafik edilir. Azot, inertliği, yüksek saflıkta bulunabilmesi, ucuz oluşu ve birçok katı ile etkileşime girmesi sebebi ile adsorbat olarak sıklıkla tercih edilir (Bardestani *et al.* 2019).

Azot fizisorpsiyon izotermi altı kategoriye ayrılır. Tip I izotermi, dar mikrogözenekleri olan katılarda görülür. Bu izoterm tipinde güçlü adsorbent-adsorbat etkileşimi vardır ve gözenekler çok düşük bağıl basınç değerlerinde dolmaya başlar. Başlangıçta görülen dik eğim, izotermin karakteristiğidir. Tip II izotermi, gözeneksiz ya da çoğunlukla makro gözeneklere sahip katılar için geçerlidir. Bu izoterm tipinde azotun, tek tabakalı (düşük bağıl basınç değerlerinde) ve çok tabakalı (orta bağıl basınç değerlerinde) adsorpsiyonu gerçekleşir. Tip IV izotermi, mikro ve mezo gözenekleri bir arada bulunduran katılarda, gaz molekülleri ve katı yüzey arasında kılcal yoğunlaşma meydana geldiği zaman görülür. Böyle bir durumda, azot moleküllerinin desorpsiyon için izlediği yol adsorpsiyondan farklı olur ve sonuç olarak histerezis halkası (H) oluşur. H1 (silindirik, küresel), H2 (birbirine bağlı gözenek ağı), H3 (tabaka benzeri) ve H4 (yarık benzeri) olarak sınıflandırılan histerezis halkaları, gözeneklerin yapısını aydınlatır. Şekil 25, PEM yakıt pili katalizör desteklerinin en çok uyum sağladığı Tip IV izotermini ve bu izoterme ait histerezis halka tiplerini göstermektedir. Tip VI izoterminde azot molekülleri, düzgün, gözeneksiz bir katı yüzey üzerine kademeli ve çok katmanlı şekilde adsorplanır. Tip III ve V izotermelerinde başlangıçtaki eğim sıfırdır, bu da zayıf adsorbent-adsorbat etkileşimini gösterir. Böyle bir etkileşim türünde katı maddenin yüzey alanı tahmin edilemez. Fizisorpsiyon denge izotermelerine dayalı olarak gözenek boyutu dağılımının çıkarılmasını sağlayan Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi iki temel varsayımı uygular: 1) Gözenek şekli silindiriktir 2) Adsorbe edilen toplam azot miktarı, gözenek duvarlarındaki fiziksel adsorpsiyondan ve mezogözeneklerdeki kılcal yoğunlaşmadan kaynaklanır (Bardestani *et al.* 2019).



Şekil 25. Tip IV izotermi ve histerezis halka tipleri (Bardestani *et al.* 2019)

Micromeritics 3Flex model BET cihazında gerçekleştirilen analiz sonucu, orijinal ve ısıtılmış işlem görmüş Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahlarının BET yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları elde edilmiştir. Analiz öncesinde yapılan gaz giderim işleminin sıcaklığı ve süresi 250 °C ve 8 saat olarak ayarlanmıştır.

Taramalı elektron mikroskopisi (SEM) & enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX)

Elektron mikroskobu tekniği olan SEM analizinde, elektron tabancasından 5-50 keV ile hızlandırılan yüksek enerjili elektronlar, malzeme yüzeyinde 50-500 Å çapında küçük bir noktaya odaklandırılır. Odaklanmış elektron demetinin malzemedeki penetrasyon derinliği 1 µm'ye varmaktadır. Elektron demeti malzeme yüzeyindeki atomlarla etkileşime girdiğinde, farklı enerjilerde elektronlar (ikincil elektronlar, geri-saçılan elektronlar, Auger elektronları vb.) ve X-ışınları açığa çıkar; bunlar aracılığı ile de yüzey topografyası ve kompozisyonu hakkında bilgi içeren sinyaller üretilir. Raster tarama stili ile yüzeyi tarayan elektron demetinin mevcut konumu ile üretilen sinyaller eşleştirilerek yüksek çözünürlüklü görüntüler oluşturulur. SEM analizi yapılacak numunelerin iletken olması gerekmektedir. SEM analiz modunda iken yapılan EDX analizinde, yüksek enerjili elektron bombardımanı ile iyonize edilen iç kabuk elektronlarının ürettiği karakteristik X-ışını emisyon spektrumları kullanılır. Bu sayede numunenin elementel bileşimi çıkarılır. EDX analizi ile 1000-3000 ppm aralığında yarı-kantitatif analiz de gerçekleştirilebilmektedir (West 2014). Orijinal ve ısıtılmış işlem görmüş Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahlarının farklı büyütme oranlarındaki (x 5000-25000) SEM görüntüleri Zeiss Sigma 300 model cihaz ile alınmıştır. Schottky termal alan emisyon tabancası ile üretilen elektronlar 5 kV'lık hızlandırma potansiyeli ile numuneler üzerine gönderilmiştir.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

XPS, katı bir maddenin dış yüzeyinin (10 nm mesafe ile) elementel kompozisyonunu ve mevcut elementlerin kimyasal durumlarını belirlemek için elektron spektroskopileri arasında en çok kullanılan analiz türüdür. Hidrojen ve helyum haricindeki bütün elementler XPS ile tayin edilebilir ancak elementlerin atomik olarak en az %0,05 oranında olması gerekir. XPS analizinde, X-ışınlarına maruz bırakılan malzeme yüzeyinden kopan fotoelektronların kinetik enerjileri ölçülür. Bu şekilde her atoma özgü olan elektron bağlanma enerjileri belirlenerek atomların kimliği tespit edilir (Aydoğan 2015). Bu çalışmada, enerji aralığı 200 eV-4 keV olan iyot tabancasına sahip Specs-Flex XPS model cihaz ile XPS analizleri gerçekleştirilmiştir. Öncelikle orijinal ve ısıtılmış işlem görmüş Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahlarının C 1s kısmi spektrumları, daha sonra bu malzemeler ile desteklenen Pt ve PtCo katalizörlerin Pt 4f ve Co 2p kısmi spektrumları alınmıştır. Bütün kısmi spektrumlar, OriginPro 9.0 programı kullanılarak alt piklerine ayrıştırılmıştır.

Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

TEM analizinde, yaklaşık olarak 20-300 nm kalınlığa sahip numuneye, 100-1000 keV gerilim altında hızlandırılan elektron demeti gönderilir ve numune içinden geçen/kırınımına uğrayan elektronların analizi sonucu yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilir. TEM analizi ile malzemenin yüzey morfolojisi, kimyasal bileşimi ve kristal yapısı hakkında fikir edinilir. TEM analizinde vakumlama önemlidir ($\leq 10^{-5}$ Torr). TEM’de SEM’e göre daha geniş bir elektron demeti kullanılır ve ivmelendirme gerilimi daha fazladır (Aydoğan 2015). Orijinal ve ısıtılmış işlem görmüş Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahlarının ve bu malzemeler ile desteklenen Pt ve PtCo katalizörlerin farklı boyutlardaki TEM görüntüleri, Hitachi HighTech HT7700 model cihaz ile 120 keV hızlandırma gerilimi altında alınmıştır. TEM analizi, ilgili numunenin uygun bir çözücüde disperse edilmesi ve hazırlanan çözeltiden bir damlanın, temizlenmiş, karbon kaplı bakır bir TEM ızgarası üzerine damlatılmasından sonra gerçekleştirilmiştir. TEM analizi, nanopartikül örneklerinin boyut dağılımını belirlemek için popüler olarak kullanılmaktadır (Woehrle *et al.* 2006). Bu sebeple, Pt ve PtCo katalizörlerin her biri için belirlenen TEM görüntülerinden 100 nanopartikül seçilmiş ve bu nanopartiküllerin boyutları, ImageJ programı ile manuel olarak hesaplanmıştır. OriginPro 9.0 programı ile de, hesaplanan değerler üzerinden boyut dağılımlarına ait histogramlar elde edilmiştir. En iyi PEM yakıt pili performans sonucunu veren Pt ve PtCo katalizörleri, üç elektrotlu sistemde sabit voltaj altında karbon korozyonuna maruz bırakıldıktan sonra çalışma elektrotu üzerinden alınan numuneler için TEM analizi tekrar edilmiştir. Böylelikle katalizör nanopartiküllerinin, karbon korozyonundan ötürü yaşadığı boyut değişimleri analiz edilmiştir.

X-ışını kırınımı (XRD)

XRD, çok çeşitli kristal malzemelerin (metaller, mineraller, seramikler, ince film kaplamalar, yarı iletkenler vb.) yapısal karakterizasyonu için kullanılan etkili bir tekniktir. XRD ile malzemenin fazları, kristal yönelimleri, kristal kusurları, kristal gerilmeleri, ortalama partikül boyutu gibi yapısal parametreleri aydınlatılır. X-ışını tüpü, numune tutucu ve X-ışını dedektörü, bir XRD cihazının temel bileşenleridir. XRD tekniği, bir katot ışını tüpü tarafından üretilen monokromatik X-ışınlarının (0,5-2 Å), bir kolimatörden geçtikten sonra numuneye yönlendirilmesi ve bu numune ile yapıcı girişim oluşturmaya dayanır. Yapıcı girişim, Bragg Yasası'na uygun koşullar sağlandığında gerçekleşir. Eşitlik (23) ile gösterilen Bragg Yasası, elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu, kristal bir numunedeki kırınım açısı ve kafes aralığı ile ilişkilendirir:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (23)$$

Bu eşitlikte n , bir tamsayıyı, λ , X-ışınlarının dalga boyunu (nm), d , kristal düzlemleri arasındaki mesafeyi (nm), θ , kırınım açısını (rad) temsil eder. Numune tarafından kırınım uğrayan X-ışınları dedektörde işlenerek kırınım piklerine dönüştürülür ve her malzemeye özgü XRD desenleri elde edilir (Aydoğan 2015; Bunaciu *et al.* 2015). Orijinal ve ısıtılmış Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahlarının d değerleri hesaplanırken, C (002) piklerinin θ açıları dikkate alınmış ve Eşitlik (23) kullanılmıştır. Daha önce Raman analizi sonuçlarına göre hesaplanan L_a (nm) ve karbon atomları arasındaki düzlem dışı mesafeyi temsil eden L_c (nm) değerleri sırasıyla, C (100) ve C (002) düzlemlerine ait piklerin maksimum değerlerinin yarısına tekabül eden pik genişlikleri (FWHM) dikkate alınarak hesaplanmıştır. L_a ve L_c değerleri için Eşitlik (24) ile gösterilen Debye-Scherrer Denklemi kullanılmıştır:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (24)$$

Bu denklemde K , şekil faktörünü ($L_a=1,84$; $L_c=0,9$; $D_{Pt}=0,9$), λ , X-ışınlarının dalga boyunu (nm), β , ilgili piklerin FWHM değerlerini (rad), θ , kırınım açısını (rad) belirtmektedir (Muniandy *et al.* 2014). Bu denklem kullanılarak, karbon siyahları ile destekli Pt ve PtCo katalizörlerdeki Pt nanopartiküllerin kristal boyutları da hesaplanmıştır. Bu hesaplamada, karbona ait kristal düzlemlerini temsil eden piklerden izole olan Pt (220) pikinin FWHM değeri ve θ açısı dikkate alınmıştır (Li *et al.* 2003).

İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS)

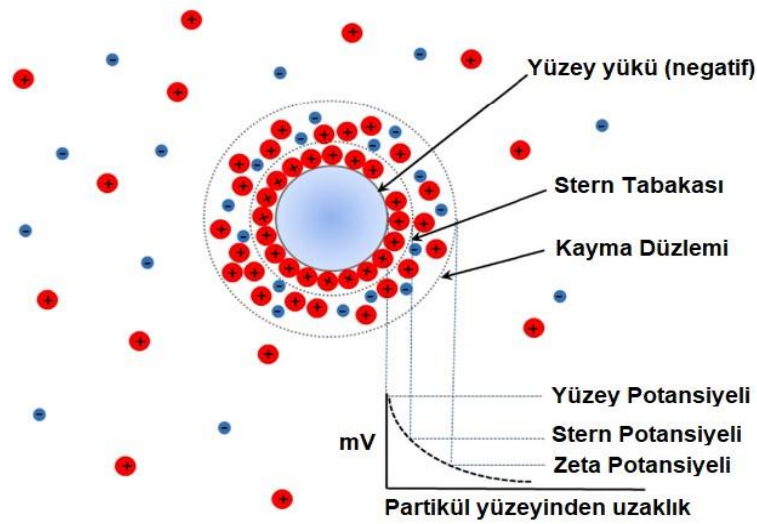
Çok düşük derişimlerdeki (ppb) ağır metallerin ve eser elementlerin kantitatif tayini için güvenilir bir yöntem olarak tercih edilen ICP-MS, aynı anda birden fazla element için analiz

yapılmasına ve küçük miktarlardaki numuneler ile çalışılmasına imkan tanımaktadır. Numunelerin hazırlanma basamağı, ICP-MS analizi için oldukça önemlidir. Genel olarak uygulanan prosedür, yüksek saflıktaki asitler eşliğinde çözelti haline getirilen katı örneklerin, mikrodalga yakma yöntemi ile yakılmasıdır (Aydinoğlu and Şerbetçi 2021). Çözelti içinde bulunan numune, indüktif eşleşmiş plazma ile iyonlaştırılır ve açığa çıkan iyonlar kütle (m)/yük (z) oranlarına göre kütle spektrometresinde ayrıştırılır. Bu çalışma kapsamında hazırlanan katalizörlerin kütlece Pt ve Co %'leri, Agilent 7800 ICP-MS cihazı ile tayin edilmiştir.

Zeta potansiyel ölçümleri

Genellikle parçacık üzerindeki etkin yük olarak kabul edilen zeta potansiyeli (ζ), parçacıkların kolloidal anlamda kararlılığının bir ölçüsüdür. Şekil 26'da, yüklü bir parçacığın etrafında oluşan iki tabaka görülmektedir. İyonik bir çözeltide yüklü parçacığın yüzeyine güçlü bir şekilde bağlı olan zıt yüklü tabaka Stern Tabakası, nispeten daha gevşek durumda bulunan iyonları barındıran ikinci tabaka ise Difüzyon Tabakası'dır. Bu iki tabakanın birleşimi EDL olarak adlandırılır. Yüklü parçacık, Brownian difüzyonu veya elektrik alan sonucu hareket ettiğinde, Difüzyon Tabakası'nda yer alan iyonlar parçacıkla birlikte sürüklenir ve çözeltide yığın halinde bulunan iyonlardan ayrılmaya başlar. İyonlar arasında meydana gelen bu sınır, kayma düzlemi olarak bilinir. ζ 'da kayma düzleminde ölçülen potansiyeldir; partikül üzerinde ölçülen yüzey potansiyelinden ve Stern potansiyelinden farklıdır. Aynı yüke sahip, mutlak ζ değerleri büyük olan partiküller birbirlerini daha çok iteceği için topaklanma eğilimi göstermezler ve elektrostatik dağılımları iyi olur. Tablo 8'de gösterildiği gibi, parçacıklara ait mutlak ζ değerlerinin 30 ve üzeri olduğu kolloidlerde kararlılık artar. ζ , kolloidin pH değerinin bir fonksiyonudur ve ζ 'nın sıfır potansiyel eksenini geçtiği yerde ölçülen pH değeri izoelektrik pH'dır (IEP). IEP ve $|\zeta| = 30$ arasında kalan bölge, kolloid için kararsız kabul edilir (Clogston and Patri 2011; Pate and Safier 2016).

Karbon siyahları ile destekli Pt ve PtCo katalizörlerin zeta potansiyelleri ve IEP değerleri, Malvern Zetasizer Nano ZSP cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler için, He-Ne lazer (633 nm) ışın kaynağına sahip olan cihazda, elektroforetik ışık saçılımı tekniği kullanılmaktadır. Ölçümler pH 2-12 aralığında alınmış ve pH adımı 2 olarak belirlenmiştir.



Şekil 26. Zeta potansiyeli gösteren şematik çizim (Pate and Safier 2016)

Tablo 8. Zeta Potansiyel Değerlerine Göre Kolloid Stabilitesi (Pate and Safier 2016)

Zeta Potansiyel (ζ) (mV)	Kolloid stabilitesi
0 ± 5	Hızlı kümelenme
$\pm 10 - \pm 30$	Henüz başlayan stabilite
$\pm 30 - \pm 40$	Orta dereceli stabilite
$\pm 40 - \pm 60$	İyi stabilite
$> \pm 60$	Çok iyi stabilite

Statik temas açısı ölçümleri & 3D topografya

PEM yakıt pillerinin katot elektrotunda gerçekleşen ORR sonucu su üretilmekte ve bu su katalizör tabakasından etkin bir şekilde uzaklaştırılmadığı takdirde taşma olayı meydana gelmektedir. Taşma olayında, GDL ve katalizör tabakasının gözeneklerinin sıvı suyla dolması sonucu, reaktant gazların transferinde problem yaşanmakta ve pil performansı düşmektedir. Bu durumu önlemenin geçerli bir yolu, katalizör tabakasının içeriğinde hidrofobik malzemeler kullanmaktır (Avcioglu *et al.* 2018; Urgan and Bayrakceken Yurtcan 2020).

Bir sıvının yüzeye yayılma eğilimi yüzeyin ıslanabilirliği olarak tanımlanır ve statik temas açısı değerleri bu eğilimin bir ölçüsüdür. Sıvı damla ve katı yüzey arasında yüzey gerilim kuvvetleri nedeniyle meydana gelen açı, statik temas açısı (θ_{CA}) olarak bilinir. Şekil 27’de gösterildiği gibi, katı yüzeyler θ_{CA} değerine göre hidrofilik ($\theta_{CA} < 90^\circ$), hidrofobik ($\theta_{CA} > 90^\circ$) ve süperhidrofobik ($\theta_{CA} > 150^\circ$) olarak sınıflandırılmaktadır. Hidrofilik yüzeylerde su ile katı yüzey arasında var olan güçlü etkileşim, hidrofobik yüzeylerde zayıftır. Süperhidrofobik yüzeyler 150° ’den daha büyük temas açısının yanı sıra, 10° ’den daha az kayma açısına sahiptir. Kayma açısı, damlacıkların yüzeyden yuvarlandığı eğim açısıdır. Doğada bulunan süperhidrofobik yüzeyler arasında lotus çiçeğinin yaprağı ilk sırada yer alır. Yaprığın mumsu yüzeyi üzerinde

yer alan pek çok çıkıntı, su damlacıklarının altındaki havayı hapseder ve böylelikle yüzey hem süperhidrofobik olma hem de kendi kendini temizleme özelliği kazanır. Lotus çiçeği örneğinde olduğu gibi süperhidrofobiklik, düşük enerjili bir yüzey ile nano ölçekte yüzey pürüzlülüğünün kombinasyonudur (Crick and Parkin 2010; Elzaabalawy and Meguid 2022).



Şekil 27. Katı yüzeylerin statik temas açısı değerlerine göre sınıflandırılması (Elzaabalawy and Meguid 2022)

Karbon siyahları ile destekli Pt/PtCo katalizörlerini içeren PEM yakıt pili katalizör tabakalarının statik temas açısı ölçümleri, Attension Theta Flex temas açısı cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Temas açısı analizlerinde durağan damla metodu kullanılmış ve 5 μL 'lik su damlasının yüzeye düşürüldüğü andan itibaren 10 s boyunca art arda gerçekleşen ölçümlerin ortalaması alınarak nihai temas açısı değerleri saptanmıştır. Her bir katalizör tabakası hem oda sıcaklığında (20 °C) hem de PEM yakıt pili çalışma sıcaklığında (70 °C) analiz edilmiştir. Daha güvenilir temas açısı değerleri elde etmek adına, her yüzeyin üç ayrı noktasında ölçümler tekrarlanmıştır. Katalizör tabakalarının 3D görüntüleri ve yüzey pürüzlülük (R_q) değerleri ise, aynı cihazın topografya modülü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu kısımdaki analizler oda sıcaklığında yapılmıştır.

Elektrokimyasal analizler

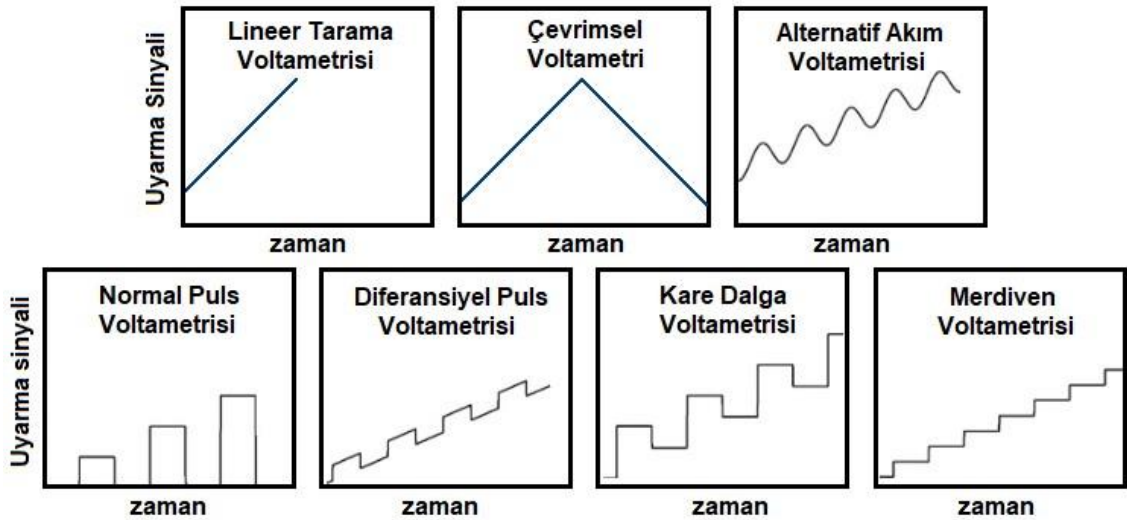
Çevrimsel voltametri (CV) ölçümleri

Elektroanalitik kimya, elektrokimyasal bir hücrede çözeltilerin elektriksel özelliklerinin ölçülmesine bağlı olarak, analitin kalitatif ve kantitatif olarak analizine imkan veren teknikleri içeren bir bilim dalıdır. Bu teknikler, hızlılık, duyarlılık, seçicilik, düşük tayin sınırı gibi avantajlı özellikleri sebebi ile spektroskopik ve kromatografik tekniklere alternatif olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Elektroanalitik teknikler için genel bir sınıflandırma Şekil 28'de verilmiştir (Yılmaz 2012).



Şekil 28. Elektroanalitik teknikler için genel bir sınıflandırma

Voltametri teknikleri, elektroaktif bir maddeye, zamana göre değişen bir potansiyelin uygulanması sonucu oluşan akımın ölçülmesinden yararlanılan ve elektrokimyasal reaksiyon kinetiği hakkında bilgi edinilebilen tekniklerdir (Yılmaz 2012; Bhuvanendran *et al.* 2022). Bu teknikler, çevrimsel voltametri (CV), lineer tarama voltametrisi (LSV), puls voltametrisi (diferansiyel, normal ve kare dalga), merdiven voltametrisi, sıyırma voltametrisi, alternatif akım voltametrisi gibi alt türlere ayrılmaktadır. Her bir voltametri tekniğinde akımın ölçülmesi için özel bir yol takip edilmektedir. İncelenecek elektrokimyasal reaksiyon için, uyarma sinyalinin biçimini belirlemek ve uygun potansiyel aralığını seçmek son derece önemlidir. Şekil 29’da farklı voltametri türlerine ait uyarma sinyalleri gösterilmiştir (Takaloo and Zand 2021). PEM yakıt pillerinde kilit rolü olan ORR kinetiği de, CV ve LSV gibi statik ve dinamik yaklaşımlar kullanılarak incelenebilir (Bhuvanendran *et al.* 2022). CV ve LSV tekniklerinde akım kaydedilirken elektrot potansiyeli, E1 ve E2 gibi iki değer arasında zamanla doğrusal olarak değişir. LSV tekniğinde potansiyel taraması E2’de dururken, CV tekniğinde potansiyelin tarama yönü E1 ve E2 değerlerinde tersine çevrilir ve böylelikle voltamogramın bir döngüsü tamamlanır (Denuault *et al.* 2007).



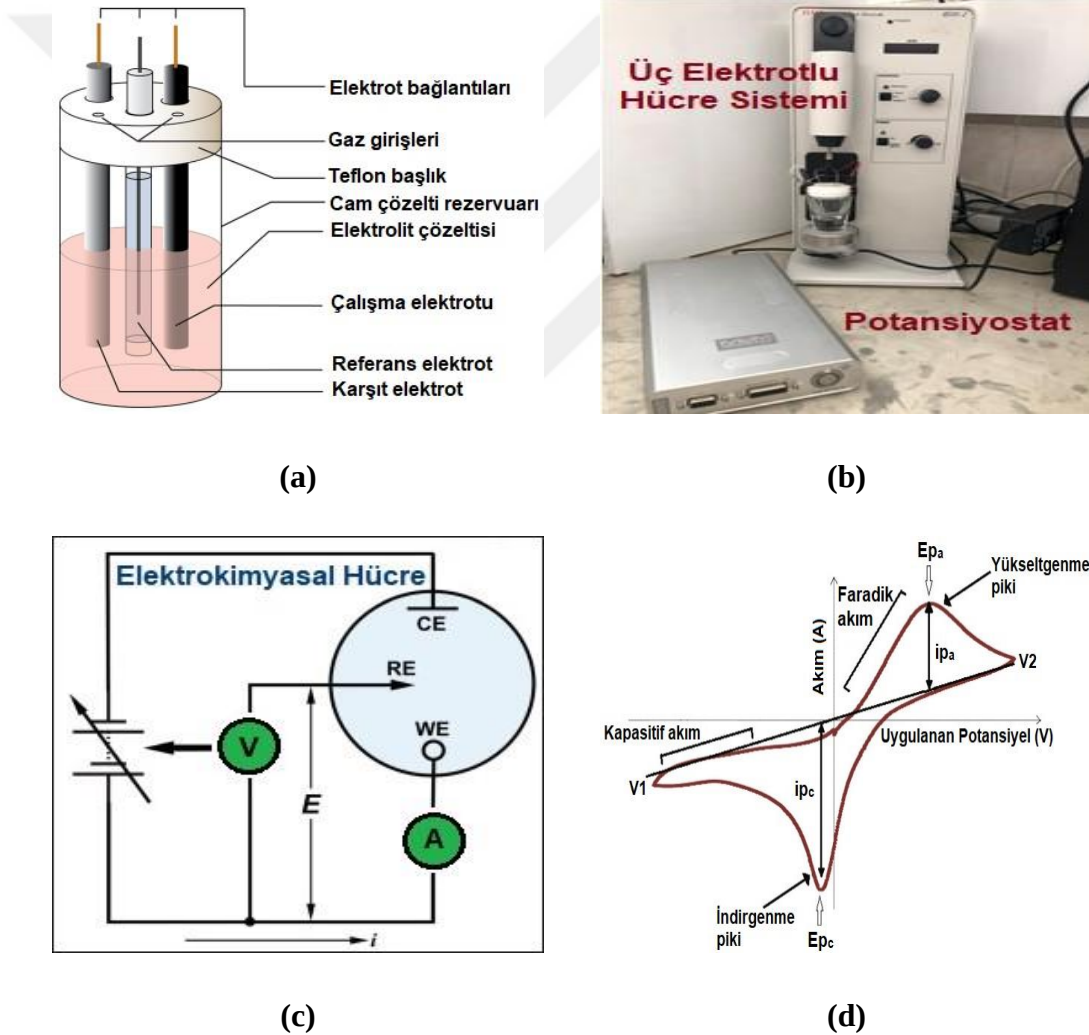
Şekil 29. Voltametri tekniklerindeki uyarma sinyalleri (Takaloo and Zand 2021)

CV analizi, elektroaktif malzemelerin redoks davranışı, elektronların transferine dayalı olarak gerçekleşen heterojen reaksiyonların kinetiği ve adsorpsiyon prosesleri hakkında bilgi sağlar. Voltametrik ölçümlerde geleneksel olarak üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi kullanılmaktadır.

- **Elektrolit:** Deney şartlarında elektroaktif olmayan maddedir ve iyonların elektriksel çekim etkisiyle elektrotlara doğru göç etmelerini en aza indirir. Minimum kirlilik ve yüksek iletkenlik arasında ara bir değer olan 0,1 M konsantrasyon değeri genellikle elektrolit konsantrasyonu olarak tercih edilir (Yılmaz 2012; Bhuvanendran *et al.* 2022). Elektrolitin anyonu katalizörün aktif merkezlerini bloke edebilir veya ORR için oksijen ara ürünlerinin bağlanma enerjilerini değiştirebilir. Zeledon *et al.* (2021), Pt katalizörün aktivitesinin $\text{ClO}_4^- > \text{HSO}_4^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{Br}^-$ sıralamasında azaldığını belirtmiştir.
- **Referans elektrot (RE):** Değişen deneysel koşullar altında sabit bir potansiyel sağlayan elektrottur. Uygulanacak potansiyel aralığına ve elektrolitin pH'sına göre seçimi yapılır. En yaygın kullanılan ikincil RE türü, standart gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl , KCl 3,5 M) elektrottur (Ciobanu *et al.* 2007; Bhuvanendran *et al.* 2022). Farklı RE türleri ile elde edilen potansiyel değerleri, evrenselliği sağlamak ve rahat kıyaslama yapmak adına standart hidrojen elektrota (SHE) uyarlanır. Bu nedenle, (Ag/AgCl , KCl 3,5 M) RE ile alınan potansiyel değerlerine 0,205 V eklenir (Bayrakçeken Yurtcan 2008; Bhuvanendran *et al.* 2022).
- **Karşıt Elektrot (CE):** Elektrokimyasal devrenin tamamlanmasında önemli rolü olan karşıt elektrot (CE), çalışma elektrotunda gerçekleşen reaksiyona zıt yönde tepki verir. Çözelti ortamında kimyasal bir değişiklik oluşturmada akımın akmasına izin veren CE'ler için en çok tercih edilen malzeme Pt tel veya ızgaradır.
- **Çalışma elektrotu (WE):** Redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği elektrottur. Esas olarak, soy metallerden (Pt, Au, Bizmut (Bi) vb.) ve bazı iletken karbon malzemelerinden (grafit, pirolitik karbon ve camsı karbon (GC) vb.) oluşur. Polarlanmanın olabilmesi için WE'lerin yüzey alanlarının küçük tutulması gerekir.

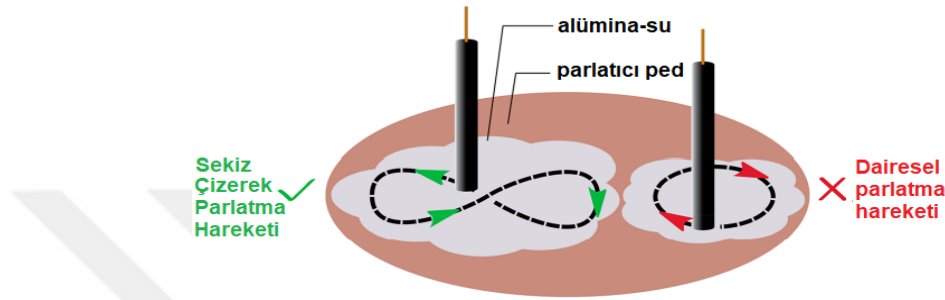
Üç elektrotlu bir sistemde, RE ile WE arasına, değeri zamanla değişen potansiyel uygulanırken, CE ile WE arasındaki akım ölçülür. Elde edilen potansiyel (x eksen)-akım (y eksen) eğrisi voltamogram olarak isimlendirilir. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC), potansiyel için orijinin sağ tarafında kalan bölgeyi, akım için orijinin yukarısında kalan bölgeyi pozitif yön olarak kabul etmiştir. CV analizinde WE'ye, sabit bir hızda, negatif potansiyelden pozitif potansiyele doğru ve ardından tersi yönde lineer bir

potansiyel taraması uygulanır. Tipik bir voltamogramda, uygulanan potansiyel analitin elektrokimyasal yükseltgenme potansiyeline geldiğinde, akım değeri kapasitif akımdan anodik pik akımı (i_{pa}) kadar artar. Meydana gelen pikin tepe noktası, anodik potansiyel (E_{pa}) olarak adlandırılır. Bu potansiyel değerinden sonra akım tekrar azalır. Ters yönde uygulanan potansiyel analitin elektrokimyasal indirgenme potansiyeline geldiğinde, akım değeri kapasitif akımdan katodik pik akımı (i_{pc}) kadar artar fakat akımın artışı negatif yönde olur. Meydana gelen pikin tepe noktası katodik potansiyel (E_{pc}) olarak adlandırılır (Ciobanu *et al.* 2007; Guy and Walker 2016). Şekil 30 (a)'da üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sisteminin diyagramı (b)'de tez çalışmasında kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi (BASI RDE-2) ve potansiyostatı (IVIUM) (c)'de üç elektrotlu elektrokimyasal hücrenin elektrik devresi, (d)'de ise tipik bir voltamogram örneği sunulmuştur.



Şekil 30. (a) Üç elektrotlu sistem (Elgrishi *et al.* 2018) (b) Tez çalışmasında kullanılan üç elektrotlu hücre sistemi ve potansiyostat (c) Üç elektrotlu sistemin elektrik devresi (Colburn *et al.* 2021) (d) Voltamogramın şematik gösterimi (Guy and Walker 2016)

Elektrokimyasal reaksiyonlar WE yüzeyinde meydana geldiği için, yüzeyin iyi temizlenmiş olması gerekir. WE yüzeyine adsorplanan safsızlıklar, incelenen analitin voltamogramında değişikliğe sebep olmaktadır. GC veya Pt elektrot yüzeyleri mekanik parlatma yoluyla Şekil 31’de gösterildiği gibi temizlenebilmektedir. Bu yöntemde, bir parlatma pedi üzerine su-alümina karışımından birkaç damla damlatılır ve WE ters çevrilerek sekiz hareketi ile ped üzerinde dolaştırılır. Parlatma işleminin dairesel yapılması halinde yüzey eğimli hale gelebilir. Mekanik cilalama GC elektrot yüzeylerinin oldukça aktif olmasını sağlamaktadır (Elgrishi *et al.* 2018).



Şekil 31. GC elektrotun mekanik olarak parlatılması (Elgrishi *et al.* 2018)

Pt ve PtCo katalizörlerin HOR aktiviteleri üç elektrotlu hücre sisteminde alınan CV ölçümleri ile belirlenmiştir. Bunun için öncelikle WE’ler hazır hale getirilmiştir. Katalizörlerin miktarları belirlenirken, kütlece toplam metal oranları (Pt, Co) dikkate alınmış ve GC elektrot üzerindeki yüklemeleri $28 \mu\text{g}_{\text{metal}}/\text{cm}^2$ olacak şekilde hesaplama yapılmıştır. İlgili katalizör, 165 μL Nafion çözeltisi ile bir araya getirildikten sonra 1 mL 1,2 propandiol ve 1 mL saf suda çözülerek en az 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Homojen hale gelen katalizör çözeltilerinden GC elektrot üzerindeki aktif alana ($0,1963 \text{ cm}^2$) 5 μL damlatıldıktan sonra, GC elektrot oda şartlarında 1 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Şekil 32’de, ölçümlerde kullanılan GC elektrotun WE olarak hazır hale getirilmesi ve üç elektrotlu sisteme yerleştirilmesi şematize edilmiştir.

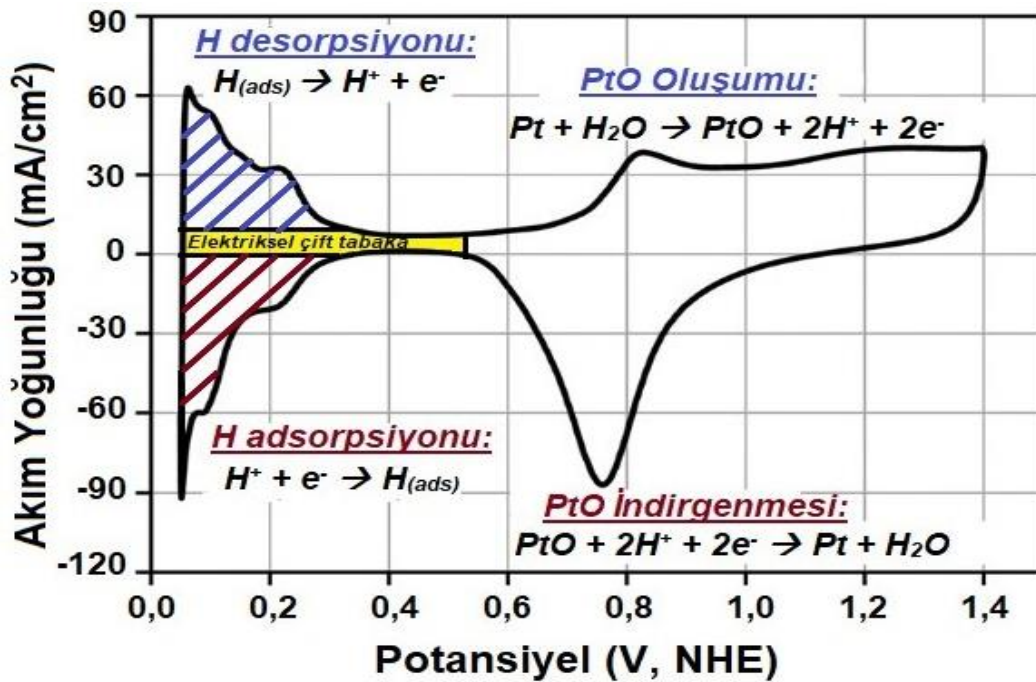


Şekil 32. Katalizörler için GC elektrotun WE olarak hazır hale getirilmesi

CV analizinde Pt katalizör için ECSA belirlenirken iki proses dikkate alınır:

- Hidrojenin katalizör yüzeyine belli bir potansiyel altında adsorbe olması (H_{UPD})
- Katalizör yüzeyine önceden adsorbe olmuş CO'nun oksitlenerek yüzeyden uzaklaştırılması (CO-sıyırma)

Alaşım halindeki elektrokatalizörler için ECSA hesaplanırken ya sadece CO-sıyırma ya da her iki tekniğin kombinasyonu tercih edilir çünkü yapıya dahil olan diğer metallerin, yük transferi ile gerçekleşen reaksiyonlara ve dolayısıyla CV profiline etkisi olmaktadır. Karbon ile destekli Pt katalizörü için ECSA hesaplanırken sadece H_{UPD} yönteminin kullanılması yeterli kabul edilir. Bu yöntem, CO-sıyırma yöntemine göre daha pratiktir çünkü CO/N₂ karışımının çözelti ortamına verilmesini gerektirmez (Prass *et al.* 2021). H_{UPD} yöntemi uygulanan Pt/C katalizörlerinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar Şekil 33'te gösterildiği gibidir. 0,05-0,4 V aralığında hidrojenin katalizör yüzeyine adsorpsiyonu (katodik yönde tarama) ve katalizör yüzeyinden desorpsiyonu (anodik yönde tarama) gerçekleşmektedir. 0,3-0,6 V aralığı EDL bölgesini temsil etmektedir. Faradik olmayan bir akım türü olan EDL akımı, elektrot/elektrolit ara yüzeyinin kapasitif davranış sergilemesinden kaynaklanır. Anodik yönde 0,7 V'un yukarısında Pt katalizörün PtO'ya yükseltgendiği, katodik yönde 0,5-1,0 V aralığında ise PtO'nun Pt'ye indirgendiği görülmektedir. Katalizörün yapısal ve kimyasal olarak geçirdiği değişimlerin tersinir olması halinde bu iki durum meydana gelmektedir (Wei *et al.* 2019; Prass *et al.* 2021).



Şekil 33. Karbon destekli Pt katalizöre ait çevrimsel döngü voltamogramı (Prass *et al.* 2021)

ECSA, katalizörlerin elektrokimyasal reaksiyonlar için sahip olduğu ulaşılabilir aktif merkez miktarının bir ölçüsüdür (Zhao *et al.* 2022). H_{UPD} yöntemi ile ECSA hesaplanırken, hidrojenin adsorpsiyonunu (Şekil 33'teki bordo taralı alan) ve desorpsiyonunu (Şekil 33'teki mavi taralı alan) temsil eden piklerin integre edilmesi ile bulunan alanlar dikkate alınır. Her iki alan değeri EDL'den ayrıştırılmış şekilde hesaplanır ve elde edilen değerlerin ortalamaları alınır (Mezalira and Bron 2013). ECSA hesabı için kullanılan formül (25) numaralı eşitlik ile gösterilmiştir:

$$ECSA \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{\text{Ortalama pik alanı} \left(\frac{A \times V}{cm^2} \right)}{0,21 \left(\frac{mC}{cm^2} \right) \times 28 \left(\frac{\mu g_{Pt}}{cm^2} \right) \times 50 \left(\frac{mV}{s} \right)} \quad (25)$$

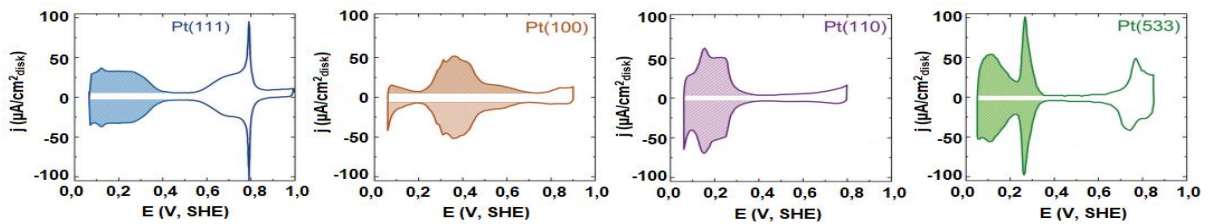
Eşitlik 25'te 0,21 (mC/cm²) değeri, Pt katalizör yüzeyine tek tabaka halinde adsorplanan hidrojen atomlarının, yüzeyden desorbe olması için gereken yük miktarını; 28 (μg_{Pt}/cm²) değeri, GC elektrot üzerindeki Pt katalizör yükleme miktarını; 50 (mV/s) değeri, tarama hızını temsil etmektedir (Ungan and Yurtcan 2019). Elektrokimyasal reaksiyona maruz kalan Pt nanopartiküllerin yüzdesi Pt kullanımı olarak tanımlanır (Zhao and Xu 2006). Bu değer bulunurken, Pt nanopartiküllerinin hem ECSA değerinden hem de geometrik alan (SA) değerinden yararlanılır. SA'nın formülü (26) numaralı eşitlik ile verilmiştir (You *et al.* 2012):

$$SA \left(\frac{m^2}{g} \right) = \frac{6}{21,4 \times 10^6 \left(\frac{g}{m^3} \right) \times d \text{ (nm)}} \quad (26)$$

Eşitlik 26'da 21,4 x 10⁶ (g/m³) değeri, Pt metalinin yoğunluğunu; d (nm) değeri ise küresel şekilli Pt nanopartiküllerin XRD analizinden hesaplanan kristal boyutunu temsil etmektedir. ECSA ve SA değerleri elde edildikten sonra Pt kullanım yüzdeleri, (27) numaralı eşitlik ile verilen formüle göre hesaplanır (You *et al.* 2012):

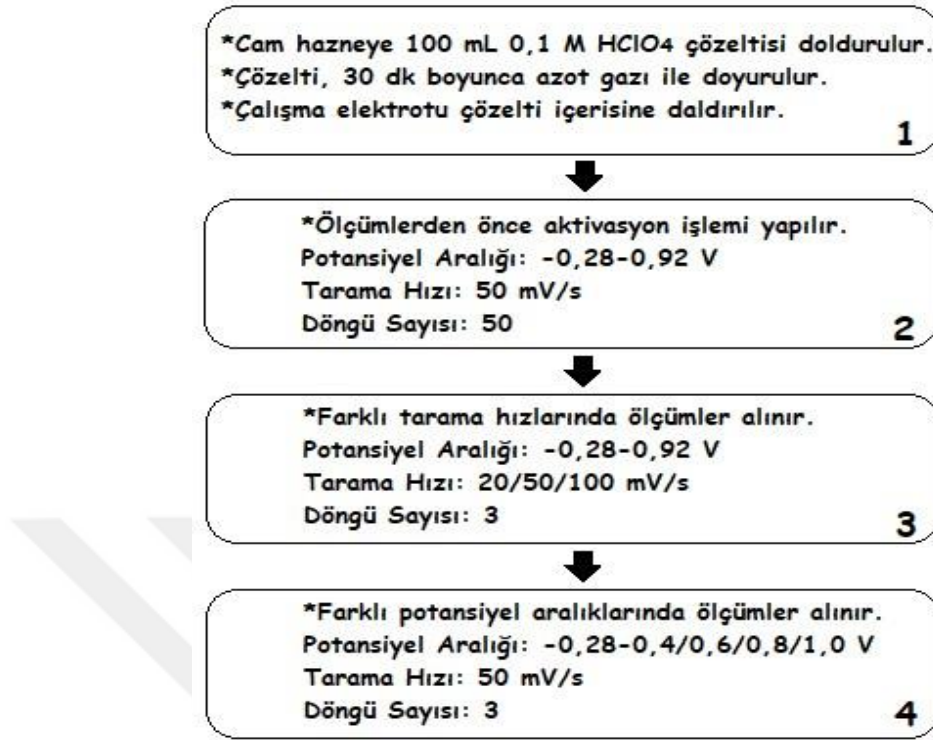
$$Pt \text{ kullanımı (\%)} = \left(\frac{ECSA}{SA} \right) \times 100 \quad (27)$$

Hidrojenin adsorplanma/desorplanma proseslerine ait pikler, saf Pt kristal yüzeylerinin her birinde farklı formlar almaktadır. Şekil 34'te verilen Pt (111), (100), (110) ve (533) kristal yüzeylerine ait çevrimsel döngü voltamogramlarındaki hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgelerinin farklı görünüşleri, bu durumu doğrulamaktadır (Wei *et al.* 2019).



Şekil 34. Farklı Pt kristal yüzeylerine ait çevrimsel döngü voltamogramları (Wei *et al.* 2019)

Pt ve PtCo katalizörler için yapılan CV analizlerinde, Şekil 35'te gösterilen işlem basamakları takip edilmiştir.



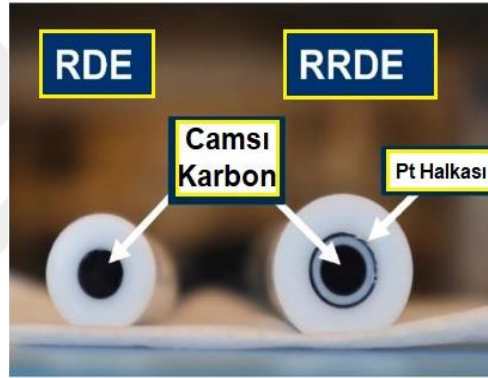
Şekil 35. CV analizi için uygulanan prosedür

PEM yakıt pillerinin ticarileşmesi için kullanılan bileşenlerin uzun ömürlü olması gerekmektedir. Özellikle, katalizör, katalizör destek malzemeleri ve membranlar üzerinde sıklıkla çalışılarak, bu bileşenlerin dayanımlarının artırılması hedeflenmektedir. Yakıt pili bileşenlerinin dayanımını gerçek sistemlerde test etmek kapsamlı ve zaman alıcı olabileceği için AST'ler geliştirilmiştir. AST protokollerinde yakıt pili sistemini zorlayacak stres faktörleri önceden belirlenir ve bunlar bozunmayı hızlandırıcı etkenler olarak, simüle edilmiş yakıt pili ortamında bileşenler üzerine uygulanır. DOE tarafından 2006 yılında geliştirilen ilk AST protokolleri dört şekilde sunulmuştur: 1) Belli bir potansiyel aralığında çevrimsel döngü uygulama 2) Yüksek sıcaklıkta ve yüksek potansiyelde bekletme 3) Yüksek sıcaklıkta ve düşük nemlendirmede uzun süreli OCV ölçümü 4) Yüksek sıcaklıkta ve farklı nemlendirme koşullarında çevrimsel döngü uygulama (Petrone *et al.* 2015; Zhang *et al.* 2015). PEM yakıt pili çalışmalarında katalizörün bozunmasını hızlandırmak için genellikle 0,6-1,2 V aralığında çevrimsel döngü (≥ 1000) işlemi yapılır (Marcu *et al.* 2012). Destek malzemesinde karbon korozyonunu tetiklemek için ise, katalizör yüksek bir potansiyelde ($\geq 1,2$ V) bekletilir (Dhanushkodi *et al.* 2013). Bu tez çalışmasında, Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahı gruplarından PEM yakıt pili performansı en iyi olan birer numune için, üç elektrotlu sistemde karbon korozyonu işlemi yapılmıştır. Katalizörler 24 saat boyunca 1,2 V potansiyel

altında azotla doymuş elektrolit içerisinde bekletilmiştir. Karbon korozyonundan sonra numunelerin TEM analizleri tekrarlanmıştır.

Lineer tarama voltametrisi (LSV)

Lineer tarama voltametrisi (LSV), elektroaktif bir türün yükseltgenme/indirgenme davranışını, anodik veya katodik olarak tek bir tarama yönünde uygulanan potansiyel ile inceleyen voltametri tekniğidir. Zamandan ve maliyetten tasarruf sağlayan LSV tekniği ile katalizörlerin ORR performansları değerlendirilir. Katalizörlerin LSV profilleri, hidrodinamik koşullar altında ve sabit bir tarama hızında, döner disk elektrot (RDE) veya döner halka-disk elektrot (RRDE) kullanılarak kaydedilir. RDE ve RRDE teknikleri, katalizörlerin ORR aktivitelerini ölçmeye ve reaksiyon mekanizmalarını belirlemeye yarayan güçlü teknikler olarak kabul edilmektedir (Xing *et al.* 2014; Bhuvanendran *et al.* 2022; Fruehwald *et al.* 2022-b). Şekil 36’da RDE ve RRDE için örnek bir gösterim verilmiştir.

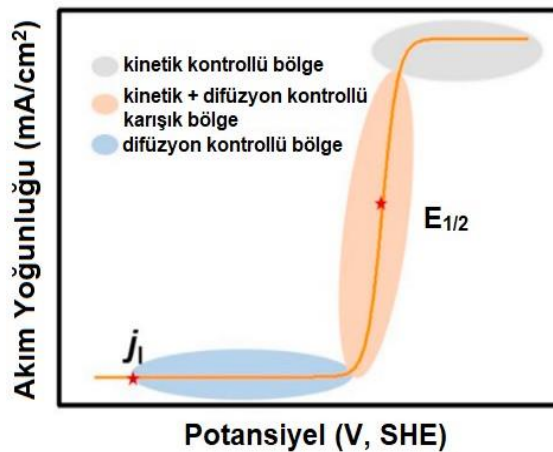


Şekil 36. RDE ve RRDE için örnek gösterim (Fruehwald *et al.* 2022-b)

Elektrot kinetiğinin tam olarak anlaşılması için, reaktantların elektrot yüzeyine transfer edilme mekanizmalarının bilinmesi de önemlidir. Reaktantlar elektrot yüzeyine, difüzyon, iyonik göç veya konveksiyon yoluyla taşınmaktadır. Difüzyon, konsantrasyon gradyanından ötürü, türlerin çok yoğun ortamdan az yoğun ortama doğru kendiliğinden hareketidir. İyonik göçte, yüklü iyon elektrolit içerisindeki bir elektrik alan etkisi altında hareket eder. Konveksiyonla taşınmada, mekanik bir karıştırıcı vasıtasıyla elektrolit ortamında büyük bir fiziksel hareket oluşturulur ve türler elektrot yüzeyine bu şekilde transfer edilir (Cai *et al.* 2014). RDE tekniğinde de elektrot 6000 rpm’ye varan yüksek hızlarda döndürülmektedir. RDE’nin hareketiyle elektrot yüzeyinden uzaklaşan çözelti, diskin merkezinde vakum etkisi yaratır ve bu sayede çözelti ortamındaki elektroaktif türler, elektrot yüzeyine daha çok çekilir. Konvektif bir sistem olan RDE tekniği ile elektrot üzerinde konsantrasyon polarizasyonunun olması büyük ölçüde engellenmiş olur (Yılmaz 2012; Bhuvanendran *et al.* 2022; Fruehwald *et al.* 2022-b). RRDE’nin çalışma prensibi RDE’ye benzerdir fakat bu elektrotta diskin etrafını çevreleyen ve

ikinci bir Teflon kılıfla ayrılmış Pt halkası bulunmaktadır. Pt halkası, elektrokimyasal reaksiyon ürünlerini ve yan reaksiyonları belirlemede oldukça faydalıdır (Fruehwald *et al.* 2022-b).

LSV yöntemi ile ORR için yapılan işlemler, O₂ ile doymuş bir elektrolit ortamında gerçekleştirilir. Ölçümler 5 veya 10 mV/s gibi düşük tarama hızlarında alınır ve RDE'nin dönüş hızı 400-2400 rpm aralığında değiştirilir. Tekrarlanabilir sonuçların elde edilmesi açısından elektrolitin akış hızının türbülanslı olması istenmez, laminar olması istenir. Bunu sağlamak için de elektrotun dönüş hızı 3000 rpm'den düşük tutulur (Bhuvanendran *et al.* 2022). Hidrodinamik koşullarda alınan LSV eğrileri ile, analitin kütle transferinin elektrot yüzeyi üzerinde oluşturduğu etki incelenir. Elektrotun dönüş hızının değiştirilmesi, difüzyon ve konveksiyon yoluyla yapılan kütle aktarımlarına ait akımların birbirinden ayrılmasını sağlar. Sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğu elektrotun dönüş hızına bağlı olarak değişir ve sonuç olarak S şeklini alan LSV eğrileri ortaya çıkar (Bhuvanendran *et al.* 2022). LSV eğrilerindeki elektrokatalitik prosesler üç bölgeye ayrılarak incelenebilir. Şekil 37'de verilen LSV eğrisinde, bu bölgelerin isimleri ve sınırları gösterilmektedir. Gri alanla işaretlenmiş yer, kinetik kontrollü bölgeyi temsil eder. 0,95 V'un üzerinde görülen bu bölgede, ORR kinetiği oldukça yavaş olduğu için, elektrokatalitik performans üzerindeki sınırlayıcı faktör yüzey reaksiyon kinetiğidir. Mavi alanla işaretlenmiş yer difüzyon kontrollü bölgeyi temsil eder. 0,6 V'un altındaki bu bölgede ORR kinetiği oldukça hızlandığı için, oksijen moleküllerinin elektrota difüzyonu yetersiz kalır ve bu durum elektrokatalitik performans üzerinde sınırlayıcı bir etki oluşturur. Artan potansiyele rağmen akım değeri sabit kaldığı için bir platoya ulaşılır. Bu platonun sonunda elde edilen en yüksek akım yoğunluğu, sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğudur. İki bölge arasında kalan ve turuncu ile işaretlenmiş yer, reaksiyon kinetiği ve difüzyon kontrollü karışık bölgedir. Bu bölgede elektrokatalitik performans üzerinde her iki etki de hakimdir. Katalizörün aktivitesinin değerlendirilmesi için kullanılan $E_{1/2}$ değeri, reaksiyon kinetiğinin ve difüzyonla aktarımın birleşik etkisini yansıtır (Wang *et al.* 2021-c; Bhuvanendran *et al.* 2022).



Şekil 37. Tipik bir ORR eğrisi (Wang *et al.* 2021-c)

ORR prosesinin anlaşılması için iyi tanımlanmış bir matematiksel modelin oluşturulması gerekmektedir. Bu matematiksel model, ORR üzerinde sınırlayıcı etki oluşturan iki polarizasyon türünü de içermelidir. Kütle transferinin sonsuz hızlı, reaksiyon kinetiğinin ise çok yavaş olduğu durumda aktivasyon polarizasyonu etkilidir. Reaksiyon kinetiğini temsil eden aktivasyon polarizasyonu ve akım yoğunluğu arasındaki ilişki, daha önce Eşitlik (6) ile verilen Butler-Volmer Denklemi ile ifade edilmiştir. Reaksiyon kinetiğinin çok hızlı, kütle transferinin ise yavaş olduğu durumda konsantrasyon polarizasyonu etkili olur. (28) numaralı eşitlikte verilen Levich Denklemi, elektrokimyasal reaksiyon hızı ile kütle transferi arasında ilişki kurmaktadır (Wang *et al.* 2021-c):

$$i_L = 0,62 \times n \times F \times D^{2/3} \times \omega^{1/2} \times \nu^{-1/6} \times C_0 \quad (28)$$

Levich Denklemi'nde, i_L , sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğunu, n , transfer edilen elektron sayısını, F , Faraday sabitini (96485 C/mol), D , oksijenin difüzyon katsayısını ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, 0,1 M HClO_4 ortamında), ω , elektrotun açısal hızını (rpm), ν , kinematik viskoziteyi ($0,01 \text{ cm}^2/\text{s}$), C_0 , doymuş elektrolit ortamındaki oksijen konsantrasyonunu ($1,5 \times 10^{-3} \text{ M}$, 0,1 M HClO_4 ortamında) temsil etmektedir (Wang *et al.* 2021-c). Koutecky-Levich (K-L) Denklemi, ORR sürecinin kapsamlı bir şekilde tanımlanması için reaksiyon kinetiği ve kütle transferi etkilerini kendi bünyesinde entegre eder. Bu denklem, RDE üzerinde kütle transferinin sebep olduğu etkileri bertaraf ederek, kinetik akım yoğunluklarının doğru şekilde tespit edilmesini sağlar. (29) numaralı eşitlik ile verilen K-L Denklemi'nde, i , RDE ile ölçülen akım yoğunluğunu, i_K , kinetik akım yoğunluğunu, i_L , sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğunu temsil etmektedir (Liu *et al.* 2021; Wang *et al.* 2021-c):

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_K} + \frac{1}{0,62 \times n \times F \times D^{2/3} \times \omega^{1/2} \times \nu^{-1/6} \times C_0} \quad (29)$$

LSV profillerinden yola çıkılarak elde edilen sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğu (i_L), kinetik akım yoğunluğu (i_K), spesifik aktivite, kütle aktivitesi, başlangıç potansiyeli, yarı-hücre potansiyeli ($E_{1/2}$), Tafel eğimi, transfer edilen elektron sayısı, H_2O_2 oluşum yüzdesi, dönüşüm frekansı (TOF) gibi parametreler üzerinden katalizörlerin ORR aktiviteleri değerlendirilir (Bhuvanendran *et al.* 2022). Bu parametrelerin hesaplanması ve literatürdeki değerlerle kıyaslanması için, RDE ile 1600 rpm dönüş hızında alınan ölçümler esas alınır (Liu *et al.* 2019).

Sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğu (i_L): Difüzyon kontrollü bölgede akım yoğunluğunun ulaştığı en yüksek değerdir. Levich Denklemi'ne göre elektrotun dönme hızının karekökü ile orantılı olan i_L değeri, deneysel koşullardan oldukça etkilenir (Bhuvanendran *et al.* 2022).

Kinetik akım yoğunluğu (i_K): 0,7-0,95 V aralığında SHE'ye karşı elde edilen akım yoğunluğu değerleri, kinetik akım yoğunluğu (i_K) olarak adlandırılır. Elektrotun dönüş hızından nispeten bağımsız olan i_K değerleri, tamamen ORR kinetiği tarafından kontrol edilir. i_K değeri, K-L grafiğinden tespit edilebilir. K-L grafiğinde, kinetik-difüzyon kontrollü bölge içerisinde, RDE'nin farklı dönüş hızlarında ölçülen akım değerlerinin tersi, elektrotun dönüş hızının karekökünün tersine karşı grafik edilir. Ortaya çıkan lineer doğrudan, y eksenine yapılan ekstrapolasyon ile belirlenen kesişim noktası, i_K değerinin tersini verir. Bu kesişim noktasında RDE dönüş hızının sonsuz olduğu dolayısıyla reaksiyonun kütle transferi ile sınırlı olmadığı kabul edilir (Masa *et al.* 2014; Fruehwald *et al.* 2022-b). K-L grafiğine alternatif olarak daha pratik ve yaygın olarak kullanılan yöntem, (30) numaralı eşitlikte verilen formüle göre i_K 'nın hesaplanmasıdır:

$$i_K = \frac{i_L \times i}{i_L - i} \quad (30)$$

Kütle aktivitesi: Katalizörün ORR etkinliğinin değerlendirilmesi için sıklıkla kullanılan bir parametre olan kütle aktivitesi, i_K değeri üzerinden (31) numaralı eşitliğe göre hesaplanır (Bhuvanendran *et al.* 2022):

$$\text{Kütle aktivitesi} = \frac{i_K}{\text{WE Üzerindeki Katalizör Yükleme}} \quad (31)$$

Spesifik aktivite: ORR aktivitesi için diğer bir önemli parametre olan spesifik aktivite, (32) numaralı eşitliğe göre hesaplanır (Bhuvanendran *et al.* 2022):

$$\text{Spesifik aktivite} = \frac{\text{Kütle aktivitesi}}{\text{ECSA}} \quad (32)$$

Başlangıç potansiyeli: S şeklindeki LSV eğrisinin başlangıcında neredeyse sabit şekilde ilerleyen akımın, çizdiği hattın saptmaya başladığı ve artışa geçtiği noktadaki potansiyel değeri, başlangıç potansiyelidir. Bu değeri belirlemek için, LSV eğrisi üzerinden doğrudan okuma yapılabilir veya sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğunun %5'ini veren değere karşılık gelen potansiyel değeri başlangıç potansiyeli olarak kabul edilebilir (Bhuvanendran *et al.* 2022).

Yarı-hücre potansiyeli ($E_{1/2}$): Adından da anlaşılacağı üzere, LSV eğrisinde sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğunun yarısına eşit olan akım yoğunluğunu veren potansiyel değeri, $E_{1/2}$ olarak kabul edilir. S şeklindeki LSV eğrisinin orta noktası belirlendikten sonra grafik üzerinden okuma yapılarak da $E_{1/2}$ belirlenebilir. Daha pozitif $E_{1/2}$ değeri, katalizör için daha yüksek aktivite anlamına gelmektedir (Bhuvanendran *et al.* 2022).

Tafel eğimi: Tafel analizinin önemli çıkarımlarından biri olan Tafel eğimleri ile reaksiyon mekanizması aydınlatılmaktadır. Potansiyelin, $\log(i_K)$ değerlerine karşı çizilmesi ile

elde edilen Tafel grafiklerinde, çok kristalli Pt katalizörler için iki lineer bölge görülmektedir. Bu iki lineer bölge üzerinden Tafel eğimleri hesaplanmakta ve eğimler genel olarak 30-120 mV/dec aralığında değişen değerler almaktadır. Tafel eğiminin değişimi, reaksiyon mekanizmasının da değiştiğine işaret etmektedir (Anantharaj and Noda 2022).

Transfer edilen e^- sayısı: K-L grafiklerinde çizilen lineer doğrunun eğimi i_L değerini vermektedir. Bu değer Levich Denklemi'ne yerleştirildiğinde, ORR için transfer edilen elektron sayısı hesaplanır. Oksijenin $4e^-$ üzerinden doğrudan suya indirgenmesi istenir. Oksijenin $2e^-$ 'lu mekanizma üzerinden suya indirgenmesi, istenmeyen yan ürün olan H_2O_2 'yi açığa çıkarır. RRDE kullanıldığı zaman transfer edilen elektron sayısı daha hassas şekilde ölçülür ve üretilen H_2O_2 miktarının yüzdesi tespit edilebilir (Fruehwald *et al.* 2022-b).

% H_2O_2 : ORR esnasında açığa çıkan H_2O_2 gibi ara ürünlerin yüzdesi, RRDE'deki disk akımı ve halka akımı kullanılarak hesaplanabilmektedir (Bhuvanendran *et al.* 2022).

Dönüşüm Frekansı (TOF): Birim zamanda ve katalizörün birim aktif merkezinde indirgenen oksijen molekülü sayısı olarak tanımlanır (Bhuvanendran *et al.* 2022).

Bu çalışmada hazırlanan Pt ve PtCo katalizörlerin LSV analizleri, önceden O_2 ile doyurulmuş 0,1 M $HClO_4$ elektrolit ortamında gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 5 mV/s tarama hızında ve RDE'nin 100, 400, 900, 1600 ve 2500 rpm'lik dönüş hızlarında alınmıştır. Katalizörlerin ORR aktiviteleri, i_L , i_K , kütle aktivitesi, spesifik aktivite, başlangıç potansiyeli, $E_{1/2}$ ve katodik Tafel eğimi üzerinden değerlendirilmiştir.

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS)

EIS, PEM yakıt pillerinde yaşanan polarizasyon kayıplarının birbirlerinden bağımsız olarak incelenmesine olanak veren, popüler bir laboratuvar tekniğidir. EIS analizinin PEM yakıt pillerindeki genel kullanım amaçları aşağıdaki gibi sıralanabilir (Wu *et al.* 2008):

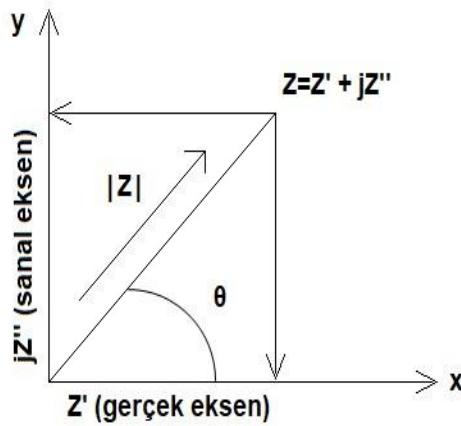
- ORR kinetiğini analiz etmek
- MEA bileşenlerini değerlendirmek ve optimize etmek
- Elektrotun kapasitif özelliğini belirlemek
- Omik direnç, yük transfer direnci ve kütle transfer direnci gibi direnç değerlerini nicel olarak tespit etmek

EIS prensibine giriş yapmadan önce alternatif akım (AC) ve empedans (Z) kavramları için kısa tanımlar yapılmıştır:

Alternatif akım (AC): Akımın genliği ve yönünde periyodik olarak değişim gözleniyorsa, bu elektrik akımı AC olarak adlandırılır.

Empedans (Z): AC teorisindeki direncin karşılığı empedans değeridir. Ohm Yasası'na göre, doğru akım (DC) teorisinde ölçülen direnç frekans faktöründen bağımsızken ($f=0$), AC teorisinde ölçülen empedans değeri frekansa bağlı olarak değişir ($f \neq 0$) (Yanardağ 2019).

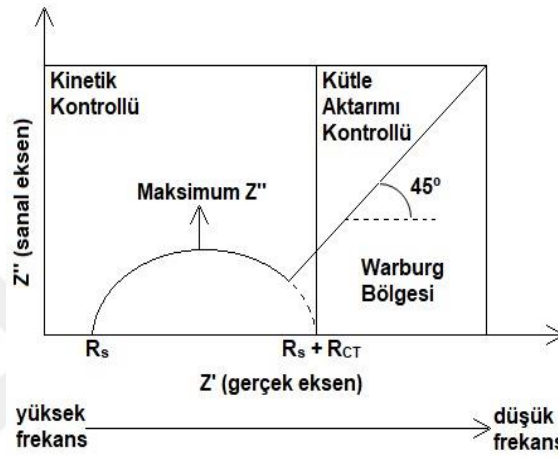
EIS tekniğinde sisteme harmonik bir potansiyel veya akım sinyali uygulanır ve sistemin empedans cevabı frekansın fonksiyonu olarak kaydedilir. Frekans yanıt analizörü kullanılarak sistemin verdiği tepki analiz edilir ve empedans spektrumları oluşturulur. Empedans ölçümlerinde karakteristik olarak kullanılan frekans aralığı 1 Hz-100 kHz'dir. Empedans ölçümleri, akımın (galvanostatik) veya potansiyelin (potansiyostatik) harmonik bir sinyal yoluyla uyarıldığı iki çalışma modunda gerçekleştirilebilir. Empedans eğrilerinde ölçülen direncin gerçek eksenindeki karşılığı x-ekseni üzerinde, sanal eksenindeki karşılığı ise y-ekseni üzerinde gösterilir (Wu *et al.* 2008; Niya and Hoorfar 2013; Yanardağ 2019). Şekil 38'deki koordinat düzleminde, toplam empedansın gerçek ve sanal eksenindeki bileşenleri vektörel olarak gösterilmiştir (Yanardağ 2019).



Şekil 38. Toplam empedansın gerçek ve sanal eksenindeki bileşenleri (Yanardağ 2019)

EIS analizi ile elde edilen sonuçlar iki farklı şekilde sunulur. Bunlardan ilki olan Nyquist diyagramında, negatif sanal empedans değerleri, gerçek empedans değerlerine karşı grafik edilir. Farklı alanlara sahip elektrotların EIS yanıtlarını birbirleriyle kıyaslamak için, alana özgü empedans değerleri de (empedans değerleri WE'nin geometrik alanı ile çarpılır) Nyquist diyagramlarında kullanılabilir. Şekil 39'da Nyquist diyagramı için örnek bir gösterim verilmiştir. Her veri noktasının farklı bir frekans değerini temsil ettiği bu diyagramda, x-ekseninin sol tarafı yüksek frekans bölgesi, sağ tarafı ise düşük frekans bölgesi olarak adlandırılır. Yüksek frekans bölgesinde yük aktarım süreçleri baskındır. Yarım dairenin x-eksenini ilk kestiği noktadan elektrolit direnci (R_s), çap değerinden ise yük transfer direnci (R_{CT}) hesaplanır. R_{CT} 'nin düşük olması, malzemenin içerisindeki yük aktarımının, hızlı bir şekilde gerçekleştiğini gösterir. Yarım dairede Z'' değerinin maksimuma ulaştığı noktadan zaman sabiti hesaplanır ve bu değer de yük aktarımının hızı ile ilişkilidir. Düşük frekans

bölgesinde, elektrot/elektrolit ara yüzeyindeki redoks türlerine ait kütle aktarım süreçleri baskındır. Warburg bölgesi olarak bilinen bu bölgede, yarım daireden sonra 45°'lik eğim açısına sahip bir doğru oluşumu görülür. Eğim açısının 45°'den sapması, sistem içerisinde ideal olmayan bazı durumların meydana gelmesinden kaynaklanır. EIS analiz sonuçlarının ikinci sunum şekli olan Bode diyagramlarında, $\log |Z|$ değerleri veya ölçülen faz açıları (ϕ), $\log f$ değerlerine karşı grafik edilir. Bode diyagramları Nyquist diyagramlarına göre daha az kullanılsa da, uygulanan frekansa karşılık, direnç, kapasitans ve iyon difüzyonunda meydana gelen değişimler bu diyagramlar ile daha hassas bir şekilde ölçülür (Laschuk *et al.* 2021).



Şekil 39. Nyquist diyagramı (Laschuk *et al.* 2021)

Nyquist diyagramları, dirençler, kapasitörler ve indüktörler gibi farklı bileşenlerin kombinasyonları olarak ifade edilen Eşdeğer Elektrik Devresi (EEC) kullanılarak yorumlanabilmektedir (Padha *et al.* 2022). Elektrokimyasal bir sistemde gerçekleşen prosesleri açıklamak için, klasik olarak kullanılan EEC'ler arasından seçim yapılabilir veya sayısal modellemeler yapılarak yeni EEC'ler oluşturulabilir (Darowicki and Gawel 2017). Doğrusal ve kararlı sistemlerin EIS yanıtları, Kramer-Kronig adı verilen matematiksel ifadelerle uygun olmalıdır. Bir sistem için ölçülen empedans değerleri, o sistem için önerilen EEC modeline iyi bir şekilde uyarlanabiliyorsa, Kramer-Kronig koşulu sağlanmış olur, aksi takdirde koşul yerine getirilmez ve önerilen EEC sistem için uygun olmaz. Kramer-Kronig koşulunu sağlamayan EEC'ler de yetersiz sayıda devre elemanı kullanılır (Niya and Hoorfar 2013). EEC'lerin daha iyi anlaşılması için, ana devre elemanlarının tanıtılması gerekmektedir:

Direnç (R): Bu devre elemanına sinüzoidal bir potansiyel uygulandığı zaman, Z değeri R değerine eşit olur. Aynı zamanda potansiyel ve akım arasında faz açısı gözlenmez. Bağlantı elemanlarından kaynaklı dirençler, MEA'daki bileşenlerin birbirlerine temas etme dirençleri, elektrolit direnci ve yük transfer direnci, PEM yakıt pilinde karşılaşılabilecek direnç türleridir.

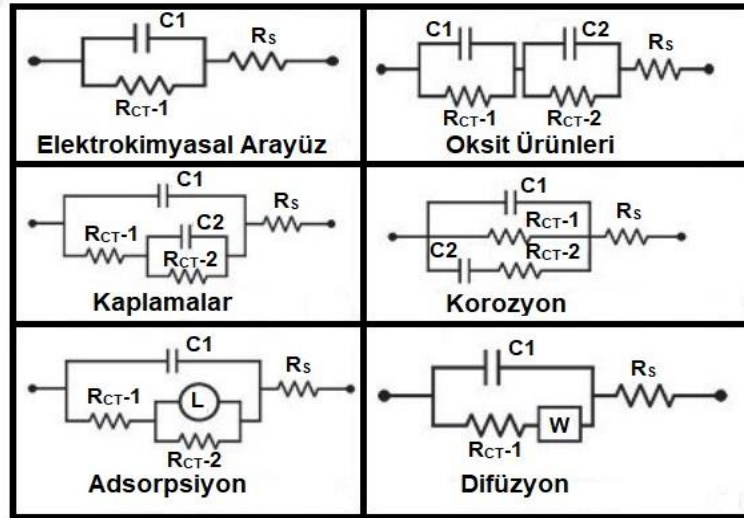
Kapasitans (C_{dl}): Elektrot/elektrolit ara yüzündeki EDL kapasitesidir. Bu devre elemanına sinüzoidal bir potansiyel uygulandığı zaman, potansiyel ve akım arasında 90°'lik bir faz açısı oluşur ve akım potansiyelden daha önde ilerler. Z değeri de frekansa bağlı olarak değişir (Yanardağ 2019).

İndüktans (L): EEC'lerde daha az rastlanılan bu devre elemanı, manyetik alan içerisindeki bir indüktörün enerji depolama kapasitesini temsil eder ve metal yüzeylerle yakın temasın olduğu durumlarda kullanılır (Laschuk *et al.* 2021). İndüktörlerde de potansiyel ve akım arasında 90°'lik bir faz açısı vardır fakat bu sefer potansiyel akımdan daha önde ilerler.

Warburg Difüzyon Direnci (W): EEC'lerde difüzyon kontrollü elektrokimyasal reaksiyonları açıklamak için kullanılır. Bu devre elemanı, R_{CT} ile bağlantılıdır ve düşük frekans bölgesinde, iyonların difüzyonundaki sınırlamalardan kaynaklanan etkileri temsil eder (Yanardağ 2019).

Sabit Faz Elementi (CPE): CPE, elektrot yüzeyinin homojen olmaması sonucu, akım yoğunluğu dağılımında eşitsizlik meydana geldiğinde, C_{dl} yerine kullanılan bir devre elemanıdır (Niya and Hoorfar 2013).

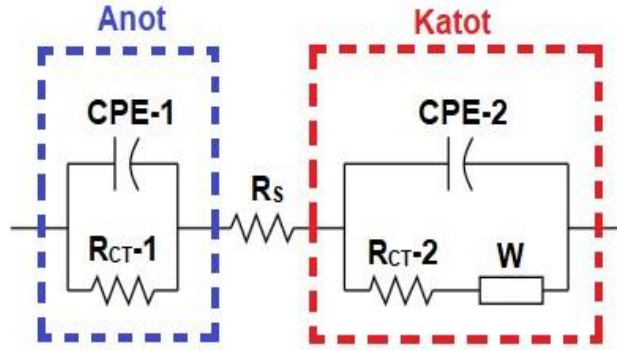
Şekil 40, farklı prosesler için geçerli olan EEC modellerini sunmaktadır.



Şekil 40. Farklı proseslerin EEC modelleri (Hernández *et al.* 2020)

PEM yakıt pilleri için yapılan EIS çalışmalarında sıklıkla önerilen Randles EEC modeli, Şekil 41 ile gösterilmiştir. Elektrotların gözenekli yapısını ve elektrik akımındaki homojen olmayan dağılımları temsil etmek için C_{dl} yerine CPE'nin kullanımı tercih edilmektedir (Darowicki and Gawel 2017). Anot elektrotu için CPE ve R_{CT} devre elemanları kullanılırken, katot elektrotu için CPE, R_{CT} ve W elemanları kullanılmıştır. Katot elektrotta ORR sonucu su çıkışının olması, reaktantların kütle transferi için ek sınırlamalar oluşturmakta ve W devre

elemanının bu elektrot için kullanılmasını daha anlamlı kılmaktadır. Devrenin ortasında yer alan R_s direnci, membran elektrolitin direnci için kullanılmıştır (Travassos *et al.* 2013).



Şekil 41. Randles EEC modeli (Travassos *et al.* 2013)

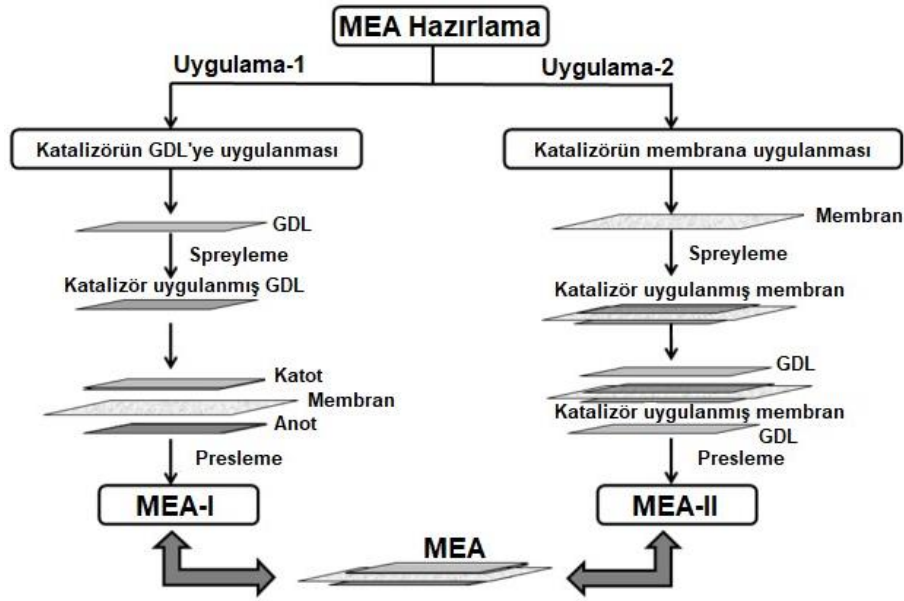
Pt ve PtCo katalizörlerin empedans ölçümleri, üç elektrotlu sistemin EIS arayüzünün potansiyostatik (@0,9 V) çalışma modunda gerçekleştirilmiştir. Negatif sanal empedans değerleri, gerçek empedans değerlerine karşı grafik edilerek Nyquist diyagramları çizilmiştir. Iviyum yazılımı ile Nyquist diyagramlarına en iyi uyumu sağlayan EEC modeli oluşturulmuştur. Eşdeğer devre modelinde yer alan her bir eleman için direnç değerleri hesaplanmıştır.

PEM yakıt pili ölçümleri

Polarizasyon eğrileri, tekli veya yığın halindeki yakıt pillerinin pil performansını analiz etmek için kullanılan standart bir elektrokimyasal tekniktir. Ölçümler sabit koşullar altında gerçekleştirilir ve akım yoğunluğu değerleri, potansiyelin fonksiyonu olarak kaydedilir. Potansiyel değerlerinin ve güç yoğunluğu değerlerinin (potansiyel x akım yoğunluğu) akım yoğunluğuna karşı grafik edilmesiyle polarizasyon eğrileri oluşturulmaktadır. Bu eğriler, PEM yakıt pillerinin yaşadığı performans kayıpları hakkında da bilgi vermektedir (Wu *et al.* 2008).

PEM yakıt pili performans ölçümleri için öncelikle MEA hazırlanması gerekmektedir. MEA, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği yer olduğu için PEM yakıt pilinin kalbi olarak nitelendirilir. MEA hazırlanırken katalizör çözeltisi ya GDL ya da membran üzerine doğrudan uygulanır. Şekil 42’de, her iki uygulama şekli için MEA hazırlama basamakları gösterilmiştir. MEA’nın dizaynını ilgilendiren ve pil performansını etkileyen bazı parametreler şunlardır (Maiyalagan and Pasupathi 2010):

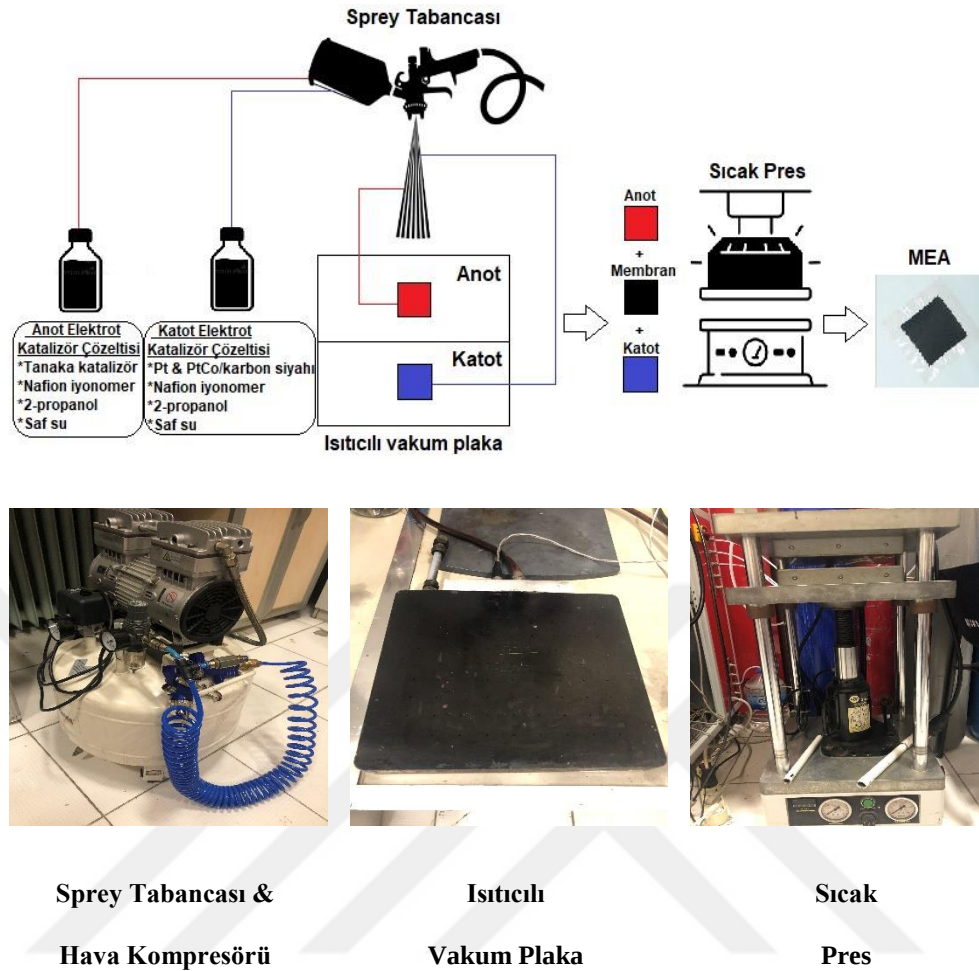
- Katalizör çözeltisinin içeriği
- Katalizör çözeltisinin uygulama şekli
- Presleme sıcaklığı
- Presleme zamanı



Şekil 42. İki farklı uygulama ile MEA hazırlama basamakları (Maiyalagan and Pasupathi 2010)

Bu çalışmadaki MEA'lar birinci uygulama yolu seçilerek hazırlanmıştır. Katalizör çözeltisinin spreyleneceği GDL'ler, kenar uzunlukları 2,1 cm x 2,1 cm olacak şekilde kesilmiştir. MEA'nın anot elektrot kısmında ticari Tanaka katalizörü (Pt/C), katot elektrot kısmında ise orijinal ve ısıtılmış işlem görmüş karbon siyahları ile destekli Pt ve PtCo katalizörler kullanılmıştır. Genel kabul gören bir değer olduğu için her iki elektrotta $0,4 \text{ mg/cm}^2$ katalizör yüklemesi yapılmıştır (Litster and McLean 2004). Anot elektrotun katalizör çözeltisi hazırlanırken, Tanaka katalizörü ve Nafion çözeltisi kütlece 70:30 oranında bir araya getirildikten sonra, 2-propanol (4 mL) ve saf su (2 mL) içinde çözülmüştür. Katalizör çözeltisi en az bir gün süre ile karıştırılarak homojenize edilmiştir ve daha sonra sprey tabancası ile GDL üzerine uygulanmıştır. Spreyleme yapılırken GDL'ler ısıtıcı vakum plaka üzerine yerleştirilmiş ve sıcaklık 70°C 'ye ayarlanmıştır. Böylece çözücülerin yüzeyden uzaklaşması sağlanmıştır. Katot elektrotun katalizör çözeltisinde, Tanaka katalizörü yerine bu çalışma kapsamında sentezlenen Pt ve PtCo katalizörleri kullanılmıştır. Geriye kalan her şey, anot elektrotun hazırlanma prosedüründe olduğu gibidir. Anot ve katot elektrotları hazırlandıktan sonra, 5 cm x 5 cm boyutlarında kesilmiş Nafion-212 membran, katalizör tabakaları ile temas edecek şekilde elektrotların arasına yerleştirilmiştir. Üst üste dizilen üç tabaka alüminyum folyo arasına koyularak, 3 dk süreyle, 130°C sıcaklık ve 400 psi basınçta preslenmiştir. Presleme sonucunda elde edilen bütünleşik yapı, PEM yakıt pili test istasyonunda MEA olarak kullanılmıştır. Bu şekilde her katalizör için MEA oluşturulmuştur. MEA hazırlama prosedürü ve hazırlık aşamasında kullanılan sprey tabancası & hava kompresörü, ısıtıcı vakum plaka ve sıcak pres gibi cihazlar Tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. MEA Hazırlama Prosedürü ve Kullanılan Ekipmanlar

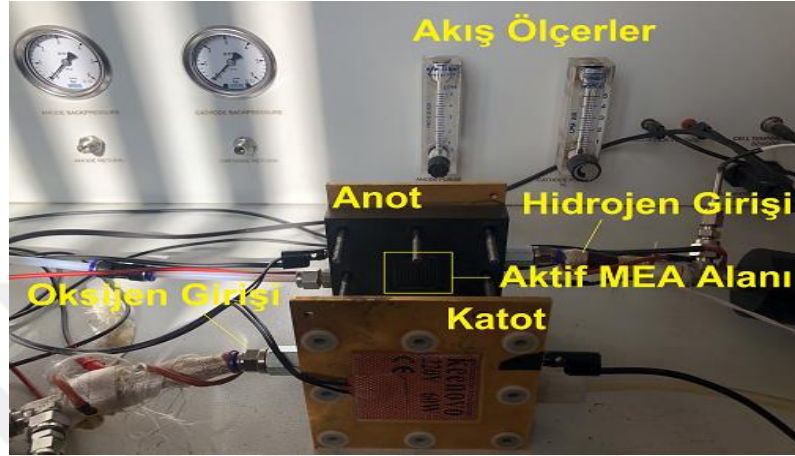


Karbon siyahı ile destekli Pt ve PtCo katalizörlerin PEM yakıt pili performansı, Henatech (600 W) marka yakıt pili test istasyonu kullanılarak ölçülmüştür. Hazırlanan MEA'lar, Şekil 43'te gösterilen tekli yakıt pilinin gaz akış kanalları üzerinde bulunan aktif alana yerleştirilmiştir. Ölçümlerden önce sistemden yaklaşık bir saat boyunca azot gazı geçirilmiştir. Nemlendirme tanklarının, gaz akış hatlarının ve yakıt pilinin sıcaklığı 70 °C'ye ayarlanmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldıktan sonra yakıt pilinin anot tarafına hidrojen gazı, katot tarafına ise oksijen gazı beslenmiştir. Gazların hacimsel debileri 0,25 slpm (dakikadaki standart litre) olarak belirlenmiştir. Polimer membranın proton iletkenliğini sürdürmesi için, reaktant gazlar yakıt piline nemlendirilerek gönderilmiştir. Pile bağlı olan yük sistemi açıldıktan sonra, her 30 dakikada bir potansiyele karşılık akım değerleri ölçülmüştür. Potansiyel değerleri, OCV değerinden itibaren 0,05 V aralıklarla azaltılarak değiştirilmiştir. Elde edilen potansiyel/akım verileri ile polarizasyon eğrileri oluşturulmuştur. Bu çalışma kapsamında hazırlanan her MEA, aşağıdaki iki koşulda, iki gün süreyle alınan pil performans testlerine tâbi tutulmuştur:

- İlgili pil, ölçüm aralarında 0,6 V'ta bekletilmiştir.

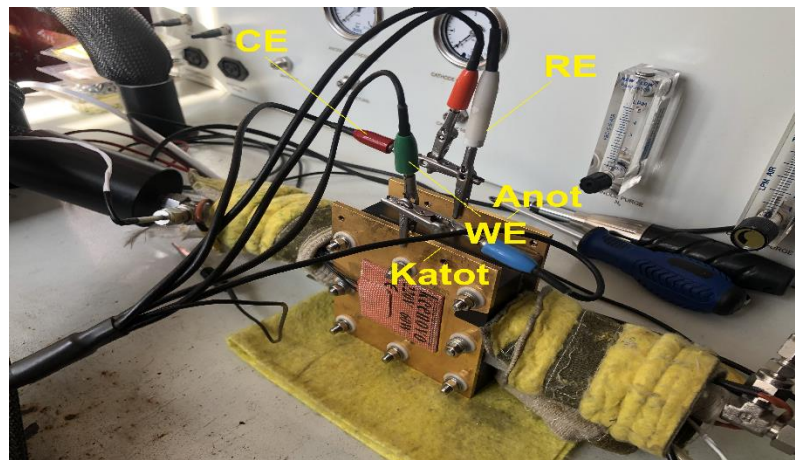
- İlgili pil, ölçüm aralarında 0,1 V'ta bekletilmiştir.

0,6 V, MEA'da hidrodinamik dengenin kurulduğu bir potansiyel değeri olduğu için bekletme potansiyeli olarak tercih edilmiştir. MEA'dan çekilen akım yoğunluğu düşük potansiyelde arttığı için üretilen su miktarı da artmakta, dolayısı ile reaktantların kütle transferinde problemler yaşanmaktadır. 0,1 V ise, pilin bu zorlayıcı koşullar altında verdiği performansı görmek açısından bekletme potansiyeli olarak tercih edilmiştir.



Şekil 43. PEM yakıt pili test istasyonundaki tekli yakıt pili

PEM yakıt pili performansı en iyi olan Pt ve PtCo katalizörlere, yakıt pili test istasyonuna bağlanan harici bir potansiyostatla (Gamry Interface 1010B) yaşlandırma işlemi yapılmıştır. Kurulan düzenek Şekil 44'te verilmiştir. Yaşlandırma işlemi için yakıt pilinin anot tarafına hidrojen gazı, katot tarafına azot gazı beslenmiştir. Katalizörler, 0,6-1,2 V potansiyel aralığında, 50 mV/s tarama hızı ile 1000 döngülük bir yaşlandırma işlemine maruz bırakılmıştır. Bu işlem bittikten sonra katalizörlerin PEM yakıt pili performansları (0,1 V'ta bekletme koşulunda) tekrar ölçülerek, performans kayıpları tespit edilmiştir.



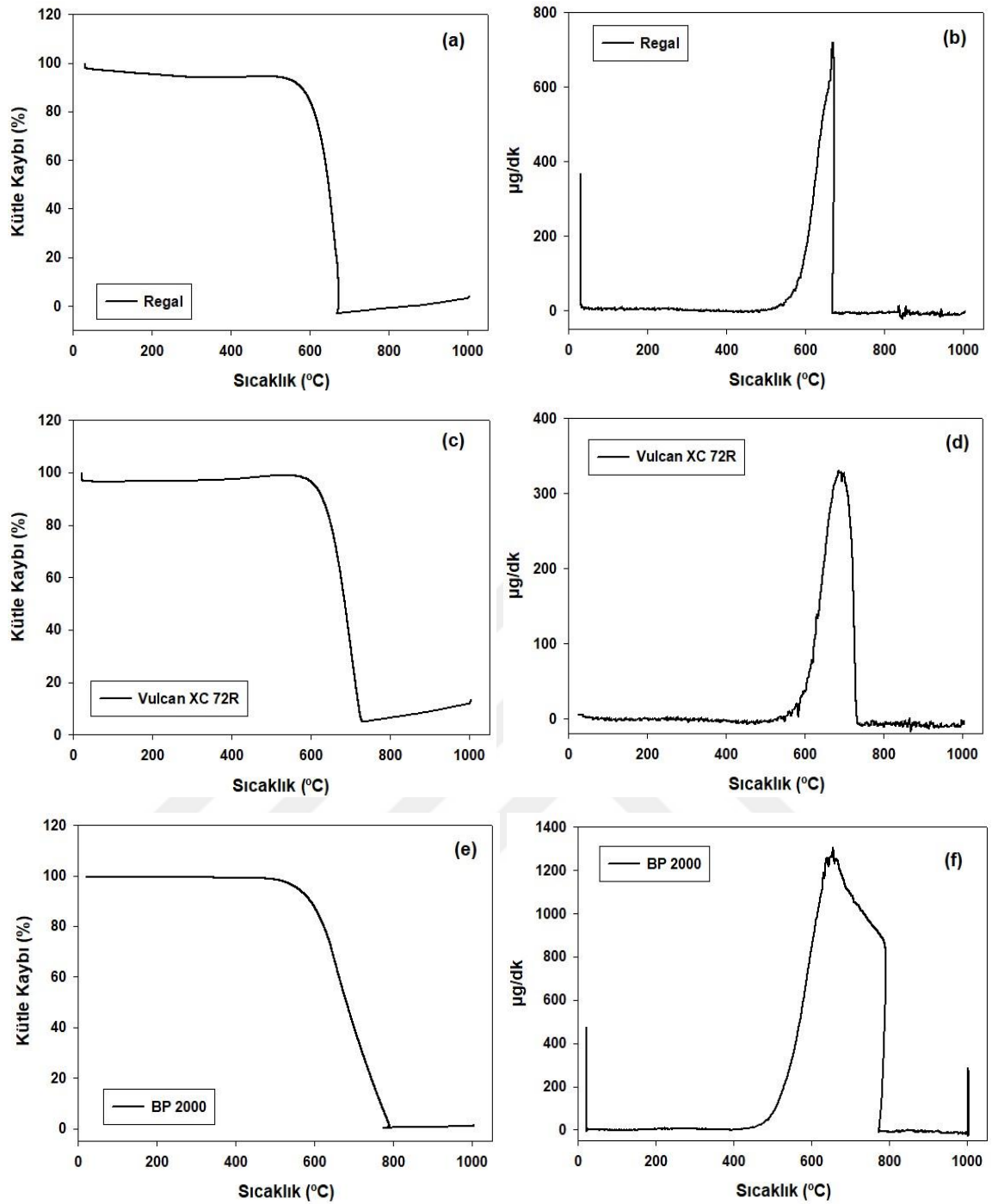
Şekil 44. Yaşlandırma yapmak için kurulan yakıt pili düzeneği

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Destek Malzemelerinin Karakterizasyonları

TGA & DTG analizleri

Karbon siyahlarının orijinal halleri için yapılan TGA ve DTG analizleri Şekil 45'te gösterilmiştir. Azot atmosferinde alınan TGA analizlerine bakıldığında, bütün karbon siyahlarının tek aşamalı bir termal bozunma profiline sahip olduğu gözlenmiştir. Vulcan XC 72R karbon siyahı 580-734 °C aralığında (Sharma *et al.* 2012; Rodrigues *et al.* 2022), BP 2000 karbon siyahı 470-780 °C aralığında (Fruehwald *et al.* 2020), Regal karbon siyahı ise 530-670 °C aralığında (Sharma *et al.* 2012) belirgin bir kütle kaybına uğramıştır. Bu kütle kayıpları, karbon yapısının tamamıyla bozunması sonucu gerçekleşmektedir. Ayrıca karbon yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı (karboksilik asit, karbonil, anhidrit vb.) yükselen sıcaklıkla birlikte kütle kaybını arttırmaktadır (Rodrigues *et al.* 2022). Vulcan XC 72R karbon siyahı, BP 2000 ve Regal karbon siyahlarına göre daha iyi bir termal stabilite sergilerken, BP 2000 karbon siyahı en erken bozunmaya başlayan karbon siyahı olmuştur (Ficicilar *et al.* 2010). Şekil 45'te (b), (d), (f) şıklarında verilen DTG eğrilerinde kütle değişiminin maksimum olduğu sıcaklık Vulcan XC 72R için 689 °C, BP 2000 için 655 °C ve Regal için 668 °C olmuştur. Chiang *et al.* (2015) Vulcan XC 72R karbon siyahı için hava ortamında yaptıkları DTG analizinde, kütle değişiminin maksimum olduğu sıcaklığı 712 °C olarak bulmuştur. Fruehwald *et al.* (2020) ise BP 2000 karbon siyahı için hava ortamında yaptıkları DTG analizinde, kütle değişiminin maksimum olduğu sıcaklığı 655 °C dolaylarında bulmuştur. Sharma *et al.* (2012) Regal 330 için azot ortamında yaptıkları TGA analizinde %90 oranında kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklığı 696 °C olarak belirlemiştir. Karbon siyahları için yapılan TGA & DTG analiz sonuçlarının literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

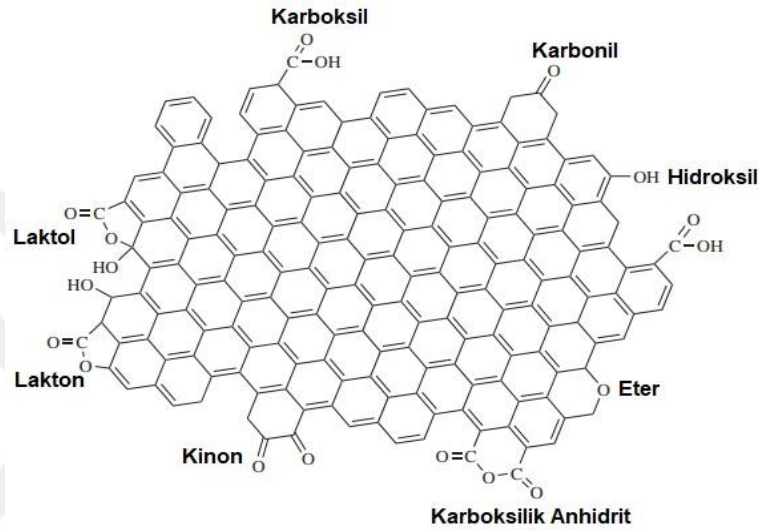


Şekil 45. Karbon siyahlarının orijinal hallerinin TGA ve DTG analizleri (a-b) Regal (c-d) Vulcan XC 72R (e-f) BP 2000

FTIR analizleri

Karbon siyahları, küresel şekilli karbon nanopartiküllerin içerisinde belirli bir dizilimde yer alan karbon katmanlarından ibarettir fakat yapıda başka elementler de bulunmaktadır. Hidrokarbonlardan üretilen karbon siyahlarında, karbon katmanlarının kenarlarından sarkmış vaziyette bulunan ve genellikle hidrojenle doyurulan bağlar mevcuttur. Hidrojenden başka yapıda çoğunlukla bulunan diğer bir element oksijendir. Oksijen, karbon siyahı üretilirken veya depolanırken yapı içerisine dahil olabilir. Oksijen atomlarının varlığı, 1000 °C'nin üzerinde ısıtıl

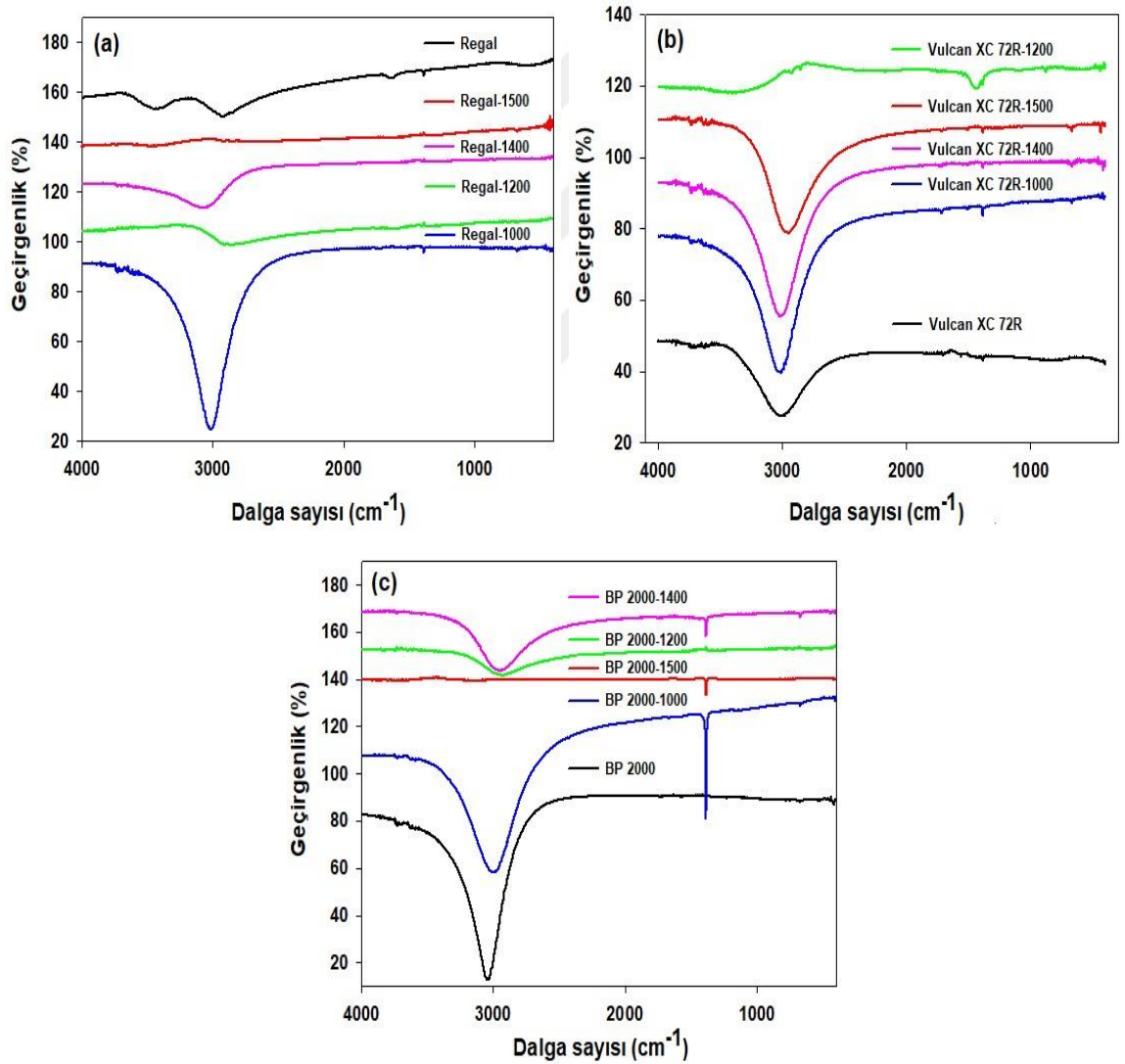
işlem gören karbon malzemelerinde bile kaçınılmaz olmaktadır. Şekil 46'da karbon atomlarının oluşturduğu aromatik düzlemde yer alan ve oksijen içeren fonksiyonel grupların kimyasal yapıları gösterilmiştir. Bunların haricinde kükürt, azot ve halojenler gibi diğer elementler de karbon yüzeyine tutunabilir. Karbon siyahlarının yüzey özellikleri, yüzeye sabitlenen yabancı elementlerin varlığından etkilenir ki bu durum, karbon siyahlarının farklı uygulamalardaki özelliklerini de değiştirir (Boehm 1994; Zhao *et al.* 2020). Karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların tespit edilmesi için birçok spektroskopik yöntemin arasında IR spektroskopisi sıklıkla kullanılır.



Şekil 46. Farklı fonksiyonel grupların bağlı olduğu aromatik tabaka düzlemi (Othmer 2004)

Şekil 47 (a), (b) ve (c) sırasıyla orijinal ve ısıtılmış Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahlarına ait FTIR spektrumlarını göstermektedir. Regal-1000, Vulcan XC 72R grubu (Vulcan XC 72R-1200 hariç), BP 2000 grubu (BP 2000-1500 hariç) için 3738 cm^{-1} ve 3600 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla izole durumdaki hidroksil gruplarını ve birbirleriyle bağ yapan (OH-OH) hidroksil gruplarını temsil etmektedir. Regal numunesi için 3450 cm^{-1} 'de görülen geniş bant, adsorplanmış bir su molekülünde bulunan OH grubuna aittir. $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ aralığında, çoğunlukla 3000 cm^{-1} civarında merkezlenen geniş ve güçlü band, karboksilik asitte yer alan OH grubunun gerilme titreşimi ile bağlantılıdır (Tucureanu *et al.* 2016). Hemen hemen bütün numunelerde görülen bu geniş bandın şiddeti, özellikle Regal ve BP 2000 grubu karbon siyahlarında artan sıcaklıkla birlikte belirgin olarak azalmaktadır (Feng *et al.* 2016). Regal için 1633 cm^{-1} 'de beliren pik aromatik C=C bağına atfedilmektedir. Regal, Regal-1200, Regal-1500, Vulcan XC 72R-1200, Vulcan XC 72R-1500, BP 2000-1200 ve BP 2000-1400 numunelerinde 2850 ve 2920 cm^{-1} yakınılarında görülen pikler, C-H bağına ait simetrik (CH_2) ve asimetrik (CH_3) gerilme titreşimlerinden ötürüdür. Karboksil grubunda yer alan C=O bağına ait pik (1725 cm^{-1}), Regal-1200, Vulcan XC 72R-1000 ve Vulcan XC 72R-1400 numunelerinin spektrumlarında görülmektedir (Rositani *et al.* 1987; Nasibulina *et al.* 2012; Tucureanu *et al.*

2016; Pech-Rodriguez *et al.* 2021). 1680-1700 cm^{-1} aralığındaki pik, Vulcan numunesi için karboksil grubunda yer alan C=O bağının gerilme titreşimine aittir (Shin *et al.* 1997). Regal-1200, Vulcan XC 72R, Vulcan XC 72R-1200 ve BP 2000-1400 numuneleri için 1573-1580 cm^{-1} aralığında görülen pikler, bir karbonil grubu ile konjuge durumda olan aromatik halka düzlemindeki C=C gerilmesi ile ilişkilidir (Zappiello *et al.* 2016). Bütün numunelerde 1370-1390 cm^{-1} aralığında görülen pik CH_3 grubunun simetrik bükülme titreşimini temsil etmektedir (Subramanian *et al.* 2008). Regal-1000, Vulcan XC 72R-1000, Vulcan XC 72R-1400, Vulcan XC 72R-1500 ve BP 2000 numunelerinin tümü (BP 2000-1500 hariç), 667 cm^{-1} 'de, OH grubunun düzlem dışı bükülme titreşimine ait piki vermiştir. Sadece Regal numunesinde 574 cm^{-1} dolaylarında görülen pik, fenolik OH grubunun gerilme titreşimine atfedilebilir (Sharma *et al.* 2004).

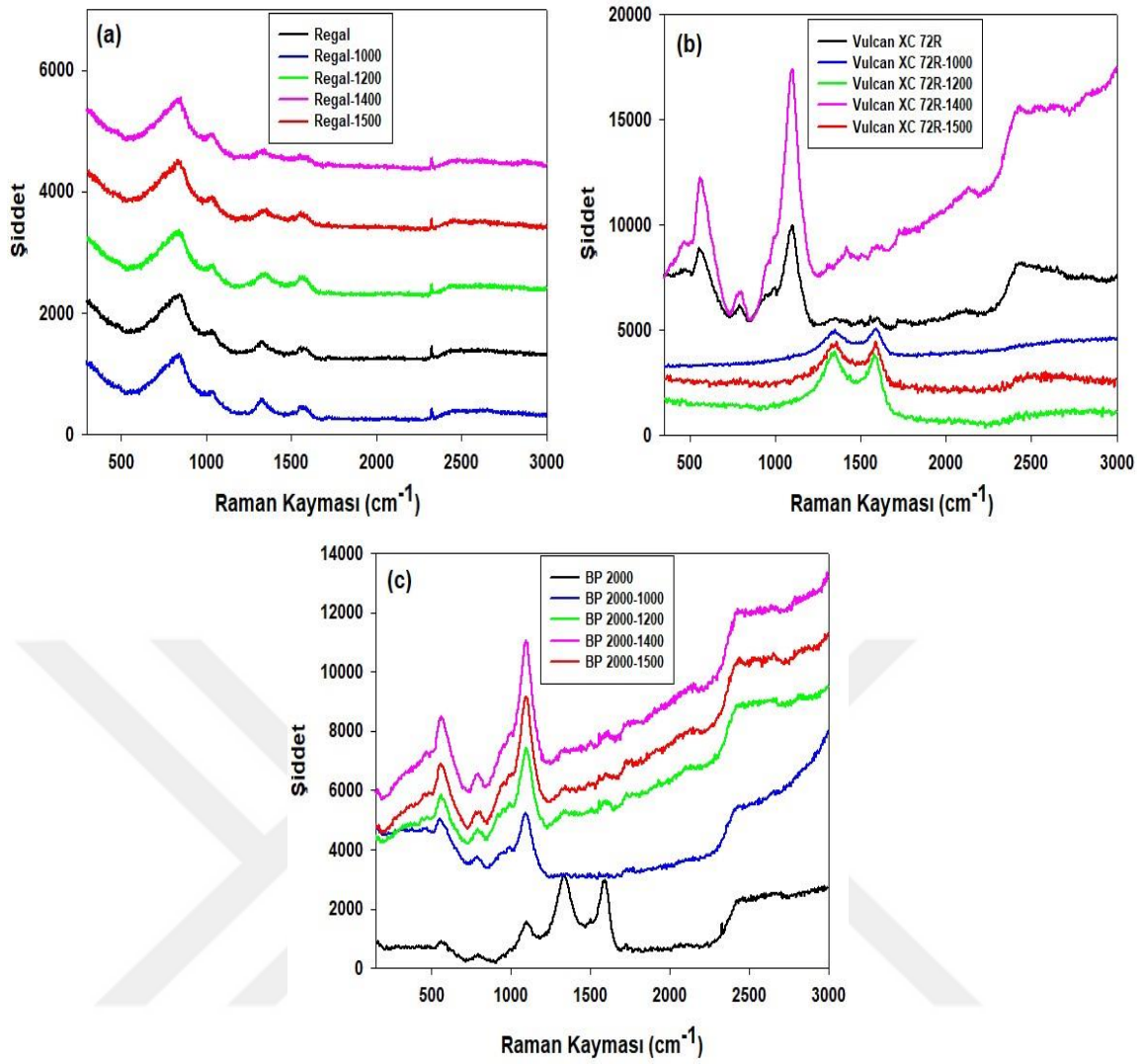


Şekil 47. Karbon siyahlarının FTIR spektrumları (a) Regal (b) Vulcan XC 72R (c) BP 2000

Raman analizleri

Şekil 48 (a), (b) ve (c) sırasıyla orijinal ve ısıtılmış Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahlarına ait Raman spektrumlarını göstermektedir. 1100-1350 cm^{-1} 'de görülen pik sp^3 karbon yapısına ait piktir (Korepanov *et al.* 2018). Bütün karbon siyahı numunelerinde 1350 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} 'de sırasıyla D (A_{1g} simetrisi, düzlem-dışı titreşim modu, düzensiz) ve G (E_{2g} simetrisi, düzlem-içi titreşim modu, grafitik) bandlarına ait pikler görülmektedir (Ebner *et al.* 2013). 1720 cm^{-1} 'de görülen band, grafitin radyal yöndeki açılma modu ile G bandının bir kombinasyonu olarak ifade edilir (Brar *et al.* 2002). Karbon siyahlarının ikinci dereceden Raman spektrumlarında, 2458 cm^{-1} civarında görülen zayıf band D + D" bandına, 2700 cm^{-1} civarında görülen geniş band ise 2D bandına atfedilmektedir (Bokobza *et al.* 2013). 2300-3200 cm^{-1} aralığındaki geniş pikler esasen turbostratik karbon yapısını işaret eder. Bu bölgede keskin ve birbirinden tam olarak ayrılmış piklerin görülmemesi, karbon siyahlarının grafitik yapı kazanmadığının göstergesidir (Ruz *et al.* 2016).

Karbonun yapısal düzensizliğini tespit etmek için D bandı ve G bandı pik şiddetlerinin oranına bakılmaktadır. Tablo 10'da karbon siyahlarına ait I_D/I_G oranları verilmiştir. Regal-1200, Vulcan XC 72R-1400 ve BP 2000-1400 karbon siyahları kendi grubunda düzensizlik oranı en az olan karbon siyahları olmuştur. Regal-1000 ve Vulcan XC 72R-1200 haricinde, ısıtılmış işlem görmüş karbon siyahlarının I_D/I_G oranları, orijinal hallerine göre azalmıştır. L_a değerlerinin sıcaklıkla birlikte artması da beklenen bir sonuçtur (Gruber *et al.* 1994). Isıl işlem etkisi ile yapı içerisinde oluşmaya başlayan geniş grafitik bölgeler, L_a değerinin artmasını sağlamaktadır. Bu nedenle L_a değeri en yüksek olan Vulcan XC 72R-1400 numunesinde, yapısal düzenlenmenin diğer numunelere göre daha fazla olduğu söylenebilir (Jawhari *et al.* 1995; Ebner *et al.* 2013).



Şekil 48. Karbon siyahlarının Raman spektrumları (a) Regal (b) Vulcan XC 72R (c) BP 2000

Tablo 10. Karbon Siyahlarının I_D/I_G Oranları

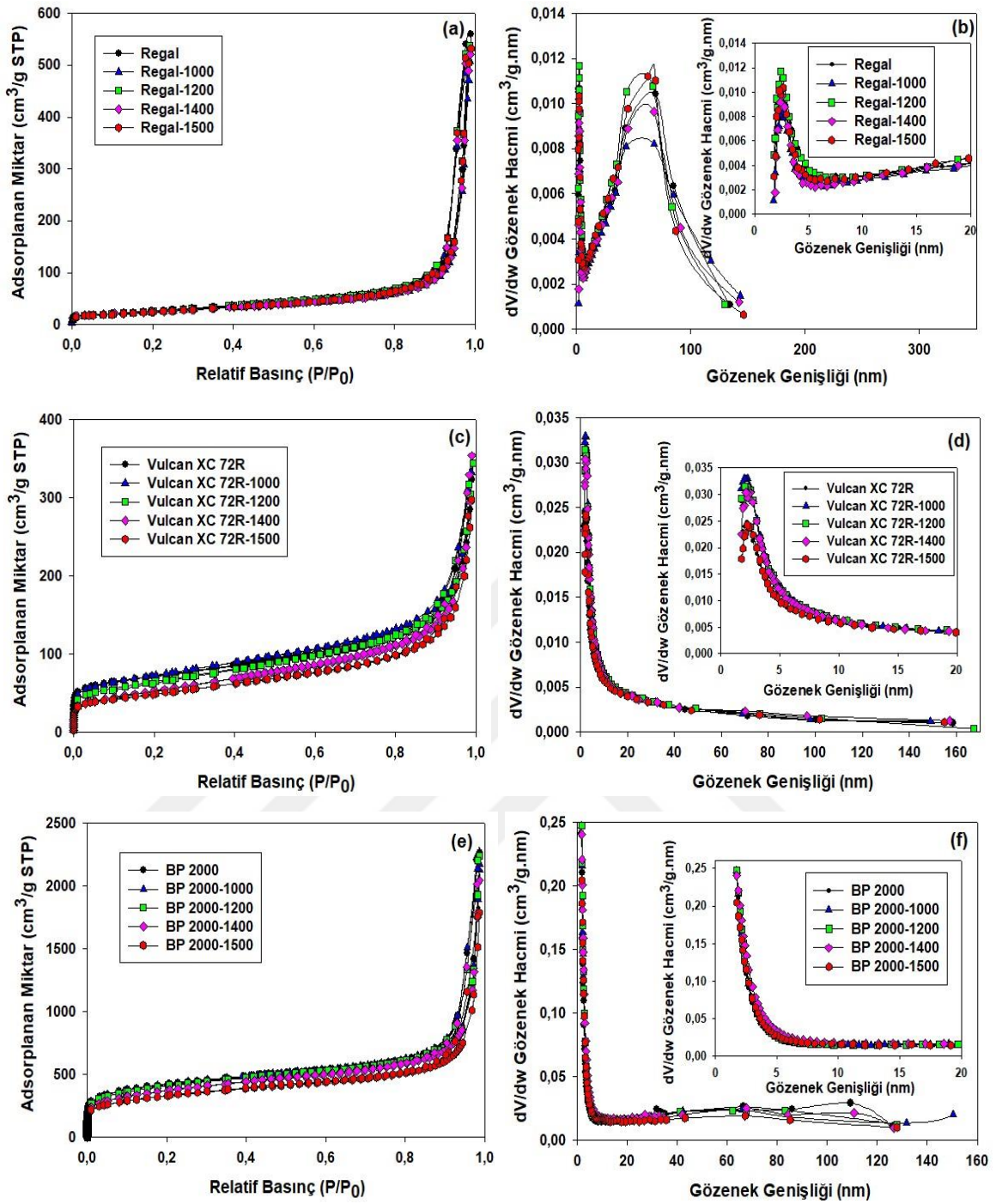
Destek	I_D/I_G	L_a (nm)	Destek	I_D/I_G	L_a (nm)	Destek	I_D/I_G	L_a (nm)
Regal	1,251	3,48	Vulcan XC 72R	0,993	4,38	BP 2000	1,061	4,10
Regal-1000	1,294	3,36	Vulcan XC 72R-1000	0,985	4,42	BP-2000-1000	1,002	4,34
Regal-1200	1,096	3,97	Vulcan XC 72R-1200	1,044	4,17	BP-2000-1200	0,927	4,69
Regal-1400	1,178	3,69	Vulcan XC 72R-1400	0,859	5,06	BP-2000-1400	0,890	4,89
Regal-1500	1,108	3,93	Vulcan XC 72R-1500	0,990	4,39	BP-2000-1500	0,906	4,80

BET analizleri

Katalizör destek malzemesinin yüzey alanı, üzerindeki metal nanopartiküllerin dağılımını iyileştirmek ve katalitik aktivitelerini geliştirmek için önemlidir (Öztürk and Bayrakçeken Yurtcan 2021). Destek malzemesinin uygun ölçüde gözenekli bir yapıya sahip olması, metal katalizörlere elektrokimyasal reaksiyonlar için gerekli olan gaz transferini kolaylaştırır. Destek malzemesinin gözenekliliği, malzemenin türüne, iyonomer/karbon oranına ve iyonomer ile destek malzemesi arasındaki etkileşim gücüne göre farklılık gösterir (Yu *et al.*

2012). Gözenekli nanoyapıların performansı, ağırlıkları veya hacimleri başına düşen yüzey alanlarının ölçülmesine bağlı olarak değerlendirilir ve BET analizi bu ölçümler için popüler bir teknik olarak kullanılmaktadır (Tian and Wu 2018).

Şekil 49 (a), (c) ve (e)'de orijinal ve ısıtıl işlem görmüş farklı karbon siyahlarının azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi verilmektedir. Altı farklı azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi arasında, karbon siyahlarının izotermi, Tip-IV izotermi ile uyum sağlamaktadır. Bu izoterm türünde, yapı içerisinde mezo- ve mikrogözenekler bir arada bulunur. Gaz moleküllerinin adsorbe olduğu mezogözenek yüzeylerinde kılcal yoğunlaşma meydana gelir. Kılcal yoğunlaşma histerezis halkasının oluşumuna sebep olur. Şekil 49'da yer alan bütün izoterm grafiklerinde, 0,8-1,0 bağıl basınç aralığında histerezis oluşumu görülmüştür. Karbon siyahlarında görülen histerezis halkası Tip-I formuna benzemektedir. Histerezis halkasının bu formda olması yapı içerisinde silindirik ve küresel şekilli dar mezogözeneklerin tekdüze dağılımına işaret eder (Bardestani *et al.* 2019). Şekil 49 (b), (d) ve (f)'deki grafiklerde, orijinal ve ısıtıl işlem görmüş farklı karbon siyahlarının gözenek boyutu dağılımları; iç kısımdaki grafiklerde ise gözenek boyutu dağılımlarının 0-20 nm aralığındaki değişimleri gösterilmiştir. Grafiklerden anlaşıldığı üzere, karbon siyahlarındaki gözeneklerin büyük çoğunluğu, 0-5 nm boyutlarındadır. IUPAC, gözenekli materyalleri gözenek çaplarının büyüklüğüne göre, mikrogözenekli (<2 nm), mezogözenekli (2-50 nm) ve makrogözenekli (>50 nm) olmak üzere üç sınıfa ayırmıştır (Li and Zhao 2013). Bu sınıflandırmaya göre, katalizör destek malzemesi olarak kullanılacak karbon siyahlarının mezogözenekli yapıya sahip oldukları söylenebilir. Regal ve BP 2000 karbon siyahlarındaki gözenek boyutlarına ait ikinci büyük çoğunluk sırasıyla 60-80 nm ve 80-120 nm aralığındadır. Nitekim, BP 2000 karbon siyahlarının BET izotermine bakıldığında, adsorplanan azot hacminin yüksek bağıl basınç değerlerinde belirgin olarak artması, malzemenin gözenek boyutu dağılımının geniş bir aralıkta olduğunu göstermektedir (Passe-Coutin *et al.* 2008).



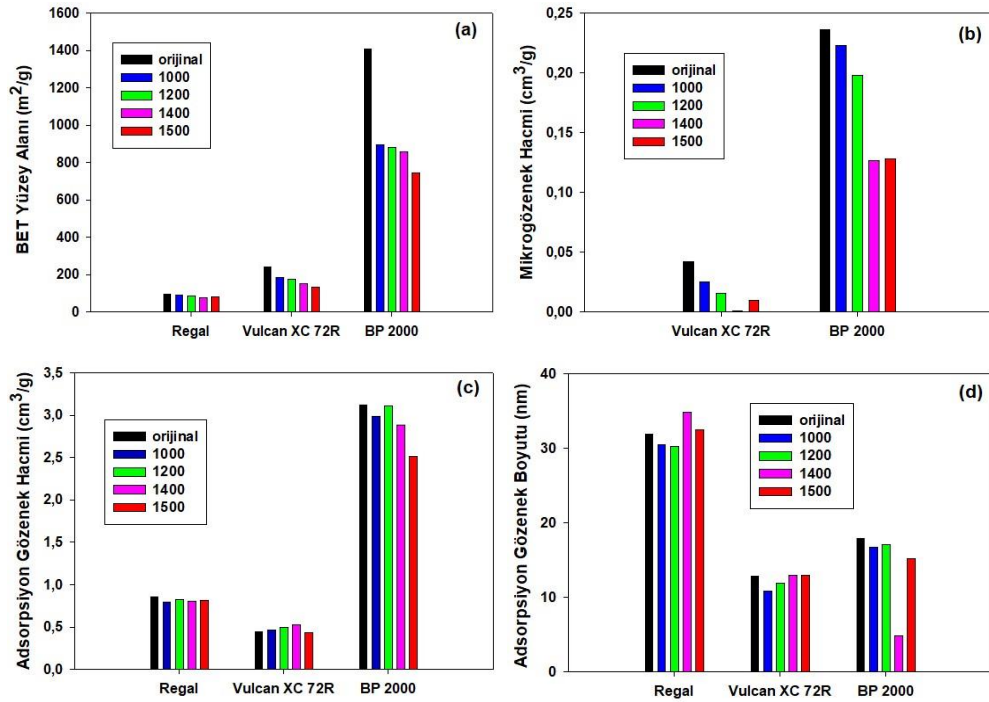
Şekil 49. Destek malzemelerinin BET analiz sonuçları: **Regal** (a) BET izotermi (b) BJH gözenek boyutu dağılımı **Vulcan XC 72R** (c) BET izotermi (d) BJH gözenek boyutu dağılımı **BP 2000** (e) BET izotermi (f) BJH gözenek boyutu dağılımı

Tablo 11’de, karbon siyahlarının yapısal özellikleri hakkında sayısal bir değerlendirme sunulmuştur. Şekil 50 (a), (b), (c) ve (d)’de BET yüzey alanının, mikrogözenek hacminin, adsorpsiyon gözenek hacminin ve adsorpsiyon gözenek boyutunun sıcaklıkla birlikte değişimi, her karbon siyahı grubu için grafik edilmiştir. Mikrogözenek hacimleri sıfırdan küçük olan Regal karbon siyahları Şekil 50 (b)’deki grafiğe dahil edilmemiştir. Karbon siyahlarının yüzey alanları, ısıtılma sıcaklığı arttıkça kademeli olarak azalmıştır (Inoue *et al.* 2012). Isıl işleme birlikte yapısal kusurların giderilmesi ve malzemenin daha kristal bir form kazanması, yüzey

alanlarının azalmasına sebep olmuştur (Zhao *et al.* 2013). BP 2000 karbon siyahları, en yüksek mikrogözenek hacmine sahiptir. Bu durum, BP 2000 karbon siyahlarına oldukça geniş bir yüzey alanı sağlamıştır fakat Pt katalizörlerin mikrogözenekler içerisinde hapsolme ihtimalini de arttırmıştır (Shahgaldi and Hamelin 2015). Adsorpsiyon/desorpsiyon gözenek boyutu büyük olan grup ise Regal grubudur.

Tablo 11. Destek Malzemelerinin BET Analizine Göre Yapısal Özellikleri

Destek	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Adsorpsiyon Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Desorpsiyon Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)	Adsorpsiyon Gözenek Boyutu (nm)	Desorpsiyon Gözenek Boyutu (nm)
Regal	96,4	0,861	0,861	<0	31,9	30,1
Regal-1000	89,2	0,795	0,795	<0	30,5	28,6
Regal-1200	87,8	0,828	0,829	<0	30,3	28,1
Regal-1400	77,2	0,803	0,802	<0	34,8	32,2
Regal-1500	81,0	0,820	0,819	<0	32,5	29,6
Vulcan XC 72R	241,0	0,442	0,435	0,042	12,9	14,0
Vulcan XC 72R-1000	185,6	0,468	0,460	0,025	10,9	11,9
Vulcan XC 72R-1200	174,5	0,497	0,496	0,016	11,9	12,4
Vulcan XC 72R-1400	153,2	0,528	0,526	0,001	13,0	13,6
Vulcan XC 72R-1500	133,9	0,437	0,434	0,010	13,0	13,5
BP 2000	1407,6	3,120	3,159	0,236	17,9	15,6
BP 2000-1000	896,4	2,986	3,031	0,223	16,7	14,5
BP 2000-1200	879,2	3,114	3,157	0,198	17,1	14,9
BP 2000-1400	857,3	2,888	2,929	0,127	14,9	13,2
BP 2000-1500	745,1	2,512	2,544	0,128	15,2	13,5

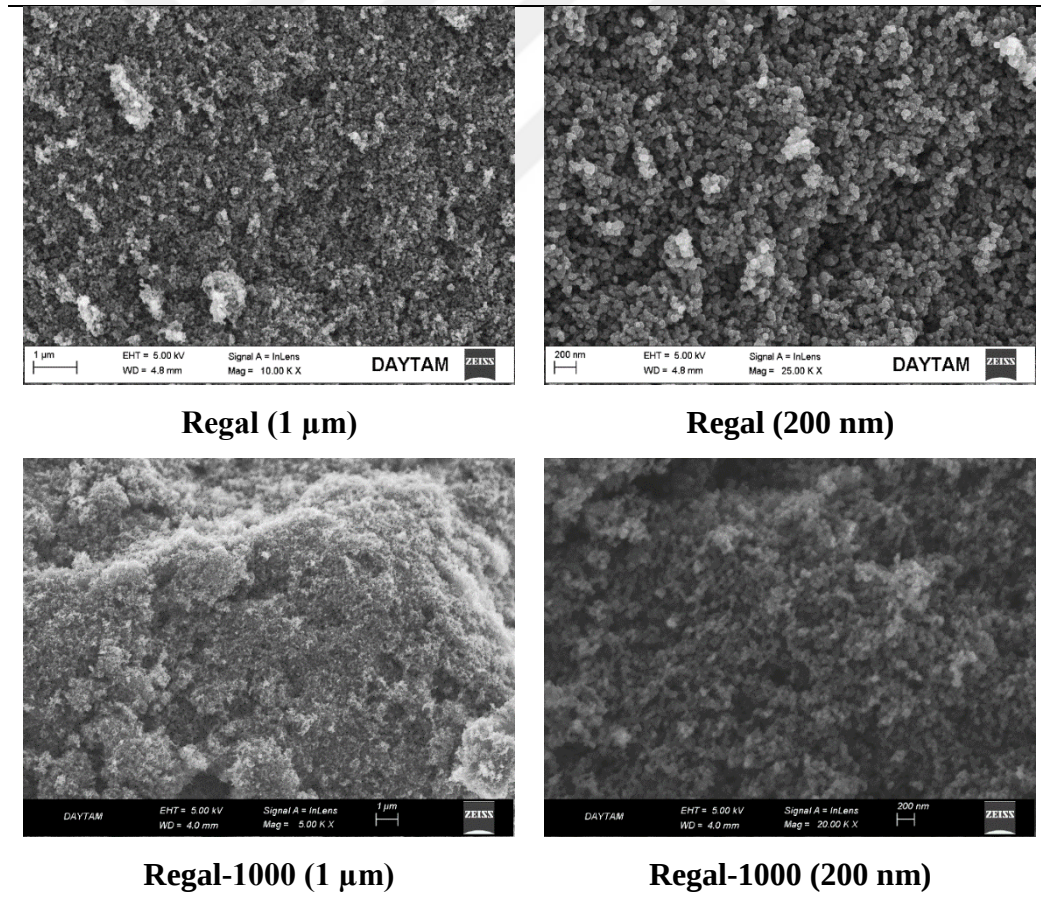


Şekil 50. Destek malzemelerinin yapısal özelliklerinin sıcaklıkla değişimi (a) BET yüzey alanı (b) Mikrogözenek hacmi (c) Adsorpsiyon gözenek hacmi (d) Adsorpsiyon gözenek boyutu

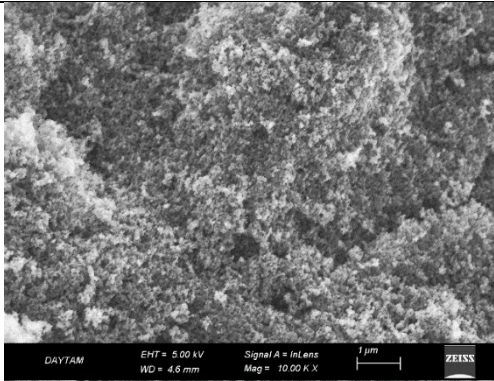
SEM-EDX analizleri

Tablo 12’de, destek malzemeleri için farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri verilmiştir. Her biri farklı yüzey alanına sahip karbon numunelerinin morfolojik yapıları aydınlatılmıştır. SEM görüntülerine bakıldığında, Regal karbon siyahlarında daha tekdüze ve yekpare bir yapılanma olduğu görülmektedir. Sıcaklık arttıkça, yapı içerisinde boşluklar oluşmaya başlamaktadır. Vulcan XC 72R karbon siyahları, büyüklüğü 35-60 nm aralığında değişen karbon partiküllerinin oluşturduğu amorf bir yapı sergilemektedir. Bu karbon siyahındaki gözenekli morfoloji, oksijenin transferini kolaylaştırır ve katalizörün ORR aktivitesinin artmasını sağlar (Wang *et al.* 2016). BP 2000 karbon siyahları, küçük karbon partiküllerinin gevşek bir formda bir araya gelerek oluşturduğu kümelenmelerden ibarettir. BP 2000 karbon siyahlarındaki karbon partikülleri, Vulcan XC 72R yapısında olanlardan daha küçük çaplıdır (20-40 nm) (Gong *et al.* 2015). Bütün karbon numunelerinde, artan sıcaklıkla beraber, yapı içerisindeki kümelenmelerin küçüldüğü gözlenmiştir.

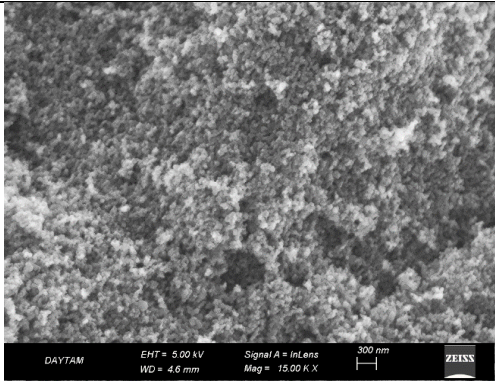
Tablo 12. Destek Malzemelerinin Farklı Büyütme Oranlarında Alınan SEM Görüntüleri



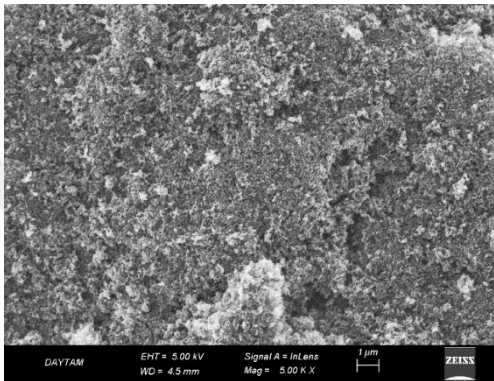
Tablo 12. (devamı)



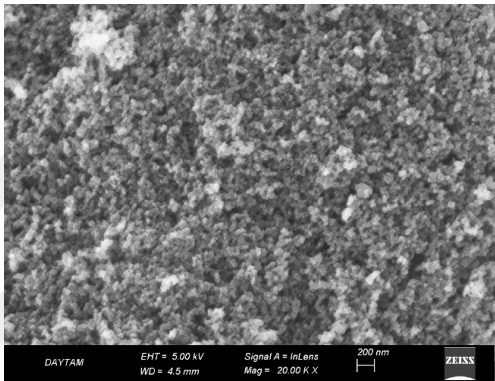
Regal-1200 (1 µm)



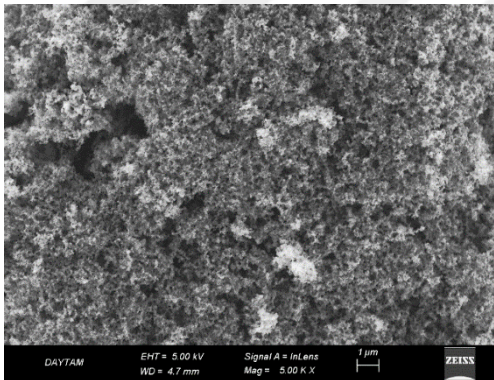
Regal-1200 (300 nm)



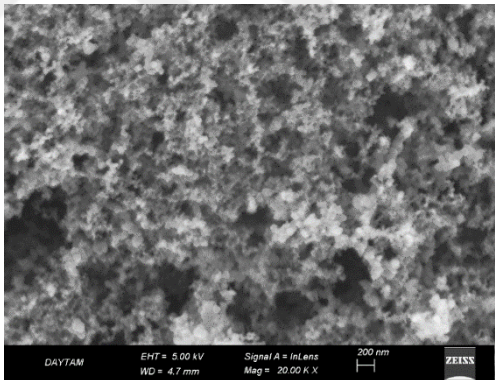
Regal-1400 (1 µm)



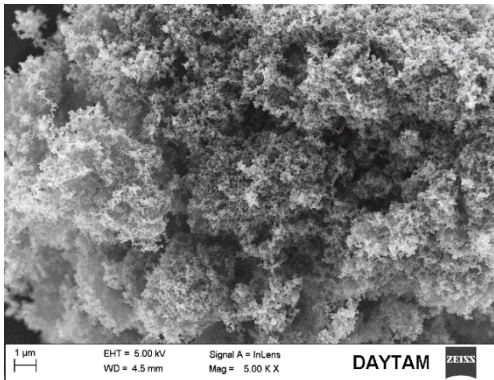
Regal-1400 (200 nm)



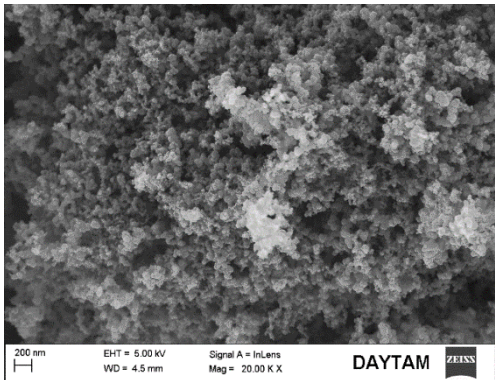
Regal-1500 (1 µm)



Regal-1500 (200 nm)

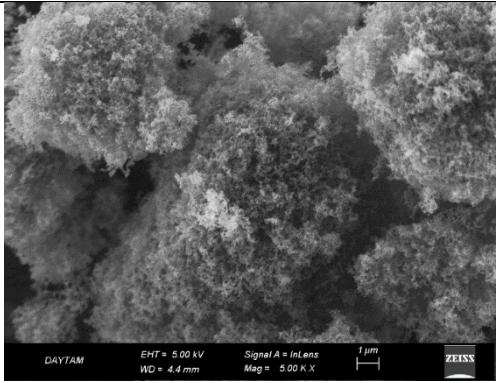


Vulcan XC 72R (1 µm)

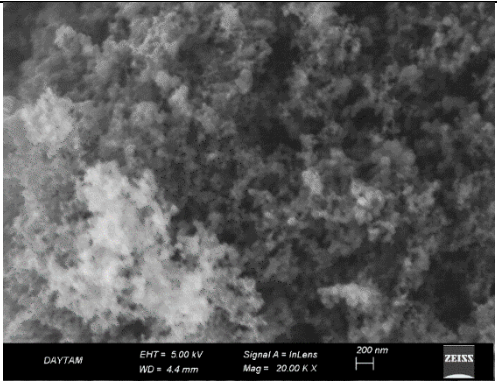


Vulcan XC 72R (200 nm)

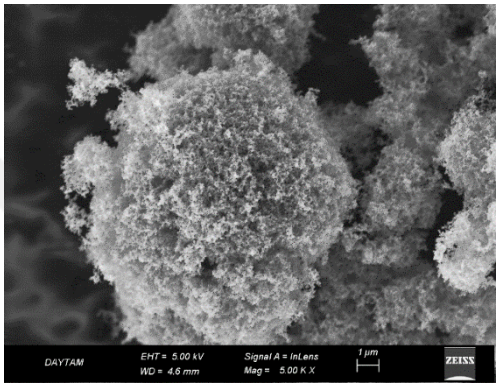
Tablo 12. (devamı)



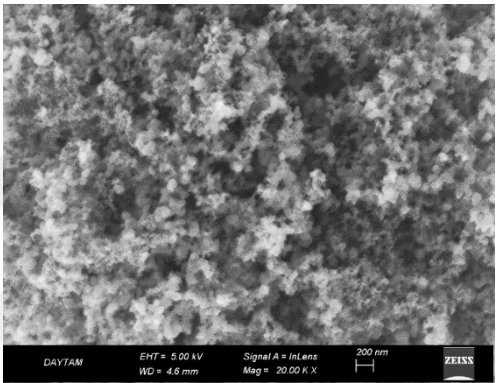
Vulcan XC 72R-1000 (1 μm)



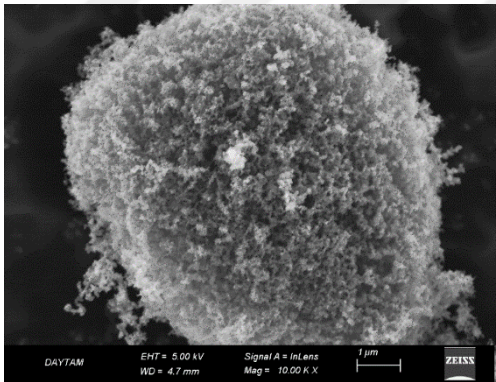
Vulcan XC 72R-1000 (200 nm)



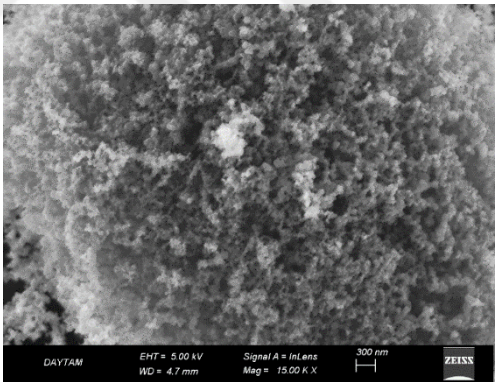
Vulcan XC 72R-1200 (1 μm)



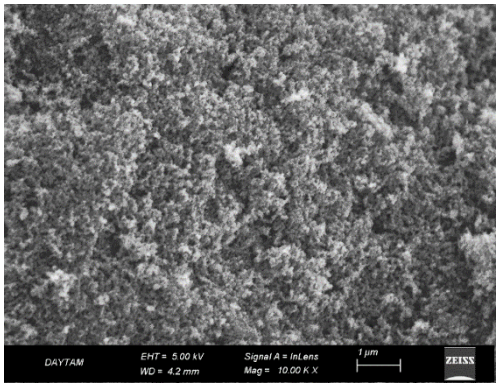
Vulcan XC 72R-1200 (200 nm)



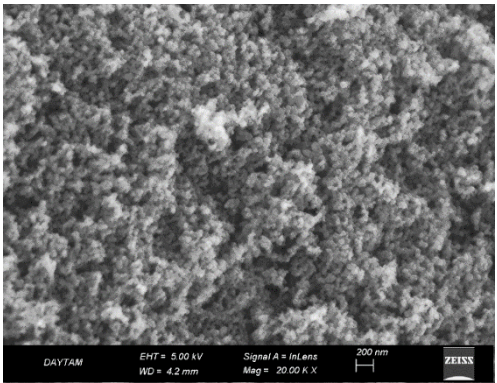
Vulcan XC 72R-1400 (1 μm)



Vulcan XC 72R-1400 (300 nm)

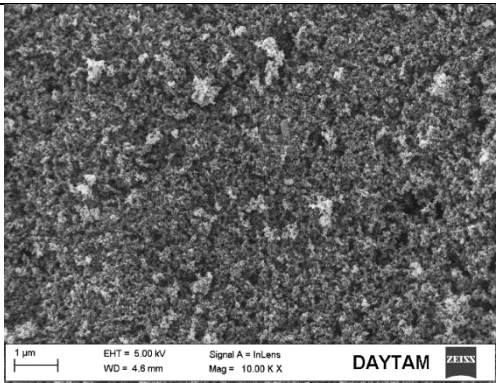


Vulcan XC 72R-1500 (1 μm)

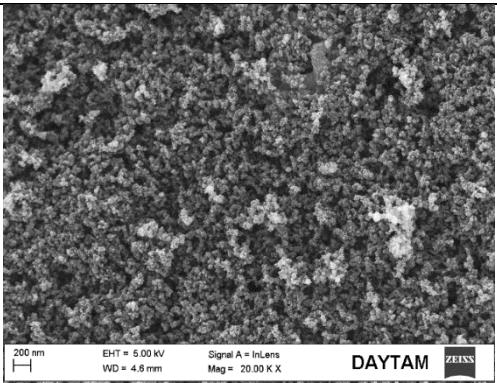


Vulcan XC 72R-1500 (200 nm)

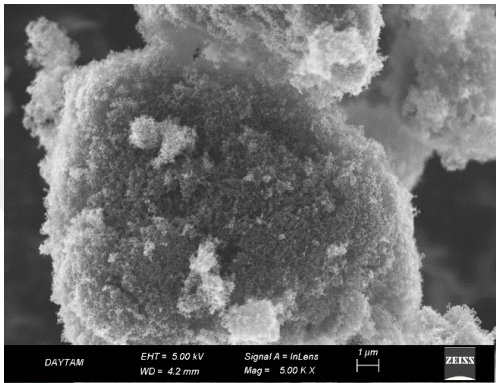
Tablo 12. (devamı)



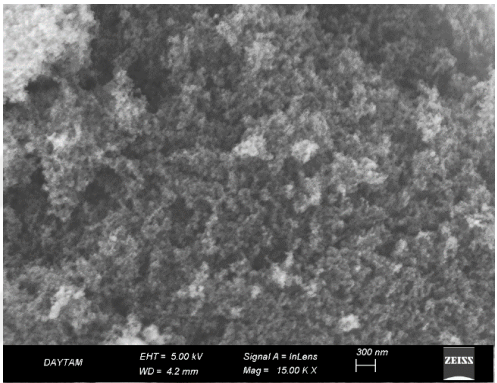
BP 2000 (1 µm)



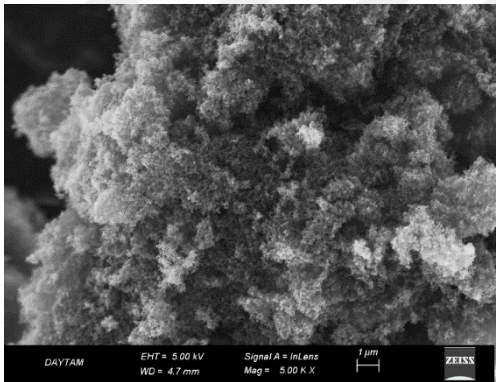
BP 2000 (200 nm)



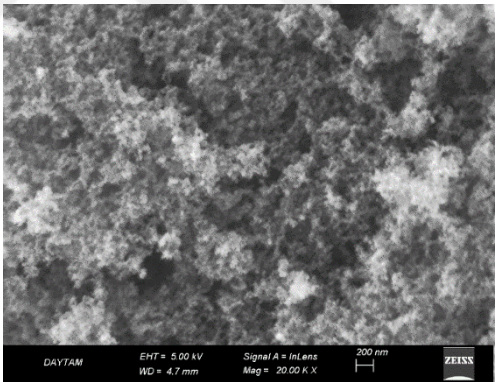
BP 2000-1000 (1 µm)



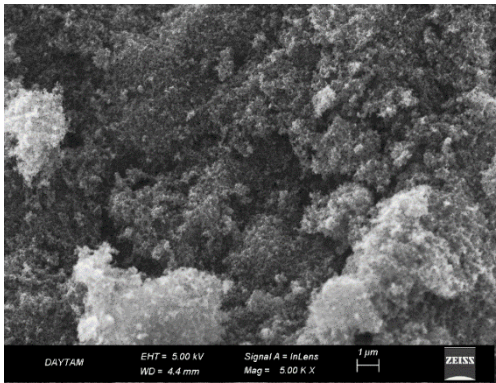
BP 2000-1000 (300 nm)



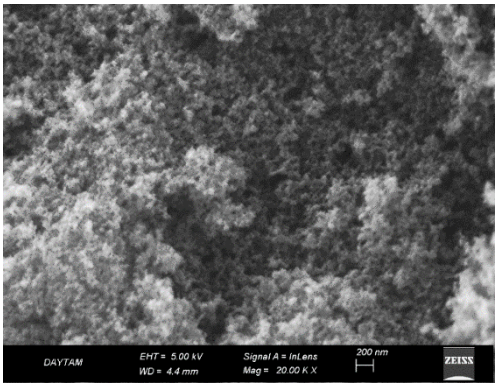
BP 2000-1200 (1 µm)



BP 2000-1200 (200 nm)

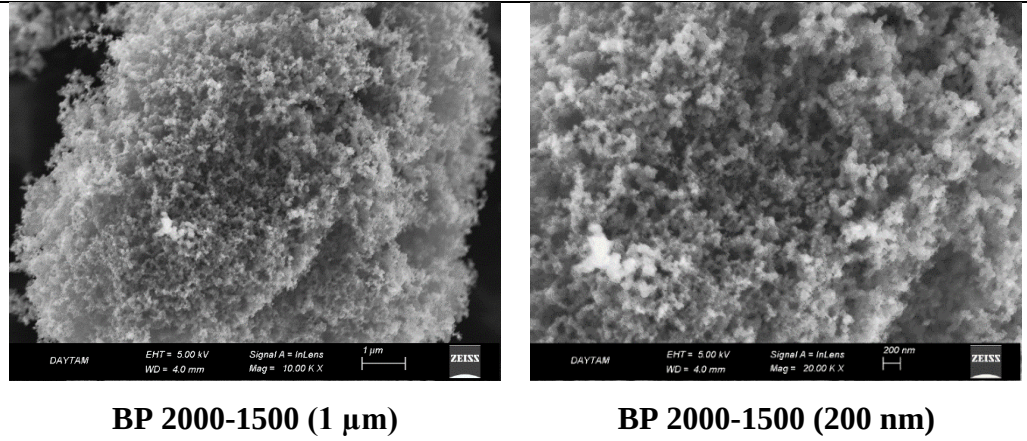


BP 2000-1400 (1 µm)

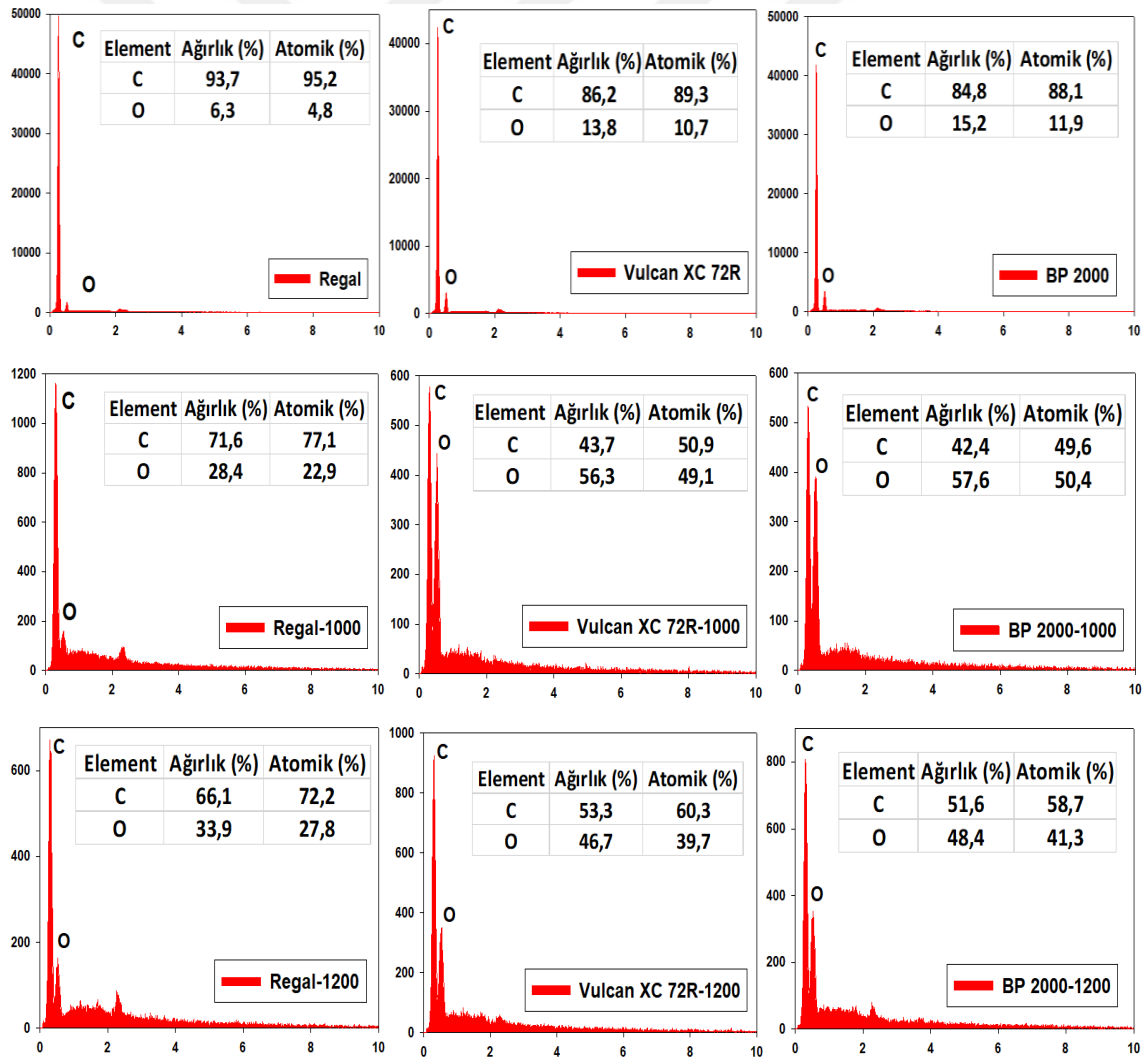


BP 2000-1400 (200 nm)

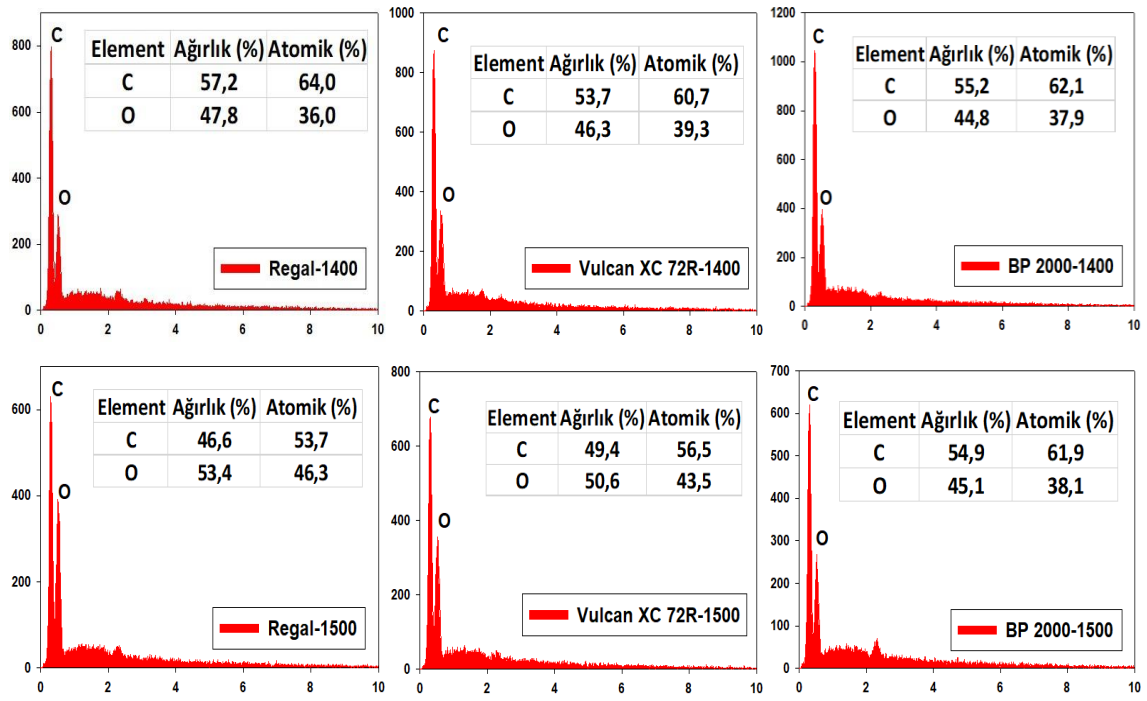
Tablo 12. (devamı)



Şekil 51’de karbon siyahı numunelerinden alınan EDX spektrumları verilmiştir. Numunelerin içeriği karbon ve oksijen atomlarından oluşmaktadır. Karbon atomunun atomik yüzdesinin, ısıtılma işlem görmüş karbon siyahlarında azaldığı görülmektedir.



Şekil 51. Destek malzemelerinin EDX spektrumları

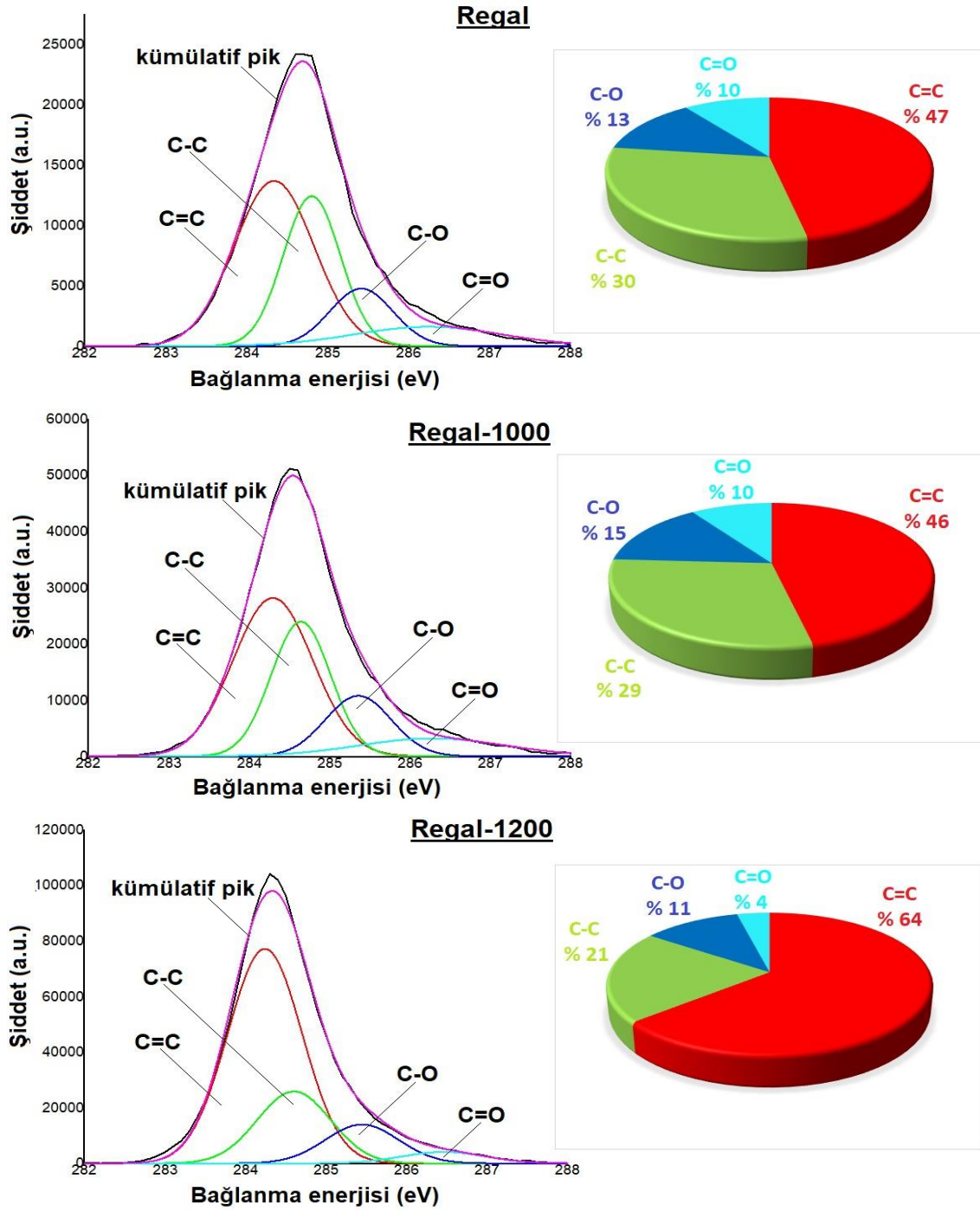


Şekil 51. Destek malzemelerinin EDX spektrumları (devamı)

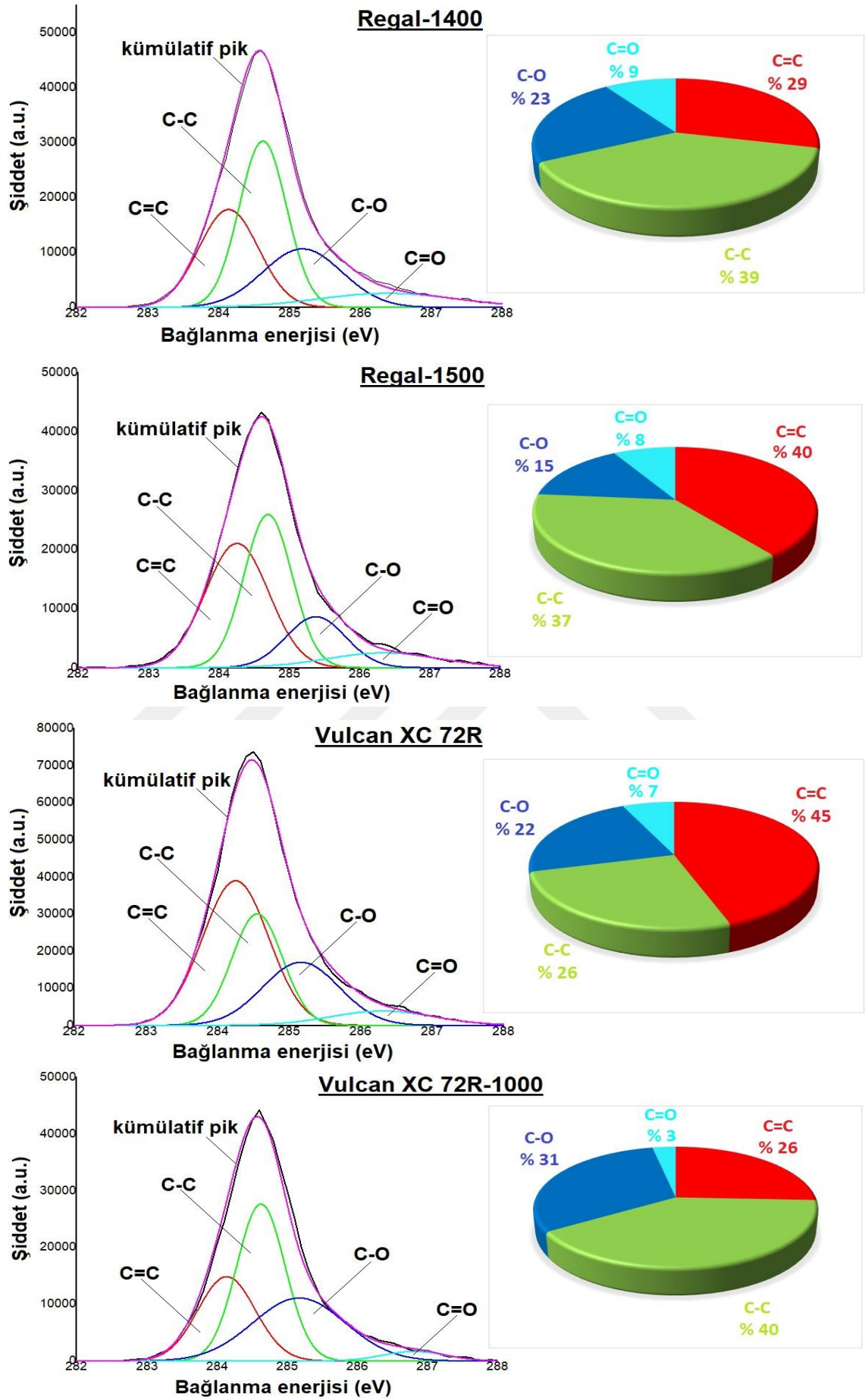
XPS analizleri

Şekil 52, karbon siyahlarının C 1s kısmı XPS spektrumlarını içermektedir. Spektrumlar ile birlikte verilen pasta grafikleri, yapı içerisindeki karbonun kimyasal bağlanma durumunun sıcaklık etkisi ile değişimini yüzdelik dilimler şeklinde göstermektedir. C 1s piki alt piklerine ayrıştırıldığında, $284,0 \pm 0,1$ eV, C=C bağına, $285,0 \pm 0,1$ eV, C-C bağına, $286,2 \pm 0,1$ eV, C-O bağına, $288,0 \pm 0,1$ eV ise C=O bağına karşılık gelmektedir (Shao *et al.* 2007). Isıl işlem görmüş Regal, Vulcan XC 72R ve BP 2000 karbon siyahları kendi grupları içerisinde değerlendirildiğinde, C=C bağlanma yüzdesi en yüksek olan numuneler, Regal-1200 (%64), Vulcan XC 72R-1400 (%38) ve BP 2000-1200 (%39) olmuştur. C=C bağı, sp^2 hibritleşmesi yapan karbon atomlarının bağlanma şeklidir ve grafitik yapıya olan yakınlığı temsil etmektedir (Chen *et al.* 2020). Bütün karbon siyahları içerisinde Vulcan XC 72R-1000'nin C=O bağlanma yüzdesi, %3 ile en düşük değeri almıştır. Yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça, oksijen içeren fonksiyonel grupların ve sp^3 hibritleşmesi gösteren (C-C) karbon atomlarının azalması beklenmektedir (Inoue *et al.* 2012). Bu çalışmadaki karbon siyahlarında, C-C, C-O ve C=O'ya ait oranların yer yer azaldığı görülse de, tam bir grafitleşmenin sağlanması için daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerektiği anlaşılmaktadır. Örneğin Han *et al.* (2020), ısıtıl işlem uyguladıkları C/C ve CNT-C/C kompozitlerin sp^2/sp^3 karbon oranlarında, 1080-1600 °C aralığında yavaş, 1600-2450 °C aralığında ise hızlı bir artış yakalamıştır. Şekil 53'te, C 1s'e ait alt türlerin % oranlarının değişimi, sıcaklık bazında incelenmiştir. Regal karbon siyahlarında

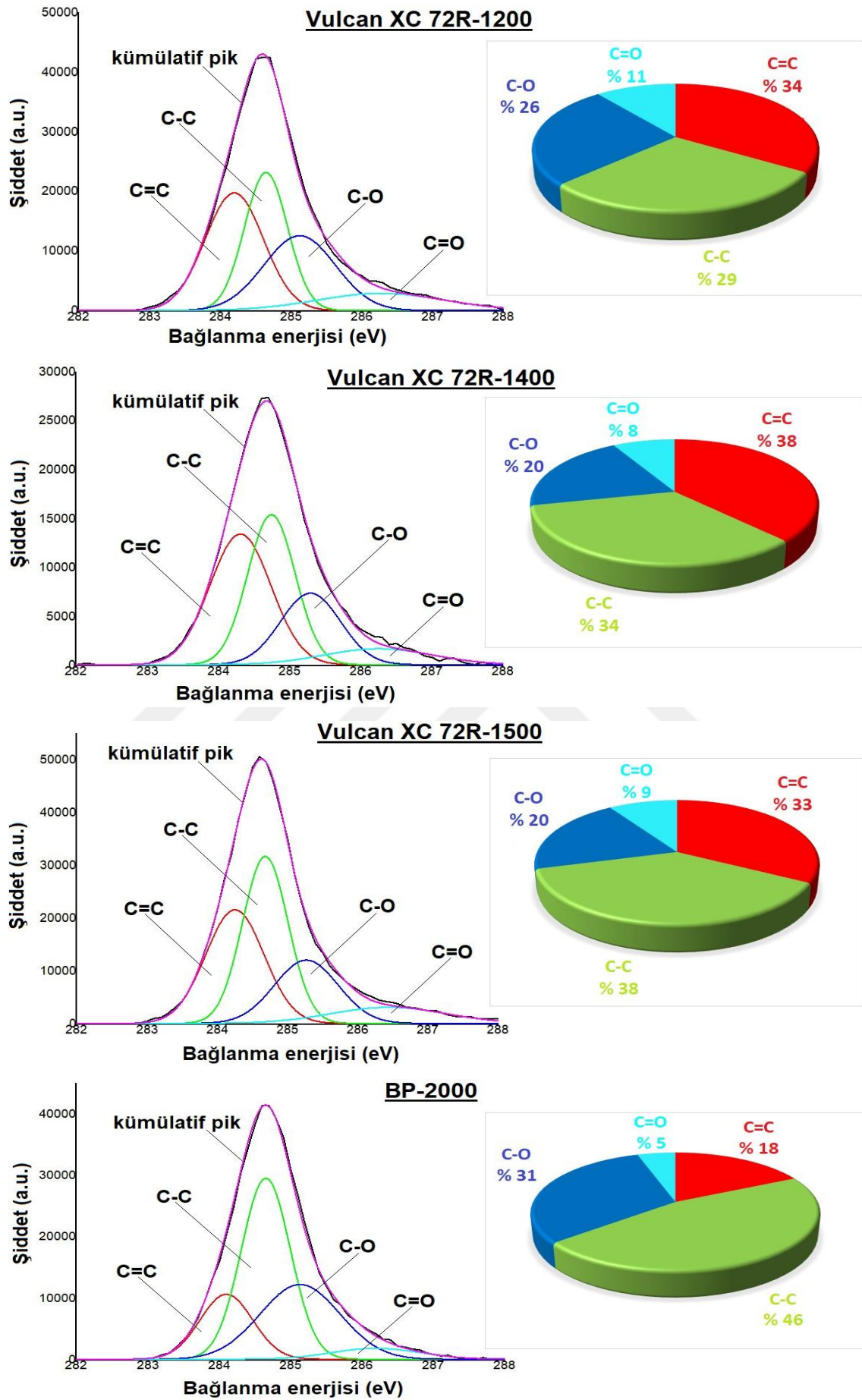
1200 °C, Vulcan XC 72R karbon siyahlarında 1400 °C ve BP 2000 karbon siyahlarında 1200 °C'ye kadar, C=C oranında yükselme gözlenmiştir.



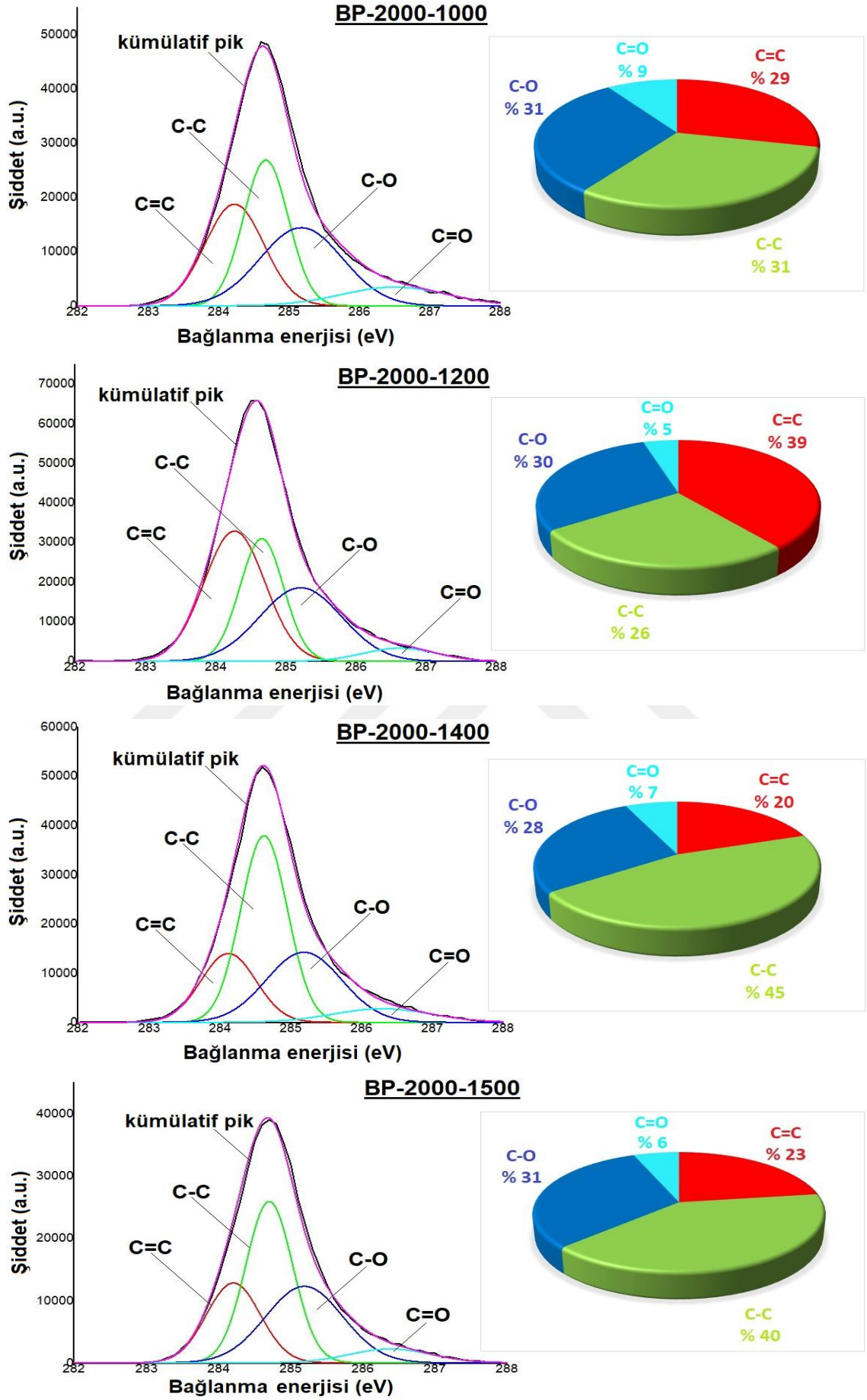
Şekil 52. Destek malzemelerinin C 1s kısmi XPS spektrumları ve alt C piklerinin % oranları



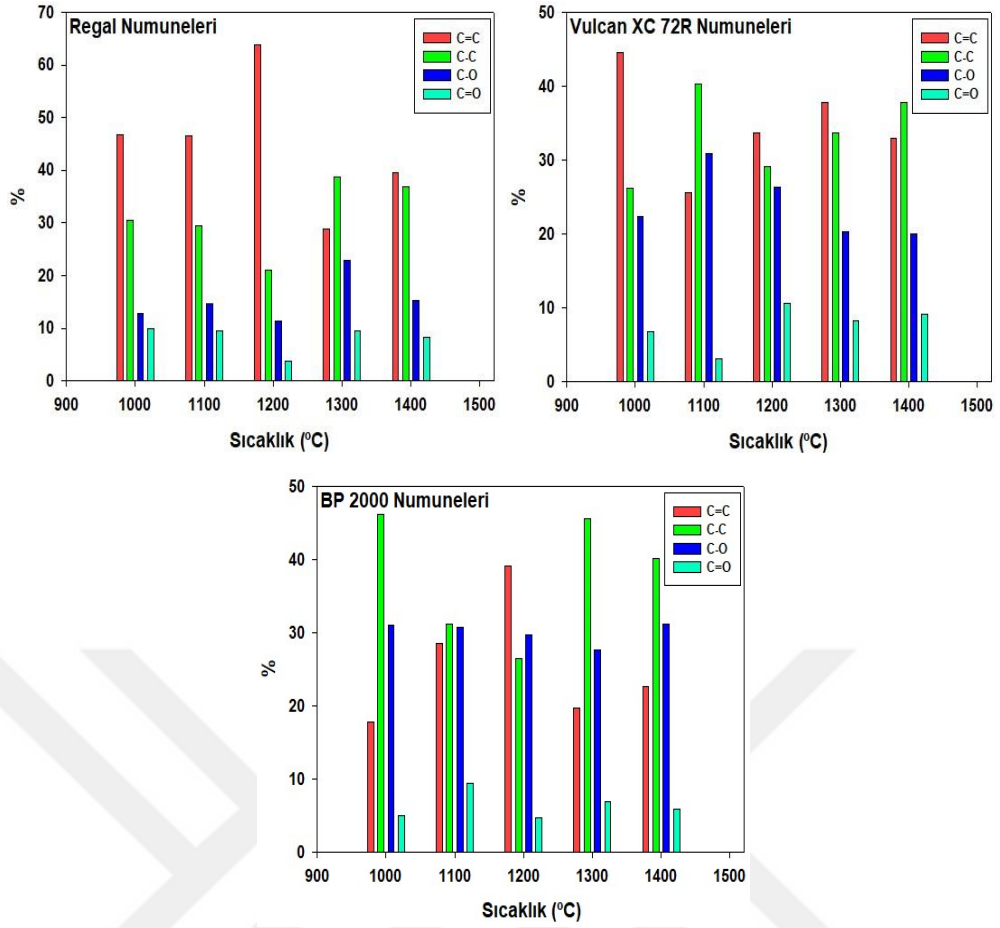
Şekil 52. Destek malzemelerinin C 1s kısmı XPS spektrumları ve alt C piklerinin % oranları (devamı)



Şekil 52. Destek malzemelerinin C 1s kısmı XPS spektrumları ve alt C piklerinin % oranları (devamı)



Şekil 52. Destek malzemelerinin C 1s kısmı XPS spektrumları ve alt C piklerinin % oranları (devamı)

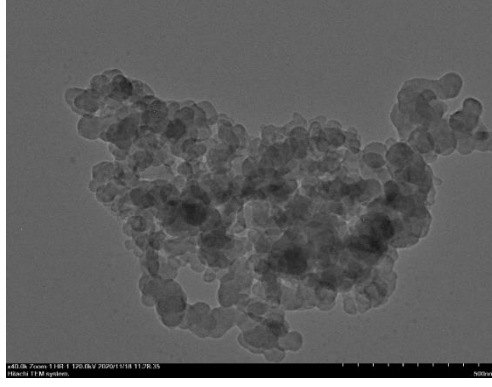


Şekil 53. Destek malzemelerinin C 1s alt türlerine ait % oranlarının sıcaklıkla değişimi

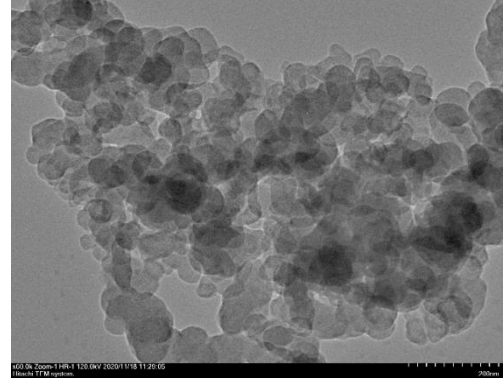
TEM analizleri

Tablo 13'te karbon siyahı numunelerinden alınan TEM görüntüleri verilmiştir. Numunelerin analizi farklı görüntüleme boyutlarında gerçekleştirilmiştir. Düşük grafitleşme derecesi gösteren karbon siyahlarında, süreksiz bir dizilime sahip ve sınırları tam olarak belli olmayan grafit tabakaları bulunmaktadır (Liu *et al.* 2013; Quan *et al.* 2018). Artan ısı işlem sıcaklığı ile taneciklerin boyutunun belirgin şekilde arttığı görülmektedir (Xia *et al.* 2009). Aynı zamanda bazı parçacıklar, sınırları bozulmadan kalan fakat iç kısımları boş olan parçacıklara dönüşmektedir (Liu *et al.* 2013). Regal karbon numunelerindeki yapısal düzenlenme diğer karbon siyahlarına göre daha belirgindir. Sıcaklığın artması ile grafitleşme derecesi kısmi olarak artan karbon numunelerinde, daha yoğun bir iç yapılanma gözlenmektedir (Kumal *et al.* 2020).

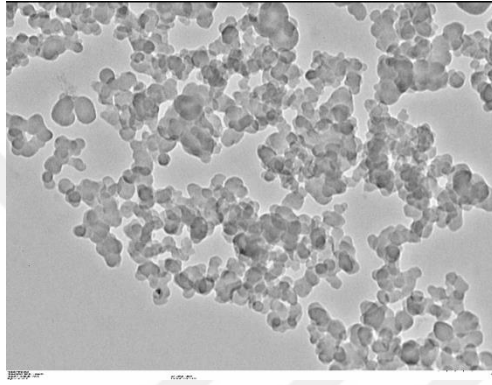
Tablo 13. Destek Malzemelerinin TEM Görüntüleri



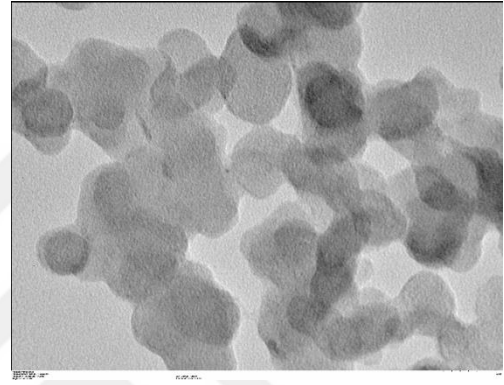
Regal (500 nm)



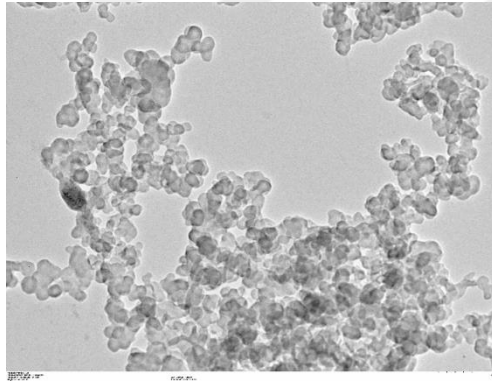
Regal (200 nm)



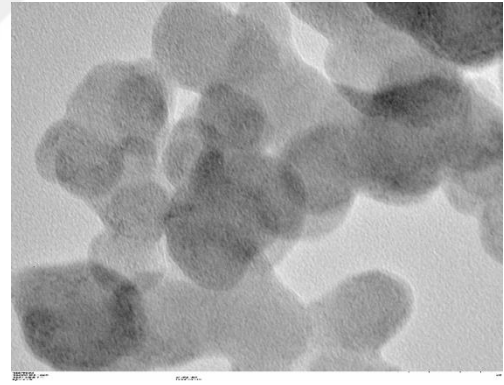
Regal-1000 (200 nm)



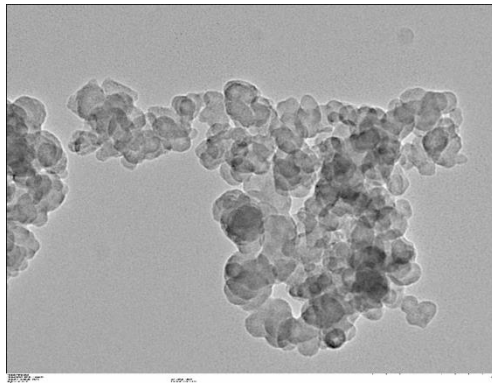
Regal-1000 (50 nm)



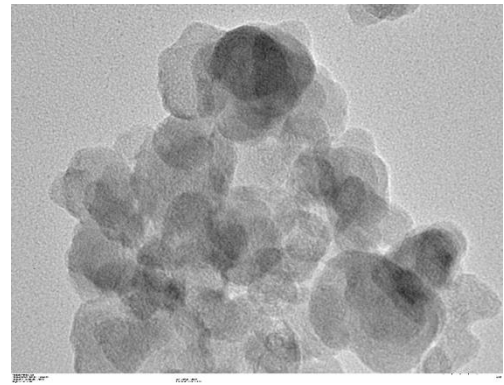
Regal-1200 (200 nm)



Regal-1200 (50 nm)

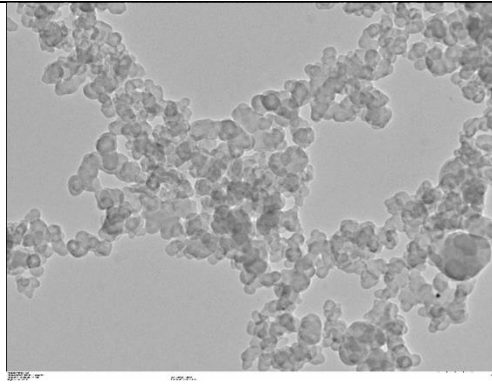


Regal-1400 (200 nm)

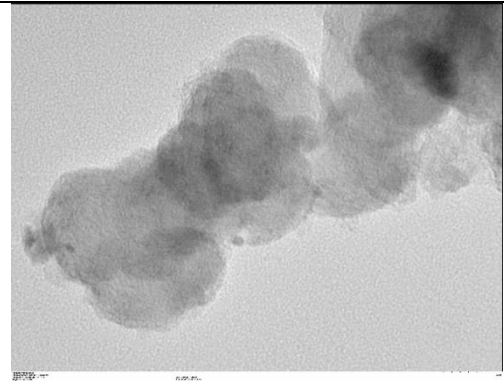


Regal-1400 (50 nm)

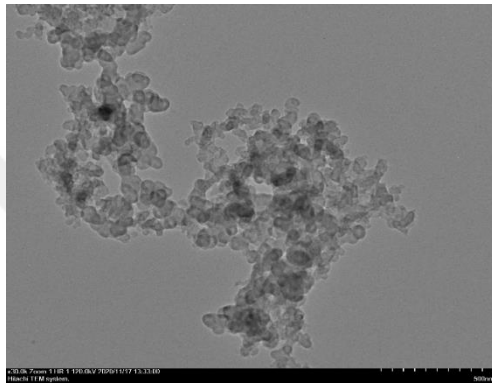
Tablo 13. (devamı)



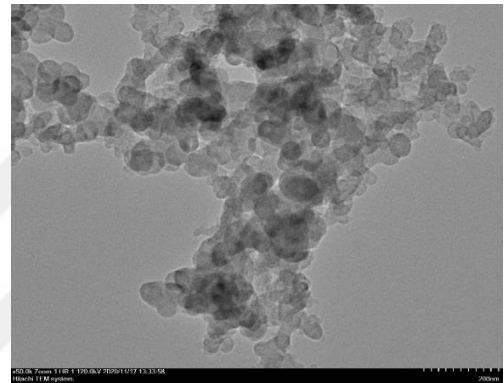
Regal-1500 (200 nm)



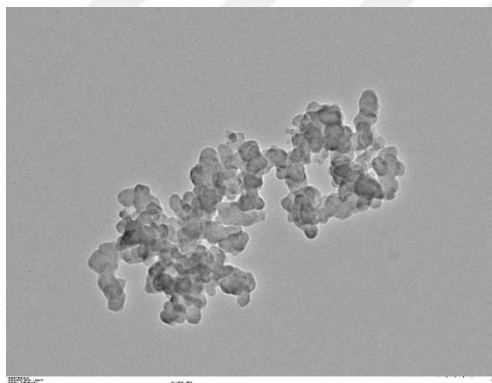
Regal-1500 (50 nm)



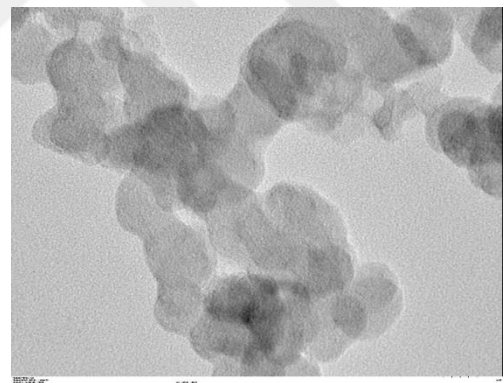
Vulcan XC 72R (500 nm)



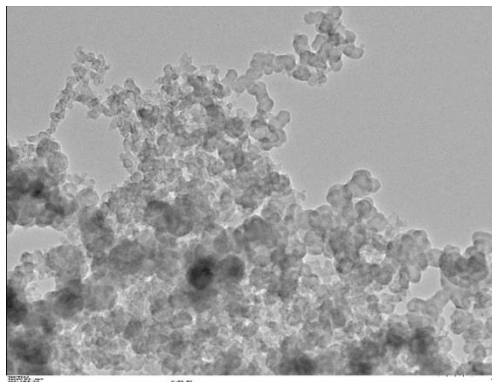
Vulcan XC 72R (200 nm)



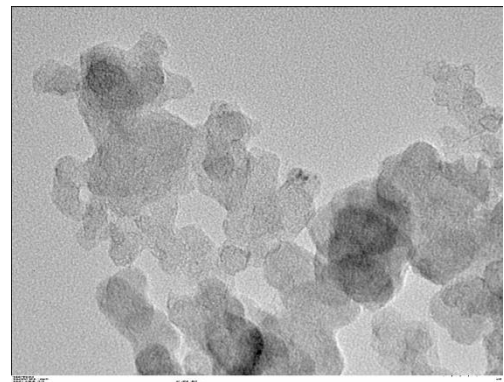
Vulcan XC 72R-1000 (200 nm)



Vulcan XC 72R-1000 (50 nm)

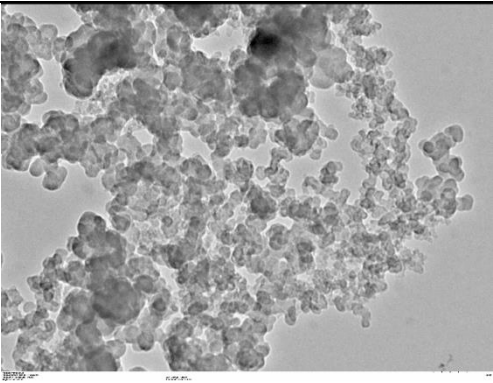
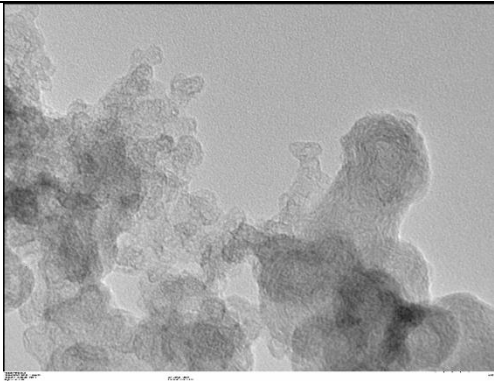
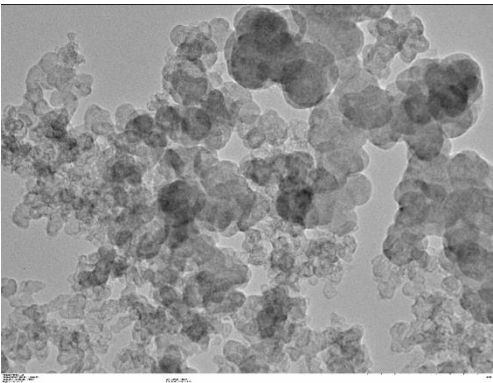
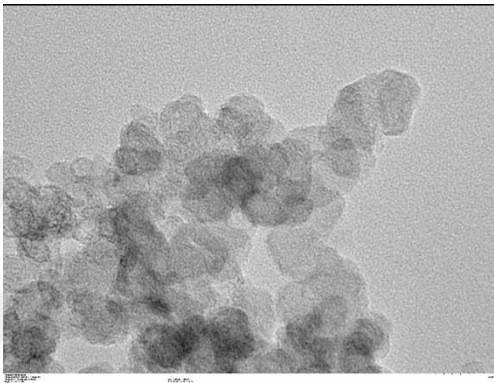
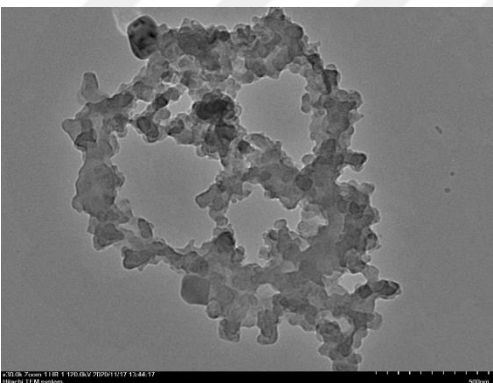
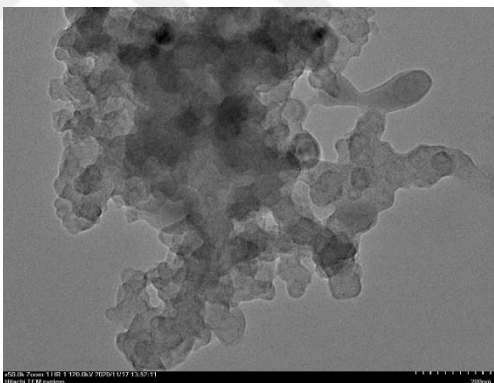
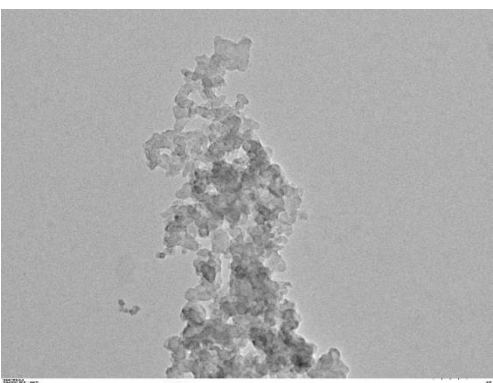
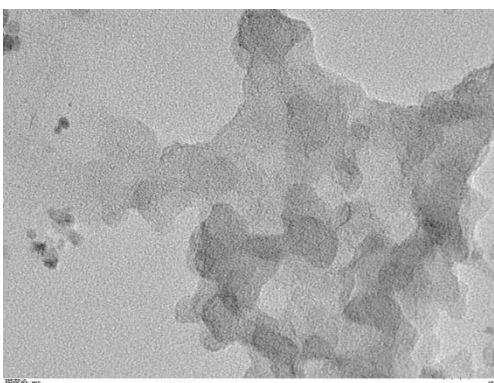


Vulcan XC 72R-1200 (200 nm)

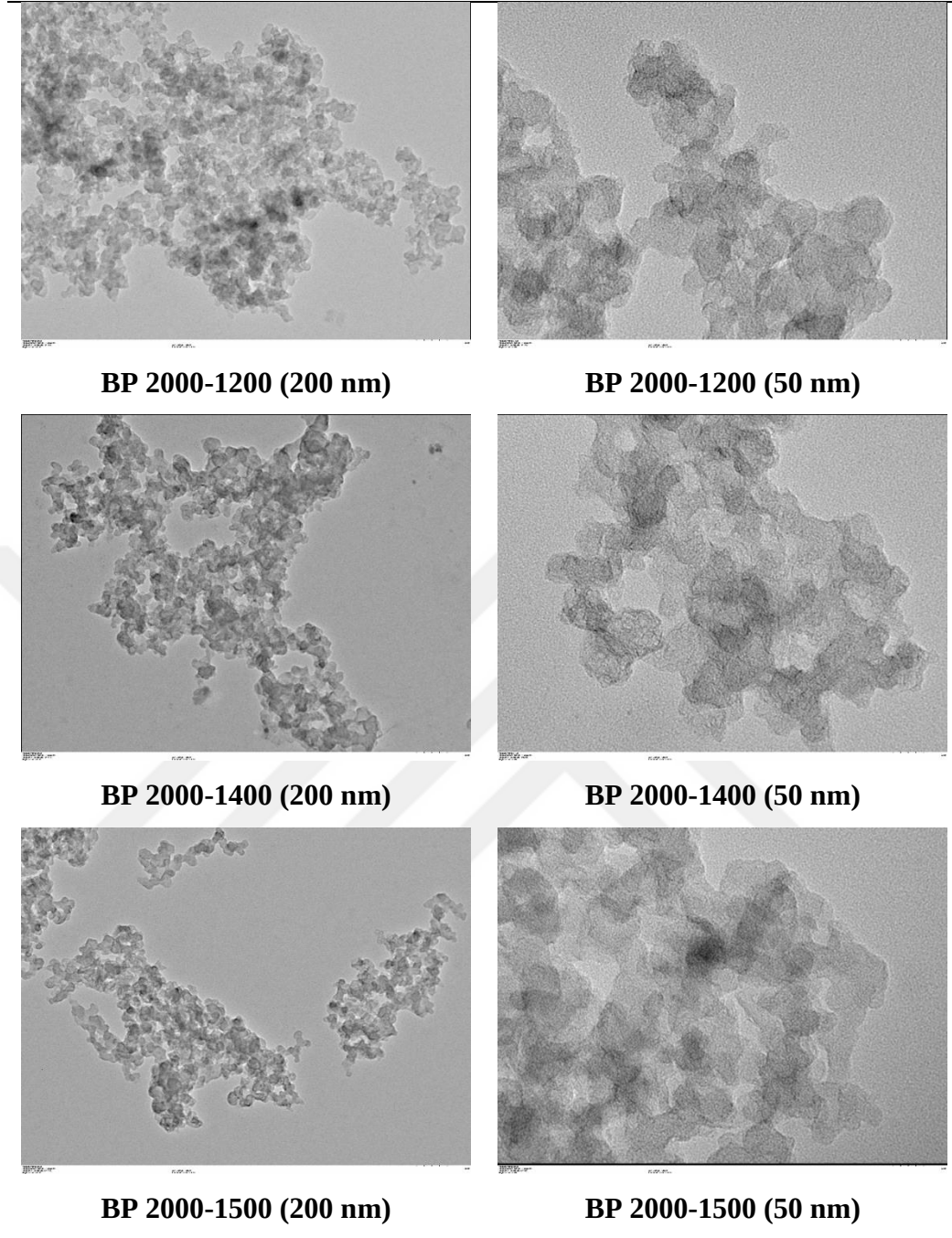


Vulcan XC 72R-1200 (50 nm)

Tablo 13. (devamı)

	
Vulcan XC 72R-1400 (200 nm)	Vulcan XC 72R-1400 (50 nm)
	
Vulcan XC 72R-1500 (200 nm)	Vulcan XC 72R-1500 (50 nm)
	
BP 2000 (500 nm)	BP 2000 (200 nm)
	
BP 2000-1000 (200 nm)	BP 2000-1000 (50 nm)

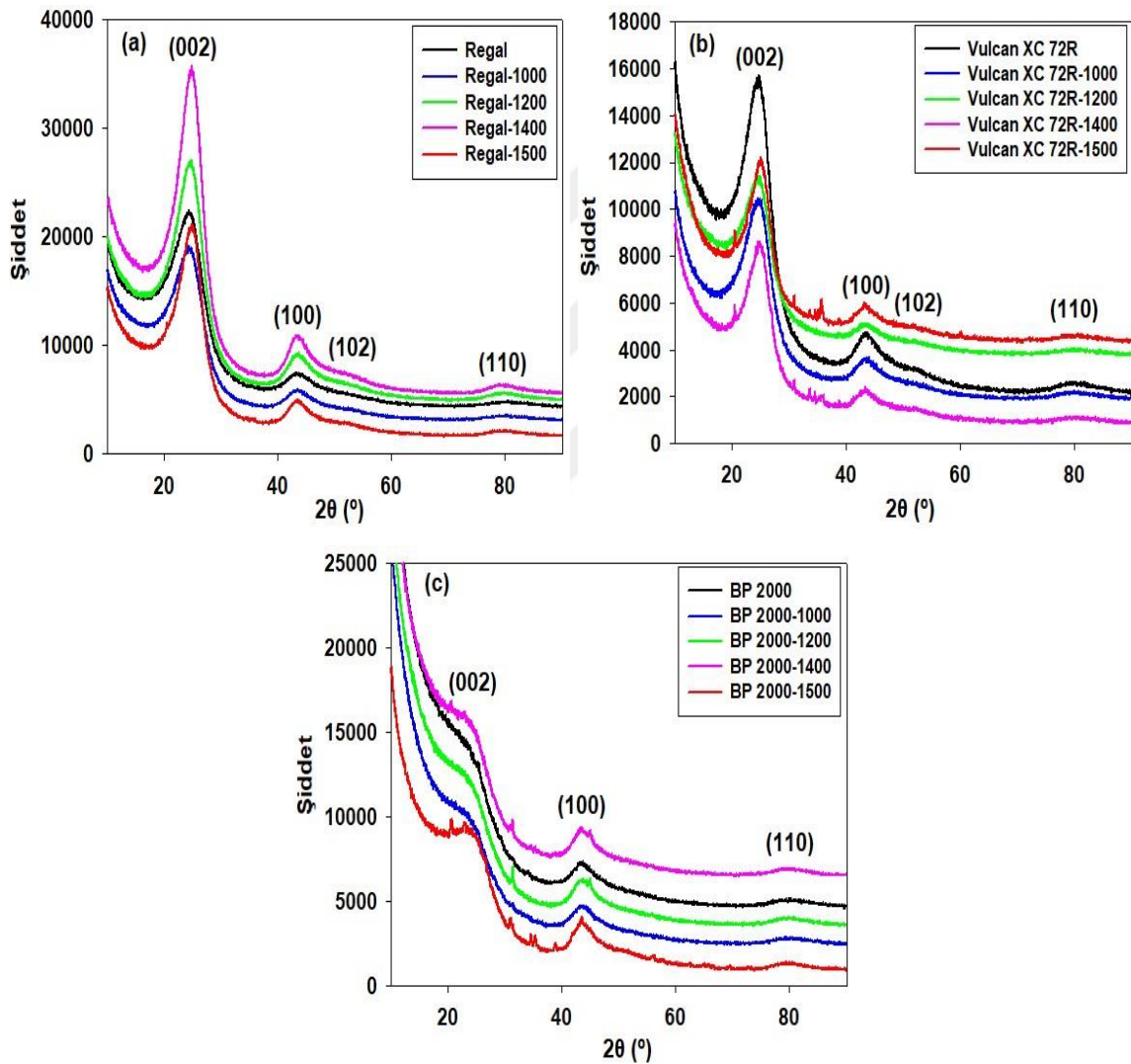
Tablo 13. (devamı)



XRD analizleri

Isıl işlem gören karbon siyahlarının kristal yapısı XRD analizi ile incelenmiştir. Şekil 54'te bütün katalizörlere ait XRD spektrumları verilmiştir. 26° civarında görülen pikler karbonun (002) düzlemine aittir. Genel olarak, 1400 ve 1500 °C'ye çıkıldığında bu pikin şiddetinin arttığı görülmektedir. BP 2000 karbon siyahlarında (002) düzlemine ait olan pikin bant genişliğinde olması, bu karbon siyahlarının amorf yapısına işaret etmektedir (Wang *et al.* 2010). 43,6° ve 79,2°'deki diğer pikler, grafitin (100) ve (110) düzlemlerini yansıtmaktadır (Ko *et al.* 2020). Tablo 14'te, karbon siyahlarının XRD analizlerinden hesaplanan kristal

parametreleri verilmiştir. Isıl işlem gören karbon siyahlarının d(002) değerlerine bakıldığında, en düşük değerin 0,363 nm ile Vulcan XC 72R-1000 numunesine ait olduğu görülmektedir. Grafitin d(002) değerinin 0,335 nm olduğu göz önüne alındığında, bütün karbon siyahlarında grafitik yapının tam olarak oluşmadığı anlaşılmaktadır. L_a ve L_c değerlerinin de ısıtma işlemle birlikte arttığı görülmektedir (Jurkiewicz *et al.* 2018). Regal-1500, Vulcan XC 72R-1400 ve BP 2000-1400 sırasıyla 4,35, 4,15 ve 3,42 nm L_a değerleri ile kendi grupları içerisinde öne çıkmıştır. Ancak bu değerler, literatürde grafitik karbon yapıları için ifade edilen L_a değerlerinin (17-21 nm) çok altında kaldığı için, karbon siyahlarında grafitleşme olduğundan söz edilemez (Sun *et al.* 2014; Couzi *et al.* 2016).



Şekil 54. Destek malzemelerinin XRD analizleri (a) Regal (b) Vulcan XC 72R (c) BP 2000

Tablo 14. Destek Malzemelerinin XRD Analizinden Elde Edilen Parametreler

Katalizör Destekleri	d (002) (nm)	La (nm)	Lc (nm)
Regal	0,374	3,51	1,50
Regal-1000	0,374	3,75	1,55
Regal-1200	0,367	3,62	1,61
Regal-1400	0,368	3,74	1,78
Regal-1500	0,367	4,35	1,81
Vulcan XC 72R	0,368	4,12	1,72
Vulcan XC 72R-1000	0,363	3,49	1,65
Vulcan XC 72R-1200	0,367	3,86	1,79
Vulcan XC 72R-1400	0,368	4,15	1,86
Vulcan XC 72R-1500	0,364	4,00	1,95
Pt/BP 2000	0,360	2,96	1,37
BP 2000-1000	0,373	3,17	1,44
BP 2000-1200	0,380	2,85	1,11
BP 2000-1400	0,379	3,42	1,45
BP 2000-1500	0,374	3,25	1,14

Pt Katalizörlerinin Karakterizasyonları

Pt katalizörlerin fizikokimyasal analizleri

ICP-MS analizleri

Destekli Pt katalizörleri hazırlamak için, Pt metalinin mikrodalga indirgeme yöntemi ile karbon siyahları üzerine indirgenmesi sağlanmıştır. Pt yükleme oranlarının kütlece %20 olması hedeflenmiştir. Tablo 15’te verilen ICP-MS sonuçlarına göre katalizörlerin Pt yükleme oranları %8-15 aralığında değişmiştir. Pt yüklemesinin en iyi olduğu karbon siyahları, Vulcan XC 72R grubuna ait olmuştur. Vulcan XC 72R karbon siyahlarının makul bir yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olması bu sonucu ortaya çıkarmıştır. Vulcan XC 72R-1000 ve BP 2000-1200 numunelerindeki Pt yüzdeleri, orijinal hallerine göre daha fazla olmuştur. Isıl işlem sonucu karbon düzlemindeki π sitelerinin artması, destekle metal etkileşimini güçlendirmekte ve daha iyi bir metal yüklemesinin olmasını sağlamaktadır (Kang *et al.* 2005).

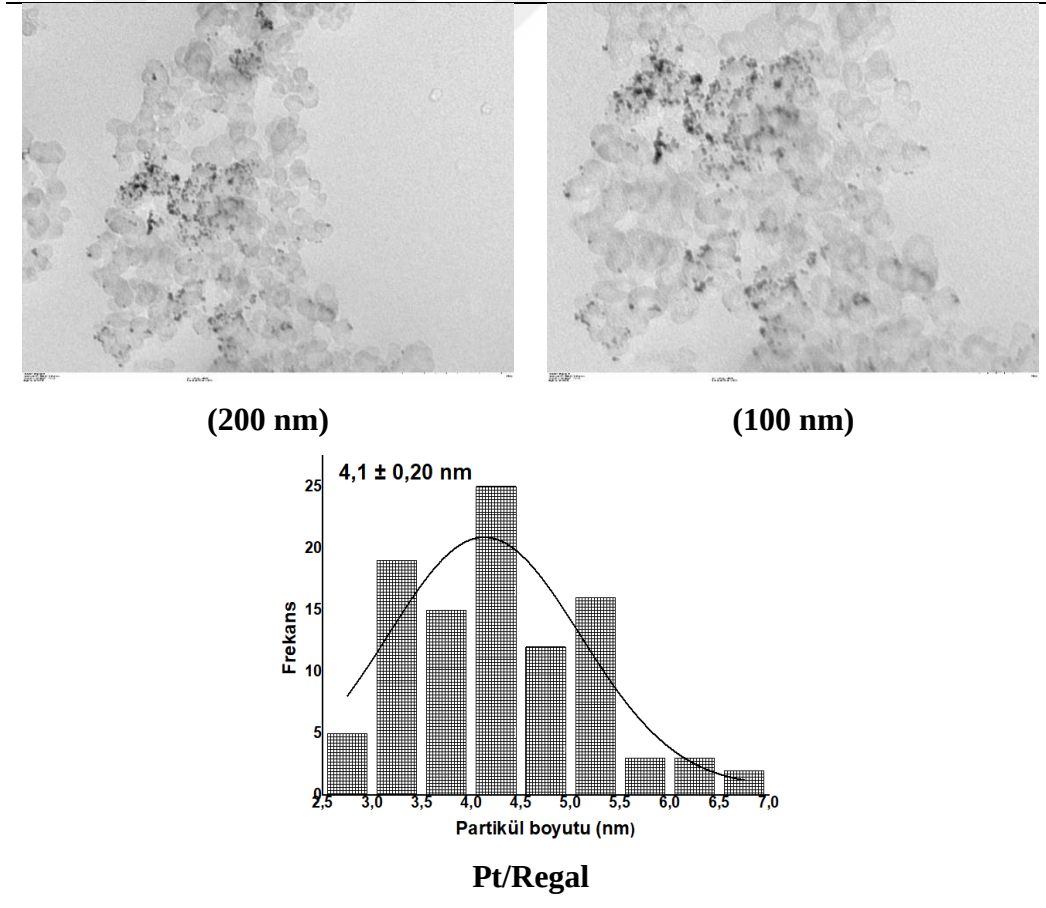
Tablo 15. Pt Katalizörlerin Kütlece Pt Yüzdeleri

Pt Katalizör	Pt (%)	Pt Katalizör	Pt (%)	Pt Katalizör	Pt (%)
Pt/Regal	12,0	Pt/Vulcan XC 72R	14,7	Pt/BP 2000	12,3
Pt/Regal-1000	11,7	Pt/Vulcan XC 72R-1000	15,2	Pt/BP 2000-1000	9,5
Pt/Regal-1200	8,7	Pt/Vulcan XC 72R-1200	14,9	Pt/BP 2000-1200	12,7
Pt/Regal-1400	10,8	Pt/Vulcan XC 72R-1400	13,1	Pt/BP 2000-1400	9,3
Pt/Regal-1500	10,2	Pt/Vulcan XC 72R-1500	14,0	Pt/BP 2000-1500	11,6

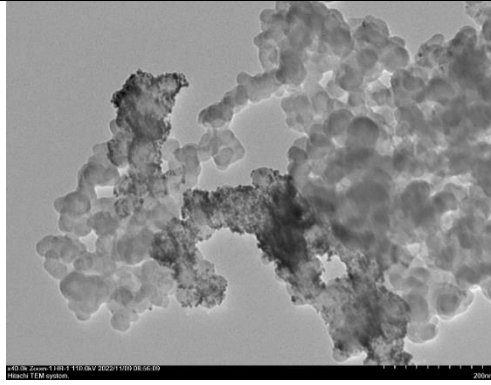
TEM analizleri

Tablo 16’da Pt katalizörlere ait TEM görüntüleri/partikül boyutu dağılımları verilmiştir. Destekler üzerindeki koyu görünümlü nanopartiküller, Pt metalini temsil etmektedir. Yüzey alanı geniş olan BP 2000 karbon siyahlarında, katalizörün bulunmadığı izole alanlar dikkat çekmektedir. Isıl işlem gören karbon siyahlarının partikül boyutlarındaki standart sapma değerleri, orijinal karbon siyahlarındaki değerlerden daha az olmuştur. Standart sapma değerlerinin düşmesi, ilgili destek malzemelerinde Pt partiküllerinin boyutları açısından daha istikrarlı bir dağılımın elde edildiğini göstermektedir (Inoue *et al.* 2012; Xue *et al.* 2021-b). Katalizörlerin parçacık boyutları, 3-4,3 nm aralığında değişmektedir. En büyük partikül boyutu (4,3 nm) Pt/Vulcan XC 72R katalizörüne ait olmuştur. 3-5 nm aralığındaki Pt nanopartiküllerin, ORR için maksimum kütle aktivitesi gösterdiği belirtilmiştir (Nores-Pondal *et al.* 2009). 3 nm altındaki Pt partikül boyutları da, PEM yakıt pillerinde stabilite açısından önerilmemiştir (Wikander *et al.* 2007). Karbon siyahları ile destekli Pt katalizörlerin partikül boyutlarının, aktivite ve stabilite için önerilen değerlerde olduğu görülmektedir. Regal ve Vulcan XC 72R numunelerinde artan ısıl işlem sıcaklığı ile birlikte partikül boyutu küçülmüştür (Tian *et al.* 2004). Isıl işlem, katalizörün partikül boyutunu etkileyen bir parametredir (Bezerra *et al.* 2007).

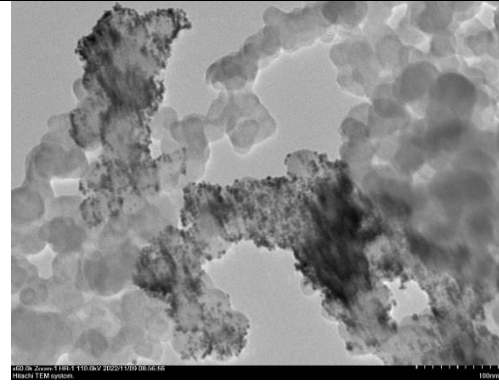
Tablo 16. Pt Katalizörlerin TEM Görüntüleri ve Partikül Boyutu Dağılımları



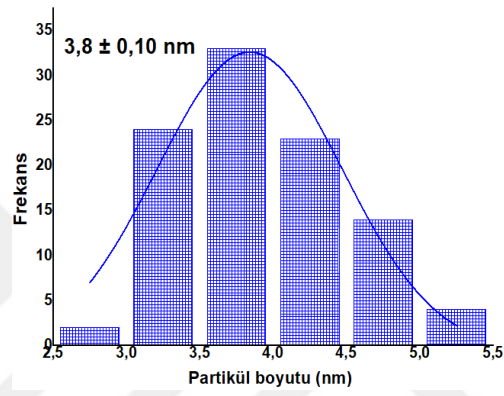
Tablo 16. (devamı)



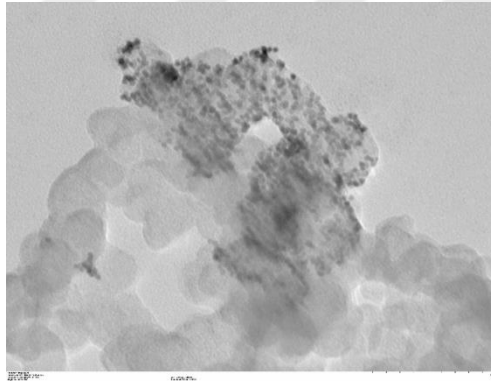
(200 nm)



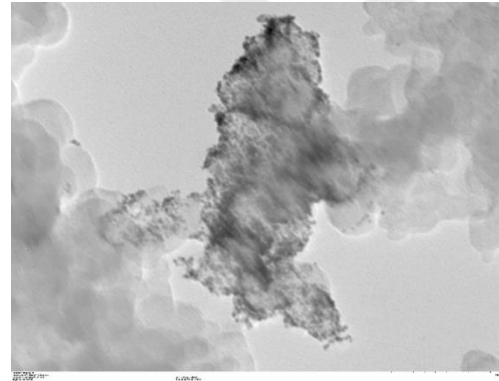
(100 nm)



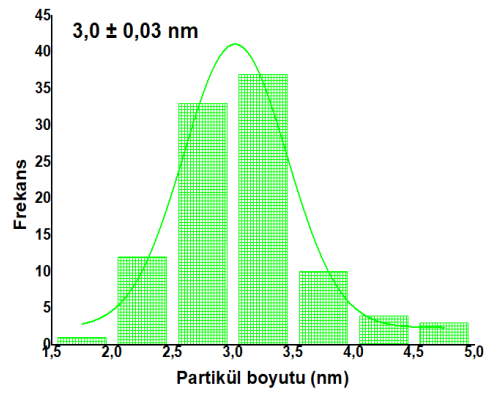
Pt/Regal-1000



(100 nm)

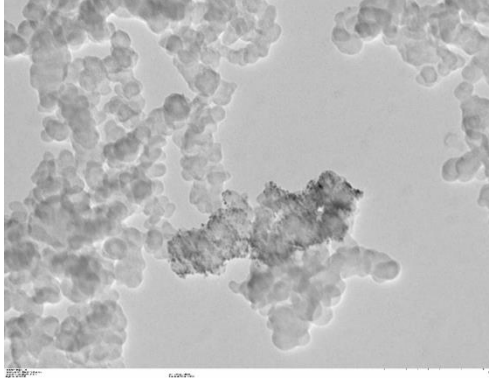


(100 nm)

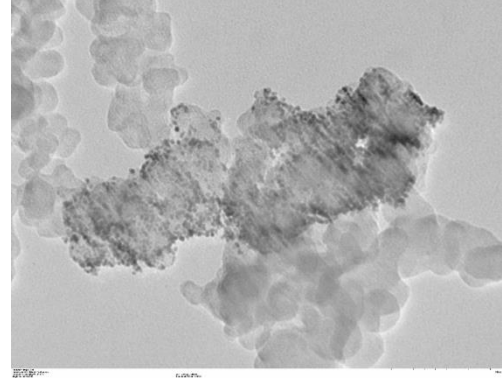


Pt/Regal-1200

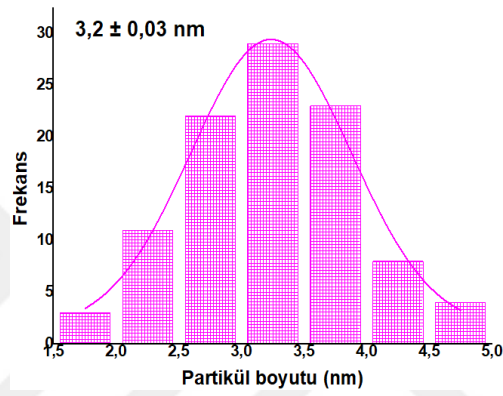
Tablo 16. (devamı)



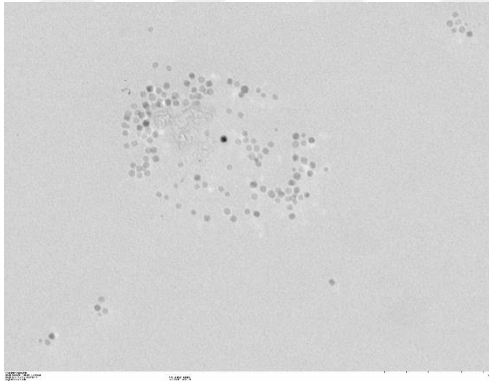
(200 nm)



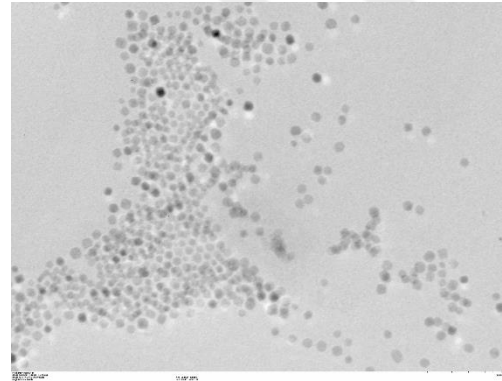
(100 nm)



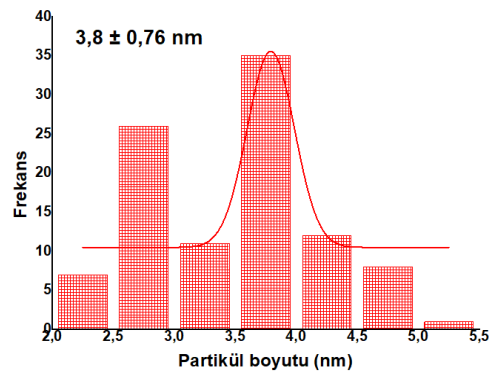
Pt/Regal-1400



(200 nm)

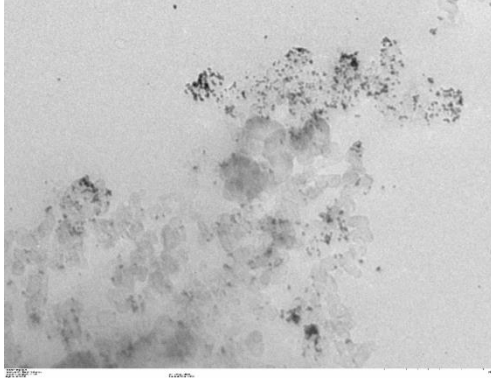


(100 nm)

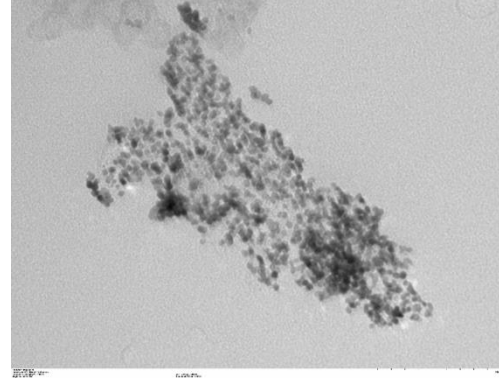


Pt/Regal-1500

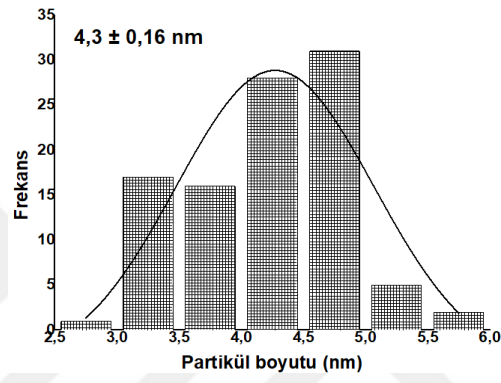
Tablo 16. (devamı)



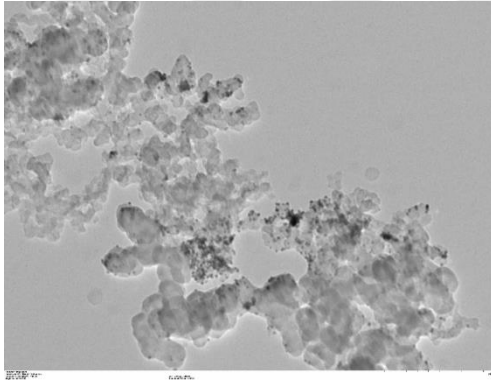
(200 nm)



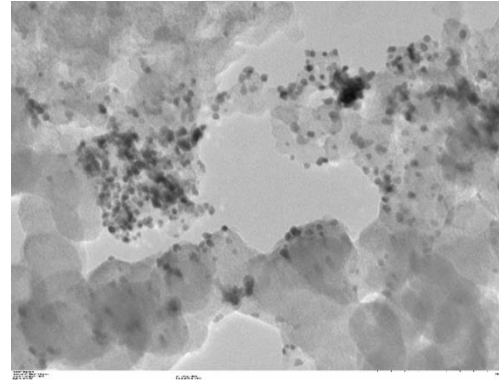
(100 nm)



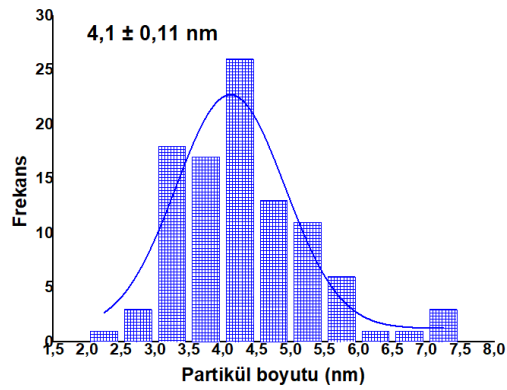
Pt/Vulcan XC 72R



(200 nm)

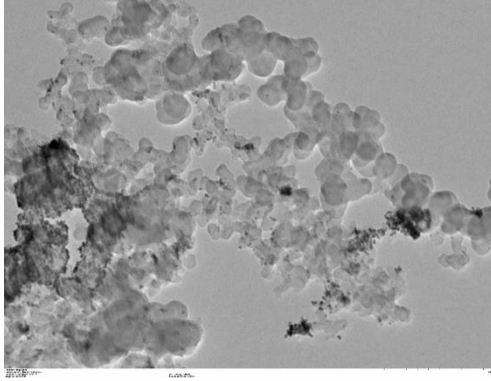


(100 nm)

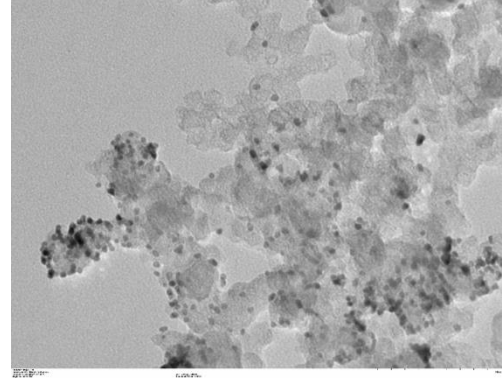


Pt/Vulcan XC 72R-1000

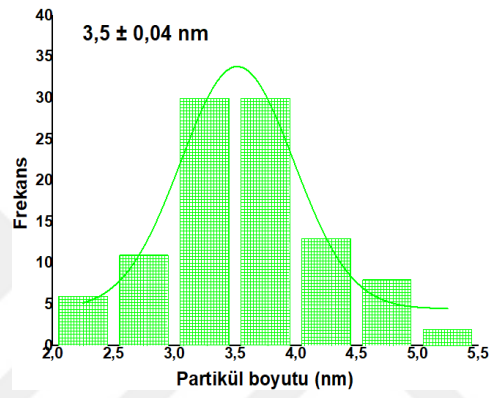
Tablo 16. (devamı)



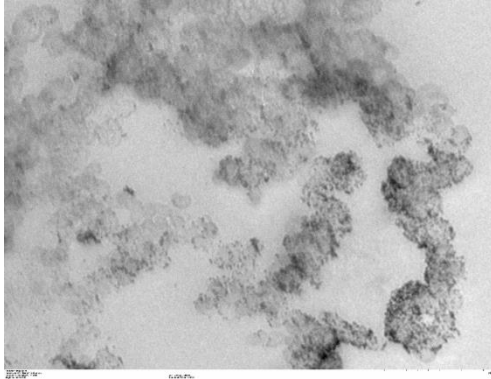
(200 nm)



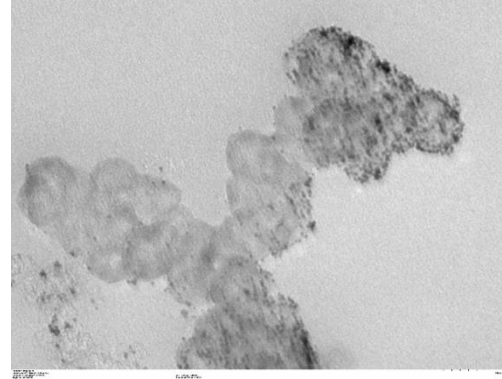
(100 nm)



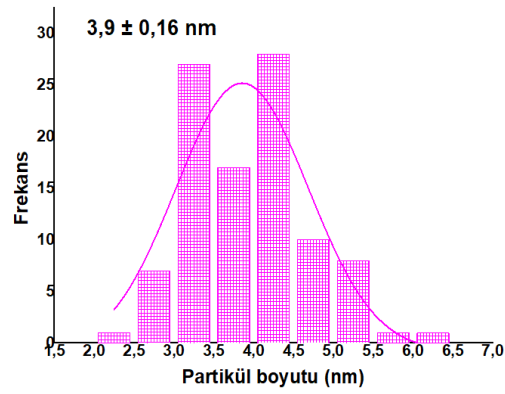
Pt/Vulcan XC 72R-1200



(200 nm)

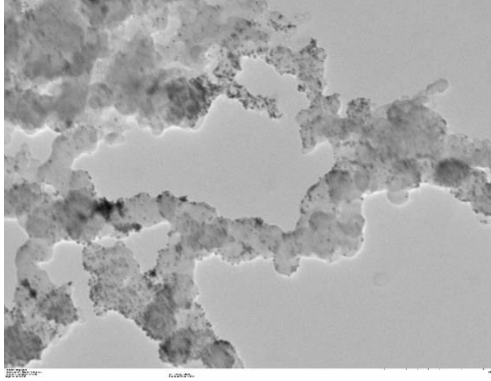


(100 nm)

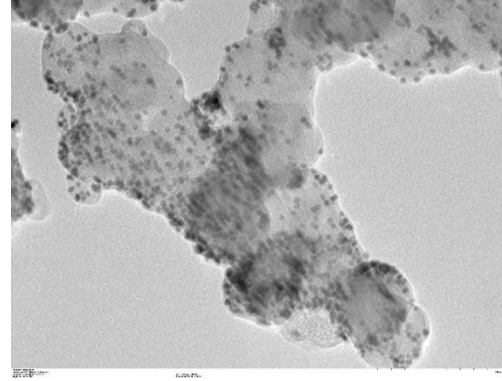


Pt/Vulcan XC 72R-1400

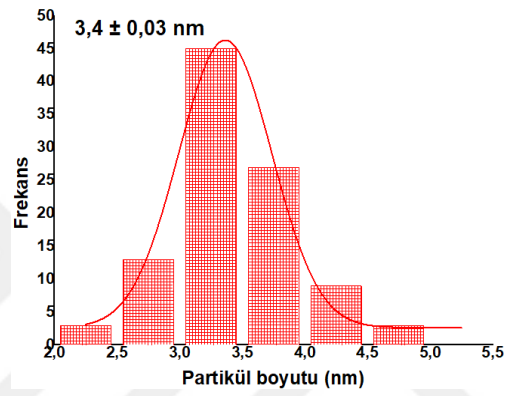
Tablo 16. (devamı)



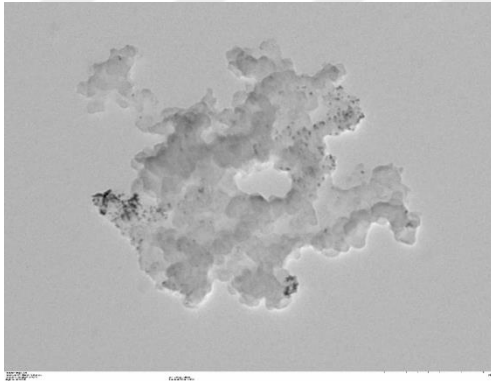
(200 nm)



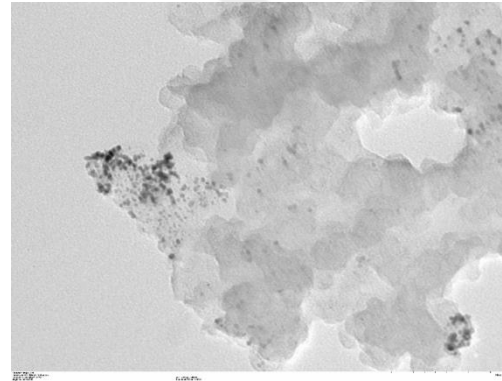
(100 nm)



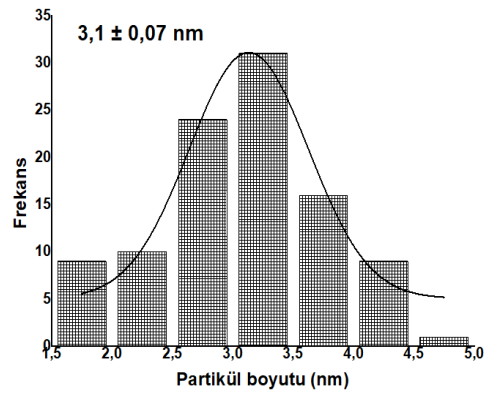
Pt/Vulcan XC 72R-1500



(200 nm)

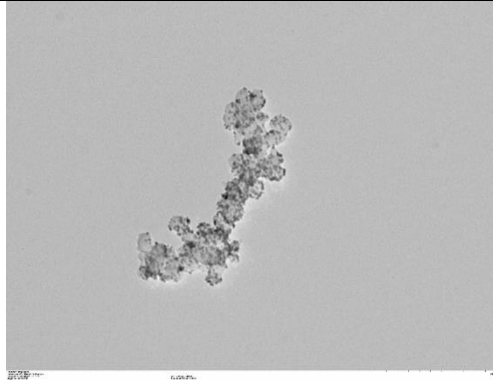


(100 nm)

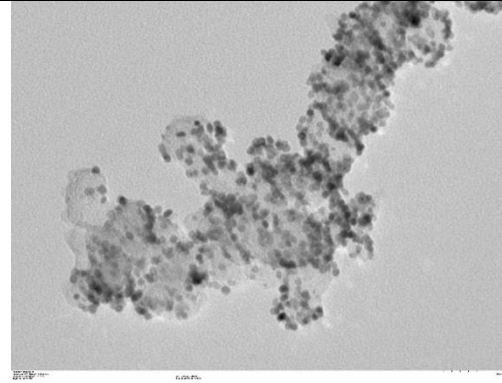


Pt/BP 2000

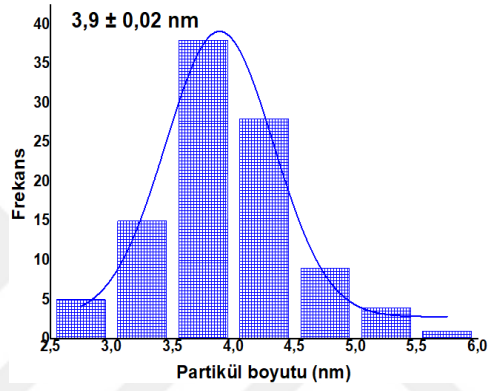
Tablo 16. (devamı)



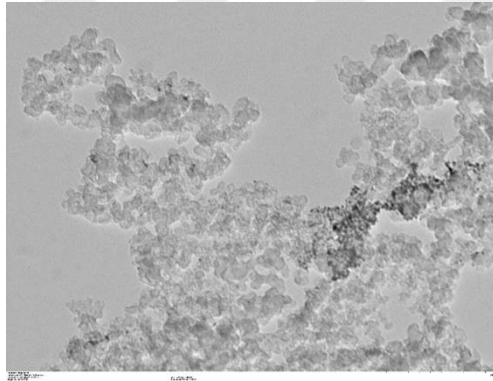
(200 nm)



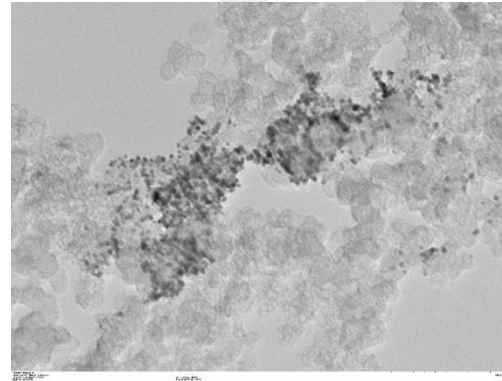
(100 nm)



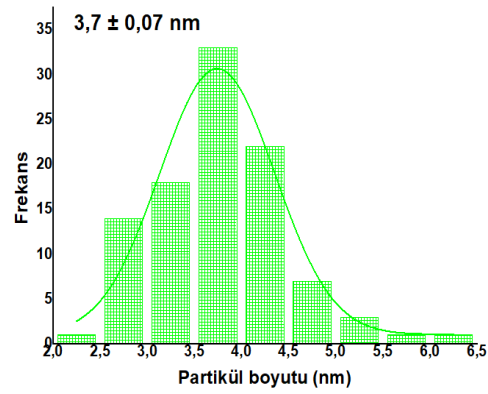
Pt/BP 2000-1000



(200 nm)

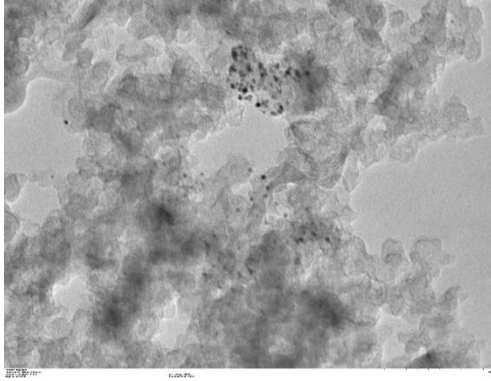


(100 nm)

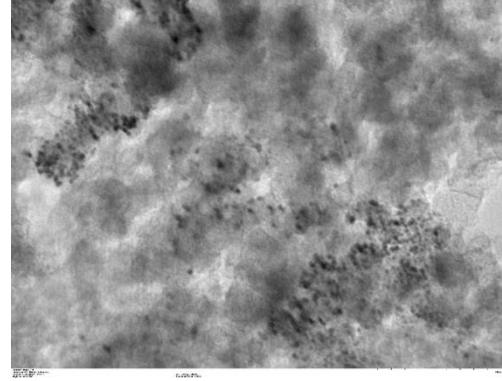


Pt/BP 2000-1200

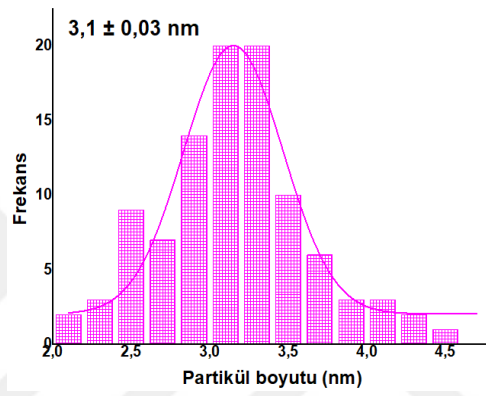
Tablo 16. (devamı)



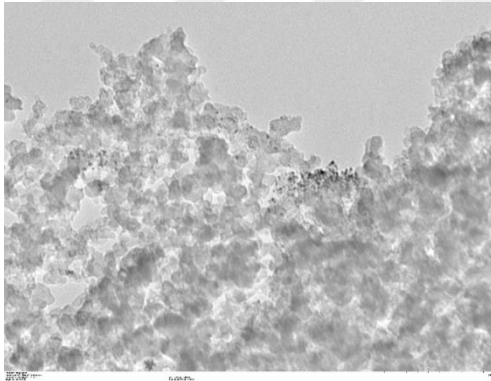
(100 nm)



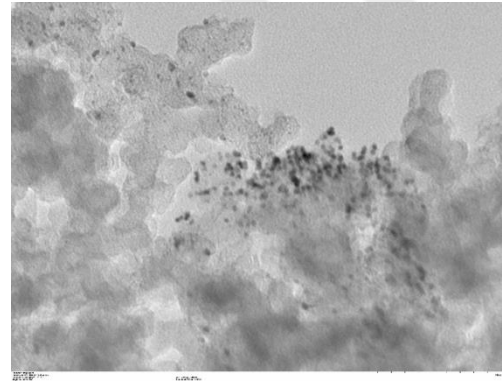
(100 nm)



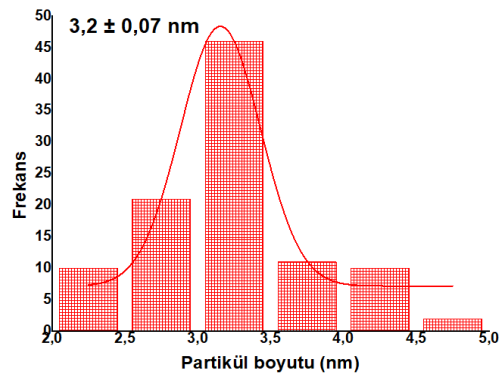
Pt/BP 2000-1400



(200 nm)



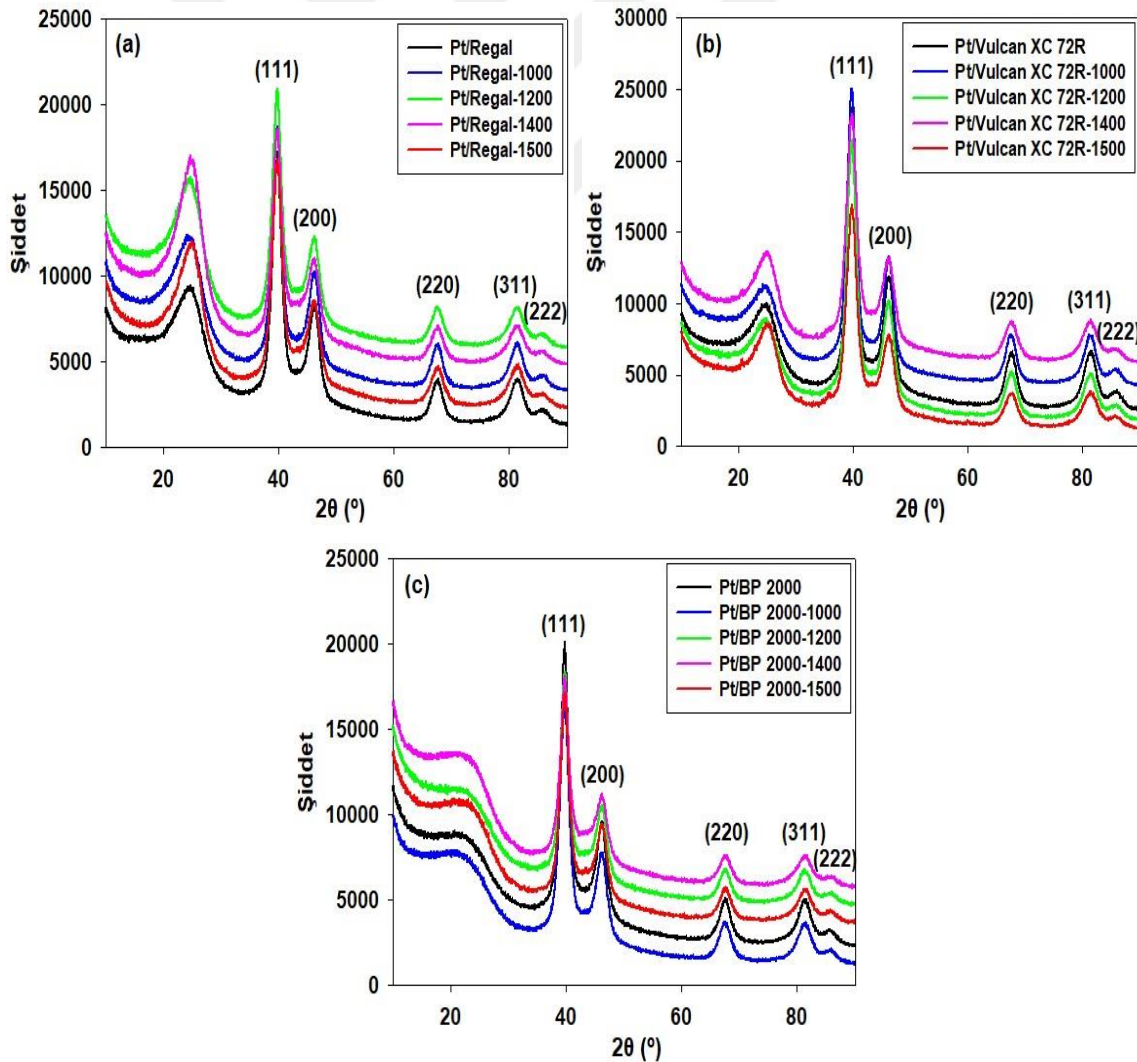
(100 nm)



Pt/BP 2000-1500

XRD analizleri

Şekil 55'te Pt katalizörlerine ait XRD spektrumları verilmiştir. Pt katalizörün yüzey merkezli kübik (fcc) yapısını temsil eden (111), (200), (220), (311) ve (222) pikleri bütün katalizörlerin XRD spektrumlarında bulunmaktadır. Bu piklerin kırınım açıları sırasıyla 38,2°, 44,4°, 64,6°, 77,6° ve 81,7° olarak belirtilmiştir (Geng *et al.* 2017). Pt/Regal katalizörlerinin C (002) düzlemine ait pik şiddetlerinin, diğer katalizörlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Pt/BP 2000 katalizörlerinin C(002) düzlemine ait pik şiddetleri ise daha düşüktür ve pikler daha basık şekillidir. Pt katalizörlerin (220) düzlemine göre Scherrer Denklemi'nden hesaplanan kristal boyutları Tablo 17'de sunulmuştur. Pt kristal boyutları, TEM görüntülerinden hesaplanan Pt partikül boyutları ile kıyaslamalı olarak verilmiş ve değerlerin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür. XRD analizinden elde edilen Pt kristal boyutları 3,3-4,3 nm aralığında değişmiştir. Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Pt/BP 2000 katalizörleri, Pt kristal boyutu (4,3 nm) en büyük numuneler olmuştur. TEM analizinde olduğu gibi, artan sıcaklıkla birlikte katalizörlerin kristal boyutlarında azalma gözlenmiştir.



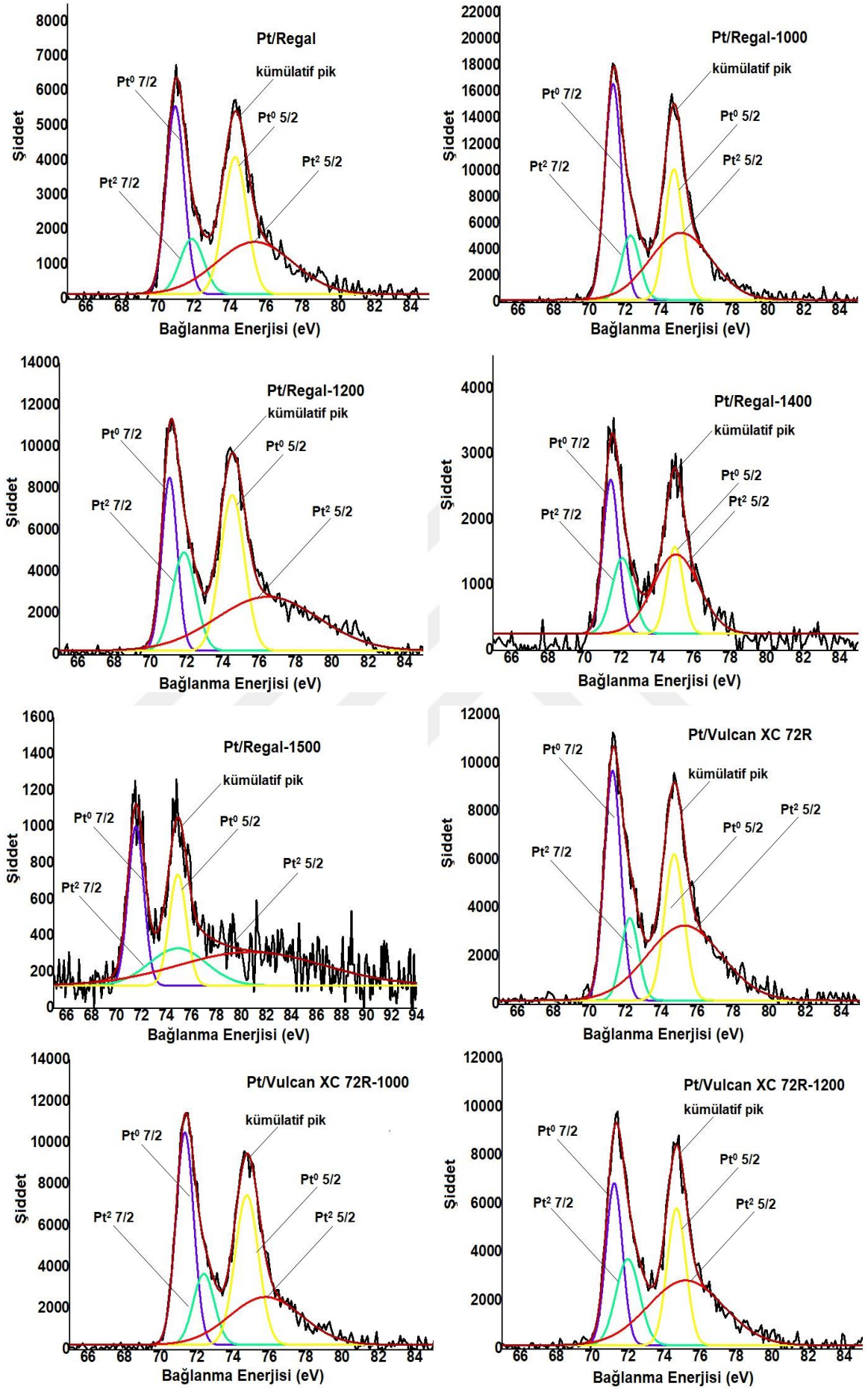
Şekil 55. Pt katalizörlerin XRD spektrumları (a) Pt/Regal (b) Pt/Vulcan XC 72R (c) Pt/BP 2000

Tablo 17. Pt Katalizörlerin Kristal Boyutları (XRD) ve Partikül Boyutları (TEM)

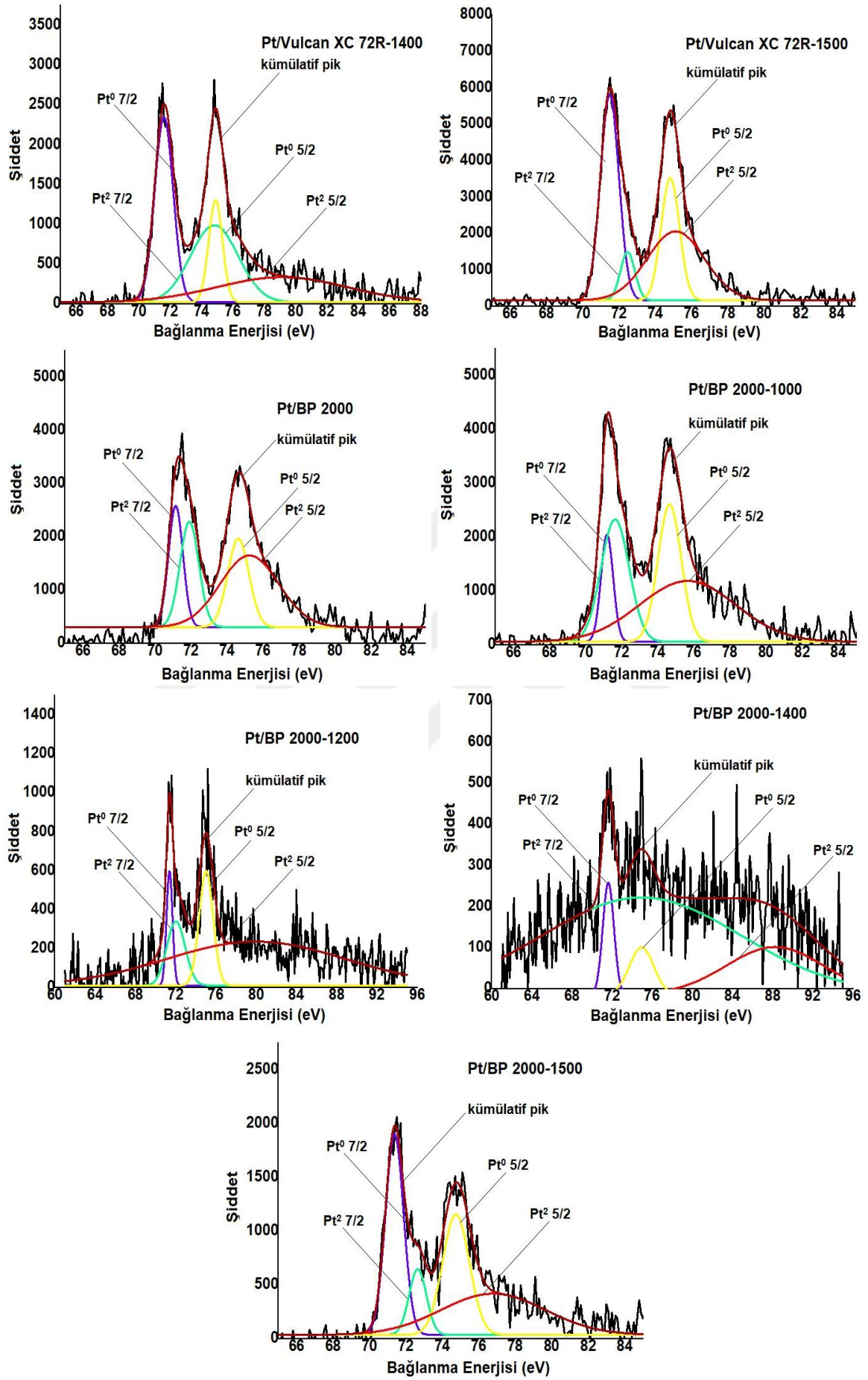
Pt Katalizör	Pt Kristal Boyutu-XRD (nm)	Pt Partikül Boyutu-TEM (nm)
Pt/Regal	4,0	4,1 ± 0,20
Pt/Regal-1000	4,1	3,8 ± 0,10
Pt/Regal-1200	3,9	3,0 ± 0,03
Pt/Regal-1400	3,6	3,2 ± 0,03
Pt/Regal-1500	3,8	3,8 ± 0,76
Pt/Vulcan XC 72R	4,1	4,3 ± 0,16
Pt/Vulcan XC 72R-1000	4,3	4,1 ± 0,11
Pt/Vulcan XC 72R-1200	3,9	3,5 ± 0,04
Pt/Vulcan XC 72R-1400	3,7	3,9 ± 0,16
Pt/Vulcan XC 72R-1500	3,3	3,4 ± 0,03
Pt/BP 2000	4,3	3,1 ± 0,07
Pt/BP 2000-1000	3,8	3,9 ± 0,02
Pt/BP 2000-1200	4,1	3,7 ± 0,07
Pt/BP 2000-1400	4,0	3,1 ± 0,03
Pt/BP 2000-1500	3,9	3,2 ± 0,07

XPS analizleri

Şekil 56’da verilen XPS spektrumlarında, Pt katalizörlerin kimyasal durumları analiz edilmiştir. 71-77 eV aralığında alınan Pt 4f kısmi XPS spektrumları alt piklerine ayrıştırılmıştır. 71,45, 74,75, 73,39, 77,02 eV bağlanma enerjilerinde görülen pikler sırasıyla Pt^0 (7/2), Pt^0 (5/2), Pt^2 (7/2) ve Pt^2 (5/2)’yi temsil etmektedir (Vinayan and Ramaprabhu 2013). Pt^0 (7/2) ve Pt^0 (5/2) bağlanma durumları, destekler üzerine yüklenen Pt katalizörün metalik formda olduğunu göstermektedir (Qiao *et al.* 2019). Pt^2 (7/2) ve Pt^2 (5/2) bağlanma durumları Pt’nin, PtO veya $Pt(OH)_2$ bileşikler içerisinde +2 değerliğe sahip olduğunu göstermektedir. Tablo 18’de Pt^0 (7/2), Pt^0 (5/2), Pt^2 (7/2) ve Pt^2 (5/2) için verilen yüzdelik oranlar, bireysel pik alanlarının, dört pikin toplam alanına bölünmesi ile hesaplanmıştır. Orijinal karbon siyahlarına kıyasla, ısıtılma işlem gören karbon siyahlarının Pt^0 (7/2) ve Pt^0 (5/2) pik oranlarında artış gözlenmiştir. Bütün katalizör grupları için, bu iki pike ait toplam oranın en yüksek olduğu sıcaklık 1400 °C olmuştur. Bu sonuç, 1400 °C’de ısıtılma işlem gören karbon siyahlarının grafitik yapı düzenlenmesine biraz daha yakın olduğunu göstermektedir (Jung *et al.* 2020). Özellikle Vulcan XC 72R-1400 katalizörünün, en düşük I_D/I_G oranına (Raman analizi) ve kendi grubu içerisinde en yüksek C=C bağlanma yüzdesine (C 1s XPS analizi) sahip olması, bu yorumu destekler niteliktedir.



Şekil 56. Pt katalizörlerin Pt 4f kısmı XPS spektrumları



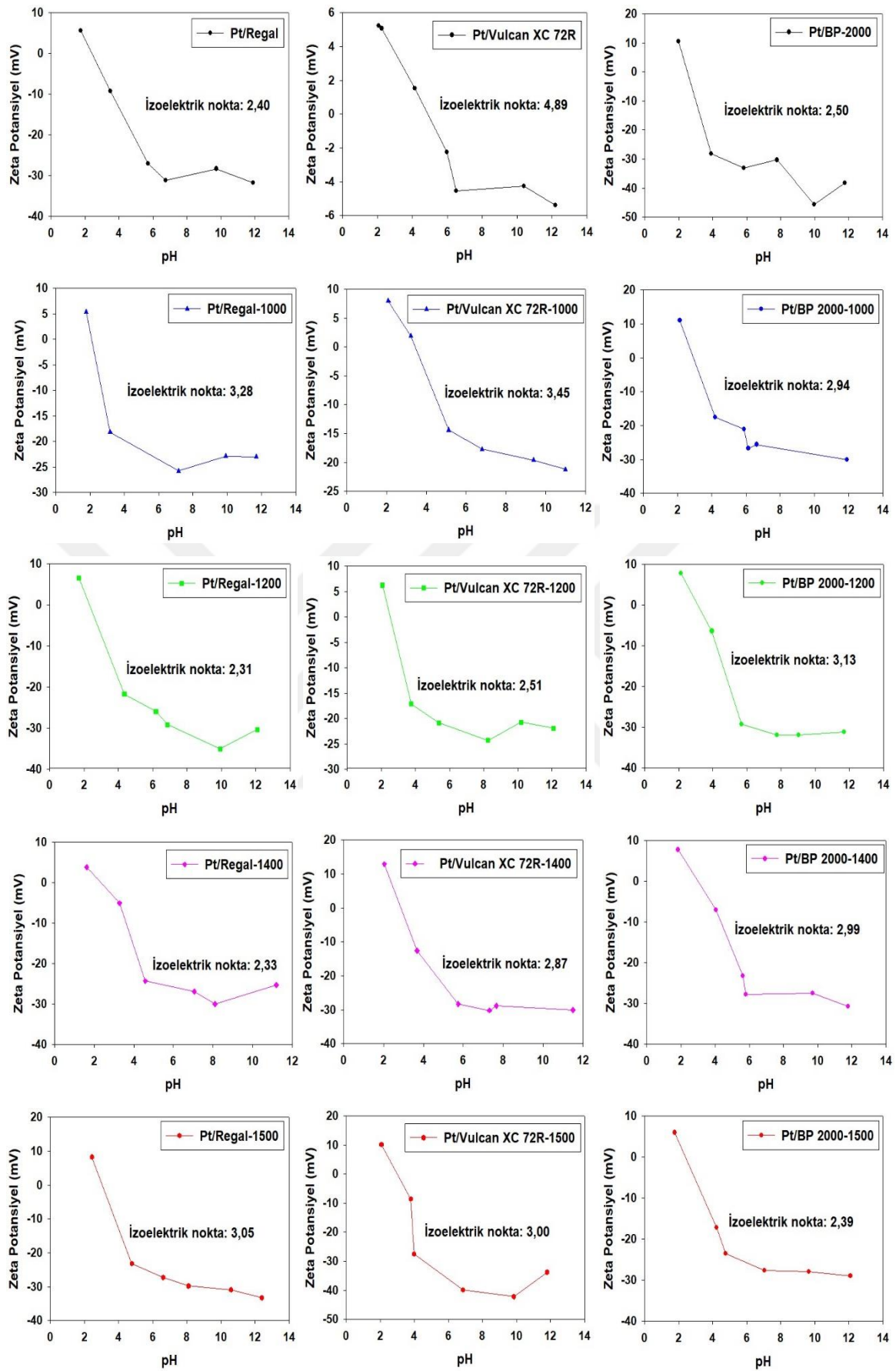
Şekil 56. Pt katalizörlerin Pt 4f kısmi XPS spektrumları (devamı)

Tablo 18. Pt Katalizörlerin XPS Sonuçlarına Göre Kimyasal Bağlanma Durumları

Pt Katalizör	Pt ⁰ 7/2 (%)	Pt ⁰ 5/2 (%)	Pt ² 7/2 (%)	Pt ² 5/2 (%)
Pt/Regal	28,4	11,1	27,0	33,5
Pt/Regal-1000	31,9	10,5	20,9	36,7
Pt/Regal-1200	18,7	16,1	26,5	38,7
Pt/Regal-1400	26,5	17,7	15,9	39,9
Pt/Regal-1500	22,1	18,5	16,7	42,7
Pt/Vulcan XC 72R	28,0	10,4	20,9	40,7
Pt/Vulcan XC 72R-1000	30,9	12,2	28,6	28,3
Pt/Vulcan XC 72R-1200	22,0	16,8	21,0	40,2
Pt/Vulcan XC 72R-1400	29,1	31,1	12,0	27,8
Pt/Vulcan XC 72R-1500	35,6	6,5	21,0	36,9
Pt/BP 2000	17,8	20,3	19,2	42,7
Pt/BP 2000-1000	9,5	24,8	23,2	42,5
Pt/BP 2000-1200	6,0	10,4	14,2	69,4
Pt/BP 2000-1400	4,7	73,5	4,3	17,5
Pt/BP 2000-1500	29,6	9,3	26,2	34,9

Zeta potansiyel analizleri

Pt katalizörlerin zeta potansiyel analizleri Şekil 57’de verilmiştir. Zeta potansiyel katalizörlerin yüzey yükleri ile ilgilidir. Mutlak zeta potansiyel değeri büyük olan katalizörlerde yüzey yüklerinin birbirini güçlü şekilde itmesinden dolayı partiküllerin bir araya gelmesi zorlaşır, dolayısı ile partiküllerin destek malzeme üzerindeki dağılımı ve stabilitesi daha iyi olur (Sun *et al.* 2018). Grafiklere bakıldığında, zeta potansiyel aralığı en geniş olan katalizörler Pt/Regal-1500 (-33,3/+9,1 mV), Pt/Vulcan XC 72R-1500 (-33,8/+10,2 mV) ve Pt/BP 2000 (-38,3/+10,5 mV)’dir. Karbon siyahları, IEP yakınlarındaki değerlerde birleşme eğilimi gösterir ve çözelti içerisinde kararsız bir dağılıma sahip olur (Ridaoui *et al.* 2006). Pt/Regal-1000 (3,28), Pt/Vulcan XC 72R (4,89) ve Pt/BP 2000-1200 (3,13) katalizörlerinde en yüksek IEP değerlerine ulaşılmıştır. Lau *et al.* (1986), karbonun negatif yüzey yükünün, grafitleştirme işlemi ile pozitif çevrildiğini aktarmıştır. Yazarlar, karbon siyahının sulu çözeltisi için 4,5 olarak belirledikleri IEP değerinin, 2700 °C’de yaptıkları grafitleştirme işleminden sonra 11,5’e çıktığını belirtmiştir. Bu çalışmadaki sıcaklık değerleri, 2000 °C’nin üzerinde olmadığı için, karbon siyahlarında bu kadar yüksek IEP değerlerine ulaşamamıştır. Tablo 19’da, değişen pH değerlerine karşılık iletkenlik değerleri verilmiştir. PEM yakıt pilinin asidik ortam koşulları düşünüldüğünde, en düşük pH değerinde en yüksek iletkenliğe sahip olanlar, Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Pt/BP 2000-1400 katalizörleri olmuştur.



Şekil 57. Pt katalizörlerin zeta potansiyel grafikleri

Tablo 19. Pt Katalizörlerin İletkenlik Değerleri

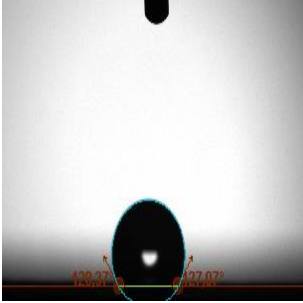
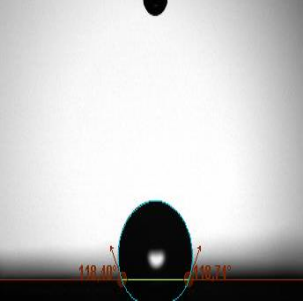
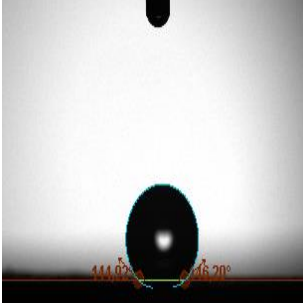
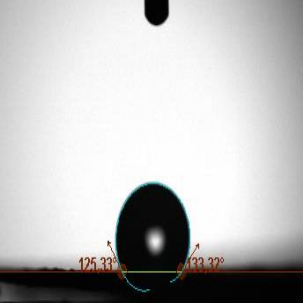
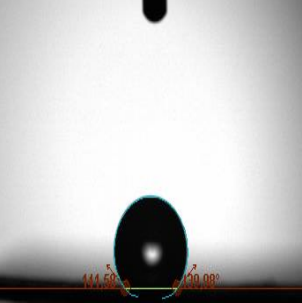
Pt/Regal		Pt/Regal-1000		Pt/Regal-1200		Pt/Regal-1400		Pt/Regal-1500	
pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)
11,90	1,85	11,70	2,15	12,10	2,75	11,20	2,22	12,40	3,55
9,75	1,74	9,92	2,00	9,94	2,49	8,10	2,16	10,60	1,54
6,75	1,45	7,17	1,88	6,86	1,90	7,05	2,11	8,09	1,50
5,71	1,42	3,18	1,90	6,19	1,90	4,58	2,11	6,61	1,45
3,48	1,43	1,78	7,20	4,35	1,89	3,27	2,17	4,77	1,44
1,74	8,09	-	-	1,70	9,92	1,61	13,00	2,44	1,93
Pt/Vulcan XC 72R		Pt/Vulcan XC 72R-1000		Pt/Vulcan XC 72R-1200		Pt/Vulcan XC 72R-1400		Pt/Vulcan XC 72R-1500	
pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)
12,20	0,66	11,00	1,03	12,10	1,77	11,50	0,39	11,80	0,77
10,40	0,33	9,40	0,98	10,20	1,13	7,66	0,24	9,86	0,43
6,52	0,33	6,81	0,95	8,26	1,10	7,31	0,23	6,86	0,41
5,99	0,33	5,12	0,94	5,36	1,09	5,75	0,23	3,99	0,41
4,14	0,32	3,23	1,01	3,75	1,09	3,68	0,25	3,79	0,45
2,24	0,98	2,09	2,95	2,06	2,89	2,04	2,50	2,07	1,87
Pt/BP 2000		Pt/BP 2000-1000		Pt/BP 2000-1200		Pt/BP 2000-1400		Pt/BP 2000-1500	
pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)
11,80	0,68	11,90	1,25	11,70	1,25	11,80	1,19	12,10	2,21
9,98	0,35	6,63	0,70	9,03	0,97	9,71	0,89	9,65	1,66
7,78	0,33	6,14	0,66	7,75	0,96	5,79	0,87	7,06	1,62
5,84	0,33	5,89	0,66	5,67	0,95	5,62	0,86	4,76	1,63
3,90	0,32	4,21	0,66	3,95	0,96	4,06	0,87	4,22	1,63
1,98	2,19	2,14	2,65	2,12	3,76	1,82	7,40	1,76	7,08

Statik temas açısı ölçümleri & 3D topografya

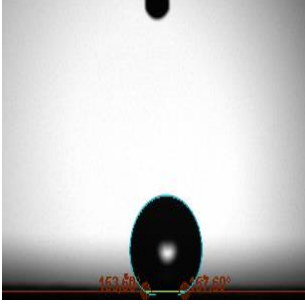
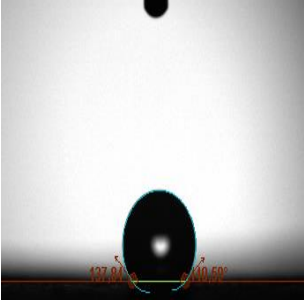
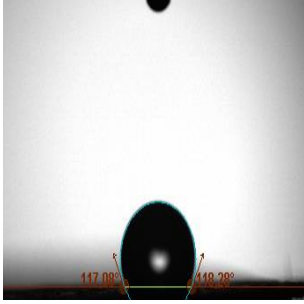
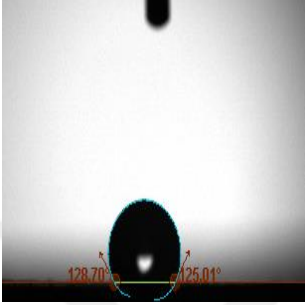
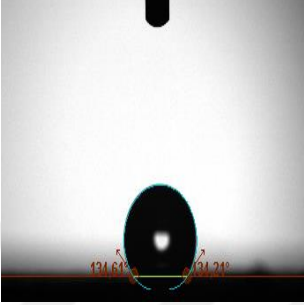
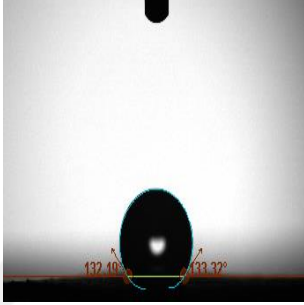
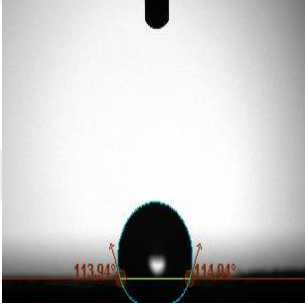
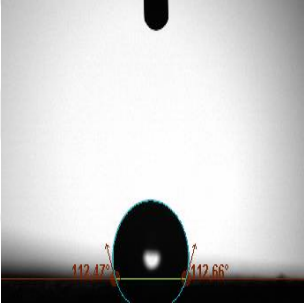
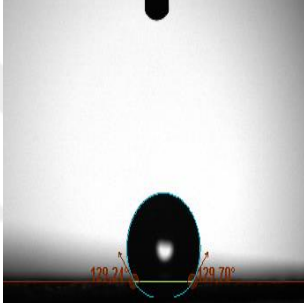
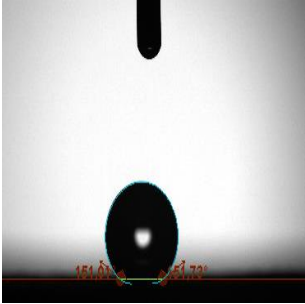
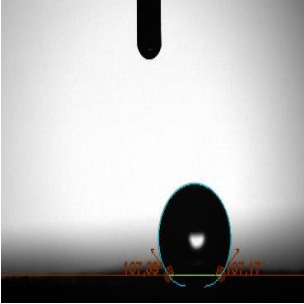
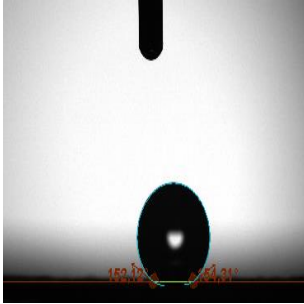
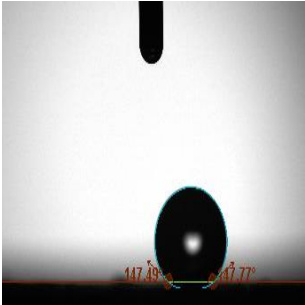
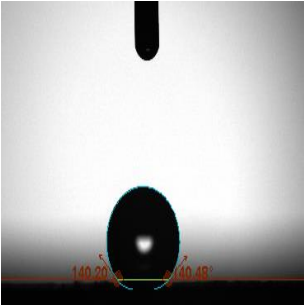
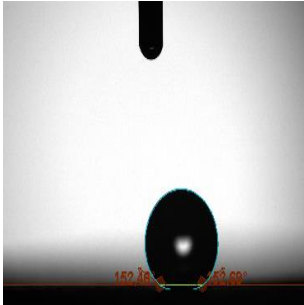
PEM yakıt pillerinin katot elektrotunda ORR sonucu açığa çıkan fazla suyun, ortamdan etkin bir şekilde uzaklaştırılması gerekir. Katalizör tabakasının hidrofobik özellik göstermesi bu işlemi kolaylaştırır ve böylelikle su taşmasının önüne geçilir (Avcioglu *et al.* 2015). Tablo 20 (20 °C) ve Tablo 21 (70 °C), Pt katalizörler ile hazırlanan yüzeyler üzerinden alınan statik temas açısı görüntülerini ve değerlerini vermektedir. Bütün yüzeyler hidrofobik özellik göstermektedir. Temas açısı değerlerinde sıcaklığın artması ile birlikte düşüş görülmüştür (Shi and Dhir 2009). Tablo 22’de yüzeylerin 3D topografya görüntüleri sunulmuştur. Görüntülerdeki kırmızı renk tepe noktalarını, mavi renk ise çukur noktalarını temsil etmektedir. Kırmızı ve mavi renk yoğunluğundan anlaşılabileceği üzere, Pt/Regal, Pt/Vulcan XC 72R-1500 ve Pt/BP 2000-1000 katalizörleri ile hazırlanan yüzeyler, pürüzlülük değeri en yüksek olan yüzeyler olmuştur. Yüzey pürüzlülüğü hidrofobiklik derecesine katkı sunmaktadır (Ozturk and Yurtcan 2020). Tablo 23’te, 20 °C’de ve 70 °C’de alınan statik temas açısı ölçümlerinin ortalama değerleri kıyaslanmıştır. 20 °C’de, Pt/Regal-1000 (138,17°), Pt/Vulcan XC 72R-1500

(147,96°) ve Pt/BP 2000-1000 (142,80°) katalizörleri; 70 °C’de ise, Pt/Regal-1400 (145,45°), Pt/Vulcan XC 72R-1200 (146,52°) ve Pt/BP 2000-1400 (142,87°) katalizörleri en hidrofobik yüzeylere sahip olmuştur. Her iki sıcaklıkta da, temas açısı değerleri en yüksek olan grup, Vulcan XC 72R karbon siyahı grubudur. BP 2000 karbon siyahı grubunun, Vulcan XC 72R karbon siyahı grubuna göre daha hidrofilik olması iki nedene dayandırılabilir: 1) BP 2000 karbon siyahında bol miktarda bulunan gözeneklerin daha fazla su adsorbe etme kapasitesi 2) Hidrofilik özellik taşıyan fonksiyonel grupların, BP 2000 karbon siyahı yüzeyinde daha fazla bulunması (Wang *et al.* 2006-b). Katalizör tabakalarının hidrofobik olması, PEM yakıt pillerinde su yönetimini sağlamak açısından avantaj oluşturur. Ancak, hidrofobikliğin fazla olması, katalizör tabakasındaki iletkenliği, gözenekliliği ve geçirgenliği olumsuz etkiler (Athanasaki *et al.* 2022). Bu nedenle, katalizör tabakalarının hidrofobiklik derecesinde optimum ölçüyü yakalamak, pil performansı açısından oldukça önemlidir. Pt/Regal, Pt/Vulcan XC 72R-1500 ve Pt/BP 2000-1000 katalizörlerinin pürüzlülük değerleri sırasıyla 5,05, 12,82 ve 16,85 μm olarak tespit edilmiştir. Yüksek pürüzlülük, Pt/Vulcan XC 72R-1500 ve Pt/BP 2000-1000 katalizörlerinin hidrofobikliğine (@20 °C) katkı sağlamıştır.

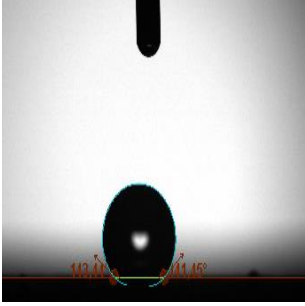
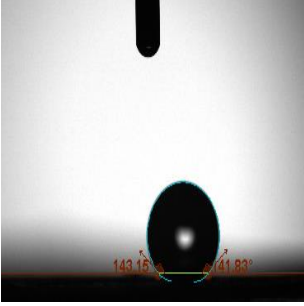
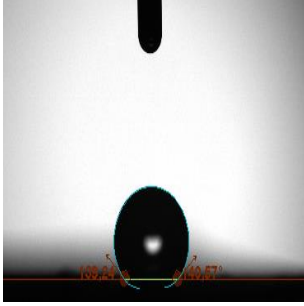
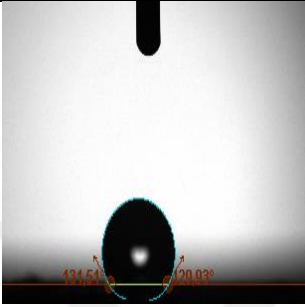
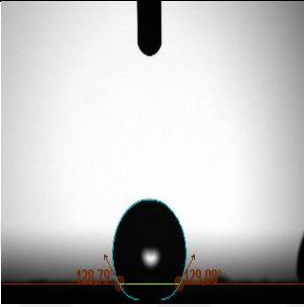
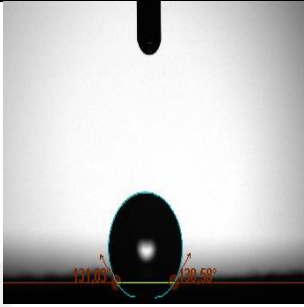
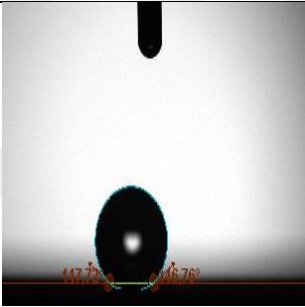
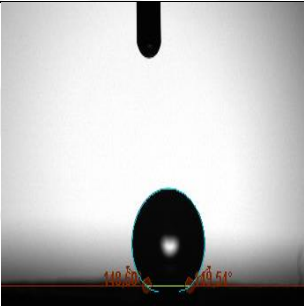
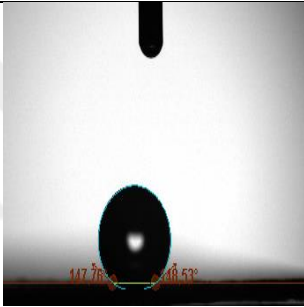
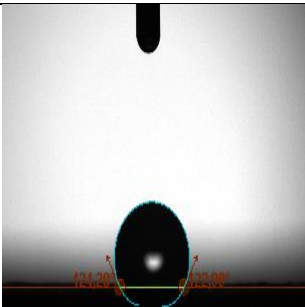
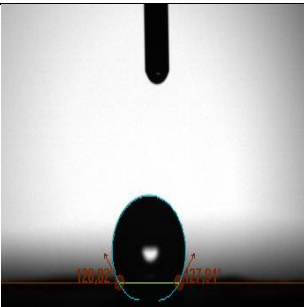
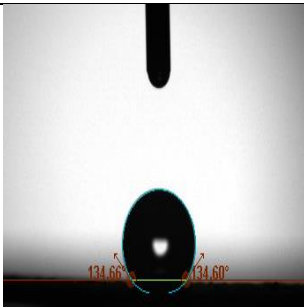
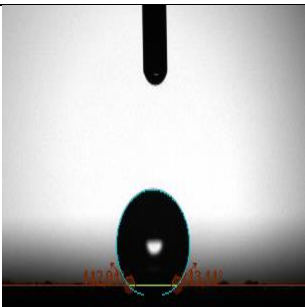
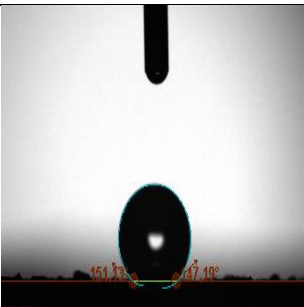
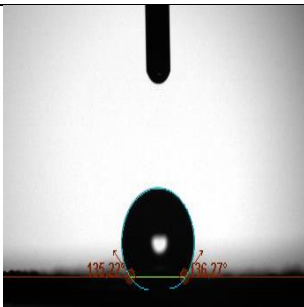
Tablo 20. Pt Katalizörlerin 20°C’de Alınan Temas Açısı Ölçümleri

Pt Katalizör	Konum-1	Konum-2	Konum-3
Pt/Regal	 $127,23^\circ \pm 1,67$	 $118,14^\circ \pm 0,86$	 $130,27^\circ \pm 0,70$
Pt/Regal-1000	 $145,00^\circ \pm 2,12$	 $128,44^\circ \pm 3,20$	 $141,07^\circ \pm 2,08$

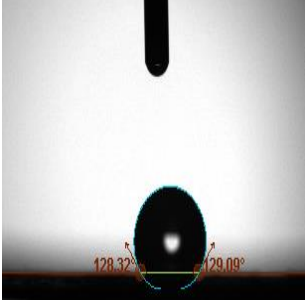
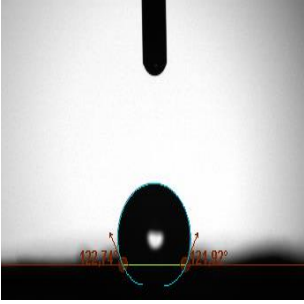
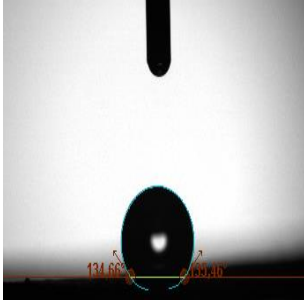
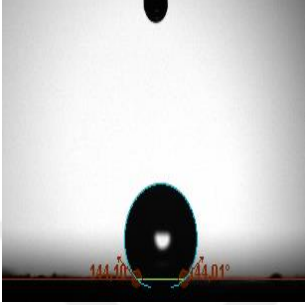
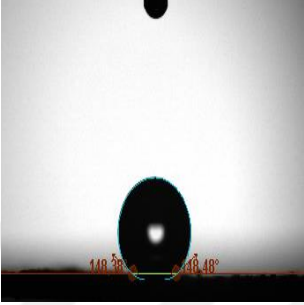
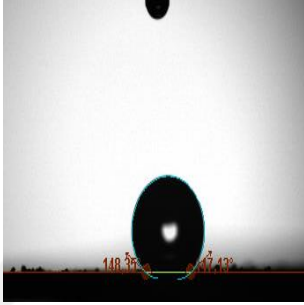
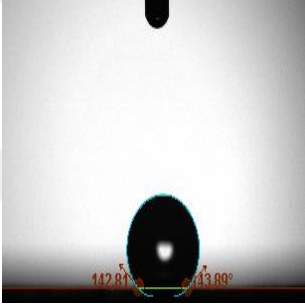
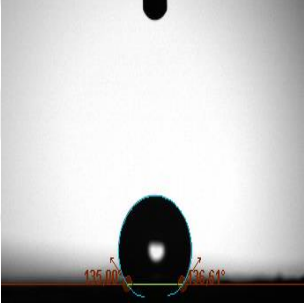
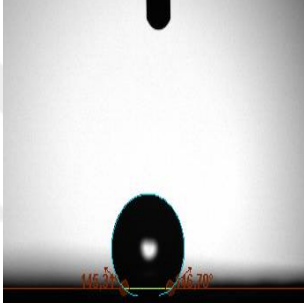
Tablo 20. (devamı)

Pt/Regal-1200	 152,60° 147,60°	 132,61° 140,59°	 117,08° 118,26°
	155,72° ± 1,26	138,21° ± 1,28	117,93° ± 2,74
Pt/Regal-1400	 128,70° 125,01°	 134,61° 134,21°	 132,40° 133,32°
	126,88° ± 1,13	134,74° ± 1,15	132,37° ± 0,87
Pt/Regal-1500	 113,94° 114,04°	 112,47° 112,66°	 129,21° 129,70°
	113,89° ± 0,70	112,57° ± 1,22	129,41° ± 1,35
Pt/Vulcan XC 72R	 151,61° 151,72°	 137,69° 137,17°	 153,12° 154,31°
	151,02° ± 1,49	137,89° ± 1,45	153,25° ± 1,40
Pt/Vulcan XC 72R-1000	 147,49° 147,77°	 140,20° 140,48°	 152,28° 152,69°
	147,71° ± 0,44	140,16° ± 0,87	152,35° ± 2,55

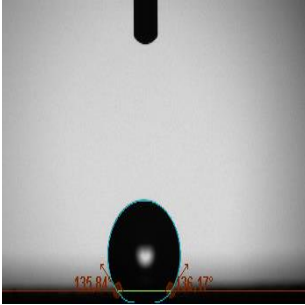
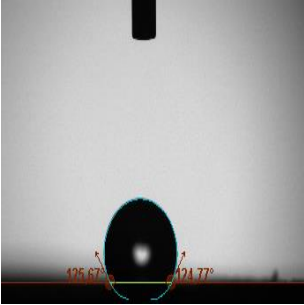
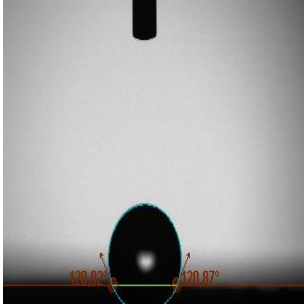
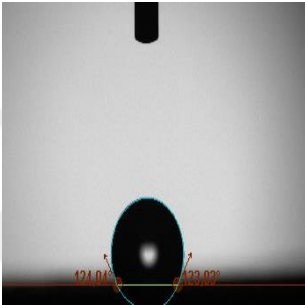
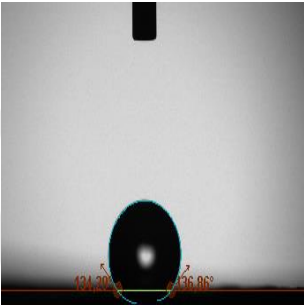
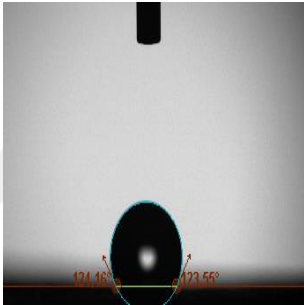
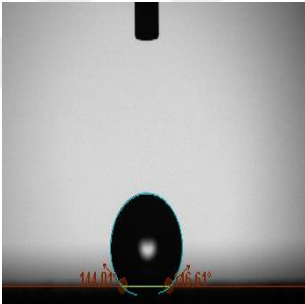
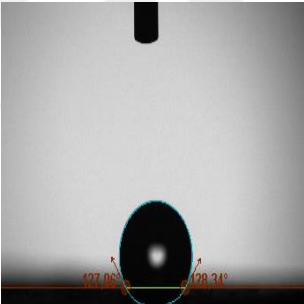
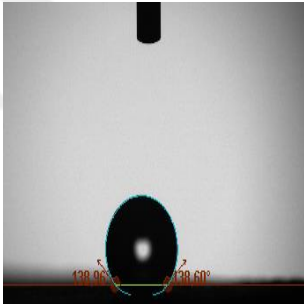
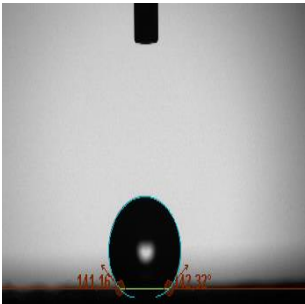
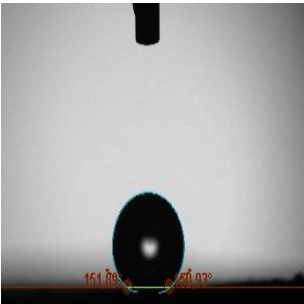
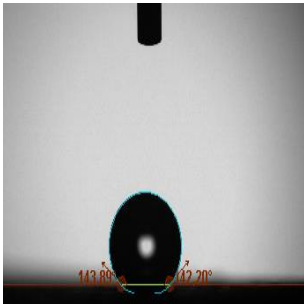
Tablo 20. (devamı)

Pt/Vulcan XC 72R-1200			
	142,13° ± 0,46	142,63° ± 0,72	139,67° ± 1,27
Pt/Vulcan XC 72R-1400			
	130,14° ± 0,95	128,78° ± 3,67	130,94° ± 1,85
Pt/Vulcan XC 72R-1500			
	147,08° ± 0,18	148,80° ± 1,27	147,99° ± 1,12
Pt/BP 2000			
	123,78° ± 2,07	128,36° ± 1,70	134,35° ± 2,69
Pt/BP 2000-1000			
	143,17° ± 1,91	149,65° ± 2,13	135,59° ± 0,82

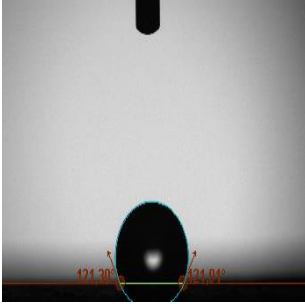
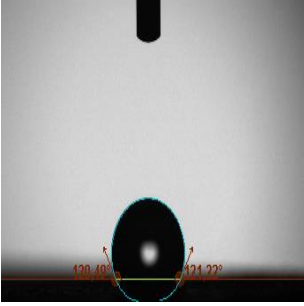
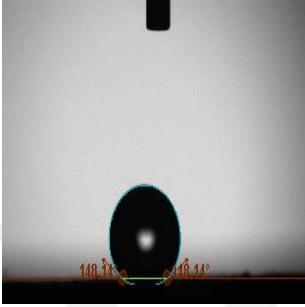
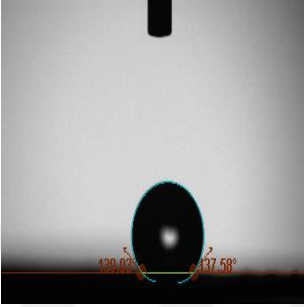
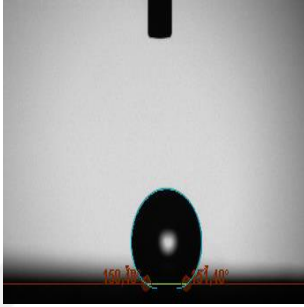
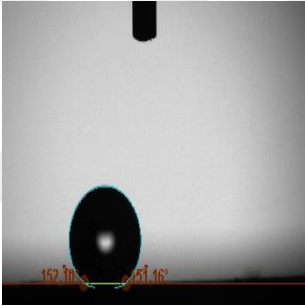
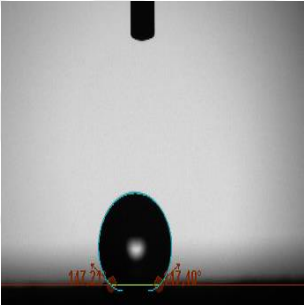
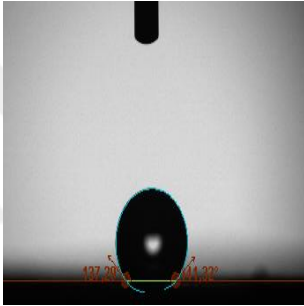
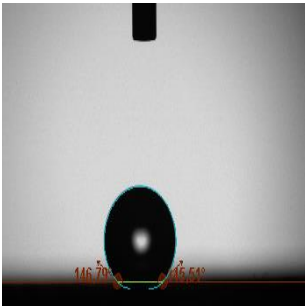
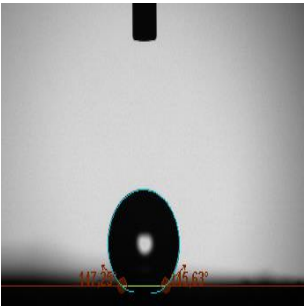
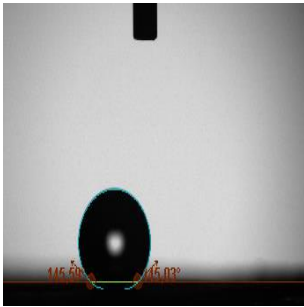
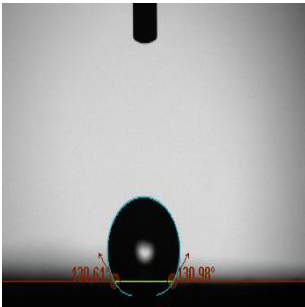
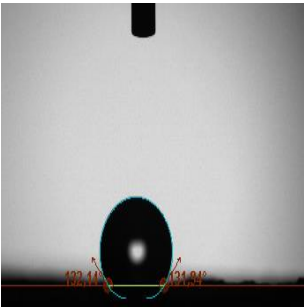
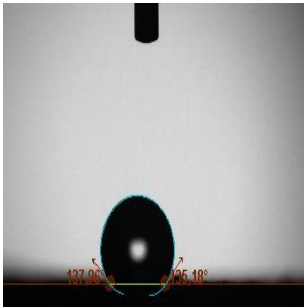
Tablo 20. (devamı)

Pt/BP 2000-1200			
	$128,76^{\circ} \pm 1,03$	$122,34^{\circ} \pm 0,39$	$135,03^{\circ} \pm 0,79$
Pt/BP 2000-1400			
	$144,42^{\circ} \pm 1,35$	$148,47^{\circ} \pm 1,11$	$148,37^{\circ} \pm 1,17$
Pt/BP 2000-1500			
	$143,13^{\circ} \pm 0,41$	$135,07^{\circ} \pm 1,88$	$145,40^{\circ} \pm 0,55$

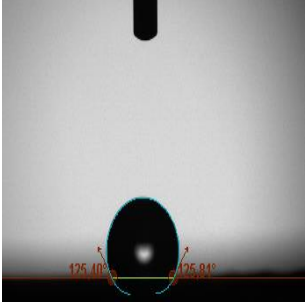
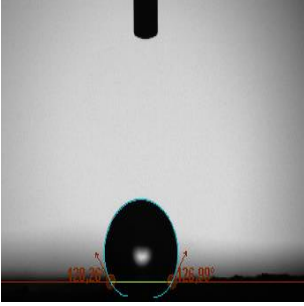
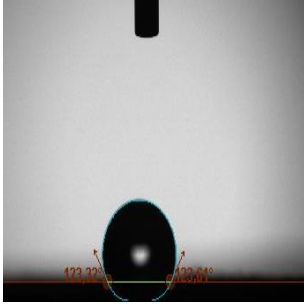
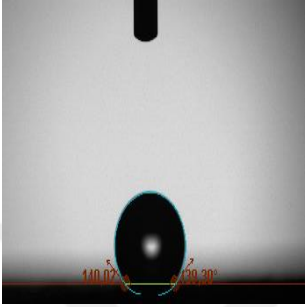
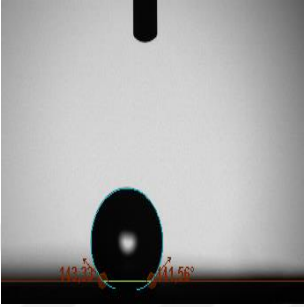
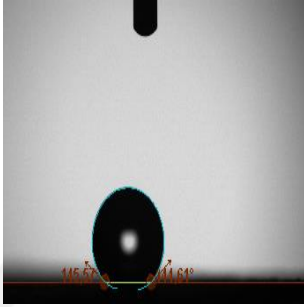
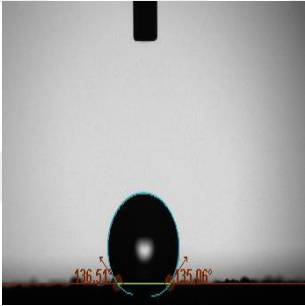
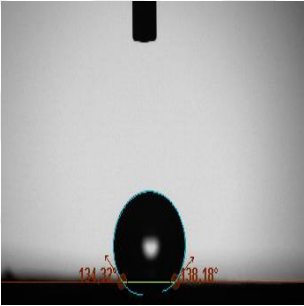
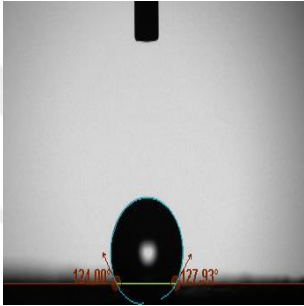
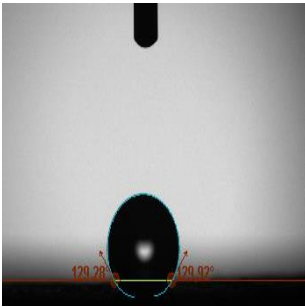
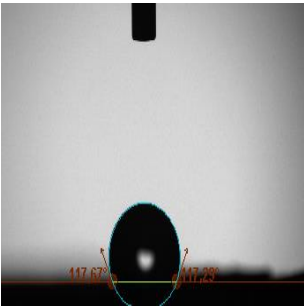
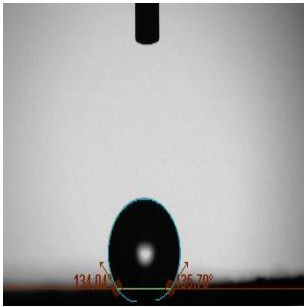
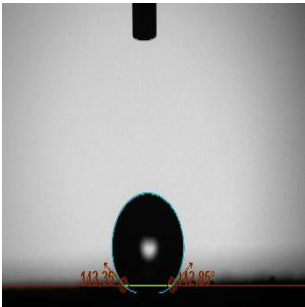
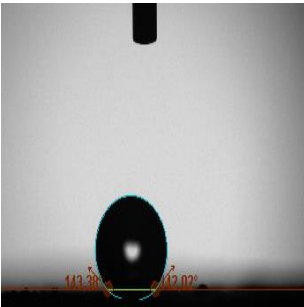
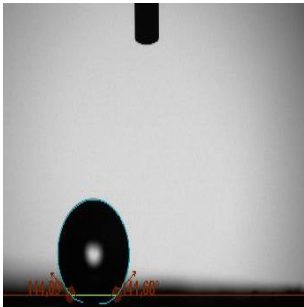
Tablo 21. Pt Katalizörlerin 70 °C’de Alınan Temas Açısı Ölçümleri

Pt Katalizör	Konum-1	Konum-2	Konum-3
Pt/Regal	 $135,78^\circ \pm 2,08$	 $124,19^\circ \pm 1,33$	 $120,24^\circ \pm 1,51$
Pt/Regal-1000	 $124,32^\circ \pm 5,04$	 $135,28^\circ \pm 2,89$	 $124,75^\circ \pm 1,56$
Pt/Regal-1200	 $144,97^\circ \pm 1,37$	 $127,31^\circ \pm 1,48$	 $138,77^\circ \pm 0,66$
Pt/Regal-1400	 $141,74^\circ \pm 1,18$	 $151,14^\circ \pm 0,86$	 $143,46^\circ \pm 1,14$

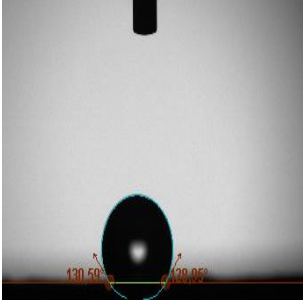
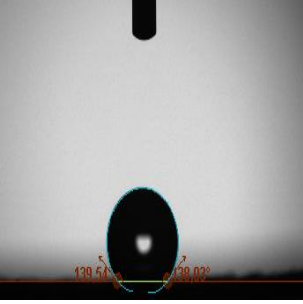
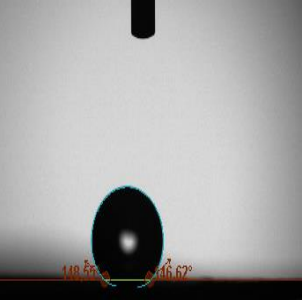
Tablo 21. (devamı)

Pt/Regal-1500			
	$121,17^\circ \pm 1,75$	$120,18^\circ \pm 0,81$	$118,82^\circ \pm 1,36$
Pt/Vulcan XC 72R			
	$148,15^\circ \pm 1,44$	$137,78^\circ \pm 6,22$	$151,00^\circ \pm 1,26$
Pt/Vulcan XC 72R-1000			
	$151,58^\circ \pm 1,92$	$146,59^\circ \pm 5,87$	$139,81^\circ \pm 0,94$
Pt/Vulcan XC 72R-1200			
	$146,32^\circ \pm 0,75$	$147,98^\circ \pm 1,34$	$145,27^\circ \pm 0,81$
Pt/Vulcan XC 72R-1400			
	$130,18^\circ \pm 2,20$	$132,26^\circ \pm 1,26$	$135,10^\circ \pm 1,26$

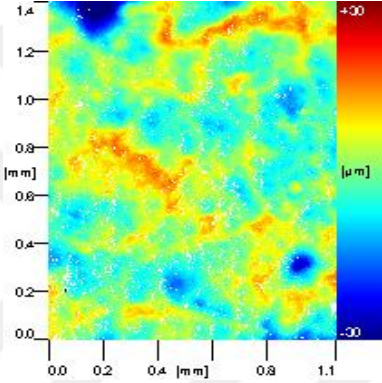
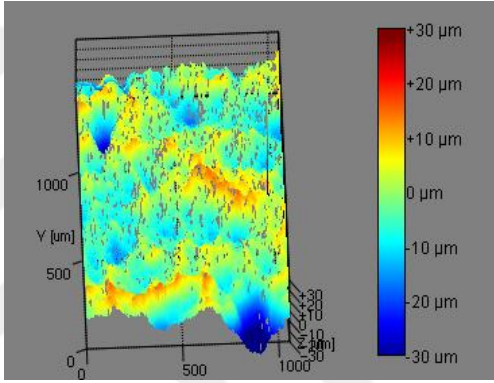
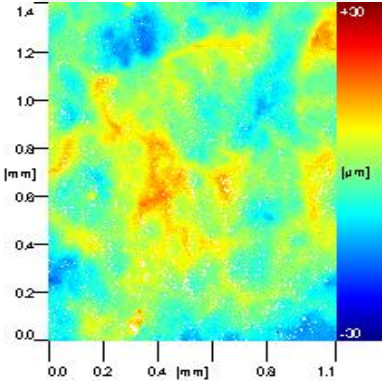
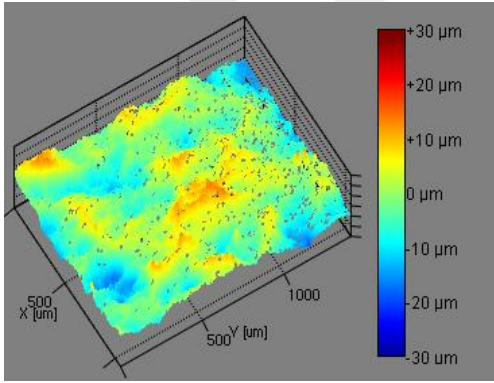
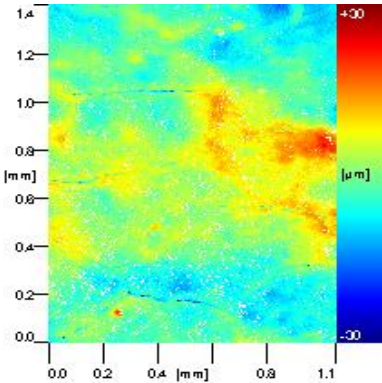
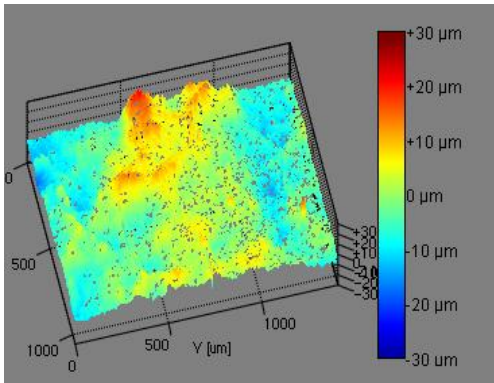
Tablo 21. (devamı)

Pt/Vulcan XC 72R-1500			
	$127,07^\circ \pm 3,28$	$128,16^\circ \pm 2,07$	$122,82^\circ \pm 1,10$
Pt/BP 2000			
	$140,00^\circ \pm 2,02$	$142,32^\circ \pm 6,42$	$145,68^\circ \pm 0,69$
Pt/BP 2000-1000			
	$135,96^\circ \pm 1,81$	$135,42^\circ \pm 1,01$	$125,45^\circ \pm 1,57$
Pt/BP 2000-1200			
	$129,24^\circ \pm 1,08$	$117,14^\circ \pm 0,61$	$133,97^\circ \pm 4,92$
Pt/BP 2000-1400			
	$142,82^\circ \pm 1,54$	$142,36^\circ \pm 0,77$	$143,43^\circ \pm 1,64$

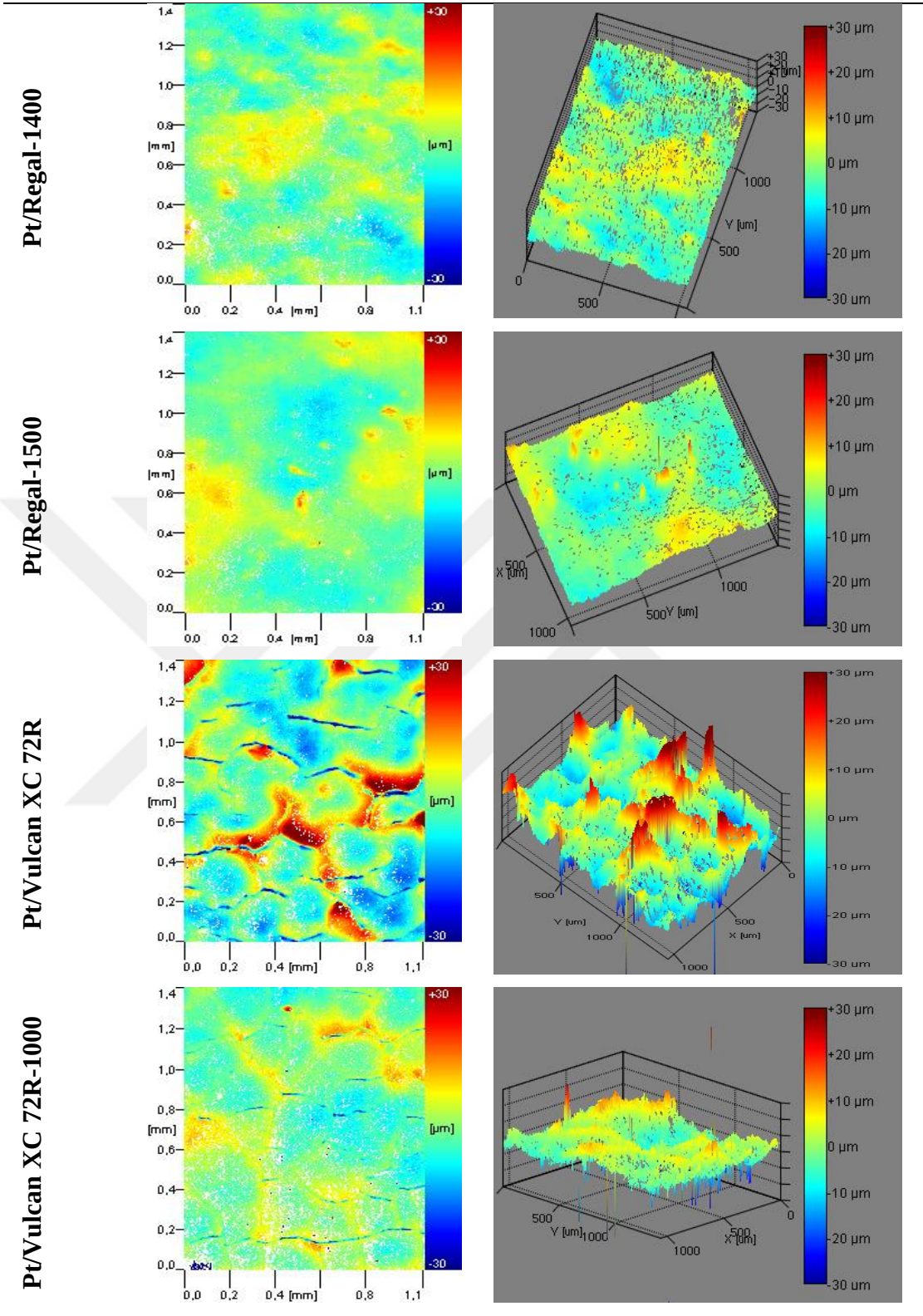
Tablo 21. (devamı)

Pt/BP 2000-1500			
	130,72° ± 0,74	139,50° ± 1,03	148,12° ± 0,78

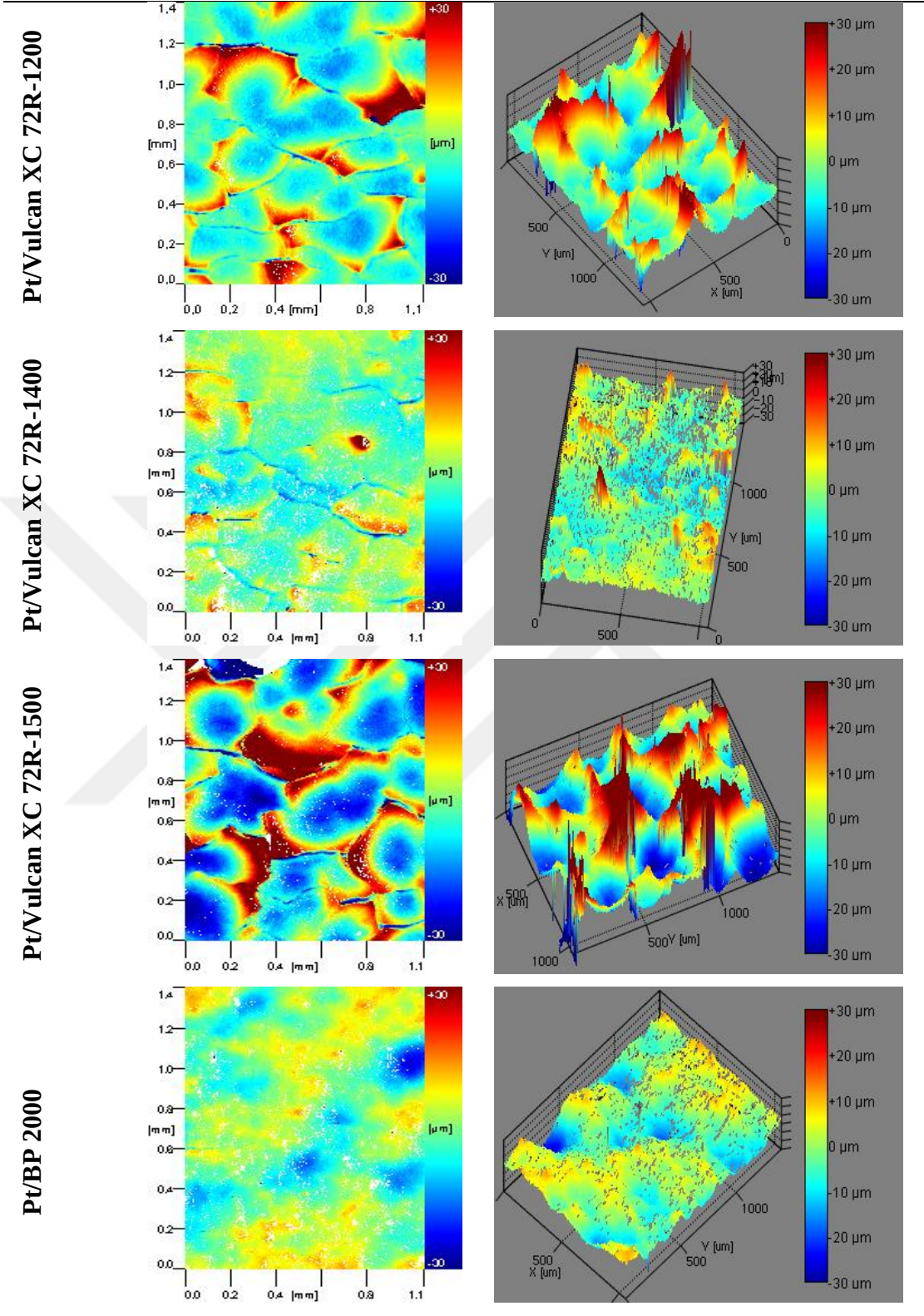
Tablo 22. Pt Katalizörlerin 3D Topografya Görüntüleri

Pt Katalizör	3D Topografya Görüntüleri	
Pt/Regal		
Pt/Regal-1000		
Pt/Regal-1200		

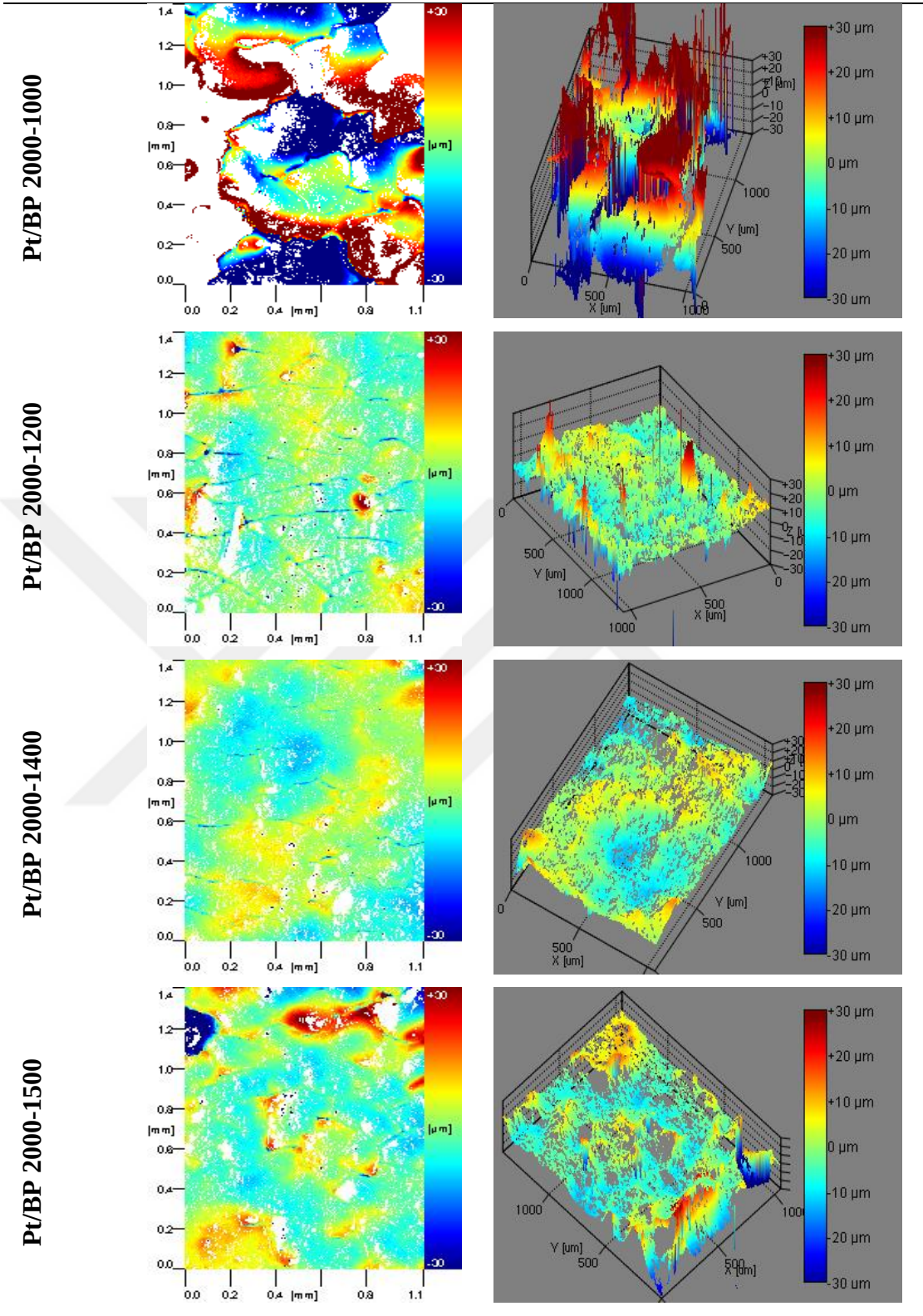
Tablo 22. (devamı)



Tablo 22. (devamı)



Tablo 22. (devamı)



Tablo 23. Pt Katalizörlerin Ortalama Temas Açısı ve Pürüzlülük Değerleri

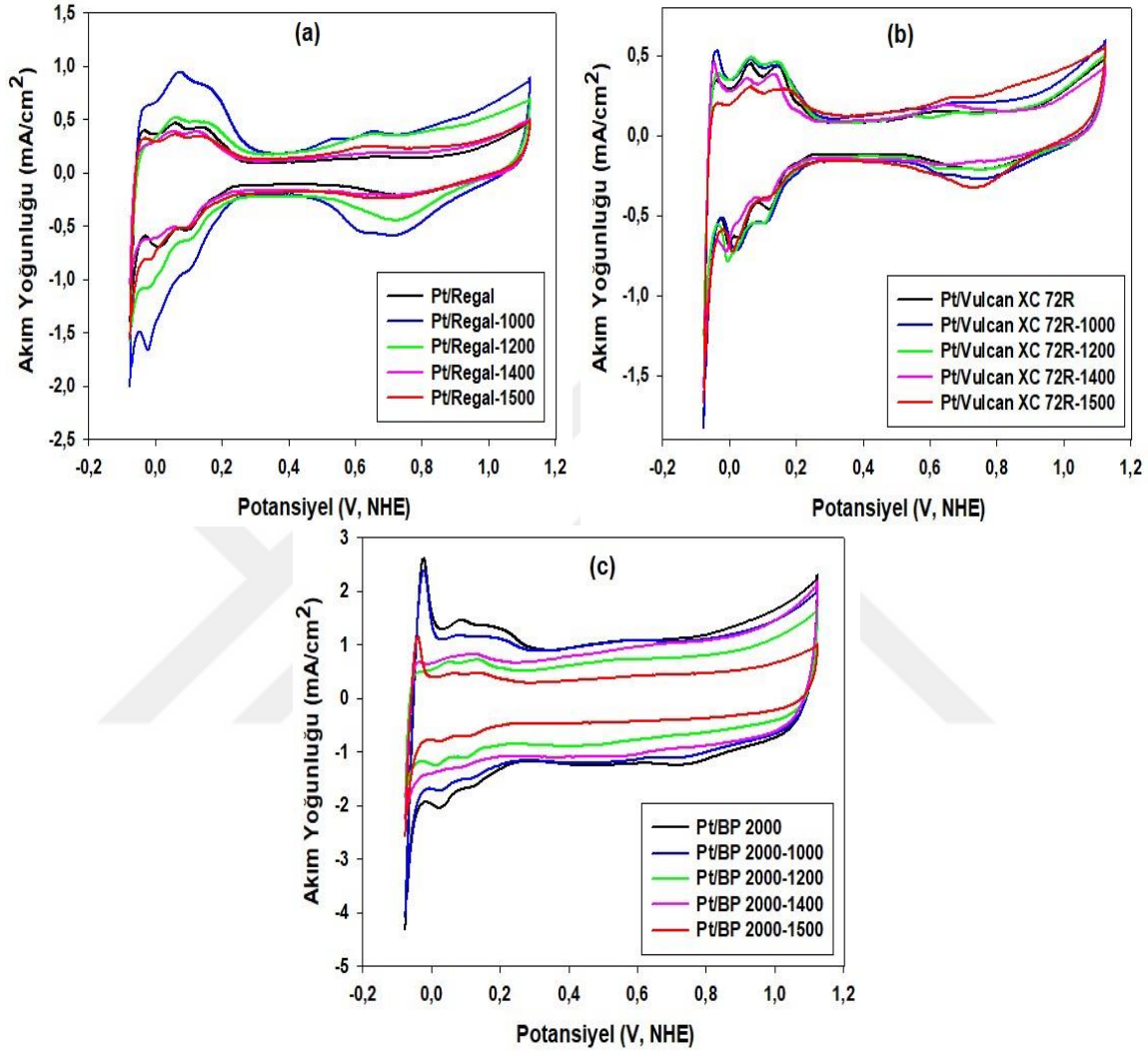
Pt Katalizör	Ortalama Temas Açısı (20°C)	Ortalama Temas Açısı (70°C)	Pürüzlülük (Rq) (µm)
Pt/Regal	125,21 ± 1,08	126,74 ± 1,64	5,05
Pt/Regal-1000	138,17 ± 2,47	128,12 ± 3,16	4,59
Pt/Regal-1200	137,29 ± 1,76	137,02 ± 1,17	2,51
Pt/Regal-1400	131,33 ± 1,05	145,45 ± 1,06	2,81
Pt/Regal-1500	118,62 ± 1,09	120,06 ± 1,31	4,72
Pt/Vulcan XC 72R	147,39 ± 1,45	145,64 ± 2,97	6,22
Pt/Vulcan XC 72R-1000	146,74 ± 1,29	145,99 ± 2,91	2,86
Pt/Vulcan XC 72R-1200	141,48 ± 0,82	146,52 ± 0,97	5,82
Pt/Vulcan XC 72R-1400	129,95 ± 2,16	132,51 ± 1,57	4,91
Pt/Vulcan XC 72R-1500	147,96 ± 0,86	126,02 ± 2,15	12,82
Pt/BP 2000	128,83 ± 2,15	142,67 ± 3,04	4,06
Pt/BP 2000-1000	142,80 ± 1,62	132,28 ± 1,46	16,85
Pt/BP 2000-1200	128,71 ± 0,74	126,78 ± 2,20	2,22
Pt/BP 2000-1400	147,09 ± 1,21	142,87 ± 1,32	5,58
Pt/BP 2000-1500	141,20 ± 0,95	139,45 ± 0,85	4,53

Pt katalizörlerin elektrokimyasal analizleri

CV analizleri

Şekil 58’de Pt katalizörlerin çevrimsel voltamogramları verilmiştir. Asidik elektrolitte Pt katalizörler için kaydedilen çevrimsel voltamogramlar, NHE’ye karşı 0,05-0,4 V’ta belirgin pikler vermiştir (Westsson *et al.* 2020). Bu pikler, hidrojenin Pt katalizör yüzeyine adsorplandığının ve Pt katalizör yüzeyinden desorplandığının göstergesidir. Desorpsiyon bölgesinde yan yana sıralanan üç pik, soldan sağa doğru Pt’nin (110), (100) ve (111) kristal düzlemlerini temsil etmektedir (Arulmozhi *et al.* 2018). 0,4-0,8 V potansiyel aralığında görülen EDL bölgesi, metal yüzeylerin adsorplanan türlerden bağımsız olduğu bir bölgedir (Lowde and Williams 1978). Katalizörlerin EDL bölgeleri karşılaştırıldığında, yüzey alanı en düşük olan Regal karbon siyahları dar bir EDL’ye sahipken, yüzey alanı en geniş olan BP 2000 karbon siyahları geniş bir EDL’ye sahiptir. EDL’nin geniş olması, karbonun oksidasyona yatkın olduğunu göstermektedir (Zana *et al.* 2013). Pt/Regal-1000 katalizörü, EDL bölgesinde (@0,55 V) kinon/hidrokinon redoks piki vermiştir. Bu pik katalizör destek malzemesinin karbon korozyonuna uğraması ile ilişkilidir. Bütün katalizörlerde, anodik ve katodik yönde (@>0,6 V), Pt’nin PtO’ya yükseltgenmesi ve PtO’nun Pt’ye indirgenmesi sonucu oluşan redoks pikleri görülmektedir (Sharma *et al.* 2022). Tablo 24’te katalizörlerin ECSA-SA değerleri ve Pt kullanım yüzdeleri verilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı arttıkça, katalizörlerin ECSA değerleri azalmıştır (Inoue *et al.* 2012; Kim *et al.* 2015-b). Aynı zamanda, karbon siyahlarının BET yüzey

alanlarında görülen değişim, Pt katalizörlerin ECSA değerlerine de yansımıştır (Kim *et al.* 2015-b). Pt/Regal-1000 (59,2 m²/g), Pt/Vulcan XC 72R-1000 (40,1 m²/g) ve Pt/BP 2000 (114,9 m²/g), kendi grupları içerisinde ECSA değeri en yüksek olan katalizörler olmuştur. En yüksek Pt kullanım yüzdeleri ise, Pt/Regal-1000 (%86,5), Pt/Vulcan XC 72R-1000 (%61,5) ve Pt/BP 2000-1200 (%68,9) katalizörleri ile elde edilmiştir.



Şekil 58. Pt katalizörlerin CV analizleri (a) Pt/Regal (b) Pt/Vulcan XC 72R (c) Pt/BP 2000

Tablo 24. Pt Katalizörlerin ECSA-SA Değerleri ve Pt Kullanım Yüzdeleri

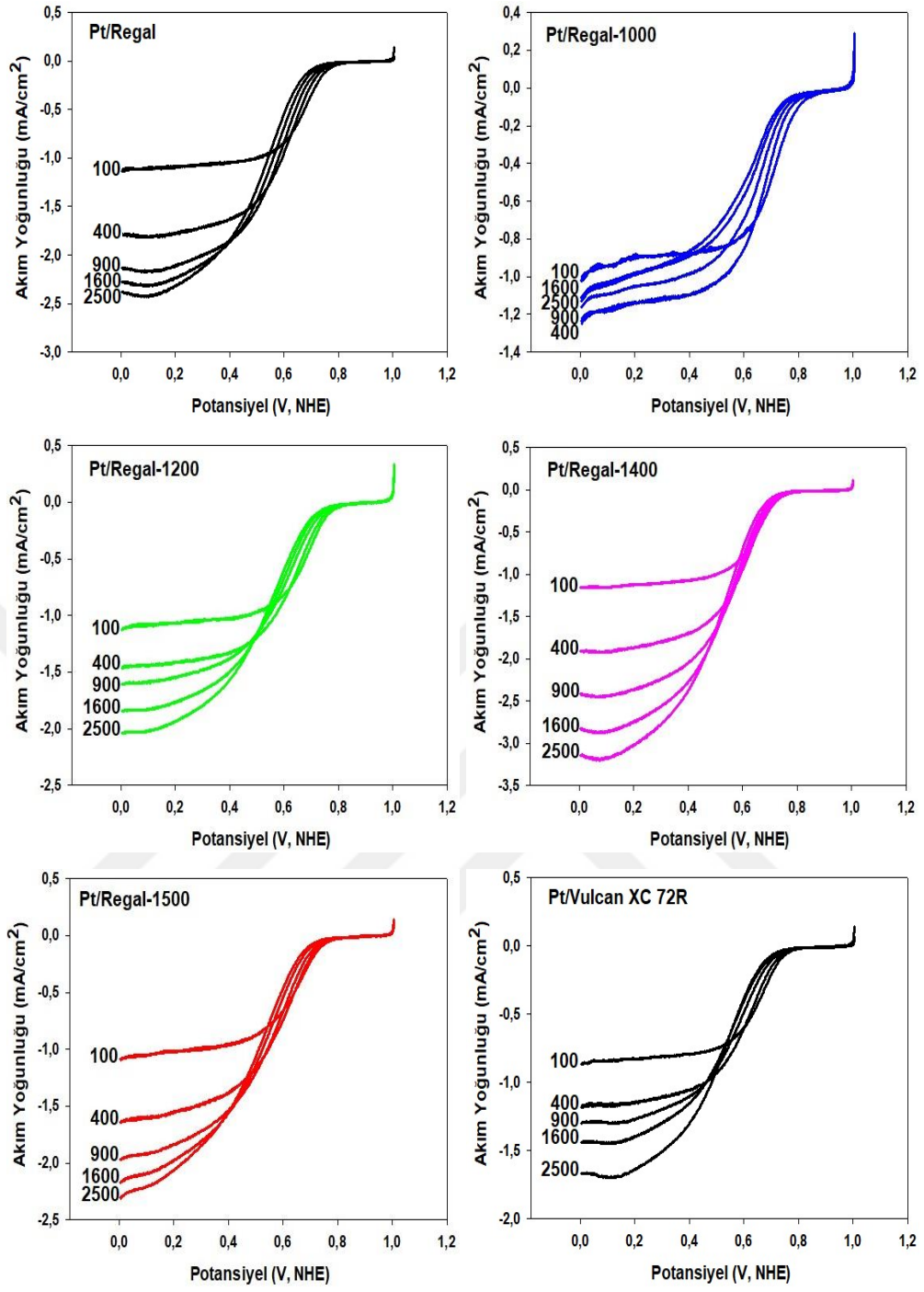
Pt Katalizör	ECSA (m ² /g)	SA (m ² /g)	Pt Kullanımı (%)
Pt/Regal	37,4	70,1	53,4
Pt/Regal-1000	59,2	68,4	86,5
Pt/Regal-1200	42,9	71,9	59,7
Pt/Regal-1400	26,8	77,9	34,4
Pt/Regal-1500	22,8	73,8	30,9
Pt/Vulcan XC 72R	33,7	68,4	49,3
Pt/Vulcan XC 72R-1000	40,1	65,2	61,5
Pt/Vulcan XC 72R-1200	28,1	71,9	39,1

Tablo 24. (devamı)

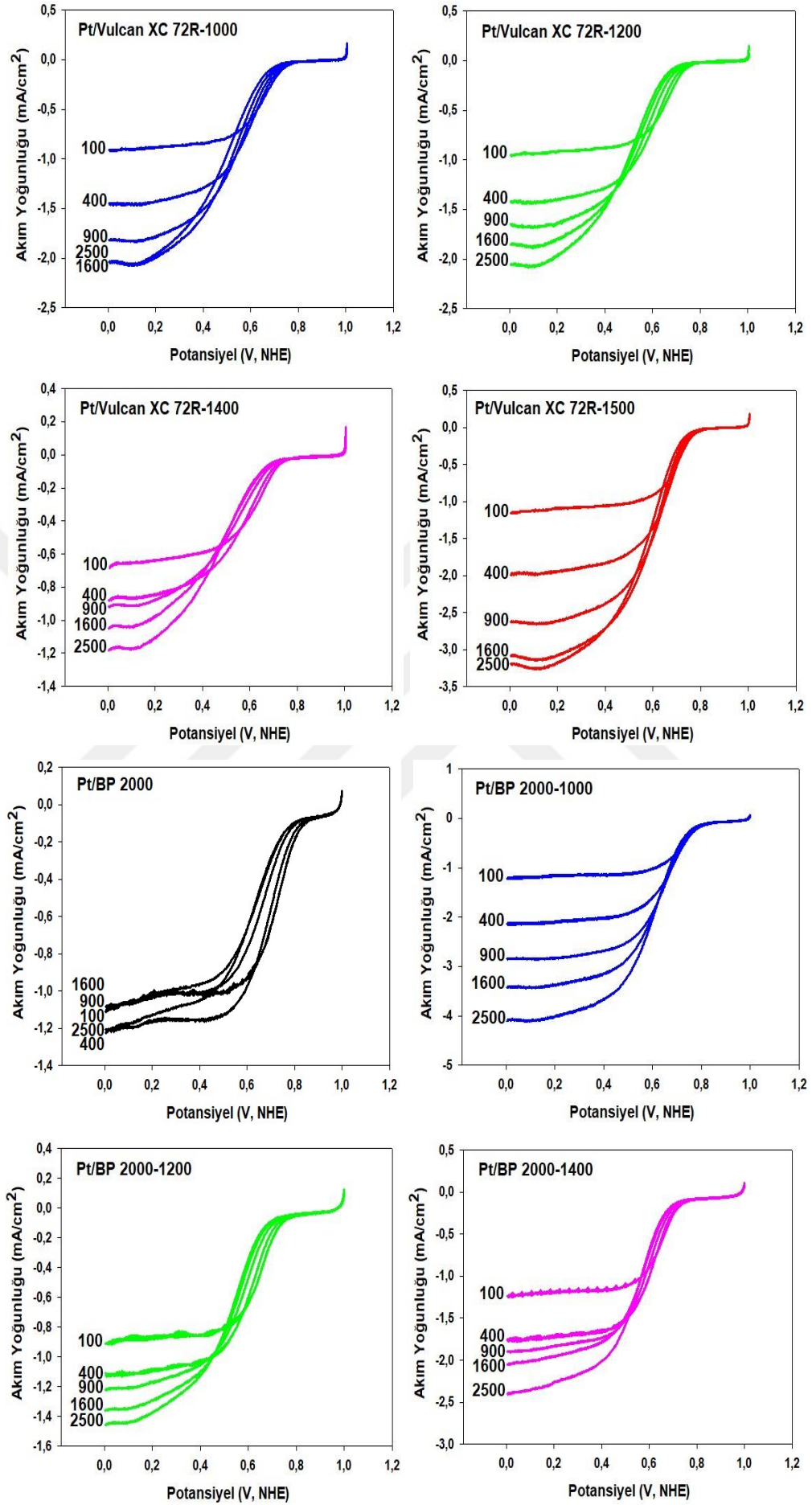
Pt/Vulcan XC 72R-1400	21,7	75,8	28,6
Pt/Vulcan XC 72R-1500	18,3	85,0	21,5
Pt/BP 2000	114,9	65,2	-
Pt/BP 2000-1000	76,2	73,8	-
Pt/BP 2000-1200	47,1	68,4	68,9
Pt/BP 2000-1400	41,8	70,1	59,6
Pt/BP 2000-1500	38,4	71,9	53,4

LSV analizleri

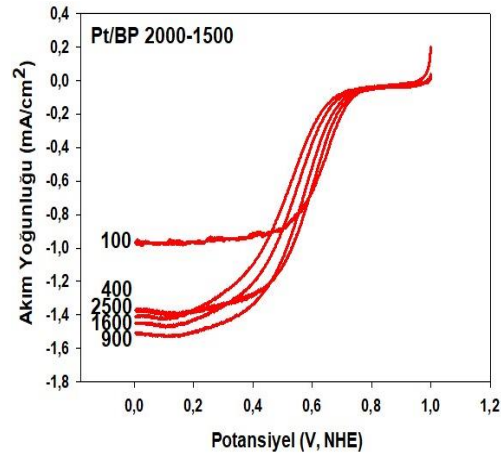
Şekil 59’da Pt katalizörlere ait LSV grafikleri gösterilmektedir. Katalizörlerin büyük çoğunluğunda, RDE dönüş hızı arttıkça i_L değerleri artmıştır. En yüksek i_L değerleri, Pt/Regal-1400 için $-2,827 \text{ mA/cm}^2$, Pt/Vulcan XC 72R-1000 için $-2,043 \text{ mA/cm}^2$ ve Pt/BP 2000-1000 için $-3,423 \text{ mA/cm}^2$ olarak kaydedilmiştir. Regal-1400, Vulcan XC 72R-1000 ve BP 2000-1000 karbon siyahları ile desteklenen Pt katalizörler, ısıtılma işlem uygulanmayan karbon siyahları ile destekli Pt katalizörlerden daha iyi sonuç vermiştir (Liu *et al.* 2013). Ayyubov *et al.* (2022), $\text{Ti}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}\text{O}_2$ ile karbon siyahlarını (Vulcan XC 72 (V), BP 2000 (BP) ve fonksiyonlandırılan BP 2000 (F-BP)) kütlece 25:75 oranında bir araya getirerek PEM yakıt pili katalizör desteği hazırlamıştır. Asidik ortamda Pt/75BP ve Pt/75F-BP katalizörleri ile elde edilen i_L değerleri (@1600 rpm), bu çalışmadaki Pt/BP 2000-1000 katalizörü ile elde edilen i_L değerine (@1600 rpm) oldukça yakın olmuştur. Tablo 25’de Pt katalizörlerin ORR katalitik aktiviteleri ile ilgili bazı parametreler verilmiştir. Bütün katalizörler içerisinde en yüksek kütle aktivitesi, Pt/BP 2000-1000 katalizörüne ($-2,600 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$) ait olmuştur. Pt/BP 2000 ($-2,514 \text{ mA/mg}_{\text{Pt}}$) bu katalizörü takip etmektedir. Pt/Regal-1500, Pt/Vulcan XC 72R-1400 ve Pt/BP 2000-1400 katalizörleri, spesifik aktiviteleri ile ön plana çıkmıştır. Pt/BP 2000 katalizörü, başlangıç potansiyeli (0,923 V) ve $E_{1/2}$ (0,631) için en yüksek potansiyel değerlerini vermiştir. Pt/C katalizörlerinin asidik ortamdaki Tafel eğimleri için 60 mV/dec değeri önerilmektedir (Shinagawa *et al.* 2015). Bu değere en çok yaklaşan katalizör, 44 mV/dec Tafel eğimi ile Pt/Regal-1200 katalizörü olmuştur. Genel olarak değerlendirildiğinde, Pt/BP 2000 ve Pt/BP 2000-1000 katalizörleri ile ORR için daha olumlu sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 59. Pt katalizörlerin LSV grafikleri



Şekil 59. Pt katalizörlerin LSV grafikleri (devamı)



Şekil 59. Pt katalizörlerin LSV grafikleri (devamı)

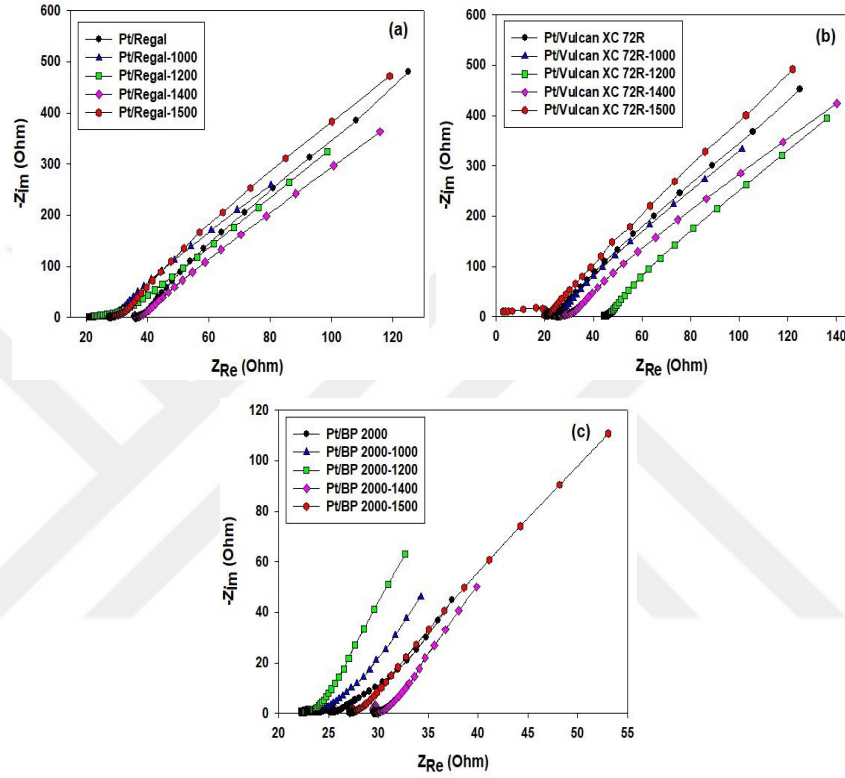
Tablo 25. Pt Katalizörlerin ORR Aktivite Parametreleri (@1600 rpm)

Katalizör	Başlangıç Potansiyeli (V)	Yarı-Hücre ($E_{1/2}$) Potansiyeli (V)	Kinetik Akım Yoğunluğu (mA/cm^2) (@0,9 V)	Spesifik Aktivite (mA/cm^2)	Kütle Aktivitesi ($\text{mA}/\text{mg}_{\text{Pt}}$)	Sınırlayıcı Difüzyon Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Katodik Tafel Eğimi (mV/dec)
Pt/Regal	0,703	0,544	$-5,101 \times 10^{-3}$	$-4,866 \times 10^{-4}$	-0,182	-2,272	-15
Pt/Regal-1000	0,779	0,604	-0,0155	$-9,358 \times 10^{-4}$	-0,554	-1,111	-27
Pt/Regal-1200	0,733	0,553	$-8,510 \times 10^{-3}$	$-7,086 \times 10^{-4}$	-0,304	-1,849	-44
Pt/Regal-1400	0,700	0,536	-0,0102	$-1,358 \times 10^{-3}$	-0,364	-2,827	-15
Pt/Regal-1500	0,700	0,509	-0,0102	$-1,596 \times 10^{-3}$	-0,364	-2,175	-30
Pt/Vulcan XC 72R	0,706	0,533	-0,0103	$-1,091 \times 10^{-3}$	-0,368	-1,437	-20
Pt/Vulcan XC 72R-1000	0,698	0,514	-0,0102	$-9,077 \times 10^{-4}$	-0,364	-2,043	-19
Pt/Vulcan XC 72R-1200	0,690	0,518	-0,0102	$-1,295 \times 10^{-3}$	-0,364	-1,854	-18
Pt/Vulcan XC 72R-1400	0,694	0,482	-0,0103	$-1,695 \times 10^{-3}$	-0,368	-1,049	-14
Pt/Vulcan XC 72R-1500	0,759	0,603	$-5,110 \times 10^{-3}$	$-1,000 \times 10^{-3}$	-0,183	-1,279	-42
Pt/BP 2000	0,923	0,631	-0,0704	$-2,188 \times 10^{-3}$	-2,514	-1,111	-7
Pt/BP 2000-1000	0,779	0,620	-0,0728	$-3,412 \times 10^{-3}$	-2,600	-3,423	-5
Pt/BP 2000-1200	0,725	0,540	-0,0313	$-2,374 \times 10^{-3}$	-1,118	-1,360	-20
Pt/BP 2000-1400	0,745	0,566	-0,0684	$-5,844 \times 10^{-3}$	-2,443	-2,048	-10
Pt/BP 2000-1500	0,721	0,533	-0,0366	$-3,404 \times 10^{-3}$	-1,307	-1,447	-8

EIS analizleri

Şekil 60'da Pt katalizörlerin EIS analizlerine göre oluşturulan Nyquist diyagramları verilmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki kesişim noktaları elektrolit direncini temsil etmektedir. Elektrolit direnci en düşük olan katalizörler sırasıyla Pt/Regal-1200, Pt/Vulcan XC 72R-1500 ve Pt/BP 2000-1200 olmuştur. Tablo 26, Pt katalizörlerin Nyquist diyagramlarına uyarlanan EEC modelini ve bu EEC modelinin farklı bileşenlerine ait direnç değerlerini göstermektedir. Oluşturulan devre modeli, yakıt pillerinin katot elektrotu için genel olarak önerilen bir modeldir (Oner *et al.* 2020). Yakıt pillerinde C_{dl} devre elemanı yerine CPE'nin kullanımı, EEC modelinin Nyquist diyagramlarına daha iyi uyarlanmasını sağlamaktadır

(Dhirde *et al.* 2010). R_{CT} direnci (R_2) ve Warburg difüzyon direnci (W) en düşük olan katalizörler, Pt/Regal-1200, Pt/Vulcan XC 72R-1400 ve Pt/BP 2000-1400 katalizörleridir. R_{CT} direnci, ORR prosesindeki elektron aktarımları ile ilgili olan dirençtir ve bu direncin düşük olması katalizörün aktivitesinin daha iyi olmasını sağlar (Zhang *et al.* 2018). W direnci, PEM yakıt pili katalizörlerinde oksijenin difüzyonuna karşı gösterilen dirençtir. Bu değer düşük olduğunda, oksijenin katalizöre ulaşması kolaylaşır ve reaksiyon bu şekilde daha rahat ilerler (Xue *et al.* 2021-c).



Şekil 60. Pt katalizörlerin EIS grafikleri (a) Pt/Regal (b) Pt/Vulcan XC 72R (c) Pt/BP 2000

Tablo 26. Pt Katalizörler İçin EEC Bileşenlerinin Direnç Değerleri

Pt Katalizör	R_1 (Ohm)	R_2 (Ohm)	W ($s^{1/2}/Ohm$)	CPE (s^N/Ohm)	N
Pt/Regal	$3,679 \times 10^1$	$4,448 \times 10^6$	$7,901 \times 10^{-2}$	$4,113 \times 10^{-4}$	$8,930 \times 10^{-1}$
Pt/Regal-1000	$2,671 \times 10^1$	$5,002 \times 10^7$	$3,328 \times 10^0$	$8,059 \times 10^{-4}$	$8,632 \times 10^{-1}$
Pt/Regal-1200	$2,252 \times 10^1$	$6,667 \times 10^1$	$1,000 \times 10^{-12}$	$7,912 \times 10^{-4}$	$7,764 \times 10^{-1}$
Pt/Regal-1400	$3,642 \times 10^1$	$3,020 \times 10^5$	$5,500 \times 10^2$	$5,579 \times 10^{-4}$	$8,633 \times 10^{-1}$

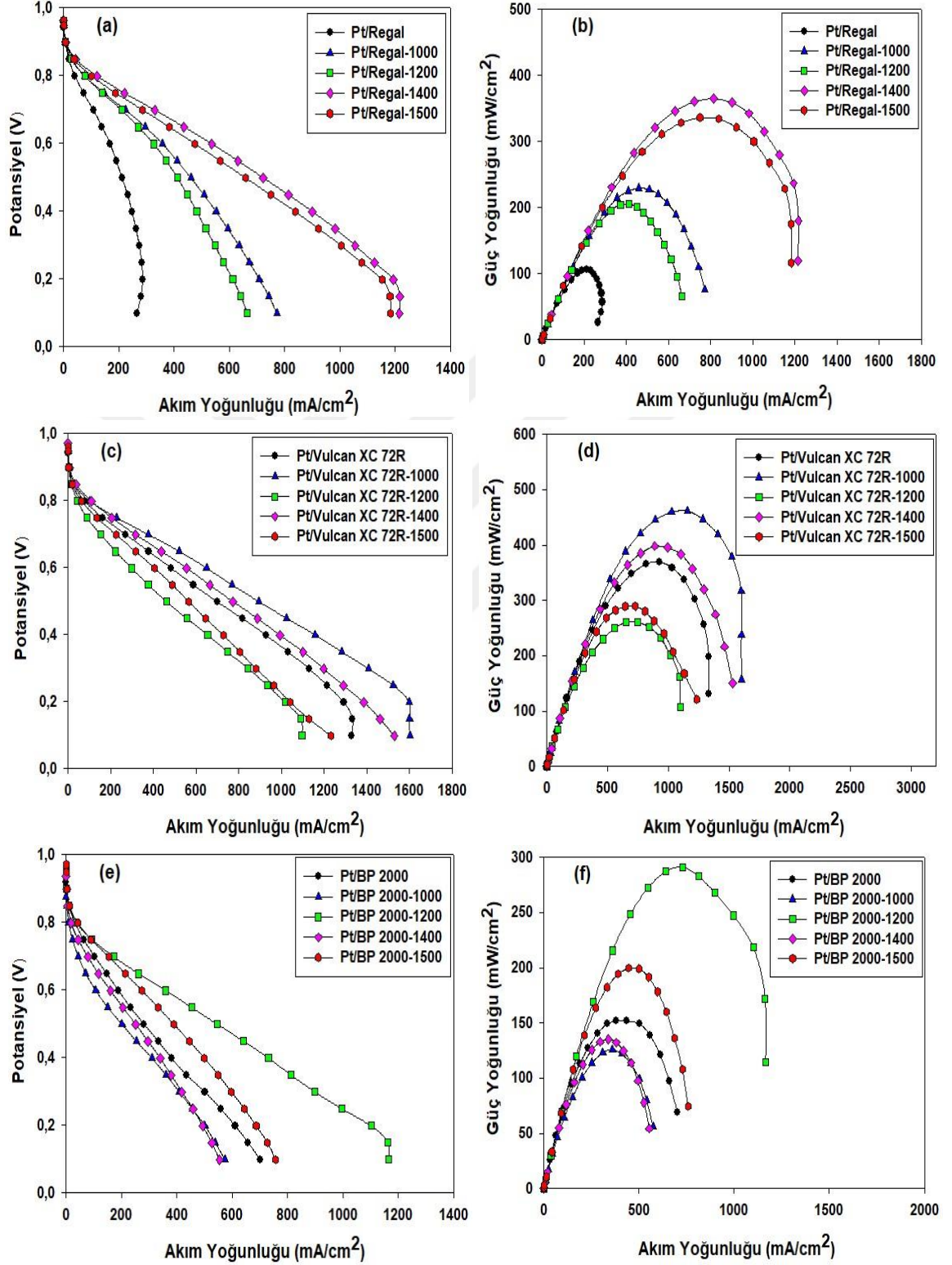
Tablo 26. (devamı)

Pt/Regal-1500	2,834 x 10¹	1,187 x 10⁵	3,768 x 10⁻¹	4,309 x 10⁻⁴	8,780 x 10⁻¹
Pt/Vulcan XC 72R	2,373 x 10 ¹	3,227 x 10 ⁴	1,382 x 10 ¹	4,386 x 10 ⁻⁴	8,754 x 10 ⁻¹
Pt/Vulcan XC 72R-1000	2,422 x 10 ¹	8,423 x 10 ³	1,000 x 10 ⁻¹²	6,080 x 10 ⁻⁴	8,654 x 10 ⁻¹
Pt/Vulcan XC 72R-1200	4,466 x 10 ¹	1,837 x 10 ⁴	9,984 x 10 ⁻¹	4,981 x 10 ⁻⁴	8,761 x 10 ⁻¹
Pt/Vulcan XC 72R-1400	2,602 x 10 ¹	6,879 x 10 ⁻¹	1,000 x 10 ⁻¹²	5,339 x 10 ⁻⁴	8,204 x 10 ⁻¹
Pt/Vulcan XC 72R-1500	1,440 x 10 ¹	4,429 x 10 ⁸	1,000 x 10 ⁻¹²	5,356 x 10 ⁻⁴	7,882 x 10 ⁻¹
Pt/BP 2000	2,549 x 10 ¹	4,993 x 10 ⁴	1,000 x 10 ⁻¹²	5,070 x 10 ⁻³	7,886 x 10 ⁻¹
Pt/BP 2000-1000	2,407 x 10 ¹	4,137 x 10 ¹	1,000 x 10 ⁻¹²	4,646 x 10 ⁻³	8,276 x 10 ⁻¹
Pt/BP 2000-1200	2,282 x 10 ¹	1,379 x 10 ⁷	1,000 x 10 ⁻¹²	3,167 x 10 ⁻³	8,812 x 10 ⁻¹
Pt/BP 2000-1400	2,990 x 10 ¹	9,614 x 10 ⁰	1,000 x 10 ⁻¹²	4,127 x 10 ⁻³	8,566 x 10 ⁻¹
Pt/BP 2000-1500	2,739 x 10 ¹	1,562 x 10 ⁵	1,000 x 10 ⁻¹²	1,870 x 10 ⁻³	8,516 x 10 ⁻¹

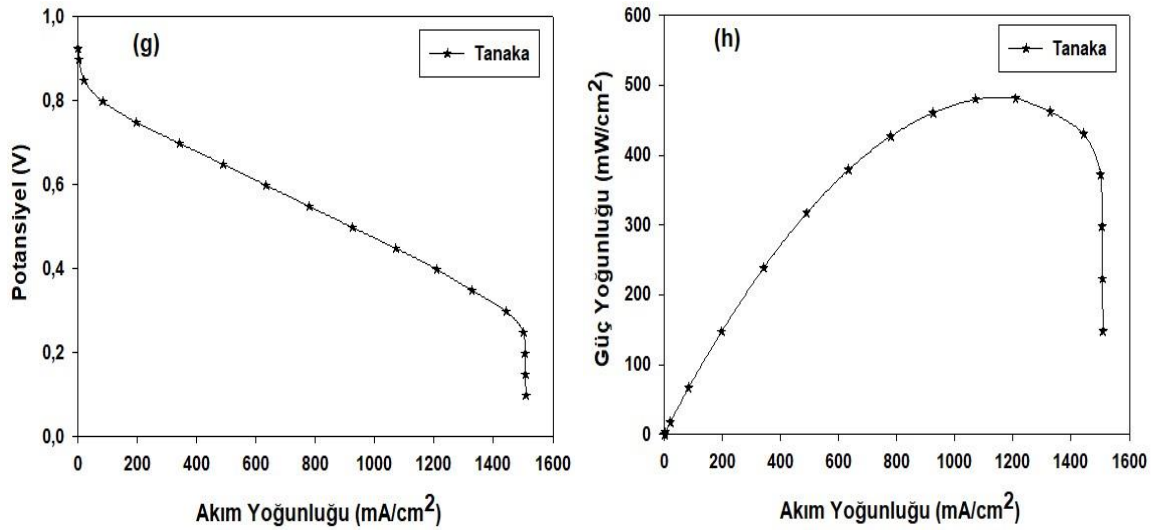
PEM yakıt pili performans testleri

Şekil 61’de, Pt katalizörlerin elektrokimyasal analizi için oldukça önemli olan PEM yakıt pili performans sonuçları verilmiştir. İlk olarak, pillerin 0,6 V’ta bekletilmesiyle alınan ölçümlere ait polarizasyon grafikleri sunulmuştur. Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Pt/BP 2000-1200 katalizörleri kendi grupları içerisinde performanslarıyla öne çıkan katalizörler olmuştur. Pt katalizörlerin yüksek akım yoğunluğu bölgesinde konsantrasyon polarizasyonuna maruz kaldıkları performanslarındaki ani düşmelerden anlaşılmaktadır. Pt/Regal-1400 (145,45°) ve Pt/Vulcan XC 72R-1000 (145,99°) katalizörlerinin 70 °C’deki temas açısı değerleri neredeyse aynıdır. Pt/BP 2000-1200 katalizörü (126,78°) ise 70 °C’de daha düşük temas açısı vermiştir. Bu sonuç, en iyi pil performansının elde edildiği optimum hidrofobiklik değerinin, çalışılan her malzeme için farklı olduğunu gösterir. Tablo 27’de Pt katalizörlerin performans sonuçları sayısal olarak verilmiştir. Katalizörlerin hem 0,6 V’taki performans değerleri hem de maksimum performans değerleri birbirleriyle kıyaslanmıştır. Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1000, Pt/BP 2000-1200 katalizörlerinin ve ticari Pt/C (Tanaka) katalizörünün 0,6 V’taki performans sonuçları sırasıyla 537,0, 649,2, 360,3 ve 633,8 mA/cm² olmuştur. Pt/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün performansı, Tanaka katalizörünün performansından daha yüksektir. Bu katalizörün ulaştığı maksimum akım yoğunluğu değeri de 1603,9 mA/cm² olmuştur. Bharti and Cheruvally (2017), dört farklı karbon türevini (karbon siyahı, tek duvarlı-CNT, çok duvarlı-CNT, grafen) Pt katalizör için destek malzemesi olarak denemiş ve hazırladıkları MEA’lar ile pil performans ölçümleri yapmıştır. Ticari katalizör de dahil olmak üzere çalışma kapsamında hazırlanan bütün Pt katalizörlerin 0,6 V’taki akım yoğunluğu değerleri, 600 mA/cm²’yi geçememiştir. Jung (2018), Ketjen Black EC-300J karbon siyahına 1700 °C’de ısıtma işlemi uygulayarak, elde ettiği ürünü (HCB17) PEM yakıt pili katalizör desteği olarak kullanmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için ısıtma işlemi uygulamadığı karbon siyahı (CB) ile de Pt katalizör hazırlamıştır. Pt/CB ve Pt/HCB17 katalizörlerinin 0,6 V’ta (hidrojen/hava beslemesi, 170 kPa

destekleme basıncı koşullarında) ulaştıkları akım yoğunluğu değerleri sırasıyla 600 mA/cm^2 ve 716 mA/cm^2 olmuştur. Bu çalışmadaki Pt/Vulcan XC 72R-1000 katalizörü, Pt/CB'den daha iyi sonuç vermiştir. Vulcan XC 72R, 1000°C 'de ısıtılma işlem görmesine rağmen, 1700°C 'de ısıtılma işlem gören Ketjen Black EC-300J karbon siyahına oldukça yakın bir performans sergilemiştir.



Şekil 61. PEM yakıt pili performansları ($0,6 \text{ V}$ için) (a-b) Pt/Regal (c-d) Pt/Vulcan XC 72R (e-f) Pt/BP 2000 (g-h) Tanaka katalizör



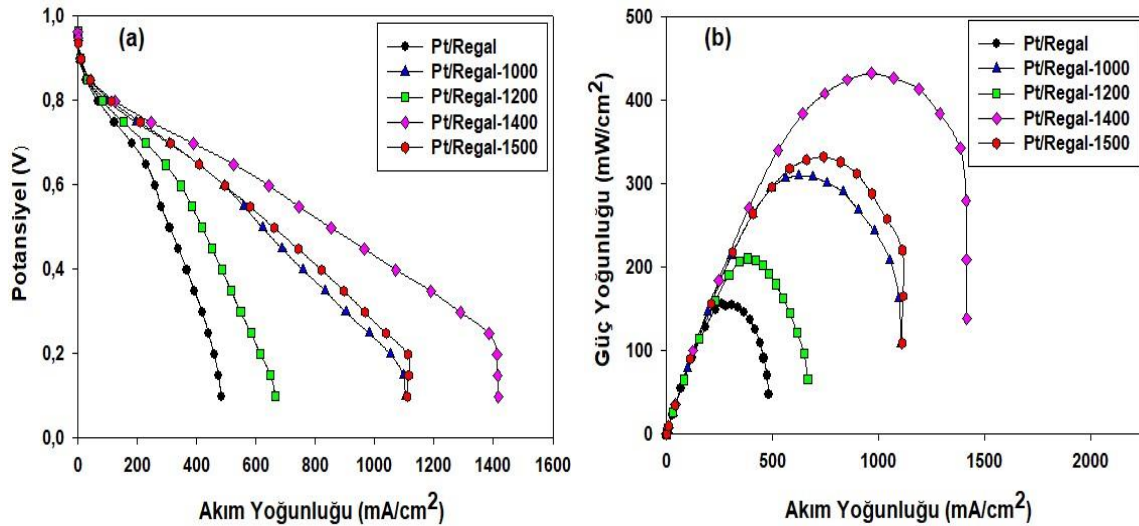
Şekil 61. PEM yakıt pili performansları (0,6 V için) (a-b) Pt/Regal (c-d) Pt/Vulcan XC 72R (e-f) Pt/BP 2000 (g-h) Tanaka katalizör (devamı)

Tablo 27. Pt Katalizörlerin PEM Yakıt Pili Performanslarının Karşılaştırılması (0,6 V)

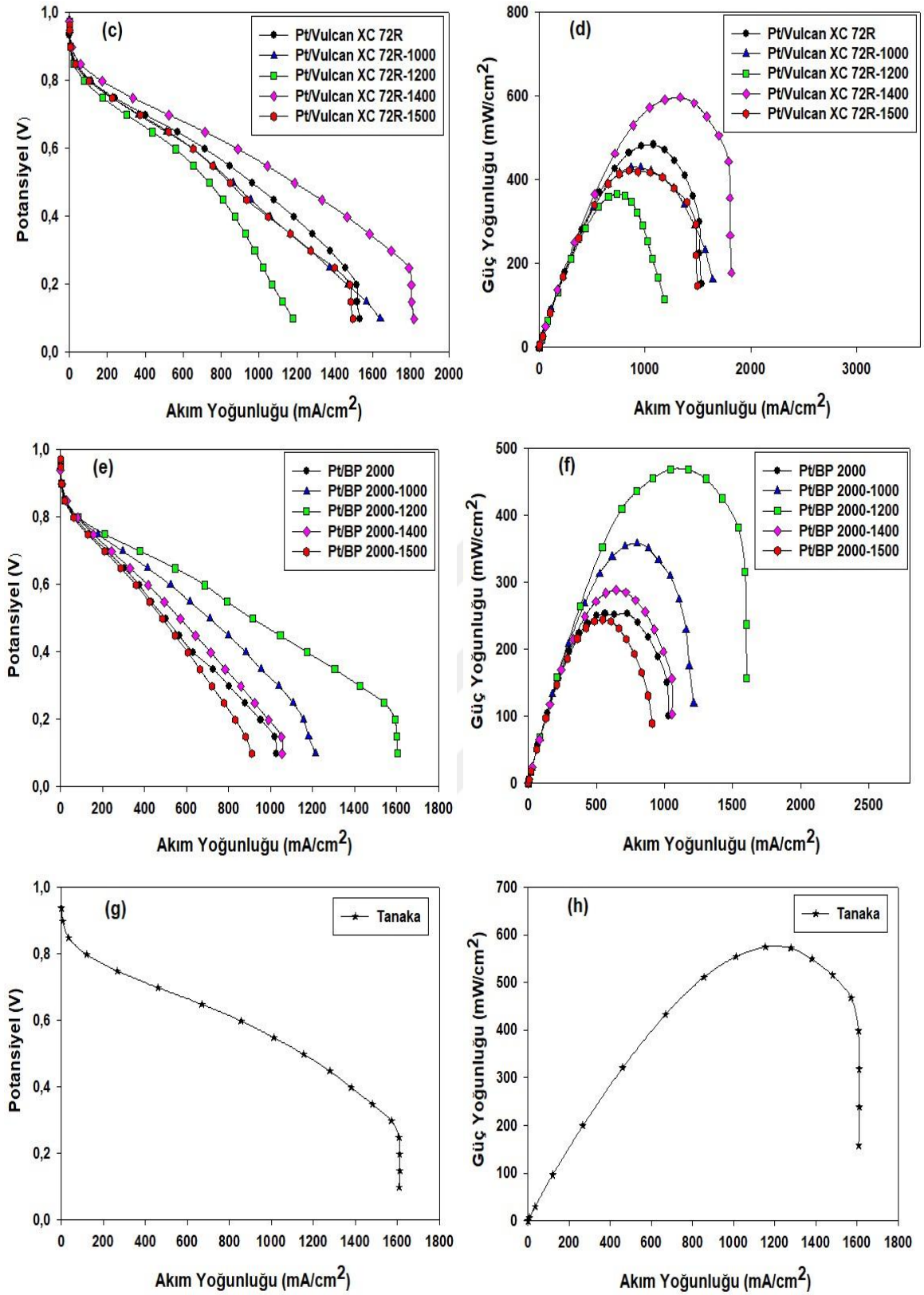
(@0,6 V)				
Katalizör	Akım Yoğunluğu (@0,6 V) (mA/cm²)	Güç Yoğunluğu (@0,6 V) (mW/cm²)	Maksimum Akım Yoğunluğu (mA/cm²)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm²)
Pt/Regal	168,9	101,0	265,5	105,7
Pt/Regal-1000	358,7	214,5	772,6	229,5
Pt/Regal-1200	327,0	195,5	665,5	205,4
Pt/Regal-1400	537,0	321,1	1215,9	364,8
Pt/Regal-1500	475,7	284,5	1184,1	335,9
Pt/Vulcan XC 72R	483,4	289,1	1330,4	369,5
Pt/Vulcan XC 72R-1000	649,2	388,2	1603,9	461,4
Pt/Vulcan XC 72R-1200	297,7	178,0	1097,3	260,6
Pt/Vulcan XC 72R-1400	556,2	332,6	1529,7	398,0
Pt/Vulcan XC 72R-1500	406,1	242,9	1233,1	289,5
Pt/BP 2000	189,3	113,2	701,8	151,7
Pt/BP 2000-1000	107,3	64,1	573,9	125,6
Pt/BP 2000-1200	360,3	215,5	1165,8	291,1
Pt/BP 2000-1400	160,5	96,0	554,6	135,2
Pt/BP 2000-1500	273,9	163,8	757,6	199,6
Tanaka	633,8	379,0	1509,1	481,1

Şekil 62’de, pillerin 0,1 V’ta bekletilmesiyle alınan ölçüm sonuçlarına ait polarizasyon grafikleri sunulmuştur. Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1400 ve Pt/BP 2000-1200 katalizörleri kendi grupları içerisinde performans açısından öne çıkan katalizörler olmuştur. Pt

katalizörlerin polarizasyon eğrilerine bakıldığında, yüksek akım yoğunluğu bölgesinde konsantrasyon polarizasyonunun meydana geldiği görülmektedir. Tablo 28’de Pt katalizörlerin performans sonuçları sayısal olarak verilmiştir. Katalizörlerin hem 0,6 V’taki performans değerleri hem de maksimum performans değerleri birbirleriyle kıyaslanmıştır. Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1400, Pt/BP 2000-1200 katalizörlerinin ve ticari Pt/C (Tanaka) katalizörünün 0,6 V’taki performans sonuçları sırasıyla 642,6, 887,3, 686,4 ve 855,3 mA/cm² olmuştur. Pt/Vulcan XC 72R-1400 katalizörü performansı ile Tanaka katalizörüne üstünlük sağlamıştır. Pt/Vulcan XC 72R-1400 katalizörünün ulaştığı maksimum akım yoğunluğu değeri de 1817,5 mA/cm² olmuştur. Xue *et al.* (2021-b) Ketjenblack EC600-JD karbon siyahını (EC) 1600 °C ve 1800 °C’de yapılan ısıtma işlemle grafitik hale getirdikten sonra PEM yakıt pilinde katalizör desteği olarak denemiştir. Pt/EC-G1600 ve Pt/EC-G1800 katalizörlerinin 0,6 V’taki (hidrojen/hava beslemesi, 100 kPa destekleme basıncı koşullarında) akım yoğunluğu değerleri 900 mA/cm²’ye yakın olmuştur. Görüldüğü gibi, Pt/Vulcan XC 72R-1400 katalizörü, daha yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemi gören karbon siyahları ile destekli Pt katalizörler ile rekabet edebilir durumdadır. Pillerin 0,6 V ve 0,1 V’ta bekletilmesiyle alınan ölçüm sonuçlarına göre, Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Pt/Vulcan XC 72R-1400 katalizörleri en yüksek performansı göstermiştir. Pt/Vulcan XC 72R-1400 katalizörü en düşük I_D/I_G oranına sahiptir. Ayrıca bu katalizörün C=C yüzdesi, kendi grubu içerisinde en yüksektir. Bahsi geçen bu yapısal özellikler, Pt/Vulcan XC 72R-1400 katalizörünü PEM yakıt pili performansında öne çıkarmıştır.



Şekil 62. PEM yakıt pili performansları (0,1 V için) (a-b) Pt/Regal (c-d) Pt/Vulcan XC 72R (e-f) Pt/BP 2000 (g-h) Tanaka katalizör



Şekil 62. PEM yakıt pili performansları (0,1 V için) (a-b) Pt/Regal (c-d) Pt/Vulcan XC 72R (e-f) Pt/BP 2000 (g-h) Tanaka katalizör (devamı)

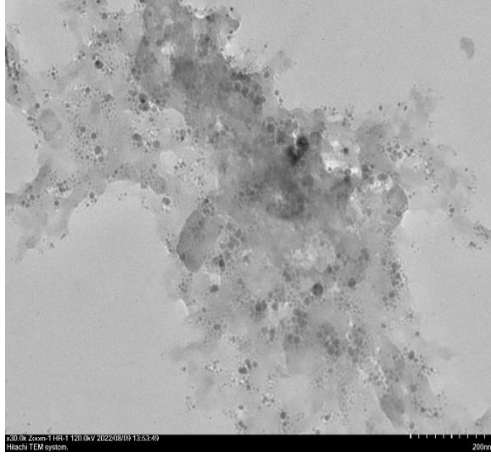
Tablo 28. Pt Katalizörlerin PEM Yakıt Pili Performanslarının Karşılaştırılması (0,1 V)

(@0,1 V)				
Katalizör	Akım Yoğunluğu (@0,6 V) (mA/cm ²)	Güç Yoğunluğu (@0,6 V) (mW/cm ²)	Maksimum Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
Pt/Regal	260,3	155,7	482,5	155,7
Pt/Regal-1000	492,3	294,4	1103,2	309,5
Pt/Regal-1200	346,0	206,9	665,8	210,6
Pt/Regal-1400	642,6	384,3	1416,3	432,5
Pt/Regal-1500	494,8	295,9	1109,5	332,3
Pt/Vulcan XC 72R	714,7	427,4	1533,8	484,1
Pt/Vulcan XC 72R -1000	651,0	389,3	1639,7	429,9
Pt/Vulcan XC 72R -1200	560,3	335,1	1180,5	367,1
Pt/Vulcan XC 72R -1400	887,3	530,6	1817,5	596,6
Pt/Vulcan XC 72R -1500	652,2	390,0	1495,0	421,8
Pt/BP 2000	375,1	222,7	1018,8	251,4
Pt/BP 2000-1000	523,6	313,1	1216,6	358,5
Pt/BP 2000-1200	686,4	410,5	1604,1	469,2
Pt/BP 2000-1400	416,8	249,2	1055,6	288,3
Pt/BP 2000-1500	360,5	215,6	910,4	244,2
Tanaka	855,3	511,5	1609,1	575,2

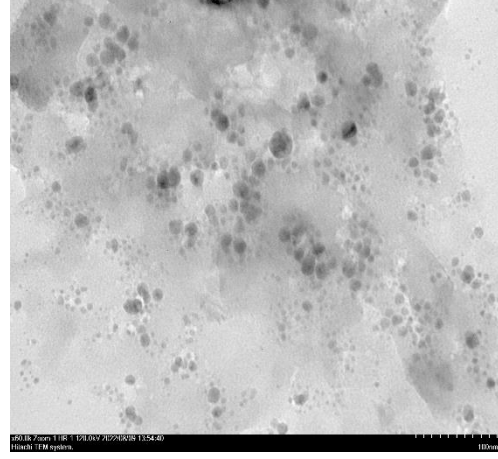
Karbon korozyonuna maruz bırakılan Pt katalizörlerin TEM görüntüleri

Karbon korozyonuna maruz bırakılan destekli Pt katalizörlerin partikül boyutları, birleşme/kümelenme/Ostwald büyümesi gibi prosesler neticesinde artmaktadır (Yang *et al.* 2011). Tablo 29’da, Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1000, Pt/BP 2000-1200 katalizörlerinin karbon korozyonu sonrasındaki TEM görüntüleri verilmiştir. Aynı zamanda Pt katalizörlerin boyut dağılımlarını gösteren histogramlar sunulmuştur. Pt/Regal-1400’de Pt partikül boyutu belirgin şekilde büyümüştür. Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Pt/BP 2000-1200 katalizörlerinin korozyon öncesi ve sonrasındaki Pt partikül boyutları sırasıyla 3,2/6,2 nm, 4,1/4,3, 3,7/3,9 nm olmuştur. Regal-1400’de korozyona karşı daha az stabilite gözlenmiştir. Jung (2018), orijinal ve 1700 °C’de ısıtılmış Ketjen Black EC-300J karbon siyahı ile destekli Pt katalizörlere (Pt/CB, Pt/HCB17) 3000 döngülük yaşlandırma işlemi yaptığında, Pt/CB katalizöründeki Pt partikül boyutunun 2,6 nm’den 4,3 nm’ye, Pt/HCB17 katalizöründeki Pt partikül boyutunun ise 2,5 nm’den 3,5 nm’ye çıktığını gözlemlemiştir. Bu çalışmaya göre, Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Pt/BP 2000-1200 katalizörlerinin stabilitesinin iyi durumda olduğu söylenebilir.

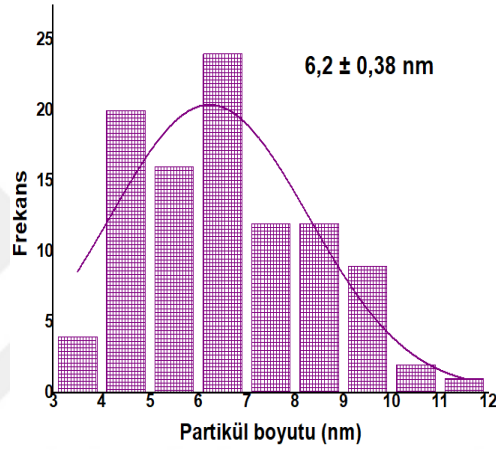
Tablo 29. Karbon Korozyonuna Maruz Bırakılan Pt Katalizörlerin TEM Görüntüleri



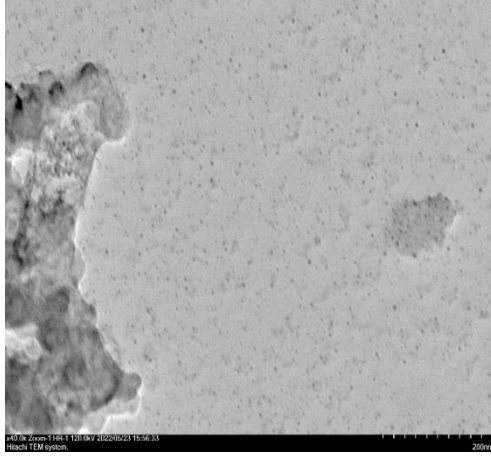
(200 nm)



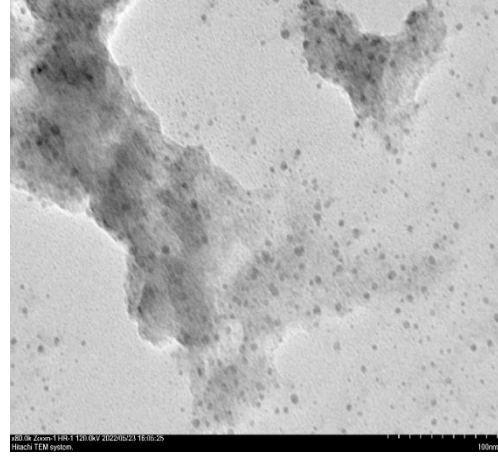
(100 nm)



Pt/Regal-1400

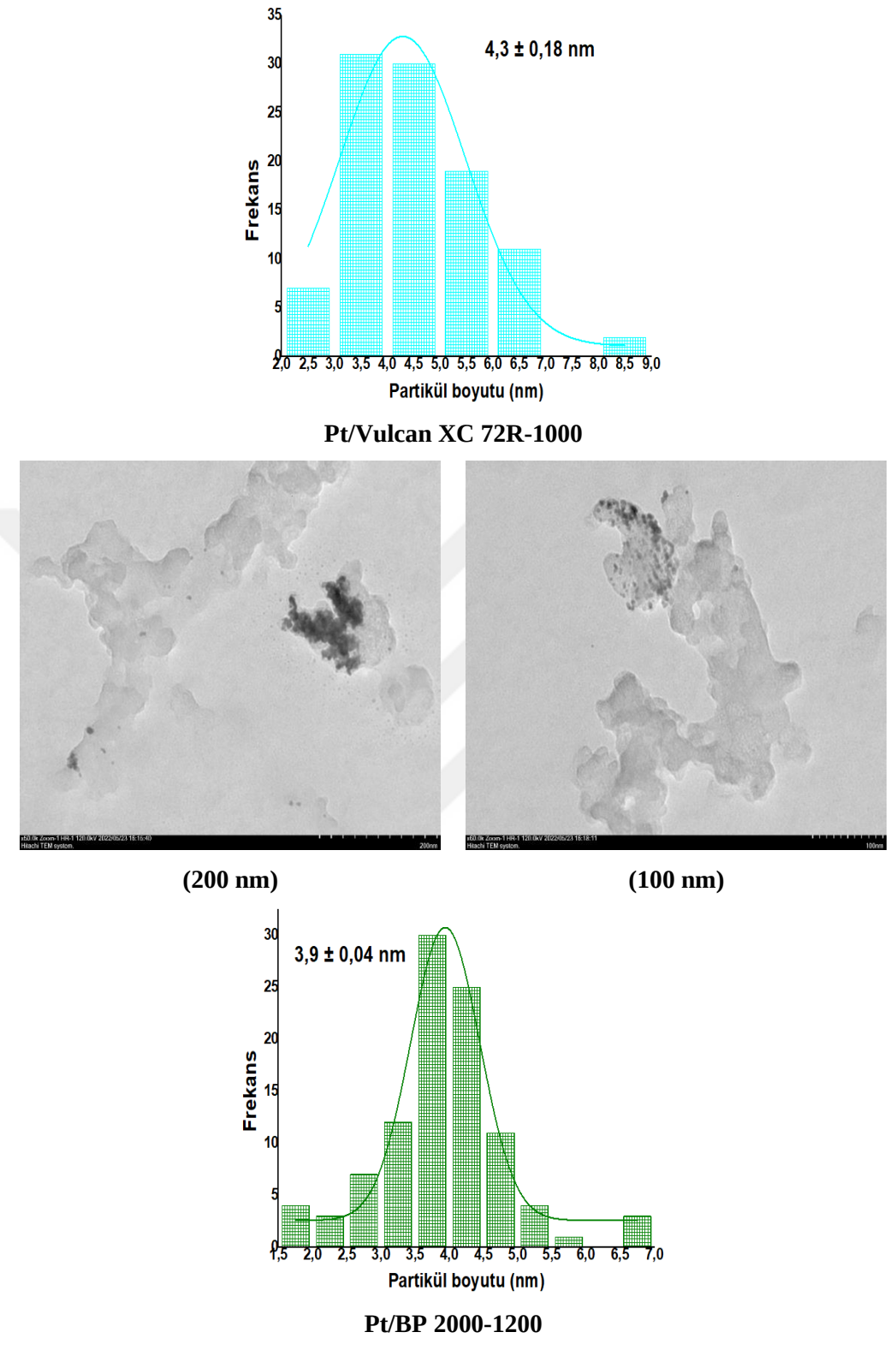


(200 nm)



(100 nm)

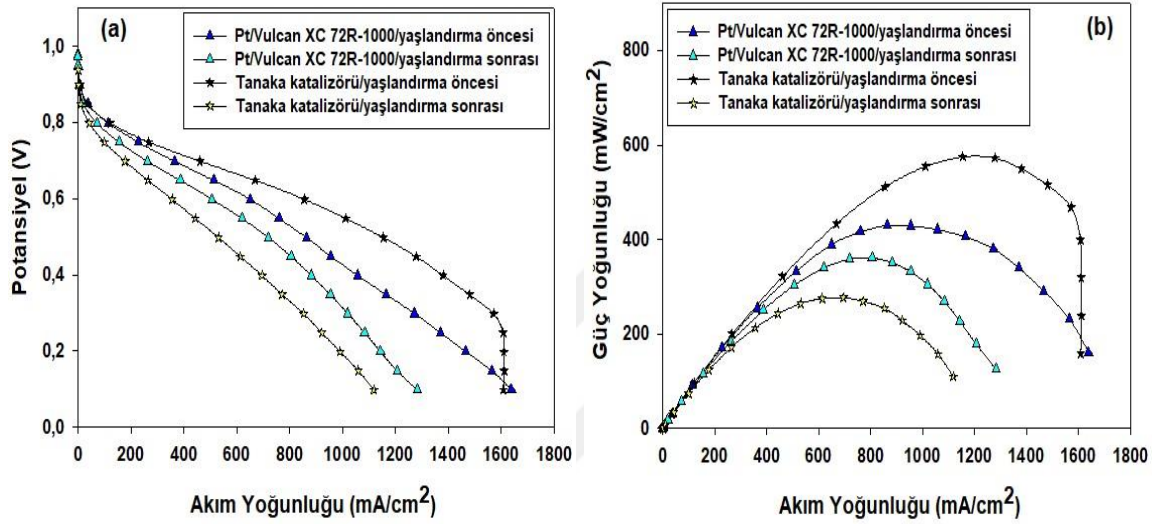
Tablo 29. (devamı)



Yaşlandırma yapılan Pt/vulcan XC 72R-1000 ve tanaka katalizörün PEM yakıt pili performansı

0,6 V'ta yakıt pili performansı en iyi olan Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve ticari Tanaka katalizörlerine, PEM yakıt pili ortamında yaşlandırma testi yapılmıştır. Şekil 63'te bu katalizörlerin yaşlandırma öncesi ve sonrasındaki performansları kıyaslanmıştır. Pt/Vulcan XC

72R-1000 katalizörünün yaşlandırma sonrasında uğradığı performans kaybı, Tanaka katalizöründen çok daha az olmuştur. Tablo 30’da pil performansları için sayısal değerler ve % performans kayıpları verilmiştir. Pt/Vulcan XC 72R-1000 katalizörü %22,07’lik performans kaybı ile (651,0-507,3 mA/cm²), %58,35’lik performans kaybı yaşayan Tanaka katalizörüne göre (855,3-356,2 mA/cm²) daha dayanıklı olmuştur. Isıl işlemin katalizörün dayanımını artırması, literatürdeki birçok çalışma ile desteklenmektedir (Hara *et al.* 2012; Salome *et al.* 2016; Watanabe *et al.* 2018).



Şekil 63. Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Tanaka katalizörlerinin yaşlandırma öncesi ve sonrası yakıt pili performansları (a) potansiyel-akım yoğunluğu (b) güç yoğunluğu-akım yoğunluğu

Tablo 30. Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Tanaka Katalizörlerinin Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Yakıt Pili Performanslarının Karşılaştırılması (0,1 V için)

(@0,1 V)				
Katalizör	Akım Yoğunluğu (@0,6 V) (mA/cm ²)	Güç Yoğunluğu (@0,6 V) (mW/cm ²)	Maksimum Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
Pt/Vulcan XC 72R-1000 (yaşlandırma öncesi)	651,0	389,3	1639,7	429,9
Pt/Vulcan XC 72R-1000 (yaşlandırma sonrası)	507,3	303,3	1282,8	360,8
% kayıp	22,07	22,09	21,77	16,07
Tanaka (yaşlandırma öncesi)	855,3	511,5	1609,1	575,2
Tanaka (yaşlandırma sonrası)	356,2	213,0	1118,8	276,9
% kayıp	58,35	58,36	30,47	51,86

PtCo Katalizörlerinin Karakterizasyonları

Pt katalizörlerde PEM yakıt pili performans sonucu 0,6 V'ta en iyi olan Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1000, Pt/BP 2000-1200 katalizörlerinin destek malzemeleri üzerinde PtCo katalizörleri oluşturulmuş ve bu katalizörler için de analizler tekrarlanmıştır.

PtCo katalizörlerin fizikokimyasal analizleri

ICP-MS analizleri

Tablo 31'de PtCo katalizörlere ait kütlece % Pt ve % Co değerleri verilmiştir. Her bir metalin kütlece %10 oranında yüklenmesi hedeflenmiştir. Sonuçlara bakıldığında, bütün numunelerde, her iki metal için istenen yükleme oranlarına ulaşıldığı gözlenmiştir.

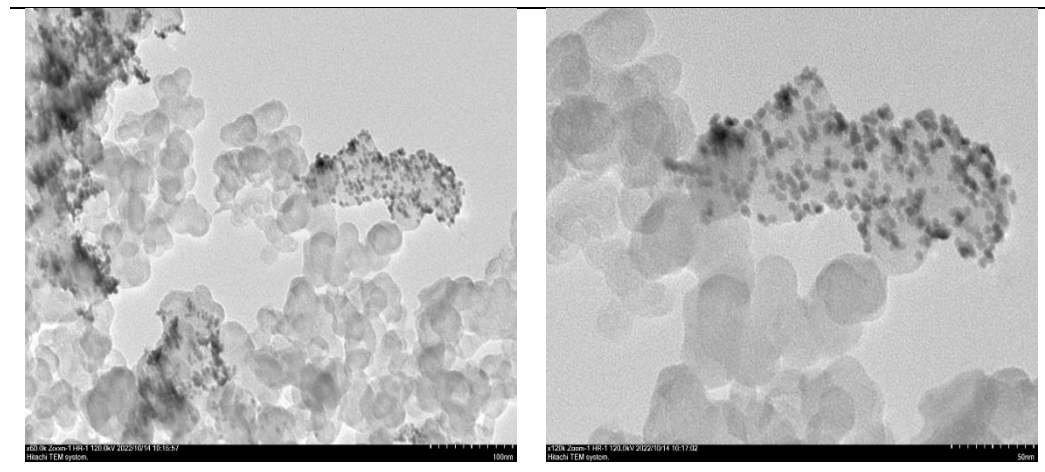
Tablo 31. PtCo Katalizörlerin Kütlece Pt ve Co Yüzdeleri

Pt Katalizör	Pt (%)	Co (%)
PtCo/Regal-1400	12,7	12,8
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	10,3	8,7
PtCo/BP 2000-1200	11,1	10,9

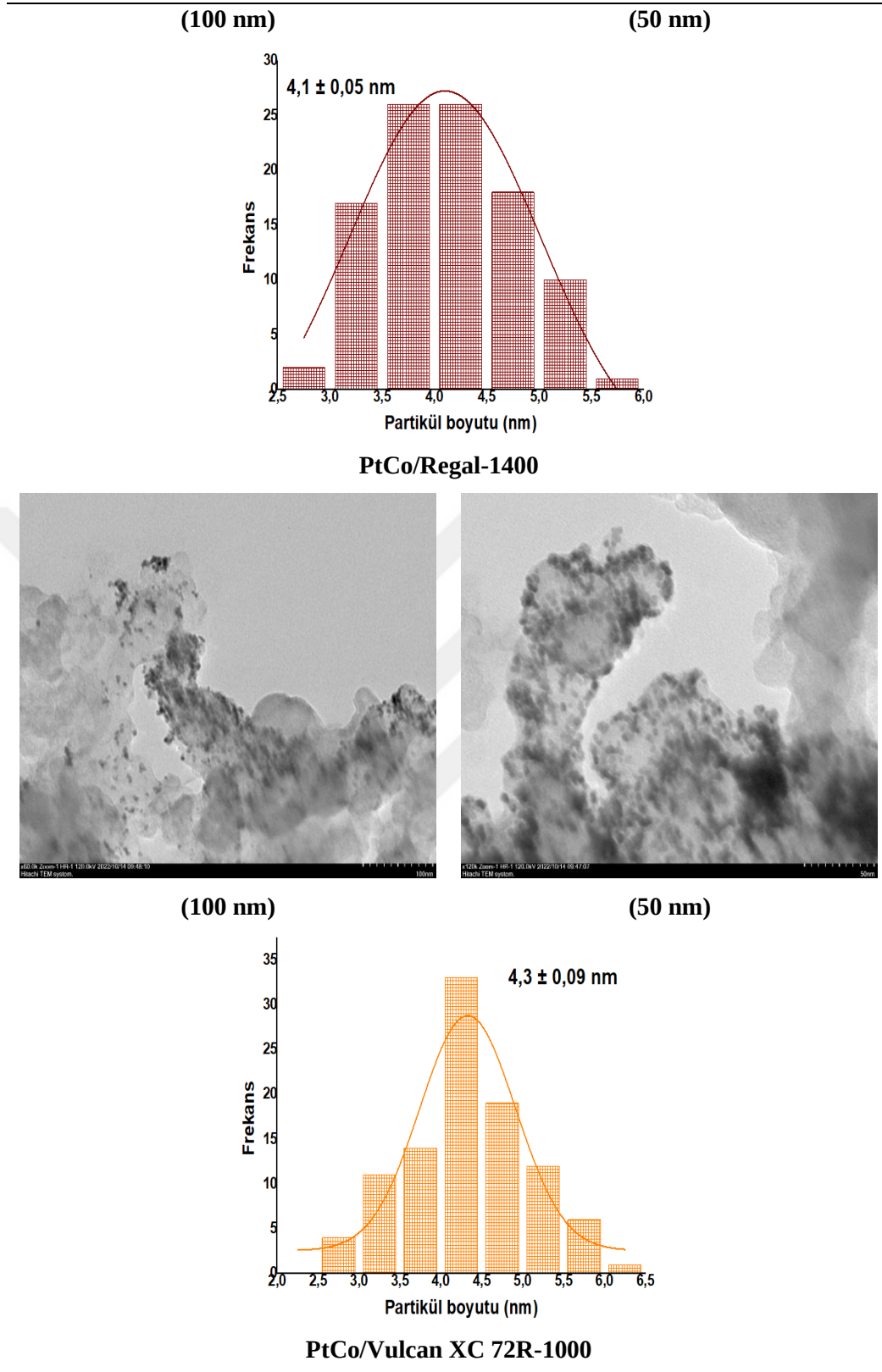
TEM analizleri

Tablo 32'de PtCo katalizörlerinin TEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerdeki koyu partiküller, metal yüklemesinin gerçekleştiğini göstermektedir. PtCo/Regal-1400, PtCo/Vulcan XC 72R-1000, PtCo/BP 2000-1200 katalizörlerinin metal parçacık boyutları sırasıyla 4,1, 4,3 ve 3,5 nm olarak hesaplanmıştır. Literatürdeki bazı çalışmalarda, PtCo partikül boyutları 2-5 nm aralığında bulunmuştur (Nosipiwo *et al.* 2012; Jung *et al.* 2020). Bu çalışmada elde edilen PtCo partikül boyutları da belirtilen bu aralığa girmektedir. PtCo nanopartiküllerinde ciddi bir kümelenme meydana gelmemiştir.

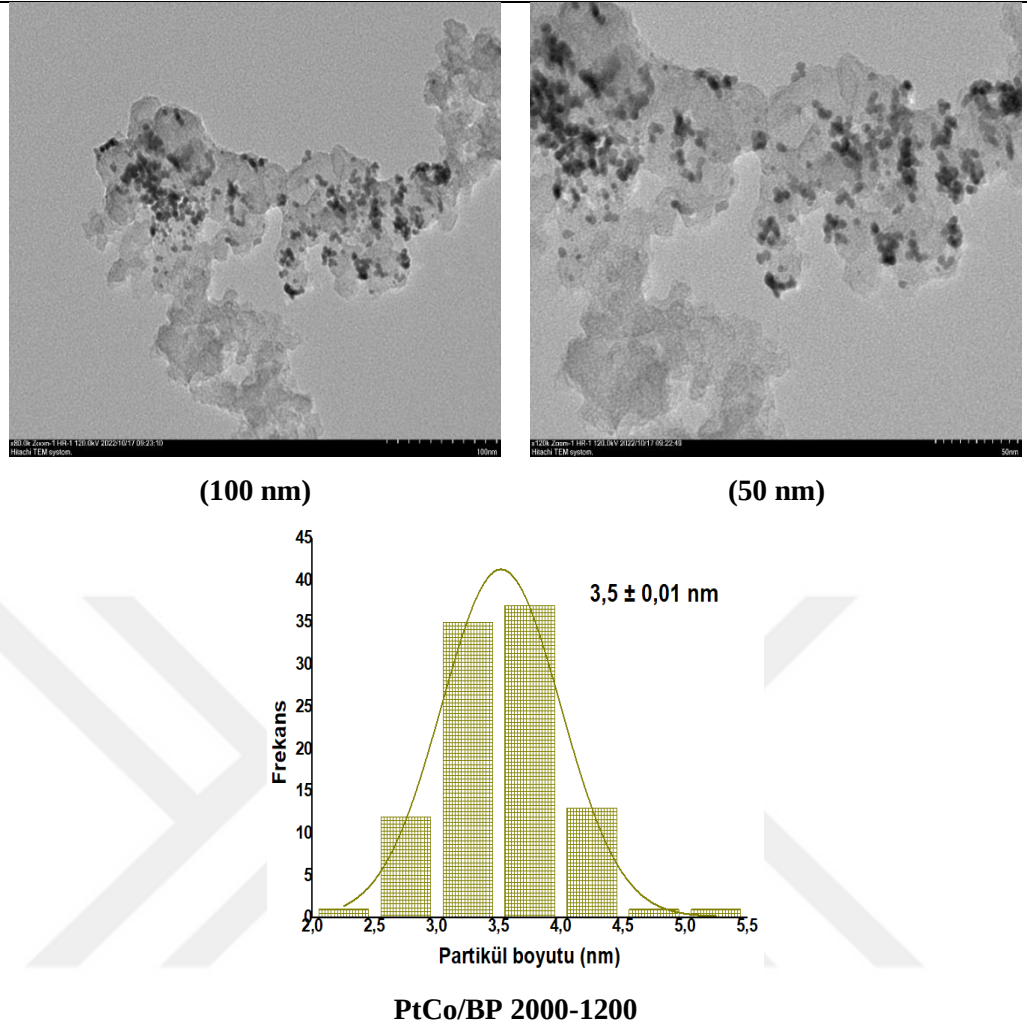
Tablo 32. PtCo Katalizörlerin TEM Görüntüleri



Tablo 32. (devamı)

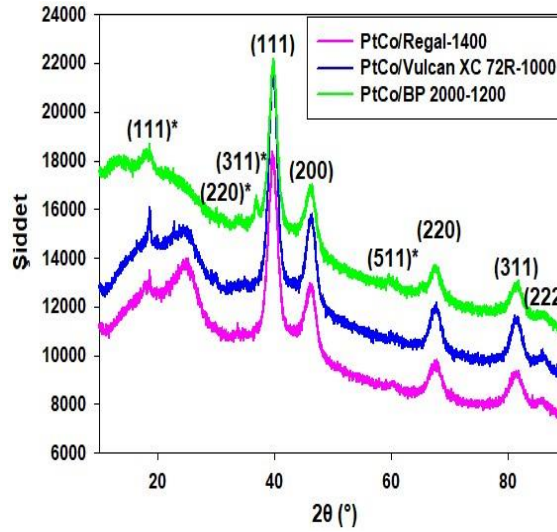


Tablo 32. (devamı)



XRD analizleri

Şekil 64’de PtCo katalizörlerine ait XRD spektrumları verilmiştir. Pt katalizörün yüzey merkezli kübik (fcc) yapısını temsil eden (111), (200), (220), (311) ve (222) pikleri bütün katalizörlerin XRD spektrumlarında bulunmaktadır. 19.1°, 31.3°, 36.8° ve 59,5° kırınım açılarındaki (111)*, (220)*, (311)* ve (511)* kristal düzlemleri Co metale aittir (Belles *et al.* 2021). Pt piklerinde daha yüksek açı değerlerine doğru herhangi bir kayma gözlenmemiştir. Bu da Co metalinin Pt’nin kafes yapısına dahil olmadığını ve iki metalin alaşım oluşturmadığını göstermektedir (Lin *et al.* 2021-b). Tablo 33’te PtCo katalizörlerinin XRD spektrumlarından hesaplanan kristal boyutları verilmiştir. Kristal boyutları, PtCo/Regal-1400, PtCo/Vulcan XC 72R-1000, PtCo/BP 2000-1200 katalizörleri için sırasıyla 3,7 nm, 4,2 nm ve 4,3 nm olarak bulunmuştur. Kadirgan *et al.* (2009), PtPd ve PtCo alaşım katalizörleri için partikül boyutunu 3-4 nm aralığında hesaplamıştır. XRD ve TEM analizlerinden hesaplanan kristal ve partikül boyutlarında en iyi uyum PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizöründe gözlenmiştir.



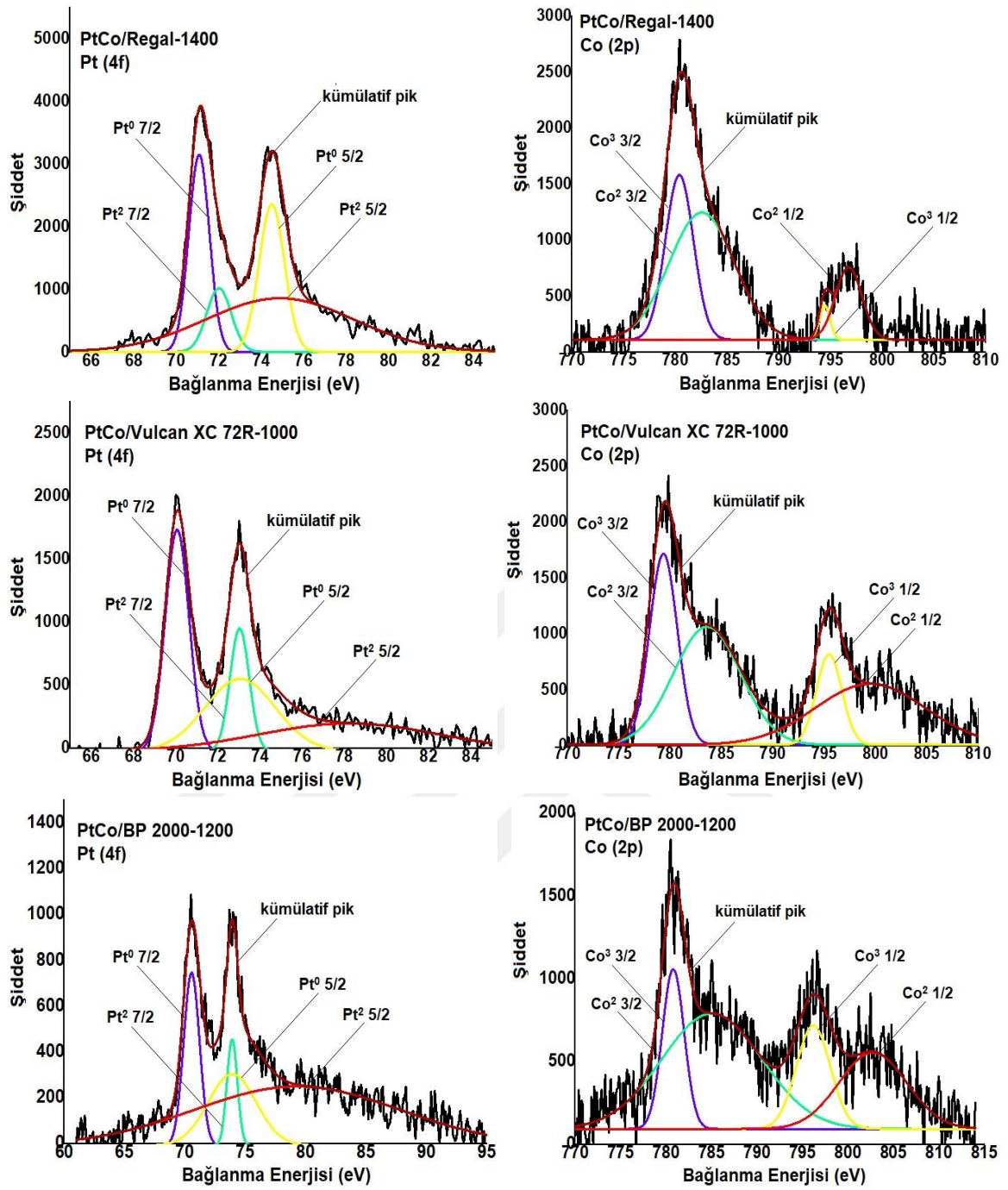
Şekil 64. PtCo katalizörlerin XRD grafiği

Tablo 33. PtCo Katalizörlerin XRD Analizinden Elde Edilen Parametreler

PtCo Katalizör	Pt Kristal Boyutu-XRD (nm)	Pt Partikül Boyutu-TEM (nm)
PtCo/Regal-1400	3,7	4,1 ± 0,05
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	4,2	4,3 ± 0,09
PtCo/BP 2000-1200	4,3	3,5 ± 0,01

XPS analizleri

Şekil 65’de verilen XPS spektrumlarında, PtCo katalizörlerinin kimyasal bağlanma durumları analiz edilmiştir. Pt 4f kısmi XPS spektrumları, 71,45, 74,75, 73,39, 77,02 eV değerlerinde Pt^0 (7/2), Pt^0 (5/2), Pt^2 (7/2) ve Pt^2 (5/2) piklerine ayrıştırılmıştır. Co 2p kısmi XPS spektrumlarında, 779,2, 781,4, 796,0, 798,3 eV bağlanma enerjileri sırasıyla Co^3 (3/2), Co^2 (3/2), Co^3 (1/2) ve Co^2 (1/2) piklerine karşılık gelmektedir (Kalasina *et al.* 2020). Tablo 33’te PtCo katalizörlerin kimyasal bağlanma durumları sayısal olarak verilmiştir. +2 değerlikteki Pt ve Co metallerinin ağırlıkta olduğu görülmektedir. Co metalinin ağırlıklı olarak +2 formunda bulunması, Pt metaline göre daha zor indirgenmesi ile ilişkilidir. Co (1,8) ve Pt (2,2) atomları arasında bulunan elektronegatiflik farkı, Pt atomlarından Co atomlarına doğru elektron akışının olmasına neden olur. Bu durum da Co’nun metalik formda bulunma ihtimalini azaltır (Zeng and Lee 2005). Metalik formdaki Pt’nin en yüksek olduğu katalizör PtCo/Vulcan XC 72R-1000’dir.



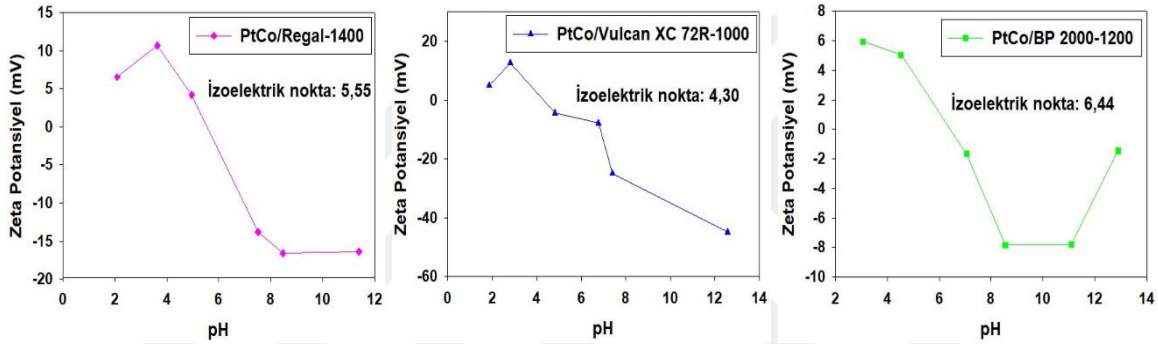
Şekil 65. PtCo katalizörlerin Pt 4f ve Co 2p kısmi XPS spektrumları

Tablo 34. PtCo Katalizörlerin XPS Sonuçlarına Göre Kimyasal Bağlanma Durumları

PtCo Katalizör	Pt ⁰ 7/2 (%)	Pt ⁰ 5/2 (%)	Pt ² 7/2 (%)	Pt ² 5/2 (%)
PtCo/Regal-1400	23,6	9,0	21,7	45,7
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	29,7	13,3	28,8	28,2
PtCo/BP 2000-1200	14,1	5,7	17,7	62,5
PtCo Katalizör	Co ³ 3/2 (%)	Co ³ 1/2 (%)	Co ² 3/2 (%)	Co ² 1/2 (%)
PtCo/Regal-1400	30,4	2,4	54,5	12,7
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	23,9	10,4	35,7	30,0
PtCo/BP 2000-1200	14,8	14,8	48,6	21,8

Zeta potansiyel analizleri

Şekil 66’da PtCo katalizörlerine ait zeta potansiyel grafikleri verilmiştir. PtCo/Regal-1400 (-16,40/6,55 mV), PtCo/Vulcan XC 72R-1000 (-44,90/4,95 mV), PtCo/BP 2000-1200 (-1,46/5,92 mV) katalizörleri arasında zeta potansiyel aralığı en geniş, dolayısı ile kararlılığı en yüksek olan katalizör, PtCo/Vulcan XC 72R-1000’dur. Tablo 35’teki iletkenlik değerlerine göre, asidik koşullarda iletkenliği en yüksek olan katalizör PtCo/Regal-1400 olmuştur. Bu katalizörlerdeki IEP değerleri, Pt katalizörlü muadillerine göre daha yüksek çıkmıştır. IEP değerlerindeki artış, katalizör nanopartiküllerinde asidik yüzey gruplarının azaldığını gösterir (Lu *et al.* 2013). Reaksiyon ortamının pH değeri, nanopartiküllerin zeta potansiyel değerlerini etkilemektedir (Zagoraiou *et al.* 2020). Co metalinin indirgenmesi için çözelti ortamında bazik NaOH kullanılması, IEP değerlerinin daha yüksek çıkmasında etkili olmuştur.



Şekil 66. PtCo katalizörlerin zeta potansiyel grafikleri

Tablo 35. PtCo Katalizörlerin İletkenlik Değerleri

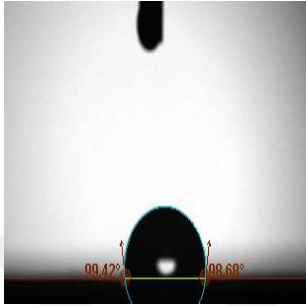
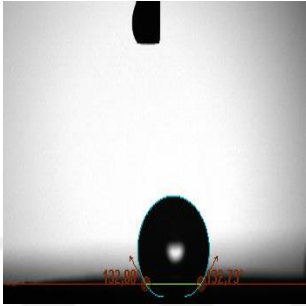
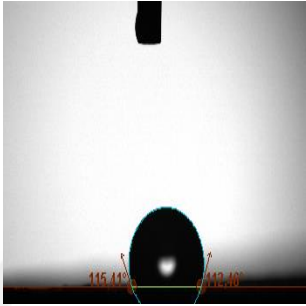
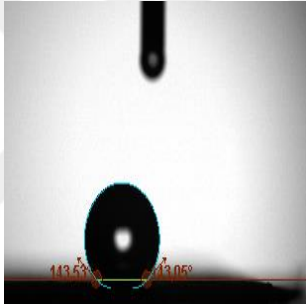
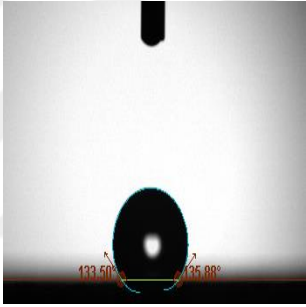
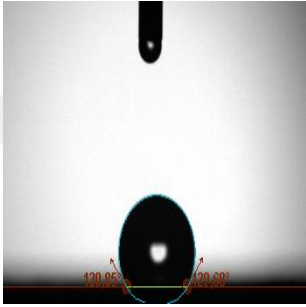
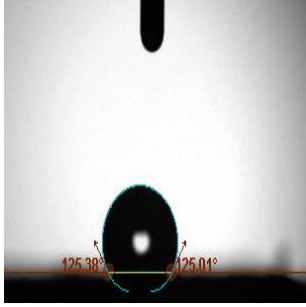
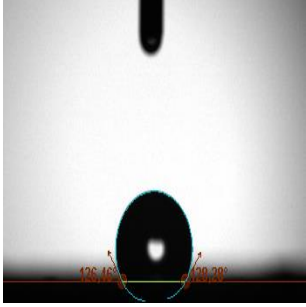
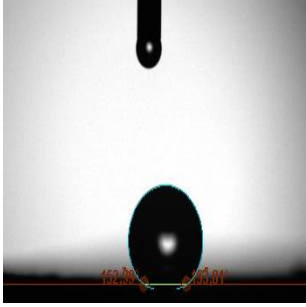
PtCo/Regal-1400		PtCo/Vulcan XC 72R-1000		PtCo/BP 2000-1200	
pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)	pH	İletkenlik (mS/cm)
12,6	1,72	12,90	4,18	11,40	4,88
7,41	0,60	11,10	1,68	8,47	4,57
6,78	0,58	8,55	1,53	7,51	4,48
4,82	0,57	7,06	1,37	4,96	4,24
2,81	1,72	4,53	1,20	3,64	4,32
1,86	30,30	3,05	1,47	2,09	21,20

Statik temas açısı ölçümleri & 3D topografya

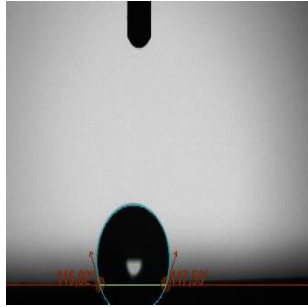
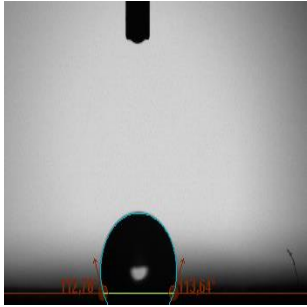
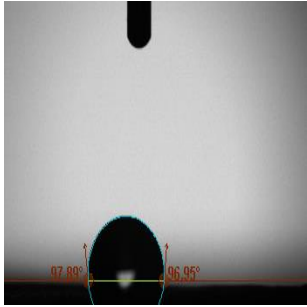
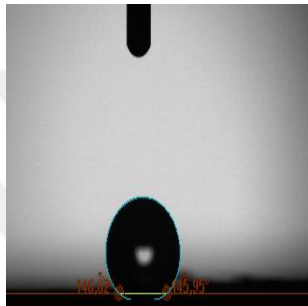
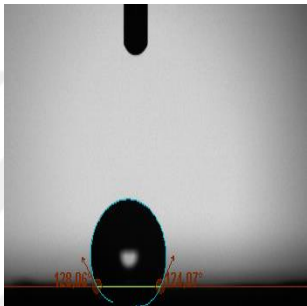
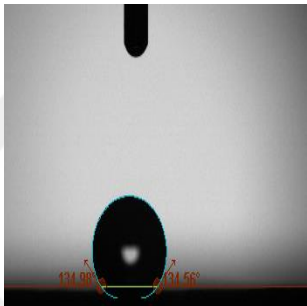
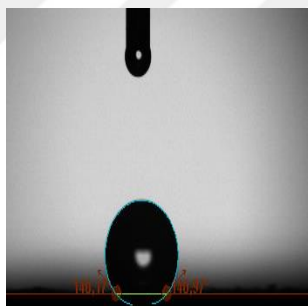
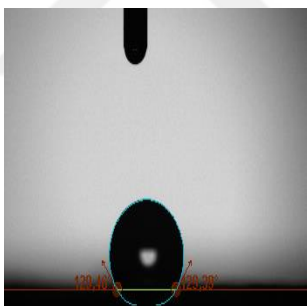
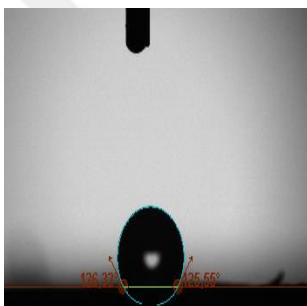
Tablo 36, PtCo katalizörler ile hazırlanan yüzeyler üzerinden 20 °C ve 70 °C’de alınan statik temas açısı görüntülerini ve değerlerini vermektedir. Bütün yüzeyler hidrofobik olmuştur. Pt katalizörlerinde olduğu gibi, sıcaklık 20 °C’den 70 °C’ye çıkarıldığında temas açısı değerleri azalmıştır. Tablo 37’de verilen topografya görüntülerinde, üç katalizör yüzeyinin de pürüzlülük içerdiği görülmektedir. Tablo 38’de verilen temas açısı değerlerine göre, her iki sıcaklıkta da (136,11° @20 °C; 135,80° @70 °C) en hidrofobik yüzey, PtCo/Vulcan XC 72R-1000

katalizörüne ait olmuştur. PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün statik temas açısı değerleri, Pt/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün statik temas açısı değerlerinden daha düşüktür. PtCo/Regal-1400 katalizörü, 9,45 µm ile en yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahiptir.

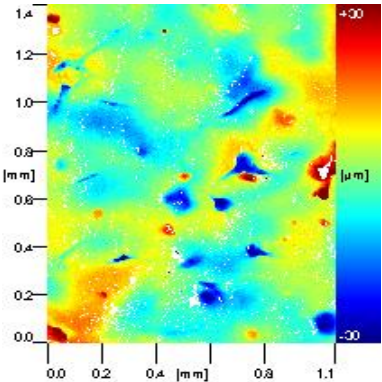
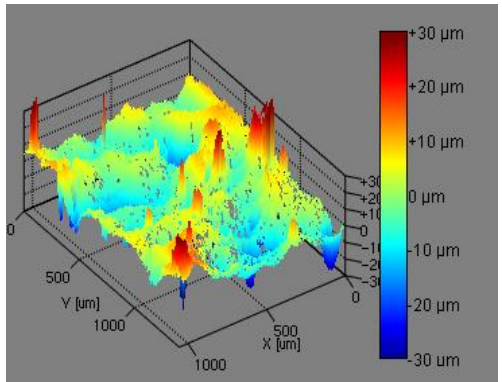
Tablo 36. PtCo Katalizörlerin Temas Açısı Ölçümleri

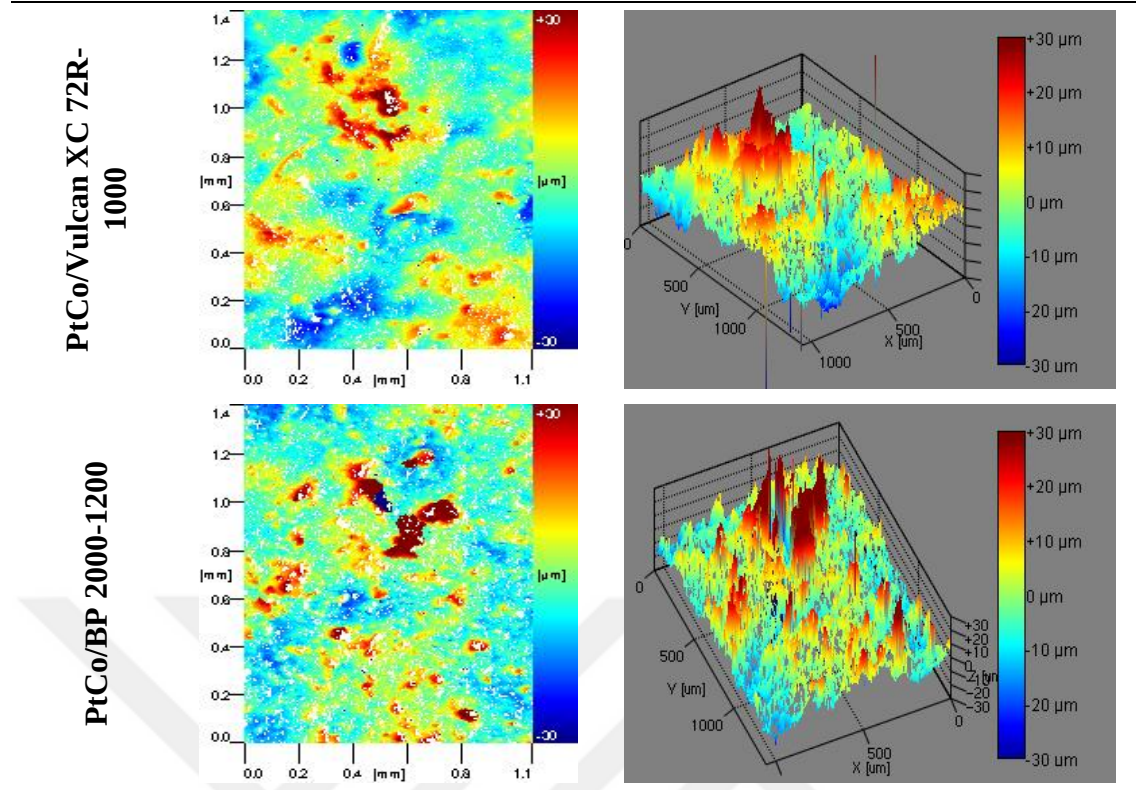
<i>20 °C’de Alınan Temas Açısı Ölçümleri</i>			
PtCo Katalizör	Konum-1	Konum-2	Konum-3
PtCo/Regal-1400	 $99,07^\circ \pm 0,16$	 $131,63^\circ \pm 3,69$	 $113,97^\circ \pm 1,21$
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	 $143,13^\circ \pm 0,89$	 $134,94^\circ \pm 1,37$	 $130,26^\circ \pm 0,36$
PtCo/BP 2000-1200	 $125,20^\circ \pm 0,16$	 $127,38^\circ \pm 0,65$	 $152,86^\circ \pm 2,66$

Tablo 36. (devamı)

70 °C'de Alınan Temas Açısı Ölçümleri			
PtCo Katalizör	Konum-1	Konum-2	Konum-3
PtCo/Regal-1400	 117,31° ± 7,48	 112,78° ± 5,32	 97,91° ± 3,13
PtCo/Vulcan XC 72R- 1000	 146,86° ± 1,86	 126,17° ± 2,19	 134,37° ± 2,45
PtCo/BP 2000-1200	 138,82° ± 11,68	 129,94° ± 1,74	 126,29° ± 9,86

Tablo 37. PtCo Katalizörlerin 3D Topografya Görüntüleri

PtCo Katalizör	3D Topografya Görüntüleri
PtCo/Regal-1400	 

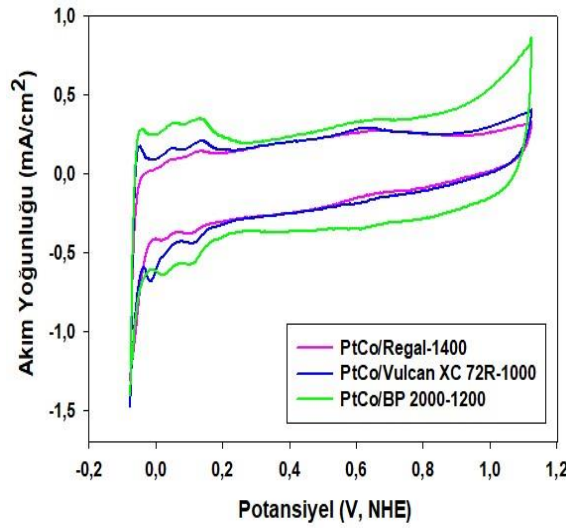
Tablo 37. (devamı)**Tablo 38.** PtCo Katalizörlerin Ortalama Temas Açısı ve Pürüzlülük Değerleri

PtCo Katalizör	Ortalama Temas Açısı (20°C)	Ortalama Temas Açısı (70°C)	Pürüzlülük (Rq) (μm)
PtCo/Regal-1400	114,89 ± 1,69	109,33 ± 5,31	9,45
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	136,11 ± 0,87	135,80 ± 2,17	5,25
PtCo/BP 2000-1200	135,15 ± 1,16	131,68 ± 7,76	6,74

PtCo katalizörlerin elektrokimyasal analizleri

CV analizleri

Şekil 67’de PtCo katalizörlerinin çevrimsel voltamogramları verilmiştir. Hidrojen adsorpsiyonuna ve desorpsiyonuna dair pikler belirgin olarak ortaya çıkmıştır. İlgili pik alanlarının ortalamasından hesaplanan ECSA değerleri, SA değerleri ve Pt kullanım yüzdeleri Tablo 39’da verilmiştir. PtCo/Regal-1400, PtCo/Vulcan XC 72R-1000 ve PtCo/BP 2000-1200 katalizörlerinin ECSA alanları sırasıyla 10,5, 16,3 ve 27,5 m²/g olarak bulunmuştur. Bu katalizörlerin ECSA alanları, Pt katalizörlü muadillerine göre daha düşüktür (Ohyagi and Sasaki 2013). İkinci metalin varlığı, elektrokimyasal reaksiyona katılan Pt yüzdesini düşürdüğü için, PtCo katalizörlerin ECSA değerleri azalmıştır (Rodriguez-Gomez *et al.* 2021). PtCo/Regal-1400, PtCo/Vulcan XC 72R-1000 ve PtCo/BP 2000-1200 katalizörleri için belirlenen Pt kullanım yüzdeleri sırasıyla %13,9, %24,4 ve %42,2 olmuştur.



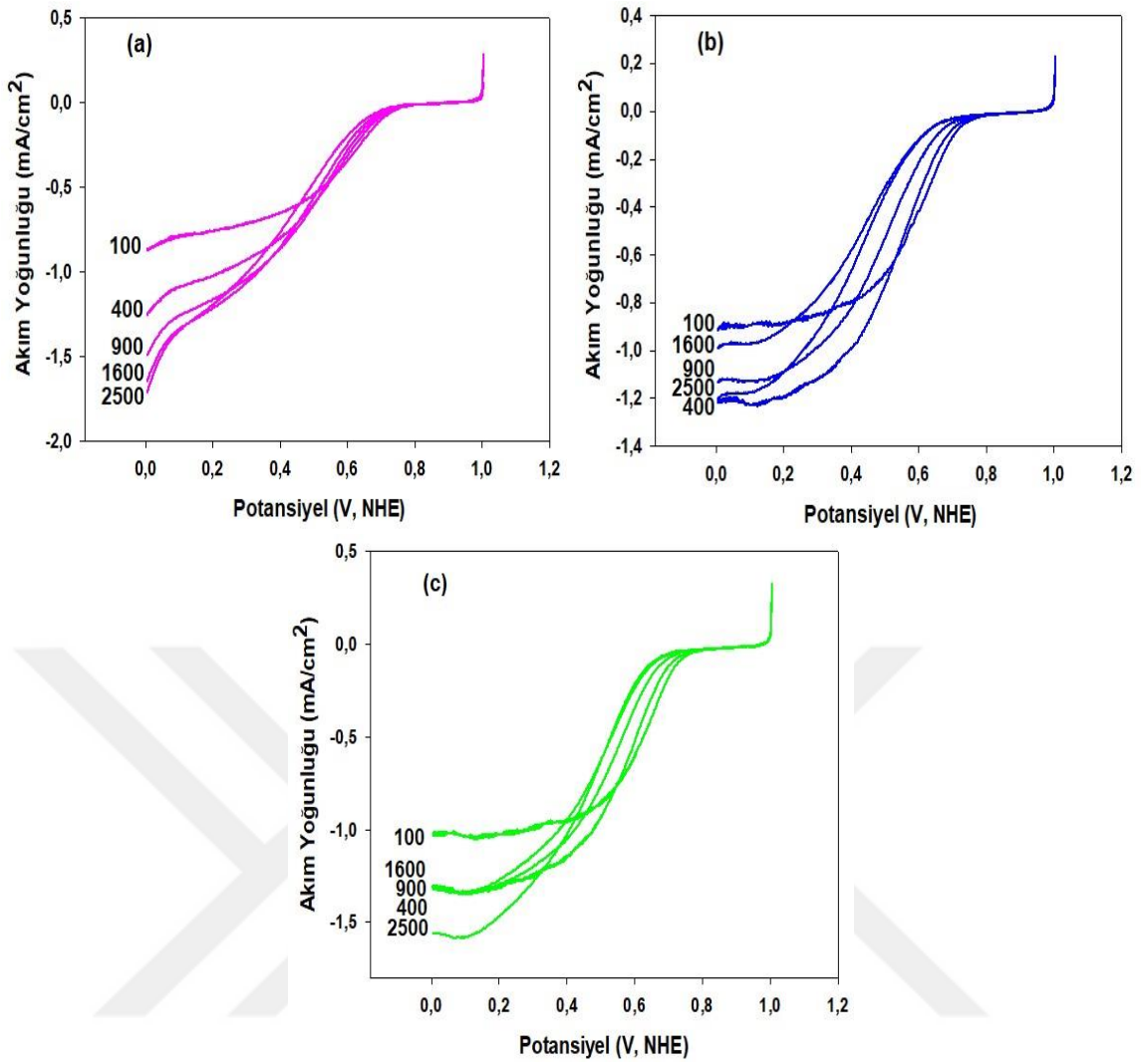
Şekil 67. PtCo katalizörlerin çevrimsel döngü voltamogramları

Tablo 39. PtCo Katalizörlerin ECSA Değerleri ve Pt Kullanım Yüzdeleri

Pt Katalizör	ECSA (m ² /g)	SA (m ² /g)	Pt Kullanımı (%)
PtCo/Regal-1400	10,5	75,8	13,9
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	16,3	66,8	24,4
PtCo/BP 2000-1200	27,5	65,2	42,2

LSV analizleri

Şekil 68 ile PtCo katalizörlerin LSV grafikleri verilmiştir. PtCo/Regal-1400 katalizöründe artan RDE dönüş hızı ile birlikte i_L değerlerinin arttığı görülmektedir. En yüksek i_L değeri de (-1,645 mA/cm²) bu katalizör ile elde edilmiştir. Tablo 40’da katalizörlerin ORR aktivite parametreleri hesaplanmıştır. Kütle aktivitesi en yüksek katalizör PtCo/BP 2000-1200 iken, spesifik aktivitesi en yüksek katalizör PtCo/Regal-1400 olmuştur. PtCo/Regal-1400 katalizörünün Tafel eğimi 62 mV/dec olarak belirlenmiştir. Bazı çalışmalarda, PtCo/C katalizörleri için (düşük $\eta_{aktivasyon}$, $V > 0,8$) belirlenen Tafel eğimleri 85-95 mV/dec aralığında bulunmuştur. PtCo/Regal-1400, bu değere en çok yaklaşan katalizör olmuştur (Tang *et al.* 2019; Wu *et al.* 2022). Başlangıç potansiyeli (0,685 V) ve $E_{1/2}$ değeri (0,491 V), PtCo/BP 2000-1200 katalizöründe en yüksek değerlerine ulaşmıştır.



Şekil 68. PtCo katalizörlerin ORR grafikleri (a) Regal-1400 (b) Vulcan XC 72R-1000 (c) BP 2000-1200

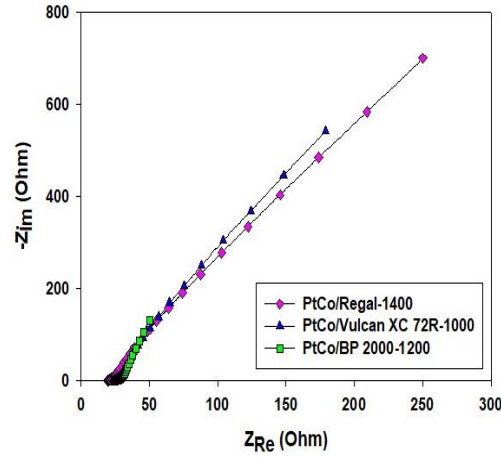
Tablo 40. PtCo Katalizörlerin ORR Aktivite Parametreleri (@1600 rpm)

Katalizör	Başlangıç Potansiyeli (V)	Yarı-Hücre ($E_{1/2}$) Potansiyeli (V)	Kinetik Akım Yoğunluğu (mA/cm^2) (@0,9 V)	Spesifik Aktivite (mA/cm^2)	Kütle Aktivitesi ($\text{mA}/\text{mg}_{\text{PtCo}}$)	Sınırlayıcı Difüzyon Akım Yoğunluğu (mA/cm^2)	Katodik Eğimi (mV/dec)
PtCo/Regal-1400	0,679	0,412	$-5,106 \times 10^{-3}$	$-1,733 \times 10^{-3}$	-0,182	-1,645	-62
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	0,666	0,434	$-5,116 \times 10^{-3}$	$-1,123 \times 10^{-3}$	-0,183	-0,993	-35
PtCo/BP 2000-1200	0,685	0,491	-0,0207	$-7,527 \times 10^{-5}$	-0,739	-1,325	-19

EIS analizleri

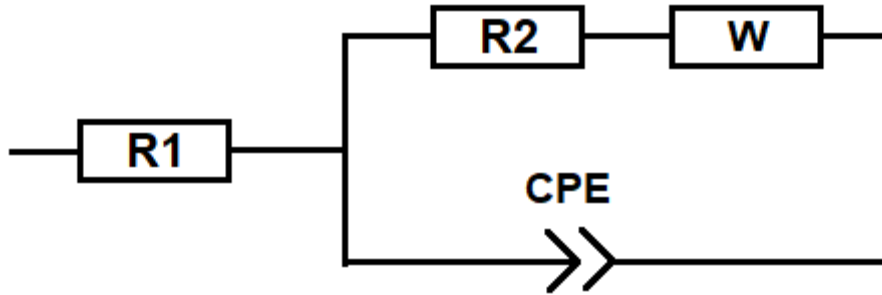
Şekil 69 ile PtCo katalizörlerin EIS analizlerinden elde edilen Nyquist diyagramları verilmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki kesişim noktalarına göre, katalizörlerin elektrolit dirençlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Tablo 41’de, Nyquist diyagramına uyarlanan EEC modeli ve devreyi oluşturan bileşenlerin direnç değerleri verilmiştir.

PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün R_{CT} (R_2) ve Warburg difüzyon direnci (W), diğer katalizörlerden düşük çıkmıştır.



Şekil 69. PtCo katalizörlerinin EIS grafiği

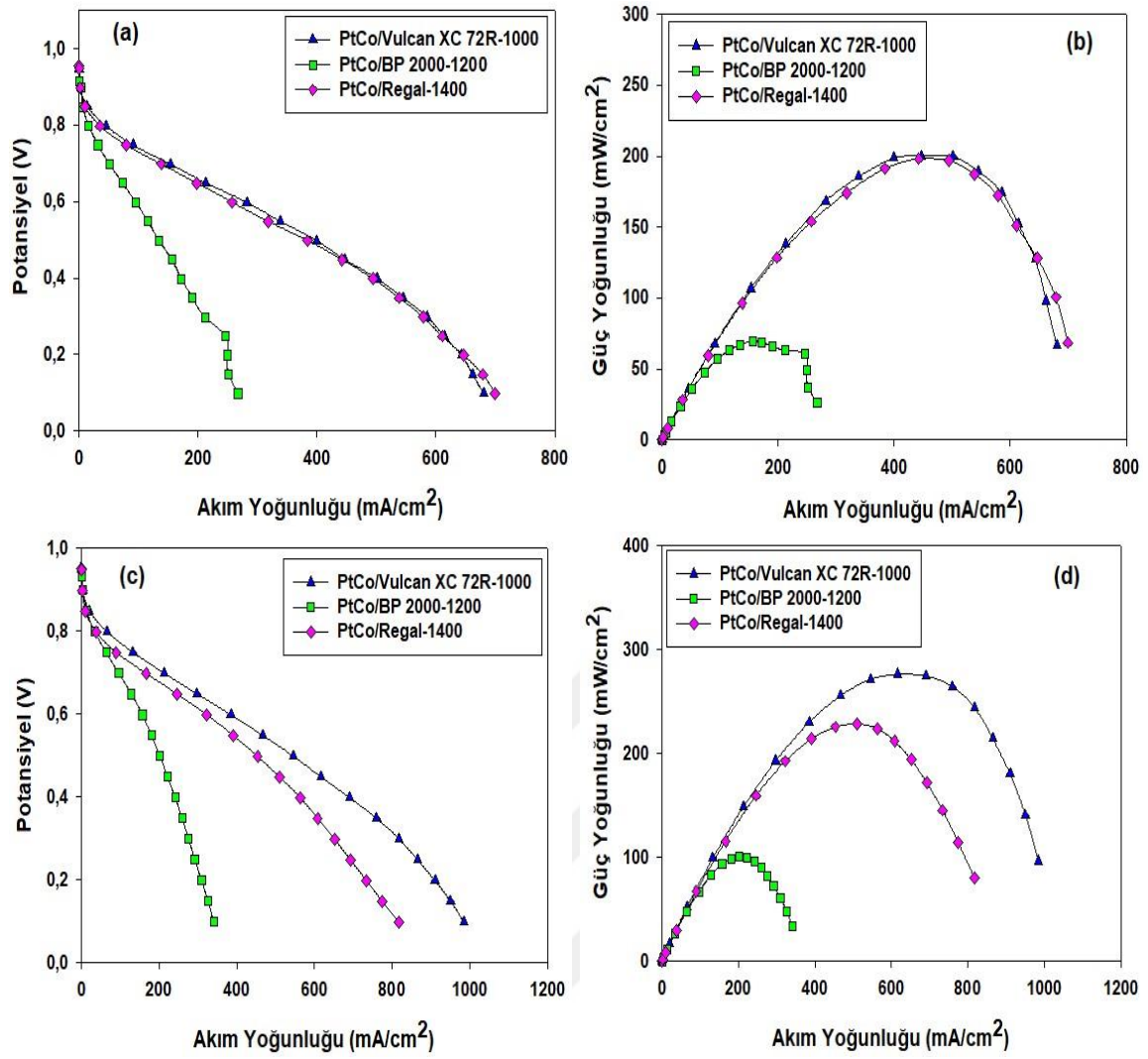
Tablo 41. PtCo Katalizörler İçin EEC Bileşenlerinin Direnç Değerleri



PtCo Katalizör	R_1 (Ohm)	R_2 (Ohm)	W ($s^{1/2}/Ohm$)	CPE (s^N/Ohm)	N
PtCo/Regal-1400	$2,031 \times 10^1$	$2,276 \times 10^4$	$7,002 \times 10^0$	$2,973 \times 10^{-4}$	$8,241 \times 10^{-1}$
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	$2,454 \times 10^1$	$1,373 \times 10^2$	1×10^{-12}	$8,870 \times 10^{-4}$	$8,425 \times 10^{-1}$
PtCo/BP 2000-1200	$2,565 \times 10^1$	$5,103 \times 10^3$	1×10^{-12}	$1,686 \times 10^{-3}$	$8,381 \times 10^{-1}$

PEM yakıt pili performans testleri

Şekil 70’te, 0,6 V ve 0,1 V’ta bekletilen PtCo katalizörlerin PEM yakıt pili performans grafikleri verilmiştir. Her iki durumda da performansı ile öne çıkan katalizör, Pt/Vulcan XC 72R-1000 katalizöründe olduğu gibi, PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörü olmuştur. PtCo/BP 2000-1200 katalizörü, yüksek akım yoğunluğu bölgesinde belirgin bir konsantrasyon polarizasyonuna uğramıştır. Tablo 42’de PtCo katalizörlerin pil performans değerleri sayısal olarak verilmiştir. 0,6 V ve 0,1 V potansiyellerinde bekletilen PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün verdiği akım yoğunluğu değerleri sırasıyla 281,6 (@0,6 V) ve 384,4 mA/cm² (@0,6 V) olmuştur.



Şekil 70. PtCo Katalizörlerin PEM Yakıt Pili Performansları (a-b) 0,6 V (c-d) 0,1 V

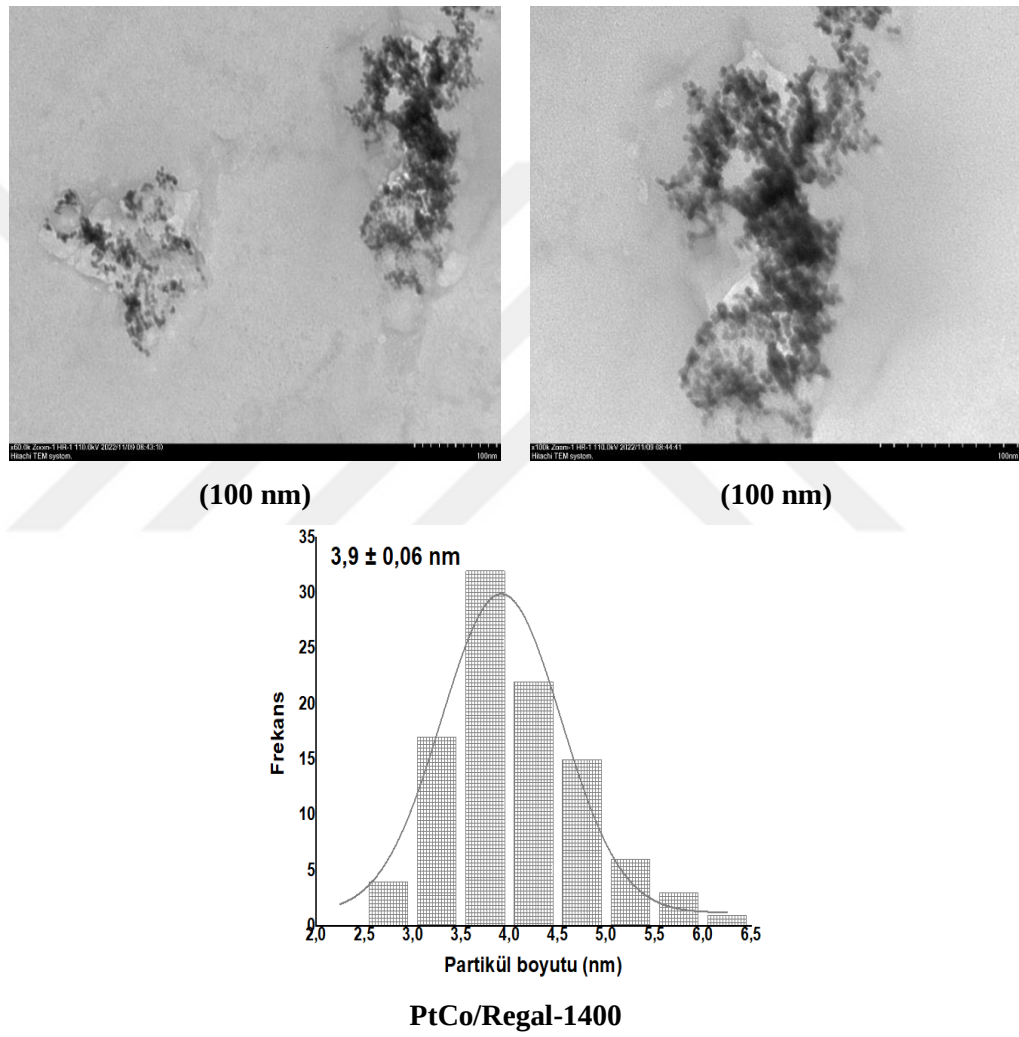
Tablo 42. PtCo Katalizörlerin PEM Yakıt Pili Performanslarının Karşılaştırılması

(@0,6 V)				
Katalizör	Akım Yoğunluğu (@0,6 V) (mA/cm ²)	Güç Yoğunluğu (@0,6 V) (mW/cm ²)	Maksimum Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
PtCo/Regal-1400	257,6	154,0	699,5	198,2
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	281,6	168,4	680,0	200,2
PtCo/BP 2000-1200	95,5	57,1	267,1	69,8
(@0,1 V)				
PtCo/Regal-1400	322,4	192,8	817,9	228,7
PtCo/Vulcan XC 72R-1000	384,4	229,8	985,5	276,5
PtCo/BP 2000-1200	156,9	93,8	340,6	100,7

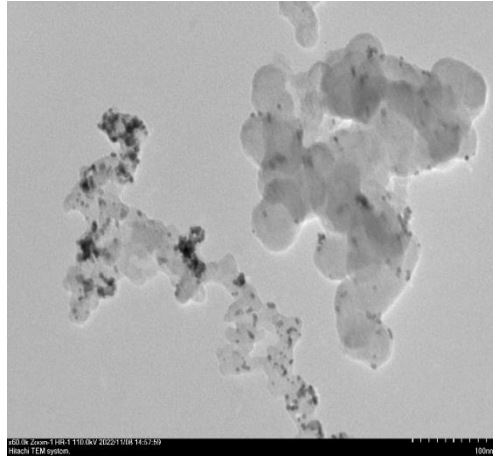
Karbon korozyonuna maruz bırakılan PtCo katalizörlerin TEM görüntüleri

Tablo 43'te karbon korozyonuna maruz bırakılan PtCo katalizörlerin TEM görüntüleri verilmiştir. PtCo/Regal-1400 katalizörünün Pt partikül boyutu 4,1 nm'den 3,9 nm'ye, PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün Pt partikül boyutu ise 4,3 nm'den 4,1 nm'ye düşmüştür. Sadece PtCo/BP 2000-1200 katalizöründe Pt partikül boyutu 3,5 nm'den 4,3 nm'ye yükselmiştir. PtCo/BP 2000-1200 katalizörü karbon korozyonundan sonra kümeleşme eğilimi göstermiştir.

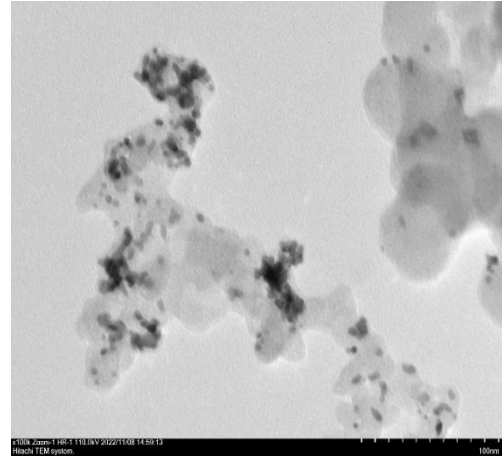
Tablo 43. Karbon Korozyonuna Maruz Bırakılan PtCo Katalizörlerin TEM Görüntüleri



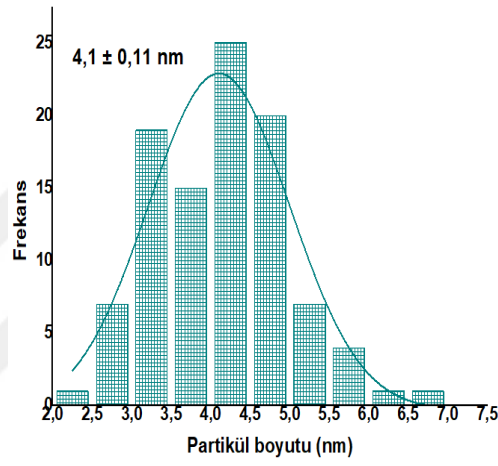
Tablo 43. (devamı)



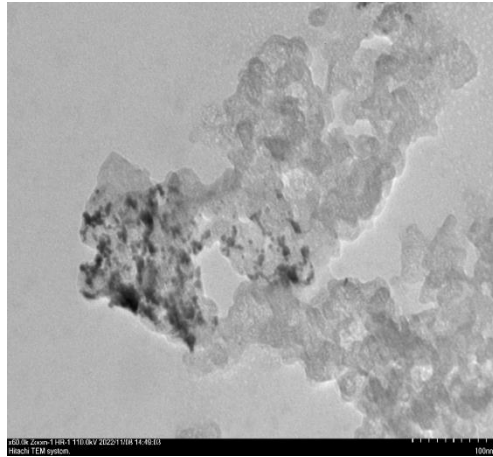
(100 nm)



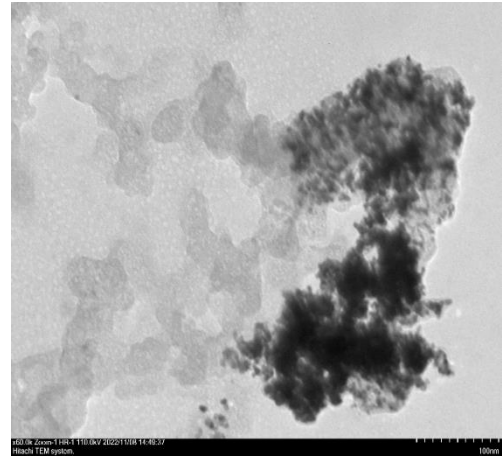
(100 nm)



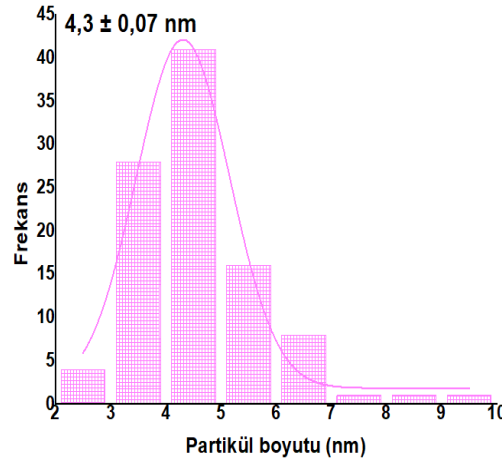
PtCo/Vulcan XC 72R-1000



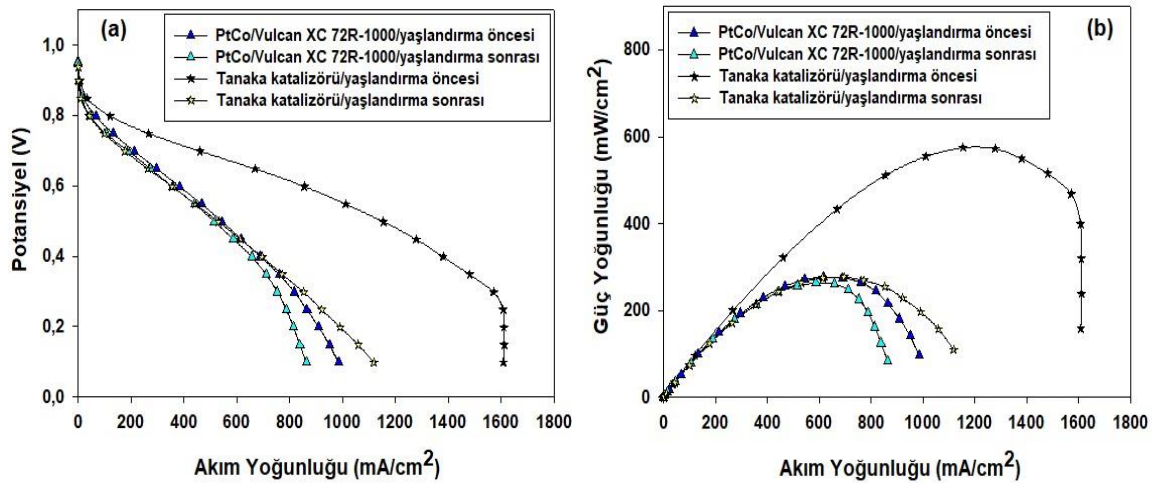
(100 nm)



(100 nm)

Tablo 43. (devamı)**PtCo/BP 2000-1200*****Yaşlandırma yapılan PtCo katalizörün PEM yakıt pili performans testi***

PEM yakıt pili performansı en iyi olan PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörüne yakıt pili ortamında yaşlandırma işlemi yapılmıştır. Şekil 71’de PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün ve ticari Tanaka katalizörün yaşlandırma öncesi ve sonrasındaki performans değerleri kıyaslanmıştır. Tanaka katalizörü daha yüksek pil performansına sahip olmasına rağmen, yaşlandırma sonrasında performansında belirgin bir düşüş yaşamıştır. Ayrıca, yaşlandırma öncesindeki pil ölçümünde konsantrasyon polarizasyonuna uğradığı görülmüştür. PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörü yaşlandırma sonrasında performansında daha az kayıp yaşamıştır. Tablo 44’te verilen sayısal verilere bakıldığında, PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün akım yoğunluğu değeri 0,6 V’da 384,4 mA/cm²’den 356,5 mA/cm²’ye (-%7,26) düşmüştür. Tanaka katalizörünün akım yoğunluğu değeri 0,6 V’da 855,3 mA/cm²’den 356,2 mA/cm²’ye (-%58,35) düşmüştür. Isıl işlem sayesinde, PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün daha fazla dayanım kazandığı görülmektedir.



Şekil 71. PtCo/Vulcan XC 72R-1000 ve Tanaka katalizörlerinin yaşlandırma öncesi ve sonrası yakıt pili performansları (a) potansiyel-akım yoğunluğu (b) güç yoğunluğu-akım yoğunluğu

Tablo 44. PtCo/Vulcan XC 72R-1000 ve Tanaka Katalizörlerinin Yaşlandırma Öncesi ve Sonrası Yakıt Pili Performanslarının Karşılaştırılması (0,1 V için)

(@0,1 V)				
Katalizör	Akım Yoğunluğu (@0,6 V) (mA/cm ²)	Güç Yoğunluğu (@0,6 V) (mW/cm ²)	Maksimum Akım Yoğunluğu (mA/cm ²)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW/cm ²)
PtCo/Vulcan XC 72R-1000 (yaşlandırma öncesi)	384,4	229,8	985,5	276,5
PtCo/Vulcan XC 72R-1000 (yaşlandırma sonrası)	356,5	213,2	863,0	263,3
% kayıp	7,26	7,22	12,43	4,77
Tanaka (yaşlandırma öncesi)	855,3	511,5	1609,1	575,2
Tanaka (yaşlandırma sonrası)	356,2	213,0	1118,8	276,9
% kayıp	58,35	58,36	30,47	51,86

SONUÇLAR

PEM yakıt pillerinin farklı uygulamalarda yerini daha çok alabilmesi, katalizörlerin uzun süreli olarak yüksek katalitik aktivite göstermesine bağlıdır. Özellikle yakıt pili ile çalışan araçların üretimine yönelik yapılan çalışmalarda, katalizörün dayanımının iyi olması, bu teknolojilerin ulaşım sektöründe kullanımını daha çok yaygınlaştıracaktır. Literatürde karbon destek malzemelerin ve katalizörlerin dayanımlarını geliştirmeye yönelik metotlar arasında ısıtma işlem uygulamaları oldukça caziptir. Bu tez çalışması kapsamında da, farklı yapısal özelliklere sahip ticari karbon siyahlarına (Vulcan XC 72R, BP 2000, Regal) dört ayrı sıcaklıkta (1000, 1200, 1400, 1500 °C) ısıtma işlem uygulanarak, Pt ve PtCo katalizörlerin performansını ve dayanımını arttıracak katalizör destek malzemelerinin oluşturulması hedeflenmiştir.

Tez çalışmasından elde edilen sonuçlar aşağıdaki maddeler halinde özetlenebilir:

- Isıtma işlem gören karbon siyahlarında sıcaklık arttıkça BET yüzey alanları azalmıştır.
- Isıtma işlem, karbon siyahlarında kısmi bir düzenlilik sağlamıştır. Regal-1200, Vulcan XC 72R-1400 ve BP 2000-1400 karbon siyahları kendi grupları içerisinde düzensizlik oranı en az olan karbon siyahları olmuştur.
- C 1s XPS sonuçlarına göre, Regal karbon siyahlarında 1200 °C, Vulcan XC 72R karbon siyahlarında 1400 °C ve BP 2000 karbon siyahlarında 1200 °C'ye kadar, C=C oranında yükselme gözlenmiştir.
- XRD spektrumlarındaki d(002) düzlemine ait pikin keskin bir pik olmayışı, karbon siyahlarında grafitik yapının tam olarak oluşmadığının bir göstergesidir. Grafitik yapının kazanılması için daha yüksek sıcaklıklara çıkılması gerektiği anlaşılmıştır. Isıtma işlem gören karbon siyahlarının d(002) değerlerine bakıldığında, grafitin d(002) değerine (0,335 nm) en çok yaklaşan numunenin Vulcan XC 72R-1000 (0,363 nm) olduğu görülmüştür.
- Katalizörlerin Pt partikül boyutları, çoğunlukla 3-4 nm aralığında kalmıştır.
- Pt/Vulcan XC 72R-1400 ve PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörlerinin zeta potansiyel aralığı diğer katalizörlerden daha geniş olmuştur ki bu durum, Pt metallerinin bu katalizörlerde daha kararlı durumda olduğunu göstermektedir.
- Pt 4f XPS sonuçlarına göre, bütün Pt katalizör gruplarında, Pt⁰ (7/2) ve Pt⁰ (5/2) piklerine ait toplam oranın en yüksek olduğu sıcaklık 1400 °C olmuştur. PtCo

katalizörleri için yapılan Pt 4f ve Co 2p XPS analizleri, bu katalizörlerdeki Pt ve Co metallerinin ağırlıklı olarak +2 değerlikte olduğunu göstermiştir.

- 20 °C ve 70 °C’de, temas açısı değerleri en yüksek olan grup, Vulcan XC 72R karbon siyahı grubu olmuştur.
- Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Pt/BP 2000-1200 katalizörlerinin ECSA değerleri sırasıyla 26,8, 40,1 ve 47,1 m²/g olarak bulunurken, PtCo katalizörlü muadillerinin ECSA değerleri sırasıyla 10,5, 16,3 ve 27,5 m²/g olarak bulunmuştur.
- Pt katalizörlerde en yüksek sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğu değerleri, Pt/Regal-1400 için -2,827 mA/cm², Pt/Vulcan XC 72R-1000 için -2,043 mA/cm² ve Pt/BP 2000-1000 için -3,423 mA/cm² olarak kaydedilmiştir. PtCo katalizörlerinde ise en yüksek sınırlayıcı difüzyon akım yoğunluğu değeri, PtCo/Regal-1400 katalizörüne (-1,645 mA/cm²) ait olmuştur.
- R_{CT} direnci ve Warburg difüzyon direnci en düşük olan katalizörler, Pt/Regal-1200, Pt/Vulcan XC 72R-1400 ve Pt/BP 2000-1400 katalizörleridir. PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün de R_{CT} ve Warburg difüzyon direnci, diğer PtCo katalizörlerinden daha düşük çıkmıştır.
- PEM yakıt pili performans sonuçlarına göre Pt/Regal-1400, Pt/Vulcan XC 72R-1000 ve Pt/BP 2000-1200 kendi grubu içerisinde en iyi sonucu veren katalizörler olmuştur. Pt/Vulcan XC 72R-1000 katalizörünün, 649,2 mA/cm² (@0,6 V) ve 1603,9 mA/cm² (maksimum) akım yoğunluğu değerleri, ticari Tanaka katalizörünün 633,8 mA/cm² (@0,6 V) ve 1509,1 mA/cm² (maksimum) akım yoğunluğu değerlerinden daha yüksektir. PtCo/Vulcan XC 72R-1000 katalizörü de, 384,4 mA/cm² (@0,6 V) ve 985,5 mA/cm² (maksimum) akım yoğunluğu değerleri ile, diğer PtCo katalizörlerinden daha iyi pil sonucu vermiştir.
- PEM yakıt pili ortamında yaşlandırma işlemi yapılan Pt/Vulcan XC 72R-1000, PtCo/Vulcan XC 72R-1000 ve Tanaka katalizörleri sırasıyla %22,07, %7,26 ve %58,35’lik performans kaybı yaşamıştır.
- Isıl işlem sayesinde daha dayanıklı hale gelen Vulcan XC 72R-1000 karbon siyahı, hem Pt katalizörde hem PtCo katalizörde Tanaka katalizörüne göre daha yüksek dayanım sergilemiştir. Ayrıca bimetalik katalizördeki daha az performans kaybı, Pt metaline ikinci bir geçiş metali eklemenin avantajını ortaya koymaktadır.

Isıl işlem uygulanan karbon siyahlarının destek malzemesi olarak kullanılması, katalizörlerin pil performansının ve dayanımlarının gelişmesini sağlamıştır. Isıl işlem ile birlikte, katalizör nanopartikülleri ve destek malzemesi arasındaki etkileşimin arttığı

düşünülmektedir. Bu çalışma, daha yüksek sıcaklıklarda yapılacak ısıtım işlemi ile, karbon siyahlarının grafitik hale getirilmesi yönünde ilerletilebilir. Grafitleştirme işlemi, düşük sıcaklıklarda metal katalizörler eşliğinde yapılacak ısıtım işlemi ile de gerçekleştirilebilir. Grafitleştirilen karbon siyahları üzerinde farklı teknikler ile hazırlanan Pt ve PtCo katalizörlerin PEM yakıt pili performansları kıyaslanabilir. Ayrıca PtCo bimetallik katalizörler için farklı metal yükleme oranları denenebilir.



KAYNAKÇA

- Akçe, M.A. and Kadioğlu, Y.K., 2020. Raman spektroskopisinin ilkeleri ve mineral tanımlamalarında kullanılması Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi 9(2), 99-115.
- Alaswad, A., Omran, A., Sodre, J.R., Wilberforce, T., Pignatelli, G., Dassisti, M., Baroutaji, A. and Olabi, A.G., 2021. Technical and commercial challenges of proton-exchange membrane (PEM) fuel cells. *Energies*, 14(1), 144.
- Alvarez, G.F., Mamlouk, M., Kumar, S.M.S. and Scott, K., 2011. Preparation and characterisation of carbon-supported palladium nanoparticles for oxygen reduction in low temperature PEM fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 41(8), 925-937.
- Anantharaj, S. and Noda, S., 2022. How properly are we interpreting the Tafel lines in energy conversion electrocatalysis? *Materials Today Energy*, 29, 101123.
- Antolini, E., 2010. Composite materials an emerging class of fuel cell catalyst supports. *Applied Catalysis B-Environmental*, 100(3-4), 413-426.
- Arif, M., Cheung, S.C.P. and Andrews, J., 2020. A systematic approach for matching simulated and experimental polarization curves for a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 2206-2223.
- Arulmozhi, N., Esau, D., Lamsal, R.P., Beauchemin, D. and Jerkiewicz, G., 2018. Structural transformation of monocrystalline platinum electrodes upon electro-oxidation and electro-dissolution. *Acs Catalysis*, 8(7), 6426-6439.
- Athanasaki, G., Jayakumar, A. and Kannan, A.M., 2022. Gas diffusion layers for PEM fuel cells: Materials, properties and manufacturing – a review. *International Journal of Hydrogen Energy*, (Basım Aşamasında).
- Avcioglu, G.S., Ficicilar, B., Bayrakceken, A. and Eroglu, I., 2015. High performance PEM fuel cell catalyst layers with hydrophobic channels. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(24), 7720-7731.
- Avcioglu, G.S., Ficicilar, B. and Eroglu, I., 2018. Improved PEM fuel cell performance with hydrophobic catalyst layers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40), 18632-18641.
- Aydinoğlu, S. and Şerbetçi, T., 2021. İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi ile hypericum triquetrifolium türünün elementel analizi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 25(3), 712-716.
- Aydoğan, Ş., 2015. Katıhal elektronığı. Nobel yayıncılık pp: 1-233.
- Ayyubov, I., Talas, E., Salmazade, K., Kuncser, A., Paszti, Z., Neatu, S., Mirea, A.G., Florea, M., Tompos, A. and Borbath, I., 2022. Electrocatalytic properties of mixed-oxide-containing composite-supported platinum for polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells. *Materials*, 15(10), 3671.

- Barbir, F., 2005. *Pem fuel cells: Theory and practice*. Academic Press, pp: 1-433.
- Bardestani, R., Patience, G.S. and Kaliaguine, S., 2019. Experimental methods in chemical engineering: Specific surface area and pore size distribution measurements-BET, BJH, and DFT. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(11), 2781-2791.
- Bayrakçeken Yurtcan, A., 2008. Platinum and platinum-ruthenium based catalysts on various carbon supports prepared by different methods for pem fuel cell applications. *Chemical Engineering*, Middle East Technical University, Doctoral Thesis.
- Belles, L., Moularas, C., Smykala, S. and Deligiannakis, Y., 2021. Flame spray pyrolysis $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ as highly-efficient nanocatalyst for oxygen reduction reaction. *Nanomaterials*, 11(4), 925.
- Berber, M.R., Fujigaya, T. and Nakashima, N., 2018. A potential polymer formulation of a durable carbon-black catalyst with a significant fuel cell performance over a wide operating temperature range. *Materials Today Energy*, 10, 161-168.
- Bezerra, C.W.B., Zhang, L., Liu, H.S., Lee, K.C., Marques, A.L.B., Marques, E.P., Wang, H.J. and Zhang, J.J., 2007. A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 173(2), 891-908.
- Bharti, A. and Cheruvally, G., 2017. Influence of various carbon nano-forms as supports for Pt catalyst on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 360, 196-205.
- Bhuvanendran, N., Ravichandran, S., Xu, Q., Maiyalagan, T. and Su, H.E., 2022. A quick guide to the assessment of key electrochemical performance indicators for the oxygen reduction reaction: A comprehensive review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(11), 7113-7138.
- Boehm, H.P., 1994. Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- Bokobza, L., Bruneel, J.L. and Couzi, M., 2013. Raman spectroscopic investigation of carbon-based materials and their composites. Comparison between carbon nanotubes and carbon black. *Chemical Physics Letters*, 590, 153-159.
- Borbath, I., Zelenka, K., Vass, A., Paszti, Z., Szijjarto, G.P., Sebestyen, Z., Safran, G. and Tompos, A., 2021. CO tolerant Pt electrocatalysts for PEM fuel cells with enhanced stability against electrocorrosion. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(25), 13534-13547.
- Borup, R.L., Kusoglu, A., Neyerlin, K.C., Mukundan, R., Ahluwalia, R.K., Cullen, D.A., More, K.L., Weber, A.Z. and Myers, D.J., 2020. Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability. *Current Opinion in Electrochemistry*, 21, 192-200.
- Bozkurt, G., Memioglu, F. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2016. Durability of carbon/conducting polymer composite supported Pt catalysts prepared by supercritical carbon dioxide deposition. *Turkish Journal of Chemistry*, 40(1), 117-124.

- Bozkurt, G., Ozer, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2018. Hydrogen generation from sodium borohydride with Ni and Co based catalysts supported on Co_3O_4 . *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(49), 22205-22214.
- Brar, V.W., Samsonidze, G.G., Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., Swan, A.K., Unlu, M.S., Goldberg, B.B., Souza, A.G. and Jorio, A., 2002. Second-order harmonic and combination modes in graphite, single-wall carbon nanotube bundles, and isolated single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 66(15), 155418.
- Bunaciu, A.A., Udristioiu, E.G. and Aboul-Enein, H.Y., 2015. X-ray diffraction: Instrumentation and applications. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45(4), 289-299.
- Cai, W., Zhao, X., Liu, C., Xing, W. and Zhang, J., 2014. Electrode kinetics of electron-transfer reaction and reactant transport in electrolyte solution. Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts. Elsevier: pp: 33-65.
- Carmo, M., Dos Santos, A.R., Poco, J.G.R. and Linardi, M., 2007. Physical and electrochemical evaluation of commercial carbon black as electrocatalysts supports for DMFC applications. *Journal of Power Sources*, 173(2), 860-866.
- Chavan, S.L. and Talange, D.B., 2017. Modeling and performance evaluation of PEM fuel cell by controlling its input parameters. *Energy*, 138, 437-445.
- Chen, X.N., Wang, X.H. and Fang, D., 2020. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 28(12), 1048-1058.
- Chiang, Y.C., Liang, C.C. and Chung, C.P., 2015. Characterization of platinum nanoparticles deposited on functionalized graphene sheets. *Materials*, 8(9), 6484-6497.
- Cindrella, L., Kannan, A.M., Lin, J.F., Saminathan, K., Ho, Y., Lin, C.W. and Wertz, J., 2009. Gas diffusion layer for proton exchange membrane fuel cells-a review. *Journal of Power Sources*, 194(1), 146-160.
- Ciobanu, M., Wilburn, J.P., Krim, M.L. and Cliffel, D.E., 2007. Fundamentals. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier: pp: 3-29.
- Clogston, J.D. and Patri, A.K., 2011. Zeta potential measurement. Characterization of nanoparticles intended for drug delivery. Springer, pp: 63-70.
- Colburn, A.W., Levey, K.J., O'Hare, D. and Macpherson, J.V., 2021. Lifting the lid on the potentiostat: A beginner's guide to understanding electrochemical circuitry and practical operation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 23(14), 8100-8117.
- Colic, V. and Bandarenka, A.S., 2016. Pt alloy electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: From model surfaces to nanostructured systems. *Acs Catalysis*, 6(8), 5378-5385.
- Couzi, M., Bruneel, J.L., Talaga, D. and Bokobza, L., 2016. A multi wavelength Raman scattering study of defective graphitic carbon materials: The first order Raman spectra revisited. *Carbon*, 107, 388-394.
- Crick, C.R. and Parkin, I.P., 2010. Preparation and characterisation of super-hydrophobic surfaces. *Chemistry-a European Journal*, 16(12), 3568-3588.

- Çögenli, M.S., 2020. Sıvı beslemeli yakıt pili uygulamaları için katalizör sentezi ve karakterizasyonu. Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı, Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi.
- Darowicki, K. and Gawel, L., 2017. Impedance measurement and selection of electrochemical equivalent circuit of a working PEM fuel cell cathode. *Electrocatalysis*, 8(3), 235-244.
- Das, E., Gursel, S.A., Sanli, L.I. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2016. Comparison of two different catalyst preparation methods for graphene nanoplatelets supported platinum catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(23), 9755-9761.
- Das, E., Gursel, S.A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2020. Pt-alloy decorated graphene as an efficient electrocatalyst for PEM fuel cell reactions. *Journal of Supercritical Fluids*, 165.
- Das, E. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2016. Effect of carbon ratio in the polypyrrole/carbon composite catalyst support on PEM fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(30), 13171-13179.
- Daş, E., 2018. Süperkritik karbondioksit depozisyon tekniği ile hazırlanan grafen bazlı platin katalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve PEM yakıt pilinde kullanımı. Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı, Atatürk Üniversitesi, Doktora Tezi.
- Daud, W.R.W., Rosli, R.E., Majlan, E.H., Hamid, S.A.A., Mohamed, R. and Husaini, T., 2017. PEM fuel cell system control: A review. *Renewable Energy*, 113, 620-638.
- Dawood, F., Anda, M. and Shafiullah, G.M., 2020. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(7), 3847-3869.
- Denuault, G., Sosna, M. and Williams, K.-J., 2007. Classical experiments. *Handbook of electrochemistry*. Elsevier, pp: 431-469.
- Dhanushkodi, S.R., Tam, M., Kundu, S., Fowler, M.W. and Pritzker, M.D., 2013. Carbon corrosion fingerprint development and de-convolution of performance loss according to degradation mechanism in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 240, 114-121.
- Dhirde, A.M., Dale, N.V., Salehfar, H., Mann, M.D. and Han, T.H., 2010. Equivalent electric circuit modeling and performance analysis of a PEM fuel cell stack using impedance spectroscopy. *Ieee Transactions on Energy Conversion*, 25(3), 778-786.
- Du, L., Shao, Y.Y., Sun, J.M., Yin, G.P., Liu, J. and Wang, Y., 2016. Advanced catalyst supports for PEM fuel cell cathodes. *Nano Energy*, 29, 314-322.
- Durst, J., Siebel, A., Simon, C., Hasche, F., Herranz, J. and Gasteiger, H.A., 2014. New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism. *Energy & Environmental Science*, 7(7), 2255-2260.
- Ebner, E., Burow, D., Panke, J., Borger, A., Feldhoff, A., Atanassova, P., Valenciano, J., Wark, M. and Ruhl, E., 2013. Carbon blacks for lead-acid batteries in micro-hybrid applications - studied by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 222, 554-560.
- Elgrishi, N., Rountree, K.J., McCarthy, B.D., Rountree, E.S., Eisenhart, T.T. and Dempsey, J.L., 2018. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197-206.

- Elzaabalawy, A. and Meguid, S.A., 2022. Advances in the development of superhydrophobic and icephobic surfaces. *International Journal of Mechanics and Materials in Design*, 18(3), 509-547.
- Erdik, E., 2015. *Organik kimyada spektroskopik yöntemler*. Gazi Kitabevi, pp: 1-527.
- Esmaeilifar, A., Rowshanzamir, S., Eikani, M.H. and Ghazanfari, E., 2010. Synthesis methods of low-Pt-loading electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell systems. *Energy*, 35(9), 3941-3957.
- Fan, L.X., Tu, Z.K. and Chan, S.H., 2021. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review. *Energy Reports*, 7, 8421-8446.
- Fang, B., Chaudhari, N.K., Kim, M.S., Kim, J.H. and Yu, J.S., 2009. Homogeneous deposition of platinum nanoparticles on carbon black for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of the American Chemical Society*, 131(42), 15330-15338.
- Fang, B.Z., Daniel, L., Bonakdarpour, A., Govindarajan, R., Sharman, J. and Wilkinson, D.P., 2021. Dense Pt nanowire electrocatalyst for improved fuel cell performance using a graphitic carbon nitride-decorated hierarchical nanocarbon support. *Small*, 17(30), 2102288.
- Feng, X., Bai, Y., Liu, M.Q., Li, Y., Yang, H.Y., Wang, X.R. and Wu, C., 2021. Untangling the respective effects of heteroatom-doped carbon materials in batteries, supercapacitors and the ORR to design high performance materials. *Energy & Environmental Science*, 14(4), 2036-2089.
- Feng, X.B., Cao, J.P., Zhao, X.Y., Song, C., Liu, T.L., Wang, J.X., Fan, X. and Wei, X.Y., 2016. Organic oxygen transformation during pyrolysis of baiyinhua lignite. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 117, 106-115.
- Ferreira-Aparicio, P., Folgado, M.A. and Daza, L., 2009. High surface area graphite as alternative support for proton exchange membrane fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 192(1), 57-62.
- Ficicilar, B., Bayrakceken, A. and Eroglu, I., 2010. Pt incorporated hollow core mesoporous shell carbon nanocomposite catalyst for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(18), 9924-9933.
- Fruehwald, H.M., Ebralidze, I.I., Melino, P.D., Zenkina, O.V. and Easton, E.B., 2020. Probing the influence of the carbon support on the activity of Fe-N-3/C model active sites for the oxygen reduction reaction. *Journal of the Electrochemical Society*, 167(8), 084520.
- Fruehwald, H.M., Melino, P.D., MacLean, B.J., Zenkina, O.V. and Easton, E.B., 2022-a. Carbon materials functionalized by nitrogenous ligands for dual application in energy storage and production: Fuel cells and supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 414, 140209.
- Fruehwald, H.M., Zenkina, O.V. and Easton, E.B., 2022-b. A new spin on electrochemistry in the undergraduate lab. *Chemistry Teacher International*, 4(1), 23-37.
- Geng, G.W., Chen, P.L., Guan, B., Liu, Y., Yang, C.C., Wang, N.N. and Liu, M.H., 2017. Sheetlike gold nanostructures/graphene oxide composites via a one-pot green

- fabrication protocol and their interesting two-stage catalytic behaviors. *Rsc Advances*, 7(82), 51838-51846.
- Gong, Z.J., Wu, Q.X., Wang, F., Li, X., Fan, X.P., Yang, H. and Luo, Z.K., 2015. PEDOT-PSS coated sulfur/carbon composite on porous carbon papers for high sulfur loading lithium-sulfur batteries. *Rsc Advances*, 5(117), 96862-96869.
- Gruber, T., Zerda, T.W. and Gerspacher, M., 1994. Raman studies of heat-treated carbon-blacks. *Carbon*, 32(7), 1377-1382.
- Guy, O.J. and Walker, K.-A.D., 2016. Graphene functionalization for biosensor applications. *Silicon carbide biotechnology a biocompatible semiconductor for advanced biomedical devices and applications*. Elsevier, pp: 85-141.
- Haji, S., 2011. Analytical modeling of PEM fuel cell i-v curve. *Renewable Energy*, 36(2), 451-458.
- Han, L.Y., Song, Q., Sun, J.J., Li, K.Z. and Lu, Y.F., 2020. The role of CNT in improving the mechanical strength retention rate of C/C composites during heat treatment. *Composites Part B-Engineering*, 187, 107856.
- Hara, M., Lee, M., Liu, C.H., Chen, B.H., Yamashita, Y., Uchida, M., Uchida, H. and Watanabe, M., 2012. Electrochemical and Raman spectroscopic evaluation of Pt/graphitized carbon black catalyst durability for the start/stop operating condition of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 70, 171-181.
- He, C., Desai, S., Brown, G. and Bollepli, S., 2005. PEM fuel cell catalysts: Cost, performance, and durability. *The Electrochemical Society Interface*, 14(3), 41-44.
- Hernández, H.H., Reynoso, A.M.R., González, J.C.T., Morán, C.O.G., Hernández, J.G.M., Ruiz, A.M., Hernández, J.M. and Cruz, R.O., 2020. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): A review study of basic aspects of the corrosion mechanism applied to steels. *Electrochemical impedance spectroscopy*. IntechOpen.
- Hua, Z.G., Zheng, Z.X., Pahon, E., Pera, M.C. and Gao, F., 2022. A review on lifetime prediction of proton exchange membrane fuel cells system. *Journal of Power Sources*, 529.
- Huang, C.H., Chen, X.Y., Xue, Z.J. and Wang, T., 2020. Effect of structure: A new insight into nanoparticle assemblies from inanimate to animate. *Science Advances*, 6(20), 1321.
- Inoue, H., Hosoya, K., Kannari, N. and Ozaki, J., 2012. Influence of heat-treatment of Ketjen black on the oxygen reduction reaction of Pt/C catalysts. *Journal of Power Sources*, 220, 173-179.
- Ishaq, H., Dincer, I. and Crawford, C., 2022. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(62), 26238-26264.
- Iwanow, M., Gartner, T., Sieber, V. and Konig, B., 2020. Activated carbon as catalyst support: Precursors, preparation, modification and characterization. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 16, 1188-1202.

- Jafri, R.I., Rajalakshmi, N., Dhathathreyan, K.S. and Ramaprabhu, S., 2015. Nitrogen doped graphene prepared by hydrothermal and thermal solid state methods as catalyst supports for fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(12), 4337-4348.
- Jaouen, F., Proietti, E., Lefevre, M., Chenitz, R., Dodelet, J.P., Wu, G., Chung, H.T., Johnston, C.M. and Zelenay, P., 2011. Recent advances in non-precious metal catalysis for oxygen-reduction reaction in polymer electrolyte fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 4(1), 114-130.
- Jawhari, T., Roig, A. and Casado, J., 1995. Raman-spectroscopic characterization of some commercially available carbon-black materials. *Carbon*, 33(11), 1561-1565.
- Jayakumar, A., Sethu, S.P., Ramos, M., Robertson, J. and Al-Jumaily, A., 2015. A technical review on gas diffusion, mechanism and medium of PEM fuel cell. *Ionics*, 21(1), 1-18.
- Jia, S., 2013. Lateral current density distribution in a PEM fuel cell. *Mechanical and Aerospace Engineering*, University of Miami, Doctoral Thesis.
- Jiang, L.L., Zeng, M., Wang, C.Y., Luo, Z.H., Li, H.Y. and Yi, Y., 2022. Pt-Ni alloy catalyst supported on carbon aerogel via one-step method for oxygen reduction reaction. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 26(2), 481-490.
- Jung, N., Chung, D.Y., Ryu, J., Yoo, S.J. and Sung, Y.E., 2014. Pt-based nanoarchitecture and catalyst design for fuel cell applications. *Nano Today*, 9(4), 433-456.
- Jung, W.S., 2018. Study on durability of Pt supported on graphitized carbon under simulated start-up/shut-down conditions for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Energy Chemistry*, 27(1), 326-334.
- Jung, W.S., Lee, W.H., Oh, H.S. and Popov, B.N., 2020. Highly stable and ordered intermetallic PtCo alloy catalyst supported on graphitized carbon containing Co@CN for oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(38), 19833-19842.
- Jurkiewicz, K., Pawlyta, M. and Burian, A., 2018. Structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes. *C-Journal of Carbon Research*, 4(4), 68.
- Kadirgan, F., Kannan, A.M., Atilan, T., Beyhan, S., Ozenler, S.S., Suzer, S. and Yorur, A., 2009. Carbon supported nano-sized Pt-Pd and Pt-Co electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(23), 9450-9460.
- Kaewsai, D. and Hunsom, M., 2018. Comparative study of the ORR activity and stability of Pt and PtM (M = Ni, Co, Cr, Pd) supported on polyaniline/carbon nanotubes in a PEM fuel cell. *Nanomaterials*, 8(5), 299.
- Kalasina, S., Kongsawatvoragul, K., Phattharasupakun, N., Phattharaphuti, P. and Sawangphruk, M., 2020. Cobalt oxysulphide/hydroxide nanosheets with dual properties based on electrochromism and a charge storage mechanism. *Rsc Advances*, 10(24), 14154-14160.
- Kang, M., Bae, Y.S. and Lee, C.H., 2005. Effect of heat treatment of activated carbon supports on the loading and activity of Pt catalyst. *Carbon*, 43(7), 1512-1516.

- Keith, J.A., Jerkiewicz, G. and Jacob, T., 2010. Theoretical investigations of the oxygen reduction reaction on Pt(111). *Chemphyschem*, 11(13), 2779-2794.
- Khodabakhshi, S., Fulvio, P.F. and Andreoli, E., 2020. Carbon black reborn: Structure and chemistry for renewable energy harnessing. *Carbon*, 162, 604-649.
- Kim, D., Jung, H.S., Chun, H. and Pak, C., 2021. Enhanced membrane electrode assembly performance by adding PTFE/carbon black for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(57), 29424-29431.
- Kim, D.W., Li, O.L. and Saito, N., 2015-a. Enhancement of ORR catalytic activity by multiple heteroatom-doped carbon materials. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(1), 407-413.
- Kim, J.S., Park, J.B., Kim, Y.M., Ahn, S.H., Sun, H.Y., Kim, K.H. and Song, T.W., 2008. Fuel cell end plates: A review. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, 9(1), 39-46.
- Kim, S.H. and Pitsch, H., 2009. Reconstruction and effective transport properties of the catalyst layer in PEM fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 156(6), B673-B681.
- Kim, T., Xie, T.Y., Jung, W., Gadala-Maria, F., Ganesan, P. and Popov, B.N., 2015-b. Development of catalytically active and highly stable catalyst supports for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 273, 761-774.
- Ko, S., Kwon, Y.J., Lee, J.U. and Jeon, Y.P., 2020. Preparation of synthetic graphite from waste pet plastic. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 83, 449-458.
- Korepanov, V.I., Osawa, E., Lednev, I.K. and Hamaguchi, H.O., 2018. Reply to the comment by osipov et al. To "carbon structure in nanodiamonds elucidated from Raman spectroscopy". *Carbon*, 135, 236-237.
- Krause, A., Kossyrev, P., Oljaca, M., Passerini, S., Winter, M. and Balducci, A., 2011. Electrochemical double layer capacitor and lithium-ion capacitor based on carbon black. *Journal of Power Sources*, 196(20), 8836-8842.
- Kumal, R.R., Gharpure, A., Viswanathan, V., Mantri, A., Skoptsov, G. and Vander Wal, R., 2020. Microwave plasma formation of nanographene and graphitic carbon black. *C- Journal of Carbon Research*, 6(4), 70.
- Kumar, S.M.S., Herrero, J.S., Irusta, S. and Scott, K., 2010. The effect of pretreatment of Vulcan XC-72R carbon on morphology and electrochemical oxygen reduction kinetics of supported Pd nano-particle in acidic electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 647(2), 211-221.
- Laschuk, N.O., Easton, E.B. and Zenkina, O.V., 2021. Reducing the resistance for the use of electrochemical impedance spectroscopy analysis in materials chemistry. *Rsc Advances*, 11(45), 27925-27936.
- Lau, A.C., Furlong, D.N., Healy, T.W. and Grieser, F., 1986. The electrokinetic properties of carbon-black and graphitized carbon-black aqueous colloids. *Colloids and Surfaces*, 18(1), 93-104.

- Lee, Y.W., Ko, A.R., Kim, D.Y., Han, S.B. and Park, K.W., 2012. Octahedral Pt-Pd alloy catalysts with enhanced oxygen reduction activity and stability in proton exchange membrane fuel cells. *Rsc Advances*, 2(3), 1119-1125.
- Li, B., Xie, M., Wan, K.C., Wang, X.L., Yang, D.J., Liu, Z.K., Chu, T.K., Ming, P.W. and Zhang, C.M., 2022. A high-durability graphitic black pearl supported Pt catalyst for a proton exchange membrane fuel cell stack. *Membranes*, 12(3), 301.
- Li, P.W., Ki, J.P. and Liu, H., 2012. Analysis and optimization of current collecting systems in PEM fuel cells. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 3(1), 2.
- Li, W. and Zhao, D.Y., 2013. An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chemical Communications*, 49(10), 943-946.
- Li, W.Z., Liang, C.H., Zhou, W.J., Qiu, J.S., Zhou, Z.H., Sun, G.Q. and Xin, Q., 2003. Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube-supported platinum for cathode catalysts of direct methanol fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(26), 6292-6299.
- Lim, J.E., Lee, U.J., Ahn, S.H., Cho, E., Kim, H.J., Jang, J.H., Son, H. and Kim, S.K., 2015. Oxygen reduction reaction on electrodeposited PtAu alloy catalysts in the presence of phosphoric acid. *Applied Catalysis B-Environmental*, 165, 495-502.
- Lin, R., Wang, H. and Zhu, Y., 2021-a. Optimizing the structural design of cathode catalyst layer for PEM fuel cells for improving mass-specific power density. *Energy*, 221, 119909.
- Lin, R., Zhao, T.T., Shang, M.F., Wang, J.Q., Tang, W.C., Guterman, V.E. and Ma, J.X., 2015. Effect of heat treatment on the activity and stability of PtCo/C catalyst and application of in-situ X-ray absorption near edge structure for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 293, 274-282.
- Lin, R., Zheng, T., Chen, L., Wang, H., Cai, X., Sun, Y. and Hao, Z.X., 2021-b. Anchored Pt-Co nanoparticles on honeycombed graphene as highly durable catalysts for the oxygen reduction reaction. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 13(29), 34397-34409.
- Lin, Z., Zhi, C. and Qu, L., 2022. Nano research energy: An interdisciplinary journal centered on nanomaterials and nanotechnology for energy. *Nano Research Energy*, 1(1), 1-2.
- Litster, S. and McLean, G., 2004. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 130(1-2), 61-76.
- Liu, B. and Creager, S., 2010. Carbon xerogels as Pt catalyst supports for polymer electrolyte membrane fuel-cell applications. *Journal of Power Sources*, 195(7), 1812-1820.
- Liu, H.J., Li, J., Xu, X.H., Wang, F., Liu, J.J., Li, Z.L. and Ji, J., 2013. Highly graphitic carbon black-supported platinum nanoparticle catalyst and its enhanced electrocatalytic activity for the oxygen reduction reaction in acidic medium. *Electrochimica Acta*, 93, 25-31.
- Liu, J., Bak, J., Roh, J., Lee, K.S., Cho, A., Han, J.W. and Cho, E., 2021. Reconstructing the coordination environment of platinum single-atom active sites for boosting oxygen reduction reaction. *Acs Catalysis*, 11(1), 466-475.

- Liu, J., Li, Y.P., Wu, Z.M., Ruan, M.B., Song, P., Jiang, L.H., Wang, Y., Sun, G.Q. and Xu, W.L., 2018. Pt_{0.61}Ni/C for high-efficiency cathode of fuel cells with superhigh platinum utilization. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(26), 14691-14697.
- Liu, M.L., Zhao, Z.P., Duan, X.F. and Huang, Y., 2019. Nanoscale structure design for high-performance Pt-based ORR catalysts. *Advanced Materials*, 31(6), 1802234.
- Liu, Z.L., Gan, L.M., Hong, L., Chen, W.X. and Lee, J.Y., 2005. Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 139(1-2), 73-78.
- Liu, Z.L., Lee, J.Y., Chen, W.X., Han, M. and Gan, L.M., 2004. Physical and electrochemical characterizations of microwave-assisted polyol preparation of carbon-supported PtRu nanoparticles. *Langmuir*, 20(1), 181-187.
- Liu, Z.Y., Zhao, Z.P., Peng, B.S., Duan, X.F. and Huang, Y., 2020. Beyond extended surfaces: Understanding the oxygen reduction reaction on nanocatalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 142(42), 17812-17827.
- Lowde, D.R. and Williams, J.O., 1978. The characterisation of catalyst surfaces by cyclic voltammetry. *Applications of Surface Science*, 1, 215-240.
- Lu, H.L., Zhang, W.H., Wang, S.Z., Zhuang, L.W., Yang, Y.X. and Qiu, R.L., 2013. Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 102, 137-143.
- Lui, J.D., Chen, W.H., Tsang, D.C.W. and You, S.M., 2020. A critical review on the principles, applications, and challenges of waste-to-hydrogen technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 134, 110365.
- Maass, S., Finsterwalder, F., Frank, G., Hartmann, R. and Merten, C., 2008. Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176(2), 444-451.
- Macías-García, A., M.A.Díaz-Díez, M.A. and Alfaro-Domínguez, M., Carrasco-Amador, C. P., 2020. Influence of chemical composition, porosity and fractal dimension on the electrical conductivity of carbon blacks. *Heliyon*, 6, e04024.
- Maiyalagan, T. and Pasupathi, S., 2010. Components for PEM fuel cells: An overview. *Current Applications of Polymers and Nano Materials*, 657, 143-189.
- Mann, R.F., Amphlett, J.C., Peppley, B.A. and Thurgood, C.P., 2006. Application of Butler-Volmer equations in the modelling of activation polarization for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 161(2), 775-781.
- Mao, L.C., Fu, K., Jin, J.H., Yang, S.L. and Li, G., 2019. PtFe alloy catalyst supported on porous carbon nanofiber with high activity and durability for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(33), 18083-18092.
- Marcu, A., Toth, G., Kundu, S., Colmenares, L.C. and Behm, R.J., 2012. Ex situ testing method to characterize cathode catalysts degradation under simulated start-up/shut-down conditions - a contribution to polymer electrolyte membrane fuel cell benchmarking. *Journal of Power Sources*, 215, 266-273.

- Mardle, P., Cerri, I., Suzuki, T. and El-kharouf, A., 2021. An examination of the catalyst layer contribution to the disparity between the Nernst potential and open circuit potential in proton exchange membrane fuel cells. *Catalysts*, 11(8), 965.
- Mariani, M., Basso Peressut, A., Latorrata, S., Balzarotti, R., Sansotera, M. and Dotelli, G., 2021. The role of fluorinated polymers in the water management of proton exchange membrane fuel cells: A review. *Energies*, 14(24), 8387.
- Marinkas, A., Arena, F., Mitzel, J., Prinz, G.M., Heinzl, A., Peinecke, V. and Natter, H., 2013. Graphene as catalyst support: The influences of carbon additives and catalyst preparation methods on the performance of PEM fuel cells. *Carbon*, 58, 139-150.
- Masa, J., Batchelor-McAuley, C., Schuhmann, W. and Compton, R.G., 2014. Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation? *Nano Research*, 7(1), 71-78.
- Matsumoto, T., Takahashi, K., Kitagishi, K., Shinoda, K., Huaman, J.L.C., Piquemal, J.Y. and Jeyadevan, B., 2015. Dissolution and reduction of cobalt ions in the polyol process using ethylene glycol: Identification of the active species and its role. *New Journal of Chemistry*, 39(6), 5008-5018.
- Mcbreen, J., Olender, H., Srinivasan, S. and Kordesch, K.V., 1981. Carbon supports for phosphoric-acid fuel-cell electrocatalysts - alternative materials and methods of evaluation. *Journal of Applied Electrochemistry*, 11(6), 787-796.
- Meier, J.C., Galeano, C., Katsounaros, I., Topalov, A.A., Kostka, A., Schuth, F. and Mayrhofer, K.J.J., 2012. Degradation mechanisms of Pt/C fuel cell catalysts under simulated start-stop conditions. *Acs Catalysis*, 2(5), 832-843.
- Mekhilef, S., Saidur, R. and Safari, A., 2012. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 981-989.
- Mezalira, D.Z. and Bron, M., 2013. High stability of low pt loading high surface area electrocatalysts supported on functionalized carbon nanotubes. *Journal of Power Sources*, 231, 113-121.
- Mondal, K., Pawar, G., McMurtrey, M.D. and Sharma, A., 2020. Finetuning hierarchical energy material microstructure via high temperature material synthesis route. *Materials Today Chemistry*, 16, 100269.
- Mudi, K.Y., Abdulkareem, A.S., Kovo, A.S., Azeez, O.S., Tijani, J.O. and Eterigho, E.J., 2020. Development of carbon nanofibers/Pt nanocomposites for fuel cell application. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 45(9), 7329-7346.
- Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A.R. and Ng, E.P., 2014. The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials*, 197, 316-323.
- Muradov, N., Smith, F. and Bokerman, G., 2009. Methane activation by nonthermal plasma generated carbon aerosols. *Journal of Physical Chemistry C*, 113(22), 9737-9747.
- Najjar, Y.S.H., 2013. Hydrogen safety: The road toward green technology. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(25), 10716-10728.

- Nasibulina, L.I., Anoshkin, I.V., Nasibulin, A.G., Cwirzen, A., Penttala, V. and Kauppinen, E.I., 2012. Effect of carbon nanotube aqueous dispersion quality on mechanical properties of cement composite. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 169262.
- Neyerlin, K.C., Srivastava, R., Yu, C.F. and Strasser, P., 2009. Electrochemical activity and stability of dealloyed Pt-Cu and Pt-Cu-Co electrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR). *Journal of Power Sources*, 186(2), 261-267.
- Niya, S.M.R. and Hoorfar, M., 2013. Study of proton exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - a review. *Journal of Power Sources*, 240, 281-293.
- 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.
- Norskov, J.K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J.R., Bligaard, T. and Jonsson, H., 2004. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 17886-17892.
- Nosipiwo, A., Maiyalagan, V.T., Khotseng, L., Linkov, V. and Pasupathi, S., 2012. Effects of heat treatment on the catalytic activity and methanol tolerance of carbon-supported platinum alloys. *Electrocatalysis*, 3(2), 108-118.
- Ohyagi, S. and Sasaki, T., 2013. Durability of a PEMFC Pt-Co cathode catalyst layer during voltage cycling tests under supersaturated humidity conditions. *Electrochimica Acta*, 102, 336-341.
- Oner, E., Ozturk, 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.
- Ooka, H., Huang, J. and Exner, K.S., 2021. The sabatier principle in electrocatalysis: Basics, limitations, and extensions. *Frontiers in Energy Research*, 9, 654460.
- Othmer, K., 2004. Carbon black. *Kirk-othmer encyclopedia of chemical technology*. Wiley, pp: 761-803.
- Ozoemena, K.I., 2016. Nanostructured platinum-free electrocatalysts in alkaline direct alcohol fuel cells: Catalyst design, principles and applications. *Rsc Advances*, 6(92), 89523-89550.
- Ozturk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2020. Investigation of synergetic effect of PDMS polymer hydrophobicity and polystyrene-silica particles roughness in the content of microporous layer on water management in PEM fuel cell. *Applied Surface Science*, 511, 145415.
- Öztürk, A., 2016. PEM yakıt pillerinde su yönetiminin iyileştirilmesi için hidrofobik malzeme geliştirilmesi. *Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Atatürk Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi*.

- Öztürk, A., Akay, R.G., Erkan, S. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2020. Introduction to fuel cells. Direct liquid fuel cells fundamentals, advances and future. Academic Press, pp: 1-47.
- Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2021. Raw and pyrolyzed (with and without melamine) graphene nanoplatelets with different surface areas as PEM fuel cell catalyst supports. *Carbon Letters*, 31(6), 1191-1214.
- Padha, B., Verma, S., Mahajan, P. and Arya, S., 2022. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) performance analysis and challenges in fuel cell applications. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 13(2), 167-176.
- Pahon, E., Hissel, D. and Yousfi-Steiner, N., 2022. A review of accelerated stress tests dedicated to proton exchange membrane fuel cells-part I: Fuel cell component level. *Journal of Power Sources*, 546, 231895.
- Park, S., Lee, J.W. and Popov, B.N., 2012. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 5850-5865.
- Passe-Coutrin, N., Altenor, S., Cossement, D., Jean-Marius, C. and Gaspard, S., 2008. Comparison of parameters calculated from the BET and freundlich isotherms obtained by nitrogen adsorption on activated carbons: A new method for calculating the specific surface area. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111(1-3), 517-522.
- Pate, K. and Safier, P., 2016. Chemical metrology methods for CMP quality. *Advances in chemical mechanical planarization (CMP)*. Elsevier, pp: 299-325.
- Pech-Rodriguez, W.J., Rodriguez-Varela, F.J., Rocha-Rangel, E., Gonzalez-Quijano, D., Martinez-Loyola, J.C., Vargas-Gutierrez, G., Suarez-Velazquez, G., Morais, C. and Napporn, T.W., 2021. Cost-effective functionalization of Vulcan XC-72 by using the intermittent microwave heating process as nanocatalyst support for ethanol electrooxidation in acid media. *Revista Mexicana De Ingenieria Quimica*, 20(2), 955-973.
- Pedersen, C.M., Escudero-Escribano, M., Velazquez-Palenzuela, A., Christensen, L.H., Chorkendorff, I. and Stephens, I.E.L., 2015. Benchmarking Pt-based electrocatalysts for low temperature fuel cell reactions with the rotating disk electrode: Oxygen reduction and hydrogen oxidation in the presence of CO (review article). *Electrochimica Acta*, 179, 647-657.
- Perez-Rodriguez, S., Pastor, E. and Lazaro, M.J., 2018. Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(16), 7911-7922.
- Petrone, R., Hissel, D., Pera, M.C., Chamagne, D. and Gouriveau, R., 2015. Accelerated stress test procedures for PEM fuel cells under actual load constraints: State-of-art and proposals. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(36), 12489-12505.
- Pharoah, J.G., 2005. On the permeability of gas diffusion media used in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 144(1), 77-82.
- Pilatowsky, I., Romero, R.J., Isaza, C.A., Gamboa, S.A., Sebastian, P.J. and Rivera, W., 2011. Thermodynamics of fuel cells. *Cogeneration Fuel Cell-Sorption Air Conditioning Systems*, Springer, pp: 25-36.

- Prass, S., St-Pierre, J., Klingele, M., Friedrich, K.A. and Zamel, N., 2021. Hydrogen oxidation artifact during platinum oxide reduction in cyclic voltammetry analysis of low-loaded pemfc electrodes. *Electrocatalysis*, 12(1), 45-55.
- Prokop, M., Drakselova, M. and Bouzek, K., 2020. Review of the experimental study and prediction of Pt-based catalyst degradation during PEM fuel cell operation. *Current Opinion in Electrochemistry*, 20, 20-27.
- Pushkareva, I.V., Pushkarev, A.S., Kalinichenko, V.N., Chumakov, R.G., Soloviev, M.A., Liang, Y.Y., Millet, P. and Grigoriev, S.A., 2021. Reduced graphene oxide-supported Pt-based catalysts for PEM fuel cells with enhanced activity and stability. *Catalysts*, 11(2), 256.
- Qi, Z.G. and Kaufman, A., 2003. Low Pt loading high performance cathodes for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 113(1), 37-43.
- Qiao, Z., Hwang, S., Li, X., Wang, C.Y., Samarakoon, W., Karakalos, S., Li, D.G., Chen, M.J., He, Y.H., Wang, M.Y., Liu, Z.Y., Wang, G.F., Zhou, H., Feng, Z.X., Su, D., Spendelow, J.S. and Wu, G., 2019. 3D porous graphitic nanocarbon for enhancing the performance and durability of Pt catalysts: A balance between graphitization and hierarchical porosity. *Energy & Environmental Science*, 12(9), 2830-2841.
- Qiao, Z., Wang, C.Y., Zeng, Y.C., Spendelow, J.S. and Wu, G., 2021. Advanced nanocarbons for enhanced performance and durability of platinum catalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Small*, 17(48), 2006805.
- Qiu, Y., Xie, X.H., Li, W.Z. and Shao, Y.Y., 2021. Electrocatalysts development for hydrogen oxidation reaction in alkaline media: From mechanism understanding to materials design. *Chinese Journal of Catalysis*, 42(12), 2094-2104.
- Quan, Y., Liu, Q.F., Zhang, S.L. and Zhang, S., 2018. Comparison of the morphology, chemical composition and microstructure of cryptocrystalline graphite and carbon black. *Applied Surface Science*, 445, 335-341.
- Quilez-Bermejo, J., Morallon, E. and Cazorla-Amoros, D., 2020. Metal-free heteroatom-doped carbon-based catalysts for ORR: A critical assessment about the role of heteroatoms. *Carbon*, 165, 434-454.
- Raj, C.R., Samanta, A., Noh, S.H., Mondal, S., Okajima, T. and Ohsaka, T., 2016. Emerging new generation electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(29), 11156-11178.
- Rajalakshmi, N., Ryu, H., Shaijumon, M.M. and Ramaprabhu, S., 2005. Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material. *Journal of Power Sources*, 140(2), 250-257.
- Rao, S.S.L., Shaija, A. and Jayaraj, S., 2018. Performance analysis of a transparent PEM fuel cell at the optimized clamping pressure applied on its bolts. *Materials Today-Proceedings*, 5(1), 58-65.
- Ridaoui, H., Jada, A., Vidal, L. and Donnet, J.B., 2006. Effect of cationic surfactant and block copolymer on carbon black particle surface charge and size. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 278(1-3), 149-159.

- Rodrigues, L., Paquini, L.D., Favero, U.G., Alves, R.D., Pinheiro, I.R., Passos, R.R., Guimaraes, L.D., Profeti, L.P.R. and Profeti, D., 2022. Adsorptive removal of aromatic amine from aqueous solutions using carbon black as adsorbent. *Chemical Engineering Communications*.
- Rodriguez-Gomez, A., Dorado, F., de Lucas-Consuegra, A. and de la Osa, A.R., 2021. Influence of Pt/Ru anodic ratio on the valorization of ethanol by PEM electrocatalytic reforming towards value-added products. *Journal of Energy Chemistry*, 56, 264-275.
- Rositani, F., Antonucci, P.L., Minutoli, M. and Giordano, N., 1987. Infrared-analysis of carbon-blacks. *Carbon*, 25(3), 325-332.
- Roy, D., Kanojia, S., Mukhopadhyay, K. and Prasad, N.E., 2021. Analysis of carbon-based nanomaterials using Raman spectroscopy: Principles and case studies. *Bulletin of Materials Science*, 44(1), 31.
- Ruz, P., Banerjee, S., Pandey, M., Sudarsan, V., Sastry, P.U. and Kshirsagar, R.J., 2016. Structural evolution of turbostratic carbon: Implications in H-2 storage. *Solid State Sciences*, 62, 105-111.
- Saadatkhan, N., Garcia, A.C., Ackermann, S., Leclerc, P., Latifi, M., Samih, S., Patience, G.S. and Chaouki, J., 2020. Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis-TGA. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(1), 34-43.
- Sajid, A., Pervaiz, E., Ali, H., Noor, T. and Baig, M.M., 2022. A perspective on development of fuel cell materials: Electrodes and electrolyte. *International Journal of Energy Research*, 46(6), 6953-6988.
- Salome, S., Ferraria, A.M., do Rego, A.M.B., Alcaide, F., Savadogo, O. and Rego, R., 2016. Enhanced activity and durability of novel activated carbon-supported PdSn heat-treated cathode catalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 192, 268-282.
- Samad, S., Loh, K.S., Wong, W.Y., Lee, T.K., Sunarso, J., Chong, S.T. and Daud, W.R.W., 2018. Carbon and non-carbon support materials for platinum-based catalysts in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(16), 7823-7854.
- Samanci, M. and Yurtcan, A.B., 2022. Chemically and thermally reduced graphene oxide supported Pt catalysts prepared by supercritical deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(45), 19669-19689.
- Sandstrom, R., Hu, G.Z. and Wagberg, T., 2018. Compositional evaluation of coreduced Fe-Pt metal acetylacetonates as PEM fuel cell cathode catalyst. *Acs Applied Energy Materials*, 1(12), 7106-7115.
- Sanli, L.I., Bayram, V., Ghobadi, S., Duzen, N. and Gursel, S.A., 2017. Engineered catalyst layer design with graphene-carbon black hybrid supports for enhanced platinum utilization in PEM fuel. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(2), 1085-1092.
- Sargeant, E., Illas, F., Rodriguez, P. and Calle-Vallejo, F., 2022. On the shifting peak of volcano plots for oxygen reduction and evolution. *Electrochimica Acta*, 426, 140799.
- Sarker, M., Rahman, M.A., Mojica, F., Mehraz, S., Kort-Kamp, W.J.M. and Chuang, P.Y.A., 2021. Experimental and computational study of the microporous layer and hydrophobic

- treatment in the gas diffusion layer of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 509, 230350.
- Sasikumar, G., Ihm, J.W. and Ryu, H., 2004. Optimum nafion content in PEM fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta*, 50(2-3), 601-605.
- Schulenburg, H., Schwanitz, B., Linse, N., Scherer, G.G., Wokaun, A., Krbanjevic, J., Grothausmann, R. and Manke, I., 2011. 3D imaging of catalyst support corrosion in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(29), 14236-14243.
- Scovell, M.D., 2022. Explaining hydrogen energy technology acceptance: A critical review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(19), 10441-10459.
- Sedghisigarchi, K. and Feliachi, A., 2004. Dynamic and transient analysis of power distribution systems with fuel cells - part I: Fuel-cell dynamic model. *Ieee Transactions on Energy Conversion*, 19(2), 423-428.
- Shahgaldi, S. and Hamelin, J., 2015. Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: A critical review. *Carbon*, 94, 705-728.
- Shao, Y.Y., Liu, J., Wang, Y. and Lin, Y.H., 2009-a. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: Current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry*, 19(1), 46-59.
- Shao, Y.Y., Wang, J., Kou, R., Engelhard, M., Liu, J., Wang, Y. and Lin, Y.H., 2009-b. The corrosion of PEM fuel cell catalyst supports and its implications for developing durable catalysts. *Electrochimica Acta*, 54(11), 3109-3114.
- Shao, Y.Y., Yin, G.P. and Gao, Y.Z., 2007. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171(2), 558-566.
- Sharma, H.N., Pahalagedara, L., Joshi, A., Suib, S.L. and Mhadeshwar, A.B., 2012. Experimental study of carbon black and diesel engine soot oxidation kinetics using thermogravimetric analysis. *Energy & Fuels*, 26(9), 5613-5625.
- Sharma, N., Ojha, H., Bharadwaj, A., Pathak, D.P. and Sharma, R.K., 2015. Preparation and catalytic applications of nanomaterials: A review. *Rsc Advances*, 5(66), 53381-53403.
- Sharma, R., Gyergyek, S. and Andersen, S.M., 2022. Critical thinking on baseline corrections for electrochemical surface area (ECSA) determination of Pt/C through H-adsorption/H-desorption regions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 311, 121351.
- Sharma, R.K., Wooten, J.B., Baliga, V.L., Lin, X.H., Chan, W.G. and Hajaligol, M.R., 2004. Characterization of chars from pyrolysis of lignin. *Fuel*, 83(11-12), 1469-1482.
- Shi, B. and Dhir, V.K., 2009. Molecular dynamics simulation of the contact angle of liquids on solid surfaces. *Journal of Chemical Physics*, 130(3), 034705.
- Shi, X., Pérez-Salcedo, K., Hanif, S., Anwar, R., Cindrella, L., Iqbal, N., Jose, S. and Kannan, A.M., 2018. Progress on the functionalization of carbon nanostructures for fuel cell electrocatalysts. *Advanced electrocatalysts for low-temperature fuel cells*. Springer, pp: 215-234.

- Shin, S., Jang, J., Yoon, S.H. and Mochida, I., 1997. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. *Carbon*, 35(12), 1739-1743.
- Shinagawa, T., Garcia-Esparza, A.T. and Takanabe, K., 2015. Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion. *Scientific Reports*, 5, 13801.
- Shuihua, T., Gongquan, S., Jing, Q., Sun, S., Guo, J., Xin, Q. and Haarberg, G.M., 2010. Review of new carbon materials as catalyst supports in direct alcohol fuel cells *Chinese Journal of Catalysis* 31(1), 12-17.
- Singh, R., Singh, M.K., Bhartiya, S., Singh, A., Kohli, D.K., Ghosh, P.C., Meenakshi, S. and Gupta, P.K., 2017. Facile synthesis of highly conducting and mesoporous carbon aerogel as platinum support for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(16), 11110-11117.
- Song, S.Q., He, C.X., Liu, J.C., Wang, Y., Brouzgou, A. and Tsiakaras, P., 2012. Two-step sequence for synthesis of efficient PtSn@Rh/C catalyst for oxidizing ethanol and intermediate products. *Applied Catalysis B-Environmental*, 119, 227-233.
- Su, D.S. and Centi, G., 2013. A perspective on carbon materials for future energy application. *Journal of Energy Chemistry*, 22(2), 151-173.
- Subramanian, M.K., Anbarasan, P.M., Ilangoan, V. and Babu, S.M., 2008. FT-IR, NIR-FT-Raman and gas phase infrared spectra of 3-aminoacetophenone by density functional theory and ab initio hartree-fock calculations. *Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(1), 59-67.
- Sui, P.C., Zhu, X. and Djilali, N., 2019. Modeling of PEM fuel cell catalyst layers: Status and outlook. *Electrochemical Energy Reviews*, 2(3), 428-466.
- Sultana, K.N., Fadhel, A.L., Deshmane, V.G. and Ilias, S., 2018. Novel method for synthesis of electrocatalyst via catalytic graphitization of ordered mesoporous carbon for PEMFC application. *Separation Science and Technology*, 53(12), 1948-1956.
- Sun, L., Tian, C.G., Fu, Y., Yang, Y., Yin, J., Wang, L. and Fu, H.G., 2014. Nitrogen-doped porous graphitic carbon as an excellent electrode material for advanced supercapacitors. *Chemistry-a European Journal*, 20(2), 564-574.
- Sun, Y.Y., Sinev, I., Ju, W., Bergmann, A., Dresch, S., Kuhl, S., Spori, C., Schmies, H., Wang, H., Bernsmeier, D., Paul, B., Schmack, R., Kraehnert, R., Roldan Cuenya, B. and Strasser, P., 2018. Efficient electrochemical hydrogen peroxide production from molecular oxygen on nitrogen-doped mesoporous carbon catalysts. *Acs Catalysis*, 8(4), 2844-2856.
- Takaloo, S. and Zand, M.M., 2021. Wearable electrochemical flexible biosensors: With the focus on affinity biosensors. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 32, 100403.
- Tan, J.Z., Chao, Y.J., Yang, M., Lee, W.K. and Van Zee, J.W., 2011. Chemical and mechanical stability of a silicone gasket material exposed to PEM fuel cell environment. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(2), 1846-1852.

- Tang, X.J., Fang, D.H., Qu, L.J., Xu, D.Y., Qin, X.P., Qin, B.W., Song, W., Shao, Z.G. and Yi, B.L., 2019. Carbon-supported ultrafine Pt nanoparticles modified with trace amounts of cobalt as enhanced oxygen reduction reaction catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Chinese Journal of Catalysis*, 40(4), 504-514.
- Tashie-Lewis, B.C. and Nnabuife, S.G., 2021. Hydrogen production, distribution, storage and power conversion in a hydrogen economy - a technology review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 8, 100172.
- Taylor, A.D., Kim, E.Y., Humes, V.P., Kizuka, J. and Thompson, L.T., 2007. Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 171(1), 101-106.
- Thepkaew, J., Therdtthianwong, A. and Therdtthianwong, S., 2008. Key parameters of active layers affecting proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance. *Energy*, 33(12), 1794-1800.
- Tian, J.H., Wang, F.B., Shan, Z.Q., Wang, R.J. and Zhang, J.Y., 2004. Effect of preparation conditions of Pt/C catalysts on oxygen electrode performance in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 34(5), 461-467.
- Tian, Y. and Wu, J.Z., 2018. A comprehensive analysis of the BET area for nanoporous materials. *Aiche Journal*, 64(1), 286-293.
- Titirici, M.M., White, R.J., Brun, N., Budarin, V.L., Su, D.S., del Monte, F., Clark, J.H. and MacLachlan, M.J., 2015. Sustainable carbon materials. *Chemical Society Reviews*, 44(1), 250-290.
- Travassos, M.A., Lopes, V.V., Silva, R.A., Novais, A.Q. and Rangel, C.M., 2013. Assessing cell polarity reversal degradation phenomena in PEM fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(18), 7684-7696.
- Tucureanu, V., Matei, A. and Avram, A.M., 2016. FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46(6), 502-520.
- Ungan, H. and Bayrakceken Yurtcan, A., 2020. Water management improvement in PEM fuel cells via addition of PDMS or APTES polymers to the catalyst layer. *Turkish Journal of Chemistry*, 44(5), 1227-1243.
- Ungan, H. and Yurtcan, A.B., 2019. PEMFC catalyst layer modification with the addition of different amounts of PDMS polymer in order to improve water management. *International Journal of Energy Research*, 43(11), 5946-5958.
- Vander Wal, R.L., Tomasek, A.J., Street, K., Hull, D.R. and Thompson, W.K., 2004. Carbon nanostructure examined by lattice fringe analysis of high-resolution transmission electron microscopy images. *Applied Spectroscopy*, 58(2), 230-237.
- Vijay, P. and Tade, M.O., 2017. Improved approximation for the Butler-Volmer equation in fuel cell modelling. *Computers & Chemical Engineering*, 102, 2-10.
- Vinayan, B.P. and Ramaprabhu, S., 2013. Platinum-TM (TM = Fe, Co) alloy nanoparticles dispersed nitrogen doped (reduced graphene oxide-multiwalled carbon nanotube) hybrid structure cathode electrocatalysts for high performance pemfc applications. *Nanoscale*, 5(11), 5109-5118.

- Wang, H., Lin, R., Cai, X., Liu, S.C., Zhong, D. and Hao, Z.X., 2021-a. Transition metal dissolution control in Pt-alloy catalyst layers for low Pt-loaded PEMFCS for improving mass transfer. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 178, 121615.
- Wang, H.L., Liang, X.T., Wang, J.T., Jiao, S.J. and Xue, D.F., 2020-a. Multifunctional inorganic nanomaterials for energy applications. *Nanoscale*, 12(1), 14-42.
- Wang, J., Xue, Q., Li, B., Yang, D.J., Lv, H., Xiao, Q.F., Ming, P.W., Wei, X.Z. and Zhang, C.M., 2020-b. Preparation of a graphitized-carbon-supported PtNi octahedral catalyst and application in a proton-exchange membrane fuel cell. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 12(6), 7047-7056.
- Wang, J., Zhao, C.X., Liu, J.N., Ren, D., Li, B.Q., Huang, J.Q. and Zhang, Q., 2021-c. Quantitative kinetic analysis on oxygen reduction reaction: A perspective. *Nano Materials Science*, 3(3), 313-318.
- Wang, M.X., Liu, Q., Sun, H.F., Ogbeifun, N., Xu, F., Stach, E.A. and Xie, J.A., 2010. Investigation of carbon corrosion in polymer electrolyte fuel cells using steam etching. *Materials Chemistry and Physics*, 123(2-3), 761-766.
- Wang, S., Yoshikawa, Y., Wang, Z., Tanaka, H. and Kaneko, K., 2021-b. Highly oxidation-resistant graphene-based porous carbon as a metal catalyst support. *Carbon Trends*, 3, 100029.
- Wang, X.L., Wang, M., Ju, X.P., Zhang, Y., Zhao, J.S. and Zhang, J.H., 2016. Poly(indole-6-carboxylic acid)/carbon composite as the matrix for the immobilization of the phenanthroline metal complexes, and the use of the composites as electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *International Journal of Electrochemical Science*, 11(3), 1960-1974.
- Wang, X.L., Zhang, H.M., Zhang, J.L., Xu, H.F., Tian, Z.Q., Chen, J., Zhong, H.X., Liang, Y.M. and Yi, B.L., 2006-b. Micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells. *Electrochimica Acta*, 51(23), 4909-4915.
- Wang, X.L., Zhang, H.M., Zhang, J.L., Xu, H.F., Zhu, X.B., Chen, J. and Yi, B.L., 2006-a. A bi-functional micro-porous layer with composite carbon black for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 162(1), 474-479.
- Wang, Y.Q., Han, C., Xie, P., Li, H., Yao, P.F., Cao, J., Ruan, M.B., Song, P., Gong, X., Lu, M. and Xu, W.L., 2022. Highly dispersed PtNi nanoparticles modified carbon black as high-performanced electrocatalyst for oxygen reduction in acidic medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 904, 115908.
- Watanabe, M., Yano, H., Uchida, H. and Tryk, D.A., 2018. Achievement of distinctively high durability at nanosized Pt catalysts supported on carbon black for fuel cell cathodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 819, 359-364.
- Watson, A.Y. and Valberg, P.A., 2001. Carbon black and soot: Two different substances. *Aihaj*, 62(2), 218-228.
- Wei, C., Rao, R.R., Peng, J.Y., Huang, B.T., Stephens, I.E.L., Risch, M., Xu, Z.C.J. and Shao-Horn, Y., 2019. Recommended practices and benchmark activity for hydrogen and oxygen electrocatalysis in water splitting and fuel cells. *Advanced Materials*, 31(31), 1806296.

- West, A.R., 2014. Solid state chemistry and its applications. Wiley, pp: 1-556.
- Westsson, E., Picken, S. and Koper, G., 2020. The effect of magnetic field on catalytic properties in core-shell type particles. *Frontiers in Chemistry*, 8, 163.
- Wikander, K., Ekstroem, H., Palmqvist, A.E.C. and Lindbergh, G., 2007. On the influence of Pt particle size on the PEMFC cathode performance. *Electrochimica Acta*, 52(24), 6848-6855.
- Wilberforce, T., El Hassan, Z., Ogungbemi, E., Ijaodola, O., Khatib, F.N., Durrant, A., Thompson, J., Baroutaji, A. and Olabi, A.G., 2019. A comprehensive study of the effect of bipolar plate (BP) geometry design on the performance of proton exchange membrane (pem) fuel cells. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 111, 236-260.
- Williams, F.R., Jordan, M.E. and Dannenberg, E.M., 1965. Effect of the chemical and physical properties of carbon black on its performance in polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(3), 861-886.
- Woehrle, G.H., Hutchison, J.E., Ozkar, S. and Finke, R.G., 2006. Analysis of nanoparticle transmission electron microscopy data using a public-domain image-processing program, image. *Turkish Journal of Chemistry*, 30(1), 1-13.
- Wu, D.Z., Shen, X.C., Pan, Y.B., Yao, L.B. and Peng, Z.M., 2020-a. Platinum alloy catalysts for oxygen reduction reaction: Advances, challenges and perspectives. *Chemnanomat*, 6(1), 32-41.
- Wu, J.F., Yuan, X.Z., Wang, H.J., Blanco, M., Martin, J.J. and Zhang, J.J., 2008. Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I - electrochemical techniques. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(6), 1735-1746.
- Wu, M., Xing, Y., Zeng, L., Guo, W. and Pan, M., 2020-b. Salt-recrystallization preparation of metal organic framework derived porous carbon support for highly-efficient proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 2334-2342.
- Wu, Y.F., Ma, J.W. and Huang, Y.H., 2022. Enhancing oxygen reduction reaction of Pt-Co/C nanocatalysts via synergetic effect between Pt and Co prepared by one-pot synthesis. *Rare Metals*, 42, 146-154.
- Xia, Y.N., Xiong, Y.J., Lim, B. and Skrabalak, S.E., 2009. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angewandte Chemie-International Edition*, 48(1), 60-103.
- Xing, W., Yin, M., Lv, Q., Hu, Y., Liu, C. and Zhang, J., 2014. Oxygen solubility, diffusion coefficient, and solution viscosity. Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts. Elsevier, pp: 1-31.
- Xu, C.X., Fan, C.C., Zhang, X.L., Chen, H.T., Liu, X.T., Fu, Z.M., Wang, R.R., Hong, T. and Cheng, J.G., 2020. Mxene (Ti₃C₂T_x) and carbon nanotube hybrid-supported platinum catalysts for the high-performance oxygen reduction reaction in PEMFC. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 12(17), 19539-19546.
- Xu, X., Yuan, T., Zhou, Y.K., Li, Y.W., Lu, J.M., Tian, X.H., Wang, D.L. and Wang, J., 2014. Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for

the oxygen reduction reaction in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(28), 16043-16052.

- Xu, Z.X., Deng, W.J. and Wang, X.L., 2021. 3D hierarchical carbon-rich micro-/nanomaterials for energy storage and catalysis. *Electrochemical Energy Reviews*, 4(2), 269-335.
- Xue, Q., Yang, D.J., Jiang, L., Li, B. and Ming, P.W., 2021-a. Modifying carbon supports of catalyst for the oxygen reduction reaction in vehicle PEMFCS. *Automotive Innovation*, 4(2), 119-130.
- Xue, Q., Yang, D.J., Wang, J., Li, B., Ming, P.W. and Zhang, C.M., 2021-c. Enhanced mass transfer and proton conduction of cathode catalyst layer for proton exchange membrane fuel cell through filling polyhedral oligomeric silsesquioxane. *Journal of Power Sources*, 487, 229413.
- Xue, Q.O., Huang, J.B., Yang, D.J., Li, B. and Zhang, C.M., 2021-b. Enhanced PEMFC durability with graphitized carbon black cathode catalyst supports under accelerated stress testing. *Rsc Advances*, 11(32), 19417-19425.
- Yanardağ, T., 2019. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi. *Gazi Kitabevi*, pp: 1-83.
- Yang, H., Ko, Y., Lee, W., Zuttel, A. and Kim, W., 2019. Nitrogen-doped carbon black supported Pt-M (M = Pd, Fe, Ni) alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Materials Today Energy*, 13, 374-381.
- Yang, Z., Ball, S., Condit, D. and Gummalla, M., 2011. Systematic study on the impact of Pt particle size and operating conditions on PEMFC cathode catalyst durability. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(11), B1439-B1445.
- Yarlagadda, V., Carpenter, M.K., Moylan, T.E., Kukreja, R.S., Koestner, R., Gu, W.B., Thompson, L. and Kongkanand, A., 2018. Boosting fuel cell performance with accessible carbon mesopores. *Acs Energy Letters*, 3(3), 618-621.
- Yılmaz, S., 2012. Uygulama örnekleriyle elektroanalitik kimya. *Kriter Yayınları*, pp: 1-288.
- You, D.J., Kwon, K., Joo, S.H., Kim, J.H., Kim, J.M., Pak, C. and Chang, H., 2012. Carbon-supported ultra-high loading Pt nanoparticle catalyst by controlled overgrowth of Pt: Improvement of Pt utilization leads to enhanced direct methanol fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(8), 6880-6885.
- Yu, X.W. and Ye, S.Y., 2007. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC - part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst. *Journal of Power Sources*, 172(1), 145-154.
- Yu, Z., Carter, R.N. and Zhang, J., 2012. Measurements of pore size distribution, porosity, effective oxygen diffusivity, and tortuosity of PEM fuel cell electrodes. *Fuel Cells*, 12(4), 557-565.
- Yuan, Y., Qu, Z.G., Wang, W.K., Ren, G.F. and Hu, B.B., 2019. Illustrative case study on the performance and optimization of proton exchange membrane fuel cell. *Chemengineering*, 3(1), 23.

- Yurtcan, A.B. and Das, E., 2018. Chemically synthesized reduced graphene oxide-carbon black based hybrid catalysts for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(40), 18691-18701.
- Yusaf, T., Laimon, M., Alrefae, W., Kadirgama, K., Dhahad, H.A., Ramasamy, D., Kamarulzaman, M.K. and Yousif, B., 2022. Hydrogen energy demand growth prediction and assessment (2021-2050) using a system thinking and system dynamics approach. *Applied Sciences-Basel*, 12(2), 781.
- Zagoraiou, E., Shroti, N. and Daletou, M.K., 2020. Development of Pt-Co catalysts supported on carbon nanotubes using the polyol method-tuning the conditions for optimum properties. *Materials Today Chemistry*, 16, 100263.
- Zana, A., Speder, J., Reeler, N.E.A., Vosch, T. and Arenz, M., 2013. Investigating the corrosion of high surface area carbons during start/stop fuel cell conditions: A Raman study. *Electrochimica Acta*, 114, 455-461.
- Zappiello, C.D., Nanicuacua, D.M., dos Santos, W.N.L., da Silva, D.L.F., Dall'Antonia, L.H., de Oliveira, F.M., Clausen, D.N. and Tarley, C.R.T., 2016. Solid phase extraction to on-line preconcentrate trace cadmium using chemically modified nano-carbon black with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27(10), 1715-1726.
- Zeledon, J.A.Z., Kamat, G.A., Gunasooriya, G.T.K.K., Norskov, J.K., Stevens, M.B. and Jaramillo, T.F., 2021. Probing the effects of acid electrolyte anions on electrocatalyst activity and selectivity for the oxygen reduction reaction. *Chemelectrochem*, 8(13), 2467-2478.
- Zeng, J.H. and Lee, J.Y., 2005. Effects of preparation conditions on performance of carbon-supported nanosize Pt-Co catalysts for methanol electro-oxidation under acidic conditions. *Journal of Power Sources*, 140(2), 268-273.
- Zeng, M., Wang, X.X., Tan, Z.H., Huang, X.X. and Wang, J.N., 2014. Remarkable durability of Pt-Ir alloy catalysts supported on graphitic carbon nanocages. *Journal of Power Sources*, 264, 272-281.
- Zhang, L.H., Hu, Y.Y., Chen, J.F., Huang, W.T., Cheng, J.H. and Chen, Y.C., 2018. A novel metal organic framework-derived carbon-based catalyst for oxygen reduction reaction in a microbial fuel cell. *Journal of Power Sources*, 384, 98-106.
- Zhang, S.M. and Chen, S.L., 2013. Enhanced-electrocatalytic activity of Pt nanoparticles supported on nitrogen-doped carbon for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 240, 60-65.
- Zhang, Y., Zang, J.B., Jia, S.P., Tian, P.F., Han, C. and Wang, Y.H., 2017. Low content of Pt supported on Ni-MoC_x/carbon black as a highly durable and active electrocatalyst for methanol oxidation, oxygen reduction and hydrogen evolution reactions in acidic condition. *Applied Surface Science*, 412, 327-334.
- Zhang, Y.F., Zhang, J.B. and Huang, J., 2019. Potential-dependent volcano plot for oxygen reduction: Mathematical origin and implications for catalyst design. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(22), 7037-7043.

- Zhang, Y.L., Chen, S.G., Wang, Y., Ding, W., Wu, R., Li, L., Qi, X.Q. and Wei, Z.D., 2015. Study of the degradation mechanisms of carbon-supported platinum fuel cells catalyst via different accelerated stress test. *Journal of Power Sources*, 273, 62-69.
- Zhao, D. and Xu, B.Q., 2006. Enhancement of Pt utilization in electrocatalysts by using gold nanoparticles. *Angewandte Chemie-International Edition*, 45(30), 4955-4959.
- Zhao, H.Q., Ye, J.Q., Song, W., Zhao, D., Kang, M.M., Shen, H.T. and Li, Z., 2020. Insights into the surface oxygen functional group-driven fast and stable sodium adsorption on carbon. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 12(6), 6991-7000.
- Zhao, L., Zhu, J.B., Zheng, Y., Xiao, M.L., Gao, R., Zhang, Z., Wen, G.B., Dou, H.Z., Deng, Y.P., Yu, A.P., Wang, Z.B. and Chen, Z.W., 2022. Materials engineering toward durable electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Advanced Energy Materials*, 12(2), 2102665.
- Zhao, X.J., Hayashi, A., Noda, Z., Kimijima, K., Yagi, I. and Sasaki, K., 2013. Evaluation of change in nanostructure through the heat treatment of carbon materials and their durability for the start/stop operation of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochimica Acta*, 97, 33-41.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Ayşenur ÖZTÜRK
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Uyruğu:	
Adres:	
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	Erzurum İbrahim Hakkı Fen Lisesi
Lisans:	Hacettepe Üniversitesi-Kimya Mühendisliği Bölümü
	Atatürk Üniversitesi-Kimya Bölümü
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi
Doktora:	Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
SCI Yayın Listesi	
Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2022. Modulation of the shape of platinum nanoparticles by using different oleylamine/polyvinylpyrrolidone amounts. Journal of Nano Research, 73, 31-50. Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2021. Raw and pyrolyzed (with and without melamine) graphene nanoplatelets with different surface areas as pem fuel cell catalyst supports. Carbon Letters, 31(6), 1191-1214. Daş, E., Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2021. Electrocatalytical application of platinum nanoparticles supported on reduced graphene oxide in pem fuel cell: Effect of reducing agents of dimethylformamide or hydrazine hydrate on the properties. Electroanalysis, 33 (7), 1721-1735. Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2021. Preparation and characterization of melamine-lead nitrogen-doped carbon blacks at different pyrolysis temperatures. Journal of Solid State Chemistry, 296, 121972. Öztürk, A., Özçelik, N. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2021. Platinum/graphene nanoplatelets/silicone rubber composites as polymer electrolyte membrane fuel cell catalysts. Materials Chemistry and Physics, 260, 124110. Öner, E., Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 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., 2020. Investigation of synergetic effect of pdms polymer hydrophobicity and polystyrene-silica particles roughness in the content of microporous layer on water management in pem fuel cell. Applied Surface Science, 511, 145415. Celik, M.K., Öztürk, A., Cogenli, M.S. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2020. Evaluation of low and high surface area TiO₂ and Al₂O₃ metal oxides-carbon hybrids in	

terms of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst support. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 20(2), 1189-1208.

Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2018. Synthesis of polypyrrole (PPy) based porous N-doped carbon nanotubes (N-CNTs) as catalyst support for pem fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy, 43(40), 18559-18571.

Öztürk, A., Fıcıl, B., Eroglu, I. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2017. Facilitation of water management in low pt loaded pem fuel cell by creating hydrophobic microporous layer with ptfe, fep and pdms polymers: Effect of polymer and carbon amounts. International Journal of Hydrogen Energy, 42(33), 21226-21249.

Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2017. Effect of calcination temperature on hydrophobicity of microporous layers prepared with two different molecular weights of pdms polymer on pem fuel cell performance with low pt loading. International Journal of Hydrogen Energy, 42(9), 6250-6261.

Ulusal Yayın Listesi

Öztürk, A. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2023. Alternative Support Material to Platinum Catalyst Used for Oxygen Reduction Reaction: Nonporous Carbon. Gazi University Journal of Science (Basım aşamasında).

Uluslararası Kitap Bölümleri

Öztürk, A., Bayrakçeken Yurtcan, A., 2022. Nitrogen-doped graphene foam as carbon composites catalysis catalysts: Preparation, properties and applications. Carbon composite catalysts, M. Jawaid, Khan, A. Springer, Singapore: pp: 40.

Öztürk, A., Akay, R.G., Erkan, S. and Bayrakçeken Yurtcan, A., 2020. Introduction to fuel cells. Direct liquid fuel cells fundamentals, advances and future. Academic Press: pp: 1-47.