



**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT DEPOZİSYON
TEKNİĞİ İLE HAZIRLANAN GRAFEN BAZLI PLATİN
KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE PEM YAKIT PİLİNDE KULLANIMI**

Elif DAŞ

Doktora Tezi

Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

2018

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT DEPOZİSYON TEKNİĞİ İLE
HAZIRLANAN GRAFEN BAZLI PLATİN KATALİZÖRLERİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE PEM YAKIT PİLİNDE
KULLANIMI

Elif DAŞ

NANOBİLİM VE NANOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI

ERZURUM
2018

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT DEPOZİSYON TEKNİĞİ İLE
HAZIRLANAN GRAFEN BAZLI PLATİN KATALİZÖRLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE PEM YAKIT PİLİNDE KULLANIMI**

Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN danışmanlığında, Elif DAŞ tarafından hazırlanan bu çalışma 09/02/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (5./5.)** ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Şakir AYDOĞAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Önder METİN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Selmiye ALKAN GÜRSEL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Didem SUTAY KOCABAŞ

İmza :

Üye : Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu **22.../02.../2018** tarih ve **.8.../...68**..... nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak ve Atatürk Üniversitesi BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 114F506, 2014/79

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

ÖZET

Doktora Tezi

SÜPERKRİTİK KARBONDİOKSİT DEPOZİSYON TEKNİĞİ İLE HAZIRLANAN GRAFEN BAZLI PLATİN KATALİZÖRLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE PEM YAKIT PİLİNDE KULLANIMI

Elif DAŞ

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Nanobilim ve Nanomühendislik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

PEM yakıt pillerinin ticarileşebilmesi ve yaygın kullanıma uygun hale gelebilmesi için yakıt pili performansını doğrudan etkileyen anot ve katot elektrotlarında yüksek aktiviteye sahip katalizörlerin kullanılması gerekmektedir. Bu anlamda platin (Pt), en yaygın kullanılan metaldir. Ancak Pt'nin kullanımı maliyeti büyük ölçüde artırmaktadır. Bu nedenle son yıllardaki araştırmaların ortak hedefi, daha az katalizör ile daha yüksek performans elde etmektir. Bu hedefe ulaşmak için de farklı destek malzemeleri ve katalizör sentezleme yöntemleri geliştirilmektedir. Benzer amaçla yola çıkılarak hazırlanan bu tez çalışmasında ticari olarak temin edilen grafen nanoplakanın (GNPs) yanı sıra sentezlenmiş indirgenmiş grafen oksitler de (rGO) yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Ayrıca bu destek malzemelerinin Vulcan XC-72 (CB) ile farklı oranlarda bir araya getirilmesi ile elde edilen hibrit yapıları da yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Bu destek malzemeleri üzerine Pt katalizörlerin sentezi ise nispeten yeni ve ümit verici bir yöntem olan süperkritik karbondioksit (scCO₂) depozisyon tekniği kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan destek malzemelerinin ve katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılarak en iyi performansa sahip katalizörlerin hibrit destek malzemeleri ile hazırlanan katalizörler olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca, düşük katalizör miktarlarında yüksek verimlilik gösterebilen katalizörlerin scCO₂ depozisyon tekniği ile başarılı bir şekilde hazırlanabileceği gösterilmiştir.

2018, 241 sayfa

Anahtar Kelimeler: PEM yakıt pili, grafen nanoplaka, indirgenmiş grafen oksit, hibrit destek, platin, süperkritik karbondioksit depozisyon tekniği

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF GRAPHENE BASED PLATINUM CATALYSTS VIA SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE DEPOSITION TECHNIQUE AND UTILIZATION IN PEM FUEL CELL

Elif DAŞ

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Nanoscience and Nanoengineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

It is essential to use highly active catalysts at the anode and cathode electrodes of PEM fuel cells, which directly affects the fuel cell performance, in order for the PEM fuel cells to be commercialized and suitable for widespread use. In this sense, platinum (Pt) is the most widely used metal. However, the use of Pt greatly increases the cost. For this reason, the common goal of research in recent years is to achieve higher performance with less catalysts. Different support materials and catalyst synthesis methods are being developed to achieve this goal. In this thesis study, prepared for the same purpose, the commercially available graphene nanoplatelets (GNPs) as well as the synthesized reduced graphene oxide (rGO) were used as the catalyst support materials. Hybrid structures obtained by combining these support materials with Vulcan XC-72 (CB) at different ratios were also used as fuel cell catalyst support materials. The synthesis of Pt catalysts on these support materials is achieved by using the supercritical carbon dioxide (scCO₂) deposition technique, which is a relatively new and promising method. Physicochemical and electrochemical characterization of the supported materials and catalysts were performed and it was observed that the catalysts with the best performance were prepared with hybrid support materials. Moreover, it was shown that the catalysts with high efficiency in low amounts of catalysts could be prepared successfully with scCO₂ deposition technique.

2018, 241 pages

Keywords: PEM fuel cell, graphene nanoplatelets, reduced graphene oxide, hybrid support, platinum, supercritical carbondioxide deposition technique

TEŞEKKÜR

Doktora tez çalışmamın başından sonuna kadar geçen sürede engin bilgi, birikim ve tecrübeleri ile her anlamda bana yardımcı olan, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam, danışmanım Sayın Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

TGA analizleri için Sayın Prof. Dr. Abdulkadir ÖZER'e ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Hatice BAYRAKÇEKEN'e, XRD analizleri için Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e, Sayın Doç. Dr. Tuba Öznülüer'e, Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU'na ve Yrd. Doç. Dr. Bekir GÜRBULAK'a, SEM analizleri için Sayın Arş. Gör. M. Selim ÇÖGENLİ'ye ve diğer karakterizasyonlar için Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (DAYTAM) yönetici ve uzmanlarına teşekkür ederim.

Grafen sentezi üzerine bilgi ve deneyimlerini bizlerle paylaşan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Önder METİN'e, Sayın Arş. Gör. Melike SEVİM YILMAZ'a ve Sayın Uzman Hasan CAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca birlikte yürüttüğümüz TÜBİTAK 1003 projesindeki desteklerinden dolayı Sayın Doç. Dr. Selmiye ALKAN GÜRSEL'e, Sayın Dr. Lale IŞIKEL ŞANLI ve Sayın Begüm YARAR KAPLAN'a teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde şüphesiz en büyük katkı ve emeği olan, sevgi, destek ve yardımlarını hiçbir zaman eksik etmeyen çok değerli anneme ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu çalışmayı 114F506 nolu 1003 projesi ile destekleyen TÜBİTAK'a ve 2014/79 nolu bilimsel araştırma projesi (BAP) ile destekleyen Atatürk Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Elif DAŞ

Şubat, 2018

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
2.1. Yakıt Pilleri	4
2.2. PEM Yakıt Pilleri	8
2.2.1. PEM yakıt pili bileşenleri.....	9
2.2.1.a. Membran.....	10
2.2.1.b. Katalizör tabakası	12
2.2.1.c. Gaz difüzyon tabakası (GDL).....	13
2.2.1.d. Conta (Gasket).....	16
2.2.1.e. Bipolar tabakalar.....	18
2.2.2. PEM yakıt pilinde tersinmez kayıplar	20
2.3. PEM Yakıt Pili Katalizör Tabakası	25
2.3.1. Anot katalizör tabakası	26
2.3.1.a. Anot katalizör tabakası degradasyonları.....	28
2.3.2. Katot katalizör tabakası	31
2.3.2.a. Katot katalizör tabakası degradasyonları.....	34
2.4. PEM Yakıt Pili Katalizörlerinde Kullanılan Destek Malzemeler	38
2.4.1. Karbon tabanlı destek malzemeleri	38
2.4.1.a. Karbon siyahı (CB).....	39
2.4.1.b. Karbon nanotüp (CNT)	40
2.4.1.c. Karbon nanofiber (CNF)	42
2.4.1.d. Mezogözenekli karbon (MC)	43
2.4.1.e. Grafen ve grafen oksit	44

2.4.2. Metal oksit tabanlı destek malzemeleri	46
2.4.2.a. Ti,Sn tabanlı oksitler.....	46
2.4.2.b. Metal katkı oksitler	51
2.4.2.c. Nanoyapılı oksitler	54
2.4.2.d. Tungsten oksitler (WO_x)	55
2.4.2.e. Sülfatlanmış oksitler ($S-ZrO_2$).....	57
2.4.2.f. Diğer oksitler.....	57
2.4.3. İletken polimer tabanlı destek malzemeleri.....	58
2.4.3.a. Polianilin (PANI).....	58
2.4.3.b. Polipirol (PPy).....	61
2.4.3.c. Diğer polimerler	62
2.5. Grafen.....	64
2.5.1. Grafen sentez yöntemleri.....	67
2.5.1.a. Mikromekanik eksfoliasyon	68
2.5.1.b. Silisyum-karbürden (SiC) epitaksiyel büyüme	70
2.5.1.c. Kimyasal buhar biriktirme (CVD).....	71
2.5.1.d. Grafit oksit ve grafit oksitin indirgenmesi ile grafen sentezi	72
2.5.2. Grafenin özellikleri.....	80
2.5.3. Grafenin PEM yakıt pili katalizörlerinde kullanımı.....	82
2.6. PEM Yakıt Pili Katalizör Hazırlama Yöntemleri.....	86
2.6.1. Kimyasal çöktürme yöntemi	87
2.6.2. Emdirme	87
2.6.3. Hidrotermal ve solvotermal.....	88
2.6.4. Mikroemülsiyon	88
2.6.5. Mikrodalga ısıtma yöntemi	89
2.6.6. Süperkritik karbondioksit deposizyon yöntemi.....	89
2.7. Süperkritik Akışkanlar	89
2.7.1. Süperkritik karbondioksit.....	92
2.7.1.a. Süperkritik karbondioksit deposizyon tekniğinin katalizör hazırlanmasında ve hazırlanan katalizörlerin PEM yakıt pillerinde kullanımı.....	94
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	98

3.1. Deneysel Yöntem	99
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	99
3.1.2. Pt/GNPs katalizörlerinin scCO ₂ depozisyon yöntemi ile hazırlanması.....	100
3.1.3. Pt/rGO katalizörlerinin scCO ₂ depozisyon yöntemi ile hazırlanması	101
3.1.4. Pt/GNPs:CB katalizörlerinin scCO ₂ depozisyon yöntemi ile hazırlanması ...	103
3.1.5. Pt/rGO:CB katalizörlerinin scCO ₂ depozisyon yöntemi ile hazırlanması.....	104
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri.....	105
3.2.1. Fizikokimyasal karakterizasyon teknikleri.....	105
3.2.1.a. BET yüzey alanı çalışmaları.....	105
3.2.1.b. Temas açısı ve yüzey pürüzlülük ölçümleri	110
3.2.1.c. FTIR çalışmaları	111
3.2.1.d. Raman çalışmaları	111
3.2.1.e. XRD çalışmaları	112
3.2.1.f. TGA çalışmaları.....	112
3.2.1.g. SEM çalışmaları	113
3.2.1.h. TEM çalışmaları	114
3.2.1.i. Elektriksel iletkenlik ölçümleri	115
3.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri	117
3.2.2.a. Pil dışı karakterizasyon.....	117
3.2.2.b. Yakıt pili testleri.....	126
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	130
4.1. GNPs ile Yapılan Çalışmalar	130
4.1.1. GNPs'in fizikokimyasal karakterizasyonları.....	130
4.1.2. GNPs ile adsorpsiyon çalışması	134
4.1.3. GNPs destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyon sonuçları....	137
4.1.4. GNPs destekli Pt katalizörlerin CV sonuçları	141
4.1.5. GNPs destekli Pt katalizörlerin PEM yakıt pili sonuçları	152
4.2. rGO'lar ile Yapılan Çalışmalar	154
4.2.1. rGO'ların fizikokimyasal karakterizasyonları.....	154
4.2.2. rGO1 ile adsorpsiyon çalışması.....	167
4.2.3. rGO1 destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyon sonuçları	168
4.2.4. rGO1 destekli Pt katalizörlerin CV sonuçları.....	172

4.2.5. rGO1 destekli Pt katalizörlerin PEM yakıt pili sonuçları.....	174
4.3. GNPs/CB Hibrit Desteği ile Yapılan Çalışmalar	174
4.3.1. GNPs/CB hibrit destek malzemelerinin fizikokimyasal karakterizasyonları .	176
4.3.2. GNPs/CB hibrit destek malzemeleri ile yapılan adsorpsiyon çalışması	177
4.3.3. GNPs/CB hibrit destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyonları	178
4.3.4. GNPs/ CB hibrit destekli Pt katalizörlerin CV sonuçları	190
4.3.5. GNPs/CB hibrit destekli Pt katalizörlerin PEM yakıt pili sonuçları	194
4.4. rGO1/CB Hibrit Desteği ile Yapılan Çalışmalar.....	196
4.4.1. rGO1/CB hibrit destek malzemelerinin fizikokimyasal karakterizasyonları .	196
4.4.2. rGO1/CB hibrit destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyonları	198
4.4.3. rGO1/CB hibrit destekli Pt katalizörlerin CV sonuçları	208
4.4.4. rGO/CB hibrit destekli Pt katalizörlerin PEM yakıt pili sonuçları	212
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	214
KAYNAKLAR	218
EKLER.....	237
EK 1.....	237
ÖZGEÇMİŞ	242

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

A_1	Oksidasyon ve Redüksiyon Piklerinin Altında Kalan Alan
A	Pelet Yüzey Alanı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad Derece
d	Grafen Tabakaları Arası Mesafe
L	Grafen Tabaka Sayısı
m	Kütle
R	Ölçülen Pelet Direnci
s	Problar Arası Mesafe
K	Scherrer Sabiti
S_b	Tarama Hızı
t	Pelet Kalınlığı
t_c	Parçacık Boyutu
ρ	Özdirenç
σ	İletkenlik
Θ_B	Bragg Yansıma Açısı
λ	X- ışını Dalgaboyu

Kısaltmalar

AFC	Alkali Yakıt Pili
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
Au	Altın
BET	Branauer-Emmett-Teller
CB	Karbon Siyahı
CNC	Karbonkoil
CNF	Karbon Nanofiber
CNH	Karbon Nanohorn

CNT	Karbon Nanotüp
CO	Karbonmonoksit
CO ₂	Karbondioksit
CV	Çevrimsel Voltametri
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
DOMC	Düzensiz Mezogözenek Karbon
ECP	Elektriksel İletken Polimer
ECSA	Elektrokimyasal Yüzey Alan
FWHM	Kırınım Pikinde Gözlenen Maksimum Pikin Yarı Maksimumdaki Genişliği
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
GCE	Camsı Karbon Elektrot
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
GNPs	Grafen Nanoplaka
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
HOPG	Yüksek Oranda Yönlendirilmiş Pirolitik Grafit
HOR	Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
LSV	Lineer Süpürme Voltamogramı
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
MEA	Membran Elektrot Yapısı
MWCNT	Çok Katmanlı Nanotüp
Nafion	Sülfonatlı Tetrafloroetilen Tabanlı Floropolimer Kopolimeri
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
OCV	Açık Devre Voltajı
OM	Organometalik
OMC	Düzenli Mezogözenek Karbon
ORR	Oksijen Redüksiyon Reaksiyonu
PAA	Poli Akrilik Asit
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
PANI	Polianilin
Pd	Paladyum
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PEMFC	Proton Değişim Membranlı Yakıt Pili

PFSA	Perflorokarbonsulfonik Asit
PHAPH	Poli (2-hidroksi-3-aminophenazine)
PPy	Polipirol
PSF	Polisulfon
PSS	Polistiren Sülfonik Asit
Pt	Platin
PTF	Politiyofen
PVF	Poli (vinylferrocenium)
RDE	Döner Disk Elektrot
RDS	Hız Belirleme Basamağı
rGO	İndirgenmiş Grafen Oksit
Ru	Rutenyum
SA	Toplam Metal Yüzey Alanı
scCO ₂	Süperkritik Karbondioksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SiC	Silisyum Karbür
SOFC	Katı Oksit Yakıt Pili
TFE	Tetrafluoroetilen
TGA	Termogravimetrik Analiz
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskobu
TPB	Üçlü Faz Sınırı
VMQ	Silikon Kauçuk
XRD	X-ray Kırınım

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Yakıt pili çeşitleri	6
Şekil 2.2. PEM yakıt pili.....	8
Şekil 2.3. PEM yakıt pilinin yapısal bileşenleri.....	9
Şekil 2.4. PFSA membranların kimyasal yapısı	10
Şekil 2.5. Ticari Nafion™ membran.....	11
Şekil 2.6. Çift katmanlı GDL'nin şematik gösterimi	13
Şekil 2.7. PEM yakıt pili kesiti	14
Şekil 2.8. (a) Optik görüntüleri (sol) karbon kumaş (sağ) karbon kağıt (b)SEM görüntüleri (sol) E-Tek karbon kumaş (%20 PTFE) (sağ) Toray TGPH-060 CFP karbon kağıt (PTFE yok).....	15
Şekil 2.9. Farklı polimerik malzemelerinin 100 C'de ve %100 bağıl nemde gerilme gevşemesi eğrisi	16
Şekil 2.10. Membran üzerinde gözlenen silikon contaya ait silikon parçacıklarının SEM görüntüsü (2000 saatlik çalışma süresi sonunda).....	17
Şekil 2.11. Farklı gaz akış kanal tasarımları	18
Şekil 2.12. Bir PEM Yakıt pili hücresinde yakıt pili bileşenleri	19
Şekil 2.13. Ticari olarak mevcut bulunan 50 µm'lik bir MEA ait polarizasyon eğrisi ..	22
Şekil 2.14. PEM yakıt pili katodunun gösterimi.....	24
Şekil 2.15. Çeşitli metal katalizörler için metal-hidrojen bağ enerjisine karşı log j _o ile çizilen volkan grafiği.....	27
Şekil 2.16. Voltaj ters çevirme deneyi sırasında anot ve katot potansiyelindeki zamana bağlı değişiklikler.....	29
Şekil 2.17. ORR için olası mekanizmaların şematik gösterimi	32
Şekil 2.18. Oksijen bağlanma enerjisinin bir fonksiyonu olarak çizilen ORR aktivitesinin volkan grafiği	32
Şekil 2.19. Potansiyele ve pH'a bağlı olarak Pt için kararlılık grafiği	35
Şekil 2.20. Zaman içindeki ortalama hücre voltajını gösteren otomobil yakıt pili aracı sürüş döngüsü	36

Şekil 2.21. Farklı karbon bazlı malzemeler için 0.8 A/cm ² 'de ölçülen hücre voltaj kaybına karşı karbon ağırlık kaybı.....	37
Şekil 2.22. (a) SWCNT'nin üç farklı yapısının şematik gösterimi (b) MWCNT'nin yapısının oluşumu	41
Şekil 2.23. CNF'nin üç yapısının şematik gösterimi	42
Şekil 2.24. Pt/GO katalizörü üzerine adsorplanmış CO _{ads} türlerinin CO ₂ 'ye dönüştürülmesini açıklayan şematik diyagram	45
Şekil 2.25. %5 Pt/ Ti ₄ O ₇ ve %30 Pt/XC72-HTT katalizörleri için potansiyelde tutma test grafiği.....	48
Şekil 2.26. PEM yakıt pilleri için polarizasyon eğrileri (a) Pt/TiO ₂ ve (b) Pt/C elektrokatalizörleri için (Pt miktarları, Anot tarafında= 0.5 mg/ cm ² Katot= 0.4 mg/ cm ²).....	50
Şekil 2.27. TEM görüntüleri (a-b) Pt/Vulcan XC-72 (c-d) Pt/Nb-TiO ₂ katalizörleri.....	52
Şekil 2.28. ATO desteğinin ve hazırlanan elektrokatalizörlerin XRD sonuçları.....	53
Şekil 2.29. PtCo/TONT katalizörüne (farklı Pt ve Co oranlarına sahip) ait 0.5 M HClO ₄ elektrolit içerisinde 5 mV/s tarama hızıyla elde edilen ORR eğrileri	55
Şekil 2.30. Bazı iletken polimerlerin yapısı (a) PANI (b) PPy (c) PEDOT	59
Şekil 2.31. TEM resimleri (a) Pt/C (b) Pt/PaniNFs (c) Pt/C için Pt nanoparçacık çapı ve dağılımı (d) Pt/PaniNFs için Pt nanoparçacık çapı ve dağılımı.....	60
Şekil 2.32. PHAPH'ın değişim reaksiyonu (switching reaction)	63
Şekil 2.33. Grafenin yapısı	65
Şekil 2.34. Grafen ve grafen temelli fulleren, nanotüp ve grafit yapıları	66
Şekil 2.35. Farklı grafen sentezleme yöntemleri için şematik gösterim	68
Şekil 2.36. Mikromekanik eksfoliasyon yöntemi ile grafen sentezi.....	69
Şekil 2.37. SiC'den grafen elde edilmesi.....	70
Şekil 2.38. CVD ile grafen sentezi.....	71
Şekil 2.39. GO için önerilen yapılar	76
Şekil 2.40. Grafit oksitin grafitik plakalarının taban düzleminin çevresi üzerinde karboksilik asitlerin varlığı veya yokluğu ile ilgili belirsizliği belirten Lerf-Klinowski modelinin değişimleri.....	77

Şekil 2.41. Grafit oksitin oksijen grupları ve su arasındaki hidrojen bağı için önerilen bağlanma şekli (.....	78
Şekil 2.42. Dekany ve meslektaşları tarafından önerilen grafit oksitin yapısı.....	78
Şekil 2.43. GO'nin farklı çözücülerdeki çözünmesinin fotoğrafı.....	80
Şekil 2.44. a) Grafende koltuk ve zikzak kenarlar b) grafende sp^2 hibritleşmesi c) grafenin $k=0$ 'daki band diyagramı	81
Şekil 2.45. a) Grafen ve iki tabakalı grafenin ışık geçirgenliği b) Si substrat üzerinde bir, iki, üç ve dört tabakalı grafenin optik görüntüsü	81
Şekil 2.46. a) Hazırlanan katalizörlere ait polarizasyon eğrileri b) İlgili katalizörlerin hızlandırılmış dayanıklılık testlerinden önceki ve sonraki durumlarına ait polarizasyon eğrileri c) 0.9V'taki spesifik ve kütle aktiviteleri	84
Şekil 2.47. a) Katalizörlerin 0.1 M $HClO_4$ içerisinde 50mV/s'de tarama hızıyla alınan CV sonuçları b) aynı katalizörlere ait ORR polarizasyon eğrileri c) FePt/G katalizörü için alınan 10.000 potansiyel taramadan önce ve sonrası için elde edilen ORR polarizasyon eğrisi	85
Şekil 2.48. a) Pt/f-sG (katot katalizörü) ve Pt/f-MWCNT (anot katalizörü) kullanımında elde edilen polarizasyon eğrisi b) Pt/sG-f MWCNT (katot katalizörü) ve Pt/f-MWCNT (anot katalizörü) olarak kullanımında elde edilen polarizasyon eğrisi	86
Şekil 2.49. (a) Saf bir madde için sıcaklık-basınç diyagramı (b) su ve CO_2 için sıcaklık-basınç diyagramı.....	90
Şekil 2.50. Süperkritik akışkanın oluşum süreci.....	94
Şekil 2.51. $ScCO_2$ deposizyon yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin pil performans eğrileri	96
Şekil 3.1. Tipik bir GNPs'nin temsili görünüşü	99
Şekil 3.2. $ScCO_2$ deposizyon ve adsorpsiyon ölçümleri deney şeması	100
Şekil 3.3. Adsorbe olan Pt öncülünün termal olarak metal forma dönüştürülmesi	101
Şekil 3.4. Hummer metoduyla GO'nun hazırlanması.....	102
Şekil 3.5. Reflux sistemi	103
Şekil 3.6. Hibrit destekli Pt katalizörlerin $scCO_2$ deposizyon tekniği ile hazırlanması	105
Şekil 3.7. Adsorban ve adsorbent etkileşimi.....	107

Şekil 3.8. (a) Fizisorpsiyon izotermelerinin çeşitleri ve (b) histerezis eğrilerinin türleri	107
Şekil 3.9. Elektron demeti ile numunenin etkileşimi (Doğan 2014).....	114
Şekil 3.10. Dört nokta prob tekniğiyle iletkenlik ölçümü.....	115
Şekil 3.11. Karbon destekli bir Pt katalizörünün 150-1000 mV potansiyel aralığındaki CV grafiği	118
Şekil 3.12. Karbon destekli Pt katalizör için tipik bir CV grafiği	120
Şekil 3.13. (a) Üç elektrotlu bir hücre sistemi için RDE deney düzeneğinin şematik gösterimi (b) akış çizgilerinin kütle transfer karakteristiği döner elektrot.....	122
Şekil 3.14. Standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi	124
Şekil 3.15. Çevrimsel voltametri ve döner disk voltametri için deneysel prosedür	125
Şekil 3.16. (a) Katalizör çözeltisinin GDL'ye spreyle uygulanması (b) sıcak pres....	127
Şekil 3.17. (a) Henatech™ PEM yakıt pili test istasyonu (b) Tipik PEM yakıt pili polarizasyon eğrisi	128
Şekil 4.1. GNPs'in azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve por boyut dağılımı	131
Şekil 4.2. GNPs'in XRD spektrumu	131
Şekil 4.3. GNPs'in (a) SEM (b) TEM (c) EDS sonuçları ve (d) temsili görüntüsü	132
Şekil 4.4. (a) GNPs ve (b) farklı karbon malzemelerinin Raman spektrumları	133
Şekil 4.5. GNPs'in TGA grafiği	134
Şekil 4.6. CODPtMe ₂ öncülünün GNPs üzerinde scCO ₂ 'de adsorpsiyon izotermi.....	135
Şekil 4.7. Pt/GNPs katalizörlerinin XRD sonuçları.....	138
Şekil 4.8. Pt/GNPs katalizörlerinin TGA eğrileri	139
Şekil 4.9. Farklı öncül miktarı ile hazırlanan katalizörlerin TEM görüntüleri ve parçacık boyutu analizleri (a) Pt/G1 (b) Pt/G2 (c) Pt/G3 (d) Pt/G4 (e) Pt/G5.....	141
Şekil 4.10. Pt/GNPs katalizörlerinin CV sonuçları.....	142
Şekil 4.11. Pt/GNPs katalizörlerine ait korozyon öncesi ve sonrası için alınan hidrodinamik voltamogramlar ve Koutecky-Levich grafikleri	145
Şekil 4.12. Pt/GNPs katalizörlerin Tafel grafikleri karbon korozyonu öncesi ve sonrası için	151

Şekil 4.13. (a) Pt/GNPs katalizörlerin PEM yakıt pili performans sonuçları (b) Pt/G3 katalizörü için farklı Pt yükleme miktarlarıyla hazırlanan pillerin polarizasyon eğrileri.....	153
Şekil 4.14. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2'ye ait bet izotermi.....	155
Şekil 4.15. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2'ye ait XRD sonuçları.....	157
Şekil 4.16. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2'nin FTIR spektrumları.....	158
Şekil 4.17. SEM ve EDS sonuçları (a) grafit (b) GO (c) rGO1 (d) rGO2	159
Şekil 4.18. TEM resimleri a) rGO1 b) rGO2	160
Şekil 4.19. Grafit, rGO1 ve rGO2'ye ait Raman spektrumları	161
Şekil 4.20. a) E_{2g} bağ gerilmesi G modu b) A_{1g} düzlem dışı gerilmesi D modu	162
Şekil 4.21. Tek tabaka ve birkaç tabakalı grafit için Raman spektrumu.....	162
Şekil 4.22. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2'ye TGA sonuçları	164
Şekil 4.23. rGO1 ve rGO2 destek malzemelerinin CV sonuçları	165
Şekil 4.24. Pt/rGO1 ve Pt/rGO2 için TGA eğrileri.....	166
Şekil 4.25. Pt/rGO1 ve Pt/rGO2 katalizörlerine ait pil performans eğrileri	166
Şekil 4.26. CODPtMe ₂ öncülünün rGO1 üzerinde scCO ₂ 'de adsorpsiyon izotermi	167
Şekil 4.27. Pt/rGO katalizörlerinin XRD sonuçları	168
Şekil 4.28. Farklı Pt yüzdeliğine sahip Pt/rGO katalizörlerin ve scCO ₂ depozisyon sonrası elde edilen rGO'nun termogravimetrik analizi	169
Şekil 4.29. Farklı Pt yüzdeliklerine sahip katalizörlerin TEM görüntüleri ve Pt parçacık boyut analizleri (a) Pt/rGO1 (b) Pt/rGO2 (c) Pt/rGO3 (d) Pt/rGO4 (e) Pt/rGO5.....	171
Şekil 4.30. Farklı Pt yüzdeliklerine sahip Pt/rGO katalizörlerinin CV sonuçları.....	172
Şekil 4.31. Pt/rGO5 katalizörüne ait korozyon öncesi ve sonrası hidrodinamik voltamogramlar	173
Şekil 4.32. Pt/rGO katalizörlerine ait PEM yakıt pili sonuçları	174
Şekil 4.33. GNPs veya rGO1'nin CB ile oluşturduğu hibrit destekli Pt katalizörlerinin şematik gösterimi.....	176
Şekil 4.34. GNPs:CB hibrit desteklerine ait BET izotermi ve por boyut dağılımları	177
Şekil 4.35. Hibrit destekteki %GNPs'e karşı tutulum	178

Şekil 4.36. Hibrit destekli Pt katalizörlerin, GNPs'in ve CB'nin XRD spektrumları ..	179
Şekil 4.37. Hibrit destek malzemelerinin ve katalizörlerin TGA grafikleri	180
Şekil 4.38. Katalizörlerin tem resimleri ve parçacık boyut analizleri (a) H100 (b) H00 (c) H90 (d) H80 (e) H70 (f) H60 (g) H50.....	183
Şekil 4.39. Katalizörlerin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri	185
Şekil 4.40. Hibrit destekli Pt katalizör ile hazırlanan elektrot yüzeylerine ait temas açı değeri, 2D ve 3D topoğrafya görüntüleri	189
Şekil 4.41. Hazırlanan katalizörlerin 1M H ₂ SO ₄ elektrolitinde alınan CV sonuçları...	191
Şekil 4.42. Hazırlanan katalizörlerin korozyon öncesi ve sonrası için alınan hidrodinamik voltamogramları ve Koucteky- Levich grafikleri	194
Şekil 4.43. Hazırlanan katalizörlerin PEM yakıt pili polarizasyon eğrisi.....	195
Şekil 4.44. rGO1:CB hibrit desteklerine ait bet izotermi ve por boyut dağılımları..	197
Şekil 4.45. Hibrit destekli Pt katalizörlerin, rGO1'in ve CB'nin XRD spektrumları ...	198
Şekil 4.46. Hibrit destek malzemelerinin ve katalizörlerin TGA grafikleri	200
Şekil 4.47. Katalizörlerin TEM görüntüleri ve parçacık boyut analizleri.....	202
Şekil 4.48. Hibrit destekli Pt katalizör ile hazırlanan elektrot yüzeylerine ait temas açı değeri, 2D ve 3D topoğrafya görüntüleri	206
Şekil 4.49. Hibrit destekli Pt katalizör ile hazırlanan elektrot yüzeylerinin ve sade GDL'nin 70°C'de alınan temas açı ölçümleri.....	207
Şekil 4.50. Hazırlanan katalizörlerin 1M H ₂ SO ₄ elektrolitinde alınan CV sonuçları...	209
Şekil 4.51. Hazırlanan katalizörlerin korozyon öncesi ve sonrası için alınan hidrodinamik voltamogramları ve Koucteky- Levich grafikleri	212
Şekil 4.52. Hazırlanan katalizörlerin PEM yakıt pili polarizasyon eğrisi.....	212

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Yakıt pili çeşitlerinin genel özellikleri	5
Çizelge 2.2. Farklı yakıt pili türlerinde gerçekleşen reaksiyonlar	6
Çizelge 2.3. Farklı yakıt pili türlerinin avantajları, dezavantajları ve uygulama alanları	7
Çizelge 2.4. Bazı Nafion türlerine ait fiziksel parametreler	12
Çizelge 2.5. Yakıt pili çalışmalarında kullanılan farklı karbon siyahı malzemelerine ait yapısal özellikler.....	39
Çizelge 2.7. Karbon allotroplarının bazı fiziksel özellikleri.....	66
Çizelge 2.8. Grafen sentezi için kullanılan yöntemler	67
Çizelge 2.9. Grafit oksit hazırlama yöntemleri.....	73
Çizelge 2.10. Süperkritik akışkan ortamlarda gerçekleştirilen bazı uygulamalar	91
Çizelge 2.11. Kritik noktaya yakın bölgelerdeki sıvı, gaz ve süperkritik akışkana ait bazı fiziksel parametreler	91
Çizelge 2.12. Bazı süperkritik akışkanların kritik noktaları	93
Çizelge 3.1. Farklı yüzdelikler ile hazırlanan Pt/GNPs:CB katalizörlerinin kodlanması.....	104
Çizelge 3.2. Farklı yüzdelikler ile hazırlanan Pt/rGO:CB katalizörlerinin kodlanması.....	105
Çizelge 4.1. GNPs'e ait yüzey alanı, por hacmi ve por boyutu değerleri.....	1300
Çizelge 4.2. CODPtMe ₂ , scCO ₂ ve GNPs için Langmuir denge sabitleri ve literatür ile kıyaslanması	136
Çizelge 4.3. Hazırlanan katalizörlerin Pt öncül miktarına bağlı olarak yapılan isimlendirmesi	137
Çizelge 4.4. Hazırlanan katalizörlerin Pt öncül miktarına bağlı olarak yapılan isimlendirmesi	138
Çizelge 4.5. Pt/GNPs katalizörlerinin korozyon öncesi ve korozyon sonrası ESCA ve % ECSA kayıp değerleri.....	143
Çizelge 4.6. Oksijen molekülü başına transfer edilen elektron sayısı	146
Çizelge 4.7. Pt/GNPs katalizörlerinin Tafel eğim kayıpları	152

Çizelge 4.8. Malzemelerin yüzey alan, por hacmi ve por çapı değerleri.....	155
Çizelge 4.9. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2'ye ait XRD piklerinin analizi	156
Çizelge 4.10. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2 için D, G ve ID/IG şiddetleri	163
Çizelge 4.11. Pt/rGO1 ve Pt/rGO2 katalizörlerinin yüzde Pt miktarları	165
Çizelge 4.12. CODPtMe ₂ , scCO ₂ ve rGO1 için Langmuir denge sabitleri.....	168
Çizelge 4.13. Hazırlanan katalizörlerin Pt öncül miktarına bağlı olarak yapılan isimlendirmesi	169
Çizelge 4.14. Hazırlanan katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri.....	170
Çizelge 4.15. Pt/rGO katalizörlerin korozyon öncesi ve korozyon sonrası ESCA ve % ESCA kayıp değerleri.....	173
Çizelge 4.16. Destek malzemelerinin yüzey alanı, por hacmi ve por boyutu değerleri.....	177
Çizelge 4.17. GNPs ve CB yüzdeliklerine bağlı olarak katalizörlerin kodlanması	178
Çizelge 4.18. Hibrit destekli Pt katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri	179
Çizelge 4.19. Elektrot yüzeylerine ait farklı sıcaklıklarda alınan temas açısı değerleri ve	190
Çizelge 4.20. Hazırlanan katalizörlerin ECSA değerleri, hesaplanmış yüzey alanı (SA) ve % Pt kullanılabilirliği (U _{Pt})	192
Çizelge 4.21. Katalizörlerin 0.6V'taki akım ve güç yoğunluğu değerleri	195
Çizelge 4.22. Destek malzemelerinin yüzey alan, por hacmi ve por boyutu değerleri.....	196
Çizelge 4.23. rGO1 ve CB yüzdeliklerine bağlı olarak katalizörlerin kodlanması	198
Çizelge 4.24. Hibrit destekli Pt katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri	199
Çizelge 4.25. Elektrot yüzeylerine ait farklı sıcaklıklarda alınan temas açısı değerleri ve yüzey pürüzlülüğü	208
Çizelge 4.26. Hazırlanan katalizörlerin korozyon öncesi ve sonrası için ECSA değerleri ve % ECSA kaybı.....	210
Çizelge 4.27. Katalizörlerin 0.6V ve 0.1V'taki akım ve güç yoğunluğu değerleri	213

1. GİRİŞ

Günümüzde enerji ihtiyacının artması, buna karşılık fosil yakıt rezervlerinin azalması alternatif yakıtların ve farklı teknolojilerin geliştirilmesine yönelik çalışmaları gerekli kılmaktadır. Geliştirilen teknolojilerin öncelikli hedefi, çevreci yakıtları kullanan ve daha verimli çalışan enerji üretim sistemlerinin hayata geçirilmesidir. Bu anlamda öne çıkan ve yüzyılın enerjisi olarak adlandırılan hidrojen enerjisi, bir yanma çevrimi olmaksızın yakıt pili ile elektrik elde etmeye yarayan sistemleri ortaya çıkarmıştır.

Yakıt pilleri temiz, güvenli, sessiz ve yüksek verimlilikle çalışma gibi avantajlara sahip olması nedeniyle gelecekte ihtiyaç duyulan enerjinin büyük bir bölümünü karşılaması düşünülen enerji çevrim araçlarıdır. Gerekli reaktan gazlar sağlandığı sürece kimyasal enerjiyi doğrudan, yüksek verimlilikle elektrik enerjisine dönüştürmeye yarayan elektrokimyasal aygıt olarak tanımlanabilir. Sessiz olmaları, çevre ve gürültü kirliliğine neden olmamaları, hareketli parça içermemeleri ve fosil yakıtlardan daha yüksek dönüşüm elde edebilmeleri gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca cep telefonlarının ihtiyacını karşılayacak kadar az veya bir kente yetebilecek kadar çok güç üretebilecek kapasitelerde de tasarlanabilmektedir. Bu nedenle, ulaşım araçlarından evsel ve endüstriyel uygulamalara kadar geniş bir kullanım potansiyeline sahiptirler. Yakıt pillerinin farklı özelliklerde, farklı alanlarda kullanıma uygun başlıca altı türü vardır. Bunlardan biri olan PEM (Proton değişim membranlı) yakıt pilleri düşük çalışma sıcaklıklarından dolayı taşınabilir ve hareketli uygulamalar için daha uygun görülmektedir.

PEM yakıt pilinin kalbi sayılan membran elektrot (MEA) yapısında yarı reaksiyonların olduğu elektrotlar yakıt pilinin en önemli kısmını oluşturmaktadır ve PEM yakıt pillerinde elektrot olarak genellikle karbon siyahı destekli platin katalizörler kullanılmaktadır. Ancak yakıt pilinin uzun dönemli kullanımlarında karbon siyahı destekte yakıt pili performansını azaltan bir takım olaylar gözlenmektedir. Katalizörlerin aktivite kayıplarına sebep olan bu olayların üstesinden gelebilmek için literatürde bazı yeni karbon malzemeler (karbon nanotüpler, karbon aerogeller, grafit

nanofiberler, grafen gibi) ve bu malzemelerin hibritleri, destek malzemesi olarak ileri sürülmektedir. Bu yeni karbon destek malzemelerinden biri olan grafen son derece yüksek spesifik yüzey alanı, üstün elektriksel ve termal iletkenlik gibi mükemmel özelliklere ve eşsiz bir yapıya sahiptir. Tüm bu sahip olduğu mükemmel kimyasal ve elektriksel özellikleri sayesinde son zamanlarda yakıt pili katalizör destekleri için potansiyel bir aday olarak kabul edilmektedir. Literatür incelendiğinde ise yakıt pilleri için grafen destekli katalizörlerin sentezi ve uygulamalarına ilişkin bir çok çalışmanın rapor edildiği gözlenmektedir. Şu an platin (Pt), altın (Au), paladyum (Pd), rutenyum (Ru) ve bu soy metallerin alaşımları bilinen en iyi katalizörlerdir. Bunların arasında Pt katalizör olarak en yaygın kullanılan metaldir. Ancak Pt'nin pahalı olması ve dünyadaki Pt rezervlerinin sınırlı olması yakıt pillerinin ticarileşmesi önünde büyük bir engeldir. Bu nedenle PEM yakıt pilleri için enerji dönüşüm verimini artırarak ticari fizibilitesini geliştirmek önemli bir konudur. Bunun için de yakıt pili verimiyle doğrudan ilişkili olan katalizör hazırlama tekniği, parçacık boyutunu ve metalin destek üzerindeki dağılımını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu araştırmada da destekli katalizör hazırlamada nispeten yeni ve ümit verici bir yöntem olan süperkritik karbondioksit depozisyon (scCO₂) tekniği kullanılmıştır. Bu yöntem katalizörde herhangi bir safsızlık bırakmaması ve çevre ile dost bir teknoloji olması açısından da büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında ise amacımız, PEM yakıt pilinin kalbi sayılan ve yarı reaksiyonların meydana geldiği MEA yapısının maliyetini düşürecek daha aktif katalizörlerin sentezini gerçekleştirmektir. Bu anlamda Pt'yi destekleyecek olan grafen bazlı destek malzemelerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılarak, hem destek malzemelerinin hem de destekli katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmamızın deneysel kısmı dört bölümden oluşmaktadır.

İlk bölümde, destek malzemesi olarak kullanılmak üzere temin edilen ticari grafen nanoplaka (graphene nanoplatelets, GNPs) üzerine scCO₂ tekniği kullanılarak farklı yüzdeliklere sahip Pt nanoparçacıkları oluşturulmuştur. GNPs'in ve GNPs destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılarak, PEM

yakıt pillerinde uygulanabilirlik durumları analiz edilmiştir.

İkinci bölümde ise, ilk bölümdeki çalışmaya benzer olarak destekli Pt nanoparçacıkların sentezine $scCO_2$ tekniği ile devam edilmiştir. Ancak bu aşamada, destek malzemesi olarak iki farklı yöntemle sentezlenen indirgenmiş grafen oksit (rGO) malzemeleri kullanılmıştır. Sentezlenen rGO'ların ve rGO destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Üçüncü bölümde, hibrit destekli Pt katalizörlerin sentezi $scCO_2$ tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hibrit destekler, karbon siyahı (CB) olarak bilinen ve ticari olarak temin edilen Vulcan XC72 ile GNPs'in farklı oranlarda mekaniksel olarak kompozitlerinin oluşturulması ile hazırlanmıştır. Hem hibrit desteklerin hem de sentezlenen katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılarak, kullanılan destek malzemesinin yakıt pili performansı üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur.

Dördüncü bölümde ise, üçüncü bölüme benzer şekilde hibrit destekli katalizörlerin sentezine devam edilmiştir. Ancak bu aşamada ikinci bölümde sentezlenen rGO ile CB farklı oranlar kullanılarak kompozitlerinin oluşturularak destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Pt nanoparçacıkları hibrit destek üzerinde $scCO_2$ tekniği ile oluşturulmuştur ve daha sonra hazırlanan farklı oranlardaki hibrit destekler ve katalizörler fizikokimyasal ve elektrokimyasal analizlere tabi tutulmuştur.

2. KURAMSAL TEMELLER ve LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Yakıt Pilleri

Fosil yakıt kullanımının beraberinde getirdiği olumsuz sonuçlar neticesinde, son yıllarda çevreci yakıtları kullanan ve daha verimli çalışan enerji üretim sistemlerinin hayata geçirilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu anlamda yakıt pilleri, diğer enerji dönüşüm sistemleri arasında ön plana çıkmaktadır. Çünkü yakıt pilleri, elektrokimyasal olarak kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirirler. Dolayısıyla, diğer enerji dönüşüm sistemlerinde olduğu gibi enerji dönüşüm prosesleri, mekanik enerji kayıpları, enerji iletim kayıpları yoktur. Bu nedenle diğer enerji dönüşüm sistemlerine göre daha sessiz ve daha verimli çalışmaktadır.

Yakıt pillerinde gerçekleşen dönüşüm pil ya da akümülatördeki dönüşüm ile oldukça benzerdir. Aralarındaki temel farklılık ise, yakıt pillerinin enerji dönüşümünü yakıt ve oksitleyicinin sağlandığı sürece gerçekleştirebilmesidir. Ancak pil ya da akümülatörde bu dönüşüm içlerinde depolanmakta olan enerji ile sınırlı kalmaktadır.

Günümüze kadar geliştirilmekte olan bir çok yakıt pili türü bulunmaktadır. Bu yakıt pillerinin, kullanılan yakıt ve oksitleyici türü, elektrolit tipi, çalışma sıcaklığı, yakıtın beslenme biçimi vb. gibi bir çok değişik şekilde sınıflandırılması mümkündür ancak genellikle içerisinde bulunan elektrolit tipine göre sınıflandırılması yapılmaktadır. Bu anlamda 6 tür yakıt pili bulunmaktadır. Bunlar;

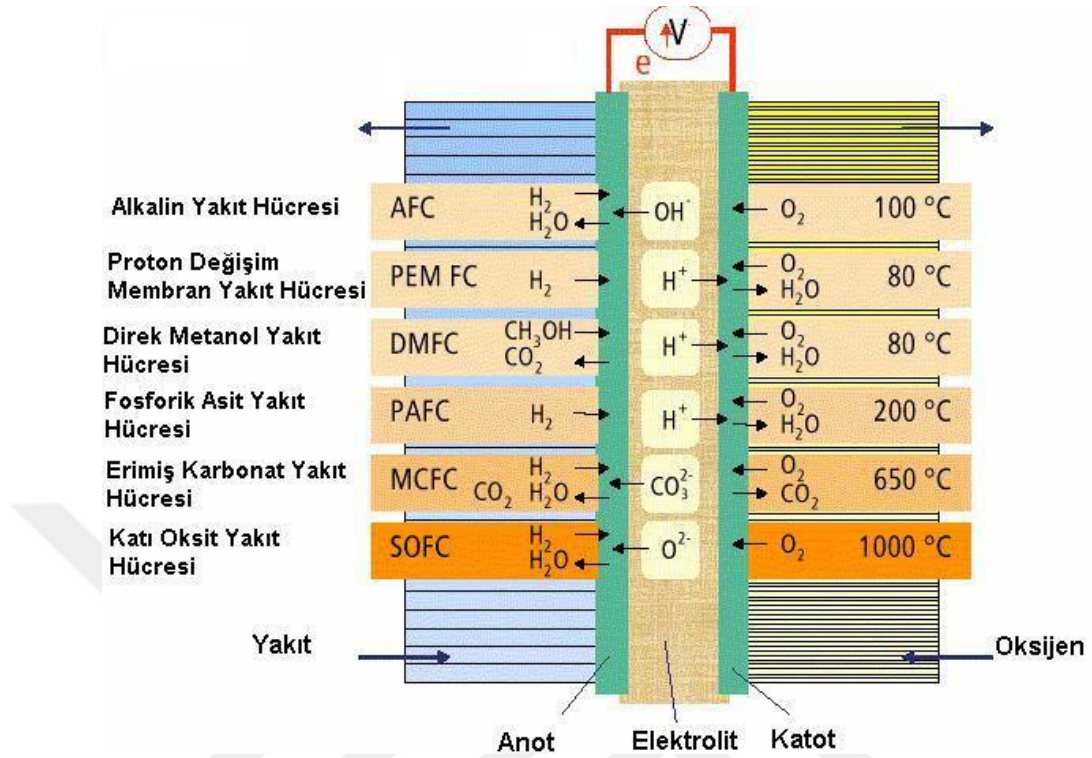
- Alkali Yakıt Pili (Alkaline Fuel Cell - AFC),
- Fosforik Asit Yakıt Pili (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC),
- Erimiş Karbonat Yakıt Pili (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC),
- Katı Oksit Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC),
- Doğrudan Metanol Yakıt Pili (Direct Methanol Fuel Cell - DMFC) ve

- Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili ya da diğer bir deyişle Proton Değişim Membranlı Yakıt Pilleridir (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell ya da Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC).

Tüm bu yakıt pillerin çalışma prensibi aynı temele dayanmaktadır. Ancak yakıt pili yapısında kullanılmakta olan malzemelerin kimyasal, mekaniksel ve termal özellikleri, pilin çalışma koşullarını ve çalışma ömürlerini belirlemektedir. Örneğin, bu yakıt pillerinden bazıları düşük sıcaklıklarda çalışabilirken, bazıları yüksek sıcaklıkta çalışabilmektedirler, bazıları hidrojenle çalışabilirken, bazıları alkolle çalışabilmektedir. Bazıları katı iken bazıları sıvı içerisine daldırılmış elektrotlar şeklindedir. Tüm bu farklılıklar Çizelge 2.1 ve Şekil 2.1’de özetlenmektedir. Çizelge 2.2’de ise yakıt pili türlerine ait anot ve katot elektrotlarda meydana gelen kimyasal tepkimelere yer verilmektedir. Ayrıca farklı yakıt pillerinin birbirlerine göre avantajları, dezavantajları ve farklı uygulama alanları Çizelge 2.3’de belirtilmektedir.

Çizelge 2.1. Yakıt pili çeşitlerinin genel özellikleri

	PEMFC	DMFC	PAFC	SOFC	AFC	MCFC
Elektrolit	Polimer membran (Nafion)		Fosforik asit (H_3PO_4)	Seramik (YSZ, CeO_2)	Bazik solüsyon (NaOH, KOH)	Eriyik Alkali Karbonat (Li_2CO_3 , K_2CO_3)
Elektrolitteki Taşıyıcı İyon	Hidrojen iyonları (H^+)			O^{2-}	$(OH)^-$	$(CO_3)^{2-}$
Çalışma sıcaklığı ($^{\circ}C$)	30-100	20-90	150-220	500-1000	60-250	600-700
Güç verimi (%)	35-60	30-40	35-50	50-65	50-70	40-55
Güç Yoğunluğu (W/kg)	350-1500	40	120-180	15-20	35-105	30-40
Kullanılan yakıt türü	H_2	CH_3OH	H_2	H_2 , CO, CH_4	H_2	H_2 , CO



Şekil 2.1. Yakıt pili çeşitleri (Anonim 2013)

Çizelge 2.2. Farklı yakıt pili türlerinde gerçekleşen reaksiyonlar

Yakıt Pili	Anot Reaksiyonu	Katot Reaksiyonu
PEMFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
DMFC	$C_2H_5OH \rightarrow 5H^+ + CO_2 + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
AFC	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$
PAFC	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Tüm bu yakıt pilleri içerisinde en popüler olanı PEM yakıt pilleridir. Çünkü PEM yakıt pilleri, polimer omurgasına sahip katı bir elektrolit kullanır ve bu elektrolit yapının beraberinde getirdiği avantajlar, PEM yakıt pillerini özellikle küçük ölçekli karasal uygulamalar için cazip kılmaktadır. Ayrıca PEM yakıt pillerinin ayırt edici özelliklerinin arasında nispeten düşük çalışma sıcaklığı (30-100°C), yüksek güç

yoğunluğu, yüksek verim ve kompakt yapısı ile kullanım kolaylığı da yer almaktadır. Tüm bu özelliklerinin yanı sıra çevreye zararlı herhangi bir atık ihtiva etmemesi de PEM yakıt pillerinin popülaritesini artırmaktadır (Barbir 2005).

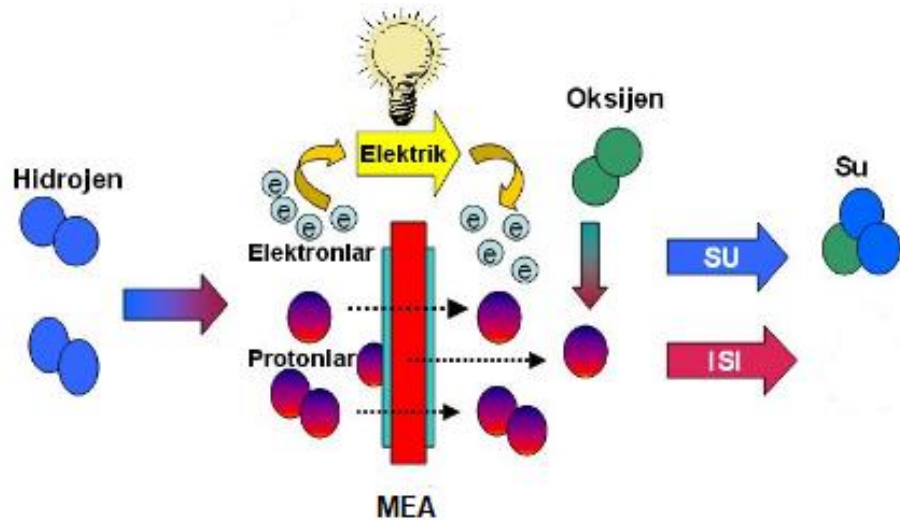
Çizelge 2.3. Farklı yakıt pili türlerinin avantajları, dezavantajları ve uygulama alanları

Yakıt Pili Türü	Avantajları	Dezavantajları	Uygulama Alanları
PEMFC	• Düşük sıcaklık • Yüksek güç yoğunluğu • Hızlı çalışma • Katı elektrolit	• Çok saf H₂ (% 99.99) • Pahalı katalizör	• Portatif sistemler • Jeneratörler • Askeri Sistemler • Ulaşım araçları
DMFC	• Ucuz yakıt • Kolay depolanan sıvı yakıt	• Düşük verim • Metanol zehirli bir yakıttır	• Portatif sistemler (cep telefonu, bilgisayar)
PAFC	• Saflığı düşük hidrojen kullanılabilir • Sıvı elektrolit	• Pahalı katalizör • Düşük enerji yoğunluğu	• Elektrik santralleri • Orta ölçekli işletmeler için ısı ve elektrik
SOFC	• Yüksek verim • Yakıt çeşitliliği • Ucuz katalizör • Katı elektrolit	• Yüksek sıcaklık • Korozyon • Hücre üretimi zor ve pahalı	• Elektrik santralleri • Orta ölçekli işletmeler için ısı ve elektrik • Portatif sistemler
AFC	• Katottaki aktivasyon kaybı düşük • Sıvı elektrolit	• Çok saf H₂ • Pahalı katalizör	• Uzay Araçları
MCFC	• Yüksek verim • Yakıt çeşitliliği • Ucuz katalizör • Sıvı elektrolit	• Yüksek sıcaklık • Korozyon	• Elektrik Santralleri

2.2. PEM Yakıt Pilleri

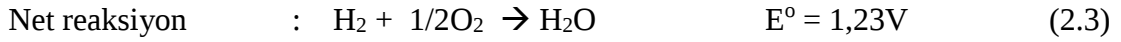
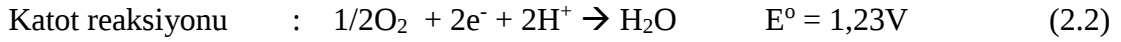
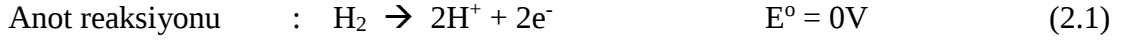
Elektrolit olarak polimer bir maddenin kullanıldığı bu yakıt pillerine “proton değişim membranlı yakıt pilinin” yanı sıra “polimer elektrolit membran yakıt pilleri” de denilmektedir. Şekil 2.2’de bir PEM yakıt pili gösterilmektedir. PEM yakıt pillerinde anot ve katot olmak üzere iki tane elektrot bulunmaktadır ve bu elektrotlar çok ince polimer bir membran elektrolit ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Anot, membran ve katottan oluşan bu yapıya ise membran elektrot yapısı (MEA) denilmektedir.

PEM yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojen kullanılırken oksitleyici olarak da oksijen kullanılmaktadır. Hidrojen gazı yakıt pilinin anot kısmına, oksijen gazı ise pilin katot kısmına sürekli olarak beslenmektedir. Anottaki hidrojen atomları karbon destekli Pt elektrot yardımıyla proton ve elektronlarına ayrışır. Sadece proton geçirme özelliğine sahip olan membrandan geçen protonlar katot elektroduna yönelirken elektronlar anottan katota doğru harici bir yol yardımı ile ilerleyerek elektrik enerjisinin ortaya çıkmasını sağlar ve son olarak katotta biriken elektronlar, hidrojen protonları ve oksijen atomları birleşerek atık ürün olan suyu ve ısıyı oluştururlar (Barbir 2005).



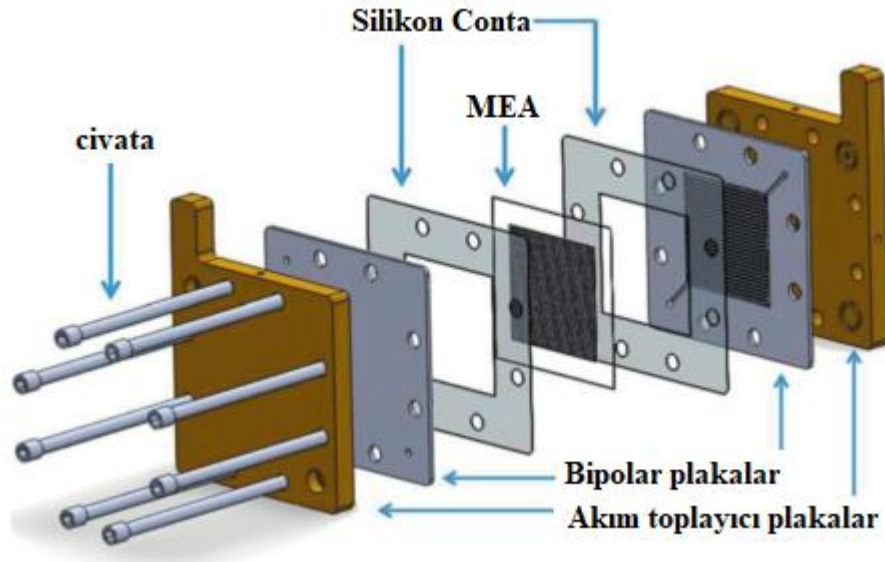
Şekil 2.2. PEM yakıt pili

PEM yakıt pili elektrotları üzerinde meydana gelen reaksiyonlar ve pilde meydana gelen net reaksiyon;



şeklinde verilmektedir. Net reaksiyonda da görüldüğü üzere atık ürün sadece sudur. Anodik ve katodik reaksiyonların her ikisi için de aktif katalizör gerekmektedir ve reaksiyonlar katalizör, gaz ve elektrolitin kesiştiği arayüzde gerçekleşir. Bu bölgeye üçlü faz sınırı (triple phase boundary, TPB) denilmektedir. Reaksiyonlar sınırlıdır ve katalizör malzemesinin kullanım derecesine ve özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

2.2.1. PEM yakıt pili bileşenleri



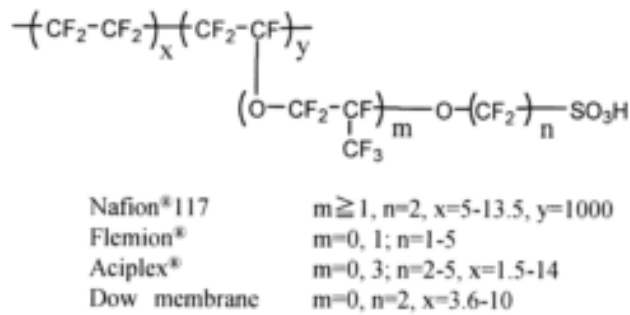
Şekil 2.3. PEM yakıt pilinin yapısal bileşenleri

Şekil 2.3’de de gösterildiği gibi, tekli bir PEM yakıt pili hücresi polimer membran, katalizör, gaz difüzyon tabakaları (GDL), conta (gasket), gaz dağıtım plakaları (bipolar

plakalar) ve akım toplayıcılardan oluşmaktadır. Yakıt pili performansı üzerine doğrudan etkisi olan bu bileşenlerin herbirinin hem malzeme hem de tasarım açısından optimize edilmesi gerekmektedir.

2.2.1.a. Membran

PEM yakıt pilinin önemli bileşenlerinden biri olan membran, anotta hidrojen oksidasyon tepkimesi (HOR) sonucunda üretilen protonların katoda taşınmasına izin veren oldukça ince bir yapıya sahip katı elektrolit bir tabakadır. PEM yakıt pilleri için membranlar genellikle perflorokarbon-sülfonik asit (PFSA) iyonomerinden yapılır. Bu membran esas itibarıyla bir tetrafluoroetilen (TFE) ve çeşitli perflorosülfonat monomerlerinin bir kopolimeridir. En iyi bilenen membran malzemesi DuPont tarafından 1960'lı yılların sonunda teflonun modifiyesiyle üretilen Nafion'dur. Şekil 2.4'de Nafion gibi perflorosülfonat iyonomerinin kimyasal yapısı gösterilmektedir. SO₃H grubu yan zincirin sonuna iyonik olarak bağlanır. İyonik doğasından dolayı, yan zincirlerin uçları membranın genel yapısı içerisinde kümelenme eğilimindedir. Nafion, farklı hidrofobik ve hidrofilik bölgelerden oluşmaktadır. Teflon benzeri olan omurga oldukça hidrofobik olmasına rağmen, yan zincirin ucundaki sülfonik asit oldukça hidrofiliktir. Hidrofilik bölgeler, sülfolanmış yan zincirlerin kümeleri etrafında oluşturulmuştur. Bu nedenle bu tür malzemeler büyük miktarlarda su emerler (bazı durumlarda ağırlıkça %50'ye kadar). Su ile tamamen doymuş olan bölgelerdeki H⁺ iyonlarının hareketi, bu malzemeleri proton iletken hale getirmektedir (Barbir 2005).



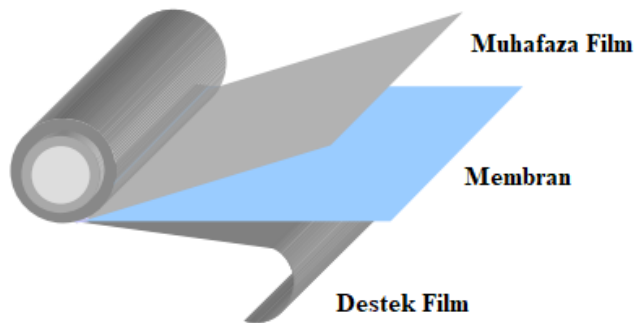
Şekil 2.4. PFSA membranların kimyasal yapısı (Rikukawa and Sanui 2000)

PEM yakıt pilinde kullanılacak olan bir membranda arzu edilen özelliklerin başında,

- Yüksek iyonik iletkenlik özelliğine sahip olması,
- Mekanik dayanımının yüksek olması,
- Uzun süreli kullanım için ısı ve kimyasal direncinin yüksek olması,
- Elektronları ve reaktan gazları geçirmemesi
- Son olarak, yaygın bir şekilde kullanılabilmesi için de emniyetli ve ucuz olması gerekmektedir (Barbir 2005; Scherer 2008).

Bir polimer membranın proton iletkenliği, membranın yapısına ve su doygunluğuna bağlıdır. Yüksek proton iletiminin sağlanabilmesi için membranın yeterli doygunluğa ulaşması gerekmektedir. Ancak su miktarının fazla olması durumunda ise elektrotlarda su taşması olur ve bu durum reaktan gazların katalizör tabakasına etkin bir şekilde taşınmasına engel oluşturur ve sonuç olarak pil performansında düşüş gözlenir. Bu nedenle membranda iyi bir su yönetiminin yapılması önemlidir.

DuPont firması tarafından geliştirilen farklı kalınlıklardaki membranlar, farklı kodlar ile adlandırılmaktadır. Bu kodlar belirli bir sistematığe göre yapılmaktadır ve bu kodlar ile membrana ait eşdeğer ağırlık ve kalınlık tayini yapılabilmektedir. Farklı ebatlarda rulo olarak temin edilebilen Nafion membran Şekil 2.5’de de görüldüğü gibi destek film ve muhafaza film ile kaplanmıştır.



Şekil 2.5. Ticari Nafion™ membran

Bu filmler üretim ve taşıma esnasında meydana gelebilecek olumsuz etkileri minimize etmesinin yanı sıra neme karşı koruyucu etki sağlamaktadır. Kullanım öncesi bu filmlerin dikkatli bir şekilde kaldırılması gerekmektedir. Çizelge 2.4’de de farklı Nafion membran türlerine ait bazı fiziksel özellikler özetlenmektedir (Peron *et al.* 2010). Bu tez çalışmasında membran olarak Nafion 212 kullanılmıştır.

Çizelge 2.4. Bazı Nafion türlerine ait fiziksel parametreler (Peron *et al.* 2010)

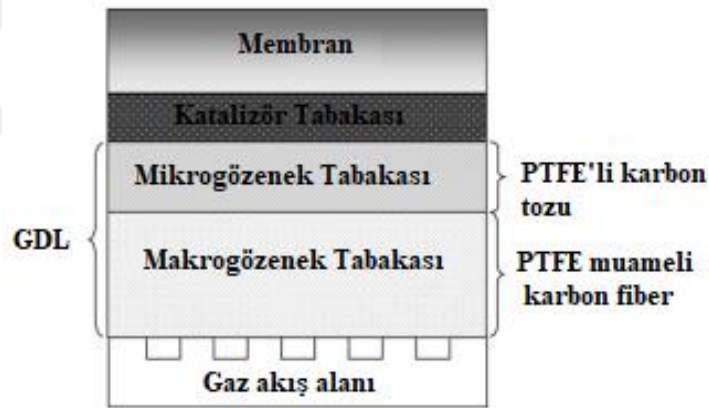
Ticari adı	Eşdeğer ağırlık ($g_{\text{polimer}}/\text{molSO}_3\text{H}$)	İyon değişim kapasitesi ($\text{meqSO}_3\text{H} / g_{\text{polimer}}$)	Kalınlık (μm)
Nafion N1110	1100	0.91	254
Nafion N117	1100	0.91	183
Nafion N115	1100	0.91	127
Nafion NR-212	990-1050	0.95-1.01	50
Nafion NR-211	990-1050	0.95-1.01	25

2.2.1.b. Katalizör tabakası

Yakıt pili performansını etkileyen diğer önemli bir parametre de kullanılan katalizörlerdir. Yüksek performanslı piller hazırlayabilmek için yarı reaksiyonların meydana geldiği anot ve katot elektrotlarında kullanılan katalizörlerin oldukça aktif olmaları gerekmektedir. Düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pillerinde kimyasal reaksiyonlar çok yavaş gerçekleşir. Reaksiyonu hızlandırmak ve pil performansını artırmak için genellikle Pt ve Pt grubu metaller (rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum) ve bu metallerin alaşımları katalizör olarak kullanılmaktadır. Çünkü bu metaller, anot ve katotta gerçekleşen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının her ikisi için de yüksek katalitik aktivite sağlamaktadır. Bir PEM yakıt pilinde katalizör tabakasının kalınlığı yaklaşık 5-50 μm kalınlığındadır ve GDL ile membranın arayüzeyinde yer alır. Bu tez çalışmasının konusunu oluşturan yakıt pili katalizörleri ile ilgili ayrıntılı bilgi bölüm 2.3’de verilmektedir.

2.2.1.c. Gaz difüzyon tabakası (GDL)

Katalizör tabakası ile bipolar tabaka arasında yer alan GDL, katalizör tabakası için fiziksel bir destek sağlamasının yanı sıra katalizör tabakasına etkin bir şekilde reaktan gaz taşınımını sağlamak ile yükümlüdür. Poröz ve hidrofobik olan bu malzeme, tek tabakadan oluşabildiği gibi iki tabakadan da oluşabilmektedir. Şekil 2.6'da iki tabakalı bir GDL'ye ait şematik diagram gösterilmektedir. Diagramdan da görüldüğü üzere, gaz akış kanalıyla temas halinde bulunan birinci tabaka, bir gaz dağıtıcı ve akım toplayıcı olarak görev yapan makrogözenekli tabakadan oluşmaktadır. Makrogözenekli tabaka üzerinde yer alan ikinci tabaka ise su akışını yöneten, karbon, hidrofilik ve/veya hidrofobik madde içeren ince bir mikrogözenekli tabakadan oluşmaktadır (Park *et al.* 2012).



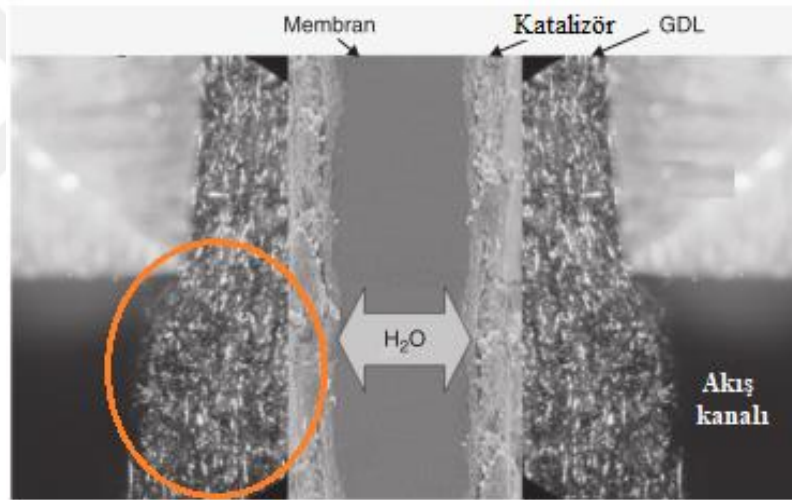
Şekil 2.6. Çift katmanlı GDL'nin şematik gösterimi (Park *et al.* 2012)

PEM yakıt pili araştırmalarında, GDL (Şekil 2.7) ile etkili su yönetimine olan yoğun ilgi, yakıt pili performansını ve kararlılığını en üst düzeye çıkarabilecek malzemelerin geliştirilmesine yardımcı olmaktadır. Bu anlamda, GDL üzerine yapılan araştırma bulguları göz önünde bulundurularak bir PEM yakıt pili GDL'sinde olması gereken özellikleri aşağıdaki maddeler ile özetleyebiliriz.

- GDL, reaktan gazları, bipolar tabakaların akış kanallarından katalizör tabakasına homojen olarak dağıtmaya yardımcı olur, böylece aktif bölgelerin (ve katalizör

parçacıkları) çoğu etkin bir şekilde kullanılabilir. Dolayısıyla GDL, gazların geçişine problem oluşturmayacak kadar gözenekli bir yapıya sahip olmalıdır.

- GDL, katalizör tabakasında üretilen ve biriken suyu akış kanallarından atmaya yardımcı olur. Dolayısıyla, GDL yeterince geniş gözenekli bir yapıya sahip olmalıdır ve böylelikle biriken su, reaksiyona giren gazların taşınmasını etkileyebilecek gözenekleri bloke etmeden ortamdan uzaklaştırılır.
- GDL, katalizör tabakası ve membran için, bipolar tabaka akış kanallarının şekilleri kaynaklı oluşabilecek basınca karşı mekanik destek sağlar. Dolayısıyla, GDL'nin uzun ve zorlu yakıt pili çalışma koşulları altında mekanik destek sağlamaya devam edilmesi için, deforme olmayan bir malzemeden yapılması gerekmektedir.



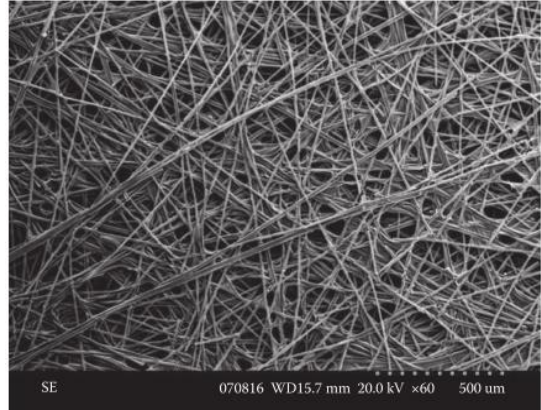
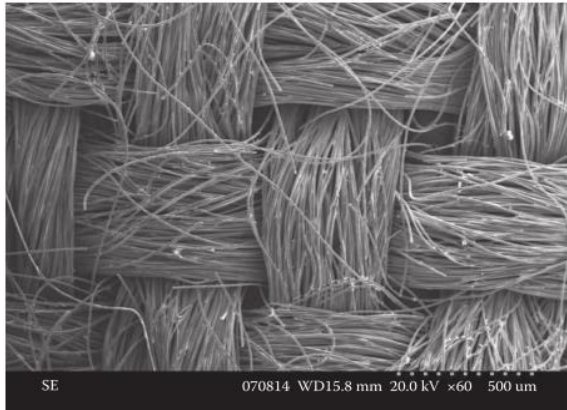
Şekil 2.7. PEM yakıt pili kesiti (Gasik 2008)

- GDL, bipolar tabakadan katalizör tabakasına elektron akışını gerçekleştirmeye yardımcı olur. Ancak bunu başarabilmesi için, GDL'nin iyi bir elektronik iletken malzemeden yapılması gerekmektedir.
- GDL, yakıt pili hücresinin istenilen çalışma sıcaklığında tutulması için katalizör tabakasından bipolar tabakaya ısıyı transferi sağlar. Bu nedenle, GDL'nin yüksek düzeyde ısı iletimine sahip bir malzemeden yapılması gerekmektedir.
- Ayrıca uygun GDL seçimi yaparken dikkate alınması gereken bir diğer önemli parametre ise malzemenin maliyetidir.

Yakıt pillerinde kullanılan GDL'ler genellikle karbon kumaş ya da karbon kağıttan oluşmaktadır (Şekil 2.8). Çünkü karbon temelli bu malzemeler, asit ortamında kararlıdır. Ayrıca iyi bir elektronik iletkenliğinin yanı sıra yüksek oranda gaz geçirgenliği de sağlamaktadır. Bu tez çalışmasında mikrogözenek tabakasına sahip Sigracet firması tarafından üretilen GDL 34 BC karbon kağıtlar kullanılmıştır.



(a)

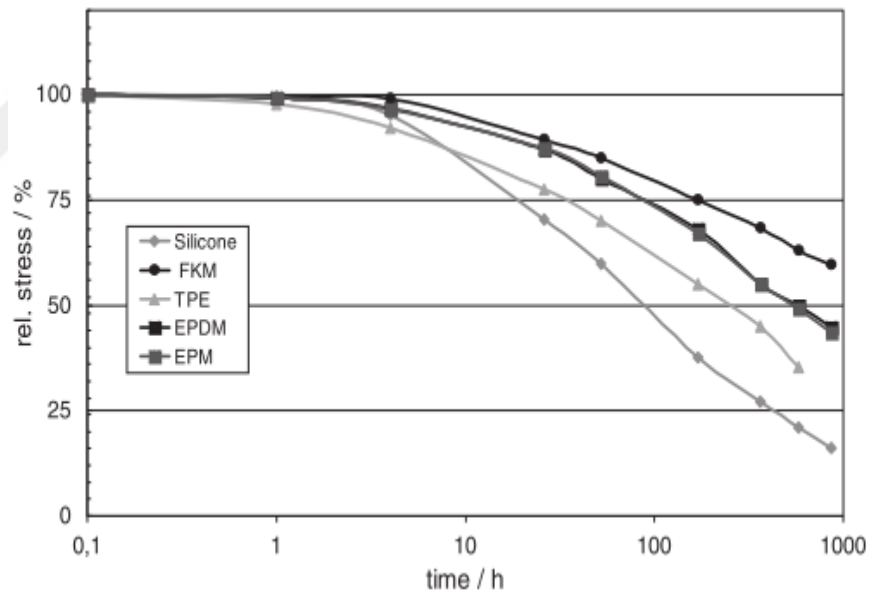


(b)

Şekil 2.8. (a) Optik görüntüleri (sol) karbon kumaş (sağ) karbon kağıt (b)SEM görüntüleri (sol) E-Tek karbon kumaş (%20 PTFE) (sağ) Toray TGPH-060 CFP karbon kağıt (PTFE yok) (Wilkinson *et al.* 2010)

2.2.1.d. Conta (Gasket)

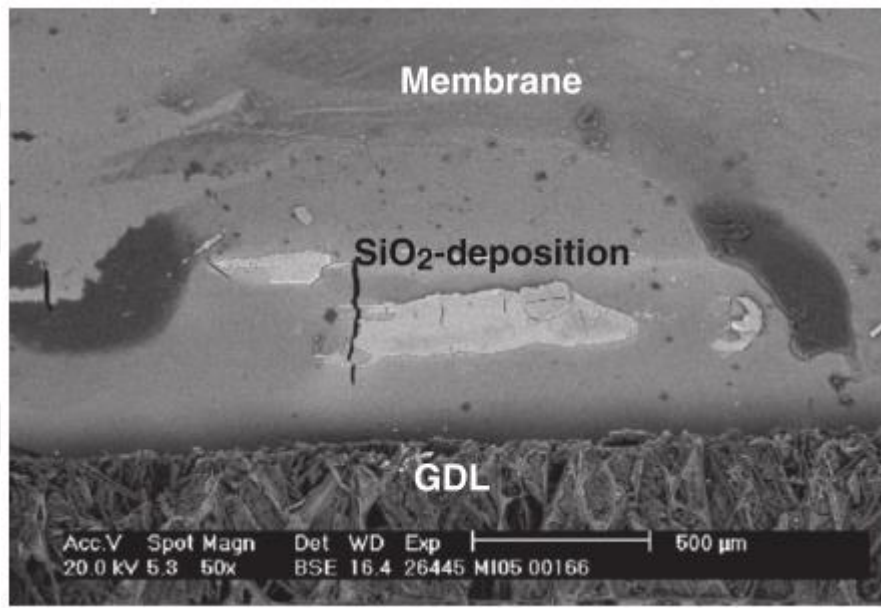
PEM yakıt pili hücresinde yakıt sızıntısını önleyerek pil performansını artırmak için bipolar tabaka ve MEA arasında contalar (gasket) kullanılır. Yakıt pilinde meydana gelen yakıt sızıntısı, fazla yakıt tüketimine neden olmasının yanı sıra, membranın bozulmasına da neden olmaktadır. Bu nedenle uygun conta tasarımının ve malzemesinin seçimi önemlidir. Kimsayal ve fiziksel özellikleri nedeniyle polimer tabanlı malzemeler bu anlamda ön plana çıkmaktadır. Elastomerler, termoplastik, duromers ve termoplastik elastomerler gibi polimer sınıflara kıyasla sızıntı uygulamalarında belirgin avantajları nedeniyle daha çok tercih edilmektedirler. Şekil 2.9'da da bazı polimerik malzemelerin gerilme gevşeme karakteristikleri verilmektedir. (Büchi *et al.* 2009)



Şekil 2.9. Farklı polimerik malzemelerinin 100 C'de ve %100 bağıl nemde gerilme gevşemesi eğrisi (Büchi *et al.* 2009)

Günümüzde PEM yakıt pillerinde meydana gelen reaktan sızıntısını önlemek için sıklıkla silikon kauçuk (VMQ) kullanılmaktadır. Bunun nedeni, yumuşaklığı, basit işlenebilirliği ve malzeme özellikleridir. Ancak, kısa süreli uygulamalar için bu malzeme genel olarak yeterli gibi görünse de, uzun vadeli uygulamalar için zorlu yakıt pili çalışma koşulları altında (nemli, sıcak ve asidik bir ortam) degradasyona

uğrayabilmektedir. Örneğin, Şekil 2.10'da 2000 saatlik çalışma süresi sonunda membran üzerinde gözlenen silikon contaya ait silikon parçalarının taramalı elektron mikroskobu ile görüntüsü yer almaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi hücrenin iç yüzeylerine silikon parçacıklarının çökmesi, hücrenin su dengesini bozabileceği gibi katalizörlerle reaksiyona da girebilir ve pil performansını etkileyebilir. (Büchi *et al.* 2009)



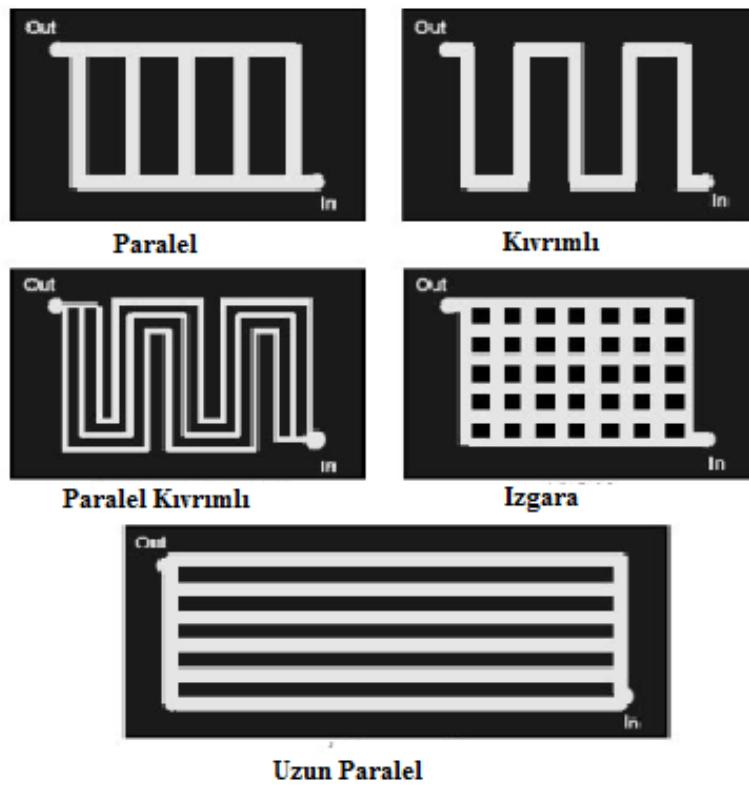
Şekil 2.10. Membran üzerinde gözlenen silikon contaya ait silikon parçacıklarının SEM görüntüsü (2000 saatlik çalışma süresi sonunda)

Dolayısıyla bir PEM yakıt pili contasında olması istenilen özellikleri maddeler halinde aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- Yakıt ve oksidan karışmasını engellemeli,
- Yüksek kimyasal ve fiziksel dayanıklılığa sahip olmalı,
- Yakıt pili bileşenleri arasında elektriksel yalıtım sağlamalı ve
- Düşük maliyetli olmalıdır (Büchi *et al.* 2009)

2.2.1.e. Bipolar tabakalar

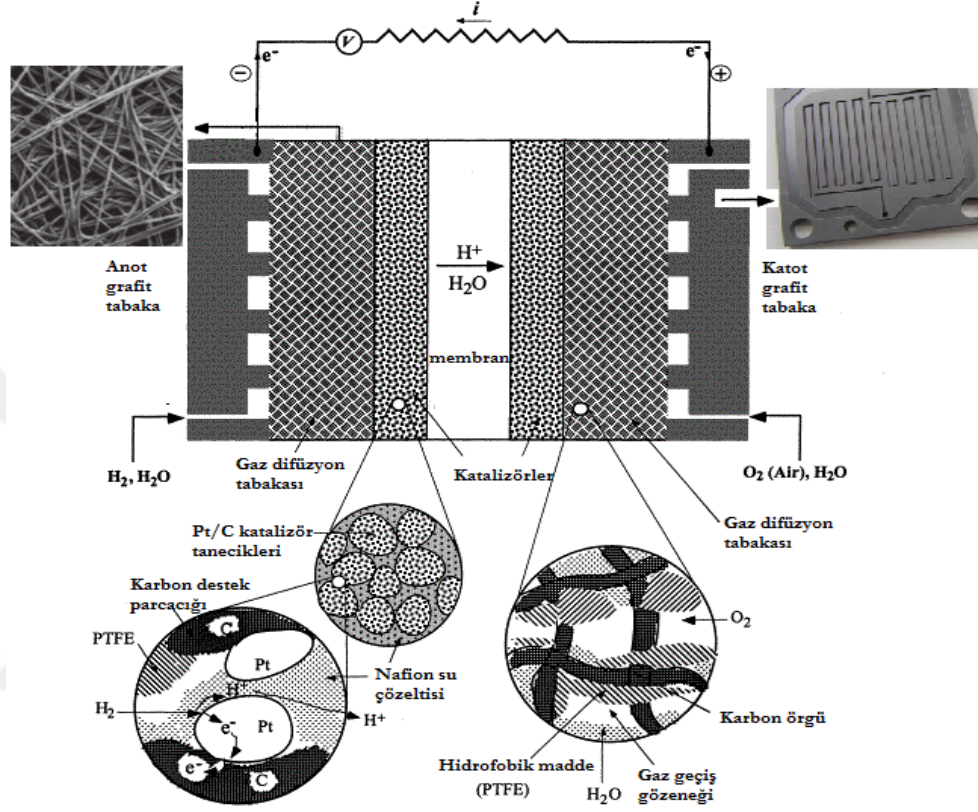
Gaz akış kanalları, HOR ve ORR reaksiyonları için, anota hidrojen yakıtını ve katoda oksijen reaktanını dağıtan diğer önemli bir parametredir. Akış kanalları, reaktan gazların hücrenin tüm aktif bölgelerine erişimini sağlayan bir dizi kanallardan oluşmaktadır. Bipolar plakalar içerisinde bulunan bu kanalların kesitsel boyutları yaklaşık 1 mm civarındadır ve PEM yakıt pili uygulamaları için farklı tasarımlarda akış kanal plakaları bulunmaktadır (Şekil 2.11). Tüm bu akış kanal tasarımlarındaki amaç, reaktan transferinin etkinliğini artırmak ve reaksiyon sonucu üretilen suyu ortamdan uzaklaştırmaktır.



Şekil 2.11. Farklı gaz akış kanal tasarımları

Bipolar plakaların yakıt pilinin oksitleyici ve indirgeyici ortamlarında yani sistemin çalışması esnasında oluşabilecek herhangi bir elektrokimyasal yan reaksiyona karşı kimyasal olarak kararlı ve korozyona karşı dayanıklı olması gerekmektedir. Çünkü,

korozyon sırasında oluşan oksitler katalizörü zehirleyebileceği gibi, plakanın elektriksel dirençlerini de artırabilir ve böylelikle yakıt pili performansını düşürebilir.



Şekil 2.12. Bir PEM Yakıt pili hücresinde yakıt pili bileşenleri (Thampan *et al.* 2001)

Ayrıca, bipolar plaka malzemesi yüksek sıcaklığa ($<150^{\circ}\text{C}$) ve yüksek neme dayanıklı olmalıdır. Özetle, bir PEM yakıt pili bipolar plakasında olması istenilen özellikler;

- Yüksek elektrik iletkenliği ($>100 \text{ Scm}^{-1}$)
- Gaz akış kolaylığı
- Yüksek kimyasal kararlılık ve korozyon direnci ($< 16 \mu\text{Acm}^{-2}$)
- Düşük termal direnç
- Düşük ağırlık, hacim ve maliyet

şeklinde sıralanabilir. Genel olarak grafit, bipolar plakalar için mükemmel bir malzemedir. Ancak büyük ölçekli üretim için malzeme maliyeti ve işleme maliyeti yüksektir. PEM yakıt pilleri uygulamaları için grafit plakalar en etkili malzeme olarak düşünülmese de, uzay uygulamalarında üstün korozyon dirençlerinden dolayı tercih edilirler. Şuan da kompozit ve metal malzemelere yönelik çalışmalara daha fazla önem verilmektedir. Çünkü, karbon polimer kompozitler ve metaller düşük maliyetli malzemelerdir ve özellikle seri üretime uygundur (Zhang 2008; Lim *et al.* 2015). Bu aşamaya kadar izah edilen ve yakıt pili performansı üzerinde etkileri bulunan tüm bu bileşenlerin, Şekil 2.12’de tek bir hücre içerisindeki ayrıntılı gösterimi verilmektedir.

2.2.2. PEM yakıt pilinde tersinmez kayıplar

PEM yakıt pillerinde, anot ve katot elektrotlar sürekli olarak hidrojen ve oksijen gazları ile beslenirler ve bu besleme ile Bölüm 2.2’de belirtilen eşitlik (2.1-2.3)’deki gibi reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Eşitlik (2.4)’de verilen Nernst denklemi ise belirli bir sıcaklıkta (T) bir PEM yakıt pilinin tersinir açık devre voltajını ve reaktanların kısmi basıncını (P_i) vermektedir. Anot ve katot potansiyelleri bu eşitlik yardımı ile bulunabilir.

$$E_{eq} = E_{eq}^o + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2.4)$$

E_{eq}^o , eşitlik (2.5)’e göre standart potansiyeldir.

$$E_{eq}^o = \frac{-\Delta g^o}{2F} \quad (2.5)$$

Δg^o ise eşitlik (2.3)’ün Gibbs serbest enerjisidir. Bir PEM yakıt pilindeki potansiyelin, özellikle akım çekilmeye başlanıldığında tersinmez kayıplar nedeniyle teorik potansiyel ($E_{eq} = 1,23V$) değerinin çok altında olduğu saptanmıştır ve daha sonrasında PEM yakıt pili çıkış voltajını tanımlamak için eşitlik (2.6) ile verilen ve pil voltajının

düşürülmesine katkıda bulunan çeşitli tersinmez kayıpların yer aldığı bir yaklaşım geliştirilmiştir (Gasteiger *et al.* 2005).

$$E = E_{eq} - \eta_{cross} - \eta_{HOR} - |\eta_{ORR}| - \eta_{Ohm} - \eta_{ix,gaz} \quad (2.6)$$

Çarpaz geçiş kayıpları (crossover, η_{cross}) diye adlandırılan bu kayıplar, membrandan geçen yakıt (H_2) ve oksidant (O_2) nedeniyle oluşur ve pilin açık devre voltajı üzerinde büyük bir etkiye sahiptirler. H_2 'nin geçiş akım yoğunluğu (i_x), genellikle lineer tarama voltametri (LSV) ile tayin edilmekte olup, MEA'nın kalınlığına, tipine ve çalışma şartlarına bağlı olarak 1-10 mA/cm² mertebesinde bir büyüklüğe sahiptir. $\dot{I}_x$, ölçülen akım yoğunluğunu düzeltmek için eşitlik (2.7)'ye göre kullanılabilir;

$$\dot{I}_{ix-free} = i + i_x \quad (2.7)$$

Şekil 2.13'de, anottan saf H_2 ve katottan saf O_2 ve hava ile beslemesi yapılarak elde edilen 50 μm 'lik bir ticari MEA'ya (25 μm membran) ait polarizasyon eğrisi verilmektedir. Ayrıca şekilde, ohmik kayıplar için düzeltilmiş polarizasyon eğrisi de yer almaktadır (η_{Ohm}).

Yakıt pilinin η_{Ohm} kayıpları, yakıt pilindeki elektriksel ve iyonik dirençlerden kaynaklanır ve kaybın büyüklüğü Ohm kanununa uyan akım yoğunluğu (i) ile orantılıdır.

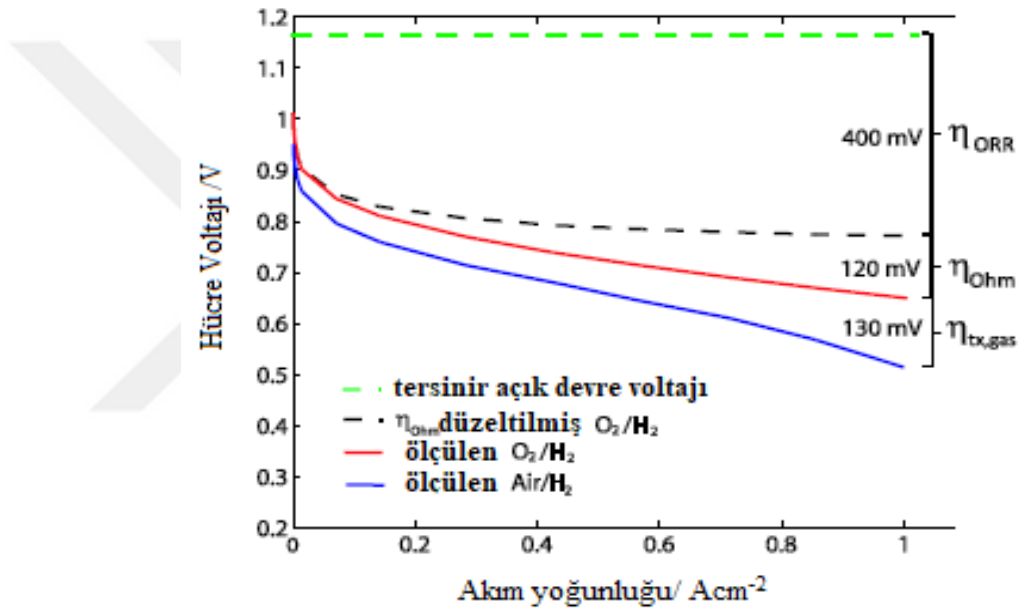
$$\eta_{Ohm} = i R_{cell} \quad (2.8)$$

R_{cell} , eşitlik (2.9) ile gösterildiği gibi yakıt pilinin toplam iç direncini (membran, elektrot, GDL, bipolar plaka kaynaklı) ifade etmektedir ve m Ω cm² cinsinden verilir.

$$R_{cell} = R_{mem} + R_{H^+, eff} + R_{CR} + R_e$$

R_{cell} , yaygın olarak elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) ölçümlerinden gelen yüksek frekans direncini (HFR) kullanarak hesaplanmaktadır. Ancak, bu farklı nedenlerden kaynaklanan dirençleri birbirinden ayırmak neredeyse imkansızdır. Yine de, HFR'yi kullanarak eşitlik (2.10) ile ölçülen pil potansiyelini düzeltmek ($E_{iR-free}$) mümkündür.

$$E_{iR-free} = E + \eta_{Ohm} = E_{eq} - \eta_{HOR} - |\eta_{ORR}| - \eta_{tx,gaz} \quad (2.10)$$



Şekil 2.13. Ticari olarak mevcut bulunan 50 μm 'lik bir MEA ait polarizasyon eğrisi (katot=0.45 mgPt/cm² ve anot=0.4 mgPt/cm² Pt/C, hücre sıcaklığı=70°C, gaz nemlendiricileri = 65°C, katot gaz akış hızı =270 ml/min, anot gaz akış hızı= 60 ml/min ve grafit akım toplayıcılar kullanılmıştır)

Anot aktivasyon kayıpları (η_{HOR}) ve katot aktivasyon kayıpları (η_{ORR}) yavaş reaksiyon kinetiğinden kaynaklanır. Ancak, ORR'den kaynaklanan katottaki kayıpların, HOR'dan kaynaklanan anottaki kayıplardan daha büyük olduğu gösterilmiştir. Bu nedenle, eşitlik (2.10)'daki η_{HOR} çoğunlukla ihmal edilir. Ayrıca, H₂ ve O₂ gazlarının önemsiz kütle transfer kayıplarına sahip olduklarını düşünerek polarizasyon eğrisinin elde edildiği varsayılırsa, η_{ORR} eşitlik (2.11) ile ifade edilebilir.

$$\eta_{ORR} = E_{eq} - E_{iR-free,O_2} \quad (2.11)$$

Pt/C elektrotları için η_{ORR} , Tafel denklemleri ile orantılıdır (eşitlik 2.12).

$$\eta_{\text{ORR}} = E_{\text{eq}} - E_{\text{iR-free,O2}} \propto b \text{Log} (i_{\text{ix-free}}) \quad (2.12)$$

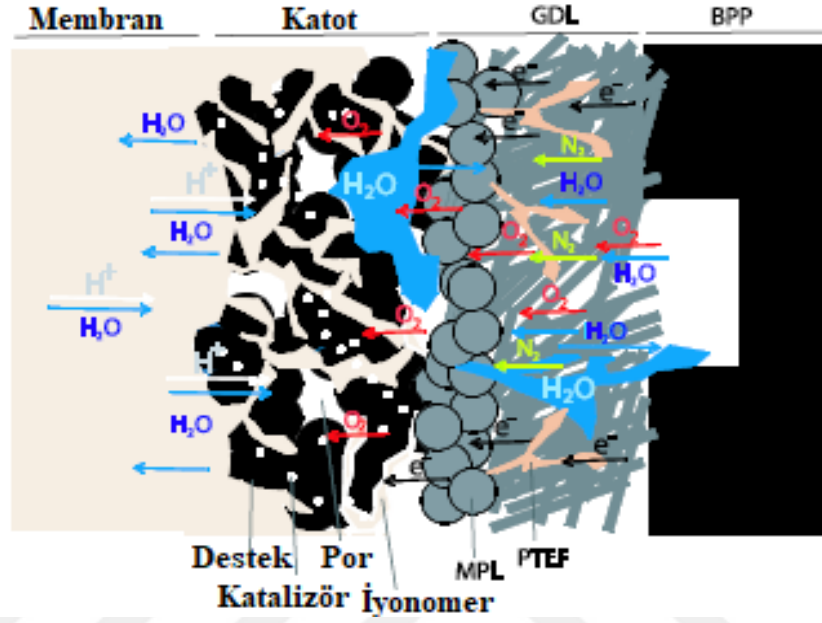
Tafel eğimi (b), $E_{\text{iR-free}}$ 'nin $\log(i_{\text{ix-free}})$ 'e karşı eğrisi çizildiğinde kolaylıkla tayin edilebilir. Ayrıca, Şekil 2.13'de η_{ORR} 'nin, üretilen voltajın önemli bir bölümü olan, Pt/C elektrodu için 400 mV kadar büyük olabileceği görülmektedir. η_{ORR} 'nin nedenini açıklamak için ORR kinetiği, reaksiyon mekanizmaları ve hız belirleme adımları kullanılmaktadır ve bu anlamda eşitlik (2.13) ile verilen Butler-Volmer denklemi ORR'nin akım yoğunluğunu tanımlamada bize yardımcı olmaktadır (Sepa and Voinovic 1981; Markovic and Ross 2002).

$$i = nFKC_{\text{O}_2} (1 - \Theta_{\text{ad}})^x \exp\left(\frac{-\beta FE}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\gamma r \Theta_{\text{OH}_{\text{ad}}}}{RT}\right) \quad (2.13)$$

Bu denklemin önemli parametrelerinden biri, adsorbe edilen türlerin (Θ_{ad}) yüzeyi kaplamasıdır. η_{ORR} 'yi en aza indirmek için mevcut katalitik alanların sayısını $(1 - \Theta_{\text{ad}})$ en yükseğe çıkarmak gerekmektedir.

Yüksek akım yoğunluklarında, polarizasyon eğrisi hafifçe bükülmeye başlar (Şekil 2.13) ve burada kütle transfer kayıpları (konsantrasyon kaybı, $\eta_{\text{ix,gaz}}$) gözlenir. Bu kayıplar, hücre içerisine gönderilen reaktanların katalizör yüzeyine etkin bir şekilde ulaşamamaları durumunda gerçekleşir. Şekil 2.14'te, konsantrasyon kayıplarının nereden kaynaklanabileceğini açıklamak üzere, bir PEM yakıt pili katodunun şematik olarak gösterimi yer almaktadır. O_2 molekülleri, bipolar akış kanalları ile GDL ve katalizör tabakası boyunca su ve N_2 molekülleri ile birlikte dağılmaktadır. O_2 , belirli bir katalitik bölgeye ulaşmak için su ve iyonomer vasıtasıyla çözünüp dağılabilir. Dolayısıyla, katalizör tabakasının ve GDL'nin yetersiz gözenekliliği, bipolar tabakalardaki akış kanallarının yüksek su içeriği, bu tersinmez kayıplar üzerinde büyük etkiye sahip olabilirler. Ayrıca yapılan çalışmalarda, bağıl nemin düşük olduğu ortamlarda konsantrasyon kayıplarının arttığı da rapor edilmiştir (Nakamura *et al.* 2009;

Xie *et al.* 2009). Dolayısıyla konsantrasyon kayıpları, yüksek saflıkta O_2 ve H_2 kullanımı ve iyonik difüzyonunun artırılması ile bertaraf edilebilir.



Şekil 2.14. PEM yakıt pili katodunun gösterimi

Genel olarak, polarizasyon eğrisinde gözlemlenen tüm bu kayıpları bertaraf edebilmek için;

- Daha etkili katalizörler kullanmak,
- Elektrodun pürüzlülüğünü arttırmak,
- Reaktant konsantrasyonunu arttırmak,
- Kütle transferini arttırmak için gaz akış hızını veya basıncını arttırmak,
- Kütle transferine yardımcı olabilecek akış kanalları tasarlamak,
- Yüksek elektriksel iletkenliğe sahip elektrotlar hazırlamak,
- Bipolar plaka ve hücre içi bağlantılar için uygun malzemeler kullanmak,
- Mümkün olduğunca ince elektrolit kullanmak gibi önlemler alınabilir (Oyarce 2013).

2.3. PEM Yakıt Pili Katalizör Tabakası

PEM yakıt pilinde, iki yarı reaksiyon (anotta hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR), katotta oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR) olmak üzere) eş zamanlı olarak gerçekleşmektedir ve normalde her iki elektrotta da yavaş gerçekleşen bu reaksiyonların hızını artırmak için katalizörler kullanılmaktadır. Pt bazlı katalizörler bu reaksiyonlar için en iyi katalizörlerdir. Çünkü Pt, H_2 ve O_2 moleküllerini ayırmak için onlara yeterince güçlü bir şekilde bağlanabilmektedir. İlk membranlı yakıt pili çalışmalarında yer alan düşük yüzey alanlı ve yüksek yüklemeli saf Pt metali ile elde edilen katalitik aktivite, hem maliyet hem de Pt kaynak sınırlamaları nedeniyle katalizörün daha verimli bir şekilde kullanılabilmesi için bir takım stratejiler geliştirmeye yönelik çalışmalara neden olmuştur. Zamanla geliştirilen bu stratejiler ise;

- (i) Pt katalizörün bir destek malzemesi üzerinde dağılımı ile aktif katalizör yüzey alanının artırılması,
- (ii) Pt katalizör parçacıklarının çapını küçülterek reaksiyona giren katalizörün yüzey alanının artırılması,
- (iii) Daha az değerli metal yüzeyinde tek katmanlı Pt katalizörlerinin (çekirdek/kabuk yapıları) oluşturulması veya Pt ile bir başka metalin alaşımının (bimetalik yapıları) oluşturulmasıyla daha az miktarda Pt kullanımının sağlanması,
- (iv) proton ileten bir ortam sağlayan ve bağlayıcı özelliği bulunan Nafion solüsyonu ile katalizörün karıştırılması (Lazaro *et al.* 2011)

şeklinde sıralanabilir. Bu stratejiler arasından ilk olarak, Pt'nin karbon destek üzerinde depozisyonu yer almaktadır ve yapılan çalışmalar ile performans kaybı olmaksızın Pt tüketiminde önemli ölçüde azalma sağlanılarak daha aktif katalizörlerin hazırlanması başarılmıştır.

2.3.1. Anot katalizör tabakası

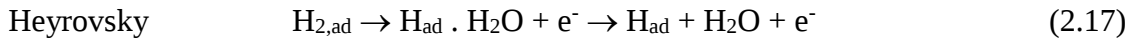
PEM yakıt pili katalizörlerinde, çoğu araştırma katot katalizörünü geliştirmek üzerine yapılmaktadır. Çünkü, aktivasyon kayıplarının ana kaynağı olan yavaş ORR kinetiği katot elektrodunda gerçekleşmektedir. Ancak bazı durumlarda, özellikle yakıt içerisinde yabancı madde varsa HOR'da aktivasyon kayıplarına katkı sağlayabilmektedir.

Anot elektrodunda gerçekleşen HOR, aşağıdaki adımlardan birkaçının birleşimi ile meydana gelebilir:

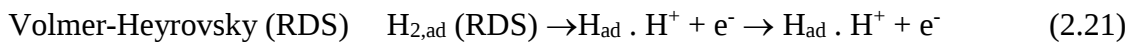
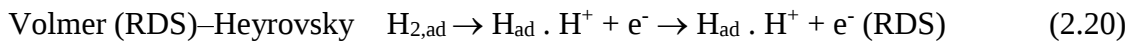
- Adsorpsiyon adımı: H_2 , yüzey türlerini oluşturmak için elektrot yüzeyine adsorbe olur ($H_{2,ad}$)



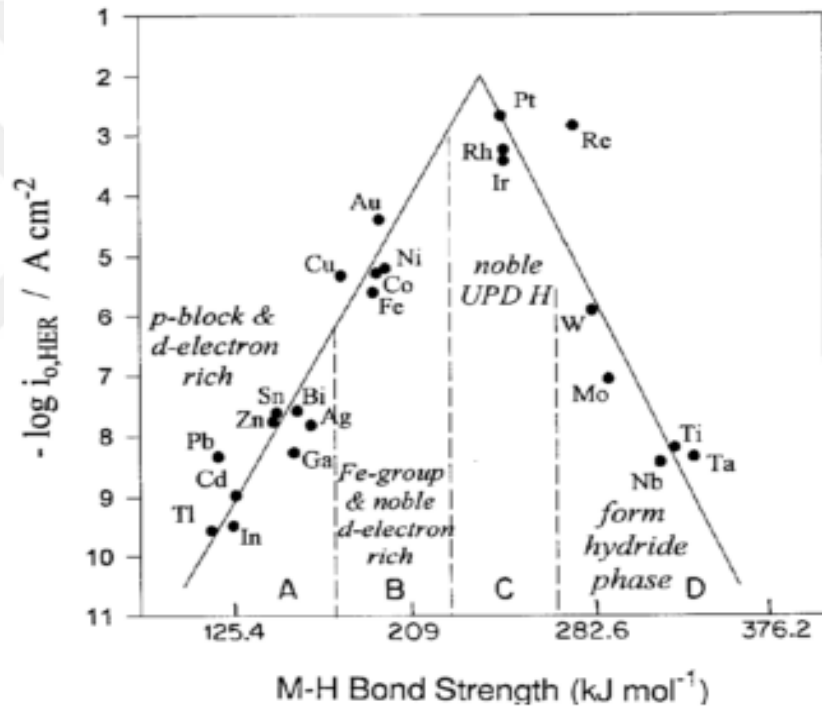
- Adsorplanmış hidrojen, Tafel-Volmer veya Heyrovsky-Volmer yolu ile adsorbe edilmiş H atomlarını oluşturur (H_{ad})



- Desorpsiyon adımı: Ürünler ayrılır, elektrolitlere taşınır ve reaksiyon hızı, diğerlerine kıyasla yeterince yavaş bir hız belirleme basamağı (RDS) ile kontrol edilir. RDS adım mekanizmaları şu şekilde tanımlanmaktadır:



Pt, HOR için en aktif katalizör olmakla birlikte en kapsamlı şekilde çalışılan geçiş metalidir (Markovic and Ross 2002) ve şu anda performansından ödün vermeden elde edilen en düşük Pt katalizörü cm^2 başına 0,15 mg Pt içermektedir (Mansor 2014). Şekil 2.15'te de verilen “volkan grafiğinde” Pt ve PGM’lerin grafiğin en üst bölgesinde yer aldığını ve en yüksek katalitik aktiviteyi sergiledikleri görülmektedir. Volkan grafiği, hidrojen veya oksijen adsorpsiyon entalpisine karşı değişim akım yoğunluğunun (exchange current density) çizilmesi ile elde edilir. Reaktivite trendlerini oluşturmak ve tahmin etmek için oldukça yararlıdır.



Şekil 2.15. Çeşitli metal katalizörler için metal-hidrojen bağ enerjisine karşı $\log j_0$ ile çizilen volkan grafiği (Conway and Jerkiewicz 2000)

Grafiğin şekli, heterojen bir katalizörün elektron transferini kolaylaştırmak için reaksiyon ara ürünlerinin yeterli kuvvet ile bağlanması gerektiğini, ancak bununla birlikte daha sonraki reaksiyon için reaksiyon ürünlerinin yüzeyden desorbe olmasına izin verecek kadar zayıf bir şekilde bağlanması gerektiğini belirten Sabatier ilkesine dayanmaktadır (Nørskov *et al.* 2002; Bligaard and Nørskov 2007). En yüksek katalitik aktiviteyi elde etmek için ise, hidrojen adsorpsiyon entalpisinde bir ara değer gereklidir.

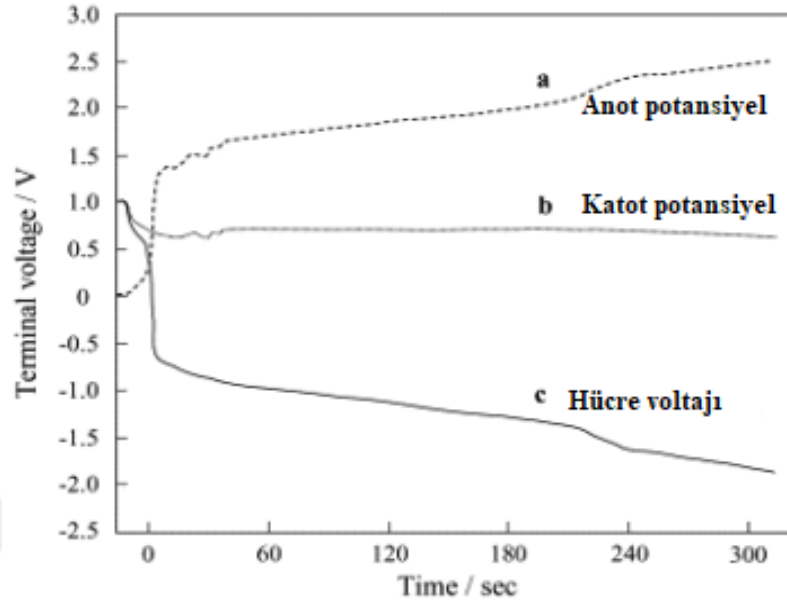
Çünkü o zaman adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiği toplam reaksiyonu sınırlamaz. Pt ve PGM'ler orta değerli hidrojen adsorpsiyon entalpisine sahiptir ve bu nedenle geçiş metalleri arasında en verimli HOR katalizörüdür.

Geçiş metalleri ve alaşımları arasındaki aktivite eğilimleri tahmin etmek için bir başka kullanışlı teori, Hammer ve Nørskov tarafından geliştirilen D-band modelidir. D-band modeli, bir geçiş metali yüzeyindeki bağ oluşumunu tanımlamaktadır (Hammer and Nørskov 1995; Nilsson *et al.* 2005)

2.3.1.a. Anot katalizör tabakası degradasyonları

PEM yakıt pillerinin zorlu çalışma koşullarında katalizör ve destek malzemesinde bir takım aktivite kayıpları gözlemlenmektedir. Bu kayıplar anot elektrodunda genellikle yakıt yetersizliği, zayıf su yönetimi, CO zehirlmesi gibi nedenlerden kaynaklanmaktadır. Şekil 2.16'da voltajı ters çevirme deneylerinde anot ve katot potansiyelindeki değişiklikler gösterilmektedir. Anottaki yakıtın yetersiz kalması durumunda voltaj, akımı devam ettirmek için suyun oksitlenmesine ihtiyaç duyulan değere kadar yükselmektedir. Böyle yüksek bir potansiyel karbon korozyonuna ve metalin çözünmesine yol açarak anot katalizör tabakasının bozunmasına neden olur. Ayrıca, çözünmüş olan metal membrandan anottan katota aktarılabilir, bu da katotta kontaminasyona neden olarak katalitik aktivitenin azalmasına neden olur. Dolayısıyla korozyona karşı dirençli malzemelerin kullanımı büyük önem taşımaktadır (Ralph *et al.* 2006; Yu *et al.* 2009).

Yüksek saflıkta hidrojenin üretimi ve depolanmasıyla ilgili zorluklar beraberinde yüksek maliyeti getirmektedir. Bu durum ise PEM yakıt pilleri için ekonomik açıdan pratik değildir. Bu yüzden, hidrojen zengin reformat gazlarının kullanımı oldukça pratik bir çözüm sunmaktadır. Fakat reformat gazlarının içerdiği % 1-2 CO yakıt piline girmeden önce uzaklaştırılmalı da eser miktarda kalan CO bile PEM yakıt pili performansı üzerinde negatif bir etkiye sebep olmaktadır (Springer *et al.* 2001).



Şekil 2.16. Voltaj ters çevirme deneyi sırasında anot ve katot potansiyelindeki zamana bağlı değişiklikler (Taniguchi *et al.* 2004)

CO, Pt katalizör yüzeyinde güçlü bir şekilde adsorbe olur ve böylece hidrojen adsorpsiyonu ve oksidasyonu için gerekli olan aktif bölgelerin çoğunu bloke eder. Bu durum ise, pil potansiyelini önemli ölçüde düşürür. Bu nedenle CO zehirlenmesi, PEM yakıt pili sistemlerinin gelişimi için önemli engellerden biri olarak görülmektedir (Gottesfeld and Pafford 1988; Ye 2008). CO zehirlenmesinin üstesinden gelmek için bazı yöntemler geliştirilmiştir:

- Yakıttan tamamen CO çıkabilicek olan gelişmiş reformer tasarımları
- CO toleranslı katalizörlerin kullanımı
- CO'yu CO₂'ye dönüştürmek için beslemeye oksijen verilmesi
- Daha yüksek çalışma sıcaklığı
- Hidrojeni safsızlıklardan ayırmak için membran kullanımı
- Yüzeydeki CO'nun uzaklaştırılmasını sağlamak için akım veya voltaj puls etmek.

Yukarıda bahsedilen yöntemler arasında, CO toleranslı katalizörlerin kullanımı, sistemin karmaşıklığına veya maliyete ekstra katkıda bulunmaksızın CO zehirlenmesi sorunlarını çözmenin en etkili ve elverişli yolu olarak düşünülmektedir. En yaygın

kullanılan yaklaşım ise Pt'nin Ru, Sn, Rh, Mo, Fe, Ni ve Pd gibi ikinci bir metal ile birlikte kullanımıdır (Thompsett 2010). Bu alaşımlar arasından, PtRu ise CO toleransı yüksek olan en verimli anot katalizörü olarak kabul edilmektedir (Gasteiger *et al.* 1995; Spendelow *et al.* 2005). PtRu yüzeyinden CO oksidasyonunun kesin mekanizması halen tartışılmasına rağmen, aşağıdaki mekanizmalar yaygın olarak kabul edilmektedir:

- Ru'nun suyu aktivite ederek komşu bir Pt atomundaki CO'nun oksidasyonuna katkıda sağlamasını sağlayan iki fonksiyonlu bir mekanizma (Gasteiger *et al.* 1994; Oetjen *et al.* 1996; Friedrich *et al.* 1996).



- Ru'nun Pt'nin CO ile olan elektronik etkileşimlerini değiştirdiği ve dolayısıyla Pt-CO bağına zayıflattığı ve CO elektrooksidasyon aşırı potansiyelini düşürdüğü doğrudan mekanizma.

Literatür incelendiğinde ise CO toleransı üzerine yapılmış pek çok araştırmanın olduğu görülmektedir. Örneğin, (Grigoriev *et al.* 2006; Garcia *et al.* 2008) tarafından yapılan çalışmalarda, sade Pd'nin HOR aktivitesinin zayıf olduğu, çok küçük bir miktarda Pt'nin eklenmesiyle aktivenin arttığı ve saf Pt ile benzer aktiviteyi (Papageorgopoulos *et al.* 2002; Cho *et al.* 2007) sergilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca Pd'nin varlığında Pt ve PtRu'nun CO toleransının arttığı gösterilmiştir (He *et al.* 19997; Long *et al.* 2000; Papageorgopoulos *et al.* 2002). Pd'nin ikinci bir metal olarak etkisi Ru'nunkinden farklıdır ve Pd ilavesi, elektronik etki yoluyla katalizör parçacıkları üzerindeki CO örtüsünü azaltmaktadır.

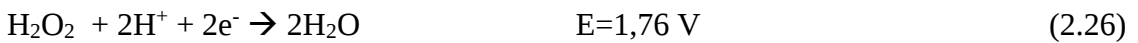
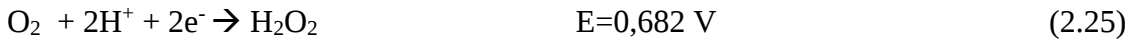
2.3.2. Katot katalizör tabakası

HOR ile karşılaştırıldığında ORR, 4 elektron içeren, birkaç temel basamağa ve güçlü reaksiyon ara ürünlerine sahip, nispeten karmaşık bir reaksiyondur. ORR'nin tam mekanizması halen iyi anlaşılamamasına rağmen elektrot malzemesine, katalizöre ve elektrolitin niteliğine bağlı olarak şekillenmektedir ve ORR için birçok reaksiyon şeması önerilmiştir. Şekil 2.17'de gösterilen mekanizma ise O_2 'nin metal yüzeyinde indirgenmesi ile ilgili olarak en çok kabul gören mekanizmadır. Asidik çözeltilerde, ORR başlıca iki yol ile oluşur:

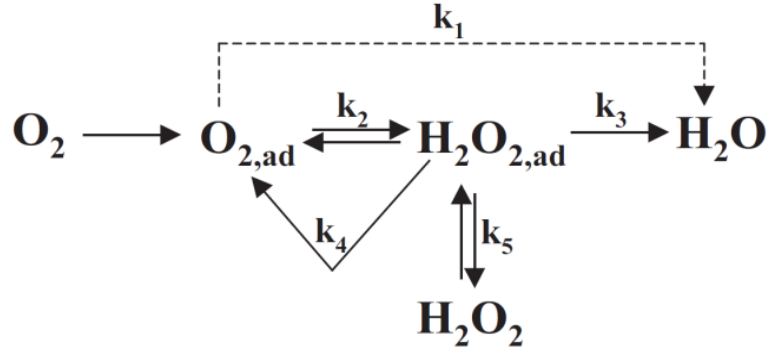
- O_2 'den H_2O 'ya doğrudan $4 e^-$ indirgeme yolu



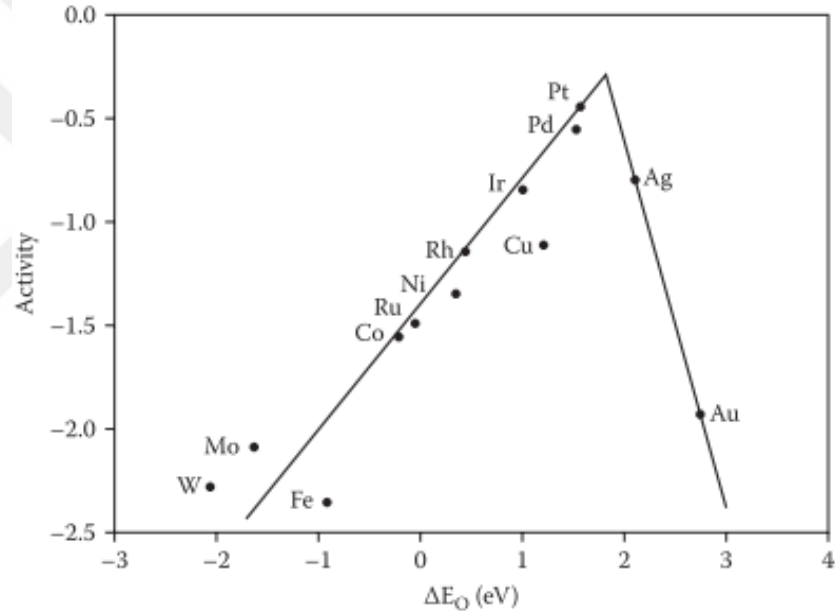
- O_2 'den H_2O_2 'ye $2 e^-$ indirgeme yolu



Şekil 2.17'de verilen reaksiyon şeması dikkate alındığında, O_2 'nin elektrokimyasal olarak ya doğrudan k_1 hız sabiti ile H_2O_2 oluşturmada H_2O 'ya indirgenmekte olduğunu (doğrudan $4 e^-$ transferi) ya da k_2 hız sabiti ile H_2O_2 'ye (sıralı $2 e^-$ indirgenmesi) indirgenmekte olduğu görülmektedir. Adsorplanan H_2O_2 ise elektrokimyasal k_3 hız sabiti ile (sıralı $4 e^-$ indirgenmesi) H_2O 'ya indirgenebilir, k_4 hız sabiti ile katalitik olarak elektrot yüzeyinde bozunmaya neden olabilir ve k_5 hız sabiti ile ayrılarak çözeltiliye geçebileceği görülmektedir. Dolayısıyla, yakıt pillerinde elektrolitte birikebilecek peroksit türlerinin yer almadığı $4 e^-$ ile doğrudan indirgemenin gerçekleşmesi son derece önemlidir. Bu anlamda, katot elektrodunda etkili bir katalizörün kullanılması oldukça önemlidir. Şekil 2.18'de çeşitli geçiş metal katalizörleri için volkan grafiği verilmektedir ve Pt, oksijen bağlanma enerjisi değeriyle en yüksek aktiviteye sahiptir.



Şekil 2.17. ORR için olası mekanizmaların şematik gösterimi



Şekil 2.18. Oksijen bağlanma enerjisinin bir fonksiyonu olarak çizilen ORR aktivitesinin volkan grafiği (Nørskov *et al.* 2004)

Katot eletrot üzerindeki Pt katalizör yükünü azaltmak için uygunlanmakta olan en yaygın strateji, ikinci bir metalin ilavesidir. Aktivitenin iyileştirilmesi aşağıdaki mekanizmalar ile açıklanabilir:

Yapısal etki: Daha küçük Pt-M (M:geçiş metali) bağ mesafelerinin, oksijenin adsorpsiyonu için uygun aktif merkezler sağlayacağı önerilmiştir (Jalan and Taylor 1983).

- **OH_{ads} inhibisyon etkisi:** OH ve OOH gibi, ORR reaksiyon ara ürünleri zehirleyici türler olarak kabul edilirler. Pt alaşımları bu zehirlenme türlerinin oluşumunu engeller ve böylece ORR aktivitesini artırır (Mukerjee *et al.* 1995).
- **Elektronik etki:** Bu etki adsorbatların Pt alaşım yüzeyleri üzerindeki bağlanma enerjisinin belirlenmesinde en önemli etki olarak görülmektedir.

Teorik hesaplamalar ve deneysel çalışmalar karbon üzerinde desteklenen Pt-M alaşımlarının (M; Fe, Co, Ni vb.) saf Pt'den daha yüksek aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir (Nørskov *et al.* 2004; Stassi *et al.* 2006; Stamenkovic *et al.* 2007). Alaşımın diğer önemli bir avantajı ise, temel metallerin Pt'nin çözünmesini ve sinterlenmesini engellemeye yönelik yardımcı olan pozitif katkısıyla katalizör kararlılığının geliştirilebilir olmasıdır. Örneğin, Yu *et al.* (2005) çalışmasında, Pt-Co katalizörlerin sade Pt katalizöründen daha iyi performans verdiğini göstermektedir. Bu karbon üzerinde Pt hareketliliğini engelleyen temel metallere atfedilebilir. Bir başka deneysel çalışmada ise, altın (Au) ile modifiye edilen Pt'nin kararlılığının sade Pt katalizörüne kıyasla çok yüksek olduğu ve 30000 çevrimden sade Pt katalizörünün yüzey alanında %45'lik bir kayıp olurken bimetalikteki Pt yüzey alanında neredeyse hiç kaybın olmadığı gözlemlenmiştir (Zhang *et al.* 2007).

Pt-M alaşımlarının olumlu etkilerine rağmen, temel metal elementlerinin kimyasal liçingi yakıt pili performansı üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir (Gasteiger *et al.* 2005). Metal katyonlar, membrandaki sülfonik gruplara protonlardan daha fazla ilgiye sahiptirler, dolayısıyla iyon değişim merkezlerini zehirleyerek proton geçişini engelleyebilirler. Ayrıca liçing, membran ve katalizör tabakası direncinin artmasına, oksijen difüzyonunun azalmasına ve membranın parçalanmasına neden olabilir. Bunların yanı sıra, alaşımın gerçek yapısının kaybolmasına neden olur. Wakabayashi *et al.* (2005) tarafından yapılan çalışmada ise, Fe, Co, Ni gibi temel metallerin oda sıcaklığında çözünmesinin, Pt-M katalizörlerin ORR aktivitesini arttırdığı gözlemlenirken, PEM yakıt pili çalışma şartları (>60 C) nedeniyle meydana gelen aşırı çözünmenin, bimetalik katalizörlerin ORR aktivitesini azalttığını göstermiştir.

2.3.2.a. Katot katalizör tabakası degradasyonları

Katot katalizörü tabakasının bozunması esas olarak Pt veya Pt alaşımlarının elektrokimyasal yüzey alanlarındaki (ECSA) kayıplardan kaynaklanmaktadır. Temel bozunma mekanizmaları (i) Pt çözünmesi (ii) Pt nanoparçacıklarının göçü ve aglomerasyonu (iii) karbon korozyonu şeklinde tanımlanabilir ve bu mekanizmalar birbirleri ile ilişkilidir.

Pt çözünmesi: Pt'nin, PEM yakıt pili çalışma koşulları altında katot katalizör tabakasındaki çözünmesi geniş bir şekilde araştırılmıştır (Ferreira *et al.* 2005; Yu and Ye 2007; Borup *et al.* 2007). Bu araştırmalar özellikle, başlatma ve kapatma gibi (start-up/shut-down) işlemler üzerine ya da başka bir ifadeyle hücre voltajındaki hızlı artışlarda (yaklaşık olarak 0,6 V'dan OCV'ye kadar) ve yakıt pili akım talebindeki ani azalma durumunda gerçekleşen katalizör tabakasındaki Pt çözünmeleri üzerine gerçekleştirilmektedir.

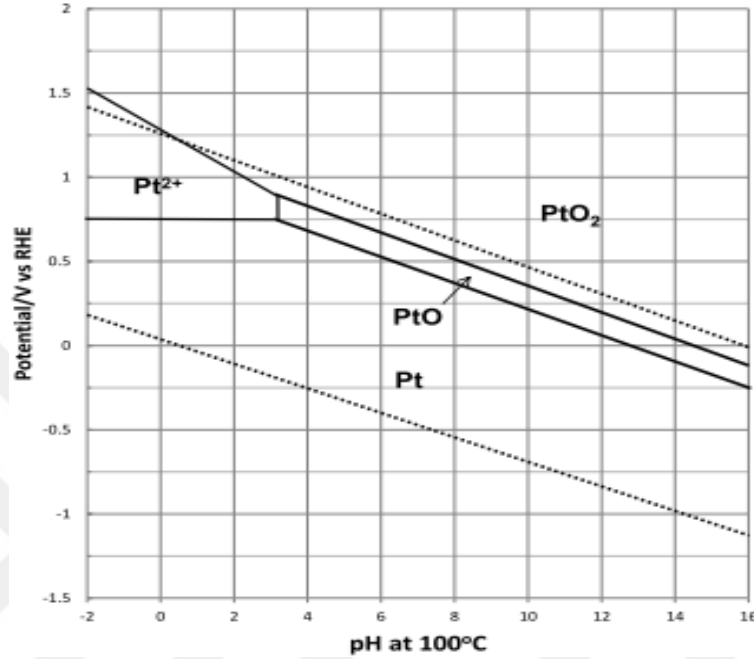
PEM yakıt pili katotu, asidik ve oldukça oksidatif bir ortamdır. Şekil 2.19'da yığın Pt malzemesinin elektrolit pH'sının ve elektrot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak termodinamik davranışı gösterilmektedir ve bu diyagram Pourbaix diyagramı olarak bilinmektedir (Pourbaix 1959).

Pt Pourbaix diyagramı, aşağıda belirtilen yüzey oksidasyonu ve oksit redüksiyonu işlemlerini içeren 2.27 ve 2.28 eşitliklerine göre düşük pH'da Pt'nin yaklaşık olarak 1V'luk potansiyelin üzerinde çözüneceğini göstermektedir.



Çözünen Pt (Pt^{2+}), özellikle suyun fazlaca üretildiği yüksek akım yoğunluklarında hücreden dışarı atılabilir, iyonomer membran içerisine göç edebilir veya var olan Pt nanoparçacıklarının yüzeyinde yeniden birikerek Ostwald olgunlaşması olarak bilinen

daha büyük parçacıkların oluşumuna neden olabilir. Dolayısıyla, Pt'nin çözünmesi ECSA alanın ve aktivitenin kaybolmasına neden olmaktadır.



Şekil 2.19. Potansiyele ve pH'a bağlı olarak Pt için kararlılık grafiği (Lee 1981)

Pt göçü ve aglomerasyonu: Karbon ile desteklenen Pt parçacıkları sabit değildir. Dolayısıyla göç ederek daha büyük parçacıklar oluşturabilir ve aktif yüzey alanında kayıplara neden olabilirler. Dolayısıyla katalizör sentezi esnasında Pt ile karbon arasındaki etkileşimin yanı sıra Pt öncülü ile karbon etkileşimi, katalizörün kararlılığı açısından çok önemlidir. Bu nedenle, Pt göçünü ve aglomerasyonunu engellemek için kararlı katalizör desteklerinin kullanılması ve metal-destek etkileşimini güçlendirmek için uygun katalizör hazırlama yönteminin seçilmesi gerekmektedir.

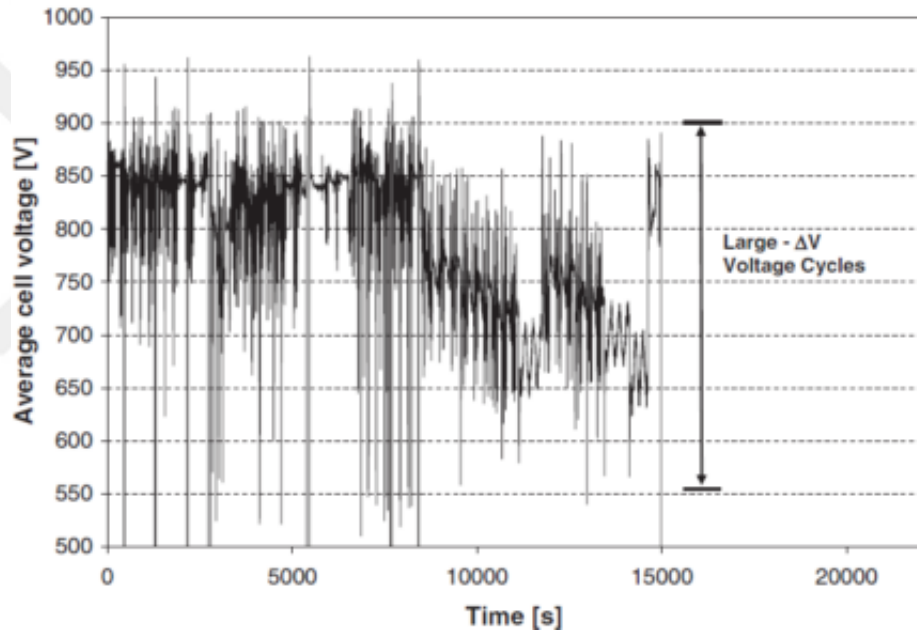
Karbon korozyonu: PEM yakıt pilleri için en yaygın olarak kullanılan katalizör desteği olmasına rağmen, karbon desteği aslında PEM yakıt pilleri çalışma koşullarında termodinamik olarak kararsızdır. Elektrokimyasal karbon destek korozyonu:



$$E = 0,207 \text{ V}$$

$$(2.29)$$

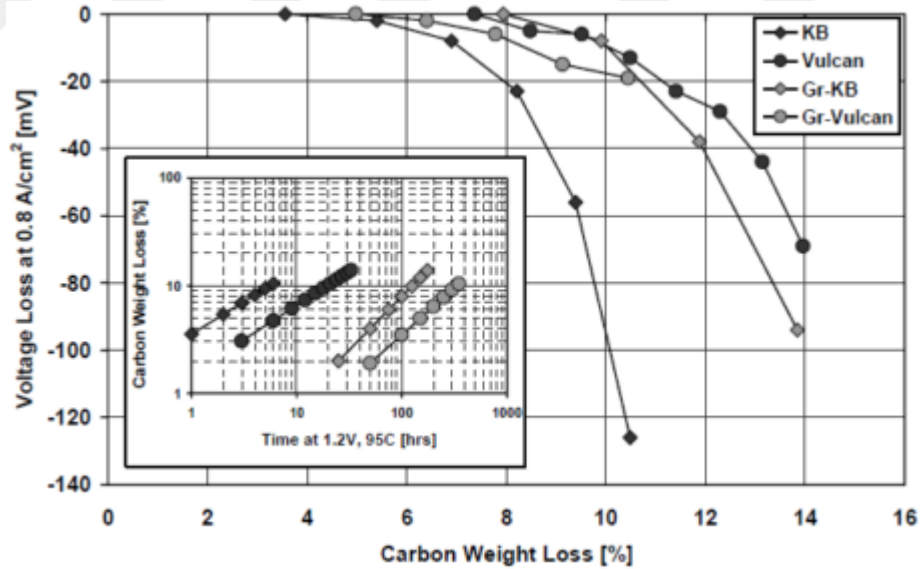
şeklinde gerçekleşir. Eşitlik (2.29) ile verilen reaksiyon, tekli bir yakıt pilinin çalıştığı potansiyelde ($<1V$) ihmal edilebilir bir derecede yavaş gerçekleşir ancak otomotiv PEM yakıt pili sistemleri gibi büyük ticari uygulamalı sistemlerde bu durum oldukça önemlidir. Örneğin, Şekil 2.20’de de gösterildiği gibi, bir otomotiv PEM yakıt pili aracın kullanım ömrü boyunca (5500 saat) yaklaşık 300,000 V döngüsünü içeren önemli bir dinamik çalışma koşuluna maruz kalmaktadır ve bu durum hem anot hem de katottaki potansiyellerde bir artışa neden olup karbonun korozyon sürecini hızlandırarak PEM yakıt pili performansı üzerinde olumsuz etkiler oluşturabilmektedir.



Şekil 2.20. Zaman içindeki ortalama hücre voltajını gösteren otomobil yakıt pili aracı sürüş döngüsü (Yu *et al.* 2009)

Karbon desteği korozyona uğradığında, Pt nanoparçacıkları daha büyük parçacıklar halinde toplanır ve/veya destek malzemesinden ayrılır, sonuç olarak ECSA ve katalitik aktivitede azalma gözlenir. Aşırı korozyon durumunda ise, katalizör tabakasının gözenekli yapısı bozulabilir ve gaz erişim yolları bloke olabileceğinden dolayı kütle transfer direncinde artış gözlenebilir. Şekil 2.21’de farklı karbon bazlı malzemeler için $0,8 \text{ A/cm}^2$ ’de ölçülen hücre voltaj kaybına karşı karbon ağırlık kaybı grafiği yer almaktadır. Ayrıca rapor edilen bazı çalışmalar karbon korozyon hızının Pt varlığı ile hızlanabileceğini öne sürmektedir (Roen *et al.* 2004; Siroma *et al.* 2005).

Bu sorunu çözmek için, korozyona dayanıklı katalizör destek malzemeleri geliştirmeye yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir ve son yıllarda iletken seramik veya oksit içeren kompozitler destek malzemesi olarak çalışılmıştır; bunlar arasında ITO, WO_3 , TiO_2 , CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, WC, Ti_4O_7 , NbO_2 , TiN, TiB_2 ve SiC yer almaktadır (Ioro *et al.* 2005; Sakurai *et al.* 2005; Chhina *et al.* 2006; Ruettinger *et al.* 2006; Rajeswari *et al.* 2007; Sasaki *et al.* 2008; Von Kraemer *et al.* 2008; Avasarala *et al.* 2009; Lu *et al.* 2010; Shen *et al.* 2010; Yin *et al.* 2011). Karbon nanotüp (CNT), nanofiber (CNF), nanoboyun (CNH), nanosarmal (CNC) gibi özel gözenek yapılarına sahip çeşitli grafitleştirilmiş karbon destek malzemeleri de araştırılmıştır. Grafitli yapıdaki elektronik yapısal kusurlar, metal nanoparçacıklar ile yüksek etkileşim enerjisi vererek dayanıklılığın artmasına katkı sağlamaktadır. Ancak, desteğin inert yüzeyinde, Pt nanoparçacıklarının sabit olarak tutunabileceği sınırlı miktarda aktif merkez bulunmaktadır. Dolayısıyla, katalizör dağılımı ile katalizör destek etkileşimi arasında makul bir dengenin sağlanması, yakıt pili performansı açısından büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.21. Farklı karbon bazlı malzemeler için $0,8 \text{ A/cm}^2$ 'de ölçülen hücre voltaj kaybına karşı karbon ağırlık kaybı (Yu *et al.* 2006)

2.4. PEM Yakıt Pili Katalizörlerinde Kullanılan Destek Malzemeler

Yakıt pili elektrokatalizörlerinin çoğunda hem ORR hem de HOR için sağladıkları yüksek katalitik aktivite nedeniyle Pt katalizörler kullanılmaktadır. Pt, aktif ve kararlı olmasının yanı sıra oldukça pahalı bir malzemedir. Bu nedenle, bir destek malzemesi üzerinde aktif olan bu Pt metal parçacıklarının dağıtılması, metal yükleme miktarının azaltılmasına ve yakıt pili maliyetinin azalmasına yardımcı olmaktadır.

Bir katalizör malzemesinin aktivitesi ve dayanıklılığı, katalizör ve destek arasındaki etkileşimin yanı sıra Pt nanoparçacıklarının boyutuna ve destek malzemesi üzerindeki dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Chen *et al.* 2002; Zhou *et al.* 2007). Bu nedenle kullanılacak olan destek malzemesi, iyi bir katalizör performansı için çok önemli rol oynamaktadır. Dolayısıyla bir PEM yakıt pili destek malzemesi seçiminde, desteğin yüzey alanı, elektriksel iletkenliği, hidrofobisitesi, morfolojisi, porozitesi ve korozyon direnci gibi dikkat edilmesi gereken önemli parametreler bulunmaktadır.

Yakıt pillerinde kullanılacak olan bir karbon destekte olması istenilen ideal özellikler ise (i) yüksek seviyede katalizör dağılımı sağlamak için yüksek spesifik yüzey alanı (ii) elektrokimyasal reaksiyon süresince kolay elektron transferi için yüksek elektriksel iletkenlik (iii) karbon destek ve katalizör parçacıkları arasında iyi bir etkileşim için uygun yüzey kimyası (iv) reaktanların yeterli difüzyonu için uygun por yapısı (v) yüksek korozyon direnci ve düşük maliyettir. Günümüzde ise sağladıkları üstün avantajları nedeniyle yaygın olarak kullanılan karbon tabanlı destek malzemelerinin yanı sıra metaller, metal oksitler ve iletken polimerler, karbürler, nitritler, kompozitler gibi pek çok yakıt pili destek malzeme türleri de geliştirilmiştir (Wang *et al.* 2011)

2.4.1. Karbon tabanlı destek malzemeleri

Karbon malzemeler, hem asidik hem de bazik ortamdaki kararlılıkları, iyi elektrik iletkenliği, yüksek korozyon direnci, yüksek spesifik yüzey alanı ve yüzey özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan katalizör destek malzemeleridir. Karbon malzemeler

üzerinde desteklenen metal nanoparçacıklarının boyutu, morfolojisi, kararlılığı ve destek üzerindeki dağılımı kullanılan destek malzemesinin özellikleri ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle, karbon desteğin optimizasyonu PEM yakıt pili teknolojisinin gelişimi için oldukça önemlidir. Günümüze kadar da pek çok alternatif karbon temelli malzemelerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır.

2.4.1.a. Karbon siyahı (CB)

CB aynı zamanda fırın siyahı, asetilen siyahı, kanal siyahı ve termal siyahı adlarıyla üretim prosesine atıfta bulunabilen isimlerle bilinmektedirler. Hidrokarbonların pirolizi gibi yöntemler ile üretilirler ve üretim koşullarına bağlı olarak parçacık boyutları ve yapısal özellikleri değişiklik göstermektedir. Çizelge 2.5’de literatürde yaygın olarak kullanılan CB türleri için yüzey alan ve parçacık boyut bilgileri özetlenmektedir.

Karbon siyahı türleri arasından Vulcan XC-72, yakıt pili araştırmalarında yaygın kullanılan ve CNT, grafen, düzenli mezogözenekli karbon (OMC) gibi yeni üretilen karbon bazlı malzemelerin rekabet etmesi gerekli olan standart bir destek malzemesidir. Elektriksel iletkenlikleri 0,1-10 S/cm aralığında değişmektedir (Walker 1981).

Çizelge 2.5. Yakıt pili çalışmalarında kullanılan farklı karbon siyahı malzemelerine ait yapısal özellikler

Karbon siyahı	BET yüzey alanı (m ² /g)	Parçacık boyutu (nm)
Vulcan XC-72R	254	30
Black Pearly 2000	1475	15
Ketjenblack DJ-600	1300	40
Acetylene Black	64	42

Yapılan çalışmalar, CB’lerin yüzey alanının Pt nanoparçacık boyutunu ters orantılı bir biçimde etkilediğini ve katalizör hazırlama yönteminin Pt/C’nin yüzey alanı ve katalitik aktivitesi üzerinde muazzam bir etkisi olduğunu göstermektedir. CB’ler PEM yakıt pili katalizör tabakalarının önemli bir elemanı oldukları için, yapılan çalışmalar CB’ler ile

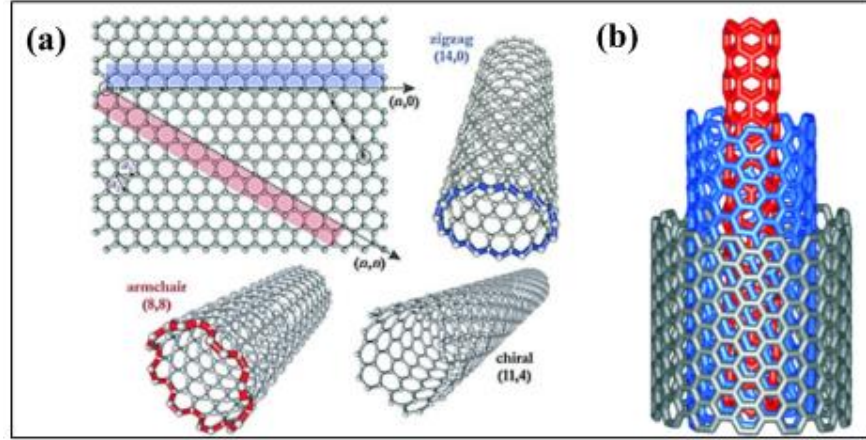
ilgili sorunların çözümüne yönelik alternatif sentez yöntemleri ile iyileştirilmiş faaliyetleri kapsamaktadır.

2.4.1.b. Karbon nanotüp (CNT)

CNT, en basit manada nanometre çaplı ve mikrometre boylu borusal yapılardır (Dresselhaus *et al.* 2004; Charlier *et al.* 2007). Başka bir deyişle CNT, yapısal açıdan ele alındığında tek veya çok grafen katmanlı içi boş silindirik bir yapı olarak düşünülebilir (Şekil 2.22) (Kuchibhatla *et al.* 2007). Bu silindirin çapı 0,4 nm'den 100 nm veya daha yüksek değerlere çıkabilir (Maultzsch 2004). Üretim yöntemi ve şartlarına bağlı olarak çok farklı olabilen CNT'lerin yapıları ise yüzlerce µm'den cm mertebesine kadar çıkabilir (Dai 2002).

CNT'ler genelde kendisini oluşturan grafen duvar sayısına göre sınıflandırılır. Temelde nanotüpün yapısı, grafen borusu biçimli tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) şeklindedir. SWCNT'ler, 1-2 nm aralığında değişen ve Gauss dağılımı gösteren çap değerlerine sahiptir (Maultzsch 2004). Ancak zeolit gözenekleri içerisinde sentezlenmek sureti ile 0,4 nm kadar küçük çaplı SWCNT'ler de üretilebilmiştir (Wang *et al.* 2000; Terrones 2003). SWCNT'ler, kendisini oluşturan grafen silindirik tüp eksenine göre yönelimine bağlı olarak üç farklı türde gerçekleşebilir: “koltuk”, “zigzag”, “kiral” nanotüpler (Chen *et al.* 2000). Şekil 2.22 (a)'da bu yönelimler ile elde edilen CNT yapıları görülebilmektedir.

Çok duvarlı karbon nanotüp (MWCNT) ise, ikiden fazla grafen duvarına sahip nanotüpler olarak tanımlanabilir (Şekil 2.22 (b)). MWCNT'lerin iç çapları 0,4 nm'ye kadar inebilmekle beraber (Qin *et al.* 2000) genellikle 5 nm civarındadır (Maultzsch 2004). Dış çapları ise yaklaşık olarak 15 nm mertebesindedir. MWCNT'lerde duvarlar arası mesafe ise 0,34 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.22. (a) SWCNT'nin üç farklı yapısının şematik gösterimi (b) MWCNT'nin yapısının oluşumu (Balasubramanian *et al.* 2005)

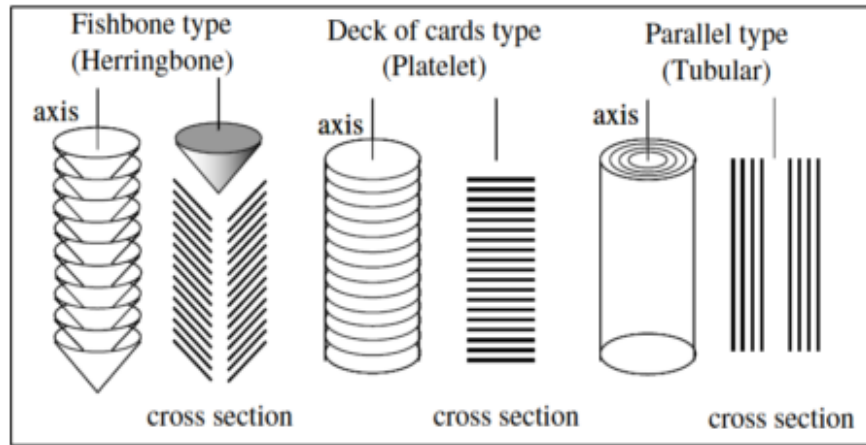
Nanotüplerin yapısı değiştikçe, mekanik, elektronik, termal ve yüzey özelliklerinde de değişiklikler meydana gelmektedir. Örneğin, MWCNT'ler daha fazla iletkenlik gösterirken, SWCNT'ler daha geniş yüzey alanlarına sahiptirler. Bu durum ise CNT'leri farklı uygulamalar için cazip bir malzeme haline dönüştürmektedir. Bu uygulamalara örnek olarak, nanoelektronikler, kimyasal sensörler, katalizör destek malzemeleri, kompozit malzemeler verilebilir.

Karbon esaslı bir malzeme olan CNT'nin, katalizör destek malzemesi olarak kullanımı üzerine pek çok çalışma yapılarak PEM yakıt pillerinde uygulanabilirlikleri araştırılmıştır. Yapılan araştırma sonuçlarında ise geleneksel karbon tabanlı katalizörlere kıyasla daha iyi performanslar elde edilmiştir. Örneğin, Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Pt/CNT ile hazırlanan MEA'nın polarizasyon eğrisinin Pt/CB'den daha iyi olduğu gözlemlenmiştir (Wang *et al.* 2005). Matsumoto *et al.* (2004) CNT tabanlı destek malzemesi ile hazırlanan katalizörde Pt kullanımı % 60'a kadar azaltılmıştır. Ayrıca yapılan dayanım testlerinde de oldukça tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir. Wang ve arkadaşları (2006'da) tarafından yapılan dayanım testleri sonucunda 168 saat sonra Pt/C katalizörü için %90 ECSA kaybı gözlemlenirken Pt/CNT için %37'lik ECSA kaybı gözlemlenmiştir. Bir başka çalışmada ise Shao *et al.* (2006) CNT'nin elektrokimyasal oksidasyonuna karşı dayanımının CB'den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Genel olarak bakıldığında ise, CNT esaslı katalizör destek

malzemeleri, işlevini kaybetmeden uzun ömürlü çalışma ve metalle kendine has etkileşimi gibi üstünlükler sergilemektedir (Sarp *et al.* 2003). Ancak CNT'nin sergilediği avantajlarının yanı sıra, PEM yakıt pillerinde uygulanabilir hale gelebilmesi için aşılması gereken bir takım sorunlar mevcuttur. Bunların başında ise, CNT sentezinin maliyetli ve büyük ölçeklerde gerçekleşememesi yer almaktadır. Dahası, karmaşık sentez prosedürleri nedeniyle, elde edilen CNT kalitesi üreticiden üreticiye değişiklik göstermektedir.

2.4.1.c. Karbon nanofiber (CNF)

CNF'ler, büyüme prosesi ile belirlenen spesifik grafit plakalardan oluşurlar. Temelde üç tip CNF bulunmaktadır. Bunlar, Şekil 2.23'de gösterildiği gibi balık kılçığı (herringbone), plaka (platelet) ve boru (tubular) şeklindedir. CNF'ler çok incedirler ve içlerinde oyuk içermezler. Çapları 500 nm'ye kadar, uzunlukları ise bir kaç milimetreye kadar çıkabilir. BET yüzey alanları ise yapıya bağlı olarak 80 ile 200 m²/g arasında değişiklik gösterir.



Şekil 2.23. CNF'nin üç yapısının şematik gösterimi (Lee *et al.* 2006)

CNF destekli katalizörlerin yakıt pillerindeki performansları üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Zheng *et al.* 2007; Zheng *et al.* 2008; Li *et al.* 2010). Li *et al.* (2010) tarafından yapılan çalışmada CNF esaslı MEA'ların pil performanslarının CB esaslı

MEA'ya kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Buna ek olarak, CNF'lerin devamlı olarak elektrik iletim yolu sağlayabildikleri ve böylece yüksek Pt kullanımı sağlayabildikleri bulunmuştur. Bu ise CNF'nin katalizör desteği olarak kullanımında Pt yükleme miktarının önemli oranda azaltılabileceğini göstermiştir. Yapılan bir çalışmada, %5 Pt yüklü plaka ve şerit tipli CNF katalizörlerinin metanol oksidasyon aktivitelerinin %25'lik Pt yüklü CB katalizörü ile kıyaslanabilir düzeyde olduğu görülmüştür (Bessel *et al.* 2001). Ayrıca yazarlar, CNF ile desteklenen katalizörlerin CO zehirlenmesine daha az duyarlı olduklarını bulmuşlardır. CNF esaslı katalizörler ile ilgili olarak dayanım testleri de gerçekleştirilmiştir. Anderson *et al.* (2013) tarafından yapılan çalışmada CNF destekli Pt katalizörlerin 0-1,6 V aralığında 5000 taramadan sonra ECSA değerinde %29 oranında artış gözlenirken, Vulcan esaslı katalizörde ECSA değerinde %41'lik bir azalma gözlenmiştir. Kang *et al.* (2012) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, CNF destekli PtRu katalizörlerinin ticari PtRu katalizörlerine kıyasla daha yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığa sahip olduğu gözlenmiştir.

2.4.1.d. Mezogözenekli karbon (MC)

CNT ve CNF'lerin pekçok avantajlarının bulunmasına rağmen büyük ölçeklerde üretim için bir çok engelin aşılması gerekmektedir. Bu anlamda MC'lerin sahip oldukları yüksek yüzey alanları ve yüksek elektriksel iletkenliğinin yanı sıra maliyetinin CNT ve CNF'e kıyasla düşük olması onları ilgi odağı haline getirmeyi başarmıştır. MC'ler düzenli (OMC) ve düzensiz (DOMC) olmak üzere ikiye ayrılırlar. OMC'ler düzgün gözenek yapıları ile yüksek yüzey alanı ve iletkenlik sağlarlar ve sıralı mesoporoz silika şablonlarının kullanımı ile hazırlanabilirler. Sentez parametrelerinin kontrolü ile yapıya farklı özellikler kazandırılabilir. Ayrıca yapıdaki 3 boyutlu tekdüze dağılımlı mezokürelerin varlığı reaktanların ve ürünlerin difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. OMC'ler yakıt pillerinde katalizör destek malzemesi olarak pek çok araştırmada kullanılmıştır. Song *et al.* (2010) tarafından yapılan bir çalışmada MC'lerin gözenek morfolojisinin Pt'nin elektrokatalitik aktivitesi üzerine etkileri incelenmiştir. OMC ve DOMC'lerin benzer por hacmine, BET yüzey alanına ve gözenek boyutuna, sahip olmalarına rağmen OMC'lerde daha çok elektrokimyasal aktif Pt bölgesinin varlığı

gözlemlenmiştir. Bu ise katalizör destek malzemesinin gözenek morfolojisinin katalizörün aktivitesi üzerine ne kadar önemli bir rolü olduğunu ortaya koymaktadır. OMC'nin katalizör destek malzemesi olarak ilk kullanımına dair rapor Joo *et al.* (2001) tarafından gerçekleştirmiştir. BET yüzey alanı $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ olan OMC destekli Pt katalizörünün geleneksel karbon destekli Pt katalizörlerine kıyasla oksijen indirgenmesine karşı üstün elektrokatalitik kütle aktivitesi sergilediğini bulmuşlardır. OMC ile bimetalik katalizör sistemlerde incelenmiştir. Salgado *et al.* (2010) tarafından yapılan çalışmada, CMK-3 üzerine PtRu elektrokatalizörleri oluşturularak DMFC'de pil performansları değerlendirilmiştir. PtRu/CMK-3'ün Vulcan XC-72 karbon desteğine kıyasla daha yüksek MOR aktivitesi gösterdiği görülmüştür.

2.4.1.e. Grafen ve grafen oksit

Grafen, 2004 yılında keşfinin ardından olağanüstü özelliklerinin farkedilmesi ile yoğun bir biçimde araştırılmaya başlanmış ve ilerleyen zamanla bu ilgi, söz konusu malzemenin özellikle nanobilim olmak üzere pek çok farklı sahada bir “fenomen”e dönüşmesine yol açmıştır. Grafen, bilinen en ince malzemedir ve karbon atomlarının bal peteği şeklinde düzenlenmesi ile elde edilen iki boyutlu bir yapıdır. Bir atom kalınlığına sahip olmasına rağmen, çelikten daha güçlü ve mükemmel elektriksel iletkenliğe sahiptir. Yakıt pili katalizörlerinin ve katalizör desteklerinin de içerisinde bulunduğu pek çok uygulamada kullanılmaktadır.

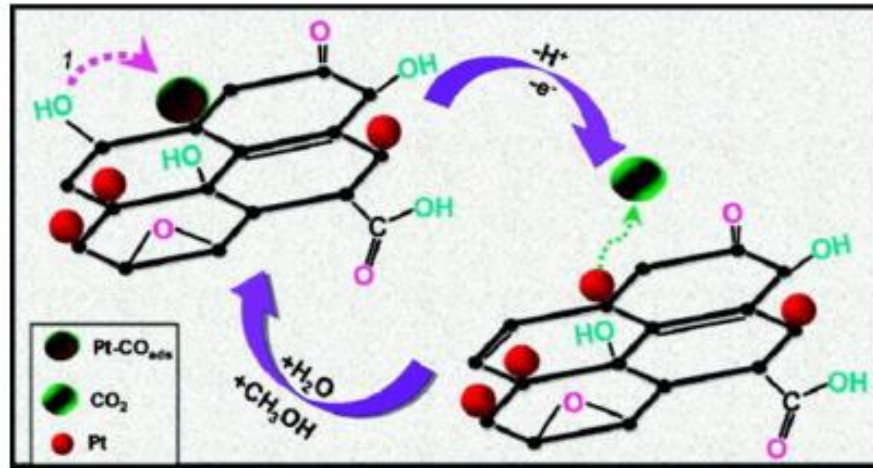
Teorik hesaplamalar, tek katmanlı grafen için mümkün olabilecek en yüksek yüzey alanının $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ olabileceğini göstermiştir. Ancak, grafen tabakalarının bir araya gelme eğilimlerinden dolayı elde edilen yüzey alanı değerleri teorik değerinden oldukça düşüktür. Literatürde yer alan çalışmalarda, uygulanan sentez prosedürüne bağlı olarak yüzey alanı 270 ile $1550 \text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişmektedir (Machado *et al.* 2012)

Tek katmanlı grafenin katalizör desteği olarak kullanımı henüz rapor edilmemiştir ancak birkaç katmanlı grafen ile umut verici bazı sonuçlar elde edilmiştir. Literatürde yer alan raporlar da grafen destekli Pt ve Pt-alaşımli katalizörlerin, oksijen indirgenmesine ve

alkol oksidasyonuna karşı yüksek katalitik aktivite sergilediği gözlemlenmiştir (Xu *et al.* 2008; Kou *et al.* 2009; Liu *et al.* 2010; Dong *et al.* 2010; Singh *et al.* 2011; Soin *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2011). Ayrıca yapılan çalışmalarda, Pt/grafen katalizörlerinin ticari katalizörlere kıyasla yüksek CO toleransı ve elektrokimyasal kararlılık sergilediği rapor edilmiştir (Kou *et al.* 2009; Shao *et al.* 2010; Yoo *et al.* 2011).

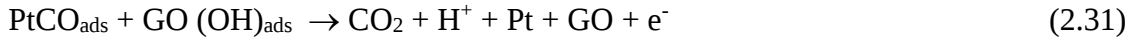
Grafen oksit (GO)'de hidrofilitesi ve mekaniksel mukavemetinden dolayı çok fazla ilgiyi ve dikkati üzerine çekmiştir. GO, grafene kıyasla daha düşük iletkenliğe sahiptir ancak kimyasal olarak ayarlanabilirliği söz konusu malzemeyi yakıt pillerinde katalizör desteği olarak kullanımı için çekici hale getirmektedir. Grafen yapısı içerisindeki fonksiyonel oksijen grupları yüzey üzerinde metal nanoparçacıklarının tutunabileceği kusurlar ve kenar düzlemleri oluşturur. Bu durum ise iyi dağılmış küçük boyutlu metal parçacıklarının oluşumuna neden olmaktadır.

Şekil 2.24'te gösterilen diyagramda, geliştirilmiş CO toleransı, kovalent bağlanmış fonksiyonel oksijen grupların varlığına ve Pt ile GO desteği arasında iki işlevli bir mekanizmanın varlığına atfedilmektedir.



Şekil 2.24. Pt/GO katalizörü üzerine adsorplanmış CO_{ads} türlerinin CO_2 'ye dönüştürülmesini açıklayan şematik diyagram (Sharma *et al.* 2010)

GO'nun hidrofilik özelliği, Pt üzerinde adsorbe edilen CO'yu kolayca okside eden su aktivasyonunu artırır. Önerilen mekanizma ise şu şekildedir:



Yüzeydeki fonksiyonel oksijen gruplarının beraberinde getirdiği avantajların yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır ve yapılan çalışmalarda, bu fonksiyonel oksijen gruplarının karbon korozyonunu teşvik ederek katalizörün dayanımını azalttığı da gösterilmiştir (Yu *et al.* 2007). Ayrıca, kompleks sentez yöntemleri büyük ölçekte üretim için elverişli değildir.

2.4.2. Metal oksit tabanlı destek malzemeleri

İletken metal oksitler, makul yüzey alanı, mekanik mukavemet, termal ve hidrotermal kararlılıkları nedeniyle yakıt pili uygulamalarında bir diğer alternatif katalizör desteği olarak kullanılmaktadırlar. Yakıt pili performansı için yeterli katalitik aktiviteye sahip olmalarının yanı sıra, katalizör parçacıklarının uniform olarak dağılmasına ve etkili metal destek etkileşiminin gerçekleşmesine olanak tanımaktadırlar.

2.4.2.a. Ti, Sn tabanlı oksitler

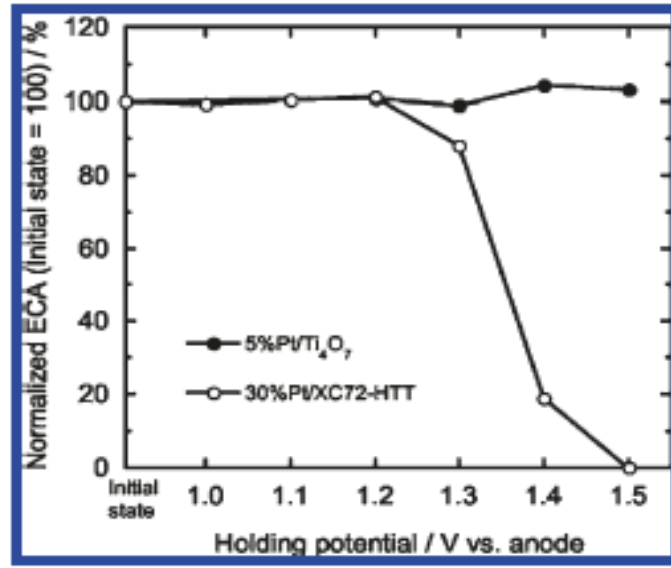
Son yıllarda, $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 < n < 10$) elektrokatalizörler için destek malzemesi olarak dikkat çekmeyi başarmıştır. $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ seri oksitleri arasında, bazı oksitler oda sıcaklığında karbon malzeme benzeri yüksek elektriksel iletkenlik sergilemektedir (Bartholomew and Frankl 1969; Marezio *et al.* 1973). Ancak, bazı iletken oksitler hem hidrojen hem de oksijen verme reaksiyonlarının her ikisi içinde düşük katalitik aktivite gösterirler dolayısıyla bu metal oksitlerin elektrot veya katalizör olarak kullanımından ziyade katalizör destek malzemesi olarak kullanımı daha uygun olarak değerlendirilmektedir (Przyluski and Kolbrecka 1993; Kolbrecka and Przylyski 1994; Farndon and Pletcher 1997). $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ serinin iki kompozisyonu olan Ti_4O_7 ve Ti_5O_9 , tuzlu çözeltiler, asit

çözeltiler ve alkali sıvılar gibi aşındırıcı ortamlardaki yüksek elektrik iletkenliği ve yüksek kimyasal kararlılığı ile üstün özellikli malzemeler olduklarını kanıtlamışlardır. Örneğin, Ti_5O_9 oda sıcaklığında 10^2 S/cm'nin üzerinde elektriksek iletkenlik segilerken (Smith and Walsh 1998), Ti_4O_7 oda sıcaklığında 10^3 S/cm'nin üzerinde elektriksel iletkenlik sergilemektedir (Bartholomew and Frankly 1969).

Ti_4O_7 , modifiye bir prosedür (Kolbrecka and Pryzylski 1994) ile TiO_2 'den sentezlenebilir (Chen *et al.* 2003). Ultra ince rutil TiO_2 ilk olarak tüp fırın içerisinde argon atmosferinde daha sonra 50 dakika boyunca 1050°C 'de H_2 altında indirgenir ve tek fazlı Ti_4O_7 tozu elde edilir. Elde edilen bu toz, Pt, Ru, Ir gibi değerli metaller için katalizör desteği olarak kullanılarak yakıt pili uygulamaları için uygulanabilirlikleri değerlendirilmiştir. Yüksek katalitik aktiviteye ve kararlılığa sahip oldukları gözlemlenmiştir (Chen *et al.* 2003).

Bir başka çalışmada Ioroi *et al.* (2005), Ti_4O_7 desteğinin ticari Vulcan XC-71 karbon desteğine kıyasla PEM yakıt pili çalışma şartları altında >1 V voltta çok daha az anodik korozyon akımı gösterdiğini belirtmişlerdir. Ayrıca, Ti_4O_7 destekli Pt katalizörleri, yakıt pili çalışma koşulları altında 80°C 'de karbon destekli Pt katalizöre kıyasla hem HOR hem de ORR için karşılaştırılabilir spesifik aktivite göstermişlerdir.

Ioroi *et al.* (2008)'de Pt/ Ti_4O_7 katalizörünü kullandıklarında, Pt/XC72 katalizörüne kıyasla katalizör kararlılığında önemli bir gelişme olduğunu göstermişlerdir. Sabit bir potansiyelde tutularak elde edilen elektrokimyasal aktif alan değişimini gösteren grafik Şekil 2.25'de gösterilmektedir. Pt/ Ti_4O_7 katalizörünün belirlenen potansiyel aralığında kararlı olduğu, %30 Pt/XC72-HTT katalizörünün ise 1,3V'dan daha yüksek potansiyellerde kararlık gösteremediği gözlenmiştir. Bu durum ise yazarlar tarafından katalizör tabakasındaki karbon korozyonundan kaynaklı bir durum olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca Pt/ Ti_4O_7 katalizörü tekli bir pil hücresinde katot katalizörü olarak 80°C 'de H_2/O_2 reaktanları ile 350 saatlik süre boyunca test edilerek metal oksit destekli katalizörün kararlılığı onaylanmıştır.

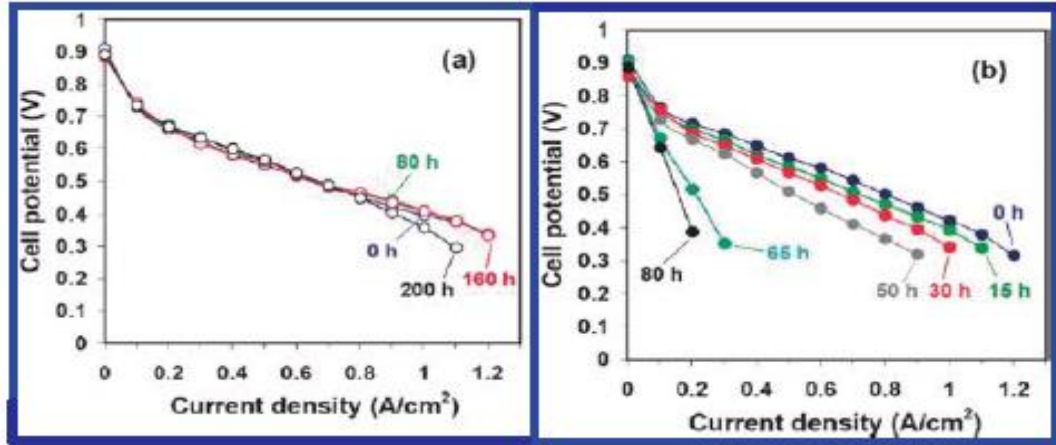


Şekil 2.25. %5 Pt/ Ti₄O₇ ve %30 Pt/XC72-HTT katalizörleri için potansiyelde tutma test grafiği

Bir ticari ürün olan Ebonex (Atraverda Ltd., Sheffield, İngiltere) esas itibariyle Ti₄O₇ ve Ti₅O₉'den oluşan indirgenmiş titanyum oksit fazlarına sahip elektriksel olarak iletken bir seramik bileşiktir (Dieckmann and Langer 1998) ve katalizör desteği olarak kullanılmaktadır. Pollock *et al.* (1984) Ru ve Pt katalizörlerini Ebonex yüzeyinde oluşturmaya çalışmışlardır. Ancak, Ebonex yüksek iletkenliğe, iyi kimyasal ve mekanik kararlılığa sahip olmasına rağmen, yüzeyinde elektron transfer reaksiyonlarının çok yavaş olduğu bildirilmektedir (Miller *et al.* 1989; Graves *et al.* 1991; Park *et al.* 1995). Ayrıca bu malzeme, metalin yüzeye tutunabilmesine yardımcı olabilecek porlu ve pürüzlü bir yüzeye sahiptir (Graves *et al.* 1991; He *et al.* 1996). Farndon *et al.* (1997) araştırmasında Ebonex desteği ile Pt parçacıkları arasındaki yüzey etkileşimini incelemiştir. Birçok araştırmacı (Ioroi *et al.* 2008; Vracar *et al.* 2006) ise Ebonex'in katalitik aktiviteyi değiştirmek için yüklenen metal ile etkileşim kurabileceğini öne sürmüştür ve Slavchava *et al.* (2005) tarafından yapılan çalışma ile de doğrulanmıştır. Çalışmalarında, Pt ve PtCo nanoparçacıklarını Ebonex destek üzerinde borhidrür indirgeme yöntemiyle oluşturmuşlardır. Metal destek etkileşimi nedeniyle PtCo/Ebonex katalizörünün düşük potansiyellerle başlayan oksijen verme reaksiyonunu kolaylaştırdığı gösterilmiştir. ORR için de, PtCo/Ebonex katalizörü Pt/Ebonex ve sade PtCo katalizörüne kıyasla daha yüksek reaksiyon hızı göstermiştir.

Vracar *et al.* (2006) tarafından yapılan çalışmada ise, Pt/Ebonex katalizörünün, polikristal Pt'ye kıyasla, daha iyi ORR sergilediği gözlenmiştir. Bu durumun, Pt nanoparçacıkları ile Ebonex destek arasındaki etkileşimden kaynaklı olabileceği ifade edilmiştir. Bir başka çalışmada ise Farndon *et al.* (1997) ve Chen *et al.* (2003), Pt /Ebonex'in alkali ve asidik ortamdaki elektrokimyasal kararlılıklarını incelemişlerdir. Pt/Ebonex katalizörünün (2 mg/cm^2 Pt yüklü) 1M NaOH içerisinde 500 saat için kararlı olduğu gösterilmiştir. Ancak ne yazık ki, Pt/Ebonex 0,5 M H_2SO_4 asit çözeltisi içinde oldukça kısa bir süre için elektrokimyasal kararlılığını koruyabilmiştir.

Huang *et al.* (2009) ise çalışmasında TiO_2 destekli Pt katalizörü kullanarak yakıt pili güvenilirliğini ve dayanıklılığını geliştirmeye yoğunlaşmışlardır ve poröz TiO_2 hazırlamak için pluronik P123'ü sürfaktan olarak kullanmışlardır. Daha sonra, poröz TiO_2 'yi NaBH_4 , H_2PtCl_6 ve sodyum dodesil sülfat ile karıştırarak Pt/ TiO_2 elektrokatalizörünü hazırlamışlardır. Hazırladıkları Pt/ TiO_2 elektrokatalizörünün Pt/C'ye kıyasla daha fazla elektrokimyasal kararlılık ve daha fazla performans verdiği gözlenmiştir. Şekil 2.26'da Pt/ TiO_2 ve Pt/C elektrokatalizörleri için 0-200 ve 0-80 saat arasında 1,2 Voltta tutularak alınan polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Pt/ TiO_2 için alınan polarizasyon eğrileri 200 saatlik bir korozyon sonrasında bile oldukça benzer iken Pt/C için alınan polarizasyon eğrilerinde önemli bir değişim gözlenmekte ve performans 50 saatten sonra karbon destekte meydana gelen korozyon ve beraberinde getirdiği agglomerasyonlar nedeniyle giderek azalmaktadır. Çizelge 2.6'da Pt nanoparçacıklarının boyutu ve elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA) değerleri verilmiştir. Pt/C katalizöründe destekte meydana gelen karbon korozyonu nedeniyle parçacık boyutu ilk haline göre 80 saat sonunda 4 kat artmıştır. Pt/ TiO_2 katalizöründe ise, Pt parçacık boyutunda meydana gelen önemsiz artış, yüksek pozitif potansiyellerde bu desteğin daha kararlı olduğunu düşündürmektedir. Bu kararlılık ise metal ve destek arasındaki güçlü etkileşim ile açıklanabilir.



Şekil 2.26. PEM yakıt pilleri için polarizasyon eğrileri (a) Pt/TiO₂ ve (b) Pt/C elektrokatalizörleri için (Pt miktarları, Anot tarafında= 0,5 mg/ cm² Katot= 0,4 mg/ cm²)

Çizelge 2.6. Pt/TiO₂ ve Pt/C elektrokatalizörlerine ait parçacık boyutu ve ECSA değerleri

catalyst	d_{pt} (nm)		ECSA (m ² /g)	
	0 h	80 h	0 h	80 h
Pt/TiO ₂	6.2	7.8	13.8	11.0
Pt/C	2.5	11.5	53.1	3.8

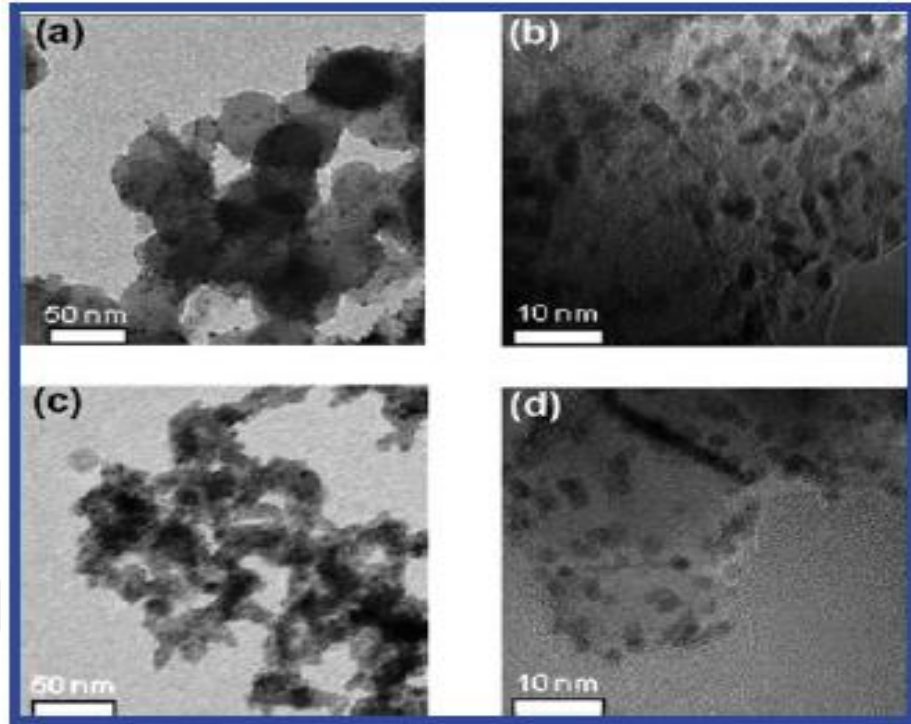
Ti tabanlı oksit desteklerin yanı sıra, SnO₂ destekli metal katalizörler üzerine de araştırmalar yapılmıştır (Janssen and Moolhuysen 1976; Janssen *et al.* 1976; Andrew *et al.* 1977) ve metanol oksidasyonuna karşı kalay oksit destekli Pt yüzeylerinin yüksek katalitik aktivite verdiği gösterilmiştir. Örneğin, Sekizawa *et al.* (2000) çalışmasında SnO₂ destekli Pd katalizör hazırlayarak Pd/SnO₂'nin metanol oksidasyonuna yönelik katalitik aktiviteyi arttırdığını göstermiştir ve Pd ile SnO₂ destek malzemesi arasındaki güçlü etkileşimin yanı sıra aktif bölgelerin destek üzerindeki yüksek dağılımında bu katalitik aktivitenin artmasından sorumlu olduğu belirtilmiştir. Ayrıca, SnO₂ destekli Pt veya Pd'nin CO'nun oksidasyonunda da etkili olduğu bulunmuştur (Schryer *et al.* 1990; Gardner *et al.* 1991; Gadgil *et al.* 1994).

Okanishi *et al.* (2006) çalışmasında, Pt ve kalay oksit destek arasındaki etkileşimi vurgulamak için Pt/C katalizörleri ile kıyaslama yapmaktadır. İki katalizöründe hidrojenle CO'nun bulunması durumunda aktivite kayıplarının olduğunu gözlemlemişlerdir. Hidrojenle 100 ppm seviyesinde CO'nin varlığında, Pt/C katalizörünün Pt/SnO₂ katalizörüne göre anotta hidrojen reaksiyonu için daha az aktif olduğu ve Pt/SnO₂ katalizörünün CO toleransının yüksek olduğu gösterilmiştir.

2.4.2.b. Metal katkılı oksitler

Titantum oksitler, yakıt pili çalışma ortamındaki kararlılıkları, düşük maliyeti, ticari kullanılabilirliği, sudaki kararlılıkları, boyutlarının ve yapısının kontrol edilebilme gibi avantajları nedeniyle katalizör destekleri olarak oldukça umut vericidirler (Par and Seol 2007). TiO₂, katalizör desteği olarak araştırılan yarı iletkenlerden biridir ve elektronik iletkenliği artırmak için Nb ve Ru gibi maddelerin doplanması gibi stratejiler geliştirilmiştir. Örneğin, Park ve Seol (2007) Nb katkılı TiO₂ destek malzemesini hazırlayarak ORR'lerini incelemek üzere Pt/Nb-TiO₂ katalizörlerini hazırlamışlardır (Şekil 2.27) ve Pt/Nb-TiO₂ katalizörlerinin mükemmel ORR aktivitesi gösterdiğini gözlemlemişlerdir.

Garcia *et al.* (2007) tarafından yapılan çalışmada ise, PtRu alaşımları, Nb doplu anataz TiO₂ destek malzemesi üzerine oluşturulmuştur ve elde edilen PtRu/Nb_{0.1}Ti_{0.9}O₂ katalizörünün elektriksel olarak iletken ve metanol oksidasyonu için makul bir aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir. Chen *et al.* (2003) ise, Nb_{0.1}Ti_{0.9}O₂ desteğinin elektriksel iletkenliğinin 0,2-1,5 S/cm arasında olduğunu belirtmiştir. Ayrıca, ticari olarak mevcut bulunan PtRu/C katalizörünün elektrokimyasal yüzey alanının PtRu/Nb_{0.1}Ti_{0.9}O₂ biraz yüksek olmasına rağmen, PtRu/ Nb_{0.1}Ti_{0.9}O₂ katalizörünün aktif merkez başına katalizör akımı PtRu/C katalizörüne kıyasla daha yüksek olduğunu belirtmiştir. Chen *et al.* (2003) ise, Ti_{0.9} Nb_{0.1}O₂ sentezleyerek rutil bir bileşik dop edip destek olarak kullanarak Pt, Ir, Ru, Os ve Rh metallerinin karışımlarını içeren katalizörler hazırlamıştır. Ti_{0.9} Nb_{0.1}O₂'nin Ebonex ve Ti₄O₇'den elektrokimyasal olarak daha kararlı olduğunu göstermiştir.

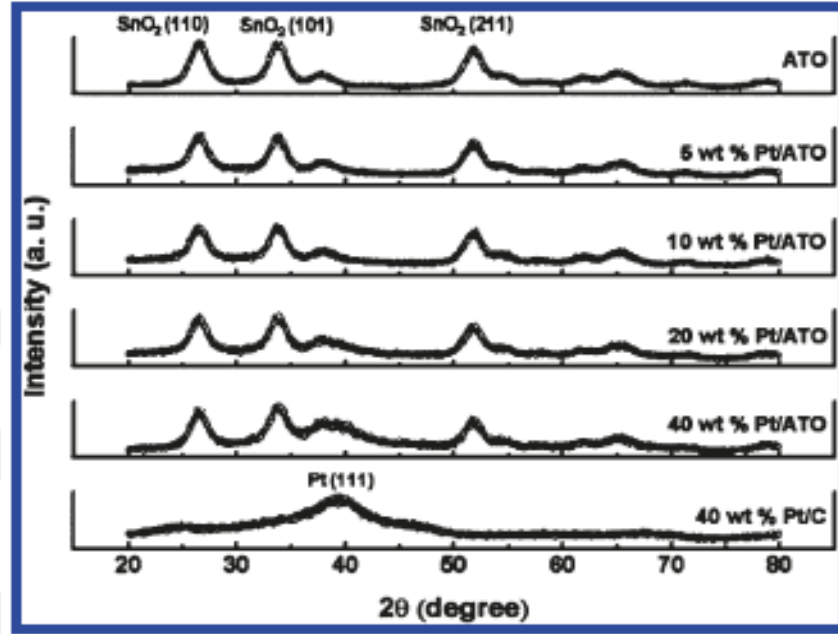


Şekil 2.27. TEM görüntüleri (a-b) Pt/Vulcan XC-72 (c-d) Pt/Nb-TiO₂ katalizörleri

Wang *et al.* (2008) ise Ru doplu TiO₂ destekler üzerine çalışma yapmışlardır. TiN nanoparçacıklarını ve RuCl₃ öncülünü kullanarak emdirme ve termal dekompozisyon yöntemi ile Ru_{0.1}Ti_{0.9}O₂ nanotozu sentezini gerçekleştirmişler. Daha sonra Pt nanoparçacıklarını bu destek malzemesi üzerinde oluşturarak yakıt pili testlerinde katot elektrot olarak kullanmışlardır ve pil performansında oldukça yüksek katalizör performansı ve kararlılığı gözlemlemişlerdir.

SnO₂'de katalizör desteği olarak çalışılmıştır. SnO₂'nin kendisi zayıf elektriksel iletkenliğe sahip olmasına rağmen, Sb ve Ru gibi bazı metallerin dop edilmesiyle elektriksel iletkenliğin önemli ölçüde artırıldığı görülmüştür. Lee *et al.* (2008), tarafından yapılan çalışmaya göre, Sb doplu SnO₂'nin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında $2,5 \times 10^{-3}$ S/cm iken, Ru doplu SnO₂ filminin elektriksel iletkenliği 0,11 S/cm'dir (Saraidarov *et al.* 2008). Lee *et al.* (2008), çalışmasında ise, Sb doplu SnO₂ (antimon doplu kalay oksit, ATO) desteği üzerine farklı miktarlarda Pt yüklemesi yapılarak hazırlanmıştır. Pt/ATO'ya ait XRD sonuçları Şekil 2.28'de Sn iyonlarının,

kasiterit SnO_2 polikristal yapısında Sb bileşiklerinin herhangi bir yeni fazını oluşturmada Sb ile yer değiştirdiğini göstermektedir.



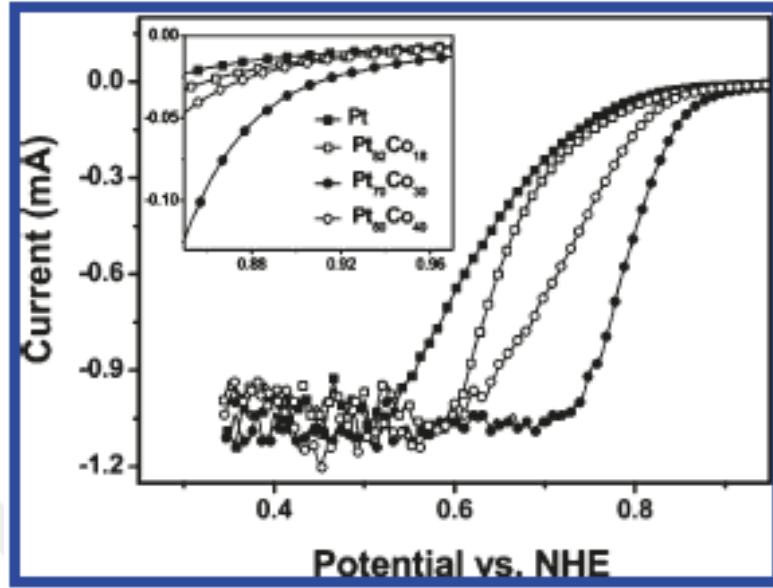
Şekil 2.28. ATO desteğinin ve hazırlanan elektrokatalizörlerin XRD sonuçları

ATO nanoparçacıklarının boyutu (110) piki kullanılarak Scherrer eşitliği ile 5,2 nm olarak bulunmuştur. Hazırlanan katalizörler hem metanol hem de etanol elektrooksidasyonu için test edilmiş ve elde edilen sonuçlar Pt/C ile kıyaslandığında katalitik aktivitelerinin arttığı gözlemlenmişlerdir. Ayrıca, doğrudan alkol yakıt pillerinde test edildiğinde Pt/ATO katalizörünün Pt/C katalizöründen çok daha yüksek elektrokimyasal ve termal kararlılık gösterdiği görülmüştür. Sb'nin yanı sıra Ru'da SnO_2 için doping metali olarak kullanılmıştır. Pang *et al.* (2008) kimyasal çöktürme yöntemiyle Ru doplu SnO_2 nanoparçacıkları hazırlayarak seyreltik asit içerisinde yüksek kararlılıkta olduklarını gözlemlemişlerdir. Pt/ SnO_2 katalizörlerine kıyasla, Pt/Ru- SnO_2 katalizörlerinin daha yüksek elektrokatalitik aktivite ve kararlılık sergilediğini göstermişlerdir.

2.4.2.c. Nanoyapılı oksitler

Tek boyutlu (1D) yapıya sahip inorganik oksit malzemelerinin (nanotel, nanoçubuk, nanotüp ve nanofiber) tek boyutluluk, kristal faz hali, doğrusal olmayan optik özellikleri, kuantum boyut etkisi, içi boş çekirdek (hollow-core) yapıları, çok büyük spesifik yüzey alanları, dar iç porları ve aktif katalitik yüzeyleri gibi eşsiz fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu bilinmektedir (Adachi and Lockwood 2006; Bae *et al.* 2008; Liang *et al.* 2010). Bu malzemeler katalizörlerde dahil olmak üzere geniş uygulama alanlarına sahiptirler. Örneğin, titanyum dioksit nanotüpler (TONT) yüksek yüzey alanları ve mesoporöz morfolojileri nedeniyle katalizör destek malzemesi olarak incelenmiştir (Bavykin *et al.* 2006) ve TONT destek ile katalizör arasındaki güçlü elektronik etkileşim ile elektrokimyasal reaksiyonlar için katalitik aktivitenin geliştirilebileceğine ve bu yönüyle PEM yakıt pili uygulamaları için bir alternatif malzeme olarak kullanılabileceğine inanılmaktadır. Wang *et al.* (2005) ve Macak *et al.* (2005) TiO_2 nanotüp destekli Pd katalizörlerin metanol oksidasyonu için mükemmel katalitik aktivite sergilediklerini göstermişlerdir. Çalışmalarında, ortalama parçacık boyutu 10 nm olan TiO_2 ve 10 nm çapında TiO_2 nanotüp, Pd katalizörleri için destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Pd/nanotüp- TiO_2 katalizörünün, sade Pd ve Pd/ TiO_2 katalizörlerine kıyasla daha yüksek katalitik aktivite sergilediği görülmüştür. Macak *et al.* (2005), katalitik aktivitenin güçlü bir şekilde destek malzemesinin morfolojisine bağlı olduğunu ifade etmektedir. Kang *et al.* (2008) tarafından yapılan çalışmada, TiO_2 destek üzerine saçtırma tekniği ile farklı oranlarda Co içeren PtCo katalizörleri oluşturularak elde edilen ORR eğrileri Şekil 2.29'da gösterilmektedir. %30 Co içeren PtCo/TONT katalizörünün en iyi aktiviteyi veren katalizör olduğu gözlemlenmiştir.

Ayrıca literatürde SnO_2 nanoteller (NW) üzerine yapılan çalışmalar da yer almaktadır. Saha *et al.* (2007), SnO_2 NW geliştirerek, elektrokimyasal olarak Pt nanoparçacıklarını yüzey üzerine yüklemiştir. Pt/C elektrodu ile kıyaslaması yapılarak, bu kompozit elektrotun hem ORR hem de metanol oksidasyonu için daha yüksek elektrokatalitik aktivite sergilediğini gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.29. PtCo/TONT katalizörüne (farklı Pt ve Co oranlarına sahip) ait 0.5 M HClO₄ elektrolit içerisinde 5 mV/s tarama hızıyla elde edilen ORR eğrileri

Aynı araştırmacılar bir başka çalışmada ise (Saha *et al.* 2007), SnO₂NW üzerine Pt-Ru katalizörlerini oluşturarak, metanol elektrokatalitik oksidasyonunu araştırıp, bu malzemenin metanol oksidasyonu için yüksek kütle ve spesifik aktiviteye sahip olduğunu ve yüksek CO toleransı sergilediğini gözlemlemişlerdir. Literatürde yer alan farklı çalışmalara ait elde edilen bu sonuçlara istinaden nanoyapılı metal oksitlerin destek malzemelerinin PEM yakıt pilleri uygulamaları için destek malzemesi olarak kullanımının uygun olduğunu söylemek mümkündür.

2.4.2.d. Tungsten oksitler (WO_x)

Tungsten oksit (WO_x), ticari olarak temin edilebilen, bant aralığı 2,6-2,8 eV arasında yer alan n tipi yarı iletken bir malzemedir ve elektrokimya alanında çeşitli uygulamalar için farklı formlara sahiptir (Chhina *et al.* 2007). Yakıt pili uygulamaları için de destek malzemesi olarak kullanımı mevcut olan bir malzemedir. Örneğin, sodyum tungsten bronz (Na_xWO₃) destekli Pt katalizörler fosforik asit yakıt pilleri için denenmiştir ancak fosfotungstat kompleksinin oluşumundan dolayı bu katalizörler başarısız olarak değerlendirilmiştir (Tseung and Wong 1972; Abbora *et al.* 1980). DMFC'ler için

tungsten oksit destek malzemesi olarak denendiğinde ise, Pt/WO_x katalizörünün metanol oksidasyonu için oldukça yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir ve bu aktivitenin tungsten bronz formunun oluşumundan kaynaklandığı ifade edilmektedir. Ayrıca Pt ve WO_x arasındaki sinerjik etkileşimin de metanol oksidasyonu üzerinde oldukça büyük etkisinin olduğu gözlenmektedir.

WO₃ destekli Pt katalizörler için, desteğin yapısı ve morfolojisi aktif Pt katalizörlerinin hazırlanmasında oldukça önemlidir. Ganesan ve Lee (2006), Pt katalizör desteği olarak WO₃ mikroküreler hazırlamıştır ve hazırladığı bu katalizörlerin metanol oksidasyonu için ticari olarak bulunan %20 PtRu/Vulcan XC72 ve %20 PtRu/karbon mikroküreler katalizörlerine kıyasla daha yüksek kararlı elektrokatalitik aktivite sergilediklerini göstermişlerdir. Cui *et al.* (2008) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, yüksek yüzey alana sahip, mezoporöz WO₃ destek malzemesi Pt katalizörlerini desteklemek üzere hazırlanarak metanol elektrooksidasyon için test edilmiştir ve hazırlanan %20 Pt/WO₃'ün elektrokatalitik aktivitesinin %20 Pt/C katalizöründen daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Chhina *et al.* (2007), Pt/WO₃ katalizörünün 0,5 M H₂SO₄ içerisinde 30 ve 80°C'de ORR aktivitelerini inceleyerek Pt/Vulcan XC-72R katalizörü ile karşılaştırma yapmışlardır. Tungsten oksitin oksidasyona karşı Vulcan XC-72R'den daha kararlı olduğunu belirlemişlerdir. McLeod ve Birss (2005) tarafından yapılan çalışmada ise, Pt/WO_x filmleri metanol elektrooksidasyon katalizörleri olarak değerlendirilmiştir. Sol jel metodu kullanılarak 2 farklı tipte WO_x hazırlanmıştır. Bunların birinde etanol (tip1) diğerinde ise su (tip2) çözücü olarak kullanılmıştır. Her iki WO_x tipi de düşük direnç sergilemesine rağmen, tip2 filmi metanol oksidasyonu için daha fazla kararlılık göstermiştir. Dolayısıyla tip2 sentez prosedürü yakıt pili katalizör desteği için daha ön plana çıkmaktadır. Tungsten, PEM yakıt pili uygulamaları için bir problem olan asit ortamında çözülebilmesine rağmen, Pt/WO_x katalizörü genellikle yüksek kararlılık göstermektedir. Asit ortamında WO₃'ün kimyasal kararlılığını artırmak için, Raghuveer ve Viswanathan (2005) WO₃ iskeletine küçük miktarlarda Ti⁴⁺ ilave ederek WO₃'ün

kimyasal kararlılığında artış gözlemlenmiştir ancak Ti^{4+} ilavesinin WO_3 iskeletinin ohmik direncini artırdığı da gözlemlenmiştir.

Bir boyutlu WO_3 nanoçubuklarda elektrokatalizör uygulamaları için katalizör desteği olarak kullanılmıştır. WO_3 nanoçubukların Pt nanoparçacıkları için geniş yüzey alanı sağlayarak Pt nanoparçacıklarının aglomera olmalarını engellediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, bir boyutlu WO_3 nanoçubuk destekli Pt katalizörler metanol oksidasyon kinetiğinin iyileştirilmesi için güçlü sinerjistik etkiye sahiptirler. Rajeswari *et al.* (2007), WO_3 nanoçubuklar hazırlayarak Pt katalizörleri için destek malzemesi olarak kullanmışlardır. Ticari olarak mevcut bulunan %20 Pt-Ru/C katalizörüne kıyasla metanol oksidasyonu için hem daha aktif hem de daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir.

2.4.2.e. Sülfatlanmış oksitler (S-ZrO₂)

Sülfatlanmış zirkonyum oksitler de (S-ZrO₂) birçok kimyasal reaksiyon için katalizör desteği olarak çalışılmıştır (Maiyalagan and Viswanathan 2008; Ishikawa *et al.* 2008). Normalde, ZrO₂ yapısı monoklinik ve tetragonal kristal fazlarına sahiptir. Bu fazlar bazen farklı kimyasal ve fiziksel özellikler verir ve böylece katalizör desteği olarak kullanıldıklarında farklı katalitik aktivite sergilerler. Ancak, sülfonasyon ile modifiye edildikten sonra S-ZrO₂ formu oluşur ki bu form birçok reaksiyonda üstün katalitik aktivite gösterir (Hino *et al.* 1979; Ishikawa *et al.* 2008). Örneğin, Suzuki *et al.* (2007), sülfatlanmış zirkonya destekli Pt katalizörlerini (Pt/S-ZrO₂) ultrasonik sprey piroliz (USP) ile sentezleyerek pil performanslarını değerlendirmiştir ve Pt/C katalizöründen daha iyi pil performans elde edildiğini belirttiği bu çalışmada Pt/S-ZrO₂'nin katalizör tabakasındaki Nafion kullanımında azaltıcı bir katkısı olduğunu ifade etmiştir.

2.4.2.f. Diğer oksitler

RuO₂ (Watanabe and Motoo 1975; Gasteiger *et al.* 1994; Zhu *et al.* 2006), SiO₂ (Skrabalak and Suslick 2006; Wang *et al.* 2006), ITO (Agnihotri *et al.* 1978; Yu *et al.* 2001) gibi metal oksit destekli Pt katalizörlerin sentezleri de gerçekleştirilmiştir.

Örneğin literatürde yer alan ve Chen *et al.* (2005) tarafından yapılan bir çalışmada, Pt/RuO₂ katalizörlerin sentezini gerçekleştirerek, bu katalizörlerin ETEK ve Pt-Ru/C katalizörlerine kıyasla metanol oksidasyonuna karşı daha yüksek katalitik aktivite sergilediklerini belirtmişlerdir. Başka çalışmalarda ise, Zhu *et al.* (2007) ve Wang *et al.* (2006) PEM yakıt pillerinde kendi kendini nemlendirebilen membranların hazırlanmasında SiO₂ destekli Pt katalizörlerin rolü incelenmiştir ve hidrofilik Pt/SiO₂ katalizörünün varlığında yakıt pili performansının iyileştirilebileceğinin yanısıra Pt/SiO₂ malzemesi ile membranın modifiye edilmesi durumunda membran direncinde azalma ve OCV değerinde artma gözlemlendiği de ifade edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise, Chhina *et al.* 2006, ITO destekli Pt katalizörler hazırlayarak, onların termal ve elektrokimyasal kararlılıklarını incelemiştir. Pt/ITO katalizörünün, ticari olarak mevcut bulunan Hispec 4000 ve Pt/Vulcan XC-71R katalizörlerine göre daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca TGA sonuçlarında, Pt/ITO'nun termal kararlılığının bu iki ticari katalizöre kıyasla çok daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.

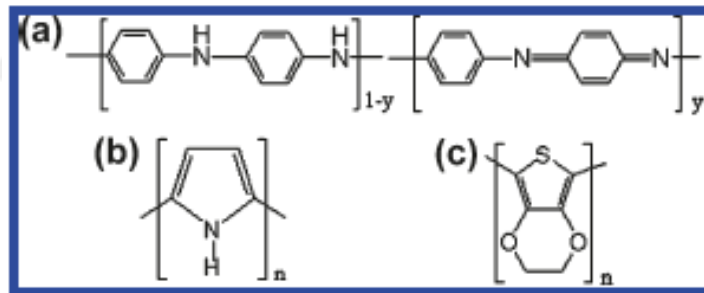
2.4.3. İletken polimer tabanlı destek malzemeleri

Elektronik olarak iletken olan polimerler (ECP), optik, kimyasal, mekanik özelliklerinin (Rajesh *et al.* 2009) yanı sıra basit hazırlanması ve elektrokimyasal enerji dönüşümünde uygulanabilir olması nedeniyle önemli malzemelerdir. Polianilin (Pani), polipirol (PPy), politiyofen (PT), gibi bazı polimerler, metal parçacıklar için destek olmak üzere kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Dolayısıyla bu polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Skotheim 1986; Huang *et al.* 1986; Stillwell and Park 1988) iyi bilinmektedir ve sahip oldukları bu özellikler iletken polimer destekli elektrokatalizörlerin hazırlanmasına olanak tanımaktadır.

2.4.3.a. Polianilin (PANI)

PANI, yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde katalizör desteği olarak kullanılabilecek cazip malzemelerden biridir (Şekil 2.30a) (Macdiarmid *et al.* 1985). PANI destekli Pt veya Pt-alaşımli katalizörler, maliyeti düşürmenin ve metalin etkin kullanımını

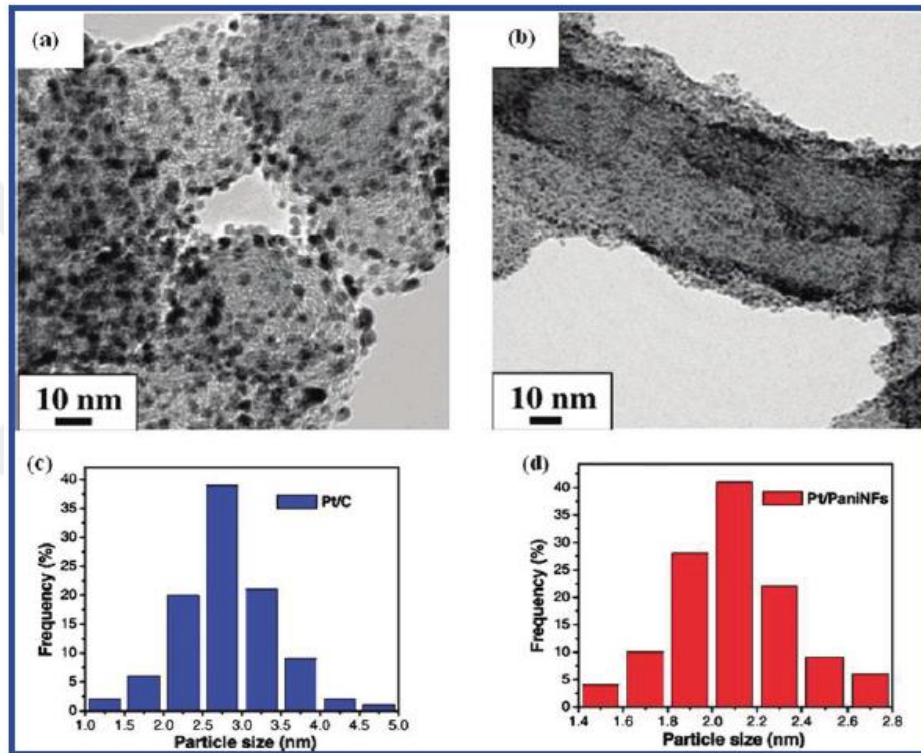
geliştirmenin etkili bir yoludur. PANI destekli Pt katalizörlerin sentezi için genellikle iki ana prosedür kullanılır. Bunlardan birincisi, katalizör parçacıkları, hem monomer hem de metal öncül tuz içeren bir çözeltiden uygun bir monomerin elektropolimerizasyonu sırasında polimer film içerisine dahil edilmesiyle hazırlanır. Diğeri ise katalizör parçacıkları, bir metalik öncül tuz içeren çözelti kullanılarak hazırlanan polimer film üzere electrodepozit edilerek hazırlanır. Laborde *et al.* (1994) tarafından ilk yöntem kullanılarak hazırlanan Pt/PANI elektrotlarında metanol oksidasyonuna karşı oldukça yüksek katalitik aktivite elde edilmiştir. İkinci yöntem kullanılarak hazırlanan Pt/PANI filminde ise hidrojen, metanol, formik asit, CO, formaldehit gibi elektrokoksasyon reaksiyonları için yüksek katalitik aktivite verdikleri gözlenmiştir. Dolayısıyla, hangi yöntem kullanılmış olursa olsun, hazırlanan elektrodun katalitik aktivitesi parçacık boyutuna ve polimer film içerisinde ve üzerinde dağılımına bağlılık göstermektedir.



Şekil 2.30. Bazı iletken polimerlerin yapısı (a) PANI (b) PPy (c) PEDOT

Literatür incelendiğinde ise iletken polimer destekli katalizörlerin yakıt pili uygulamalarındaki kullanımına ilişkin çalışmalara rastlanmaktadır. Örneğin, DMFC'ler için CO ve metanol toleransını artırmak ve Pt metal kullanımını azaltmak adına PANI destekli Pt alaşımlı katalizörler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Hable and Wrighton (1993), elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile iki farklı PANI destekli Pt alaşım katalizörler (Pt-Sn/PANI, Pt-Ru/PANI) hazırlayarak metanol ve etanol oksidasyonlarına karşı katalitik aktivitelerini kıyaslamışlardır ve Pt-Ru/PANI katalizörünün daha yüksek katalitik aktivite verdiğini gözlemlemişlerdir.

Chen *et al.* (2006) ve Liu *et al.* (2007), yaptıkları çalışmada PANI nanofiber destekli Pt katalizörler ile PANI nanotel destekli Pt katalizörler hazırlayarak nanoyapılı PANI destekli Pt katalizörlerin katalitik aktivitesini ve elektrokimyasal aktif yüzey alanı etkisini incelemişlerdir ve kıyaslama amacıyla sade Pt elektrotunu kullanmışlardır. Şekil 2.31’de verilen TEM ölçümlerine göre 1,5-5 nm arasında değişen Pt nanoparçacıkların homojen bir şekilde destek üzerinde dağıtıldıklarını gözlemlemişlerdir.



Şekil 2.31. TEM resimleri (a) Pt/C (b) Pt/PaniNFs (c) Pt/C için Pt nanoparçacık çapı ve dağılımı (d) Pt/PaniNFs için Pt nanoparçacık çapı ve dağılımı

Son yıllarda ise, yakıt pilleri için geliştirilmiş elektrokatalizörler hazırlamak amacıyla PANI desteklerinin modifikasyonu üzerine yeni yaklaşımlar geliştirilmiştir. Bunlardan biri ise PANI'nin poli stiren sulfonik asit (PSS), polisülfon (PSF), Nafion, poli akrilik asit (PAA) gibi farklı bir polimer ile karışımını içermektedir. Örneğin, Huang *et al.* (2007), Pt/PANI-PSS katalizörleri hazırlayarak, Pt/PANI katalizörüne kıyasla metanol oksidasyonuna karşı gösterdikleri katalitik aktiviteyi araştırmışlardır ve Pt/PANI-PSS katalizörlerinin çok daha yüksek aktivite sergilediklerini gözlemlemişlerdir. Çünkü

PSS'nin uzun zincirleri destek malzemesinin mekanik özelliklerini arttırarak, elektrotun elektrokimyasal kararlılığını güçlendirmektedir. Bir başka çalışmada ise Yang *et al.* (2005), Pt/PANI-Nafion katalizörlerinin ORR aktivitelerini inceleyerek, transfer olan elektron sayısını 4 olarak tayin etmişlerdir.

2.4.3.b. Polipirol (PPy)

PPy mekanik ve kimyasal açıdan kararlı bir iletken polimerdir ve hazırlanması oldukça kolaydır. Gazlara ve suya karşı geçirgen olmasının yanı sıra hem elektronik hem de iyonik olarak iletkenlik gösterir. PPy'nin iyonik iletkenliği çözeltide 0,1 S/cm'den azdır ve PPy matriksinde bu değerden çok daha düşük olması beklenilmektedir. Ancak, oksitlenmiş durumda PPy'nin elektriksel iletkenliği, uygun polimerizasyon koşulları altında 500 S/cm'ye kadar ulaşabilir. Dolayısıyla sahip oldukları bu özellikler nedeniyle PPy, PEM yakıt pilleri uygulamaları için uygun bir katalizör desteği olarak görülmektedir.

PPy, ilk olarak 20. yüzyılın başlarında sentezlenmiştir. Bugün ise bu iletken polimer malzemenin özellikleri hakkında muazzam miktarda literatür bilgisi bulunmaktadır. Yüksek elektriksel iletkenliği, gözenek yapısı, yüksek kararlılığı ve ortam şartları altında işlenebilirliği, bu malzemeyi bilinen en cazip iletken polimerlerden biri yapmaktadır. Bouzek *et al.* (2001) ve Strike *et al.* (1992), PPy destekli Pt katalizörleri hazırlayarak (0,5 ve 1 M) H₂SO₄ çözeltisi içinde çok kararlı olduklarını yaptıkları çalışmada göstermişlerdir. Becerik *et al.* (1991) tarafından yapılan çalışmada ise, PPy destekli Pt ve Pd katalizörlerinin elektrokoksidasyonu için yüksek katalitik aktivite sergiledikleri gösterilmiştir. Ayrıca geleneksel PPy filmler üzerine yapılan bu çalışmaların yanı sıra, nanoyapılı PPy film malzemeler de geniş yüzey alanları, yüksek elektronik iletkenliği ve eşsiz yük taşıma gibi özellikleri nedeniyle ilgi çekici olmuştur. Örneğin, Li and Lin (2007), camı karbon elektrot üzerinde (GCE) PPy nanotel/Pt nanoparçacıklarının metanol oksidasyon reaksiyonu (MOR) ve ORR'e karşı katalitik aktivitelerini inceleyerek, saf Pt elektroduna göre çok daha yüksek katalitik aktivite gözlemlediklerini belirtmişlerdir. Bu yüksek katalitik aktivitenin PPy nanotelin geniş

yüzey alanı üzerindeki yüksek dağılıma sahip olan Pt nanoparçacıkların yanı sıra destek ve metal arasındaki sinerjistik etkiden kaynaklandığını ifade etmişlerdir.

Ayrıca literatürde hem elektronik hem de iyonik iletkenliklerde gelişme sağlamak için PPy'ye ikinci bir iletken polimer veya karbon bazlı malzemeler eklenerek modifiye kompozit malzemelerinin de hazırlandığı çalışmalar yer almaktadır. Qi *et al.* (1998), PPy ve PSS'in karışımıyla hazırladıkları destek malzeme üzerine Pt metalini oluşturarak PEM yakıt pili elektrotlarını hazırlamışlardır ve sonuç olarak iletken polimer kompozit destek malzemesinin hem elektron hem de proton iletiminde iyileştirici etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Bir başka çalışmada ise Daş and Yurtcan (2016), PPy/karbon kompozit destekli Pt katalizörler sentezleyerek, PEM yakıt pili performans testlerini gerçekleştirmişlerdir ve sentezlenen Pt:PPy/C katalizörünün, ticari olarak mevcut bulunan ETEK ve Pt/C katalizörlerinden daha iyi katalitik aktivite sergilediklerini gözlemlemişlerdir.

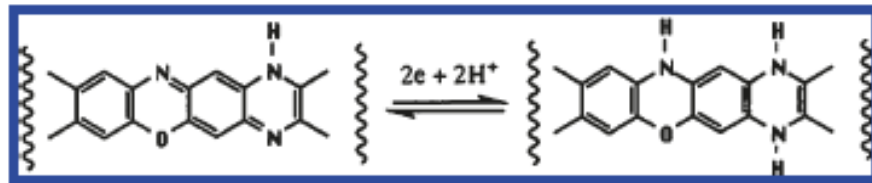
2.4.3.c. Diğer polimerler

PANI ve PPy'nin yanı sıra diğer iletken polimerlerde yakıt pili uygulamaları için katalizör desteği olarak kullanılmaktadır. Drillet *et al.* (2006), Şekil 2.30c'de gösterilen poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) iletken polimerini DMFC anodu için Pt katalizör desteği olarak kullanmıştır ve kısmen oksitlenen PEDOT polimerinin metanol oksidasyonu için Pt katalizörünün katalitik aktivitesini arttırdığını gözlemlemiştir. Bu durumu da, PEDOT polimerinin morfolojisinde meydana gelen değişikliğe bağlı olarak reaksiyon tabakası içinde metanolün difüzyonuna ilişkin gerçekleşen gelişme odaklı izah etmişlerdir. PEDOT destekli Pt katalizörünün kararlılığını incelemek için Drillet *et al.* (2006, 2007) PEDOT'un degradasyon çalışmalarını gerçekleştirmiştir. Elektrokimyasal deneylerde 2 M CH₃OH içeren 1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır ve deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Infrared spektroskopisi ve EDX sonuçları incelendiğinde, tiyofen halkasında kısmi bozunmaların olduğu, etilendioksi grubunun azaldığı ve polimer matrisinde hem oksijen hem de sülfür içeriğinin azaldığı gözlemlenmiştir Drillet *et al.* (2006). PEDOT üzerine yapılan termal çalışmalar

(Kiebooms *et al.* 1997; Wang 2009) ise, bozunmanın 150 ile 390°C arasında başlayıp ve sonlandığını göstermektedir. Genel olarak PEDOT, yüksek iletkenlik, yüksek termal kararlılık ve diğer malzemelerle sergilediği yüksek uyumluluk ile iyi bir katalizör desteği olarak görülmektedir.

PEDOT'un farklı iletken polimer ile modifiye yapılarak destek malzemesi olarak kullanıldığı çalışmalarda literatürde yer almaktadır. Örneğin; Arbizzani *et al.* (2008), PEDOT'u PSS ile modifiye ederek PtRu katalizörleri için destek malzemesi olarak kullanmışlardır. Hazırladıkları bu katalizörleri PtRu/Vulcan ile kıyaslama yaparak, DMFC için daha yüksek kararlılık gösterdiklerini belirtmişlerdir. Ayrıca, bu katalizörlerin hidrojen ve metanol oksidasyon testlerinin yanı sıra ORR'leri de analiz edilerek, PEM yakıt pilleri için de etkili bir destek malzemesi olduklarını göstermişlerdir. Bir başka çalışmada ise Daş and Yurtcan (2017), farklı oranlarda PEDOT/karbon kompozit malzemeleri sentezleyerek Pt katalizörleri için destek malzemesi olarak kullanmışlardır ve PEM yakıt pili performans testlerinde ticari ETEK katalizörüne kıyasla daha yüksek akım ve güç yoğunluğu elde etmişlerdir.

Poli (2-hidroksi-3-aminophenazine) (PHAPH) polimeri de Pt ve PtSn katalizörleri için destek malzemesi olarak araştırılmıştır. Bu polimer, Şekil 2.32'de de gösterildiği üzere, 0,1 V (SHE) civarında redoks potansiyeli olan elektrokimyasal olarak aktif bir maddedir. Kelaidopoulou *et al.* (1999), tarafından yapılan çalışmada, PHAPH destekli Pt katalizörlerin hem metanol hem de formik asit elektrooksidasyonları için oldukça yüksek aktivite sergiledikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 2.32. PHAPH'ın değişim reaksiyonu (switching reaction)

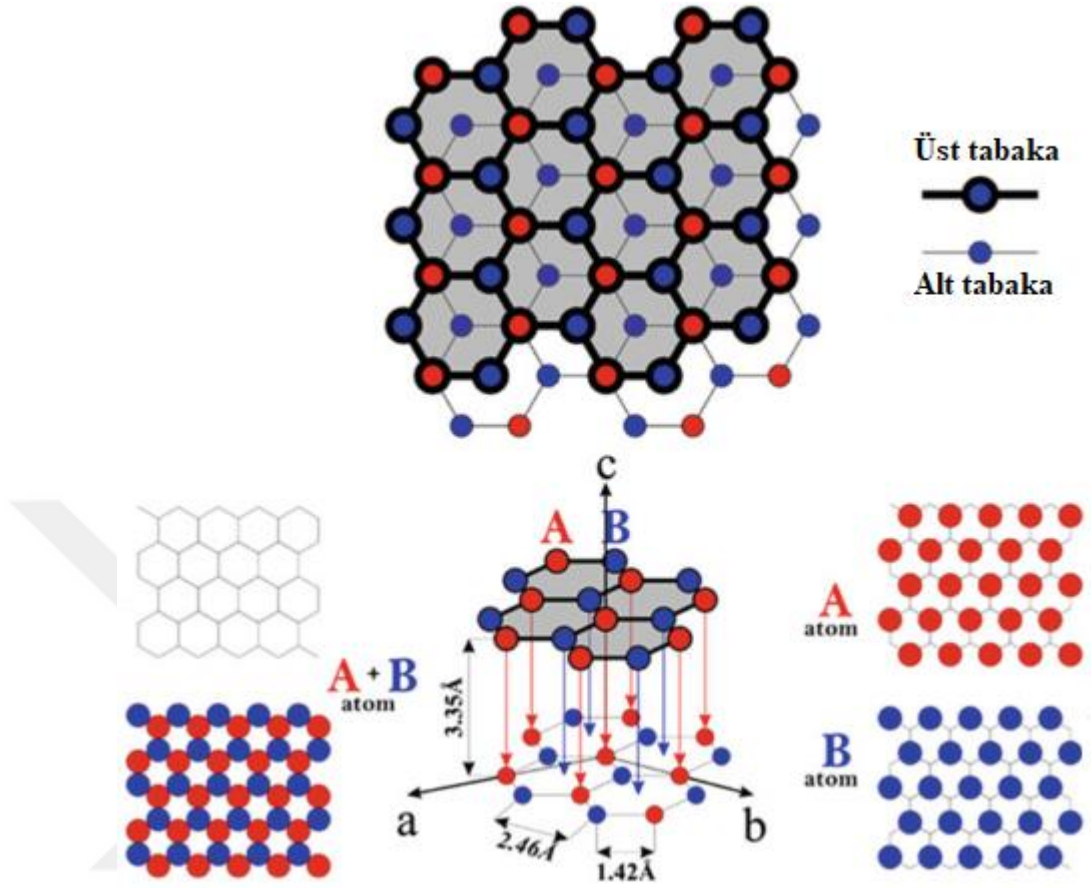
Literatürde yer alan poli (vinylferrocenium) (PVF), poly(N-vinil karbazol) (PVK), poli (9- (4- vinil-fenil) karbazol) (P4VPCz) gibi polimer malzemelerde farklı yakıt pili türleri için destek malzemesi olarak kullanılmıştır (Choi *et al.* 2003; Celebi *et al.* 2008).

2.5. Grafen

Karbon, doğada yaygın olarak bulunan bir elementtir. Aynı zamanda 0 boyuttan, 3 boyuta kadar izomerleri olan tek elementtir. Karbon atomunun çeşitli allotropları vardır ve iki boyutlu allotropu olan grafen, diğer allotropların özelliklerinin anlaşılabilmesi açısından son derece önemli bir yere sahiptir.

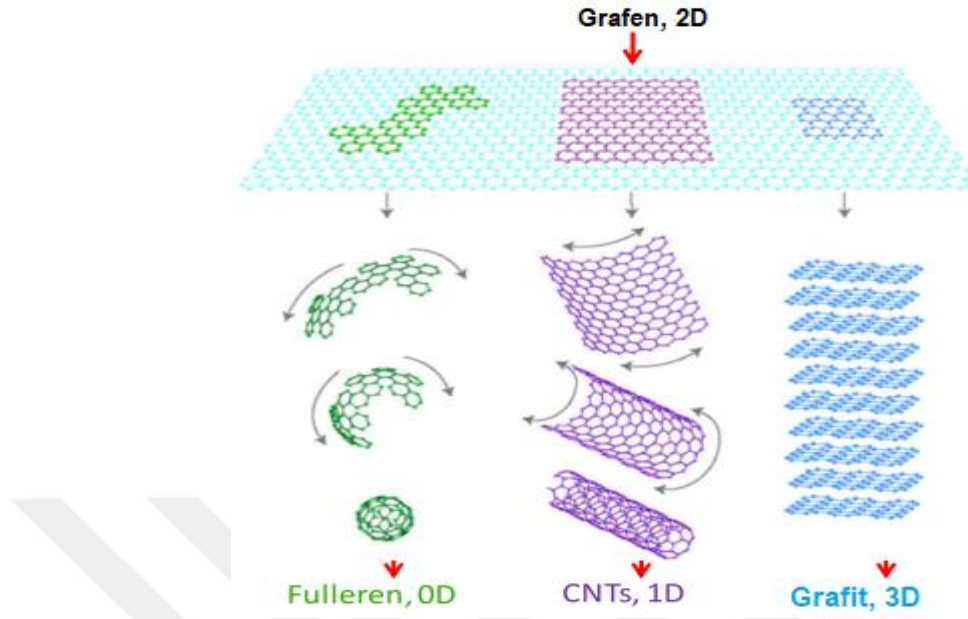
Grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıların bal peteği şeklinde düzenlenmesiyle elde edilen iki boyutlu bir yapıdır (Hur ve Park, 2013) ve yapısında yer alan karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak $1,42 \text{ Å}$ iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık $3,35 \text{ Å}$ dur (Şekil 2.33). Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Grafendeki bu karbon bağlarının kuvvetinin çelikten yaklaşık 100-300 kat daha güçlü olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanları arasındaki Van der Waals bağları oldukça zayıftır (Akbulak 2012; Doğan 2014).

Grafen temel yapısı kullanılarak farklı malzemeler geliştirilebilmektedir. Sıfır boyutlu olan fullerenler karbon atomlarının küresel olarak düzenlenmesinden meydana gelirken bir boyutlu karbon nanotüpler, grafenin silindir şeklinde rulolanmış hali olarak düşünülebilir. Birden fazla grafen tabakası üst üste konulmasıyla da grafit yapısı elde edilebilir (Şekil 2.34).



Şekil 2.33. Grafenin yapısı

CNT ve grafen günümüzde en çok çalışılan malzemelerdir. Ancak, iki boyutlu grafen, yüksek taşıyıcı hareketliliği (very high carrier mobility), oda sıcaklığında kuantum Hall etkisi ve yük taşıyıcılarının balistik iletimi ile birlikte çift kutuplu elektrik alan etkisi gibi benzersiz elektriksel özellikleri nedeniyle özel olarak dikkatleri üzerine çekmeyi başarmıştır. Ayrıca, grafenin beyaz ışığı yüksek ölçüde absorbe edebilmesi, olağandışı manyetik özellikleri, yüksek yüzey alanı, yüksek ısı iletkenliği, yüksek elastikiyeti ve gaz adsorpsiyonu gibi sergilediği bazı diğer önemli özellikleri grafenin farklı alanlarda kullanılabilirliğini ve popüleritesini artırmaktadır. Çizelge 2.7’de karbon allotroplarının bazı fiziksel özellikleri karşılaştırılmaktadır (Wu *et al.* 2012).



Şekil 2.34. Grafen ve grafen temelli fulleren, nanotüp ve grafit yapıları (Geim and Novoselov 2007)

Çizelge 2.7. Karbon allotroplarının bazı fiziksel özellikleri (Wu *et al.* 2012)

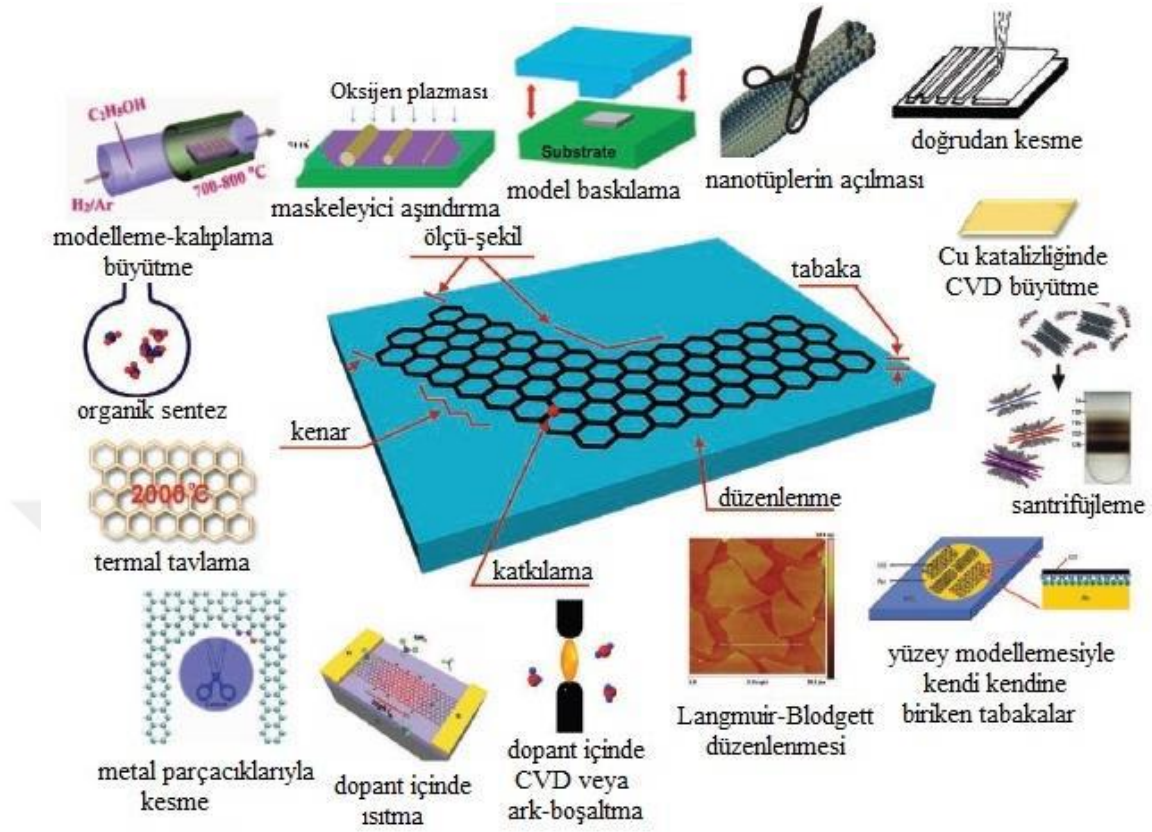
Karbon Allotropları	Grafit	Elmas	Fulleren (C60)	Karbon nanotüp	Grafen
Hibrit Şekli	sp^2	sp^3	Çoğunlukla sp^2	Çoğunlukla sp^2	sp^2
Kristal Sistemi	Hekzagonal	Oktahedral	Tetragonal	İkosaedral	Hekzagonal
Boyut	Üç	Üç	Sıfır	Bir	İki
Yüzey Alanı (m^2g^{-1})	~10-20	20-160	80-90	~1300	~2600
Yoğunluk (gcm^{-3})	2,09-2,23	3,5-3,53	1,72	>1	>1
Termal İletkenlik ($Wm^{-1}K^{-1}$)	1500-2000, 5-10	900-2320	0,4	3500	4840-5300
Sertlik	Yüksek	Ultra yüksek	Yüksek	Yüksek	En yüksek
Elektronik Özellikleri	Elektriksel iletken	Yalıtkan, yarıiletken	Yalıtkan	Metalik ve yarı-iletken	Yarı-metal
Elektriksel İletkenlik (Scm^{-1})	Anizotropik $2,3.10^4$	-	10-10	Yapıya bağlı	2000
Esneklik	Elastik olmayan esnek	-	Elastik	Elastik esnek	Elastik esnek
Optiksel Özellikleri	Tek eksenli	İzotropik	Doğrusal olmayan optik cevap	Yapıya bağlı özellikler	%97,7 optiksel geçirgenlik

2.5.1. Grafen sentez yöntemleri

Grafenin ticari ve stratejik uygulamalar için sahip olduğu muazzam potansiyel, bilim insanlarının düşük maliyetle yüksek kalitede ve büyük ölçekli grafen üretimi üzerine araştırma ve geliştirme faaliyetlerini yoğun bir şekilde artırmasına neden olmuştur. Bu anlamda literatürde, grafen sentezi için sayısız yöntem bulunmaktadır (Anonim 2017). Önerilen tüm bu sentez yöntemlerinin, elde edilmek istenilen tabaka sayısına bağlı olarak sınıflandırılmasının yanı sıra (Çizelge 2.8), yukarıdan aşağıya (top-down) eksfoliasyon yöntemleri (1. Grafitin mekanik eksfoliasyonu 2. Grafitin sıvı faz eksfoliasyonu 3. Grafit oksitin kimyasal eksfoliasyonu) ve aşağıdan yukarıya (bottom-up) (SiC üzerine epitaksiyel büyütme, ark deşarj, kimyasal sentezler gibi) veya fiziksel/kimyasal sentez yöntemleri şeklinde de sınıflandırılması yapılmaktadır. Ancak tüm bu çalışmalara rağmen, mevcut olan yöntemler ile hâlâ kusursuz tek tabakalı grafenin seri üretimi yapılamamaktadır.

Çizelge 2.8. Grafen sentezi için kullanılan yöntemler (Rao *et al.* 2010)

Tek Tabaka	Çok tabaka
• Metal yüzeyde CVD • HOPG'in mikromekanik ayrıştırılması • Yalıtkan (SiC) yüzeyinde epitaksiyel büyütme • Tek tabaka grafen oksitin indirgenmesi • Grafitin interkalasyonu (tabakaların ayrılması) • NMP, su içinde grafenin dağılması	• Askıda kalmış grafit oksitin kimyasal indirgenmesi (2-6 tabaka) • Grafit oksitin termal askıda kalması (2-7 tabaka) • H₂ varlığında indirgenme (2-4 tabaka) • Aerosol piroliz (2-40 tabaka)



Şekil 2.35. Farklı grafen sentezleme yöntemleri için şematik gösterim (Doğan 2014)

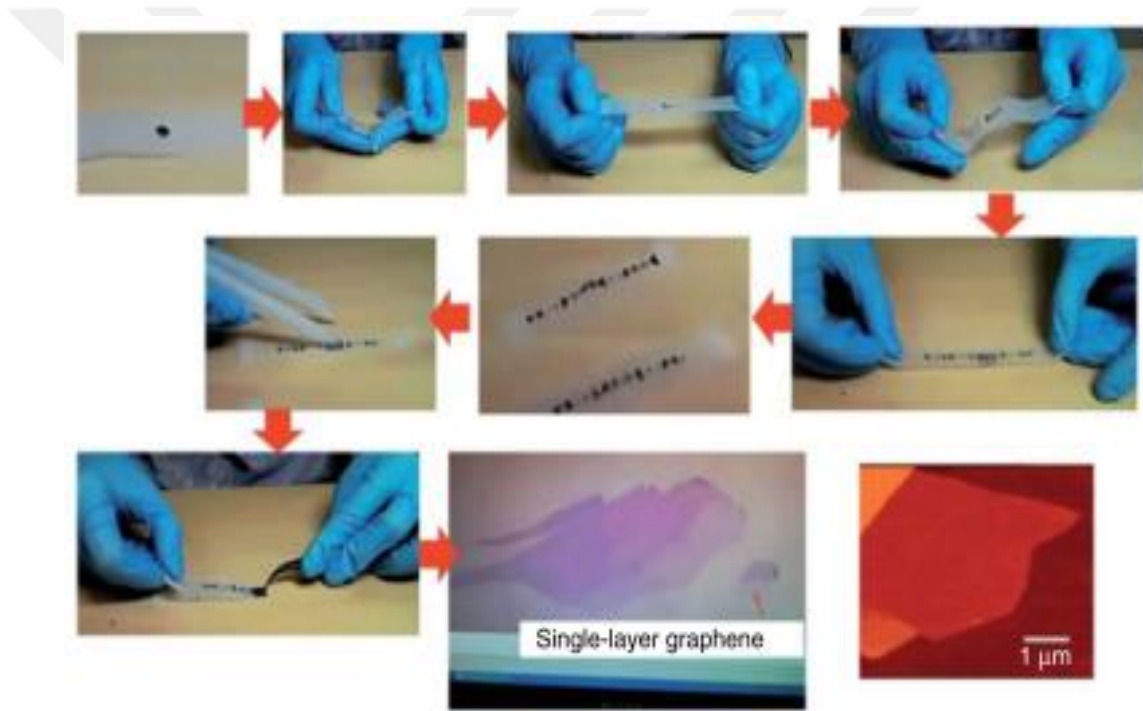
Şekil 2.35’de ayrıntılı olarak verilen grafen sentezleme yöntemlerine ait şematik gösterim yer almaktadır. Bu üretim yöntemlerinin her biri hedef uygulamalarına bağlı olarak avantajlara ve bir takım sınırlamalara sahip olabilirler. Dolayısıyla kullanılan grafen üretim yöntemi elde edilen grafenin özellikleri ve miktarı üzerinde önemli bir rol oynamaktadır.

2.5.1.a. Mikromekanik eksfoliasyon

Bu basit yöntem ilk kez 1990’da Heinrich Kurz ve arkadaşları tarafından HOPG’den (yüksek oranda yönlendirilmiş pirolitik grafit/highly oriented pyrolytic graphite) ultra ince grafit filmleri elde etmek için kullanılmıştır (Seibert *et al.* 1990). Ancak, Andre Geim ve Konstantin Novoselov 2004 yılında mikromekanik eksfoliasyon olarak bilinen bu yöntemle, tek atom kalınlığındaki grafen tabakasını bir grafit yığınından ayrıştırarak yalıtkan bir yüzeye aktarmayı başarmışlar ve bu malzeme ile dünyada ilk defa oda

sıcaklığında kuantum hall etkisini ortaya çıkartmışlardır. Yaptıkları bu çalışma Geim ve Novoselov'a 2010 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü getirmiştir.

Novoselov ve Geim tarafından uygulanan bu yöntemde yapışkan bir bandın 12 kez kadar tekrarlanması ile 1 μm kadar kalınlıkta grafit tabakasından tek tabaka ince örneği elde edebilmişlerdir (Şekil 2.36). Bant üzerindeki düz ve ince film optik mikroskopi ile incelendikten sonra grafen ve grafit parçaları bant üzerine baskı yapılmasıyla temiz alttaş yüzeyine transfer edilmiştir.



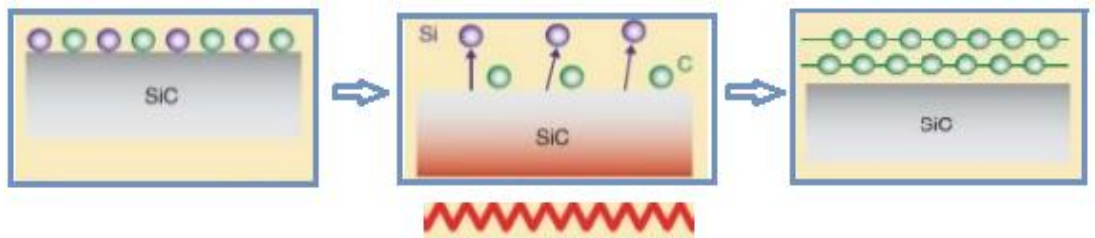
Şekil 2.36. Mikromekanik eksfoliasyon yöntemi ile grafen sentezi

Bu yöntemde grafen yapısı yapıştırıcı içeriği ile kısmen kirlenebilmektedir. Mikromekanik ayrıştırmada başlangıçta yüksek kaliteli tek kristal grafit kaynağı kullanılırsa elde edilen grafenin elektriksel ve yapısal kalitesi en yüksek olmaktadır. Büyük ölçekli üretimde ise diğer yöntemler daha çok ilgi çekmektedir (Doğan 2014).

2.5.1.2. Silisyum-karbürden (SiC) epitaksiyel büyütme

Grafen senteziyle ilgili yaygın kullanılan yöntemlerden bir diğeri ise SiC substrattan epitaksiyel büyütme ile grafen üretimidir (Şekil 2.37). Grafenin substrat üzerinde doğrudan büyümesi iki farklı mekanizma ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu iki mekanizmadan birisi karbidlerin ısı ile bozunması diğeri ise hidrokarbonların kimyasal buhar depozisyonuyla metalik veya metal karbid substrat yüzeyinde grafenin epitaksiyel büyümesidir. Vakum altında yaklaşık 1300°C’de silisyum karbid ısı ile etkileştirildiğinde silisyum atomlarının süblimleşmesi sonucunda yüzeyde karbon ile zengin bölgeler kalır ve yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda bu bölgelerin yeniden düzenlenmesi ile grafitlenme gözlenir. Süblimleşmenin dikkatli bir şekilde kontrolünün gerçekleştirilmesi SiC tabakası yüzeyinde çok ince grafenin oluşmasına olanak tanımaktadır. Ultra yüksek vakumda argon atmosferinde 1500°C’de silikonun süblimleşmesi meydana geldiği için uygulanan çok daha yüksek tavlama sıcaklığı (1650°C) grafenin kalitesini artırmaktadır. Bu metotla elde edilen büyük ölçekli tek tabaka grafen $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ taşıma yük yoğunluğu için 27 K’de 2000 cm^2/Vs taşıma hızına sahiptir (Doğan 2014).

Bu yöntem ile grafen temelli yüksek frekanslı transistörlerin direkt olarak SiC substrat üzerine fabrikasyonunun yapılabilmesinin yanı sıra epitaksiyel büyütme ile farklı substratlar üzerine farklı metotlar uygulayarak, grafenin transferi mümkün olabilmektedir. Ancak, substratın yüksek maliyeti, küçük wafer boyutları ve yüksek çalışma sıcaklığı bu yöntemin uygulanabilirliğini sınırlamaktadır.

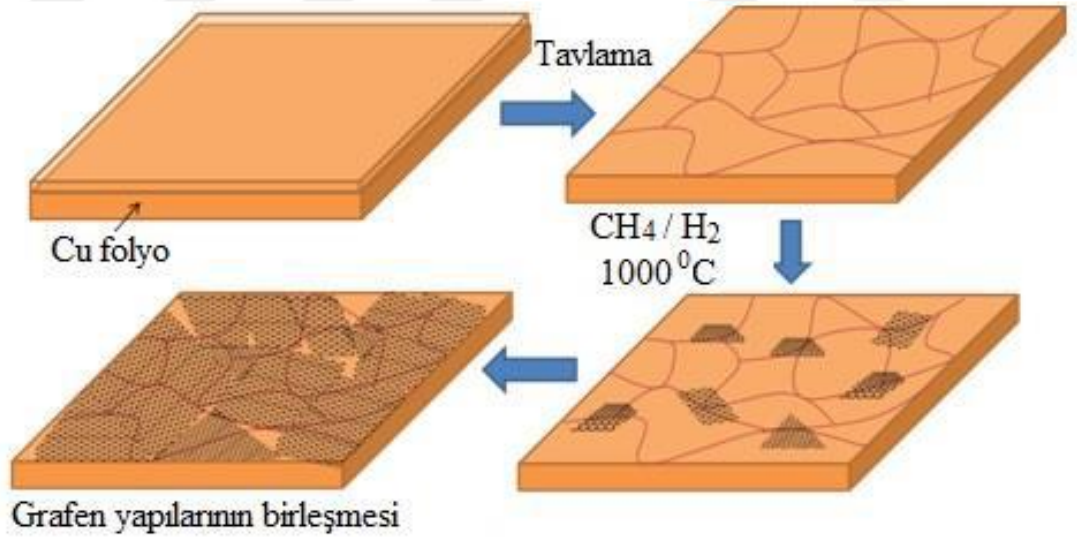


Şekil 2.37. SiC’den grafen elde edilmesi

2.5.1.c. Kimyasal buhar biriktirme (CVD)

Grafen sentezleme yöntemleri arasında, çeşitli geçiş metali substratlarını kullanan CVD tekniği, tek katmanlı veya çok katmanlı grafen üretmek için en ucuz ve en umut verici uygulanabilir yöntem olarak düşünülmektedir. CVD işlemi sırasında, metan gibi bir karbon kaynağı, yüksek sıcaklıkta ayrıştırılarak metal yüzey üzerine grafen oluşturulması esasına dayanmaktadır. Kullanılan bu metal substrat grafenin büyümesi için katalizör görevi görmektedir. Şu ana kadar literatürde Cu, Ru, Pd, Ir ve Ni gibi çeşitli metaller çalışılmıştır ve büyüme mekanizmasının kullanılan metal substratın tabiatına büyük ölçüde bağlı olduğu gözlemlenmiştir.

CVD yönteminde en çok tercih edilen metal alttaş Cu'dur. Cu aşındırılması kolay, ucuz ve grafen ile etkileşiminin fiziksel düzeyde olduğu bir metaldir. Şekil 2.38'de Cu alttaş yüzeyinde CVD tekniği kullanılarak grafenin büyümesi şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.38. CVD ile grafen sentezi

CVD ile yapılan araştırmaların büyük bir çoğunluğu grafenin kristal boyutunu ve tabaka sayısını kontrol etmeye yönelik çalışmaları içermektedir. Üretim maliyetini azaltmak adına genellikle sıvı veya katı karbon kaynağı kullanılırken, büyüme sıcaklığını düşürmek için de alaşım katalizörler veya plazma ile güçlendirilmiş CVD

kullanılmaktadır. Yakın zamanda yapılan çalışmalarda (Chen *et al.* 2011; Rummeli *et al.* 2010) metalik olmayan bir substratın da grafen büyütmek için kullanılabileceği gösterilmiştir. Ancak grafenin kalitesi metal substrat üzerinde yapılan büyümeye kıyasla çok daha düşük olduğu görülmüştür.

2.5.1.d. Grafit oksit ve grafit oksitin indirgenmesi ile grafen sentezi

Grafen yeni bir malzeme olmasına rağmen, grafit oksitin uzun bir geçmişi bulunmaktadır. İlk olarak 1859'da İngiliz kimyager olan Brodie, ince tabaka grafitin reaktivitesini çalışırken grafitin yapısını araştırdı. Brodie, nitrosonitrik asit içindeki grafit süspansiyonuna KClO_3 ekleyerek karbon, hidrojen ve oksijenden oluşan bir malzeme elde ettiğini ve elde ettiği malzemede toplam kütlenin arttığını iddia etti (fakat ayrılan kristalin kafes açısının XRD ile ölçülemediğini farketti). Daha sonra sürekli oksidasyon işlemi ile oksijen içeriğinin arttığını ve dört kez reaksiyondan sonra limite ulaşarak molekül formülü $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$ ile verilen malzemeyi elde ettiğini ve bu malzemenin nötr veya alkali sulu çözeltisinde disperse olabileceğini, asitte dispersiyonun mümkün olmayacağını belirtmiştir. Daha sonrasında ise bu malzemeye grafit asit adını vermiştir ve yaptığı çalışmalar ile sürekli olarak grafitin ağırlığı ve molekül formülü ile ilgilenmiştir (Chen 2015).

Brodie tarafından grafit oksitin keşfinden yaklaşık 40 yıl sonra, L. Staudenmaier reaksiyon üzerinde değişiklikler yaparak (klorat ekleme ve konsantre sülfürik asit yerine nitrik asit buharı kullanarak) bu yöntemi geliştirmiştir. Prosesteki bu küçük değişiklik özellikle daha pratik ve tek bir reaksiyonda çoğunlukla oksitlenmiş GO'ın üretimini sağlamıştır. Staudenmaier'in yönteminden 60 yıl sonra, Hummer ve Offeman tarafından, bugünde yaygın bir biçimde kullanılan yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntem grafitin konsantre H_2SO_4 'te NaNO_3 ve KMnO_4 muamelesi ile elde edilmektedir. Daha sonraları bu yöntem üzerinde modifiyeler yapılarak iyileştirilmiş yöntemler önerilmiştir. Çizelge 2.9'da da grafit oksit sentezi ile ilgili bilinmekte olan yöntemler özetlenmektedir (Compton and Nguyen 2010).

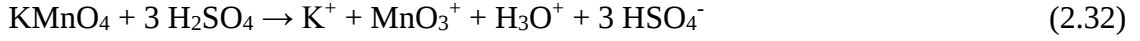
Çizelge 2.9. Grafit oksit hazırlama yöntemleri (Compton and Nguyen, 2010)

Yöntem	Brodie	Staudenmaier	Hummers	Modifiye Hummer	
Yıl	1859	1898	1958	1999	2004
Oksidant	KClO ₃ , HNO ₃	KClO ₃ (veya NaClO ₃), HNO ₃ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	Ön oksidasyon: K ₂ S ₂ O ₈ , P ₂ O ₅ , H ₂ SO ₄ Oksidasyon: KMnO ₄ , H ₂ SO ₄	NaNO ₃ , KMnO ₄ , H ₂ SO ₄
C:O (Atomik oranı)	2,16	N/A	2,17	1,3	1,8
	2,28	1,85	2,25		
Reaksiyon zamanı	3-4 gün	1-2 gün	Yaklaşık 2 saat	6 saat (ön oksidasyon) + 2 saat (oksidasyon)	Yaklaşık 5 gün
	10 saat	10 gün	9-10 saat		
Tabakalar arası mesafe (Å)	5,95	6,23	6,67	6,9	8,3

Brodie and Staudenmaier'in yönteminde KClO₃ and nitrik asit kullanılmaktadır. Nitrik asit yaygın bir oksitleyici maddedir ve çeşitli aromatik karbon (CNT gibi) ile reaksiyona girebilir. Reaksiyon, karboksil, lakton, keton gibi farklı oksijen içeren türleri oluşturur. Brodie tarafından tarif edilen sarı gaz (NO₂ ve N₂O₄) oksitleme sırasında nitrik asit ile salınır. Potasyum perklorat güçlü bir oksidandır, yaygın olarak patlatıcıda veya diğer patlayıcı maddelerde kullanılmaktadır. Dolayısıyla bu maddelerin toksik gazlar içerdiği ve ilerleyen kısımlarda patlayıcı olabileceği unutulmamalıdır.

Hummer'in yöntemi potasyum permanganat ve sülfürik asitin kombinasyonunu içermektedir. Potasyum permanganat yaygın bir oksidant olmasına rağmen, asıl reaktan Mn₂O₇'dir (Eşitlik 2.32 ve 2.33). Sülfürik asit ile potasyum permanganatın reaksiyonundan koyu kırmızı renkli bir yağ oluşur (Koch and Krause 1982). Bimetalik heptaoksit, monometalik tetraoksitine göre daha reaktiftir ve organik maddeler ile etkileştirildiğinde veya 55°C'den daha yüksek sıcaklıklara ısıtıldığı zaman patlayıcı olduğu bilinmektedir. Trömel ve Russ, aromatik çift bağlar üzerindeki doymamış alifatik çift bağların seçici olarak oksitlenmesinde Mn₂O₇'nin kullanılabileceğini

göstermişlerdir. Bu da oksidasyon sırasında meydana gelen reaksiyonları ve grafitin oksitlenmesi aşamalarındaki yapıları aydınlatmada önemlidir. KMnO_4 ve H_2SO_4 arasındaki reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



İnce tabaka grafit kimyasal reaksiyonda (grafit oksidasyonu da dahil) yaygın olarak kullanılan kaynak maddedir. İstenmeyen atomları uzaklaştırmak için saflaştırmaya ihtiyaç duyan, doğal olarak oluşan bir mineraldir ve π yapısında birçok kusur vardır. Bu kusurlar oksidasyonun başlangıç noktası olarak işlev görebilir. Tromel ve Russ'un stiren üzerine yaptığı araştırmada, oksidasyonun aromatik sistemde değil, izole edilmiş alkende gerçekleşmesinin mümkün olduğu öğrenilmektedir. Ancak, ince tabaka grafitin karmaşıklığı ve doğal kusurları, oksidasyon mekanizmasının tam olarak açıklanmasını zorlaştırmaktadır (Wissler 2006).

Yığın grafit tabakadaki (stacked graphite sheet) sp^2 yapısı, grafit oksit oluşumunda kırışık kusurlar oluşturarak yok olur. Bu kusurlar, grafit tozundaki katmanlar arasındaki mesafeyi 3,35 Å'dan 6,8 Å'a (grafit oksit tabaları arasındaki mesafe) kadar artırır. Bu nedenle grafit oksit suda düşük enerjili ultrasonik işlemle bile tek katmanlı grafen oksite ayrışabilmektedir. Grafen oksitin yüzeyi hidrofiliktir ve nötr şartlarda oksijen içeren fonksiyonel gruplarla negatif yüklenir ve bunlar suda dengeli bir şekilde dağılabilir.

Oksidasyon reaksiyon mekanizmasının yanı sıra, grafit oksitin kesin kimyasal yapısı da son yıllarda tartışılmaktadır ve bununla ilgili olarak bir takım yapısal modeller önerilmiştir. Grafit oksitin ilk yapısal modellerinin çoğunda, tekrarlayan ayırık birimlerden oluşan düzenli kafesler önerilmiştir. Hofmann ve Holst'un yapısı C_2O net moleküler formülüne sahip, grafitin bazal düzlemine yayılan epoksi gruplarından oluşmaktadır. Ruess, 1946 yılında bu modelin bir başka şeklini ileri sürerek, hidroksil gruplarını taban düzlemine yerleştirerek grafit oksitteki H içeriğini açıklar. Ruess'in modeli, Hoffman ve Holts'un sp^2 hibrit sisteminden farklı olarak taban düzlemin

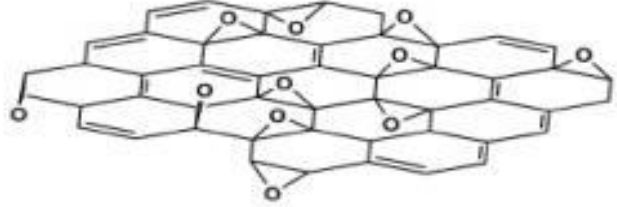
yapısını sp^3 hibrit sistemi haline getirmektedir. Ruess'in önerdiği model; sikloheksanların $\frac{1}{4}$ 'ünde 1,3 pozisyonunda epoksitler içeren ve 4 pozisyonundan hidroksitlenmiş düzenli kafes yapılarından oluşan tekrarlayan birimlerden oluştuğunu kabul etmektedir. Bu varsayım, Mermoux'un grafit oksit ile poliflorlu karbonun $(CF)_n$ yapısal benzerliği ile doğrulanmaktadır. Scholz ve Boehm 1969'da epoksi gruplarının ve eter gruplarının tamamıyla sıralı benzokinon ile yerdeğiştiren yeni bir modeli önerdiler (Scholz and Boehm 1969). Bir diğer ilgi gören model ise Nakajima ve Matsuo tarafından önerildi. Bu model, polipetereflorokarbona benzer bir kristal yapıya sahiptir (Nakajima *et al.* 1988). Bu yazarlar grafit oksitin hazırlamasında temel alınan üç farklı oksidasyon yöntemini dikkate alarak, ilerici yapısal modeller ile grafit oksitin kimyasal performanslarının anlaşılmasına katkı sağlamışlardır (Lerf *et al.* 1997). Şekil 2.39'te ise önerilen tüm bu modeller verilmektedir.

En ünlü model ise Şekil 2.40'ta da gösterilen Lerf ve Klinowski tarafından önerilmiştir. Grafit oksitin yapısını ve hidrat davranışını açıklayan bu model halen yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, grafit oksit ilk kez katı nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ile Lerf ve Klinowski tarafından karakterize edilmiştir (Lerf *et al.* 1997).

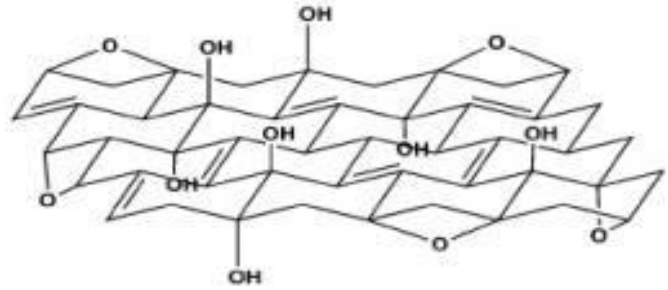
Grafit oksitin ^{13}C nükleer manyetik rezonans (NMR) spektrumunda, CP/MAS (cross polarization/ magic angle spinning) deneyinde 60, 70, 130 ppm'de üç geniş rezonans piki bulunurken kısa temas süreli spektrum sinyalinde sadece 60 ve 70 ppm'de bulunmaktadır. Mermoux'un modeli, grafit oksitteki karbon atomunun valans değerinin 4 olduğunu ve 60 ppm'deki pik değerinin üçüncü dereceden alkollere, 70 ppm'in epoksi fonksiyonel grubuna ve 130 ppm'deki pikin alken karışımına karşılık geldiğini göstermektedir. Kısa temas süreli deneyleri ise grafit oksitin istiflenme yapısını (stacking) oluşturan epoksi ve hidroksil grupları arasında güçlü hidrojen bağlarının oluştuğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, önceki modellerdeki bütün fonksiyonel gruplar ile örtüşmesine rağmen bu fonksiyonel grupların dağılımı konusunu açıklamada halen yardımcı olamamaktadır. Özellikle, yapı içindeki alken izole edilmiş midir yoksa konjuge veya aromatik kümeler halinde bir araya toplanmış mıdır? Bu sorunun cevabı

grafit oksitin kimyasal reaktivitesi ve elektronik yapısı ile ilgili çalışmalarda önemli bir role sahiptir.

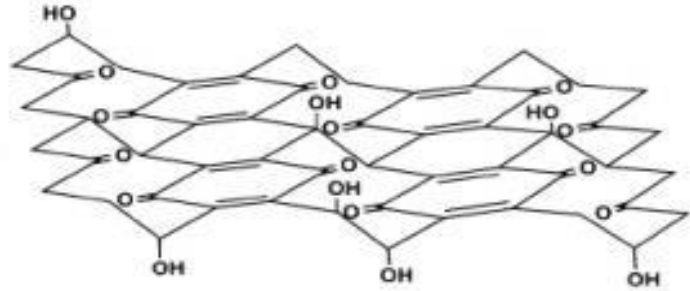
Hofmann



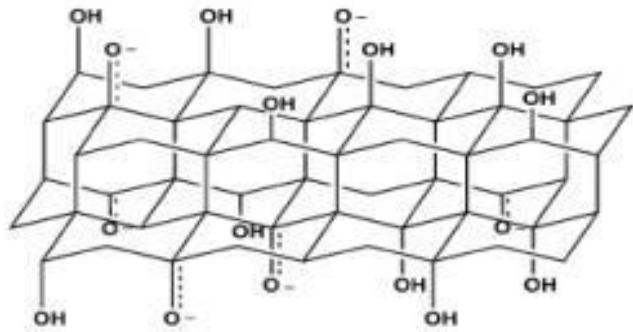
Ruess



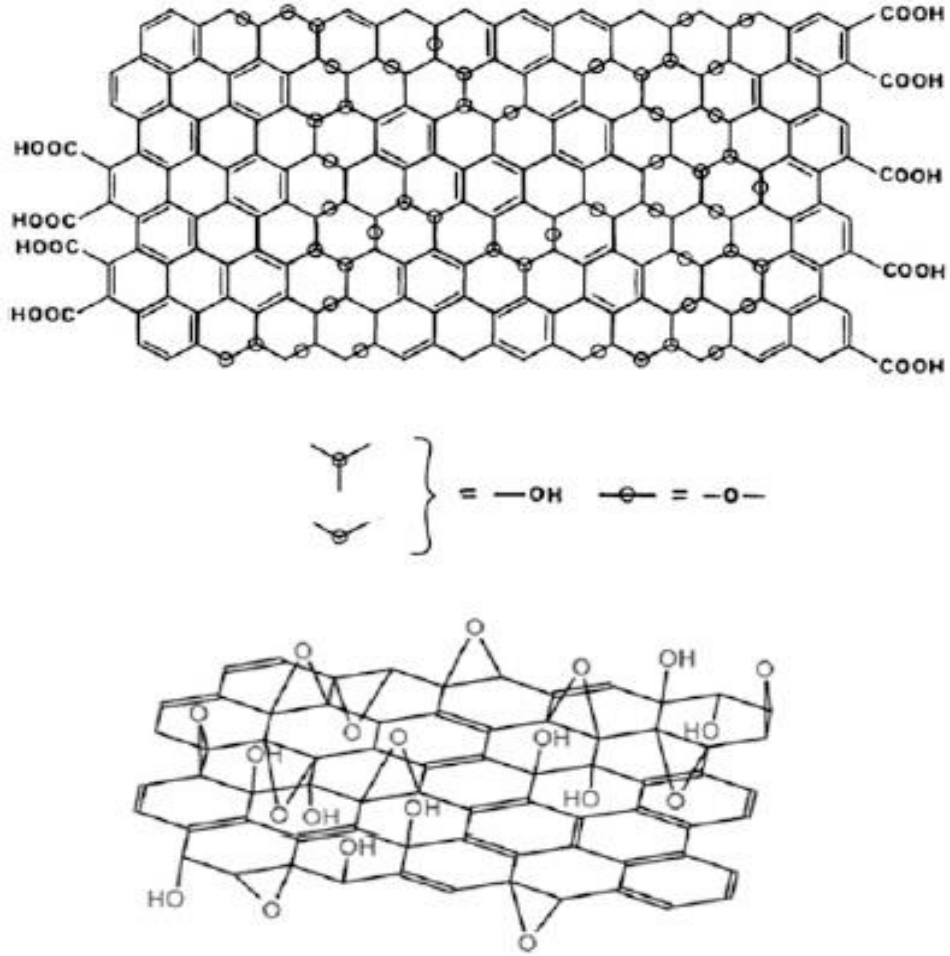
Scholz-Boehm



Nakajima-Matsuo

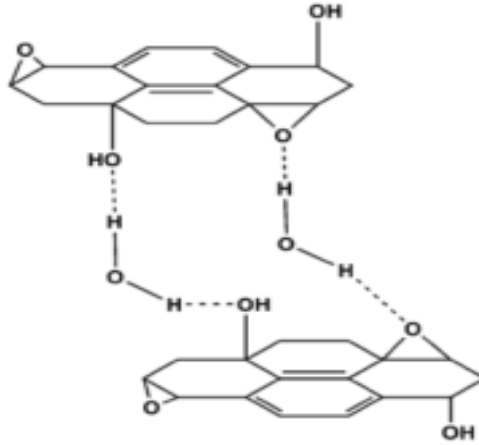


Şekil 2.39. GO için önerilen yapılar (Szabo *et al.* 2006)



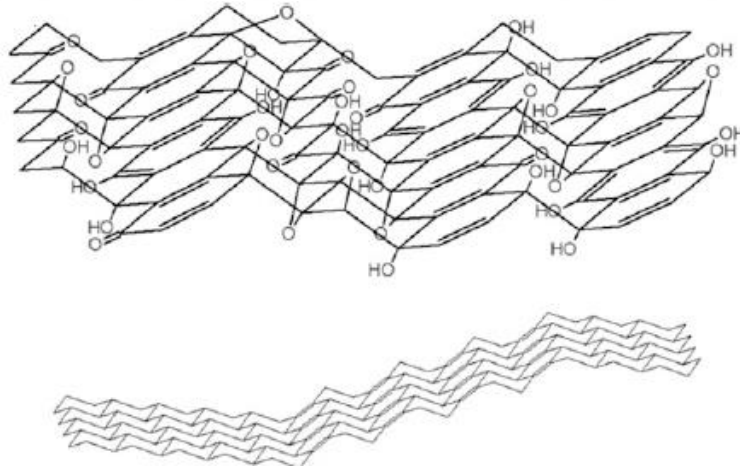
Şekil 2.40. Grafit oksitin grafitik plakalarının taban düzleminin çevresi üzerinde karboksilik asitlerin varlığı veya yokluğu ile ilgili belirsizliği belirten Lerf-Klinowski modelinin değişimleri (Lerf *et al.* 1998)

NMR çalışmalarında, suyun 123-476 K'deki yarı pik genişliğinin neredeyse kararlı olduğu gözlemlenmiştir. Bu su ile grafit oksitin güçlü bir reaksiyon meydana getirdiğini ima etmektedir (Lerf *et al.* 1997) (Şekil 2.41). Dolayısıyla, bu durum grafit oksitin yığın yapısını korumak için önemli bir faktör olabilir. Ayrıca, grafit oksit içindeki suyun davranışı, nötron saçılması ile karakterize edilmiştir ve suyun grafit oksitin taban düzlemi ile yoğun olarak epoksi grubundaki oksijen ile hidrojen bağı oluşturarak bağlanabileceği kanıtlanmıştır (Buchsteiner *et al.* 2006; Lerf *et al.* 2006)



Şekil 2.41. Grafit oksitin oksijen grupları ve su arasındaki hidrojen bağı için önerilen bağlanma şekli (Lerf *et al.* 1997, Lerf *et al.* 1998, Daniel *et al.* 2010)

Dekany ve meslektaşlarının, Ruess ve Scholz-Boehm'un modellerini yenileyerek, Lerf-Klinowski modelinden farklı bir model önermişlerdir ve bu model Şekil 2.42’de gösterilmektedir.



Şekil 2.42. Dekany ve meslektaşları tarafından önerilen grafit oksitin yapısı (Szabo *et al.* 2006)

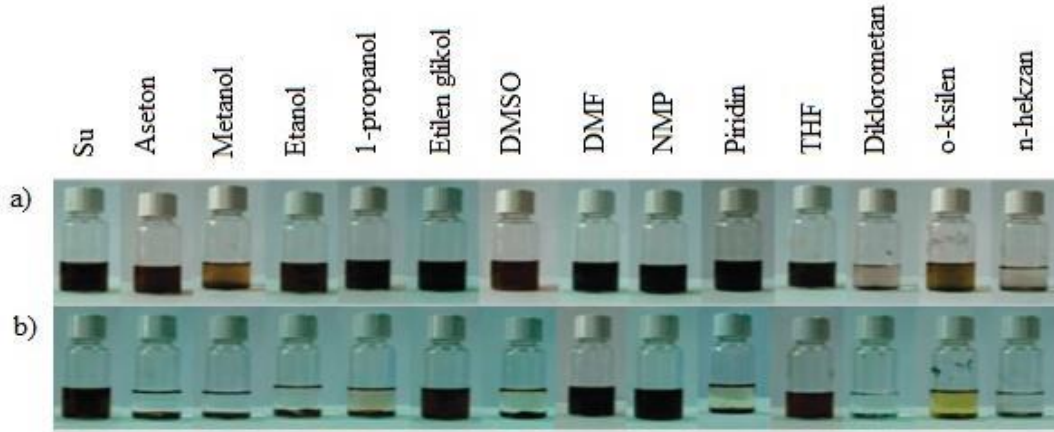
Bu aşamaya kadar, oksitlenmiş grafiti “grafit oksit” olarak isimlendirdik. Grafit oksit bol miktarda oksijenle donatılmış fonksiyonel (çoğunlukla epoksi ve hidroksil) grupları içermektedir.

Kimya açısından, grafen oksit, grafit oksite çok benzer, ancak farklıdır. Yapı açısından, bu iki malzeme farklıdır. Grafit oksit yığın yapısından farklı olarak, grafen oksit tek katmana veya birkaç katmana eksfoliye edilebilir. Grafen oksidin hidrofilitesi nedeniyle, yüzey fonksiyonları tabakalar arasındaki etkileşimi zayıflatır (özellikle alkali ortamda). Grafit oksit ile grafen oksit eldesi için birçok mekanik ve termal yöntem kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan yöntem ise su içerisinde grafit oksitin karıştırılması veya ultrasonik dispersiyonudur. Ancak ultrasonik dispersiyon, su veya polar organik çözücü içerisinde mekanik karıştırmadan daha hızlıdır. Elde edilen grafen oksitin boyutu nanometre mertebesinde. Çözücü içerisindeki grafen oksitin maksimum dağılımı ise büyük önem taşımaktadır ve bu temelde çözücülerin karakteristiğine ve oksidasyondan sonraki fonksiyonlaştırmanın derecesine bağlıdır. Şu ana kadar, polarite ne kadar yüksek olursa dağılımında o kadar yüksek olduğu yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir ve su içerisinde dağılım derecesi genellikle $1-4 \text{ mg mL}^{-1}$ büyüklüğündedir.

İndirgenmiş grafen oksit (rGO), orjinal grafene oldukça benzerdir ve indirgeme grafen oksitin en önemli reaksiyonudur. İndirgeme, termal (tavlama, mikrodalga, ışık), kimyasal (indirgeyici bir madde, fotokatalizör, elektrokimya, hidrotermal reaksiyon) veya bu metodların kombinasyonu ile yapılabilir. Bu yöntemler arasında çoğunlukla kimyasal indirgenme tercih edilmektedir. Grafit oksitin kimyasal indirgenmesinde çoğunlukla hidrokinon, NaBH_4 , hidrazin ve NH_3 'lü hidrazin gibi indirgeyici ajanlar kullanılmaktadır (Guo *et al.* 2009; Wang *et al.* 2009). Bu tez çalışması kapsamında da grafit oksitin kimyasal olarak indirgenmesiyle indirgenmiş grafen oksitler hazırlanarak Pt katalizörler için destek malzemesi olarak kullanılmıştır.

Literatürde GO'nin süspansiyon oluşturabileceği çözücü ortamları araştırılmıştır (Park *et al.* 2009; Dreyer *et al.* 2010). Buna göre grafit oksit içeren çözeltelerde grafit oksitin başlangıçtaki ve 3 hafta bekledikten sonraki süspansiyon oluşturması izlenmiş ve Şekil 2.43'te gösterilmiştir. Bu ortamlarda grafit oksit süspansiyonlarının kararlılıkları karşılaştırıldığında etilen glikol, THF, DMF gibi organik çözücülerde ve su ortamında

kararlıdır. Çoğu organik çözücü, uygulama zorluğundan dolayı ve toksik özellik gösterdiği için tercih edilmemektedir.

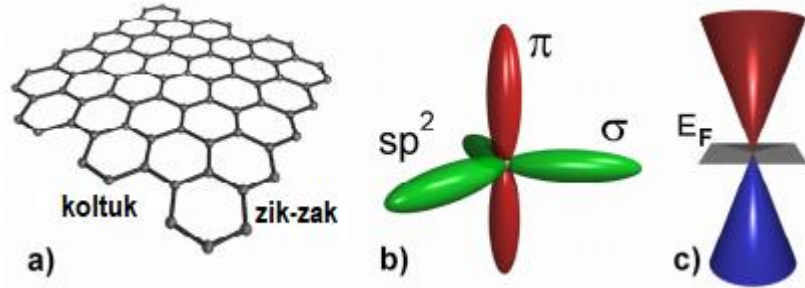


Şekil 2.43. GO'nin farklı çözücülerdeki çözünmesinin fotoğrafı a) 1 saat ultrasonik banyoda bekletilmiş karışımlar b) ultrasonik banyodan sonra 3 hafta bekletilen karışımlar (Park *et al.* 2009)

2.5.2. Grafenin özellikleri

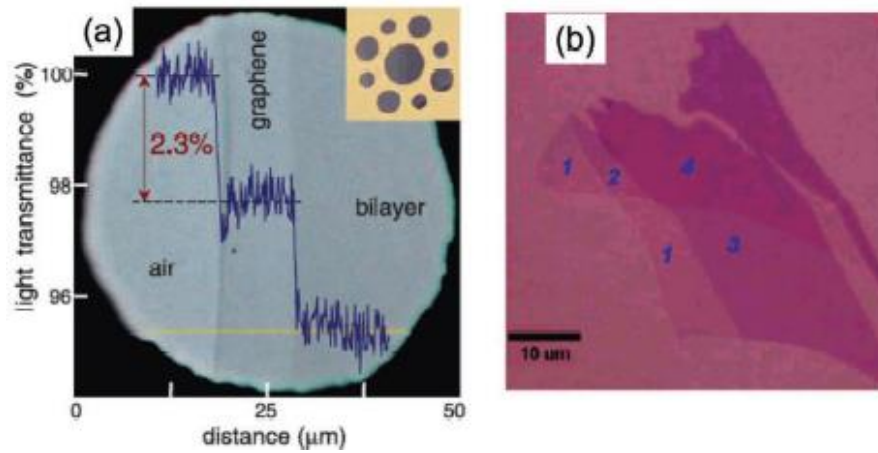
Grafen tek atom kalınlığında, kovalent bağ ile bağlı karbon atomlarının altılı balpeteği örgüsünde kusursuzca dizilmesiyle elde edilen ve üstün özelliklere sahip olan mucizevi bir nanomalzeme olarak tanınmaktadır. 2 boyutlu olan bu malzemede karbon-karbon arası bağ uzunluğu 1,42 Å'dir. Şekil 2.44 (a)'da tek bir grafen tabakasının, koltuk ve zikzak kenarlarının yer aldığı şematik gösterim verilmektedir. Bu kenarlar atomik ölçekteki karakteristik görünümünden dolayı bu isimlerle anılmaktadır.

Grafen kafesindeki karbon atomları sp^2 hibridleşmesi yaparlar ve Şekil 2.44 (b)'de de gösterildiği gibi dört valans elektrondan üçü bir sonraki komşusu ile sigma bağı (σ -bağı) yaparken dördüncü π -elektron orbitali tabakaya dik olarak yönlendirilir ve delokalize olur. Grafen sıfır band aralığına sahip bir yarı iletkenidir ve grafendeki yük taşıyıcıları çok küçük kütleye sahiptirler bu nedenle taşıyıcı hareketlilikleri 10^{12} cm^{-2} 'lik bir taşıyıcı yoğunluğunda $200000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 'ye kadar ulaşabilmektedir (Du *et al.* 2008). Ayrıca grafende elektronlar, bakırdan bile daha kolay akabilmektedirler.



Şekil 2.44. a) Grafende koltuk ve zikzak kenarlar b) grafende sp^2 hibritleşmesi c) grafenin $k=0$ 'daki band diyagramı (Lemme 2010)

Tek tabakalı grafenin opaklığı %2,3 iken optiksel saydamlığı %97,7'dir. Tabaka sayısına bağlılık gösteren saydamlığı, tabaka sayısı arttıkça doğrusal olarak azalmaktadır (Şekil 2.45). Grafen ancak bir silikon dioksit tabakası ile bir silikon wafer üzerine aktarıldığında görünebilir hale gelmektedir. Bu nedenle, grafen tabakalarının sayısının saptanması, silikon wafer üzerindeki kalınlık değişikliklerine bağlı olarak renk kaymaları yolu ile mümkün olabilmektedir (Ni *et al.* 2007).



Şekil 2.45. a) Grafen ve iki tabakalı grafenin ışık geçirgenliği b) Si substrat üzerinde bir, iki, üç ve dört tabakalı grafenin optik görüntüsü (Zhu *et al.* 2010)

Grafenin mekanik özellikleri, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılarak sayısal simülasyonlar ve deneysel ölçümler ile araştırılmıştır (Lier *et al.* 2000). Grafen, elmadan daha yüksek bir mekanik mukavemet sergilemesinin yanı sıra aynı kalınlığa sahip bir çelik filminden de yaklaşık 100-300 kat daha fazla yüksek mekanik mukavemet

göstermektedir (Lee *et al.* 2008). Kusursuz bir grafen için rapor edilen Young modülü değeri 1 Tpa'dır ve kırılma mukavemeti 130 GPa ile CNT'den daha yüksektir (Lier *et al.* 2000). Grafen esnektir ve başlangıç uzunluğunun %20'sine kadar gerilebilir. Bu olağanüstü özelliklerinin yanı sıra, grafen yüksek termal iletkenliğe de sahiptir (>5000 W/m K) (Chen *et al.* 2012). Ayrıca 2630 m²/g teorik yüzey alanı ile tüm diğer karbon yapılarından daha yüksek yüzey alana sahiptir (Stankovich *et al.* 2007). Ayrıca grafen içindeki elektronlar oda sıcaklığında kütsüz rölativistik parçacıklar gibi davranırlar, bu sayede grafen kuantum boşluğu etkisi gibi kendine has özellikler sergiler (Anonim 2017)

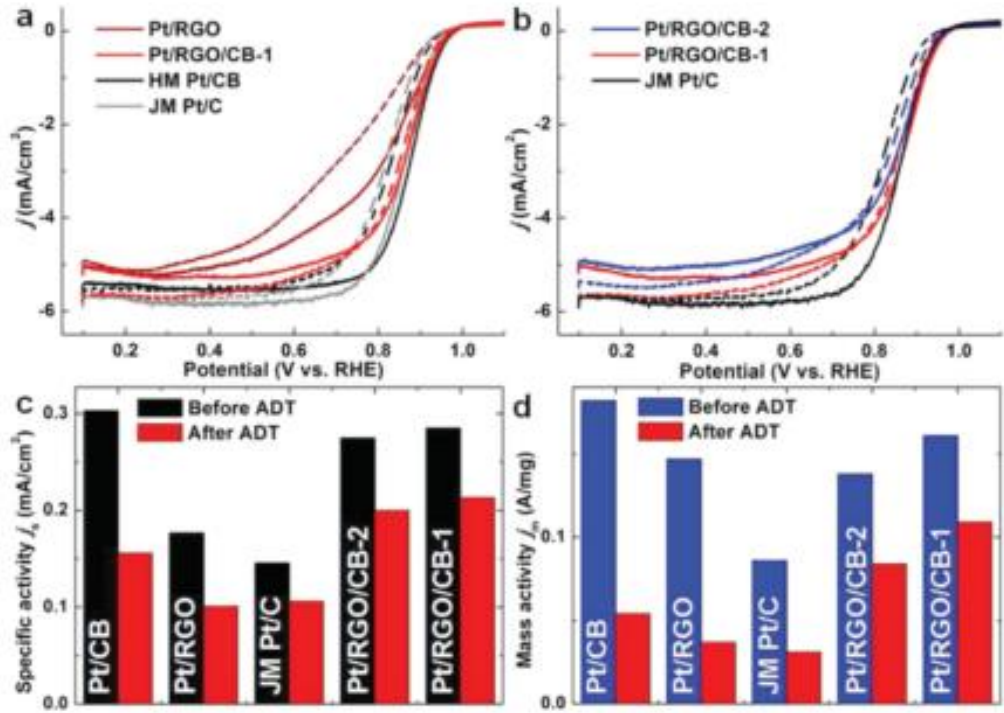
2.5.3. Grafenin PEM yakıt pili katalizörlerinde kullanımı

Grafen, keşfinin ardından olağanüstü özelliklerinin farkedilmesi ile yoğun biçimde araştırılmaya başlanmış ve ilerleyen zamanla bu ilgi, söz konusu malzemenin özellikle nanobilim başta olmak üzere birçok farklı alanda bir fenomene dönüşmesine yol açmıştır. Şu an dünya çapında sayısız araştırma grubu ve birçok dev şirket farklı uygulamalar için bu malzeme üzerinde çalışmalarını sürdürmektedir.

Grafen ve grafen esaslı malzemelerin uygulama alanlarından biri de yakıt pilleridir ve bununla ilgili literatürde pek çok çalışma yer almaktadır. Etilen glikol indirgemesi, mikrodalga poliol sentezi, elektrokimyasal depozisyon, termal muamele gibi farklı yöntemler ile hazırlanan grafen destekli katalizörler bunlardan bazılarıdır. Bu yöntemler arasında en popüler olanı ise, metal öncül ile grafen oksitin eş zamanlı olarak indirgenmesidir. Örneğin, Ha *et al.* (2011)'da GO süspansiyonu içerisinde H₂PtCl₆'nın NaBH₄ ve etilen glikol indirgenmesi ile hazırlanması üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerinde, hazırlanmış oldukları Pt/G katalizörünün ticari Pt/C katalizörüne kıyasla çok daha iyi ORR katalitik performans sergilediğini gözlemlemişlerdir. Benzer deneysel teknik kullanılarak yapılan başka bir çalışmada ise, Park *et al.* (2012), rGO destekli Pt katalizörler hazırlamışlardır. Hazırlanan bu katalizörlerin destek üzerinde oldukça homojen ve küçük boyutlarda yer aldığını rapor etmişlerdir. Li *et al.* (2009)'da NaBH₄ kullanımı ile eş zamanlı olarak GO

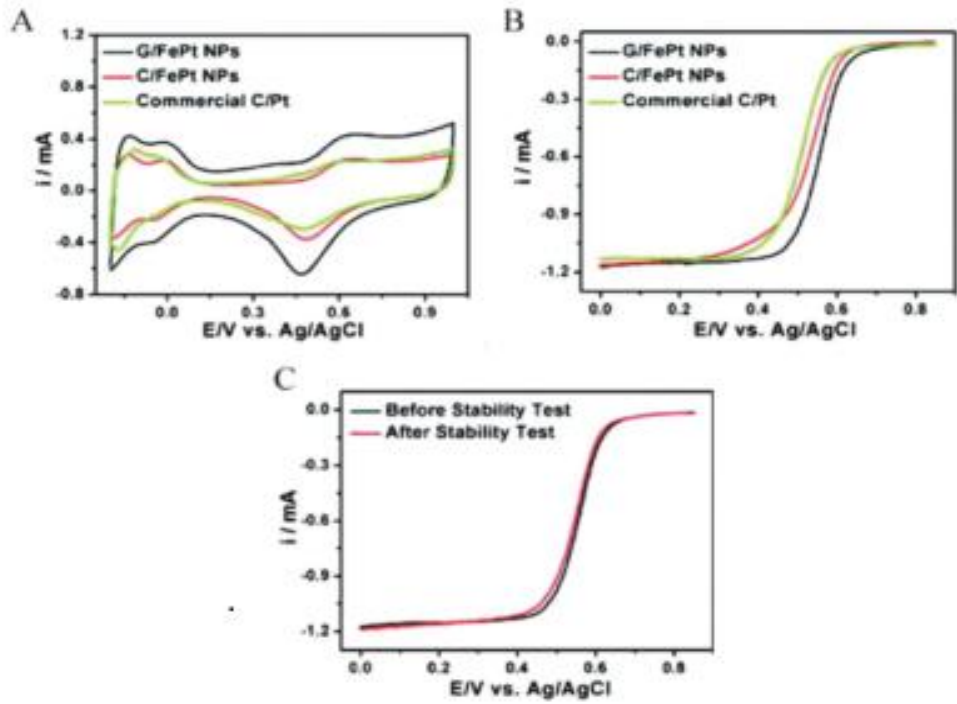
ve H_2PtCl_6 'nın indirgenmesini sağlayarak grafen destekli Pt katalizörleri hazırlamışlardır ve hazırladıkları katalizörlerin CV'lerini incelediklerinde Pt/Vulcan katalizörüne kıyasla daha fazla akım yoğunluğu elde edildiği gözlemlenmiştir. Yapılan diğer çalışmalarda da, katalizör desteği olarak grafen kullanıldığı zaman katalizörün katalitik aktivitesinde bir artış gözlemlendiği yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur (Seger and Kamat 2009; Li *et al.* 2009; Hu *et al.* 2010; Seo *et al.* 2011; Lim *et al.* 2013).

Bir yakıt pili katalizörünün performansı, destek malzemesinin yüzeyi üzerindeki katalizör nanoparçacıklarının dağılımına ve kararlılığına bağlılık göstermektedir. Bu nedenle, katalizör destek malzemesinin kararlılığı ve yapısı destekli katalizörlerin hem aktivitesi hem de dayanıklılığı üzerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu anlamda ise son yıllarda grafen, indirgenmiş grafen oksit, fonksiyonlandırılmış grafen, grafen ve grafen oksitli hibrit yapılar gibi pek çok alternatif destek malzemeleri geliştirilmiştir. Shao *et al.* (2010)'da grafeni fonksiyonlandırarak, hidrofobik grafen yüzeyinde Pt nanoparçacıklarının oluşturulması için yenilikçi bir yaklaşım geliştirmiştir. Hazırladıkları bu Pt/GNP ile ticari ETEK, Pt/C ve Pt/CNT katalizörlerine kıyasla daha yüksek ORR aktivitesi elde etmişlerdir. Ayrıca Pt/GNP dayanımının bu ticari katalizörlerden 2-3 kat daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu yüksek dayanıklılık ise, GNP'nin yapısal yüksek grafitleşme derecesine ve Pt ile etkileşimine atfedilmiştir. Yapılan bir başka çalışmada ise, Lie *et al.* (2012)'de hibrit destekli Pt katalizörler hazırlayarak onların ORR aktivitelerini araştırmışlardır. Bu amaçla, iki tip katalizör hazırlamışlardır. Birinde rGO:CB kütle oranı 1:1, diğerinde ise 2:1 olacak şekilde hazırlamışlardır. Elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 2.46'da gösterilmektedir. rGO:CB destekli Pt katalizörlerin sade rGO desteğe kıyasla çok daha fazla ORR aktiviteleri gösterdikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 2.46. a) Hazırlanan katalizörlere ait polarizasyon eğrileri b) İlgili katalizörlerin hızlandırılmış dayanıklılık testlerinden önceki ve sonraki durumlarına ait polarizasyon eğrileri c) 0.9V'taki spesifik ve kütle aktiviteleri

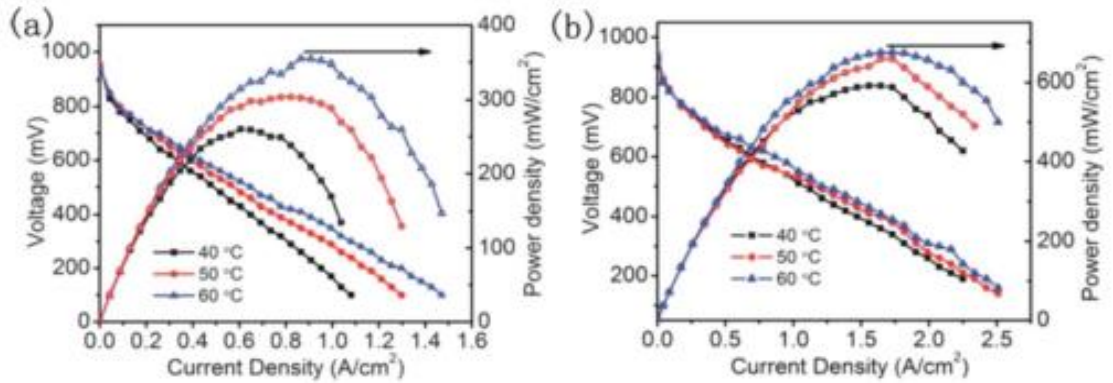
Değerli metallerin kullanımını azaltmak amacıyla bazı araştırmacılar Pt-alaşım elektrokatalizörlerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalarına yön vermişlerdir ve yapılan çeşitli araştırmalarda, Pt'nin 3d geçiş metalleri ile oluşturduğu alaşımların, ORR kinetiğini artırmada oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. Örneğin, Pt₃Ni yüzeyi ticari Pt/C katalizörüne kıyasla ORR için 10 kat daha fazla aktiftir (Stamenkovic *et al.* 2006). Guo *et al.* (2012) tarafından yapılan bir çalışmada, grafen destekli PtFe katalizörlerinin ticari Pt/C katalizörüne kıyasla daha yüksek ORR katalitik aktivitesi sergilediği gözlemlenmiştir. Ayrıca Şekil 2.47'de alınan CV eğrileri gösterilmektedir. FePt/G katalizörünün çift tabaka kapasitansının Pt/C'ye kıyasla daha geniş olduğu görülmektedir. Bu ise, grafen desteğinin karbon siyahı desteğine göre daha geniş yüzey alanına sahip olduğunu göstermektedir. Geniş yüzey alanı ise Pt esaslı katalizörlerin kütle aktivitelerini artırmak için oldukça önemlidir.



Şekil 2.47. a) Katalizörlerin 0.1 M HClO_4 içerisinde 50mV/s'de tarama hızıyla alınan CV sonuçları b) aynı katalizörlere ait ORR polarizasyon eğrileri c) FePt/G katalizörü için alınan 10.000 potansiyel taramadan önce ve sonrası için elde edilen ORR polarizasyon eğrisi

Bir başka çalışmada ise, Rao *et al.* (2011), etilen glikol indirgenme yöntemini kullanarak $\text{Pt}_3\text{M}/\text{G}$ (M=Co ve Cr) katalizörlerini hazırlayıp ORR aktivitelerini incelemiştir ve $\text{Pt}_3\text{M}/\text{G}$ katalizörlerinin sade Pt/G'ye göre 3-4 kat daha fazla ORR aktivitesi sergilediğini gözlemlemişlerdir. Tüm bu çalışmalara ilave olarak grafen destekli PtCo (Ma *et al.* 2012) PdAg (Liu *et al.* 2013) PdY (Seo *et al.* 2013) gibi katalizörler ile de geliştirilmiş ORR aktiviteleri ve stabiliteleri elde edilmiştir.

Pil performansı üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda da oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin, Park *et al.* (2012), %40 Pt yüklemeye sahip hazırladığı Pt/rGO katalizörünü yakıt pilinde katot elektrot olarak kullanmıştır ve elde ettikleri polarizasyon eğrisinde 0,6 V'ta 482 mW/cm^2 güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise, Aravind *et al.* (2011), hazırladıkları katalizörler ile Şekil 2.48'de verilen polarizasyon eğrilerini elde etmişlerdir. Pt/sG-f MWCNT katot katalizörü olarak kullanıldığı zaman maksimum güç yoğunluğu elde etmişlerdir.



Şekil 2.48. a) Pt/f-sG (katot katalizörü) ve Pt/f-MWCNT (anot katalizörü) kullanımında elde edilen polarizasyon eğrisi b) Pt/sG-f MWCNT (katot katalizörü) ve Pt/f-MWCNT (anot katalizörü) olarak kullanımında elde edilen polarizasyon eğrisi

Du *et al.* (2012) tarafından yapılan bir başka çalışmada, grafen ve CNT kompozit malzemesi Pt nanoparçacıklarını desteklemek üzere kullanılmıştır. Katot elektrotunda sentezledikleri bu Pt/GNS-CNT katalizörlerini kullanırken anot elektrotunda ticari ETEK elektrotunu kullanmışlardır. Uyguladıkları test koşulları altında, 80°C’de 1072 mW/cm² like bir güç yoğunluğu elde etmişlerdir.

2.6. PEM Yakıt Pili Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalitik işlem katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle, katalizör yüzeyi mümkün olduğunca büyük ve yüzey reaksiyona giren maddelere erişilebilir durumda olmalıdır. Dolayısıyla bir katalizör tasarımı, aktif fazların seçiminden partikülleri oluşturma yöntemine kadar olan tüm yönleri kapsamalıdır.

Katalizörlerin istenen yapıları ve iyi bir katalizör için gerekli olan kriterler;

- Homojenlik,
- Çoğunlukla nanoyapı (fakat mutlak gerekli değil)
- Gözenek yapısı
- Üniform parçacık boyut dağılımı
- Uygun şekil ve mekanik dayanıklılık
- Aktivite
- Seçicilik

- Maliyet

şeklinde sıralanabilir ve genellikle bütün bu yapılar hazırlama yöntemine bağlılık göstermektedir (Atalay and Ersöz 2016).

Genel olarak katalizörler, kimyasal çöktürme, emdirme, hidrotermal ve solvotermal, mikroemülsiyon, mikrodalga ısıtma, süperkritik karbondioksit deposizyon gibi yöntemler ile hazırlanmaktadır.

2.6.1. Kimyasal çöktürme yöntemi

Bu yöntemin temel prensibi iki ya da ikiden fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu işlemi filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri takip eder. Sulu metal tuzu çözeltisi sulu alkali ile reaksiyona sokulur ve çözünmeyen metal hidroksit ya da karbonat çöktürülür. Metal hidroksitler ya da karbonatlar ısıtıldığında oksitleri ile yer değiştirir. Çökelti çok fazla kristalden oluşmuşsa, kristallerin büyüklükleri, destekli metal katalizörlerin partikül büyüklükleri üzerinde etkili olabilir. Sonuç olarak ince kristaller destekli metal katalizörlerin yüksek yüzey alanlı olmasını sağlar. Fakat kristallerin çok ince olması filtrasyonu zorlaştırabilir. Çok bileşenli katalizörlerde beraber çöktürme yapılırsa kristaller küçük olabilir. Ayrıca kristal büyüklükleri sıcaklıktan ve karıştırmadan etkilenir.

Bu yöntemin avantajlarından biri katalizörde aktif merkezlerin dağılımının düzgün olmasıdır. Ayrıca gözenek büyüklüğü ve dağılımının kontrolü açısından da oldukça elverişli bir yöntemdir. Sonuçlanan katalizörün fiziksel ve kimyasal yapısı çöktürme pH'ına karşı hassastır. Dolayısıyla çöktürme işlemi devamlı karıştırmalı bir sistemde ve pH kontrolü ile yapılmalıdır (İçten 2011).

2.6.2. Emdirme

Bu yöntemin temel prensibi aktif komponent çözeltisinin destek materyal üzerine emdirilmesidir. Özellikle aktif komponenti pahalı olan katalizörler bu şekilde

hazırlanmaktadır. Emdirme işleminden sonra katalizörler kurutulur ve ısıtma ile metal tuzları oksitleri şeklinde ayrılır. Daha sonra bunlar N_2 ile seyreltilmiş H_2 akımı altında ya da CO ile metallere indirgenmelidir. Bazı durumlarda indirgeme işlemi prosese başlamadan önce yapılmaktadır. Fakat bu durumda sıcaklık kontrolü problemi yaşanır.

Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler çöktürme ile hazırlanmış katalizörlere göre yüzey alanlarının daha geniş olması ve gözenek yapılarından dolayı daha avantajlıdır. Üretim şartlarına bağlı olarak aktif komponentin seçimli adsorpsiyonu desteğin dış veya iç yüzeyinde meydana gelir. Sonuç olarak katalizör üzerinde düzenli olmayan bir dağılım oluşturmalar (İçten 2011).

2.6.3. Hidrotermal ve solvotermal

Hidrotermal yöntemde başlangıç maddeleri ve çözücü kapalı bir kap içerisine koyularak belirlenen sıcaklıklara kadar ısıtılmaktadır. Bu yöntemde çözücü olarak su kullanılırsa hidrotermal, alkol ya da başka bir organik çözücü kullanılırsa solvotermal yöntem olarak isimlendirilmektedir. Her ne kadar başlangıç maddelerinin çözücü içinde tam olarak çözünmesi istense de çözünmeden de, diğer şartların kontrolü ile (sıcaklık, pH) istenilen deneyler gerçekleştirilebilmektedir.

Hidrotermal yönteminin avantajları aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Yöntemin kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- Hammaddelere kıyasla daha iyi homojenlik sağlanır.
- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir.
- Yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür.

2.6.4. Mikroemülsiyon

En genel ifadeyle birbiri içerisinde mikro boyutlarda dağılım gösteren emülsiyonlardır. Yani, apolar ve polar yapıları çözücülerin karışımında, çözücülerin birbirleri içerisinde

emülsiyon oluşturmaları neticesinde, damlacıklı yapının meydana gelmesi ve bu damlacıkların yüzey aktif maddelerle kararlı halde tutulabilmesi yöntemidir (Vatansever 2007). Mikroemülsiyon metodu nanoparçacıkların sentezi için kullanılabilir ve bu yöntem ile dar bir parçacık boyutu dağılımı elde etmek oldukça zor olmasına rağmen, küçük metal parçacıkların hazırlanması mümkündür (Eriksson 2004).

2.6.5. Mikrodalga ısıtma yöntemi

Heterojen katalizör hazırlamak için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem hızlı, üniform, homojen ve anlık ısıtma ortamı sağladığı için tercih edilmektedir. Çünkü metal parçacıklarının çekirdeklenmesini kolaylaştırır ve hızlı indirgeme sağlar (Amin *et al.* 2011). Bu yöntemde metal indirgemesi kullanılan mikrodalga ısıtma ile başılır (Liu *et al.* 2006).

2.6.6. Süperkritik karbondioksit deposizyon yöntemi

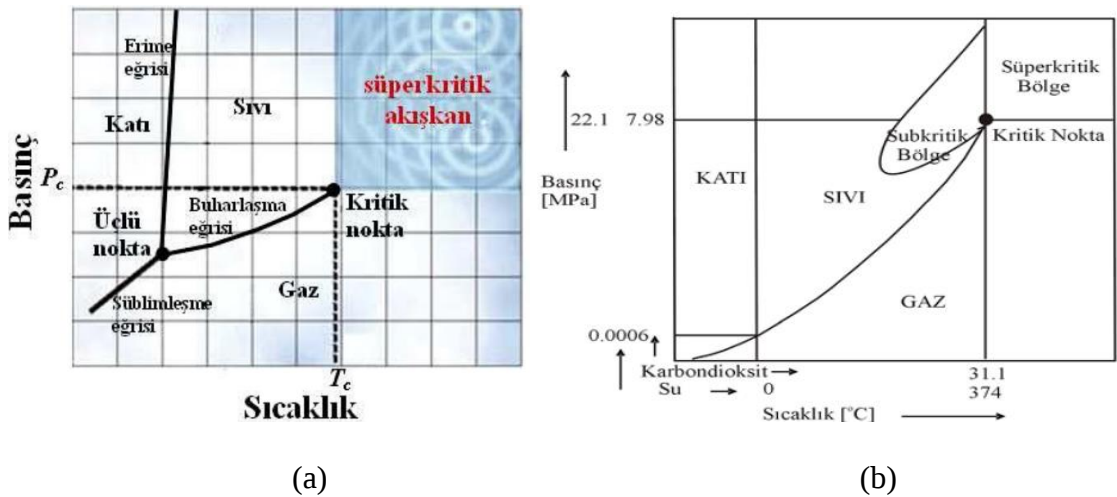
Bu yöntemde organometalik (OM) bir öncül süperkritik karbondioksit içerisinde çözündürülür ve daha sonra katalizör destek malzemesi üzerine adsorplanması sağlanır. OM adsorbe olduktan sonra, çeşitli kimyasal veya ısıl yöntemler kullanılarak metal formuna çevrilebilir ve sonuç olarak destekli metal nanoparçacıkları oluşmaktadır. Bu yöntemde akışkanın sıcaklık ve basıncı değiştirilerek kontrol edilebilir çözücü gücü sağlanabilmektedir. Ayrıca sahip olduğu düşük vizkozite, hızlı difüzyon, sıfıra yakın yüzey gerilimi gibi avantajlar sayesinde nanomalzemelerin ve nanokompozitlerin geliştirilmesi için kullanılan hızlı, doğrudan ve temiz bir yaklaşımdır (Domingo and Paternault 2016).

2.7. Süperkritik Akışkanlar

Her maddenin bir kritik sıcaklığı (T_c) ve kritik basıncı (P_c) vardır. Maddenin kritik sıcaklığı ve basıncı, gaz ve sıvı fazlarının bir arada bulunabildiği en yüksek sıcaklık ve basınçtır. Maddeler katı, sıvı ve gaz olarak 3 gruba ayrılırlar. Ancak maddeye, kritik

sıcaklığının ve kritik basıncının üzerindeki koşullar uygulandığında “Süperkritik Akışkan” olarak adlandırılan dördüncü bir grup elde edilmektedir (Şekil 2.49.).

Süperkritik akışkanlar sıvı-gaz arası özelliklere sahiptirler ve genellikle yoğunlukları sıvılarınkine, viskoziteleri gazlarınkine benzerlik göstermektedir. Süperkritik akışkan bölgesinde sıvı ve gaz faz arasındaki farklılık ortadan kalkar ve bu bölgede akışkanın yoğunluk, viskozite, difüzyon gibi önemli fiziksel parametreleri sıcaklığa ve basınca oldukça duyarlı hale gelir. Dolayısıyla belli bir basınçta sıcaklık azaltıldığında veya belirli bir sıcaklıkta basınç artırıldığında yoğunluk artar. Süperkritik akışkanlardaki bu durum ise çözme gücünü sıvılardan daha kolay kontrol edilebilir bir hale getirir. Ayrıca süperkritik akışkanların sıvılara göre difüzyon katsayısı daha yüksek, viskozitesi ve yüzey gerilimleri ise daha düşüktür. Bu durum kütle aktarımının daha kolay gerçekleşmesini sağlar. Süperkritik akışkanın yoğunluğu ve çözme gücü arasındaki bu yakın ilişki ve kütle aktarımı özellikleri, süperkritik akışkanların çevre, gıda ve ziraat, ilaç, malzeme gibi pek çok değişik uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmasına olanak sağlamaktadır. Bu uygulamalar ile ilgili örnekler Çizelge 2.10’da ayrıntılı olarak verilmiştir (Jessop and Leitner 1998; Anikeev and Fan 2014).



Şekil 2.49. (a) Saf bir madde için sıcaklık-basınç diyagramı (b) su ve CO₂ için sıcaklık-basınç diyagramı

Çizelge 2.10. Süperkritik akışkan ortamlarda gerçekleştirilen bazı uygulamalar

Gıda ve Ziraat	*Çay ve kahveden kafeinin giderilmesi *Tütünden nikotin ve katranın uzaklaştırılması *Yağlı çekirdeklerden yağ ekstraksiyonu *Narenciye sularının acılığının giderilmesi
Çevre	*Sulu çözeltilerden organik atıkların uzaklaştırılması *Topraktan ağır metallerin uzaklaştırılması
İlaç	*Biyokimyasal karışımların ayrılması *Doğal ürünlerden aktif bileşenleri ekstraksiyonu *Yüksek basınç sterilizasyon
Malzeme	*Mikro ve nanoparçacıkların tasarımı *İmplant malzemelerinin tasarımı *Aerojel eldesi
Diğer	*Yüzey işlemleri (Tekstil boyama ve temizleme) *Reaksiyonlar (Biyoreaksiyonlar, çeşitli sentez reaksiyonları) *Polimer (Kaplama, polimer işleme) *Kimyasal işlemler (Aktif karbon rejenerasyonu, polar ve polar olmayan bileşenlerin ayrılması)

Süperkritik noktada, iki akışkan faz (sıvı-gaz) birbirinden ayırt edilemez ve bu noktada süperkritik akışkanlar, sıvı-gaz fazının karmaşık fiziksel özelliklerini taşırlar. Çizelge 2.11’de de sıvı, gaz ve süperkritik akışkana ait bazı fiziksel özellikler yer almaktadır.

Çizelge 2.11. Kritik noktaya yakın bölgelerdeki sıvı, gaz ve süperkritik akışkana ait bazı fiziksel parametreler

Fiziksel özellikler	Gaz	Süperkritik akışkan	Sıvı
Yoğunluk, ρ (kg m⁻³)	0,6-2	200-500	600-1600
Dinamik viskozite, η (mPa s)	0,01-0,3	0,01-0,03	0,2-3
Kinematik viskozite, ν^a (10⁶ m² s⁻¹)	5-500	0,02-0,1	0,1-5
Difüzyon katsayısı, D (10⁶ m² s⁻¹)	10-40	0,07	0,0002-0,002

*Kinematik viskozite, dinamik viskozite ve yoğunluktan hesap edildi. ($\nu^a = \eta / \rho$)

Difüzyon ve viskozite, süperkritik bölgede daha gaz benzeri özellik gösterirken, yoğunluk sıvı ile kıyaslanabilir niteliktedir. Süperkritik akışkanın sağlamış olduğu bu benzersiz özellikler basıncın değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Örneğin; bir süperkritik akışkan içerisindeki malzemenin çözünürlüğü, akışkan basıncına bağlı olan yoğunluk ile değiştirilebilir.

2.7.1. Süperkritik karbondioksit

1869'da Thomas Andrews, ilk kez kritik noktanın varlığını keşfederek, süperkritik akışkan dünyasının varlığını keşfetti. Daha sonra 1879'da Hannay ve Hogart bir süperkritik akışkan içerisindeki katının çözünürlüğünü ölçtüler. 1895 yılında ise Villard, CO₂'in kritik noktalarından geçerken, CO₂ içinde çözünmüş olan iyot moleküllerinin renginde meydana gelen değişiklikleri gözlemlemeye çalıştı. Yapılan bu çalışmalar, daha sonraki yıllarda çözünürlük araştırmalarını başlatan öncü çalışmalar olarak literatürde yer almaktadır. Sonraki yıllarda ise Michels tarafından, 1937'de CO₂ ait kritik noktalarının tayinini kesin olarak yapmıştır. 1950'lerde de, yoğun gazların çözünürlüğü hem bilimsel hemde teknolojik açıdan oldukça önemli bir konuydu. O zamandan beri, süperkritik suda dahil olmak üzere yüksek yoğunluklu gazların termodinamik ve çözünürlük miktarları üzerine yapılan çalışmalar sayesinde ayrıntılı veriler biriktirilmiştir (Brun *et al.* 2017)

Süperkritik akışkan uygulamalarında pek çok farklı çözücüler kullanılmaktadır (Çizelge 2.12). Bu çözücüler arasında en yaygın olarak kullanılan çözücü ise karbondioksittir (CO₂). Çünkü CO₂;

- Termal olarak kararsız malzemelerin işlenmesine olanak sağlayan düşük kritik sıcaklık (304,25 K, 31,1°C) değerine sahiptir.
- Nispeten düşük kritik basınç (7,29 MPa) değerine sahip olan CO₂, 10-25 MPa arasında çalışma koşullarının uygulanmasına olanak sağlamaktadır. Bu basınçlar, yüksek basınçlı sistemlerin düşük sınırında olup basit bir şekilde ölçeklendirilebilir.
- Viskozitesi ve yüzey gerilim katsayısı düşüktür.

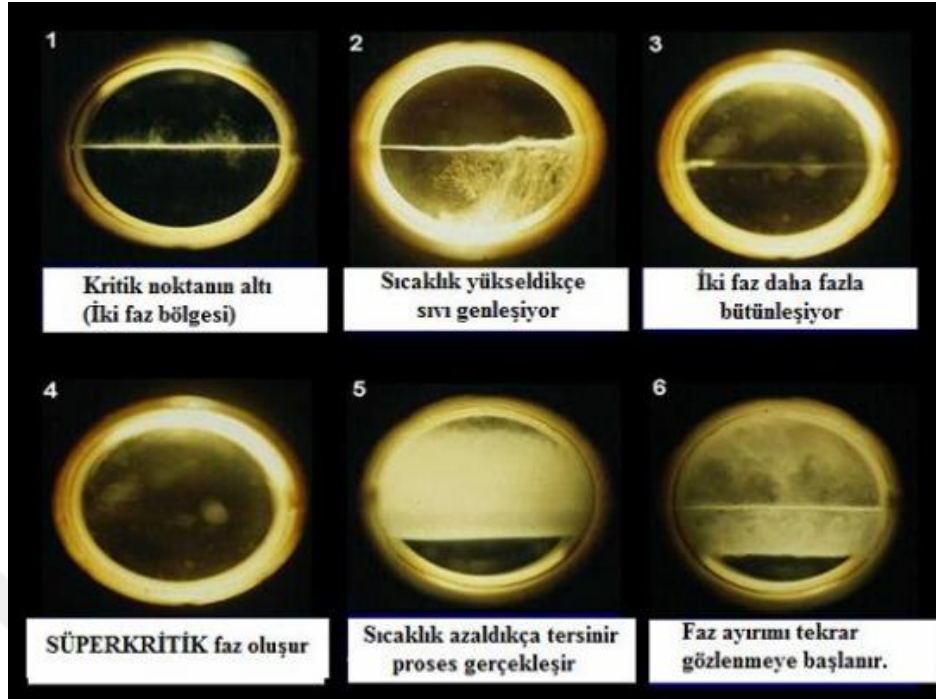
- Pek çok organik madde için iyi bir çözücüdür ve organik maddelere göre bağlı uçuculuğu daha fazladır.
- Toksik ve korozyif değildir. Tutuşma özelliği yoktur.
- Maliyeti düşüktür ve kolay elde edilebilir.

Sistemden kolaylıkla ayrılır ve ardında safsızlık bırakmaz.

Çizelge 2.12. Bazı süperkritik akışkanların kritik noktaları

Çözücü	T _c (K)	P _c (MPa)
Karbondiyoksit (CO₂)	304,3	7,3
Etan (C₂H₆)	305,4	4,9
Metan (CH₄)	191	4,6
Amonyak (NH₃)	405,4	11,3
Argon (Ar)	151	4,9
Hidrojen (H)	33,3	1,3
Azot (N)	126	3,4
Su (H₂O)	647,3	22,1
Aseton (C₃H₆O)	508,1	4,7
2-propanol (CH₃CH₂(OH)CH₃)	508,1	4,8
Metanol (CH₃OH)	512,4	8,1
Etanol (CH₃CH₂OH)	513,7	6,1
Ksenon (Xe)	289,5	5,8

CO₂ polar olmayan bir moleküldür (O=C=O). Dolayısıyla, polar olmayan ya da hafif moleküller süperkritik karbondiyoksit içerisinde kolaylıkla çözünürlerken polar ve ağır moleküller (polimerler, aromatik asitler, proteinler vs.) çok daha zayıf çözünürlüğe sahiptirler. Süperkritik akışkanlarda çözünme işlemi akışkanın yoğunluğu ile doğrudan ilişkilidir ve yoğunluk bakımından sıvıya benzer özellik göstermektedir. Çözünen-çözen etkileşimine sahip bir çözünen molekül, süperkritik akışkan içerisine yerleştirildiğinde, akışkan çözücü molekülleri, çözünen-çözen madde etkileşimi nedeniyle hızla çözünen molekül çevresinde toplanır ve böylelikle çözünme gerçekleşmiş olur (Şekil 2.50). Süperkritik akışkanın çözücü gücünü artırmak için organik veya inorganik yardımcı çözücüler eklenebilir ancak eklenecek olan bu yardımcı çözücülerin sıcaklığı etkilememesi büyük önem taşımaktadır.



Şekil 2.50. Süperkritik akışkanın oluşum süreci

Genel olarak, süperkritik akışkanlarda yüksek difüzivite, düşük viskozite ve yüzey gerilimi kombinasyonu, akışkanın hızlı dengelenmesini ve mikrogözenekli yapılar içine kolaylıkla difüze olabildiğini sağlar. Bu durum malzeme tasarımı açısından büyük avantajlar sağlamaktadır.

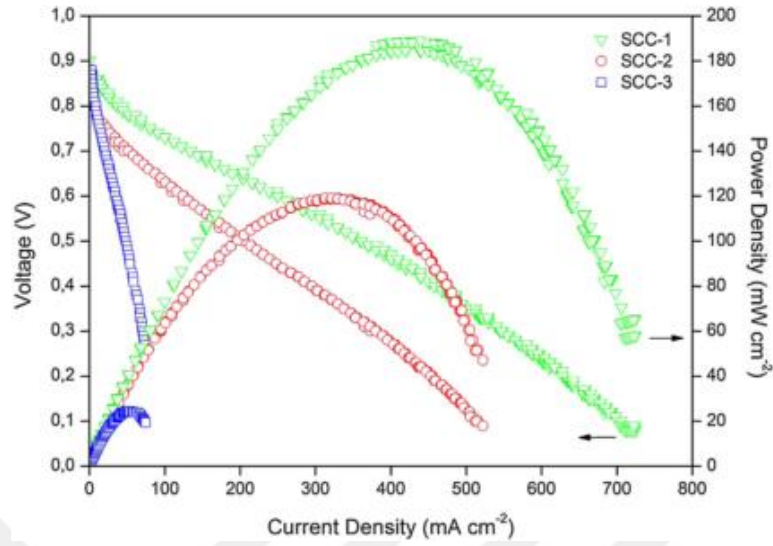
2.7.1.a. Süperkritik karbondioksit depozisyon tekniğinin katalizör hazırlanmasında ve hazırlanan katalizörlerin PEM yakıt pillerinde kullanımı

Süperkritik depozisyon (SCD), destek üzerinde metal nanoparçacıklarını oluşturmak için kullanılmakta olan alternatif bir tekniktir ve üç aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar, bir metal kompleksin süperkritik akışkan içerisinde çözünmesi, çözünen bu metal kompleksin destek üzerine adsorplanması ve adsorplanan kompleksin metalik forma dönüştürülmesidir.

Katalizörlerde destekli metaller yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Genellikle metaller veya metal oksitler destek malzemesinin iç yüzeyi üzerine nanoparçacık olarak

dağıtılırlar. Ancak geleneksel yöntemler ile metal dağılımının, parçacık boyutunun ve metal yüklenme miktarının kontrolü oldukça zordur. Bu anlamda ise SCD, sağladığı avantajları nedeniyle pek çok farklı destek malzemesi üzerinde metal yüklemesi için kullanılmaktadır. Örneğin, karbon siyahı, grafen, karbon nanotüp, arojeller, alümina, silika ve polimerler gibi farklı destek malzemeleri üzerine Cu, Co, Mo, Ni, Pt, Pd, Ag, Au, Rh, ZrO₂ gibi metal veya metal oksitlerin depozisyonu bu yöntem ile gerçekleştirilmektedir. SCD’de şu ana kadar en yaygın şekilde çalışılan metal ise Pt’dir ve bu teknik ile hazırlanan karbon destekli Pt elektrokatalizörler hem oksijen redüksiyon hem de hidrojen oksidasyon reaksiyonu için yüksek katalitik aktivite sağlamaktadır (Ye *et al.* 2004; Lin *et al.* 2005, Bayrakçeken *et al.* 2008; Taylor *et al.* 2008; Bayrakçeken *et al.* 2009; Galiyev *et al.* 2011).

Bozbağ *et al.* (2015) tarafından yapılan bir çalışmada, scCO₂ kullanılarak karbon destekli Pt katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Pt(cod)me₂ öncülü Pt sağlayıcı olarak kullanılmıştır ve farklı öncül dönüşüm yöntemleri uygulanarak hazırlanan katalizörlerin yakıt pili performansı üzerine etkileri incelenmiştir. Bu anlamda 3 farklı yöntem denenmiştir. İlk olarak azot atmosferinde termal dönüşüm sağlanmıştır ve elde edilen katalizör SCC-1 olarak isimlendirilmiştir. İkinci olarak scCO₂ şartları altında termal dönüşüm gerçekleştirilerek elde edilen katalizör SCC-2 olarak isimlendirilmiştir. Son olarak da H₂ ile kimyasal dönüşüm gerçekleştirilerek elde edilen katalizör SCC-3 olarak isimlendirilmiştir. Şekil 2.51’de elde edilen pil performans eğrileri gösterilmektedir. SCC-1 katalizörü ile elde edilen pil performansı diğer katalizörlere göre oldukça yüksektir. Bu ise, PEM yakıt pilleri için ilk kullanılan yöntemin katalizör hazırlamada daha uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.51. ScCO₂ deposizyon yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin pil performans eğrileri

Yapılan bir başka çalışmada ise, Bayrakçeken *et al.* (2008), MWCNT, Vulcan XC72 ve BP2000 gibi farklı karbon destek malzemeleri üzerine scCO₂ deposizyon tekniği ile Pt nanoparçacıkları oluşturarak ORR aktivitelerini incelemiştir. Benzer Pt yüklenme oranlarına sahip Pt/VXR ve Pt/MWCNT katalizörlerinin ticari ETEK (%10 Pt) katalizöründen üç kat daha fazla elektrokimyasal yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bir diğer çalışmada ise Zhao *et al.* (2012 ve 2014)'de scCO₂ tekniği ile grafen destekli Pt katalizörlerinin sentezi üzerine çalışma rapor etmişlerdir. Bu amaçla iki farklı öncül kullanılmıştır. Bunlar: Pt(acac)₂ (Zhao *et al.* 2012) ve Pt(cod)me₂'dir (Zhao *et al.* 2014). Pt(cod)me₂ öncülü 24,5 MPa ve 70°C'de destek üzerine adsorplanırken metalik forma termal yöntem (azot atmosferi 200°C) kullanılarak dönüştürülmüştür. Pt(acac)₂ öncülü için ise 12 MPa ve 200°C'de scCO₂ şartları altında metanol yardımcı solventi ile destek üzerine adsorpsiyon sağlanmıştır ve yerinde H₂ kullanımı ile metalik forma dönüşüm yapılmıştır. Elde edilen destekli katalizörlerin metanol oksidasyonu için elektrokimyasal performansları değerlendirildiğinde ise, Pt/MWCNT ve Pt/C katalizörlerinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. İletken polimer karbon kompozit destekli Pt katalizörlerin sentezi için de scCO₂ tekniği kullanılmıştır (Bozkurt *et al.* 2014; Bozkurt *et al.* 2016). Ayrıca destekli bimetalik katalizörlerin sentezi için de bu yöntemle oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Bayrakçeken *et al.* 2010; Bozbağ *et al.* 2013). Yapılan çalışmaların büyük bir

çoğunluğunda yarı hücre reaksiyonları incelenmektedir. Pek az çalışmada hazırlanan katalizörlerin yakıt pili performans sonuçları değerlendirilmiştir. Biz de bu tez çalışması ile literatürde var olan bu boşluğu doldurmaya yönelik, scCO_2 tekniğini kullanarak destekli katalizörler hazırlayıp onların yakıt pillerinde uygulanabilirlik durumlarını analiz ettik.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

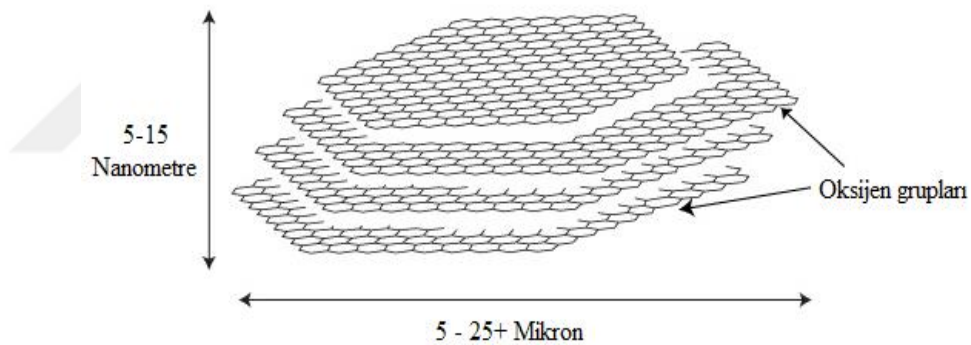
Bu tez çalışmasında amaç, PEM yakıt pillerinin fizibilitesini artırmak ve yaygın kullanıma uygun hale getirmek için yakıt pili performansını doğrudan etkileyen anot ve katot elektrotlarında kullanılan yüksek aktiviteye sahip katalizörler hazırlamaktır. Pt, oksidasyon ve redüksiyon tepkimelerinin her ikisi için de çok yüksek katalitik aktivite sağladığından dolayı PEM yakıt pillerinin hem anot hem de katot elektrotları için yaygın olarak kullanılan temel bir metaldir. Pt yüzeyini artırmak için yüksek yüzey alanına sahip karbon destekler üzerinde Pt nanoparçacıkları farklı yöntemler kullanılarak oluşturulmaktadır. Bu farklı katalizör hazırlama yöntemlerinin hepsinde amaç yüksek homojen dağılıma ve oldukça küçük nanoparçacık boyutuna ulaşmaktır. Dolayısıyla iyi bir dağılımın sağlanması için kullanılan destek malzemesinin yapısal özelliklerinin yanı sıra kullanılan katalizör hazırlama yönteminin de büyük bir önemi vardır. Bu anlamda, bu tez çalışmasında, destekli katalizör hazırlamada nispeten yeni ve ümit verici bir yöntem olan scCO_2 depozisyon tekniği kullanılmıştır. Bu yöntem katalizörde herhangi bir safsızlık bırakmaması ve çevre ile dost bir teknoloji olması açısından da büyük önem taşımaktadır.

Özetle, bu tez çalışmasında amacımız, PEM yakıt pilinin kalbi sayılan ve yarı reaksiyonların meydana geldiği MEA yapısının maliyetini düşürecek daha aktif katalizörlerin sentezini gerçekleştirmektir. Bu anlamda Pt'yi destekleyecek olan daha ucuz destek malzemelerinin geliştirilmesinin yanı sıra Pt yükünü azaltacak daha aktif katalizörlerin sentezini gerçekleştirilmesi üzerine çalışmalar yapılarak, hem destek malzemelerinin hem de destekli katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonlarını gerçekleştirmektir.

3.1. Deneysel Yöntem

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Destek malzemesi olarak kullanılmak üzere XG Sciences firmasından birkaç nanometre parçacık kalınlığına ve 2 mikrondan küçük parçacık çapına sahip grafen palaka (xGnP® Grade C) temin edilmiştir. Tez kapsamında GNPs olarak isimlendirilen bu malzeme plaka morfolojisine (çok ince ancak geniş bir görünüşe) sahip olması nedeniyle bu isimlendirmeyi almaktadır. Şekil 3.1’de de gösterildiği üzere her parçacık, ortalama kalınlığı 5-15 nm arasında değişen birkaç grafen tabakasından oluşmaktadır. Parçacık çapı ise 50 mikrona kadar değişiklik göstermektedir.



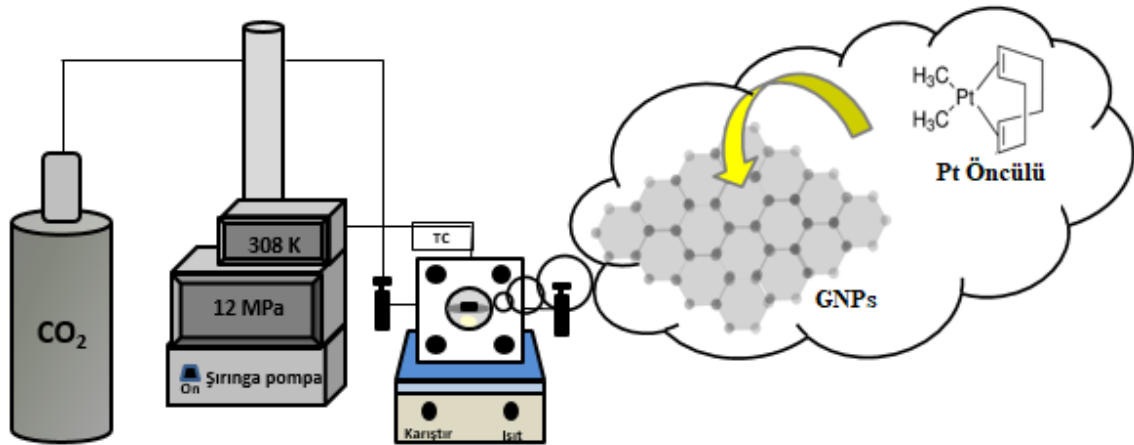
Şekil 3.1. Tipik bir GNPs'nin temsili görünüşü

Pt organometalik öncül olarak kullanılmak üzere STREM firmasından 1,5-dimetil platin siklooktadien (Me_2PtCOD) satın alınmıştır. Alfa Aesar'dan %99.8'lik grafit ince tabaka (325 mesh) temin edilirken, GO sentezinde kullanılmak üzere Merck'ten KMnO_4 , NaNO_3 , P_2O_5 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2SO_4 (%98) ve H_2O_2 (%30) temin edilmiştir. GO indirgeyici madde olarak ise Sigma-Aldrich marka dimetilformamid (DMF) ve hidrazin hidrat kullanılmıştır. Hibrit destek hazırlamak için Cabot International'dan temin edilen Vulcan XC-72 (karbon siyahı, CB) kullanılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyonlar için Sigma marka 2 propanol, 1,2-propandiol ve %15 Nafion (Ion Power) kullanılmıştır. Gaz difüzyon tabakası olarak GDL 34 BC (Sigracet) kullanılırken, Dupont firmasından

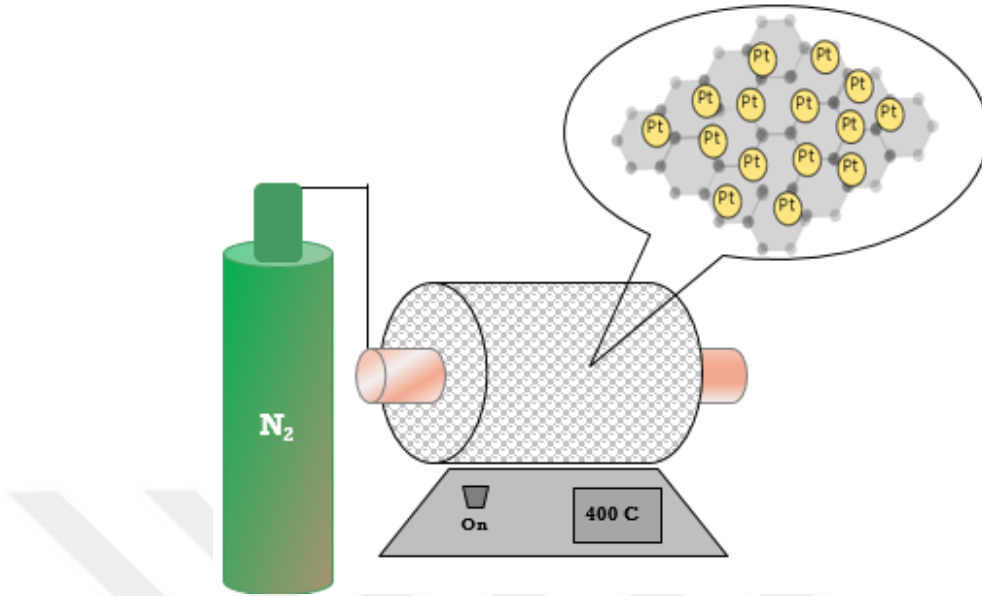
temin edilen Nafion 212 membran olarak kullanılmıştır. Ayrıca deneylerde Habaş firmasından temin edilen yüksek saflıklardaki hidrojen, azot, oksijen ve karbondioksit gazları kullanılmıştır.

3.1.2. Pt/GNPs katalizörlerinin scCO_2 depozisyon yöntemi ile hazırlanması

Tez çalışmamızın deneysel kısmı 4 bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, destek malzemesi olarak kullanılmak üzere temin edilen ticari GNPs üzerine scCO_2 tekniği kullanılarak farklı yüzdeliklere sahip Pt nanoparçacıkları oluşturulmuştur (Şekil 3.2 ve Şekil 3.3). Pt öncül olarak 1,5-dimetil platin siklooktadien (Me_2PtCOD) bileşiği kullanılmıştır. Bu metal öncül scCO_2 içerisinde 35°C 'de ve 12 MPa basınçta çözündürülerek destek malzemesi üzerine adsorbe olması sağlandıktan sonra azot ortamında termal olarak indirgenerek metal forma dönüştürülmüştür. Bu bölümde, 0,1 g ticari GNPs üzerine farklı miktarlarda (0,05-0,4g) Pt yüklemeleri adsorpsiyon çalışması ile sağlanılmıştır. GNPs'in ve GNPs destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılarak, PEM yakıt pillerinde uygulanabilirlik durumları analiz edilmiştir.



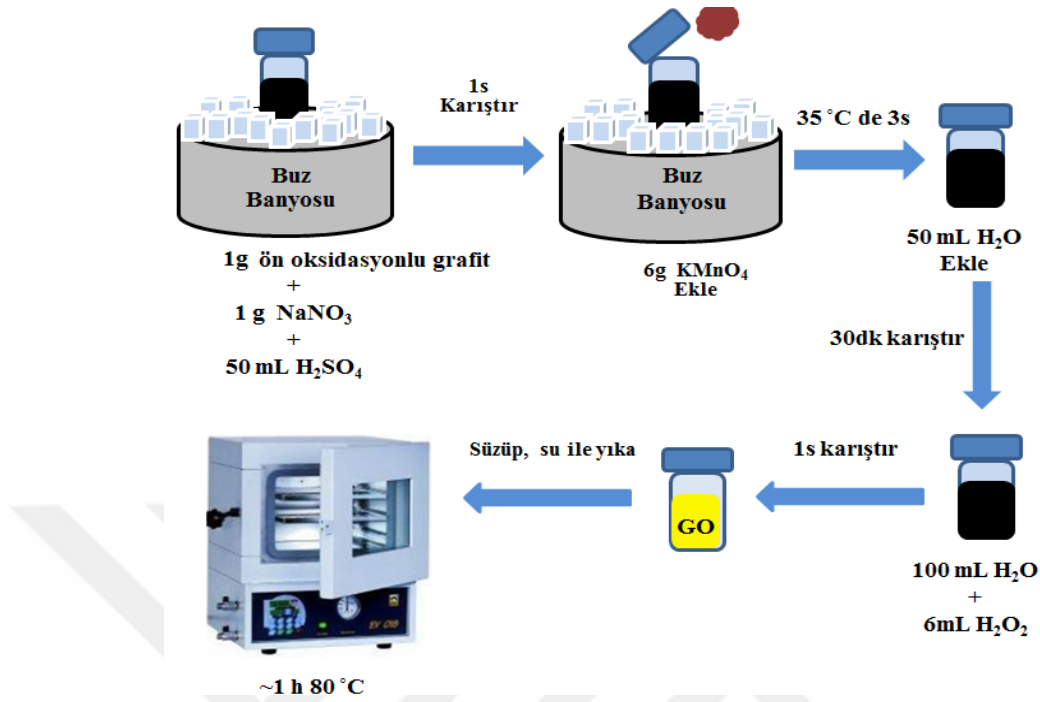
Şekil 3.2. ScCO_2 depozisyon ve adsorpsiyon ölçümleri deney şeması



Şekil 3.3. Adsorbe olan Pt öncülünün termal olarak metal forma dönüştürülmesi

3.1.3. Pt/rGO katalizörlerinin scCO₂ depozisyon yöntemi ile hazırlanması

Bu bölümde ise, ilk bölümdeki çalışmaya benzer olarak destekli Pt katalizörlerin sentezine yine scCO₂ tekniği (aynı adsorpsiyon koşulları altında) ile devam edilmiştir. Ancak bu aşamada, iki farklı yöntem ile sentezlenen indirgenmiş grafen oksitler (rGO) destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Bunun için, ticari olarak temin edilen grafit, (325 mesh) ön bir oksidasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu ön oksidasyon işlemindeki amaç, bir sonraki adımda yapılacak olan Hummer yöntemindeki oksidasyon işlemini güçlendirerek grafit tabakalar arasını açmaktır. Bu amaçla, ham haldeki grafit (20 g), P₂O₅ (10 g), K₂S₂O₈ (10 g), H₂SO₄ (50 ml) gibi oksitleyiciler ile 80°C’de 6 saat boyunca bekletilmiştir. 6 saat sonunda ise oda sıcaklığına soğutularak üzerine su ilavesi yapılmıştır ve daha sonra süzülüp oda sıcaklığında kuruması sağlanmıştır. Elde edilen bu son ürün ise Şekil 3.4’de ayrıntıları ile gösterilen Hummer metodu ile grafit oksit (GO) sentezini gerçekleştirmek üzere kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Hummer metoduyla GO'nun hazırlanması

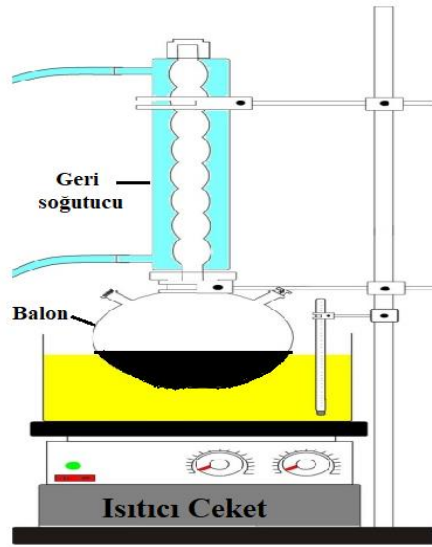
İndirgenmiş grafen oksit (rGO) eldesi için bu aşamada iki farklı indirgen madde kullanılmıştır. Kullanılan indirgen maddeler ve rGO sentez yöntemi ayrıntılı olarak aşağıda anlatılmaktadır.

İlk rGO sentez prosedüründe, Hummer metodu sonrası elde edilen GO'dan 0,4 g alınarak DMF (400 mL) içerisinde ultrasonik banyo yardımı ile disperse edilmiştir ve daha sonra Şekil 3.5'de gösterilen reflux sistemi yardımıyla 150°C'de 6 saat karıştırılarak grafen oksit tabakalarının indirgenmesi sağlanmıştır. Bu 6 saat sonunda süzme yapılarak etanol ile safsızlıkların uzaklaşması için yıkama yapılmış ve evaporatör kullanılarak son üründen etanolün uzaklaşması sağlanmış ve böylelikle rGO elde edilmiştir. Bu yöntem kullanılarak elde edilen rGO'lar tez kapsamında rGO1 olarak isimlendirilmiştir.

Diğer rGO sentez prosedüründe ise, 0,5 g GO'dan alınarak saf su (500 mL) içerisinde ultrasonik banyo yardımı ile iyice disperse olması sağlandıktan sonra içerisine 5 mL hidrazin hidrat ilavesi yapılmıştır. Ardından reflux sistemi yardımıyla 100°C'de 18 saat

karıştırılarak grafen oksit tabakalarının indirgenmesi sağlanmıştır. Bu 18 saat sonunda süzme yapılarak su ve metanol ile yıkama yapıp, evaporatör ile metanolün uzaklaşması sağlanarak rGO elde edilmiştir. Bu yöntem kullanılarak elde edilen rGO'lar ise tez kapsamında rGO2 olarak isimlendirilmiştir.

Bu iki farklı yöntem ile elde edilen rGO'ların fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları (Bölüm 4'de ayrıntılar bulunabilir) ardından rGO1 ile ilk bölümdeki çalışmaya benzer olarak destekli Pt katalizörlerin sentezine yine $scCO_2$ tekniği (aynı çalışma şartları altında) ile devam edilmiştir. 0,1g rGO1 üzerine farklı miktarlarda (0,05-0,4g) Pt yüklemeleri adsorpsiyon çalışması ile sağlanmıştır. rGO1 destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.5. Reflux sistemi

3.1.4. Pt/GNPs:CB katalizörlerinin $scCO_2$ depozisyon yöntemi ile hazırlanması

Bu bölümde ise hibrit destekli Pt katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Hibrit destekler, karbon siyahı (CB) olarak bilinen ve ticari olarak temin edilen Vulcan XC72 ile GNPs'in farklı yüzdeliklerle (50, 60, 70, 80, 90, 100) mekaniksel olarak bir araya getirilmesi ile hazırlanmıştır ve Çizelge 3.1'de bu yüzdeliklere bağlı olarak yapılan

kodlamalar özetlenmiştir. Örneğin, H60 ile kodlanan katalizör desteği hazırlanırken kütlece % 60 GNPs kullanılırken % 40 CB kullanılmıştır.

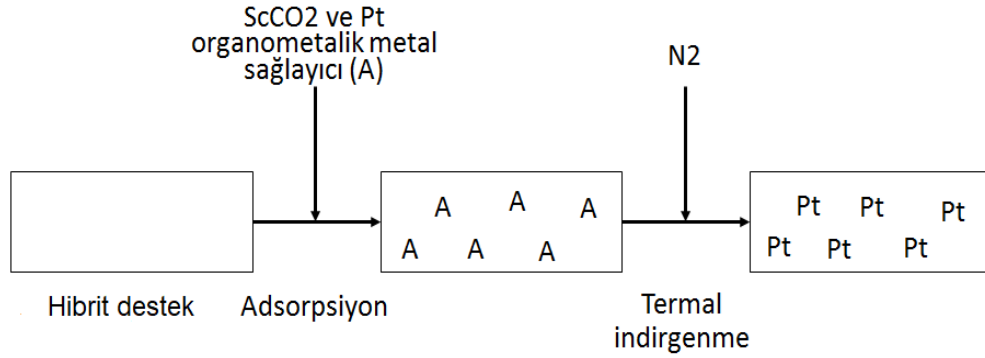
Çizelge 3.1. Farklı yüzdelikler ile hazırlanan Pt/GNPs:CB katalizörlerinin kodlanması

Kod	Katalizör	GNPs:CB (w:w %)
H100	Pt/GNPs	100:0
H90	Pt/GNPs:CB	90:10
H80	Pt/GNPs:CB	80:20
H70	Pt/GNPs:CB	70:30
H60	Pt/GNPs:CB	60:40
H50	Pt/GNPs:CB	50:50
H00	Pt/CB	0:100

Pt nanoparçacıkları farklı yüzdelikler ile bir araya getirilen bu hibrit destek malzemeleri üzerine scCO_2 depozisyon tekniği ile oluşturulmuştur. Pt öncülü olarak Me_2PtCOD kullanılmıştır. 0,1 g hibrit destek ve 0,2 g Pt öncülü reaktör içerisine yerleştirilerek, süperkritik karbondioksitte (35°C , 12 MPa) çözündürülerek hibrit destek üzerine adsorplanması sağlanmıştır ve ardından 4 saat 400°C 'de azot ortamında termal olarak indirgenerek metalik formuna dönüştürülmüştür. Hem hibrit desteklerin hem de sentezlenen katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılarak, kullanılan destek malzemesinin yakıt pili performansı üzerindeki etkisi ortaya konulmuştur.

3.1.5. Pt/rGO:CB katalizörlerinin scCO_2 depozisyon yöntemi ile hazırlanması

Son bölümde ise, bir önceki bölüme benzer şekilde hibrit destekli katalizörlerin sentezine devam edilmiştir (Şekil 3.6). Ancak bu aşamada bölüm 3.1.3'de sentezlenen rGO1 ile CB farklı yüzdelikler kullanılarak bir araya getirilip destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Çizelge 3.2'de bu yüzdeliklere bağlı olarak yapılan kodlamalar özetlenmiştir. Pt nanoparçacıkları hibrit destek üzerinde scCO_2 tekniği ile oluşturulmuştur ve daha sonra hazırlanan farklı oranlardaki hibrit destekler ve katalizörler fizikokimyasal ve elektrokimyasal analizlere tabi tutulmuştur.



Şekil 3.6. Hibrit destekli Pt katalizörlerin scCO₂ depozisyon tekniği ile hazırlanması

Çizelge 3.2. Farklı yüzdelikler ile hazırlanan Pt/rGO:CB katalizörlerinin kodlanması

Kod	Katalizör	rGO1:CB (w:w %)
H100	Pt/rGO1	100:0
H90	Pt/rGO1:CB	90:10
H80	Pt/rGO1:CB	80:20
H70	Pt/rGO1:CB	70:30
H60	Pt/rGO1:CB	60:40
H50	Pt/rGO1:CB	50:50
H00	Pt/CB	0:100

3.2. Karakterizasyon Yöntemleri

Katalizörlerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları, yüksek seçiciliğe ve aktiviteye sahip yeni katalizörlerin hazırlanması, yapılarının ve katalizör mekanizmalarının anlaşılması açısından oldukça önemlidir. Bu tez çalışmasında ise, kullanılan destek malzemelerinin ve hazırlanan katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları için aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır.

3.2.1. Fizikokimyasal karakterizasyon teknikleri

3.2.1.a. BET yüzey alanı çalışmaları

Heterojen katalizörlerde, reaksiyonların büyük bir çoğunluğu katalizör yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle, yüzey alanının doğru bir şekilde belirlenmesi oldukça

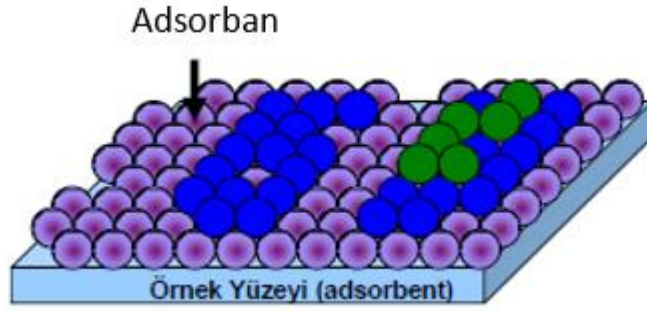
önemlidir. Aynı şekilde, gözeneklilik ve yüzey alanı bilgisi, farklı malzemelerin yapısını, oluşumunu ve potansiyel uygulamalarını anlamakta büyük önem taşımaktadır.

Yüzey alanı ölçümleri ağırlıklı olarak Brunauer, Emmett ve Teller (BET) yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle göre, bir katı yüzeyi bir gaz ile tepkimeye maruz bırakıldığında gaz molekülleri yüzeye tutunarak adsorbe olmuş tabakalar oluşturmaktadır. Sabit şartlar altında, adsorpsiyon miktarı, katının toplam yüzey alanıyla orantılıdır. Çok tabakalı adsorpsiyon teorisi BET denklemi olarak genellikle bilinmektedir ki, gaz adsorpsiyon ve yüzey alanı ölçüm çalışmalarında kullanımı çok yaygındır. BET yöntemi, genelde kullanılan gaz moleküllerinin ulaşabildiği tüm alanı ölçebilmektedir ve azot gazı BET yüzey alanını ölçmek için sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak yüzey alanı çok düşükse, argon veya kripton gazları da kullanılabilir. Çünkü bu gazların her ikisi de sıvı azot sıcaklığındaki düşük doymuş buhar basınçları nedeniyle daha hassas ölçüm vermektedirler.

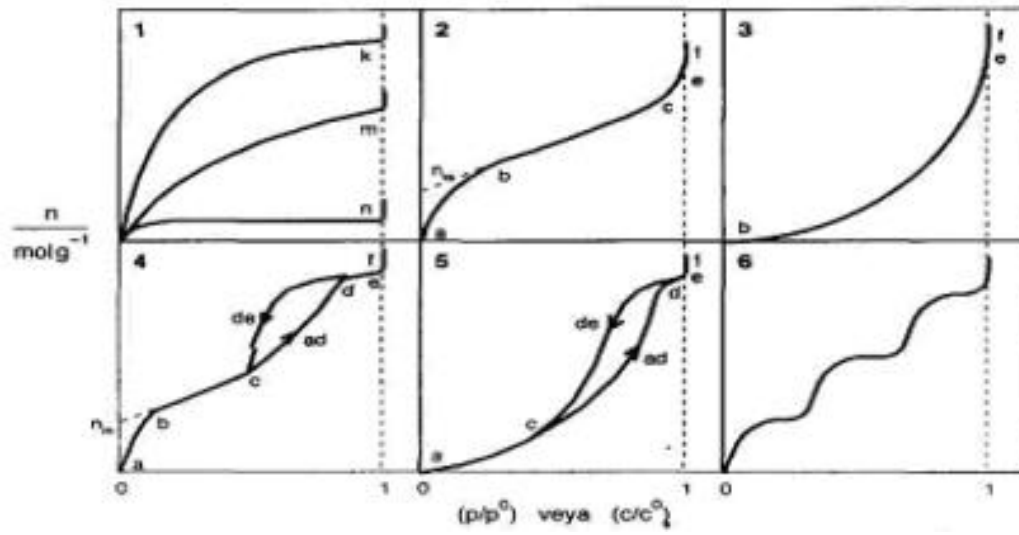
Por analizi (Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi ile)- Sıvı-katı yüzeyinde bir katalitik reaksiyon meydana geldiğinde büyük bir yüzey alanı önemli bir reaksiyon oranına ulaşmaya yardımcı olabilmektedir. Gerekli olan bu yüzey alanı ise gözenekli yapı tarafından temin edilmektedir.

Gözenek boyut dağılımlarının hesaplanması Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yöntemi kullanılarak yapılmaktadır. Bu teori klasik Kelvin denklemini kullanarak gözeneklerdeki kılcal yoğunlaşmayı açıklamaktadır.

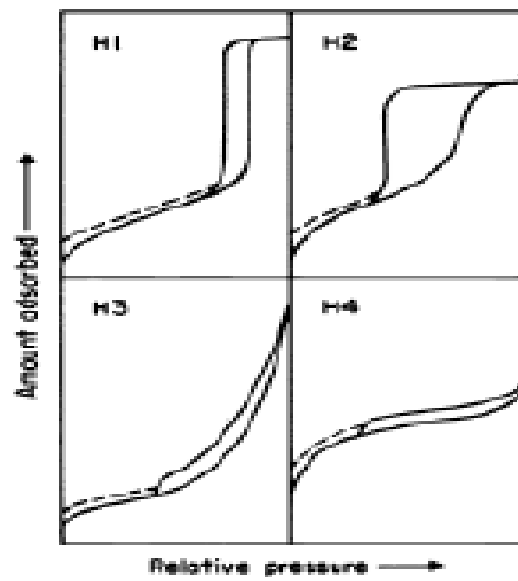
Fiziksel gaz adsorpsiyonu, gözenekli malzemelerin spesifik yüzey alanlarının ve gözenek boyutlarının değerlendirilmesi için en sık kullanılan tekniktir. Kapalı bir alandaki bir katı madde (adsorbent) belirli bir basınçta bir gaz veya buhara (adsorban) maruz bırakıldığında, katı madde ve gaz arasındaki fiziksel (van der Waals) kuvvetler nedeniyle gaz adsorbe olur. Bir numune tarafından adsorplanan gaz miktarı ise gaz kanunlarının uygulanması ile hesaplanır ve kısmi basınca karşı adsorbe edilen gaz miktarının çizimiyle adsorpsiyon izotermi sağlanır. İzotermi altı çeşit olarak sınıflandırılır (Şekil 3.8.a).



Şekil 3.7. Adsorban ve adsorbent etkileşimi



(a)



(b)

Şekil 3.8. (a) Fizisorpsiyon izotermelerinin çeşitleri ve (b) histerezis eğrilerinin türleri

Tip I izotermi, doygunluğa ulaşmayı gösteren bir eğridir ve açıklığı birkaç molekül çapı kadar olan mikrogözenekli adsorbentlerin fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonunu gösterir. Adsorban moleküllerinin katı yüzeyinde tek tabaka halinde tutulmasından ileri gelen bu izoterm, Langmuir izoterm denkleminde uymaktadır. Tip II izotermi ise, gözeneksiz katılardaki fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir ve Tip I izoterminin aksine çok tabakalı fiziksel adsorpsiyondan oluşmaktadır. Tip II izotermi, düşük kısmi basınç bölgesinde hızlı bir artış ile güçlü adsorbent-adsorban etkileşimlerini temsil eden bir karakteristiğe ve bir (b) dönüm noktasına sahiptir. Orta kısmi basınçlarda ise ($0,05 < P/P_0 < 0,35$) bir (be) doğrusal bölgeye sahiptir. Bu izotermin (ab) parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, (be) parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. Ayrıca bu izoterm BET izoterm modeline uyum sağlamaktadır. Tip III izotermi ise gözeneksiz veya makrogözenekli katıların göstergesidir ve bu izoterm, adsorbent-adsorban etkileşiminin çok zayıf olduğu sistemlerde ortaya çıkar. Tip IV izotermi mezo-gözenekli katıların karakteristiğidir. Bu izoterm ile Tip II izotermi arasında benzerlikler ve farklılıklar görülmektedir. Benzerlikleri, her ikisinde de çok tabakalı adsorpsiyon olması, (b) dönüm noktasının elde edilebilmesi ve adsorbent-adsorban etkileşiminin güçlü olmasıdır şeklinde sıralanabilir. Farkı ise, diğer izotermelerde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi aynı yolu izlemesine karşın, Tip IV izoterminde orta kısmi basınçlarda izlenen yol farklıdır. Bu olaya “histeresis”, izotermi arasında oluşan ilmeğe de “histeresis ilmeği” adı verilir. Bu bölgede kılcal yoğunlaşma söz konusudur. Kılcal yoğunlaşma, P denge basıncının P_0 duygün buhar basıncına ulaşamadığı ($P/P_0 < 1$) durumda gözeneklerde görülen yoğunlaşma olayıdır. İzotermin (ab) parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, (bc) parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, (cd) parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler de dolmakta ve (ef) boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Tip V izotermi ise, adsorbent-adsorban etkileşiminin çok zayıf olduğu sistemlerde ortaya çıkar ve mezo-gözenekli katıların bir karakteristiğidir. Bu izotermin (ac) parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra (cd) boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Tip VI izotermi, nadir gözlenen bir izoterm türüdür. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezo-gözenek

grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermeleri bu tipe benzemektedir (Atalay and Ersöz 2016)

Şekil 3.8(b)'de gösterilen histerezisler genellikle gözeneklilik ve kılcal yoğunlaşma (capillary condensation) olduğunu göstermektedirler. H1 tipi genellikle uniform boyutlu küresel parçacıkların aglomerasyonları ile elde edilir ve mikro gözenekliliğin göstergesidir. H2 tipi de küresel aglomere sistemlerinin bir karakteristiğidir ancak bu tür histerezis veren katıların iyi tanımlanmış bir gözenek boyut dağılımı ve gözenek şekilleri yoktur. H3 ve H4 türleri, yarık şeklinde gözenekler veya plaka benzeri parçacıklara sahip adsorbentlerle elde edilir ve doyumluğa ulaşmadığı makroporları gösterir.

Gözenekli bir malzemenin spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemi kullanılarak değerlendirilir.

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (p/p_0) \quad (3.1)$$

burada P gaz basıncını, P_0 doymuşluk gazı basıncını, n adsorbe edilen gaz miktarını, n_m tek katmanlı adsorbe edilen gaz miktarını ve c ise BET sabitini ifade etmektedir.

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (3.2)$$

Gözenekli malzemelerdeki yüzey alanı, gözeneklerin, boşlukların ve çatlamların iç yüzeylerinin yanı sıra dış yüzey alanlarında toplamını kapsamaktadır. Ancak pek çok durumda bu ayrım net değildir ve gözeneklerin sınıflandırılması 3 şekilde yapılmaktadır. Bunlar; mikropor (<2 nm), mezopor (2-50 nm) ve makroporlardır (> 50 nm).

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri ile tez kapsamında kullanılan destek malzemelerinin çok noktalı yüzey alanlarının yanı sıra por hacmi ve por boyutlarının tayini Quantachrome Autosorb-1-C/MS cihazı ile yapılmıştır.

3.2.1.b. Temas açısı ve yüzey pürüzlülük ölçümleri

PEM yakıt pillerinde yüksek verim elde edebilmek için, hücre içerisindeki su yönetiminin iyi yapılması gerekmektedir. Hücre içerisindeki su miktarının olması gerekenden düşük veya yüksek olması, yakıt pili performansını olumsuz olarak etkilemektedir. Uygun bir su yönetimi ise, membranın nemlendirilmesi ve katottaki su taşkınlarının önlenmesiyle gerçekleştirilir. Katottaki su taşkınlarının önlenmesi için üretilen suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Aksi halde su molekülleri bipolar tabaka üzerindeki kanalları tıkayarak gönderilen gazların etkin bir şekilde katalizör yüzeyine ulaşmasına engel olurlar. Bu durumu önlemek için de hidrofobik özellik sergileyen malzemelerin kullanımı büyük önem taşımaktadır.

Katı yüzeyler yüksek veya düşük enerjili olarak karakterize edilmektedirler. Yüksek enerjili yüzeylerde su yüzeyde düzgün olarak dağılarak ince bir film oluşturur. Bu durumda temas açısı sıfırdır ve böyle yüzeylere hidrofilik yüzey denir. Benzer olarak düşük enerjili yüzeylerde ise su damlaları ayrı ayrı konumlanırlar. Böyle yüzeylere de hidrofobik yüzey denir ve temas açısı 90° 'nin üzerindedir.

Tez çalışmamızda ise hibrit destekli katalizörlerle hazırlanan elektrot yüzeylerinin hidrofobiklik derecesini tayin etmek için temas açısı ölçümleri Attension Theta marka ölçüm cihazı ile sessile drop tekniği kullanarak alınmıştır. 3 boyutlu topoğrafya ölçüm sistemi ile kombine edilen bu cihaz yardımıyla, yüzey görüntüsü (3 boyutlu olarak) alınan bölgenin temas açısı ölçümü gerçekleştirilebilmektedir. Böylelikle taranan yüzeyin pürüzlülüğünün yanı sıra aynı bölgeye ait temas açısı değeri de tayin edilebilmektedir.

3.2.1.c. FTIR çalışmaları

Önemli yüzey karakterizasyon tekniklerinden bir diğeri de infrared spektroskopisi (IR)'dir. Bu teknik, moleküllerdeki fonksiyonel grupların, IR ışınlarını soğurmasıyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır. Bu hareketlerle dipol momentinde net bir değişme meydana gelen grupların infrared spektrumları ölçülebilmektedir.

Tez çalışmasında ise katalizör destek malzemesi olarak kullanılmak üzere hazır alınan ve sentezlenen malzemelerin yapılarının belirlenebilmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektrometresi (Perkin Elmer Spectrum One) kullanılarak FTIR ölçümleri alınmıştır. Spektrumlar $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve oda sıcaklığında elde edilmiştir.

3.2.1.d. Raman çalışmaları

Raman spektroskopisi, moleküldeki bağların ışığı esnek olmayan şekilde saçmasıyla çalışır. Raman saçılımı ancak titreşim sırasında değişen bağ kutuplaşmasıyla gerçekleşir. Bu yüzden kızılötesi aktifliği olmayan moleküller eğer kutuplaşma değişimi gerçekleştirebiliyorlarsa Raman aktif özellik gösterir. Bundan dolayı Raman ve FTIR yöntemleri birbirini tamamlayıcı yöntemlerdir.

Tez çalışmasında ise, grafit yapıdan indirgenmiş grafen oksit yapısına geçişteki düzenli düzensiz yapıları incelemek ve grafen tabakalarının tayinini gerçekleştirmek için Raman spektroskopik ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Raman spektroskopik ölçümleri WITech alpha 300R marka geri saçılma geometrisinde ayna odaklı mikroraman sistemi kullanılarak ölçülmüştür. 532 nm diyot lazer uyarma kaynağı olarak kullanılmıştır ve Raman sinyali soğutmalı CCD kamera ile toplanmıştır.

3.2.1.e. XRD çalışmaları

X-ışını kırınımı (XRD), malzemelerin karakterizasyonu için en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Doğal veya üretilmiş malzemelerin kimyasal bileşimi ve kristalografik yapısı hakkında detaylı bilgileri ortaya çıkaran tahribatsız bir tekniktir. Her kristal halindeki maddenin kendine has karakteristik bir atom dizilişi bulunmaktadır. Kristali oluşturan bu atomlardaki elektronlar X-ışınına maruz bırakıldıklarında, gelen X-ışını ile titreşerek esnek saçılmaya uğrarlar ve bir kırınım deseni oluştururlar. Bu kırınım desenleri her madde için parmak izi gibi karakteristiktir.

XRD;

- Malzemenin içerdiği fazları belirlemede,
- Kalitatif ve kantitatif analizlerde,
- Sıcaklık, basınç gibi fiziksel parametrelere bağlı faz değişimlerinde,
- Tanecik boyutunu belirlemede ve
- Örgü sabitlerini bulmada kullanılmaktadır.

Tez çalışması içerisinde yer alan destek malzemelerinin ve katalizörlerin XRD analizleri Rigaku Miniflex X-ışını difraktometresiyle yapılmıştır. Analizler için $\text{CuK}\alpha$ ışınımı ($\lambda=1,54046 \text{ \AA}$) kullanılmış, çekimler X-ışını tüpüne 30 kV voltaj ve 40 mA akım değerleri uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ aralığında alınırken, tarama hızı $4^\circ/\text{dakika}$ olarak belirlenmiştir.

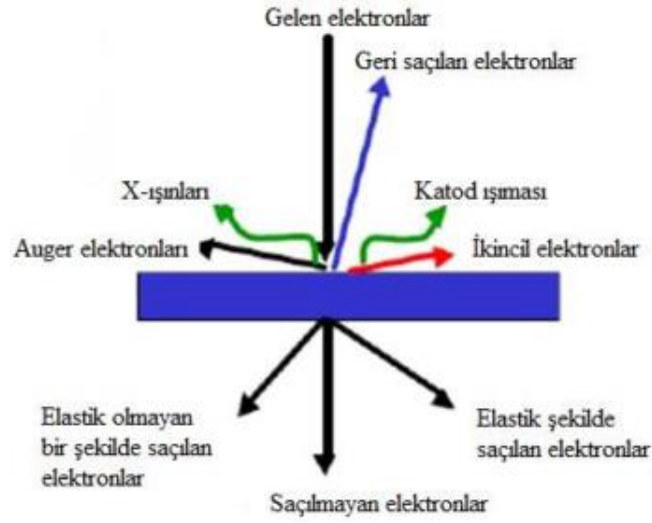
3.2.1.f. TGA çalışmaları

Termogravimetrik analiz (TGA), sıcaklığa bağlı olarak numunelerin kütleindeki değişimi istenilen gaz ortamında ve ısıtma hızında izlemeye olanak tanıyan bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntemle malzemenin kütle kaybına uğradığı nokta veya noktalar tayin edilerek malzemenin buharlaşma veya bozunma sıcaklığı bulunabilir.

Bir katalizörün termal kararlılığı, katalizörün uzun vadeli çalışması için oldukça önemlidir ve TGA, katalizörlerin kararlılığını karakterize etmek için yaygın olarak kullanılan faydalı bir yöntemdir. Tez çalışmasında yer alan destek malzemelerinin ve katalizörlerin termal davranışlarının tayini için TGA, Netzsch STA 409 PC Luxx Thermal analyzer kullanılmıştır. Analizler, 5°C/dak ısıtma hızında 25–1000°C sıcaklık aralığında, 30 ml/dak akış hızıyla beslenen hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir ve TGA sonuçlarından yararlanılarak destek malzemesi üzerinde elde edilen Pt yükü tayin edilmiştir.

3.2.1.g. SEM çalışmaları

Numunelerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesinin yanı sıra elementel analizlerinin de gerçekleştirilebilmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılım Spektroskopisi) çalışmaları gerçekleştirilmiştir. SEM ve EDS genellikle kombine bir haldedir. SEM’de numune yüzeyi yüksek enerjili elektron demeti ile taranır ve numunenin elektron demeti ile etkileşiminden çeşitli türlerde sinyaller oluşturulur (Şekil 3.9). Bunlardan geri saçılmış ve ikincil e⁻lar SEM’in temelini oluştururlar. EDS’in temeli ise elektron bombardımanına maruz bırakılan numuneden elektronlarla numunenin etkileşimi sonucunda salınan X-ışınının çözülmesine dayanmaktadır. Periyodik tablodaki her bir elementin farklı elektronik yapıya sahip olmasının bir sonucu olarak her element elektronik dalgalara farklı bir cevap verecek ve her bir element için salınan ışınların enerjisi farklı olacaktır. Karakterizasyon yeteneği yüksek olan bu teknik mevcut elementlerin oranını da vermektedir.



Şekil 3.9. Elektron demeti ile numunenin etkileşimi (Doğan 2014)

SEM analizi sırasında malzemenin elektrik iletkenliğinin de olması gerekir. Bu sebeple iletken olmayan malzemeler yüksek vakum altında iletken bir malzeme (genellikle altın veya platin) ile kaplanmaktadır. Tez çalışmasında yer alan katalizörlerin morfolojileri ve elementel analizleri ZEISS SIGMA 300 ve FEI-Inspect S50 olmak üzere iki farklı SEM cihazı ile analiz edilmiştir.

3.2.1.h. TEM çalışmaları

Geçirimli elektron mikroskobu (TEM), görüntüleme ve kırınım tekniklerini birlikte kullanarak malzemelerin mikroyapısal incelenmesini ve kristal yapılarının belirlenmesini birlikte sağlayabilen çok özel bir malzeme karakterizasyon cihazıdır. TEM’de, numune yüksek enerjili elektronlarla bombardımana tutulur. Bu elektronlar enerji seviyelerine bağlı olarak numuneden geçerler veya kırınıma uğrarlar. Kırınıma uğrayan elektronlar kırınım deseni oluşturarak malzemenin atomik yapısı hakkında bilgi verir. Numuneden geçen elektronlar ise malzeme içindeki atomlar ile etkileşime bağlı olarak hem atomik yapı hem de malzeme kusurları hakkında bilgi verirler.

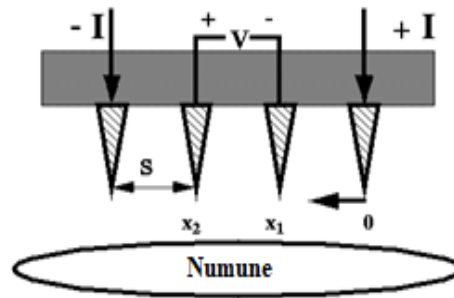
TEM numuneleri yöntemin adında da anlaşılabacağı üzere elektronu geçirmelidir. Elektron geçirgenliği elektronun uyarıldığı voltaja bir başka deyişle dalga boyuna ve

malzemenin atom numarasına bağlıdır. Bunun yanı sıra numunenin hazırlanma yöntemi de büyük önem taşımaktadır. Toz numuneler için en yaygın kullanılan yöntemlerden biri uygun çözücü içinde toz numunenin süspansiyonunu sağlamak ve ince uçlu bir şırınga ile numuneyi uygun ızgara üstüne damlatarak en az bir gece kurumasını beklemektir.

Bu tez çalışmasında ise TEM analizleri JEOL JEM 2100F STEM cihazı ile katalizörlerdeki yapısal değişiklikleri, destek malzemesi üzerindeki Pt nanoparçacıkların dağılımını ve parçacık boyutlarını belirlemek amacıyla kullanılmıştır.

3.2.1.i. Elektriksel iletkenlik ölçümleri

İletken bir malzemenin en temel özelliklerinden biri elektriksel öz direncidir. Elektriksel öz direnç malzemedeki serbest elektronların bulunabilirliği ile ilişkilidir. Serbest elektronların bulunabilirliği de moleküler seviyede malzemenin fiziksel bağlanma özellikleri ile tayin edilmektedir ve bir malzemenin öz direnci ölçülerek o malzemenin elektriksel iletkenliği hesaplanabilmektedir. İletkenliği doğru bir biçimde ölçerken karşılaşılabilecek problemlerden biri ölçüm yapılan elektrotlar ile numune arasındaki kontak iletkenliğidir. Bu problemi çözmeye dört nokta prob iletkenlik ölçüm (four point probe) tekniği kullanılır.



Şekil 3.10. Dört nokta prob tekniğiyle iletkenlik ölçümü

Dört nokta ölçümü için, tungsten (W), tungsten karbür (WC) veya osmiyumdan (Os) oluşan dört elektrot probu kullanılmaktadır. Bu elektrotların 0,4 mm'lik tipik bir çapı

vardır ve 1 ila 1,5 mm'lik mesafe ile ayrılmıştır. Sistemin şematik bir çizimi Şekil 3.10'da gösterilmektedir.

İç direnci yüksek olan bir güç kaynağı (DC), iki dış elektroda bir akım gönderir. Yüksek iç dirençli bir voltmetre, iki iç elektrot arasındaki potansiyel düşüşünü ölçer ve numunedeki direnci verir. Eşitlik (3.3) kullanılarak numunenin iletkenliği hesaplanabilmektedir.

$$\Delta R = \rho \frac{dx}{A} \quad (t \gg s \text{ için}) \quad (3.3)$$

Burada t numunenin kalınlığını, s ise probalar (elektrotlar) arasındaki mesafeyi, R direnci, ρ ise öz direnci ve A numune alanını ifade etmektedir.

$$A = 2\pi xt \quad (3.4)$$

Eşitlik (3.4)'ü eşitlik (3.3)'te yerine koyup, denklemi yeniden düzenlersek;

$$R = \int_{x_1}^{x_2} \rho \frac{dx}{2\pi xt} = \int_s^{2s} \frac{\rho}{2\pi t} \frac{dx}{x} = \left[\frac{\rho}{2\pi t} \ln(x) \right]_s^{2s} = \frac{\rho}{2\pi t} \ln 2 \quad (3.5)$$

$$\rho = \frac{t\pi}{\ln 2} \left(\frac{V}{I} \right) = \frac{t\pi}{\ln 2} R \quad (3.6)$$

Numunenin öz direnci eşitlik (3.6) ile hesaplanabilmektedir. Bu denklem direncin elektrotlar arasındaki mesafeden bağımsız olduğunu göstermektedir.

Bu tez çalışması kapsamında yer alan destek malzemelerinin elektriksel iletkenlik ölçümlerini gerçekleştirmek üzere, ilk olarak toz halindeki numuneler pelet haline getirilmiştir. Peletler dairesel bir kalıp yardımıyla laboratuvar tipi pres kullanılarak hazırlanmıştır ve pres basıncı 10 ton olarak alınmıştır. Ardından KEITHLEY 2400 SourceMeter ile kombine edilen dört problu sistem yardımıyla bütün peletlerin direnç

ölçümleri yapılarak eşitlik (3.6) ile öz direnç hesaplamaları yapılmıştır. Eşitlik (3.7) ile de elektriksel iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma \text{ (S/cm)} = 1/\rho \quad (3.7)$$

3.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon teknikleri

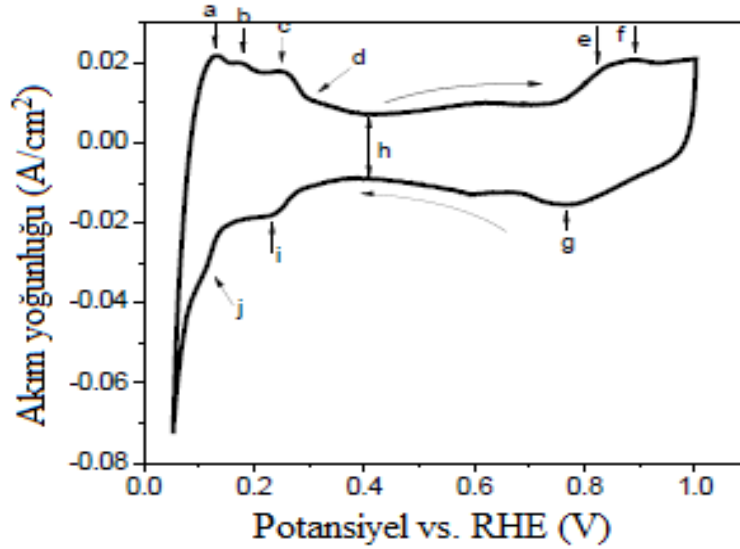
Katalizör performanslarının değerlendirilmesi, pil dışı ve pil içi testler ile gerçekleştirilmektedir. Pil içi yakıt pili testi, kütle transfer dirençleri ve su yönetimi etkileri gibi bir takım faktörlerden etkilenir. Bu nedenle, tek hücreli bir MEA üzerinde katalizörlerin performanslarının test edilmesi tek başına bir anlam ifade etmeyebilir, çünkü her bir bileşenin katkısını ayırt etmek oldukça zordur. Dolayısıyla, katalizörlerin ilk performans testleri pil dışında yarı hücre deneyleri ile gerçekleştirilmektedir. Daha sonra uygun malzemeler tekli bir yakıt pili hücresi içerisinde pil içinde test edilmektedir. Bu kısımda ise her iki yöntemin teknikleri ve sınırlamaları anlatılmaktadır.

3.2.2.a. Pil dışı karakterizasyon

Pil dışı elektrokimyasal karakterizasyon, ilgilenilen elektrot üzerindeki (çalışma elektrodu) polarizasyonu ölçen ve kontrol eden bir potansiyostata bağlı olan geleneksel üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi kullanılarak ölçülmektedir. Polarizasyon, çalışma elektrotu ile referans elektrot arasındaki potansiyel farktır. Doğru bir ölçüm için, referans elektrodun dengede kalması önemlidir. Dolayısıyla üçüncü bir elektrot (karşıt elektrot) akımın geçmesi için kullanılır. Karşıt elektrotta bir yardımcı reaksiyon meydana gelir, böylece çalışma ve referans elektrot arasında akım akışı olmaz.

Çevrimsel voltametri (CV), katalizörlerin elektrokimyasal reaksiyonları hakkında niteliksel ve niceliksel olarak bilgi edinilmesini sağlayan yararlı bir tekniktir. İki potansiyel nokta arasında tarama yapılarak, o potansiyel çevrim bölgesine karşılık gelen akım değerlerinin kaydedilmesiyle elde edilir. Akım, anodik veya katodik

reaksiyonların gerçekleşme oranını temsil eder ve elde edilen akım-voltaj grafiği çevrimsel voltamogram olarak isimlendirilir.



Şekil 3.11. Karbon destekli bir Pt katalizörünün 150-1000 mV potansiyel aralığındaki CV grafiği

Şekil 3.11’de karbon destekli Pt katalizörüne ait bir CV gösterilmektedir. a ve c ile gösterilen pikler hidrojen desorpsiyon bölgesi olarak bilinmektedir (Will 1965) ve bu pikler Pt’nin farklı düzlemine karşılık gelmektedir. Örneğin, temiz Pt kristali yüzeyinde “a” desorpsiyon piki (1 1 1) düzlemine karşılık gelirken, “b” desorpsiyon piki (1 0 0) düzlemine karşılık gelmektedir. (1 1 0) düzlemi üzerindeki hidrojen desorpsiyonunun ise (1 0 0) piki içinde bulunduğu Will tarafından gösterilmiştir. “b” ve omuzlu “d” piki PtO’in varlığı durumunda ortaya çıkmaktadır (Hoare 1982). “b” piki, kaba PtO yüzeyi üzerinde fazla desorpsiyon merkezlerinin varlığının bir sonucudur. “e” ve “f” pikleri ise, oksijen atomu öncüllerinin (OH) adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır (Hoare 1982). “g” piki, “e” ve “f” piklerindeki bu oksijenlerin uzaklaşmasının bir sonucudur. “h” bölgesi ise, çift tabaka yük bölgesidir. “i” piki, Pt (1 0 0) düzlemi üzerindeki hidrojen adsorpsiyonuna karşılık gelirken “j” piki (1 1 1) düzlemi üzerindeki hidrojen adsorpsiyonudur.

Asidik bir elektrolitte, H^+ , tek tabaka oluşturmak üzere +0,05 ve +0,4 V potansiyelleri arasında aşağıda verilen reaksiyon ile tersine çevrilerek adsorbe edilir (Şekil 3.12).



H_{upd} (underpotential deposited hydrogen), katalizör yüzeyindeki adsorbe edilen hidrojen atomunu belirtir. İşlem geri dönüşümlüdür, adsorpsiyon katodik süpürme (sweep) (negatif gidiş) üzerinde gerçekleşir ve süpürme ters çevrildiğinde desorpsiyon oluşur.

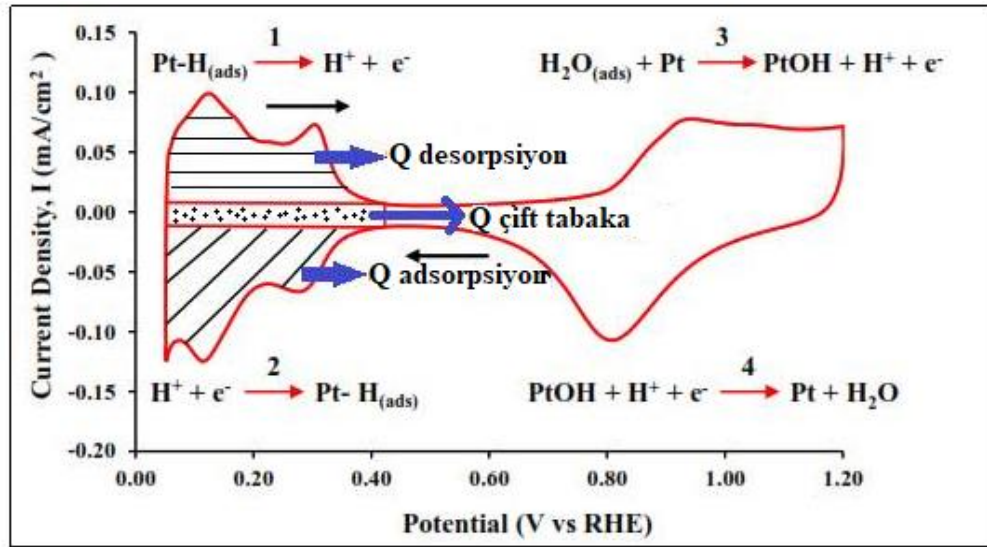
Elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA), elektron transferi için mevcut olan yüzey alanının kantitatif bir ölçümüdür. ECSA, genellikle elektrottaki aktif katalizör malzemesinin birim kütlesi başına yüzey alanı cinsinden (m^2/g) ifade edilmektedir. ECSA tayini için iki yaygın yöntem kullanılmaktadır. Birincisi, hidrojen adsorpsiyon piki altında kalan alanın aşağıdaki denklemde kullanımıyla hesaplanmaktadır:

$$ECSA (m^2/g) = (Q_{Hads} / Q_{yoğunluk} \times L_{metal} \times A_{geo}) \times 10^5 \quad (3.9)$$

Burada $Q_{yoğunluk}$ 0,21 mC/cm^2 'dir. Bu, bir metal atomunun bir hidrojen atomunu adsorbe ettiği varsayımına dayanarak, Pt üzerindeki protonların tek tabakayı azaltmak için gerekli olan yük için iyi belirlenmiş bir değerdir (Woods 1974; Clavilier *et al.* 1982). L_{metal} , $mg\ cm^{-2}$ cinsinden çalışma elektrodunun metal yüküdür ve A_{geo} , cm^2 cinsinden çalışma elektrodunun geometrik yüzey alanıdır.

ECSA hesabı için kullanılmakta olan ikinci yöntem ise CO-stripping. Bu yöntemde, katalizör potansiyel kontrol altında elektroliti CO gazı geçirerek CO ile zehirlenmesidir (yüzeye adsorbe olur). CO adsorpsiyonunun doğası yüzey düzlemine, sıcaklığa ve depozisyon potansiyeline çok duyarlıdır ve bu nedenle yük yoğunluğu ($Q_{yoğunluk}$) bağ konfigürasyonlarına bağlı olarak değişir. CO molekülü, iki farklı konfigürasyonda bir Pt atomu kaplar. Lineer bir adsorpsiyon konfigürasyonunda, bir CO atomu bir Pt atomunu kaplar ve şarj yoğunluğu 0,42 mC/cm^2 'dir (çünkü iki elektron CO oksidasyona karışır). Öte yandan, bir köprü adsorpsiyon konfigürasyonu iki Pt atomuna bağlı bir CO atomuna

karşılık gelir; bu da yük yoğunluğu 0,21 mC/cm² olduğu anlamına gelir (Rodes *et al.* 1999; Rush *et al.* 2001).



Şekil 3.12. Karbon destekli Pt katalizör için tipik bir CV grafiği

ECSA aynı zamanda bir elektrotun pürüzlülük faktörünü (R_F) tahmin etmek için de kullanılır. Pürüzlülük faktörü, katalizörün dağılıma ve gözenekli yapısının bir ölçümüdür ve katalizör yüzey alanı ile geometrik yüzey alanı arasındaki oran ile hesaplanır:

$$R_F = [Q_{Hads} / Q_{yoğunluk}] / A_{geo} \quad (3.10)$$

Pürüzsüz polikristal bir disk elektrot için pürüzlülük faktörü ≈ 1 'dir ve bu değer bir karbon destekli katalizör için aktif bileşenlerin dağılımına ve mikro yapısına bağlı olarak 1 ila 10^5 arasında değişebilir.

ECSA'nın katalizörün fiziksel yüzey alanına (A_{phys}) oranı, katalizör kullanımı (U) olarak bilinir ve şu şekilde hesaplanabilir:

$$U = [ECSA / A_{phys}] \times \%100 \quad (3.11)$$

Katalizör kullanımı, fiziksel katalizör yüzey alanının (Aphys), üçlü faz sınırında (TPB), elektrokimyasal olarak aktif olan oranını temsil eder.

Elektrokimyasal bir deney sırasında kaydedilen mevcut sinyal, çözeltinin yığın hareketi nedeniyle çeşitli moleküllerin ve iyonların konveksiyonuyla kolayca etkilenir veya rahatsız edilir. Sinyalin doğru yorumlanması için, çözelti konveksiyonu (istenen veya istenmeyen) kaynaklı herhangi bir katkının doğru olarak hesaba katılması gerekmektedir. Bu nedenle, çözelti hareketinin kontrolü herhangi bir elektrokimyasal deney tasarımı için dikkat edilmesi gereken kritik bir noktadır. Konveksiyon konusunu ele almak için genellikle iki karşıt yaklaşım kullanılır. Bunlardan biri, sakın bir çözeltide deney gerçekleştirmektir. Böylece konveksiyon, gözlemlenen akıma çok az katkıda bulunur veya hiç katkıda bulunmaz. Bir diğeri ise, kontrollü konveksiyonu gerçekleştirmektir ki burada çözelti aktif olarak karıştırılır.

İlk bakışta, konveksiyonu hesaplamanın en basit ve en açık yolu, tamamen durgun (hareket etmeyen) bir çözelti kullanarak onu yok etmeye çalışmak gibi görünebilir. Bu, birçok popüler elektroanalitik teknik (çevrimsel voltametri, kronoamperometri, kare dalga voltametri ve diferansiyel puls voltametri gibi) için kullanılan yaygın bir yaklaşımdır. Ancak, bu yöntemlerin zaman ölçeği genellikle 30 saniyeden azdır ve bu tür kısa zaman ölçeğinde, karıştırılmayan bir çözeltide konveksiyon etkisi genellikle önemsizdir. Bununla birlikte, daha uzun zaman ölçeğinde, karıştırılmamış çözeltiler bile, termal gradyanlardan ve zararlı çevresel titreşimlerden konvektif girişime eğilimlidir (Pine Research 2017).

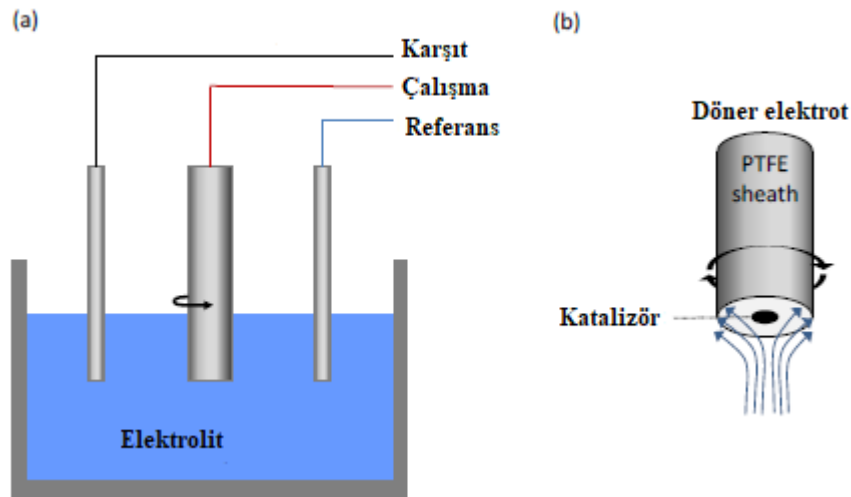
Uzun süreli (kararlı durum) deneyler için konveksiyon kaçınılmazdır, bu nedenle çözeltinin kontrollü bir şekilde hareket ettirilmesi tercih edilen bir yaklaşımdır. Bu anlamda, en popüler ve en yaygın olarak kullanılan hidrodinamik yöntemler, dönen elektrot içeren yöntemlerdir (Pine Research 2017).

Tipik bir döner disk elektrot (RDE) deneysel kurulumunun bir örneği Şekil 3.13'de gösterilmektedir. Elektrolit içerisine daldırılan elektrot döndürüldüğünde, reaktan

elektrodun yüzeyine sürüklenir ve ürün elektrotun yüzeyinde yeni bir reaksiyon katmanı bırakarak döndürülür. Reaktan bu katman aracılığıyla difüzyon ile ince tabakalı bir yapı içerisine taşınır ve net kütle transfer hızı hem taşınım hem de difüzyon ile belirlenir (Şekil 3.13. b). Bu katmanın kalınlığı ise dönme açısal hızı (ω) ile kontrol edilir.

$$\omega(\text{rad s}^{-1}) = 2\pi f \quad (3.12)$$

burada, f saniyedeki devir sayısıdır. Daha yüksek bir açısal hız, daha ince bir difüzyon tabakası verir veya tersi de geçerlidir.



Şekil 3.13. (a) Üç elektrotlu bir hücre sistemi için RDE deney düzeneğinin şematik gösterimi (b) akış çizgilerinin kütle transfer karakteristiği döner elektrot

Tipik bir RDE deneyinde, çalışma elektrotunun potansiyeli, farklı dönme hızlarında ilgili bir potansiyel aralıkta gerçekleştirilir ve böylece bir dizi doğrusal tarama voltamogramı üretilir. Reaksiyon başlangıç potansiyeli ise, akımı aşağıdaki eşitlik ile ifade eden reaksiyon kinetikleri tarafından kontrol edilir:

$$j_k = nFA_{geo}k_fC \quad (3.13)$$

Burada, k_f hız sabiti ve potansiyelin bir fonksiyonudur. Potansiyel arttıkça veya azaldıkça, akım hem reaksiyon kinetiğinden hem de reaktanın kütle transfer hızından (kinetik-difüzyon bölgesi) etkilenir ve sonunda elde edilen potansiyel, ilgili dönme hızında gerçekleşen kütle transfer hızı ile belirlenen reaksiyon hızı kadar yüksektir. Bu difüzyon kontrollü akım yoğunluğu ise Levich denklemi ile tanımlanır:

$$j_d = 0.62nFA_{geo}D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (3.14)$$

burada n aktarılan elektronların sayısıdır; F , Faraday sabiti (96.485 C/mol); D , elektrolitin difüzyon katsayısıdır (cm²/s); ν , elektrolitin yoğunluğunun viskozite oranına göre verilen elektrolit solüsyonunun kinematik viskozitesidir (m²/s); C reaktanın konsantrasyonudur.

Potansiyel tarama bölgesinin tamamındaki akım, Levich-Koutecky denkleminde verilen difüzyonla sınırlandırılmış akım ile ilgilidir:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} \quad (3.15)$$

Ölçülen akım verilerinden kinetik akım yoğunluğunu (j_k) çıkarmak için iki yöntem bulunmaktadır. Bunlar:

- Eşitlik (3.14)'ü eşitlik (3.15)'de yerine koymak, Levich-Koutecky denkleminin faydalı bir formunu verir:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0.62nFA_{geo}D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C} \quad (3.16)$$

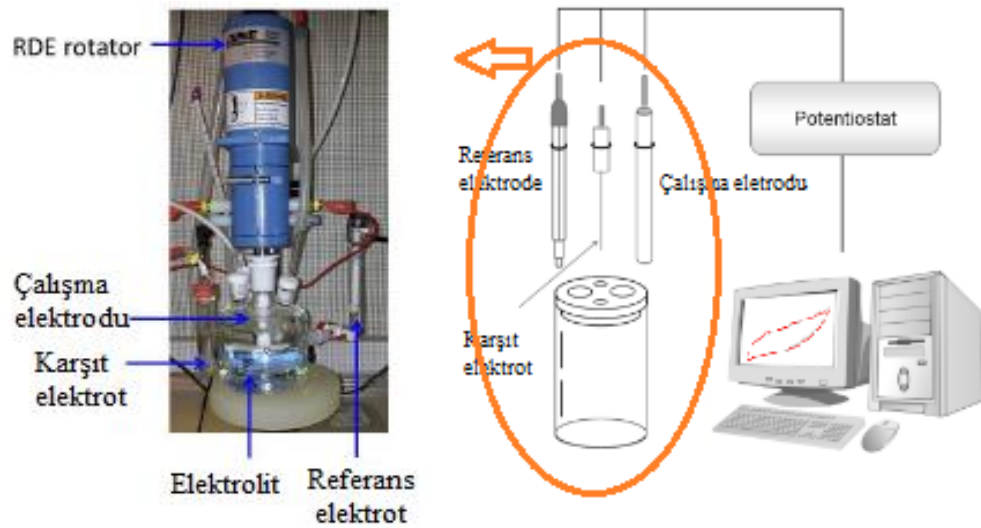
Lineer tarama voltamogramlarının (LSV) kinetik-difüzyon bölgesi içerisindeki herhangi bir potansiyelde j^{-1} 'e karşı $\omega^{-1/2}$ grafiği doğru çizgiler verir. $\omega^{-1/2}=0$ 'da iken dönme hızı

sonsuzdur. Yani, kütle taşınım hızı sonsuzdur ve grafiğin y eksenine ekstrapolasyonu kinetik akım yoğunluklarını (j_k) verir.

- J_k eşitliği;

$$j_k = \frac{j \cdot j_d}{j_d - j} \quad (3.17)$$

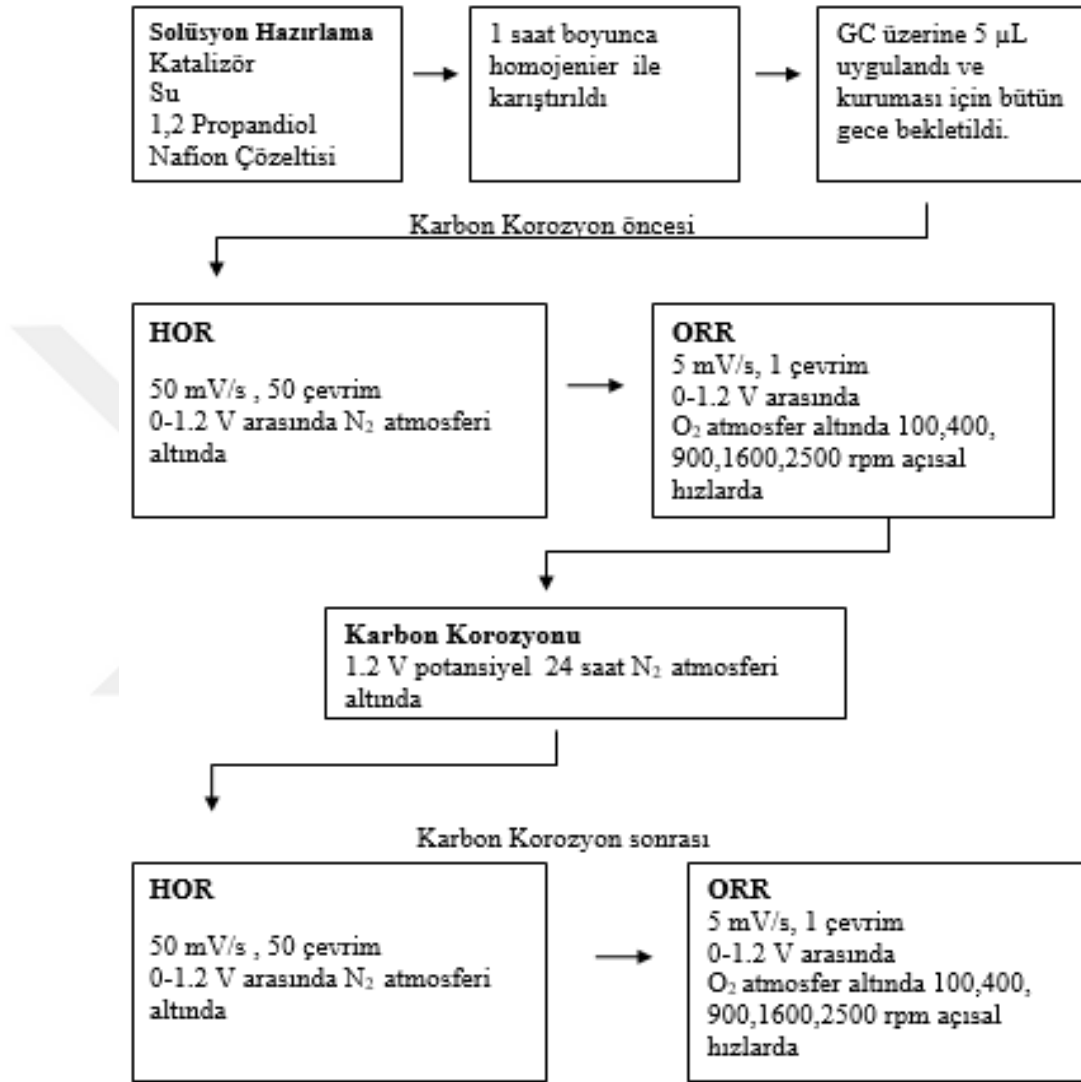
şeklinde de ifade edilebilmektedir. Kinetik akım yoğunluğu doğrudan kinetik-difüzyon bölgesinden çıkarılan ölçülen akım yoğunluğundan ve difüzyon sınırlı akım yoğunluğundan j_d 'den hesaplanabilir. Literatürde, 1600 rpm kinetik akım yoğunluğunun çıkarılması için kullanılan standart dönme hızıdır (Paulus *et al.* 2001; Gasteiger *et al.* 2005; Garsany *et al.* 2010).



Şekil 3.14. Standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi

Bu tez çalışması kapsamında yer alan destek malzemelerinin ve katalizörlerin pil dışı elektrokimyasal karakterizasyonları CV ile gerçekleştirilmiştir. CV sistemi Pine Instrument'ten temin edilmiştir ve Versastat 3 potentiostat'la kombine edilmiştir. CV analizleri çalışma (glassy carbon; GC), referans (Ag/AgCl) ve karşı (Pt wire)

elektrotlardan oluşan standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi ile yapılmıştır. Bu sistem Şekil 3.14’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Çevrimsel voltametri ve döner disk voltametri için deneysel prosedür

Sentezlenen malzemelerin oksidasyon karakteristikleri yukarıda ayrıntıları verilen CV sistemi ile araştırılmıştır. Deneylerde elektrolit olarak 1 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılmıştır. CV testine tabi tutulacak olan malzemelerin belirli miktarları ile saf su, 1,2-propandiol ve %20 Nafion çözeltisi (Aldrich) karışım haline getirilerek ink hazırlanmıştır. Bu ink daha sonra homojenizer (Ultraturrax) yardımıyla homojen hale getirilerek çalışma elektrodu üzerine 5 µL uygulanıp oda şartlarında kurutulmaya

bırakılmıştır. Deneylere başlanmadan önce ise elektrolit çözeltisi 30 dakikalık süre için azot gazına maruz bırakılmış ve böylece çözünmüş halde bulunan oksijenin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

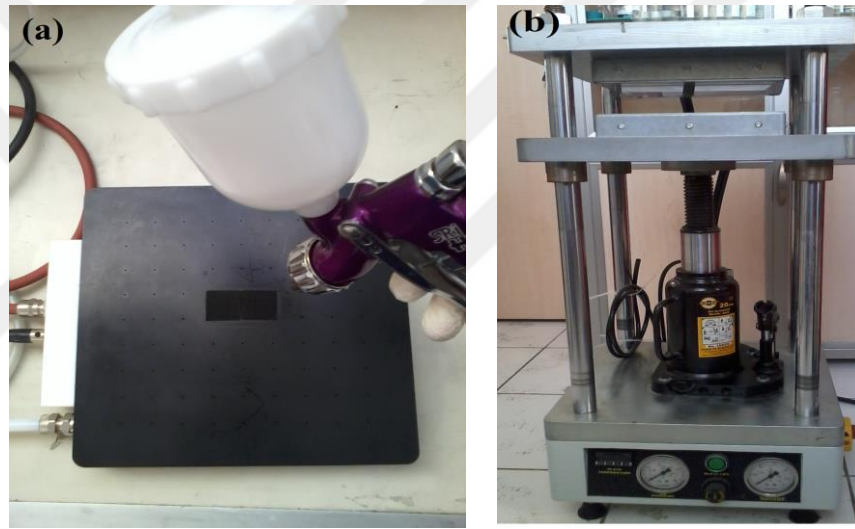
Elektrokimyasal oksidasyon veya bir diğer değişle karbon korozyon test prosedürü Şekil 3.15’de gösterildiği gibi belirlenerek sentezlenen malzemelerin hidrojen oksidasyon (HOR) ve oksijen redüksiyon (ORR) reaksiyon aktiviteleri karbon korozyon öncesi ve sonrası olmak üzere analiz edilmiştir.

3.2.2.b. Yakıt pili testleri

Yakıt pili testleri, katalizörün temel özellikleri ile ilgili değerli bilgiler sağlarken, pil dışı test PEM yakıt pili çalışma koşulları altında katalizörün sergileyeceği performansı değerlendirmektedir. Fabrikasyonu yapılan bir MEA’nın değerlendirilebilmesi için bir test istasyonu gerekmektedir. Pil içi ve dışı testler arasındaki en temel fark elektrolittir. Sıvı elektrolit, TPB’nin uygulanamadığı katalizör tabakasının tamamen ıslanmasını sağlar, oysa bir MEA’da katalizör tabakası, proton iletkenliği ve TPB için gözeneklerde bulunan iyonomer (genellikle Nafion) ve sıvı suya dayanmaktadır. Buna ek olarak, Nafion iyonmer reaktan gazların nemlendirilmesine dayanır ve bu nedenle optimal olmayabilir. Katalizör tabakası kalınlığı, RDE’de $< 1 \mu\text{m}$ iken MEA içerisinde genel olarak kompozisyona ve yüklenmeye bağlı olarak yaklaşık $10 \mu\text{m}$ civarındadır. Bu nedenle, bir katalizörün mümkün olan en üst düzeyde performansını elde etmek için MEA üretimi büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında, MEA hazırlanması 3 aşamadan gerçekleştirilmiştir. Bunlar; katalizör çözeltisinin hazırlanması, katalizör çözeltisinin gaz difüzyon tabakasına uygulanması ve katalizör içeren gaz difüzyon tabakalarının membrana preslenmesi aşamalarını içermektedir. Katalizör tabakasının GDL’ye uygulanma aşaması Şekil 3.16a’da gösterilmektedir.

Katalizör çözeltisi, elektrokatalizör ve iyonomer çözeltisinin 2 propanol ve su ile belli oranlarda karıştırılıp ve ultrasonik banyoda homojen bir karışım olana kadar (yaklaşık 30 dk) tutulmasıyla elde edilmiştir. Hazırlanan katalizör çözeltisi istenilen aktif alana sahip gaz difüzyon tabakası üzerine ısıtmalı vakum plaka üzerinde spreysel tabancası kullanılarak püskürtme yapılarak istenilen katalizör ve iyonomer yüküne ulaşmaya kadar kaplanır. İstenilen yüke ulaşıldığında gaz difüzyon tabakaları zar üzerine 130°C 400 Psi’de 3 dakika sıcak preslenmiştir (Şekil 3.16 b). Bu yöntemle 5 tabakalı MEA’lar elde edilmiştir.



Şekil 3.16. (a) Katalizör çözeltisinin GDL’ye spreysel ile uygulanması (b) sıcak pres

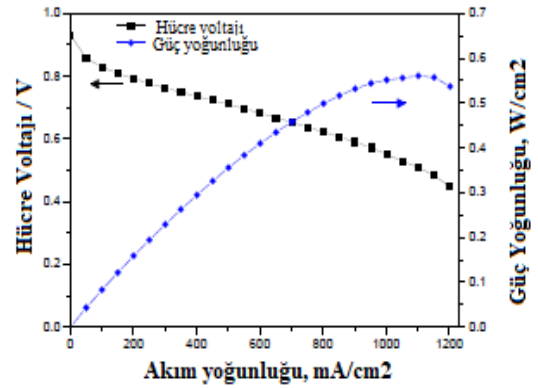
Hazırlanan MEA’ların pil performansları ise Şekil 3.17’de gösterilen 600 W’lık kapasiteye sahip (Henatech™, HENAtwin™) yakıt pili test istasyonunda tekli yakıt pili ünitesi kullanılarak test edilmiştir.

Bu sistemde, reaktan gazlar kütle akış denetleyicileri ile istenilen akış hızında yakıt piline gönderilmektedir. Akış hızları ayarlanan gazlar SS-316 paslanmaz çelikten yapılmış ve sıcaklıkları PID sıcaklık kontrol cihazlarıyla ayarlanan gaz nemlendiricilerinden geçirilir. Nemlenen gazların yoğunlaşmadan tam doygün bir halde yakıt piline ulaşmasını sağlamak için sıcaklık kontrolü de PID tipi sıcaklık kontrol cihazları ile sağlanan SS-316 paslanmaz çelik hatlar kullanılmıştır. Yakıt pili de PID

sıcaklık kontrol cihazı ile istenilen sıcaklıkta çalıştırılabilmektedir. Yakıt pilinden üreteceği güç bir elektronik yük ile ayarlanabilmektedir. Elde edilen akım ve gerilim değerleri elektronik yük ile bilgisayara aktarılmaktadır. PEM yakıt pili kısa dönem performans ölçümlerinin alınabilmesi yakıt pilinin kararlı halde çalışmasından sonra gerçekleştirilmiştir. Pilin kararlı bir hale daha çabuk getirilebilmesi için de belirli bir yol izlenmiştir. İlk olarak gaz akışı sağlanarak çalıştırılmaya başlanan yakıt pili çalıştırılacağı sıcaklığa yavaş yavaş çıkartılmıştır. Bilindiği gibi zarrın proton iletkenliği nemlenme ile artmakta ancak elektrotlarda gelişecek yoğunlaşma ise gaz akışını engellemektedir. Dolayısıyla reaksiyonla oluşan su ile hücre sıcaklık dengesinin korunması önemlidir ve nemlendirme ünitesinin sıcaklığı da yakıt piline paralel olarak yükseltilmiştir. Testler sırasında nemlendirici ile test yakıt pili arasındaki hat, pil sıcaklığına ısıtılarak beslenen gazların nemlenme miktarı garanti altına alınarak ve yoğunlaşma önlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 3.17. (a) Henatech™ PEM yakıt pili test istasyonu (b) Tipik PEM yakıt pili polarizasyon eğrisi

Fabrikasyonu yapılan MEA'ların kısa dönem performans ölçümlerinde yakıt pili istenilen ölçüm sıcaklığına ulaşınca kadar 0,1 V da çalıştırılmıştır. İstenilen sıcaklık değerine ulaşıldığında ise her 30 dakikalık aralıklarla performans ölçümü yapılmıştır. Ölçüm sırasında alınan her voltaj değerinin kararlı bir hale gelmesi için beklenilmiştir.

Yakıt pili performansı, Bölüm 2.2.2’de detaylı olarak açıklanan polarizasyon eğrisi ile ölçülmektedir. Polarizasyon eğrisini elde etmek için ise kullanılmakta olan en yaygın yöntem, farklı potansiyel değerlerine karşılık gelen akım değerlerini okumaktır ve bir polarizasyon eğrisinde, güç yoğunluğu (hücre voltajı ile akım yoğunluğunun çarpımı ile elde edilir) akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak Şekil 3.17b’de gösterildiği gibi çizilebilmektedir.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. GNPs ile Yapılan Çalışmalar

4.1.1. GNPs'in fizikokimyasal karakterizasyonları

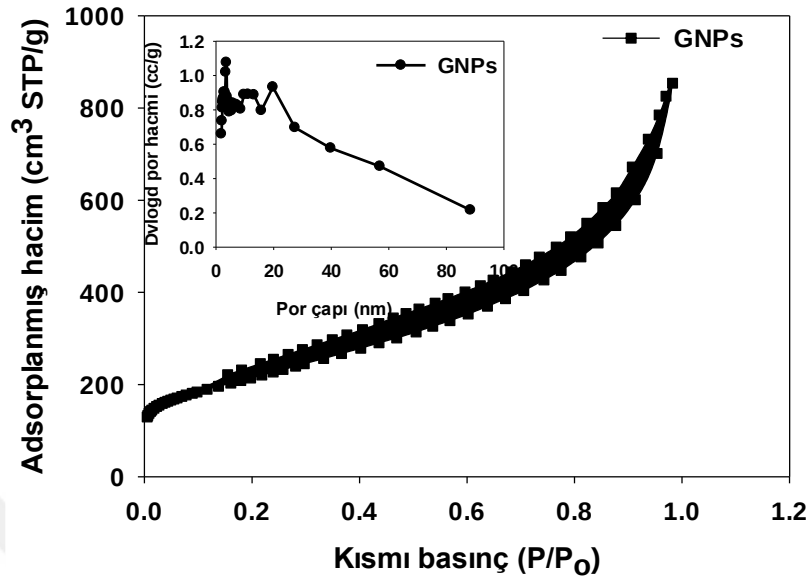
Katalizör desteği olarak kullanılacak olan malzemenin elektriksel iletkenliği, termal dayanımı, kararlılığı, por yapısı, yüzey alanı ve yüzey özellikleri PEM yakıt pili destek malzemesi tercihinde dikkat edilmesi gereken önemli parametrelerdir. Bu anlamda katalizör destek malzemesi olarak kullanılmak üzere temin edilen ticari GNPs'in, BET, XRD, SEM, TEM, Raman, TGA ve elektriksel iletkenlik gibi bazı fizikokimyasal karakterizasyon çalışmaları yapılarak destek malzemesinin özellikleri araştırılmıştır.

Yapısal özellikler (yüzey alanı, por yapısı, por hacmi gibi) katalizör desteklerinin performansını belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Çünkü bir katalizörün aktivitesi, reaksiyona giren katalizörün yüzey alanı ile ilişkilidir ve genellikle aynı katalizör hazırlama yöntemi için desteğin yüzey alanı ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Ayrıca bir desteğin yüzey alanı katalizör parçacıklarının boyutu ile birlikte destek üzerinde dağılımını önemli ölçüde etkilemektedir.

Azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak sıvı azot ortamında, azot gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak GNPs'in yüzey alanı, por hacmi ve por boyutu analiz edilmiştir ve sonuçlar Çizelge 4.1 ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Şekil 4.1'e bakıldığında GNPs'in IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre Tip II ve H3 tipi histerizis eğrisine sahip olduğu ve yapının büyük bir yoğunlukla mezoporlardan oluştuğu görülmektedir.

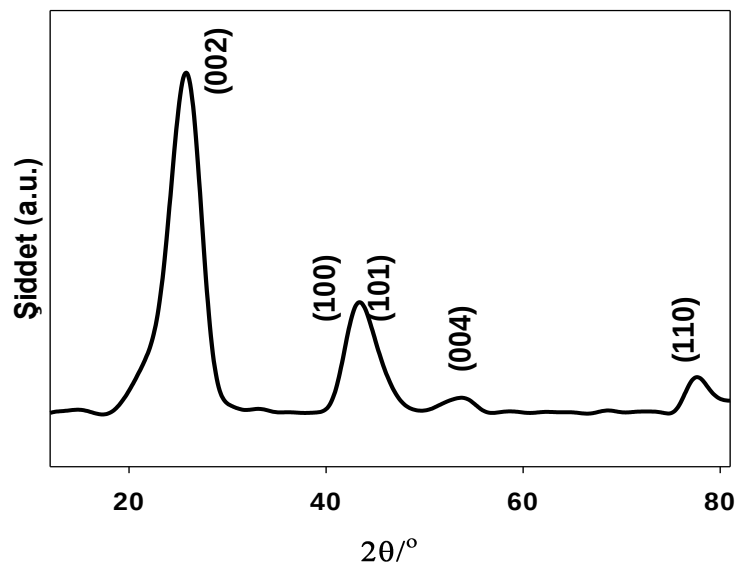
Çizelge 4.1. GNPs'e ait yüzey alanı, por hacmi ve por boyutu değerleri

Destek	Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Por Hacmi (cc/g)	Por Boyutu (Å (Yarıçap))
GNP	759.394	1.3210	<551.0



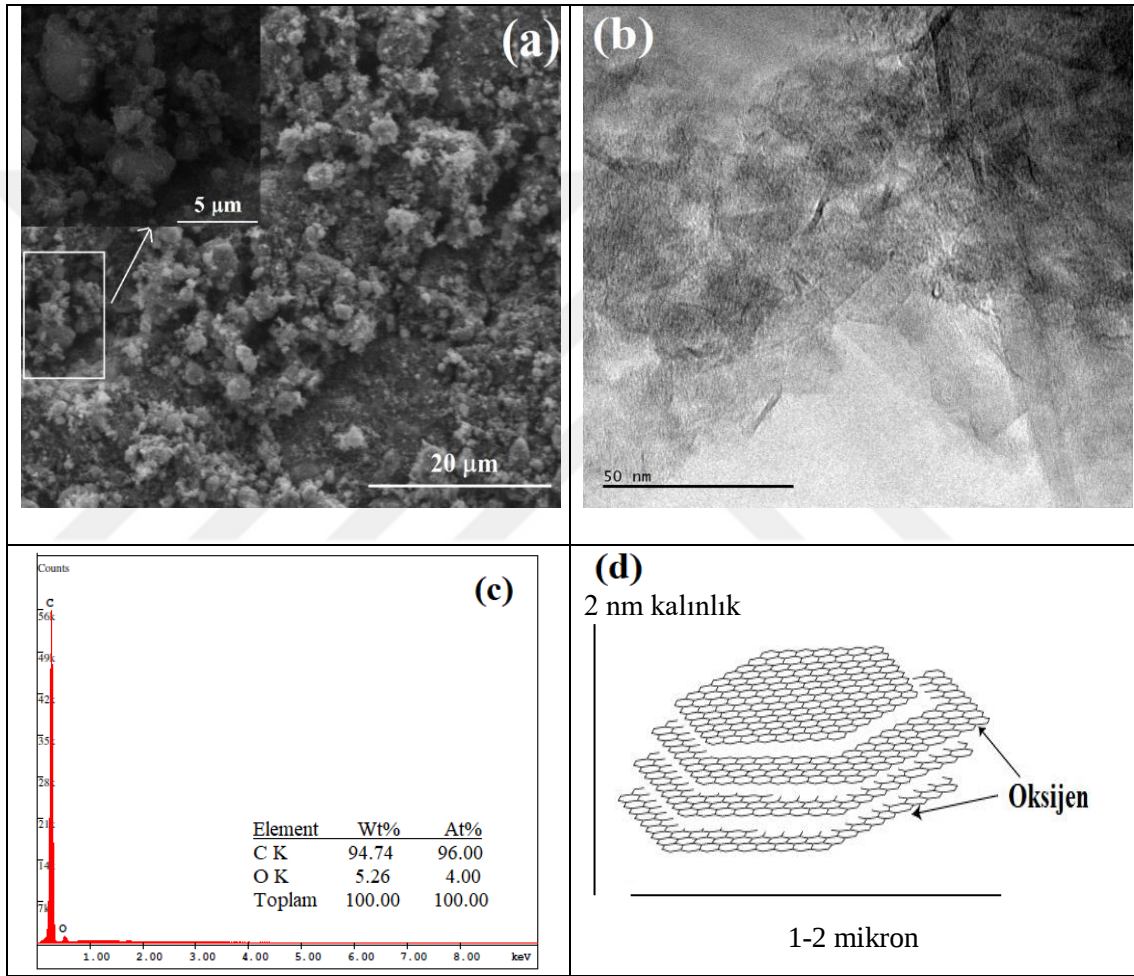
Şekil 4.1. GNPs'in azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve por boyut dağılımı

Şekil 4.2'de GNPs'in XRD sonuçları verilmektedir. $26,3^\circ$ 'deki büyük keskin kırınım piki grafitin (0 0 2) düzlemine karşılık gelirken, $42,7^\circ$ ve $43,9^\circ$ 'deki iki kırınım pikinin birleşimiyle grafitik kristal yapısına ait (1 0 0) ve (1 0 1) düzlemlerinin mevcudiyeti gösterilmektedir. Ayrıca $53,5^\circ$ ve $77,5^\circ$ 'de yer alan kırınım pikleri ise sırasıyla (0 0 4) ve (1 1 0) düzlemlerine karşılık gelmektedir (Gupta and Saleh 2016).



Şekil 4.2. GNPs'in XRD spektrumu

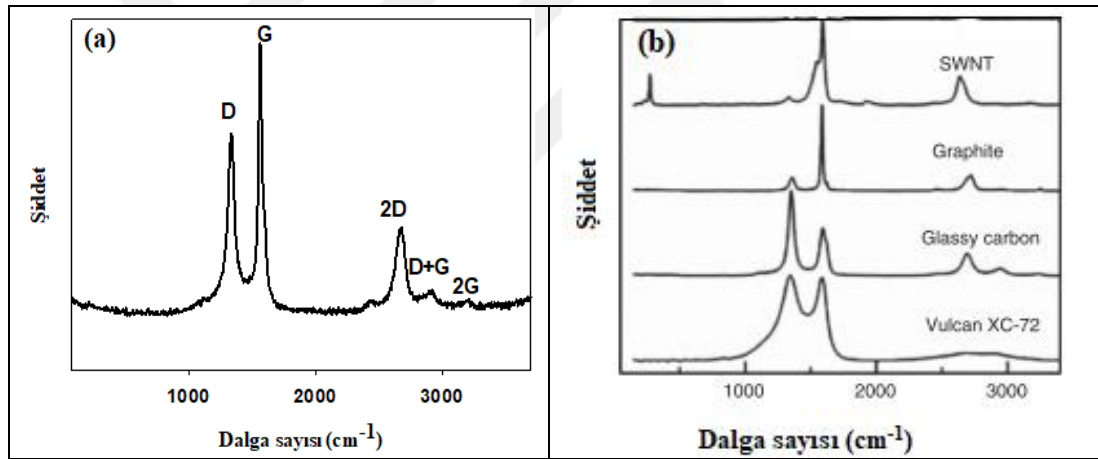
Şekil 4.3'te gösterilen GNPs'e ait SEM ve TEM görüntülerine baktığımızda ise, GNPs'in plaka bir yapıya sahip olduğunu yani çok incecik (transparan) grafen tabakalarının yığın halinde bir arada bulunduğunu görmekteyiz. Ticari olarak temin ettiğimiz bu malzeme 2 nanometre parçacık kalınlığına ve 2 mikrondan küçük parçacık çapına sahiptir.



Şekil 4.3. GNPs'in (a) SEM (b) TEM (c) EDS sonuçları ve (d) temsili görüntüsü

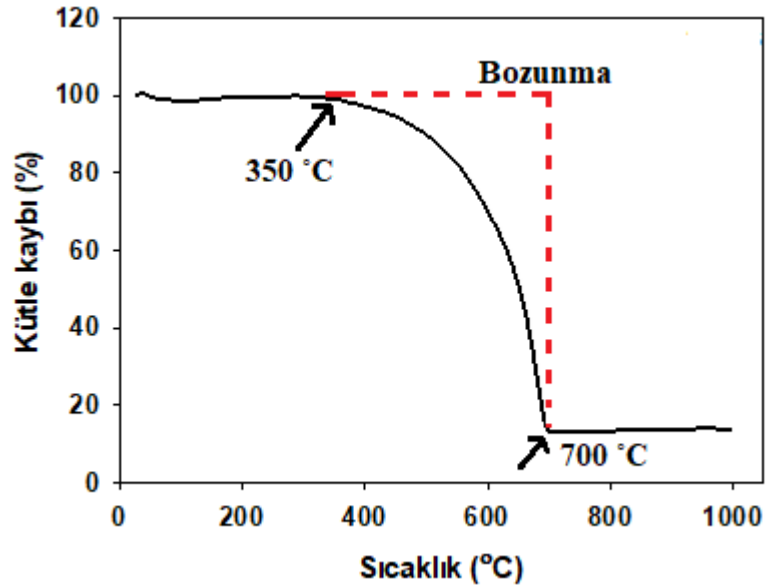
Raman spektroskopisi sp^2 ve sp^3 hibritleşmesine uğramış karbon atomlarının karakterizasyonunda çok etkili bir yöntemdir. Tek tabaka, iki tabaka ve birkaç tabaka grafenin elektronik ve titreşim özellikleri araştırılması Raman saçılmasıyla kolaylıkla yapılabilmektedir. Şekil 4.4'de GNPs ve farklı karbon malzemeleri için alınan Raman spektrumları gösterilmektedir. Tüm karbon bazlı malzemelerin Raman spektrumları

benzer noktalarda pik vermektedir ancak bu piklerin şekilleri ve şiddetleri bu karbon malzemelerinin birbirlerinden ayrılmasına yardımcı olmaktadır. Örneğin, grafit 1348 cm^{-1} , 1577 cm^{-1} ve 2715 cm^{-1} 'de sırasıyla D, G ve 2D olarak adlandırılan üç temel pik sergilemektedir. Bunlar arasında D piki yapıda oluşan hatalardan kaynaklı düzensizlik ile ilgilidir ve pikin şiddeti yapıdaki kusurlarla birlikte artış göstermektedir. G piki ise sp^2 bağlı karbon atomlarının düzlem içi titreşimlerini göstermektedir ve pik şiddeti grafit tabakalarındaki değişikliklere göre farklılık göstermektedir. D ve G piki şiddet oranları (ID/IG) arttıkça, sp^2 bağlarının kırıldığı ve bu da yapı içerisinde daha fazla sp^3 bağı oluştuğunu ve yapıdaki kusurların arttığını göstermektedir (Ferrari 2006). Bu anlamda GNPs'in grafitte kıyasla daha kusurlu bir yapıya sahip olduğu alınan Raman spektrumu ile gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4. (a) GNPs ve (b) farklı karbon malzemelerinin Raman spektrumları (Alkire *et al.* 2015)

GNPs'in termal davranışını incelemek için TGA ölçümü hava atmosferinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybındaki değişim Şekil 4.5'de gösterilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi 350°C'ye kadar herhangi bir bozunma gözlenmemiştir. Ancak 350°C'den sonra sıcaklık artışıyla birlikte bozunmanın gerçekleştiği ve 700°C'ye kadar %87'lik bir kütle kaybının gerçekleştiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.5. GNPs'in TGA grafiği

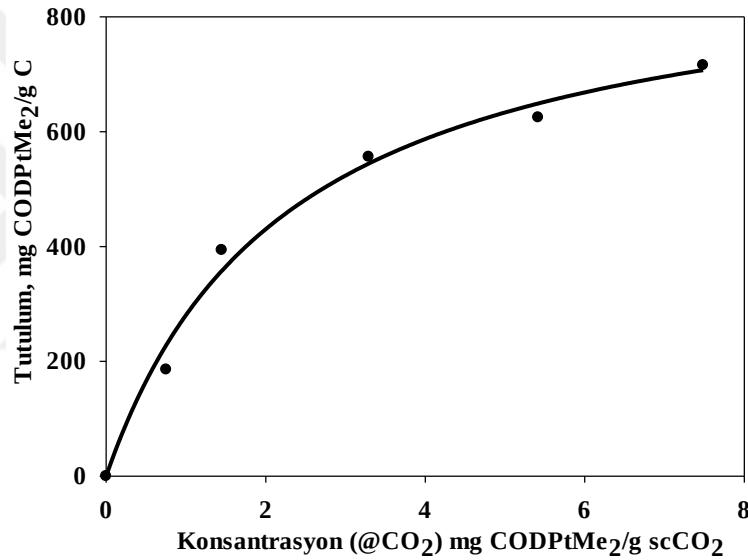
GNPs'in elektriksel iletkenlik ölçümü ise KEITHLEY 2400 SourceMeter ile kombine edilen dört probu sistem kullanılarak tayin edilmiştir. Bu amaçla ilk olarak toz halindeki GNPs, 10 tonluk basınç altında 3 dakika bekletilerek pelet haline getirilmiştir. Daha sonra peletin farklı noktalarında direnç ölçümleri yapılarak Bölüm 3.3.5'de verilen eşitlik (3.7) yardımıyla elektriksel iletkenlik hesabı yapılmıştır (Sahoo 2013) ve GNPs'in elektriksel iletkenliği 4,97 S/cm olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürde yer alan bazı grafen, grafen oksit veya grafen oksit/iletken polimer kompozit destek malzemelerine kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Örneğin, Bose *et al.* (2010) tarafından yapılan çalışmada grafenin elektriksel iletkenliği 0,54 S/cm olarak verilmiştir. Bora and Dolui (2012) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise grafen oksit-PPy nanokompozitinin elektriksel iletkenlik değeri 0,507 S/cm olarak verilmiştir.

4.1.2. GNPs ile adsorpsiyon çalışması

Destek malzemesi üzerine Pt nanoparçacıklarının oluşturulması, organometalik Pt öncülünün scCO_2 'de çözündürülerek destek üzerine adsorplaması ve daha sonra indirgeme işlemi ile metalik forma geçişiyle elde edilmiştir. Bu anlamda adsorpsiyon, destek üzerine metalin yüklenmesinin kontrolü için oldukça önemlidir. ScCO_2 'de

adsorpsiyon şartlarının ve öncül miktarının değiştirilmesi ile metal yüklemesi kontrol edilebilmektedir (Bayrakçeken 2008).

Destek-öncül etkileşimi ve adsorpsiyon koşulları, adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilemektedir. Ayrıca yüksek tutulum ve yüksek miktarda metal yüklemesi sağlamak için, kullanılan destek malzemesinin özellikleri ve porlarının erişilebilirliği çok önemlidir. Şekil 4.6’da Pt organometalik öncülünün GNPs üzerinde scCO_2 ’de (308 K ve 12 MPa) adsorpsiyon izotermi verilmektedir.



Şekil 4.6. CODPtMe₂ öncülünün GNPs üzerinde scCO_2 ’de adsorpsiyon izotermi

İzotermden de görüldüğü gibi, öncülün tutulumu bir dereceye kadar önemli ölçüde artan öncül miktarı ile artış göstermektedir ve adsorpsiyon izotermi eşitlik (4.1) ile verilen formül yardımıyla Langmuir modeline fit edilmiştir.

$$q = \frac{K_1 Q_0 c}{1 + K_1 c} \quad (4.1)$$

burada K_1 ($\text{g}_{\text{scCO}_2} \text{mg}^{-1}_{\text{precursor}}$) Langmuir adsorpsiyon sabiti, Q_0 ($\text{mg}_{\text{precursor}} \text{g}^{-1}_{\text{support}}$) adsorpsiyon kapasitesi, c ($\text{mg}_{\text{precursor}} \text{g}^{-1}_{\text{scCO}_2}$) çözelti konsantrasyonu ve q ($\text{mg}_{\text{precursor}} \text{g}^{-1}_{\text{support}}$) tutulumdur. Bu sistem için elde edilen Langmuir denge sabitleri, regresyon

analizleri ile hesaplanarak Çizelge 4.2’de verilmiştir. Q_0 , GNPs’in Pt öncül molekülleri için Langmuir izotermi durumunda temin edebileceği mevcut sorpsiyon merkezlerinin maksimum sayısını temsil etmektedir ve artan yüzey alanı ile artış göstermektedir (Bayrakçeken 2008). K_1Q_0 değeri ise çözünen maddenin, adsorplandığı yüzeye doğru göreceli yakınlığını göstermektedir. Dolayısıyla, yüksek K_1Q_0 değeri, CODPtMe₂’nin scCO₂’ye kıyasla daha fazla GNPs’e yakınlığı olduğunu gösterir.

Çizelge 4.2. CODPtMe₂, scCO₂ ve GNPs için Langmuir denge sabitleri ve literatür ile kıyaslanması

Katalizör	Destek yüzey alanı [m ² /g]	K_1	Q_0	$K_1 Q_0$	R^2	S_{Pt} [m ² /g]	Referans
Pt/GNPs	759	0,4357	924,34	403	0,99	329	bu çalışma
Pt/BP2000	1450	0,54	1481	801	0,99	525	*
Pt/MWCNT	300	0,29	335	100	0,99	119	*
Pt/Vulcan	232	0,87	180	156	0,98	64	**

*(Bayrakçeken 2008) ** (Bayrakçeken *et al.* 2008)

Adsorbentin porlarının yapısı ve adsorbanın moleküler boyutu, sorpsiyon merkezlerinin erişilebilirliği üzerinde önemli etkilere sahiptir. Eğer CODPtMe₂ öncül moleküllerinin küresel olduğu ve 0,5 nm çapında olduğu varsayılırsa, öncül tarafından kaplanan alan eşitlik (4.2) ile tayin edilebilir.

$$S = Q_0 A \pi r^2 \quad (4.2)$$

Burada S öncül tarafından kaplanan alanı, Q_0 kapasiteyi, A Avagadro sayısını ve r ise Pt öncülünün yarıçapını ifade etmektedir. Bu eşitlik yardımıyla Pt organometalik öncül tarafından kaplanan alan hesaplanarak Çizelge 4.2’de belirtilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.2’de farklı karbon destekler için hesaplanan Pt organometalik öncül tarafından kaplanan alan değerleri verilmektedir.

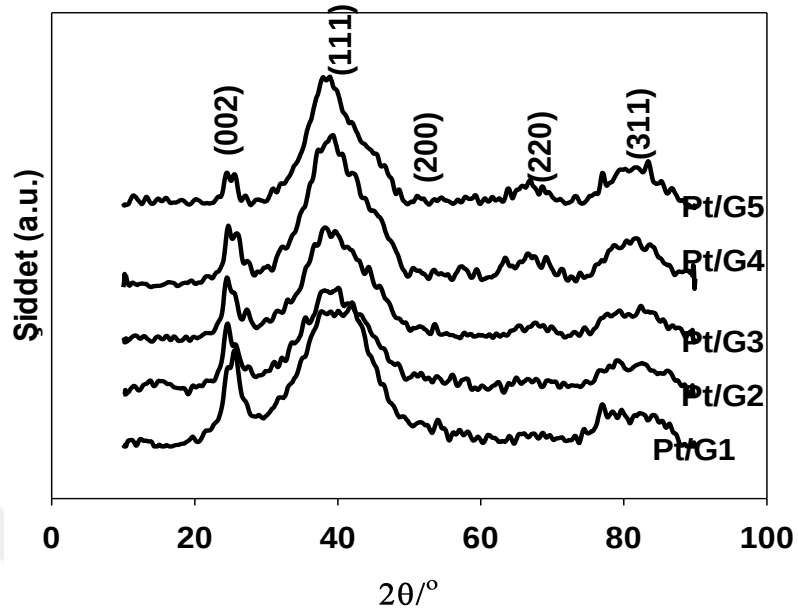
4.1.3. GNPs destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyon sonuçları

Farklı Pt öncül miktarları kullanılarak scCO_2 depozisyon yöntemi ile hazırlanan Pt/GNPs katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 4.7’de gösterilmektedir ve Çizelge 4.3’te de kullanılan öncül miktarları ve bu miktarlara karşılık gelen katalizörlere verilen kod isimleri yer almaktadır.

Çizelge 4.3. Hazırlanan katalizörlerin Pt öncül miktarına bağlı olarak yapılan isimlendirmesi

Pt öncül miktarı (g)	GNPs miktarı (g)	Katalizör adı
0,05	0,1	Pt/G1
0,1	0,1	Pt/G2
0,2	0,1	Pt/G3
0,3	0,1	Pt/G4
0,4	0,1	Pt/G5

Hazırlanan katalizörler için $2\Theta=26,5^\circ$ de yer alan kırınım piki karbon (0 0 2) düzlemine atfedilirken $2\Theta =39,8^\circ$, $46,3^\circ$, $68,2^\circ$ ve $81,6^\circ$ de yer alan kırınım pikleri yüzey merkezli kübik Pt kristalinin karakteristikleridir ve sırasıyla (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) düzlemlerine karşılık gelmektedir.

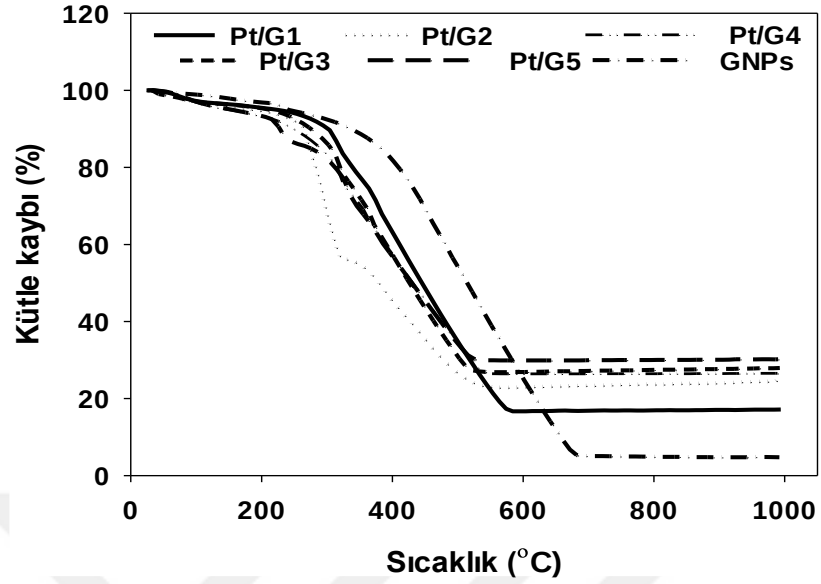


Şekil 4.7. Pt/GNPs katalizörlerinin XRD sonuçları

TGA ölçümleri hava atmosferinde oda sıcaklığında GNPs destek malzemesi üzerindeki Pt miktarının tayini için kullanılmıştır. Şekil 4.8’de Pt/Grafen katalizörlerinin ve scCO_2 ’den geçirildikten sonra elde edilen GNPs’in sıcaklığa bağlı olarak kütle kayıp eğrileri gösterilmektedir. Bu eğrilerden hesaplanan Pt yükleme miktarları (%) ise Çizelge 4.4’de verilmektedir. Elde edilen TGA sonuçlarına göre, sentezde kullanılan Pt öncül miktarı arttıkça destek üzerinde yüklenen Pt miktarı artış göstermektedir ancak bir noktadan sonra yükleme miktarında çok büyük bir değişme görülmemektedir.

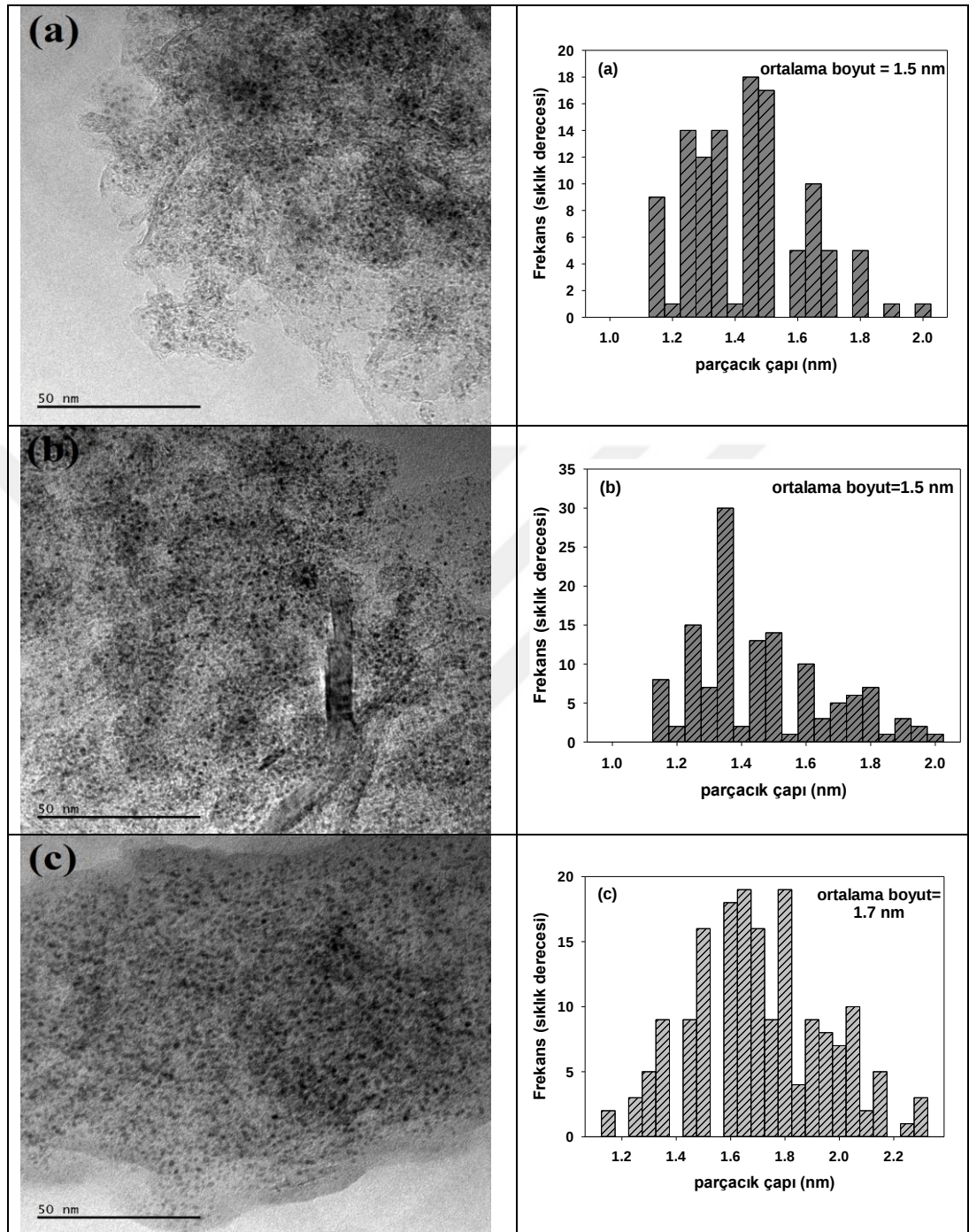
Çizelge 4.4. Hazırlanan katalizörlerin Pt öncül miktarına bağlı olarak yapılan isimlendirmesi

Katalizör	Pt [wt.%]	Parçacık boyutu [nm]
Pt/G1	12,2	1,5
Pt/G2	17,8	1,5
Pt/G3	22,8	1,7
Pt/G4	22,1	1,9
Pt/G5	25,7	2,0

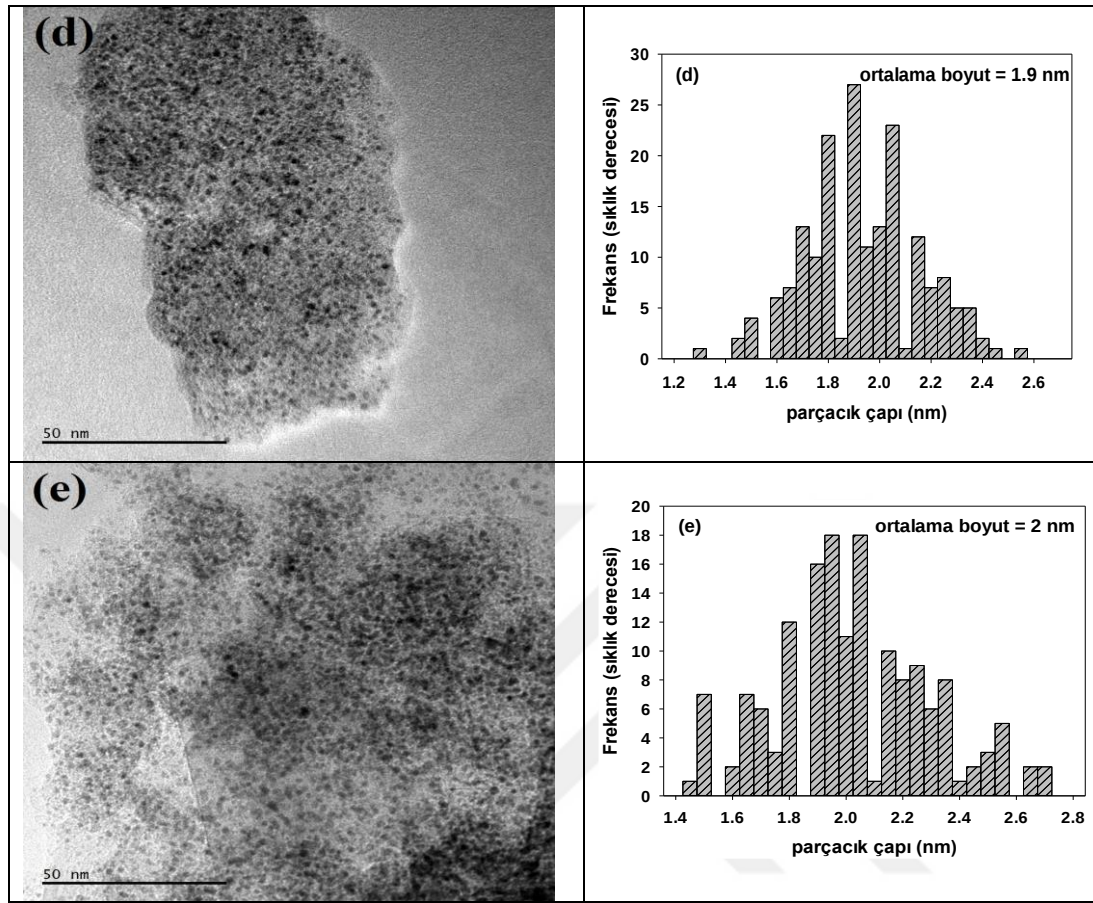


Şekil 4.8. Pt/GNPs katalizörlerinin TGA eğrileri

Şekil 4.9’da farklı Pt yüzdeliğine sahip olan Pt/GNPs katalizörlerin TEM görüntüleri verilmektedir. Pt nanoparçacıklarının destek malzemesi üzerindeki dağılımlarının görüntülenmesi, homojenliğinin belirlenmesi ve parçacık boyut analizlerinin tayini için TEM görüntüleri alınmıştır ve görüntülerde GNPs destek malzemesi üzerinde son derece homojen dağılmış ve hemen hemen küresel olan Pt nanoparçacıklarının scCO_2 depozisyon yöntemiyle başarılı bir şekilde hazırlandığı görülmüştür. TEM görüntülerinde oluşan bu Pt nanoparçacıkların boyutlarının tayini içinde ImageJ software kullanılmıştır. Bu program yardımıyla en az 300 tane Pt parçacığı için boyut tayini yapılmış ve histogramları hazırlanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Pt nanoparçacıklarının boyutlarının yaklaşık olarak 1,5-2 nm arasında değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.9. (devam)

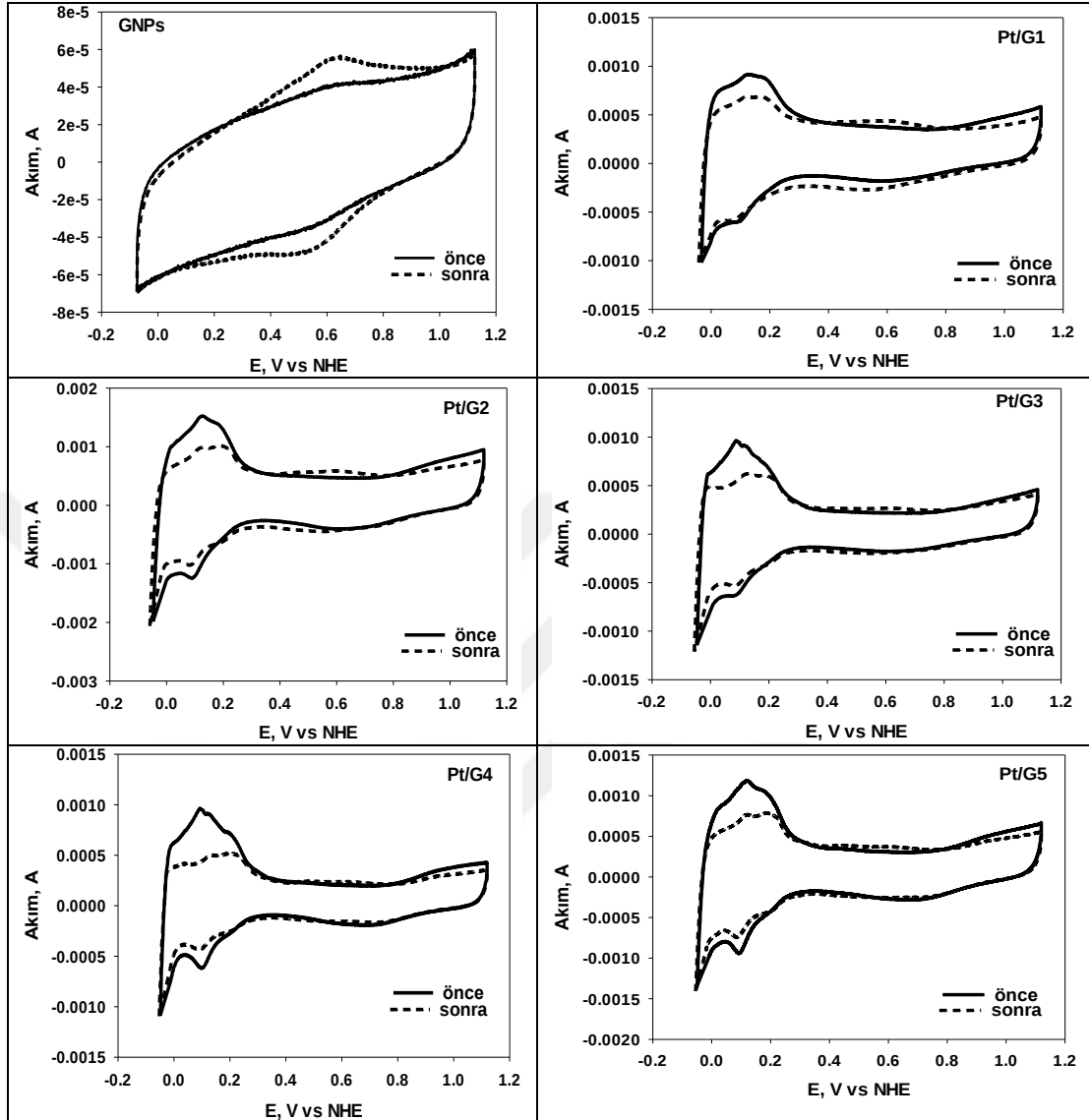


Şekil 4.9. Farklı öncül miktarı ile hazırlanan katalizörlerin TEM görüntüleri ve parçacık boyutu analizleri (a) Pt/G1 (b) Pt/G2 (c) Pt/G3 (d) Pt/G4 (e) Pt/G5

4.1.4. GNPs destekli Pt katalizörlerin CV sonuçları

Katalizör tabakasının zorlu PEM yakıt pili çalışma koşullarındaki dayanıklılığı PEM yakıt pilleri açısından önemli bir faktördür. Katalizör tabakasının en kritik özelliği ise etkili aktif bir alana sahip olmasıdır çünkü bütün reaksiyonlar katalizör tabakasının elektrokimyasal bakımdan aktif olan yüzeyinde meydana gelmektedir.

Uzun dönem çalıştıklarında yakıt pili performanslarında görülen düşüşler birkaç nedene bağlıdır. Bunlardan biri karbon desteklerde meydana gelen korozyonlardır. Karbonun yüzey kimyası karbon yüzeyinin elektrokimyasal korozyonu ile değişmektedir. Karbon oksidasyonu ile bazı Pt parçacıkları karbon destekten ayrılabilir ve agglomerate olabilir.



Şekil 4.10. Pt/GNPs katalizörlerinin CV sonuçları

Bu durum ise katalitik aktivitenin azalmasına ve karbon destek-Pt arasındaki etkileşimin azalmasına neden olabilir (Wang *et al.* 2007a; Wang *et al.* 2007b). Bu nedenle PEM yakıt pillerinin yaygın bir şekilde kullanımını sağlamak için katalizör tabakasının karbon korozyonuna karşı göstereceği direncin yüksek olması PEM yakıt pili katalizörü için arzu edilen bir özelliktir. Bu amaçla katalizörlerin korozyon öncesi ve sonrası elektrokimyasal davranışlarını belirlemek adına CV testleri uygulanarak gerçek elektrokimyasal yüzey alanları (ECSA) tayin edilmiştir.

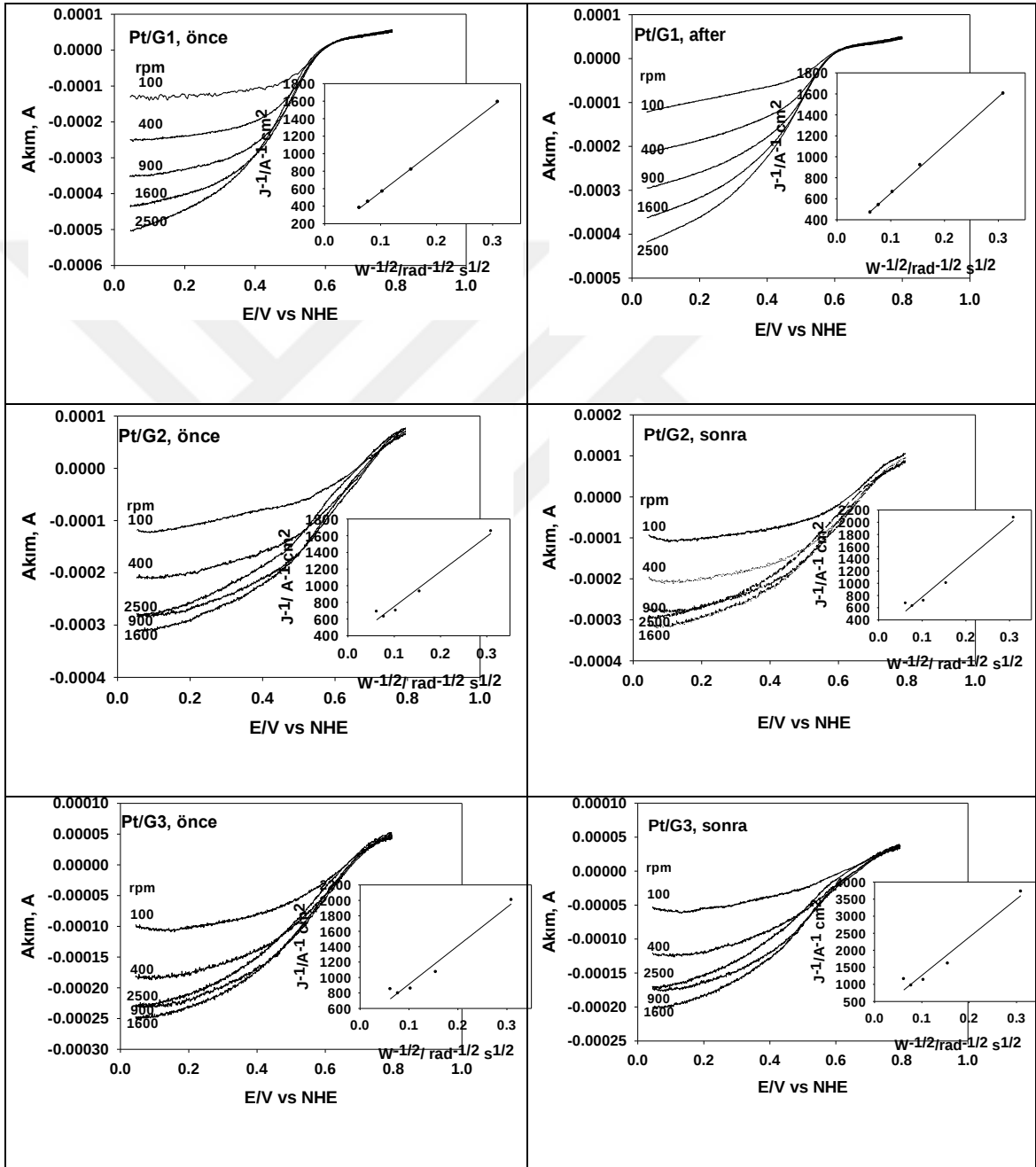
Bölüm 3.2.2.1.'de verilen CV ink prosedürü ve CV test prosedürü uygulanarak Pt/GNPs katalizörlerinin HOR ve ORR aktiviteleri üç elektrotlu CV sistemi yardımıyla incelenmiştir. Deneylerde elektrolit olarak 1M H₂SO₄ çözeltisi kullanılırken GCE üzerindeki Pt yükleme miktarı 22 µgPtcm⁻² olarak belirlenmiştir. Şekil 4.10.'da ise elde edilen akım voltaj eğrileri gösterilmektedir. Sade GNPs'in akım-voltaj eğrisine baktığımız zaman desteğin 0,4-0,8 V arasındaki oksidasyon pikinin korozyon sonrasında çok daha belirgin bir hale geldiğini görmekteyiz. Bu pikin GNPs yüzeyinde meydana gelen hidrokinon-kinon (HQ-Q) redoks reaksiyonu sonucu oluşan yüzeydeki oksit oluşumundan kaynaklandığı bilinmektedir (Wang *et al.* 2007). Katalizörler için alınan CV eğrilerinde ise, hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon piklerini belirgin olarak görebilmekteyiz. Bu pikler altındaki alanlar OriginPro yardımıyla belirlenmiştir ve EK1'de ayrıntıları verilen hesaplama ile hesaplanarak korozyon öncesi ve korozyon sonrası olmak üzere ECSA değerleri ve % ECSA kaybı belirlenmiştir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. Pt/GNPs katalizörlerinin korozyon öncesi ve korozyon sonrası ESCA ve % ECSA kayıp değerleri

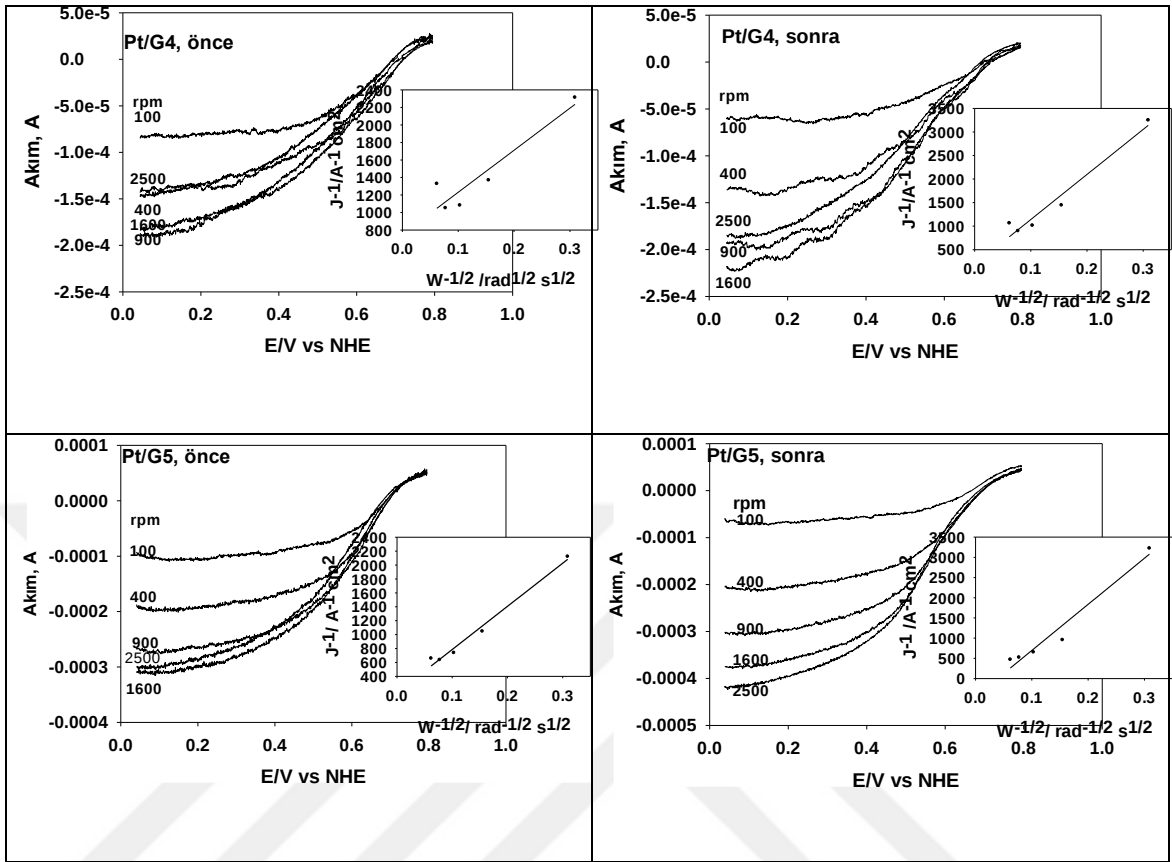
Katalizör	ESCA [m ² /g]		ESCA kaybı [%]
	Korozyon öncesi	Korozyon sonrası	
Pt/G1	43,6	28,1	35,4
Pt/G2	87,2	51,4	41,1
Pt/G3	55,6	35,7	35,8
Pt/G4	56,3	32,9	41,6
Pt/G5	71,1	44,3	37,7

Korozyon öncesi ECSA değerlerine göz attığımız zaman Pt/G2 katalizörünün 87,2 m²/g ile en yüksek değere sahip olduğunu görmekteyiz. Bu durum ise katalitik aktivite için daha fazla aktif Pt merkezlerinin oluşumuna yardım eden küçük boyutlu Pt nanoparçacıklarının GNPs yüzeyinde homojen olarak dağılım sergilediği anlamını taşımaktadır. Ancak bunun yanı sıra korozyon sonrası elde edilebilecek yüksek ECSA değerleri ve % ECSA kaybı en az korozyon öncesi elde edilen ECSA değeri kadar anlamlı ve önemlidir. Çünkü katalizör tabakasının zorlu yakıt pili çalışma koşullarına karşı gösterdiği dayanım o katalizörün yakıt pili uygulamaları için kullanılabilirliğini

ortaya koymaktadır. Bu anlamda ise Pt/G3 katalizörünün %35,8'lik % ECSA kayıp değeri, %22,8 Pt miktarı ve 1,7 nm gibi küçük Pt parçaçık boyutu ile bütün katalizörler arasında en iyi dayanıma sahip katalizör olarak ön plana çıkmaktadır.



Şekil 4.11. (devam)



Şekil 4.11. Pt/GNPs katalizörlerine ait korozyon öncesi ve sonrası için alınan hidrokinamik voltamogramlar ve Koutecky-Levich grafikleri

Elektrokimyasal prosesler, ara yüzeylerde gerçekleşen anodik ve katodik heterojen tepkimeler sırasında kullanılan elektronların çözelti ve elektrot arasındaki transferine dayanmaktadır. Girenlerin sürekli olarak ürünlere dönüştüğü bu süreçte, girenlerin çözelti içerisinde elektrotta ve elektrottan oluşan ürünlerin çözeltiye sürekli olarak taşınması gerekmektedir. Dolayısıyla, seyreltik çözeltiler için kütle taşınım basamağı genelde hız tayin basamağı olarak düşünülebilir. Çözeltilerde kütle taşınımı derişim gradyanından kaynaklanan difüzyon, dış bir mekanik etkiden kaynaklanan konveksiyon ve elektriksel potansiyel farkından kaynaklanan göç yollarıyla olur. Aşırı elektrolit varlığında göçle analitin taşınımı ihmal edilebilir düzeydedir. Çözelti karıştırılırsa taşınma difüzyon katmanına kadar konveksiyonla, difüzyon katmanından elektrotta ise difüzyon ile gerçekleşir. Döner disk elektrot sistemleri de bu mantık ile çalışan sistemlerdir ve hazırlanan Pt/GNPs katalizörlerinin ORR aktivitelerini incelemek için döner disk elektrot kullanılmıştır. Katalizörlerin her birinin ORR aktiviteleri karbon

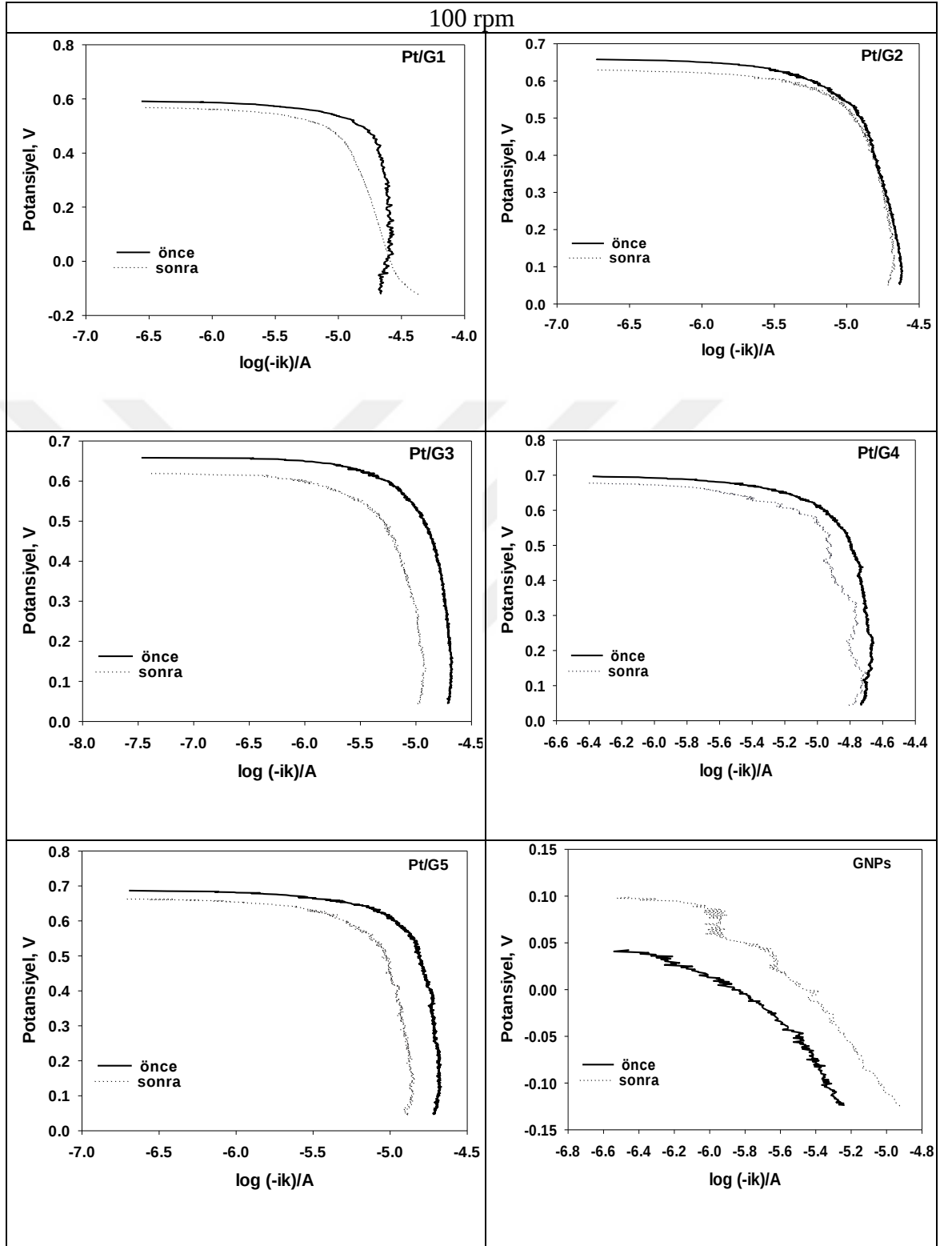
korozyonu öncesi ve sonrası olmak üzere farklı açısal hızlarda (100, 400, 900, 1600 ve 2500 rpm) alınarak elde edilen voltamogramlar Şekil 4.11’de verilmektedir. Açısal hız arttıkça konveksiyon artmakta ve daha fazla kütle taşınımı gerçekleşmektedir. Bu da daha fazla akım elde edilmesini sağlamaktadır. Pt/G1 katalizörü için alınan korozyon öncesi voltamogramında artan açısal hız ile akım miktarının artışının gerçekleştiği görülmektedir. Ancak diğer katalizörleri incelediğimizde belirli bir açısal hız değerine kadar akımda artış görülmekte ve daha sonra akım değeri düşmektedir. Bunun nedeni ise elektron taşınma hızının tepkime hızından daha yavaş gerçekleşiyor olması ile açıklanmaktadır.

Ayrıca Bölüm 3.2.2.1.’de ayrıntıları verilen Koutecky-Levich (K-L) eşitliği ile oksijen molekülü başına transfer edilen elektron sayısı tayini Şekil 4.11’de verilen korozyon öncesi voltamogram dataları kullanılarak i^{-1} ’e karşı $\omega^{-1/2}$ ’nin çizilmesi ile yapılmış ve sonuçlar Çizelge 4.6’de özetlenmiştir. Bu sonuçlara göre elektron sayılarının 4’e yakın olduğu ve doğrudan $4 e^-$ transferi ile indirgenmenin gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.6. Oksijen molekülü başına transfer edilen elektron sayısı

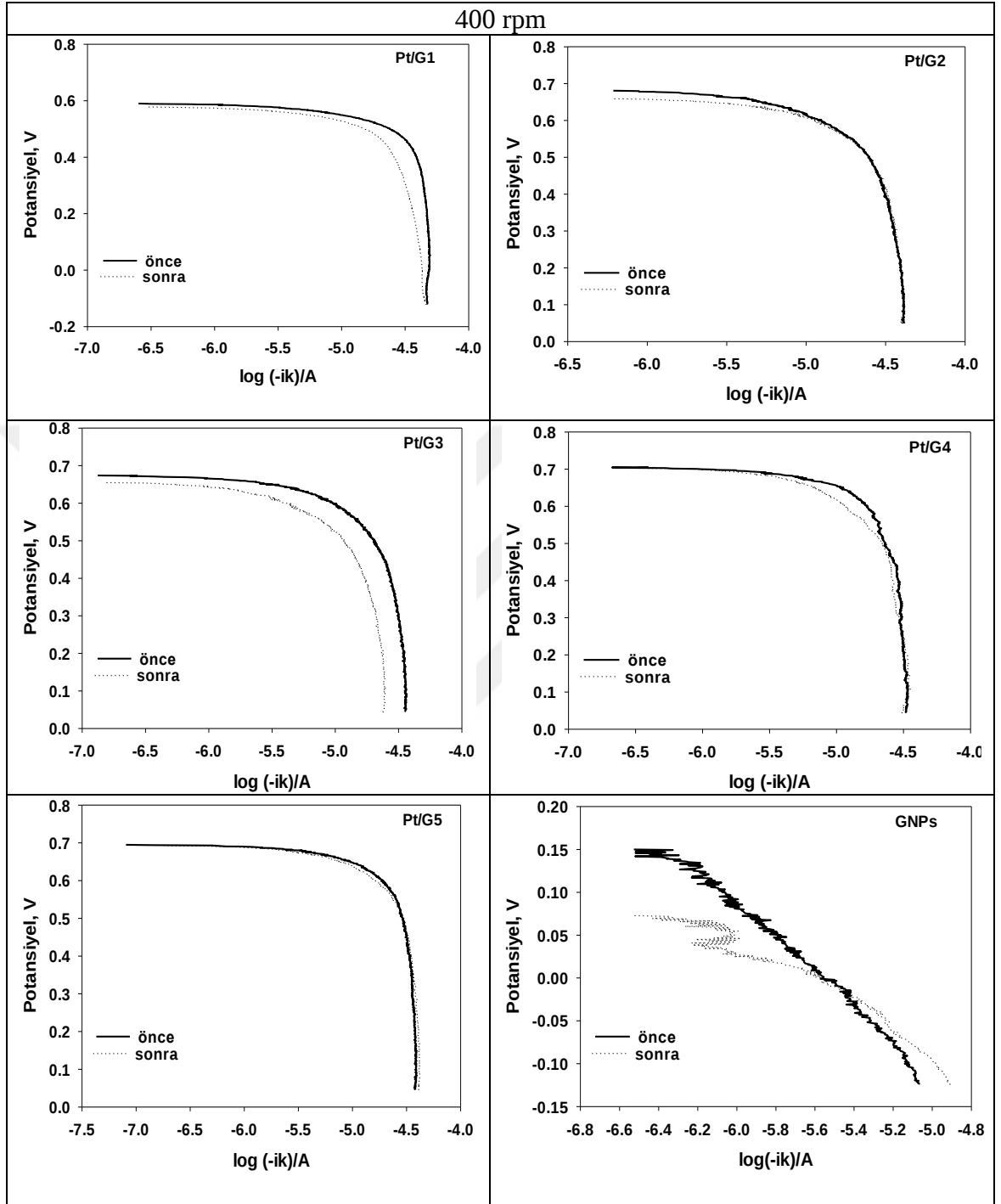
Katalizör	n
Pt/G1	3,9
Pt/G2	3,7
Pt/G3	3,5
Pt/G4	3,6
Pt/G5	2,8

ORR hidrodinamik voltamogramları hazırlanan bütün katalizörler için elde edilmiş ve her bir açısal hız değeri için karbon korozyonu öncesi ve sonrası olmak üzere elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.12’de gösterildiği üzere çizilmiştir. Daha sonra bu grafiklerden yararlanarak karbon korozyonu öncesi ve sonrası için Tafel eğim kayıpları da hesaplanmıştır ve sonuçlar tablo halinde Çizelge 4.7’de özetlenmiştir.



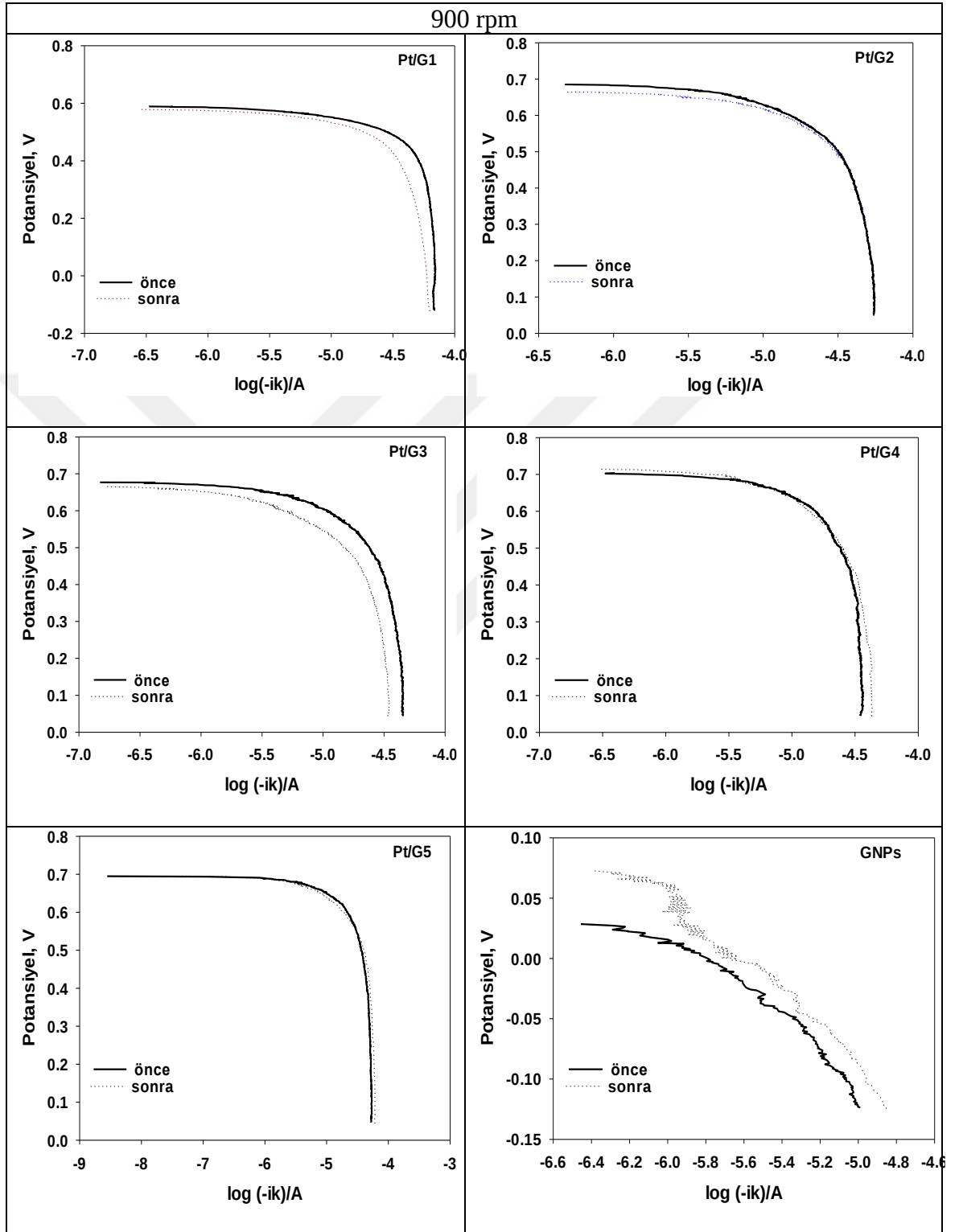
(a)

Şekil 4.9. (devam)



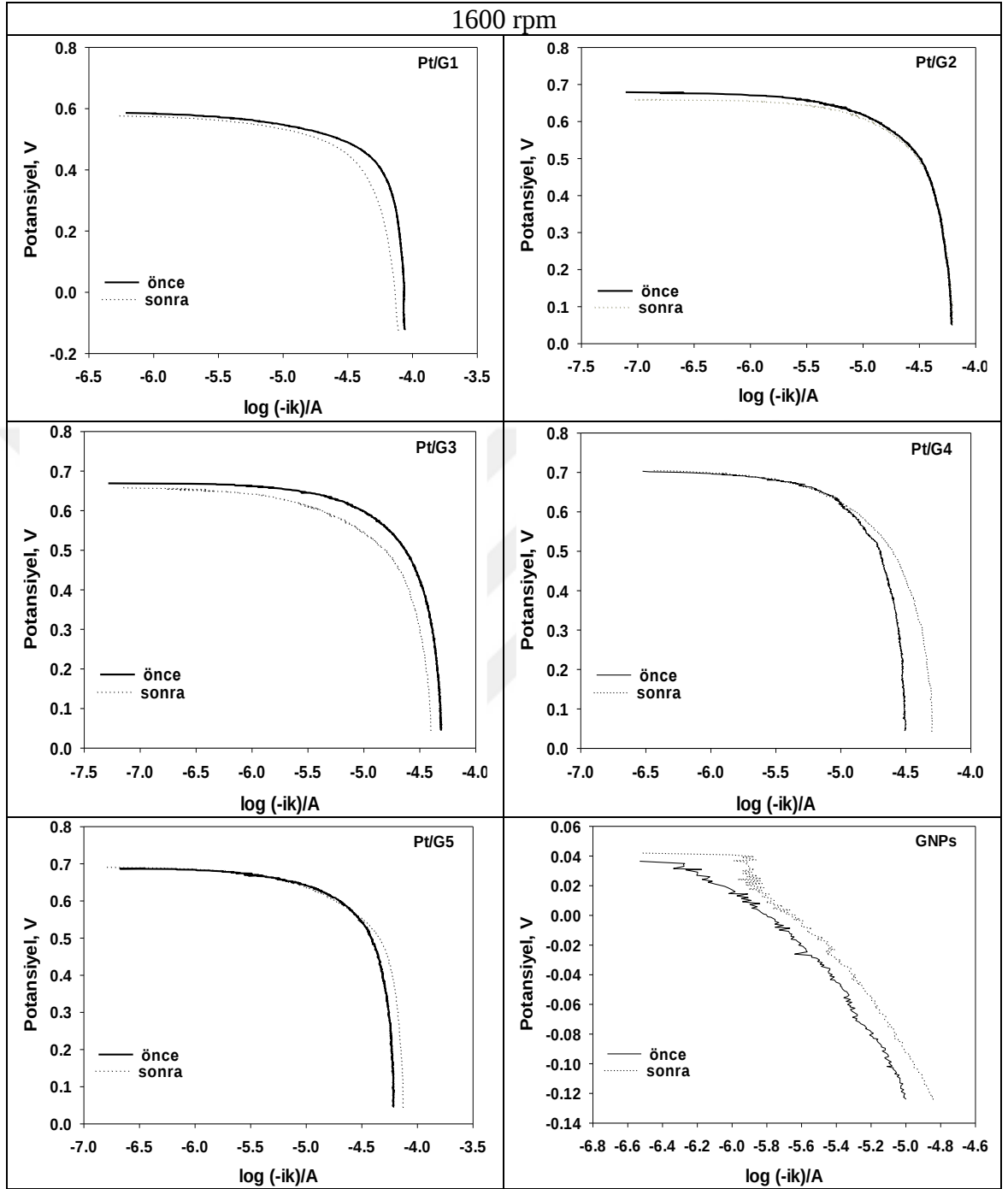
(b)

Şekil 4.9. (devam)



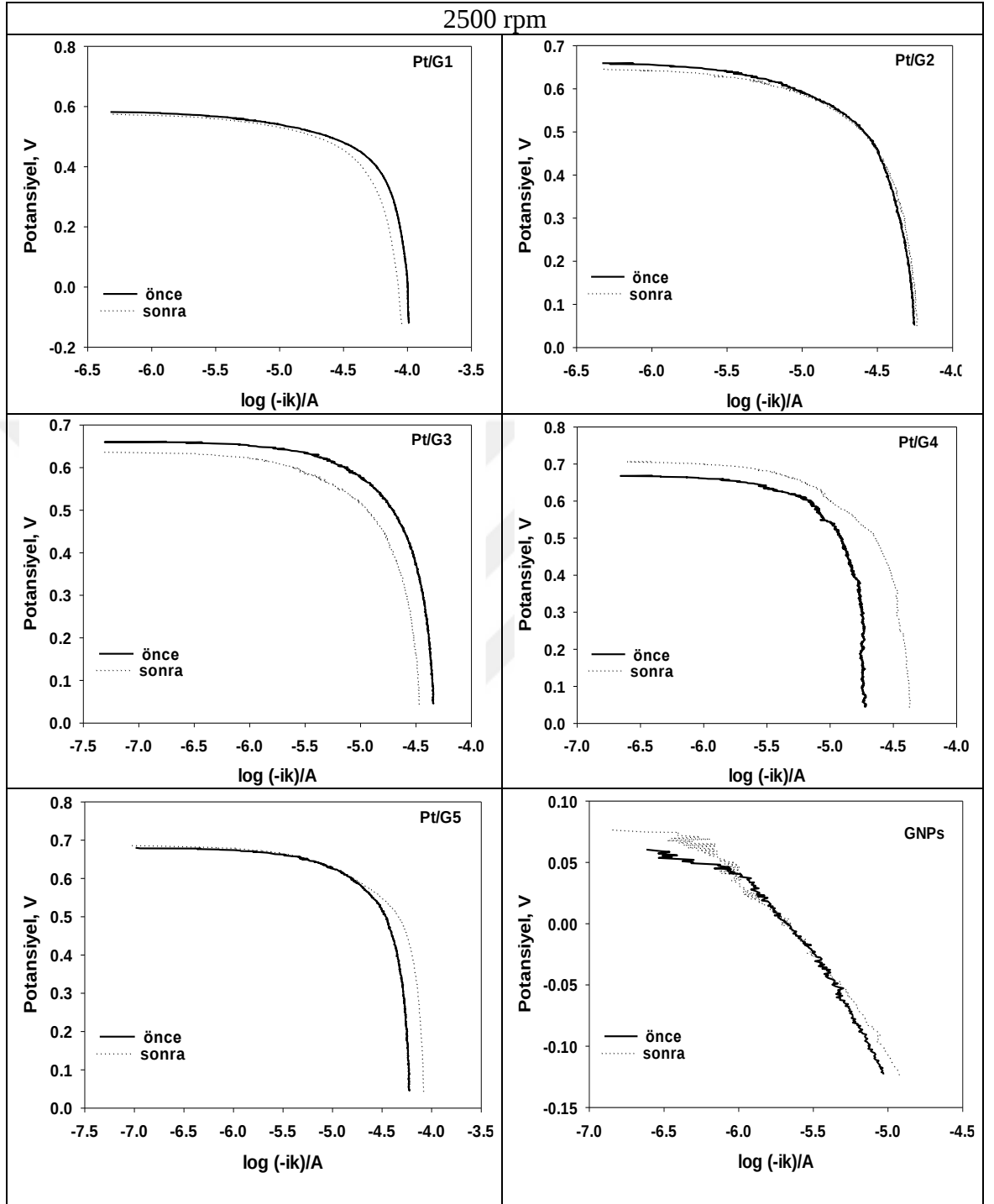
(c)

Şekil 4.9. (devam)



(d)

Şekil 4.9. (devam)



(e)

Şekil 4.12. Pt/GNPs katalizörlerin Tafel grafikleri karbon korozyonu öncesi ve sonrası için

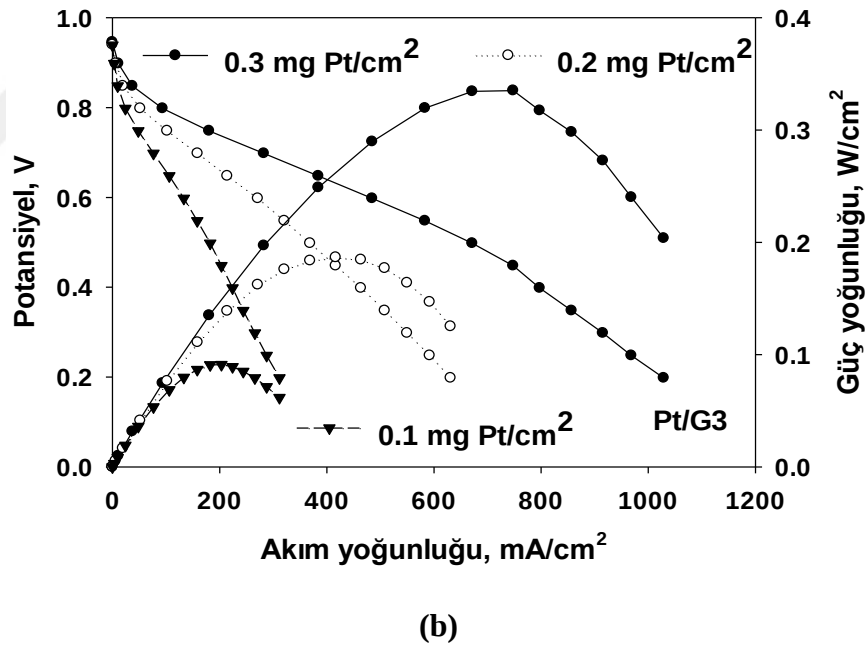
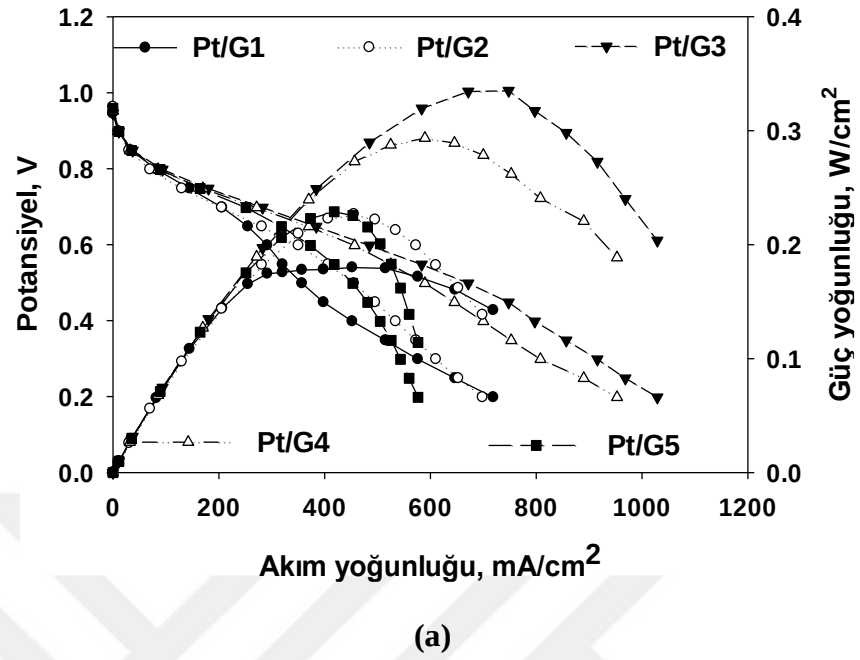
Çizelge 4.7. Pt/GNPs katalizörlerinin Tafel eğim kayıpları

Katalizör	Tafel eğim kayıpları [V]				
	100 rpm	400 rpm	900 rpm	1600 rpm	2500 rpm
Pt/G1	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02
Pt/G2	0,02	0,01	0,01	0,007	0
Pt/G3	0,07	0,06	0,05	0,05	0,05
Pt/G4	0,03	0,02	0	0	NA
Pt/G5	0,05	0,004	0	0	0

NA: Not applicable (Uygulanabilir değil)

4.1.5. GNPs destekli Pt katalizörlerin PEM yakıt pili sonuçları

Pt/GNPs katalizörlerin PEM yakıt pili performansları değerlendirilmek üzere bölüm 3.2.2.2.'de ayrıntıları verilen pil hazırlama protokolü ile 0,3 mgPt/cm² yüklemeye sahip piller hazırlanıp 600 W'lık kapasiteye sahip HenatechTM marka yakıt pili test istasyonu ile hazırlanan bu pillerin performansları değerlendirilmiştir. Pil voltajı açık devre voltajından başlanarak 0,2 V'a kadar adım adım değiştirilerek Şekil 4.13'de gösterilen kararlı akım durumları kaydedilmiştir.



Şekil 4.13. (a) Pt/GNPs katalizörlerin PEM yakıt pili performans sonuçları (b) Pt/G3 katalizörü için farklı Pt yükleme miktarlarıyla hazırlanan pillerin polarizasyon eğrileri

Şekil 4.13 (a)'da verilen polarizasyon grafiğine göre en iyi performansı % 22,8 oranında Pt yükleme miktarına sahip Pt/G3 katalizörü 0,6 V'da 484 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,289 W/cm² güç yoğunluğu ile sergilemektedir. En düşük performansı ise Pt/G1 yani

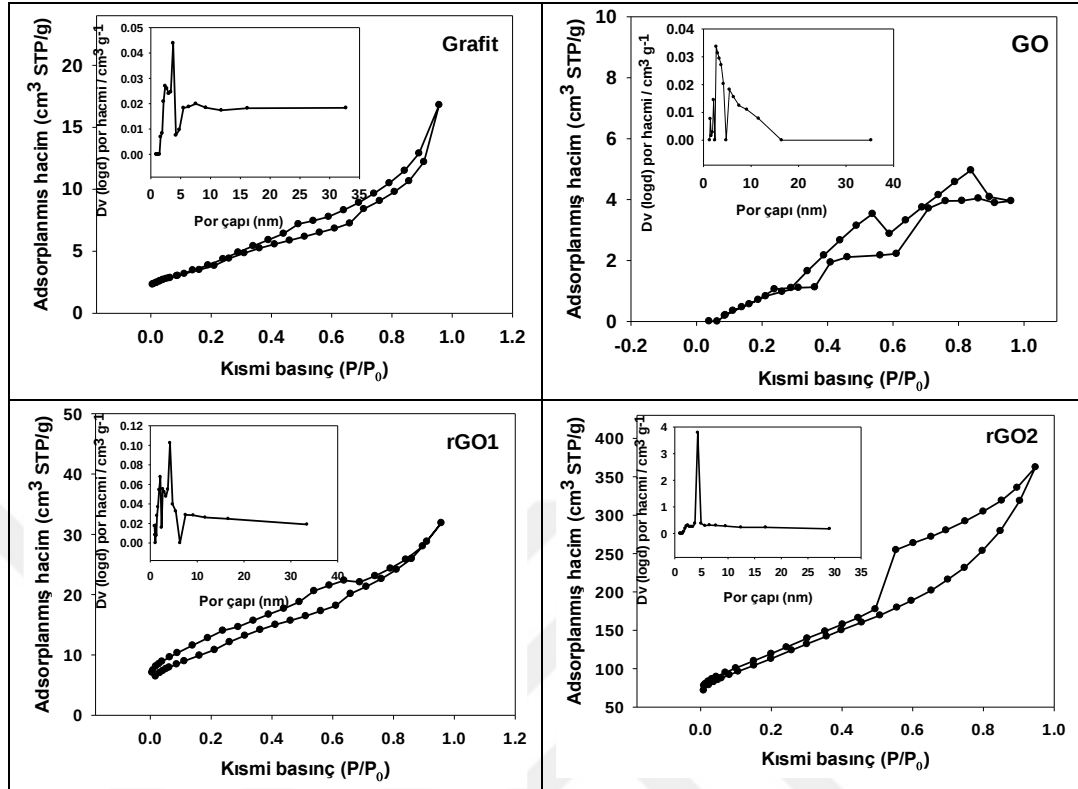
%12,2 oranında Pt miktarına sahip olan katalizör 0,6 V'da 292 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,1745 W/cm² güç yoğunluğu ile sergilemektedir.

Ayrıca bütün katalizörler arasında en iyi pil performansı sergileyen Pt/G3 katalizörünün farklı Pt yüklemeleriyle hazırlanan pilleri için performans değerlendirilmeside gerçekleştirilmiş olup sonuçlar Şekil 4.13 (b)'de gösterilmektedir. Polarizasyon eğrisinden de görüldüğü üzere, Pt yükleme miktarında performansı önemli ölçüde etkilediği ve Pt yükleme miktarı arttıkça daha iyi bir pil performansının elde edildiği görülmektedir.

4.2. rGO'lar ile Yapılan Çalışmalar

4.2.1. rGO'ların fizikokimyasal karakterizasyonları

Bu aşamada ise sentez ayrıntıları Bölüm 3.1.3'de verilen rGO1 ve rGO2 destek malzemelerinin karakterizasyonları için BET, XRD, RAMAN, TGA, FTIR, SEM-EDS, TEM ve elektriksel iletkenlik gibi farklı karakterizasyon teknikleri uygulanarak malzeme özellikleri hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 4.14. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2'ye ait BET izotermi

BET metodu kullanılarak grafit, GO, rGO1 ve rGO2 için yüzey alan ve gözeneklilik ölçümleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarında çok noktalı BET yüzey alanı, BJH por hacmi ve BJH por boyutu dağılımı değerleri ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri Çizelge 4.8 ve Şekil 4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Malzemelerin yüzey alan, por hacmi ve por çapı değerleri

	Toplam Yüzey Alanı (m²/g)	BJH Por Hacmi (cm³/g)	BJH Por Çapı (Å)
Grafit	13,7	0,027	30
GO	3,32	0,011	29
rGO1	41	0,051	22,5
rGO2	484	0,505	22,2

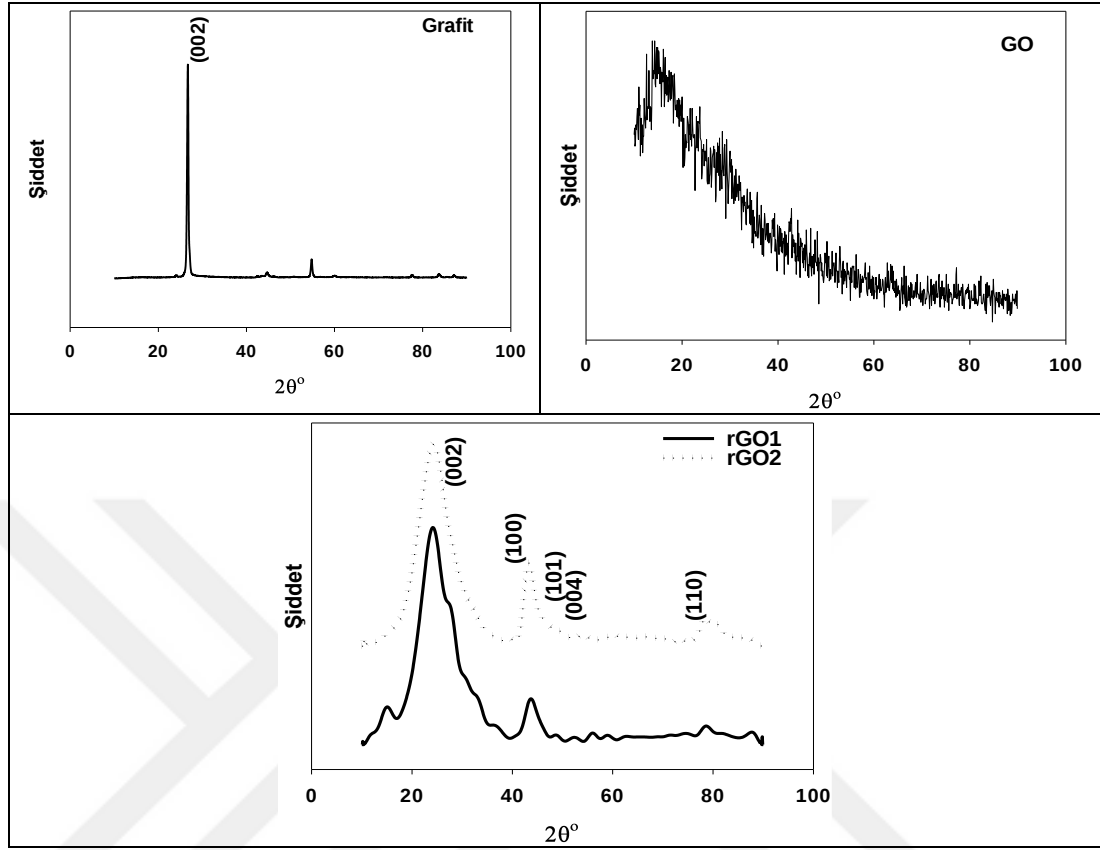
Elde edilen BET sonuçlarına göre, tabakalı yapıya sahip olan grafitin yüzey alanı 13,7 m²/g olarak bulunmuştur. Grafitin oksidasyona tabi tutulmasıyla por hacminin yarıya

düştüğü ve yüzey alanının azaldığı görülmektedir. GO'nun iki farklı yöntem ile indirgenme işleminin ardından ise yüzey alan değerleri ve por hacim değerlerinde artış gözlenmektedir. Ancak bu artış rGO2'de, rGO1'e kıyasla 10 kat daha fazla gerçekleşmektedir.

Şekil 4.15'de grafit, GO, rGO1 ve rGO2 için alınan XRD spektrumları gösterilmektedir. Grafitte 26° de yer alan keskin ve güçlü kırınım piki, oksidasyon işleminden sonra yok olarak 14° de yeni bir pik şeklinde görülmektedir. Bu durum ise grafit oksidasyonunun tamamen gerçekleştiğini göstermektedir (Wang *et al.* 2008; Mikhailov 2011). Farklı çözücüler içerisinde termal olarak indirgenme işleminin ardından ise 24° ve $43,1^\circ$ iki farklı belirgin kırınım pikleri gözlenmiştir ve bu pikler GO'nun indirgendiğinin bir göstergesidir ve sırasıyla (0 0 2), (1 0 0), (1 0 1) düzlemlerine karşılık gelmektedir. (0 0 2) düzlemini belirten pikin genişliği ve şiddeti karbonların grafitleşme derecesinde belirleyici bir rol oynar ve bu pik hem dayanıklılık hem de karbon korozyonu açısından önemli katkılar sağlar (Alkire *et al.* 2015).

Çizelge 4.9. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2'ye ait XRD piklerinin analizi

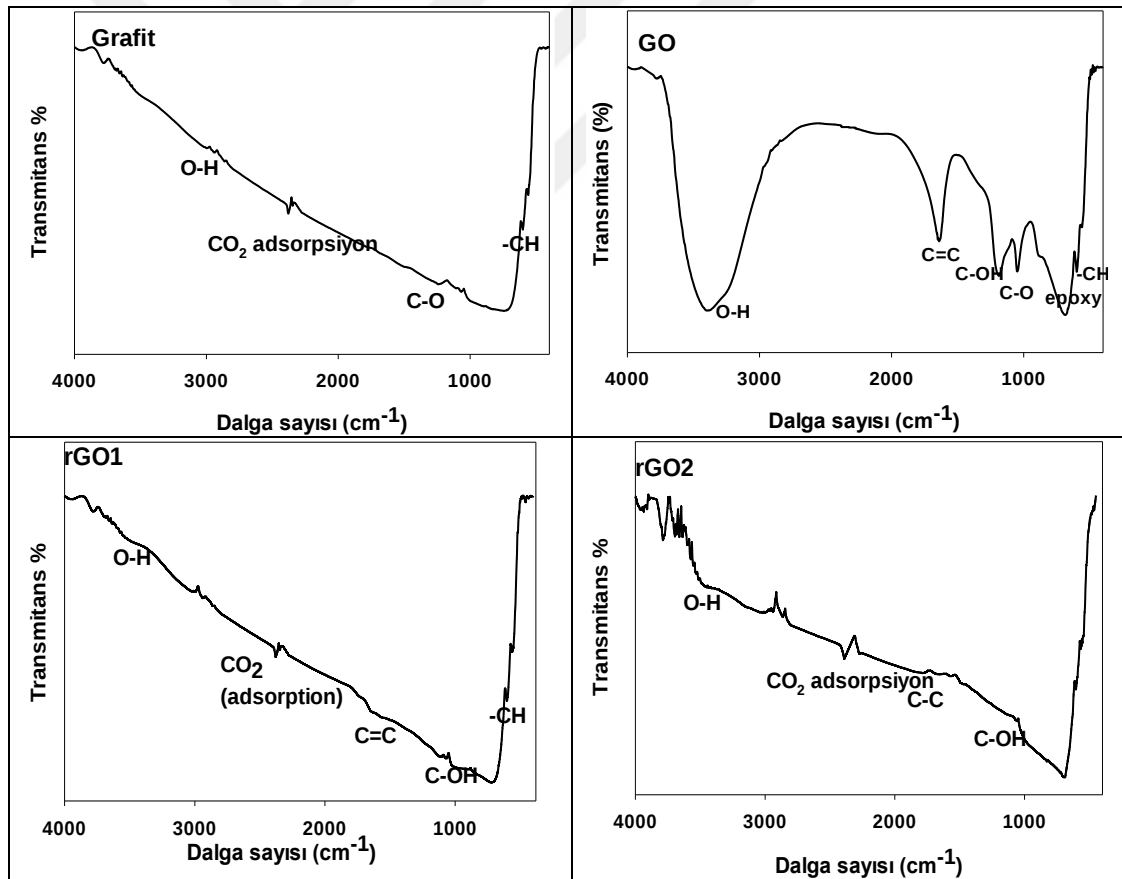
Malzeme	Pik (2θ)	d (Å)	Kristal boyutu t_c (Å)	Tabaka sayısı
Graphite	$26,6^\circ$	3,35	89,7	26,8
GO	14°	6,32	19,6	3,1
rGO1	$24,2^\circ$	3,7	10,1	2,7
rGO2	$24,2^\circ$	3,7	11,2	3



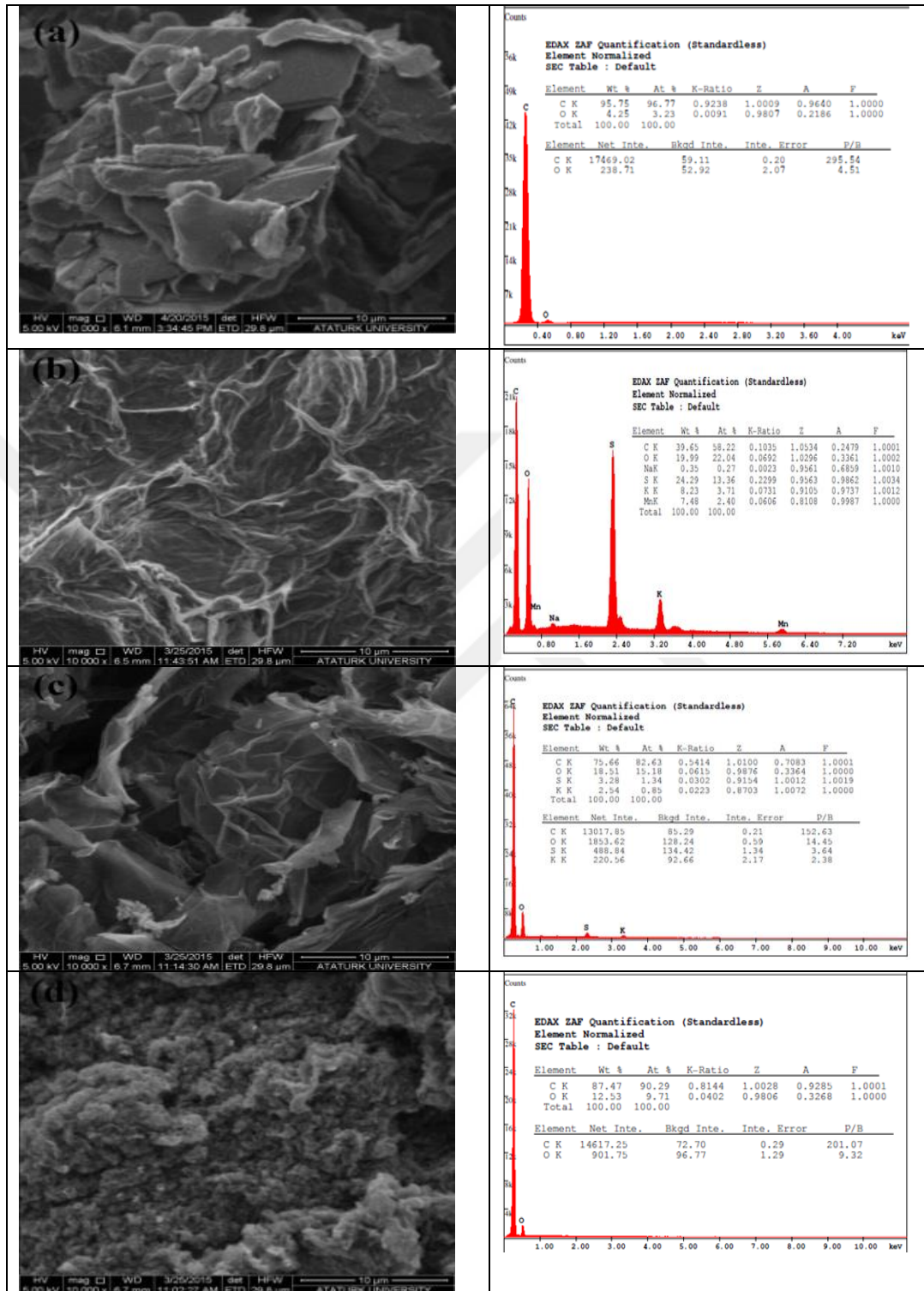
Şekil 4.15. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2'ye ait XRD sonuçları

Çizelge 4.9'da XRD piklerinin analizleri yapılarak tablo halinde özetlenmiştir. Grafitin $2\theta=26,6^\circ$ 'deki pikinin kristal boyutu Debye-Scherer denklemiyle $89,7 \text{ \AA}$ olarak bulunurken grafen tabakaları arasındaki mesafe ise $3,35 \text{ \AA}$ olarak hesaplanmıştır (hesaplamalara ilişkin ayrıntılar Ek1.'de bulunabilir). Güçlü oksidantlar ile yapılan oksidasyon işleminden sonra bu tabakalar arası mesafenin $6,32 \text{ \AA}$ kadar yükseldiği görülmektedir. Bu durum ise tabakalar arasına giren fonksiyonel oksijen grupları (hidroksil, epoksi, karboksil) ve su moleküllerine atfedilmektedir. Ancak indirgenme işleminin ardından bu tabakalar arası mesafenin $3,7 \text{ \AA}$ 'a kadar düştüğü görülmektedir. Bu durum ise tabakalar arasındaki fonksiyonel oksijen gruplarının uzaklaştırılması ile açıklanabilir. Her iki indirgenme yöntemiyle de elde edilen geniş pikler yeni latis yapısı ile oluşturulmuş ve bir kaç tabakadan oluşan rGO'leri ima etmektedir.

Şekil 4.16'da ise grafit ile birlikte sentezlenen GO ve rGO'lara ait FTIR spektrumları gösterilmektedir. Grafitin yüksek karbon içeriğinden dolayı FTIR spektrumunda belirgin pikler alınamamaktadır. Ancak grafitin oksidasyonu sonrasında yapıya dahil olması beklenen epoksi, karboksil ve hidroksil gibi fonksiyonel grupların varlığı GO için alınan FTIR spektrumunda görülmektedir. GO'daki oksijen içeren bu fonksiyonel grupların indirgeyiciler tarafından indirgendiği alınan FTIR spektrumları ile doğrulanmıştır. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi indirgeme işleminden sonra C=O gerilme titreşim piki, O-H gruplarının titreşim ve deformasyon piki ve C-O gerilme pikinin şiddetleri önemli ölçüde azalmaktadır ve bazıları tamamen kaybolmaktadır. Bu gözlemler GO'daki oksijen gruplarının indirgendiğinin göstergesidir.

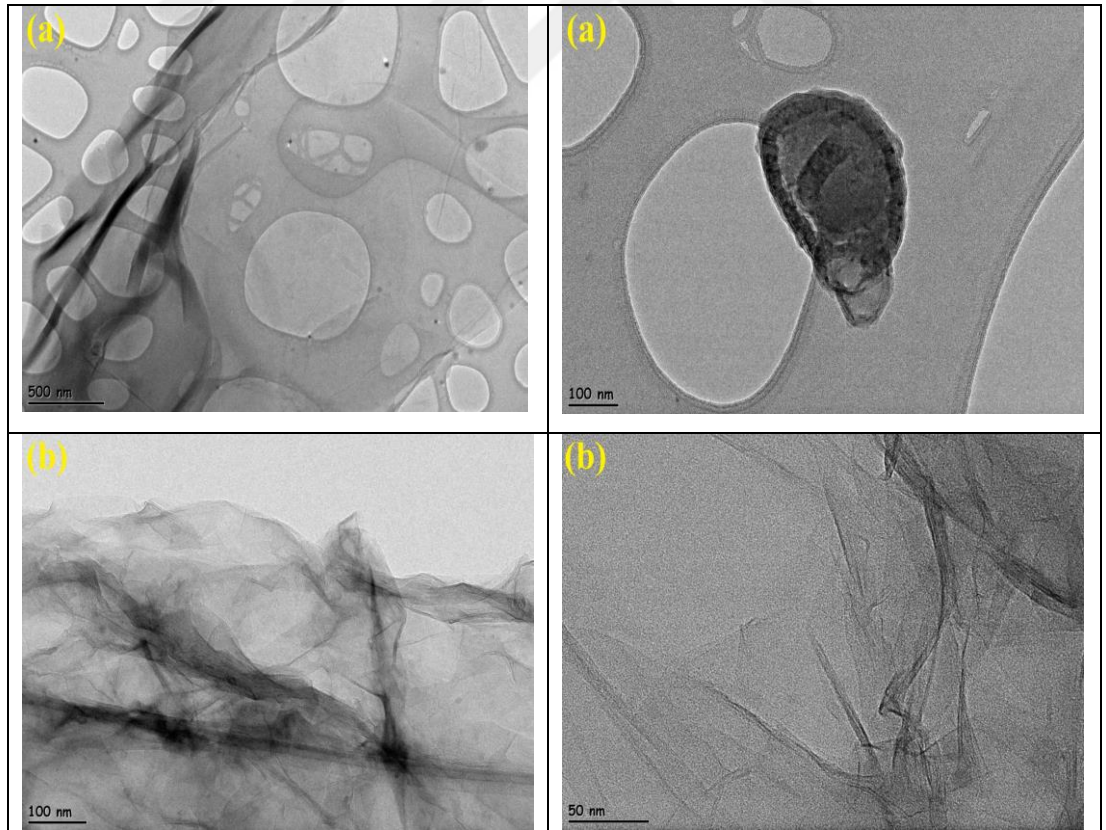


Şekil 4.16. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2'nin FTIR spektrumları



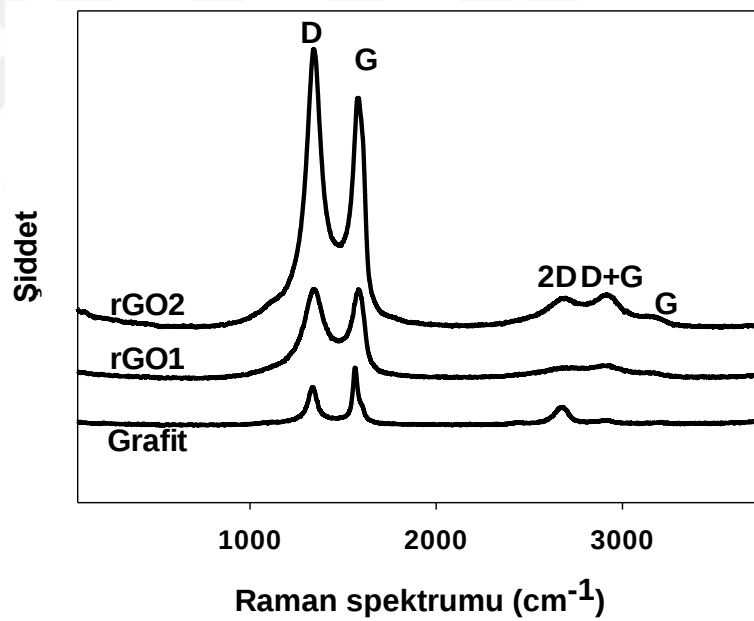
Şekil 4.17. SEM ve EDS sonuçları (a) grafit (b) GO (c) rGO1 (d) rGO2

Grafit, GO ve rGO'ların morfolojik analizlerinin yanı sıra malzemede bulunan elementlerin ve bu elementlerin yüzdesel birleşme oranlarının belirlenmesi için SEM görüntüleri ve EDS'leri alınmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de verilmiştir. SEM sonuçlarına bakıldığında pürüzsüz grafit yapısının oksidasyon işleminden sonra kaba ve gözenekli bir yapıya dönüştüğü ve fonksiyonel oksijen grupları nedeniyle oksijen miktarının arttığı görülmektedir. Ayrıca sentez prosedüründen gelen S, K, Mn, Na gibi elementlerin yapı içerisinde olduğu alınan EDS sonuçlarında görülmektedir. GO'nun iki farklı indirgeyici ile indirgenmesinin ardından elde edilen rGO1 ve rGO2'nin SEM ve EDS sonuçları dikkate alındığında ise farklılıkların bulunduğu ve rGO1 yapısı içerisinde bazı safsızlıkların hala yapı içerisinde yer aldığı, tam bir indirgenmenin yapılamadığı EDS sonuçlarında görülürken bu safsızlıklar rGO2'de görülmemektedir.



Şekil 4.18. TEM resimleri a) rGO1 b) rGO2

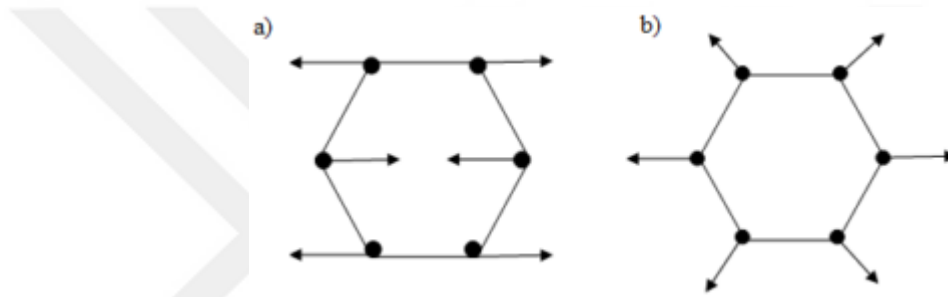
Şekil 4.18’de ise rGO’lara ait TEM resimleri verilmektedir. Elde edilen görüntülerde rGO’lar düzlem içinde birkaç ince dalgalanma ile saydam bir ultra ince filme benzemektedirler. Literatürde yer alan grafitte ait opak ve pürüzsüz TEM görüntülerinden oldukça farklıdır. Mükemmel iki boyutlu grafen kristalinin termodinamik olarak kararsız olduğu bilinmektedir (Meyer *et al.* 2007), bu nedenle elde edilen rGO’larda termodinamik kararlılık için iki boyutlu kırışıklıklar ve dalgalanmalar oluşmaktadır (Carlsson 2007). Dolayısıyla, bu çalışmada hazırlanan saydam ve dalgalı özellikteki rGO’lar, birkaç tabakadan oluştuğu gerçeğini ortaya koymaktadır. BET ile elde edilen spesifik yüzey alanları dikkate alındığında ise teorik değerinden ($2360 \text{ m}^2/\text{g}$) oldukça küçük olduğu görülmektedir. Bu da tabakaların agglomere ve üst üste çakışan kısımlarının varlığını göstermektedir (Mikhailov 2011).



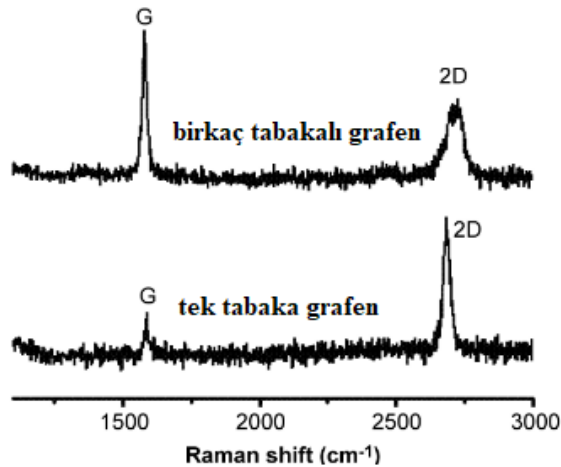
Şekil 4.19. Grafit, rGO1 ve rGO2’ye ait Raman spektrumları

Grafen tabakalarının yapısal değişimlerinin incelemek için grafit ve rGO’ların Raman spektrumları alınmıştır ve sonuçları Şekil 4.19’da gösterilmektedir. rGO’ların ve grafitin Raman spektrumları oldukça benzerdir ancak spektrumlar dikkatli incelendiğinde, tabaka sayısı ile birlikte raman çizgilerinde küçük karakteristik kaymalar meydana geldiği gözlemlenmektedir (Ferrari *et al.* 2006).

Alınan Raman spektrumlarında D ve G olmak üzere iki ana pikin 1347 cm^{-1} ve 1583 cm^{-1} civarında yer aldığı görülmektedir. G piki Brillouin bölgesinin merkezindeki E_{2g} fononuyla ilişkilidir (Ferrari and Robertson 2000). Yani sp^2 eşleşmiş karbon atomlarının doğrusal olarak içeri ve dışarı hareketine karşılık gelir (Şekil 4.20). Bütün sp^2 bölgelerinde meydana geldiği için bağ-gerilme hareketi olarak da adlandırılır. D piki ise sp^2 atomlarının düzlem dışı hareketinden kaynaklanmaktadır ve yapıda kusurların varlığında bu pik gözlenmektedir. Yani D piki ve onun şiddeti yapıdaki bozukluklar ile ilgilidir (Allen *et al.* 2009).



Şekil 4.20. a) E_{2g} bağ gerilmesi G modu b) A_{1g} düzlem dışı gerilmesi D modu



Şekil 4.21. Tek tabaka ve birkaç tabakalı grafen için Raman spektrumu (Anonim 2017)

2700 cm^{-1} (yaklaşık olarak $8065\text{ cm}^{-1}/\text{eV}$) civarındaki pik ise “2D piki” olarak bilinmektedir ve Brillouin bölgesindeki K noktası etrafındaki fononlardan

kaynaklanmaktadır (Ferrari *et al.* 2006). Bu pik grafen tabakalarının sayısını belirlemede kullanılmaktadır. Örneğin, Şekil 4.21’de verilen Raman spektrumunun 2D bandının şekli ve pik şiddeti tek katmanlı ve birkaç katmanlı grafen için değişiklik göstermektedir. Tek tabaka grafende bu pik oldukça şiddetli ve keskindir.

Çizelge 4.10’da ise D ve G piklerinin şiddetleri ve ID/IG oranları verilmektedir. ID/IG oranı arttıkça, sp^2 bağlarının kırıldığı ve bu da yapı içerisinde daha fazla sp^3 bağı oluştuğunu ve yapıdaki kusurların arttığı bilinmektedir (Ferrari 2006). Bu anlamda rGO2, rGO1’e kıyasla yapısında daha fazla kusur ihtiva etmektedir.

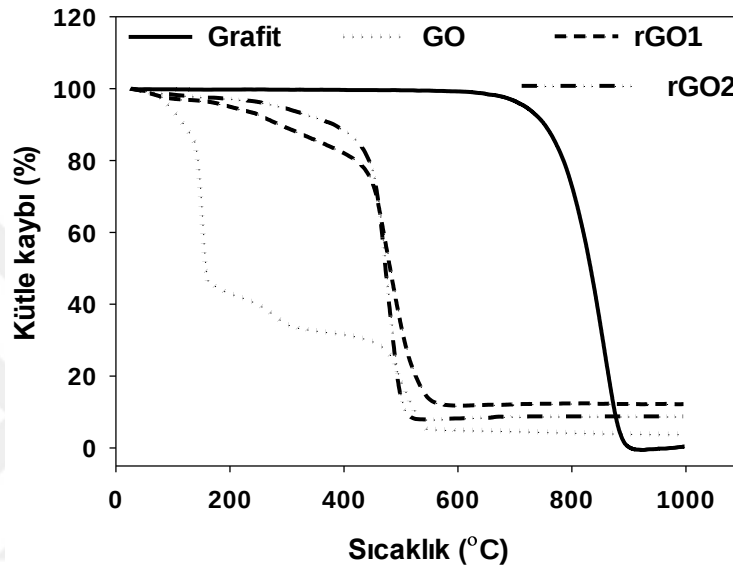
Çizelge 4.10. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2 için D, G ve ID/IG şiddetleri

Malzeme	D piki şiddeti (a.u.)	G piki şiddeti (a.u.)	ID/IG
Grafit	633	1303	0,49
rGO1	1479	1798	0,82
rGO2	5817	4728	1,23

Şekil 4.22’de malzemelerin termal davranışlarına ait TGA sonuçları yer almaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, bu malzemeler arasında termal dayanımı en yüksek olan malzeme grafitir. İlk kütle kaybı ise 100°C’de GO’nun TGA’sında görülmektedir ve GO’nun yapısından bulunan suyun uzaklaştırılmasına atfedilmektedir. Sıcaklık arttıkça (yaklaşık 160-450°C) GO’nun yapısında bulunan fonksiyonel oksijen gruplarının (epoksi, karboksil, hidroksil, karbonil) bozunmasıyla birlikte önemli kütle kayıpları görülmektedir (Tavafoghi *et al.* 2015; Hanifah *et al.* 2015) ve GO’nun 530°C civarındaki bozunması, GO’nun indirgemesinin tamamlandığını göstermektedir (Cho *et al.* 2013). rGO1 ve rGO2 malzemelerinin termal bozunmaları ise yaklaşık olarak 210-510°C aralığında gözlenmiştir. Bu da yine yapılarında bulunan fonksiyonel oksijen gruplarının bozunmasına atfedilmektedir. Ayrıca rGO1’in termal dayanımının rGO2’e kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir.

rGO1 ve rGO2 malzemelerinin elektriksel iletkenlik ölçümleri ise dört probu sistem kullanılarak tayin edilmiştir. Bu amaçla, ilk olarak toz halindeki bu malzemeler 10

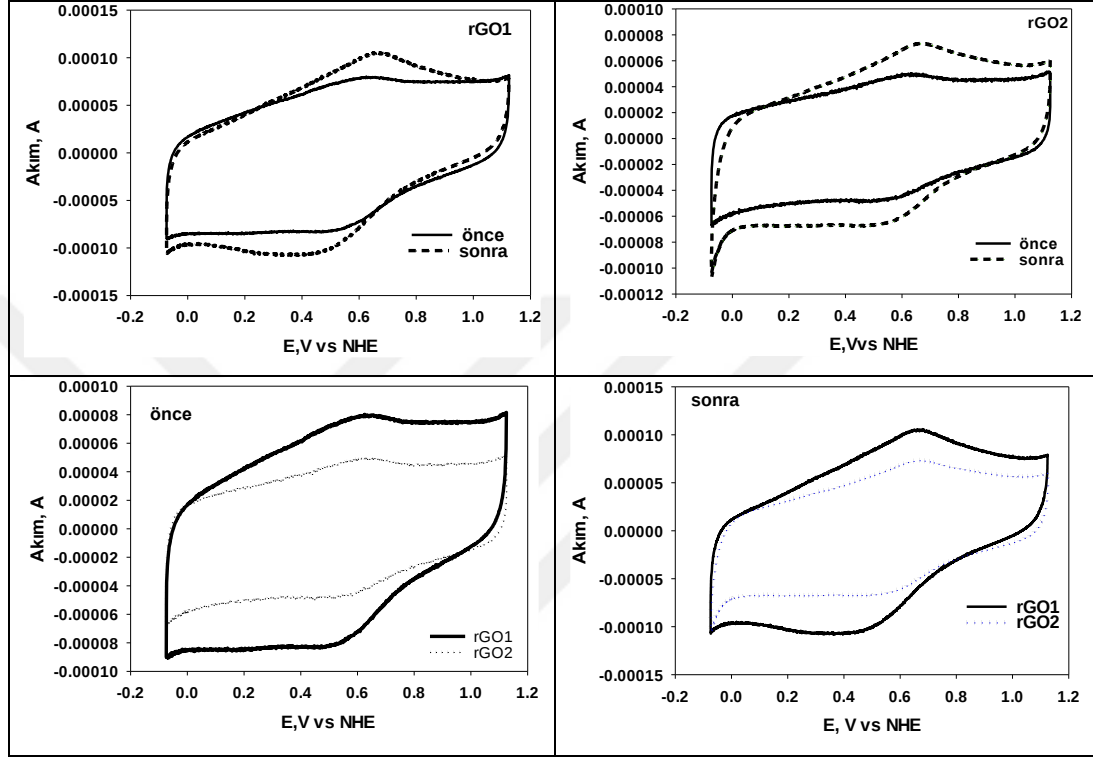
tonluk basınç altında özel kalıplar içerisinde üçer dakika bekletilerek pelet haline getirilmiştir. Daha sonra peletin farklı noktalarında direnç ölçümleri yapılarak elektriksel iletkenlik hesabı yapılmıştır. rGO1'in elektriksel iletkenliği 18,4 S/cm olarak bulunurken rGO2'nin elektriksel iletkenliği ise 1,7 S/cm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.22. Grafit, GO, rGO1 ve rGO2'ye TGA sonuçları

Sentezi gerçekleştirilen rGO1 ve rGO2 malzemelerinin yakıt pili zorlu koşulları altında karbon korozyonuna karşı dayanımlarını belirlemek için CV testleri gerçekleştirilmiştir. Bu anlamda, Bölüm 3.2.2.1'de verilen CV mürekkep prosedürü 22 $\mu\text{gMalzeme}/\text{cm}^2$ yükleme olacak şekilde hazırlanmıştır ve deneylerde 1 M H_2SO_4 çözeltisi elektrolit olarak kullanılmıştır. Karbon korozyon testini gerçekleştirmek için de, elektrot 24 saatlik bir süre boyunca 1,2 V'ta bekletilmiştir ve daha sonra korozyona uğramamış (fresh elektrot) ve korozyona uğramış elektrot için akım-voltaj eğrileri sağlanmıştır. Elde edilen bu akım-voltaj eğrileri ise Şekil 4.23'de gösterilmektedir. rGO1 ve rGO2 akım-voltaj eğrisine baktığımız zaman desteğin 0,4-0,8 V arasındaki oksidasyon pikinin korozyon sonrasında çok daha belirgin bir hale geldiğini görmekteyiz. Bu pikin rGO yüzeyinde meydana gelen hidrokinon-kinon (HQ-Q) redoks reaksiyonu sonucu oluşan yüzeydeki oksit oluşumundan kaynaklandığı bilinmektedir. rGO1 ve rGO2'ye ait korozyon öncesi ve korozyon sonrası için alınan akım-voltaj eğrilerine baktığımız

zaman ise, rGO1 destek malzemesinden elde edilen akım değerinin daha yüksek olduğunu görmekteyiz.



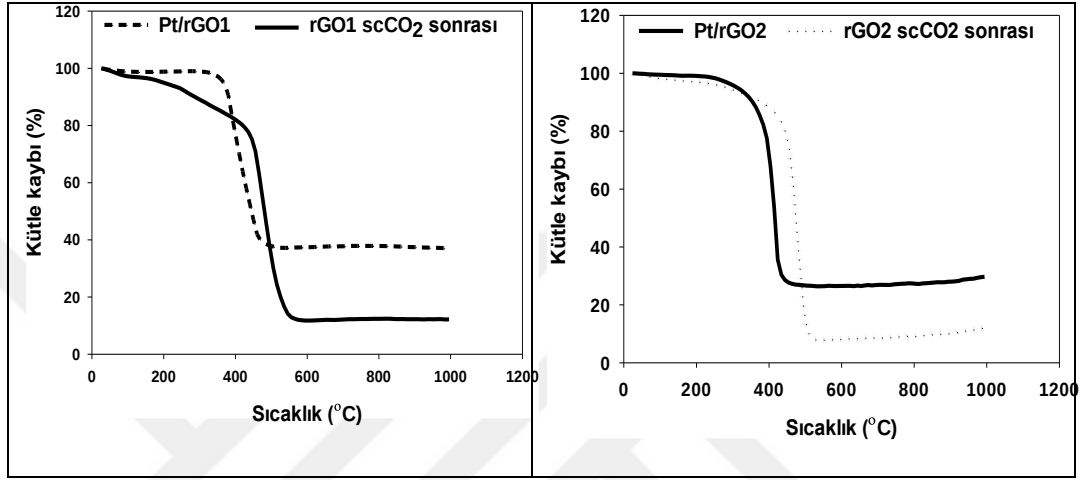
Şekil 4.23. rGO1 ve rGO2 destek malzemelerinin CV sonuçları

CV'leri alınan rGO1 ve rGO2 destek malzemelerine daha sonra scCO_2 depozisyon yöntemi ile Pt nanoparçacıkları yüklenerek yakıt pili performans testleri gerçekleştirilmiştir. Bunun için destek malzemesinden 0,1g alınırken, Pt öncülünden 0,2g alınmış ve scCO_2 şartları 12 MPa, 308 K olarak belirlenmiştir.

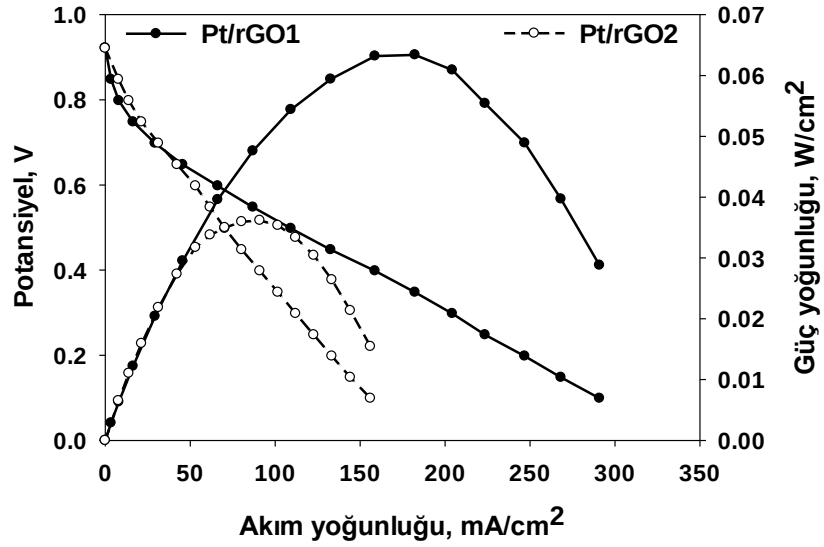
Çizelge 4.11. Pt/rGO1 ve Pt/rGO2 katalizörlerinin yüzde Pt miktarları

Katalizör	Pt öncül miktarı [g]	Pt [wt.%]
Pt/rGO1	0,2	25,2
Pt/rGO2	0,2	20

rGO1 ve rGO2 destek malzemeleri üzerine yüklenen Pt miktarlarının yüzde tayini için de TGA'ları alınmıştır ve sonuçları Şekil 4.24'de gösterilmektedir. Bu eğrilerden elde edilen % Pt yükleme miktarı değerleri ise Çizelge 4.11'de verilmektedir.



Şekil 4.24. Pt/rGO1 ve Pt/rGO2 için TGA eğrileri



Şekil 4.25. Pt/rGO1 ve Pt/rGO2 katalizörlerine ait pil performans eğrileri

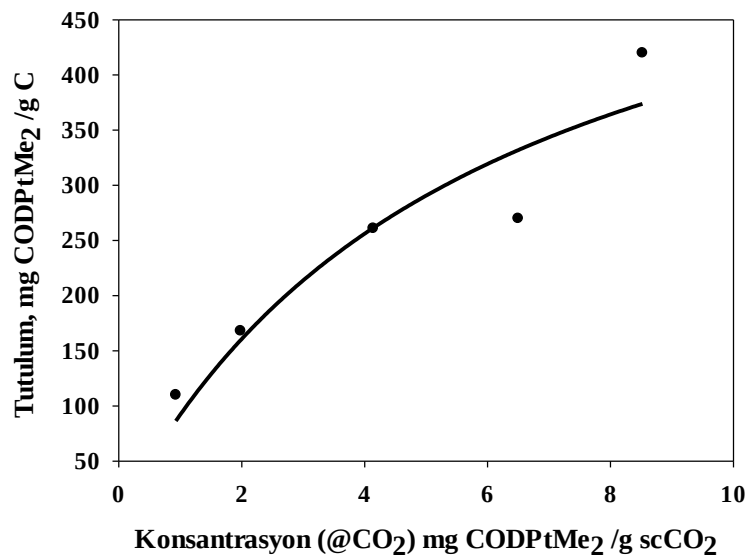
Pt/rGO1 ve Pt/rGO2 katalizörlerinin yakıt pili performanslarını gerçekleştirmek üzere ilk olarak MEA'ları hazırlanmıştır (Bölüm 3.2.2.2'de ayrıntıları verilen pil hazırlama

protokolü ile 0,4 mgPt/cm² yüklemeye sahip piller hazırlanmıştır). Daha sonra hazırlanan bu piller 600 W'lık kapasiteye sahip Henatech™ marka yakıt pili test istasyonu ile test edilmişlerdir. Elde edilen polarizasyon eğrileri ise Şekil 4.25'de gösterilmektedir. Pt/rGO1 katalizörü 0,6 V'da 66,21 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,04 W/cm² güç yoğunluğu ile sergilerken, Pt/rGO2 katalizörü 0,6 V'da 53,06 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,032 W/cm² güç yoğunluğu sergilemektedir.

Elde edilen bu bilgiler ışığında rGO1'in yakıt pili uygulamalarında destek malzemesi olarak kullanımının daha uygun olduğu görülmektedir ve bu nedenle çalışmalara rGO1 destek malzemesi ile devam edilmiştir.

4.2.2. rGO1 ile adsorpsiyon çalışması

Şekil 4.26'da Pt organometal öncülün rGO1 üzerinde scCO₂'de (308 K ve 12 MPa) adsorbsiyon izotermi verilmektedir. İzoterminden de görüldüğü üzere, öncülün tutulumu artan öncül miktarı ile artış göstermektedir ve adsorpsiyon izotermi Bölüm 4.1.2'de verilen eşitlik (4.1) yardımıyla Langmuir modeline fit edilmiştir. Regresyon analizleri ile Langmuir denge sabitleri hesaplanarak Çizelge 4.12'de verilmektedir.



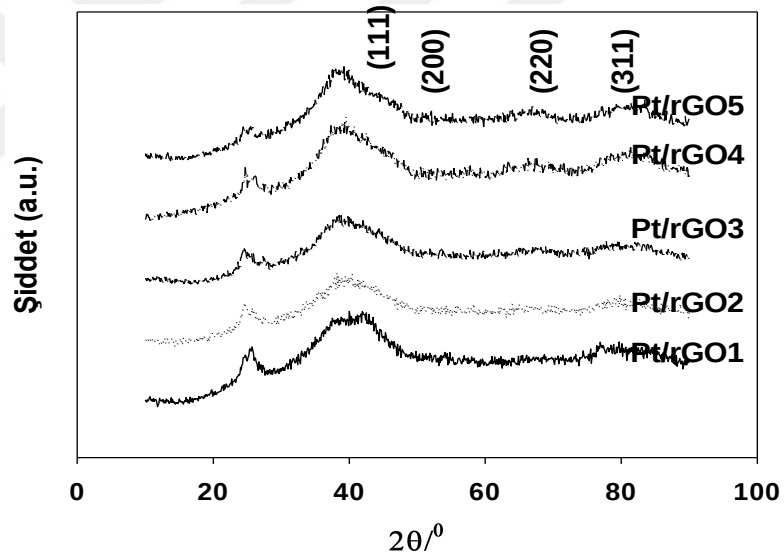
Şekil 4.26. CODPtMe₂ öncülünün rGO1 üzerinde scCO₂'de adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.12. CODPtMe₂, scCO₂ ve rGO1 için Langmuir denge sabitleri

Katalizör	K_1	Q_o	$K_1 Q_o$	R^2
Pt/rGO1	0,1713	630	107,919	0,94

4.2.3. rGO1 destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyon sonuçları

Farklı Pt öncül miktarları kullanılarak scCO₂ depozisyon yöntemi ile hazırlanan Pt/rGO katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 4.27’de gösterilmektedir ve Çizelge 4.13’de de kullanılan öncül miktarları ve bu miktarlara karşılık gelen katalizörlere verilen kod isimleri yer almaktadır.

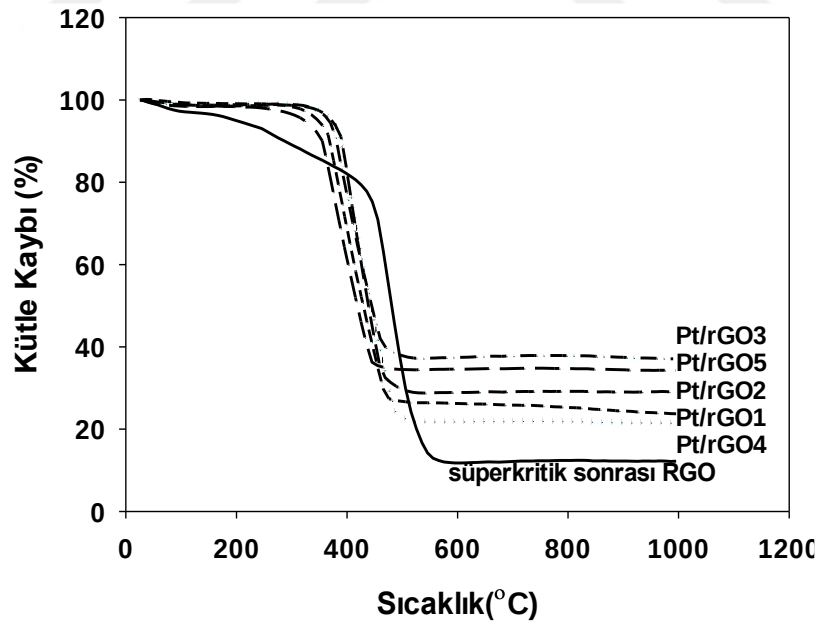
**Şekil 4.27.** Pt/rGO katalizörlerinin XRD sonuçları

Şekil 4.27’de verilen ve $2\theta=26^\circ$ de yer alan kırınım piki karbon (0 0 2) ye atfedilirken $2\theta =39,4^\circ$, $46,6^\circ$, $67,5^\circ$ ve $81,5^\circ$ de yer alan kırınım pikleri yüzey merkezli kübik Pt kristalinin karakteristikleridir ve sırasıyla (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) düzlemlerine karşılık gelmektedir. Ayrıca, bu pikler Pt nanoparçacıklarının destek malzemesi üzerine başarılı bir şekilde yüklendiğini ispatlamaktadır.

Çizelge 4.13. Hazırlanan katalizörlerin Pt öncül miktarına bağlı olarak yapılan isimlendirmesi

Pt öncül miktarı (g)	rGO1 miktarı (g)	Katalizör adı
0,05	0,1	Pt/rGO1
0,1	0,1	Pt/rGO2
0,2	0,1	Pt/rGO3
0,3	0,1	Pt/rGO4
0,4	0,1	Pt/rGO5

TGA ölçümleri hava atmosferinde oda sıcaklığında rGO destek malzemesi üzerindeki % Pt miktarının tespiti için kullanılmıştır. Şekil 4.28’de Pt/rGO katalizörlerinin sıcaklığa bağlı olarak kütle kaybı gösterilmektedir ve elde edilen % Pt yükleme miktarları Çizelge 4.14’de verilmektedir. TGA sonuçlarına göre, sentezde kullanılan Pt öncül miktarı arttıkça destek üzerinde yüklenen Pt miktarı da artmaktadır ancak bir noktadan sonra yükleme miktarında çok büyük bir değişme görülmemektedir.

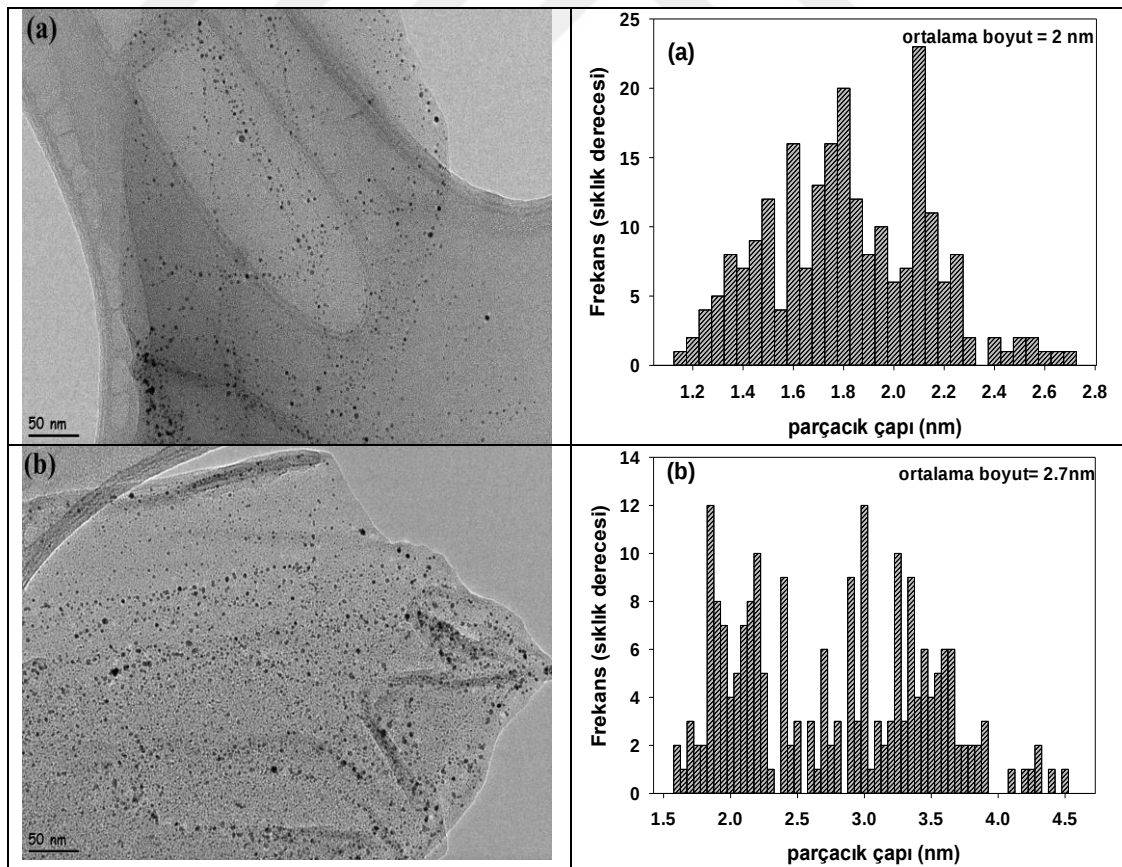


Şekil 4.28. Farklı Pt yüzdeliğine sahip Pt/rGO katalizörlerin ve scCO₂ depozisyon sonrası elde edilen rGO’nun termogravimetrik analizi

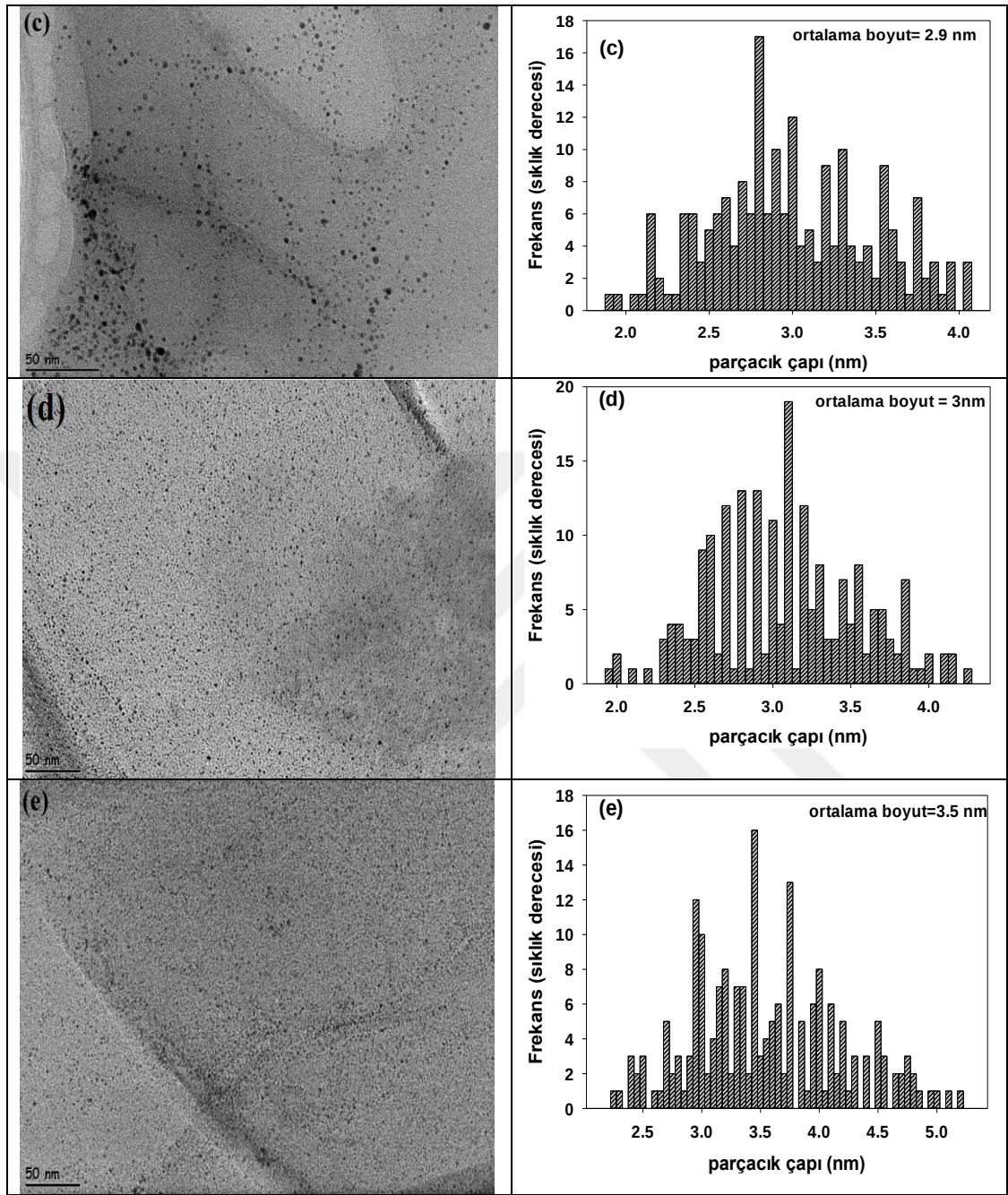
Pt nanoparçacıklarının destek malzemesi üzerindeki dağılımlarının görüntülenmesi, homojenliğinin belirlenmesi ve parçacık boyut analizi için TEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.29'da verilmekte olan bu TEM görüntülerinde rGO destek malzemesi üzerinde son derece homojen dağılmış ve hemen hemen küresel olan Pt nanoparçacıklarının scCO₂ depozisyon yöntemiyle başarılı bir şekilde hazırlandığı görülmektedir.

Çizelge 4.14. Hazırlanan katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri

Pt öncül miktarı (g)	Katalizör	Pt wt. %	Pt parçacık boyutu (nm)
0,05	Pt/rGO1	10	2
0,1	Pt/rGO2	16,8	2,7
0,2	Pt/rGO3	25,2	2,9
0,3	Pt/rGO4	15,1	3
0,4	Pt/rGO5	23,2	3,5



Şekil 4.29 (devam)

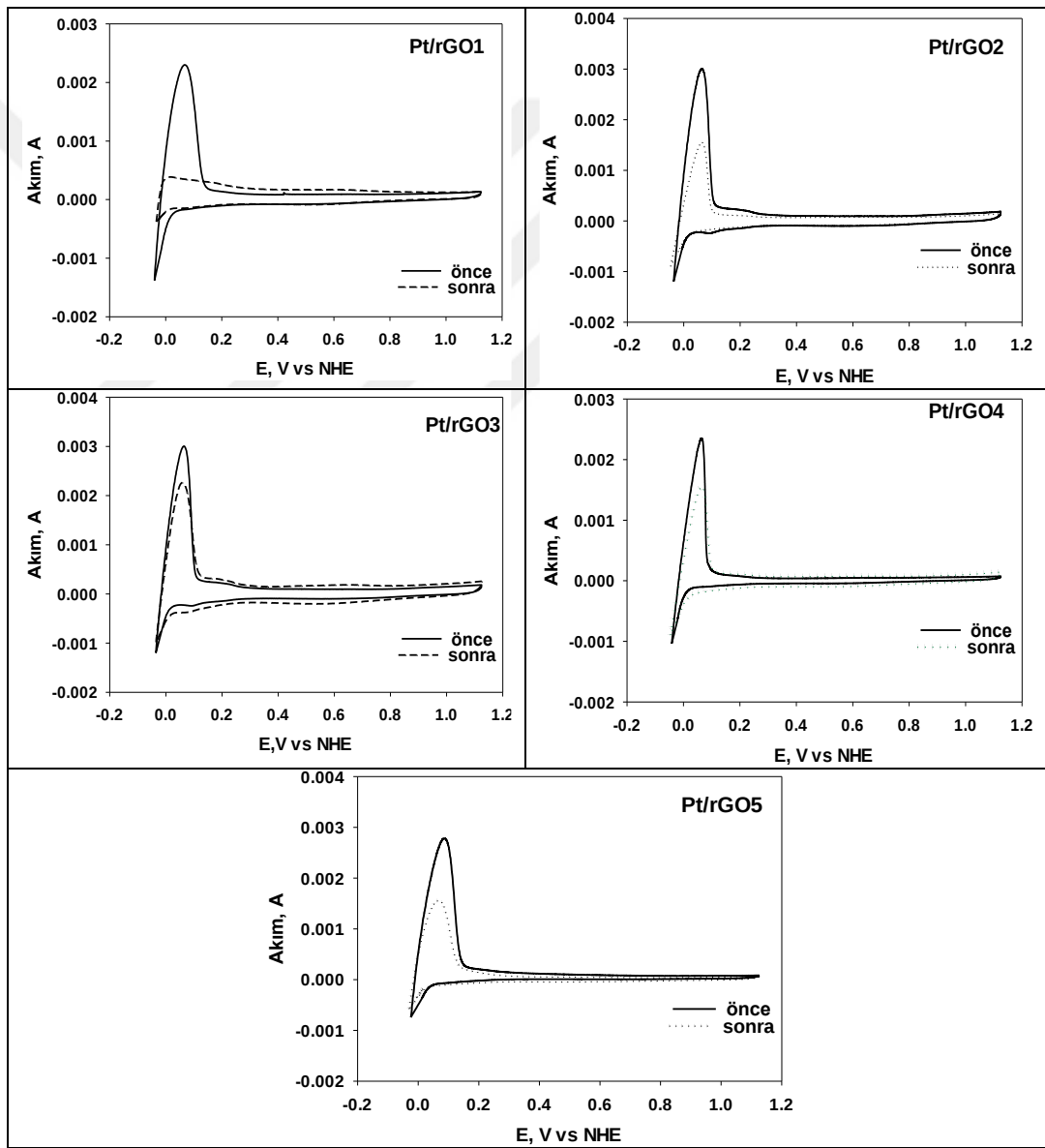


Şekil 4.29. Farklı Pt yüzdeliklerine sahip katalizörlerin TEM görüntüleri ve Pt parçacık boyut analizleri (a) Pt/rGO1 (b) Pt/rGO2 (c) Pt/rGO3 (d) Pt/rGO4 (e) Pt/rGO5

Pt nanoparçacıklarının boyut analizi için ImageJ programı kullanılmıştır ve parçacık boyutlarının 2-3,5 nm arasında değiştiği belirlenmiştir.

4.2.4. rGO1 destekli Pt katalizörlerin CV sonuçları

CV testleri ticari GNPs destekli katalizörlerde olduğu gibi sentezlenen rGO'lu katalizörler için de uygulanarak, bu katalizörlerin karbon korozyonuna karşı dayanımları belirlenmiştir. Şekil 4.30'da ise elde edilen akım-potansiyel karakteristikleri gösterilmektedir.



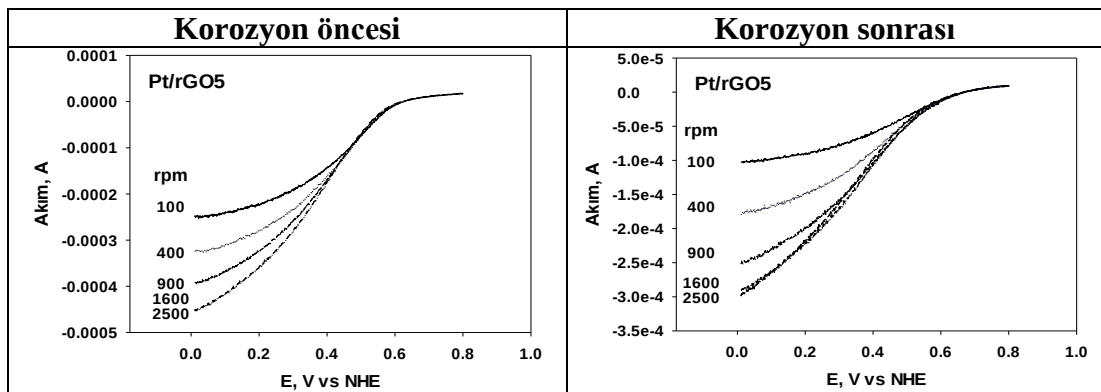
Şekil 4.30. Farklı Pt yüzdeliklerine sahip Pt/rGO katalizörlerinin CV sonuçları

Katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanları 50 çevrimden sonra karbon korozyonu öncesi ve sonrası olarak bütün katalizörler için hesaplanmıştır (Çizelge 4.15). En fazla kayıp %75 ile Pt/rGO1 katalizöründe görülürken en az kayıp %12,8 ile Pt/rGO3 katalizörüne ait olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.15. Pt/rGO katalizörlerin korozyon öncesi ve korozyon sonrası ESCA ve % ESCA kayıp değerleri

Katalizör	ECSA (m ² /g)		ECSA kaybı (%)
	Korozyon öncesi	Korozyon sonrası	
Pt/rGO1	49	12,1	75
Pt/rGO2	69,8	24,3	65,2
Pt/rGO3	60,1	52,4	12,8
Pt/rGO4	43,5	35,4	18,6
Pt/rGO5	41,3	31,8	23

Pt/rGO katalizörlerinin ORR aktiviteleri ise döner disk elektrot (RDE) kullanılarak incelenmiştir ve katalizörlerin her birinin ORR aktiviteleri karbon korozyonu öncesi ve sonrası olmak üzere farklı açılal hızlarda (100, 400, 900, 1600 ve 2500 rpm) değerlendirilmiştir.



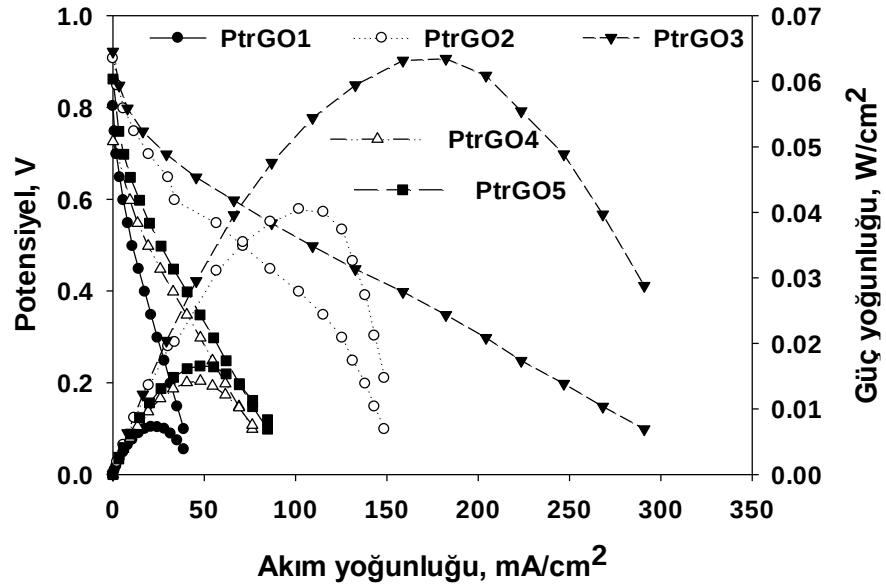
Şekil 4.31. Pt/rGO5 katalizörüne ait korozyon öncesi ve sonrası hidrodinamik voltamogramlar

Şekil 4.31’de örnek olarak Pt/rGO5 katalizörüne ait korozyon öncesi ve sonrası için hidrodinamik voltamogramlar verilmektedir. Açılal hız arttıkça GC elektrotunun üzerindeki tabaka gittikçe inceler (kütle transfer sınırlama etkisi azalır) ve iyonların

elektrot üzerindeki transferi daha kolay olur. Asit ortamında düşük oksijen çözünürlüğü nedeniyle katalizörün ORR'si hidrokinamik koşullara bağılılık göstermektedir ve bu koşullar Şekil 3.15'de şematik olarak belirtilmiştir.

4.2.5. rGO1 destekli Pt katalizörlerin PEM yakıt pili sonuçları

Pt/GNPs katalizörlerin PEM yakıt pili performansları değerlendirilmek üzere Bölüm 3.2.2.2'de ayrıntıları verilen pil hazırlama protokolü ile 0,4 mgPt/cm² yüklemeye sahip piller hazırlanıp, HenatechTM marka yakıt pili test istasyonu ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.32'de verilen polarizasyon grafiğine göre en iyi performansı % 25,2 oranında Pt yükleme miktarına sahip Pt/rGO3 katalizörü 0,6 V'da 66,2 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,04 W/cm² güç yoğunluğu ile göstermektedir. En düşük performansı ise Pt/rGO1 yani %10 oranında Pt miktarına sahip olan katalizör 0,6 V'da 5,7 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,0035 W/cm² güç yoğunluğu ile sergilemektedir.



Şekil 4.32. Pt/rGO katalizörlerine ait PEM yakıt pili sonuçları

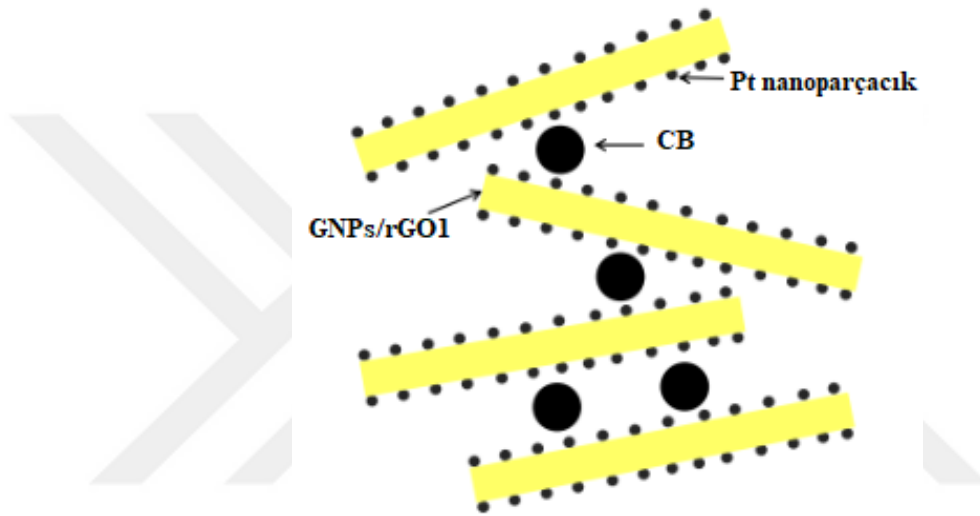
4.3. GNPs/CB Hibrit Desteği ile Yapılan Çalışmalar

Yakıt pillerinin yaygın olarak kullanımının sağlanabilmesi için aşılması gereken iki

önemli engel bulunmaktadır. Bunlar dayanıklılık ve maliyettir. Bu nedenle yüksek kalitede PEM yakıt pilleri geliştirmek için maliyeti düşürme ve dayanıklılığı geliştirmeye yönelik çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu anlamda yakıt pili performansını doğrudan etkileyen anot ve katot elektrotlarında kullanılacak olan yüksek katalitik aktiviteye sahip katalizörler büyük önem taşımaktadır. Son yıllarda grafen gibi yüksek yüzey alanına sahip destek malzemeler katalizör desteği olarak tercih edilmektedir. Grafen, sahip olduğu yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, hızlı elektron taşınımı, mükemmel mekanik sağlamlık ve iki boyutlu yapısı nedeniyle geniş yüzey alanı gibi sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle katalizör desteği olarak kullanılabilir (Seselj *et al.* 2015; Quesnel *et al.* 2015). Ancak elektrot fabrikasyonu boyunca Pt nanoparçacıkları bir katalizör tabakası oluşturmak için yatay olarak yığılır (Iwan *et al.* 2015). Bu yığılma, Pt katalitik merkezlerinde belirgin bir kayba ve özellikle çalışma esnasında daha yüksek akım yoğunluğunda reaktan moleküllerine daha yüksek difüzyon direncine neden olur (Marinkas *et al.* 2013; Seselj *et al.* 2015; Quesnel *et al.* 2015; Iwan *et al.* 2015). Bu nedenle, grafen/karbon siyahı bazlı hibrit destekleri, grafenin yüksek elektriksel iletkenliğinden ve yüksek yüzey alanından aynı anda yararlanıldığında difüzyon direncinde azalma potansiyeline sahip olabilirler.

Literatür incelendiğinde de son yıllarda hibrit destekli Pt katalizörler oldukça ön plana çıkmaktadır. Örneğin, Park ve arkadaşları (Park *et al.* 2011) yaptıkları çalışmada karbon siyahını Pt yüklü grafen tabakaları arasında mesafe tutucu (spacer) olarak kullanarak 0,2 mgPt/cm yükleme ile hazırladıkları pillerde maximum 200 mW/cm güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Bir başka çalışmada ise Woo ve arkadaşları (Woo *et al.* 2013) grafen-karbon siyahı destekli PtRu elektrokatalizörleri hazırlamışlardır. Park' ın çalışmasına benzer olarak karbon siyahını mesafe tutucu olarak kullanmışlardır. Li ve arkadaşları da (Li *et al.* 2012) Pt yüklü indirgenmiş grafen oksit (Pt/rGO) ile karbon siyahını mekaniksel olarak karıştırarak hibrit kompozit malzeme hazırlamışlardır. Böylece karbon siyahının eklenmesi ile Pt/rGO tabakaları arasındaki parçacıklarının ve rGO'un yığılmasının etkin bir şekilde önlenebileceğini düşünmüşlerdir. Ancak yaptıkları çalışmada yakıt pili sonuçları rapor edilmemiştir.

Bu aşamada ise literatürde yer alan çalışmalardan farklı olacak şekilde GNPs ve CB farklı yüzdelikler ile bir araya getirilerek katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır (Şekil 4.33). Daha sonra bu farklı yüzdelikler ile oluşturulan GNPs:CB hibrit destekler üzerine Pt nanoparçacıkları $scCO_2$ depozisyon tekniği ile oluşturulmuştur ve ardından hazırlanmış olan bu hibrit destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.33. GNPs veya rGO1'nin CB ile oluşturduğu hibrit destekli Pt katalizörlerinin şematik gösterimi

4.3.1. GNPs/CB hibrit destek malzemelerinin fizikokimyasal karakterizasyonları

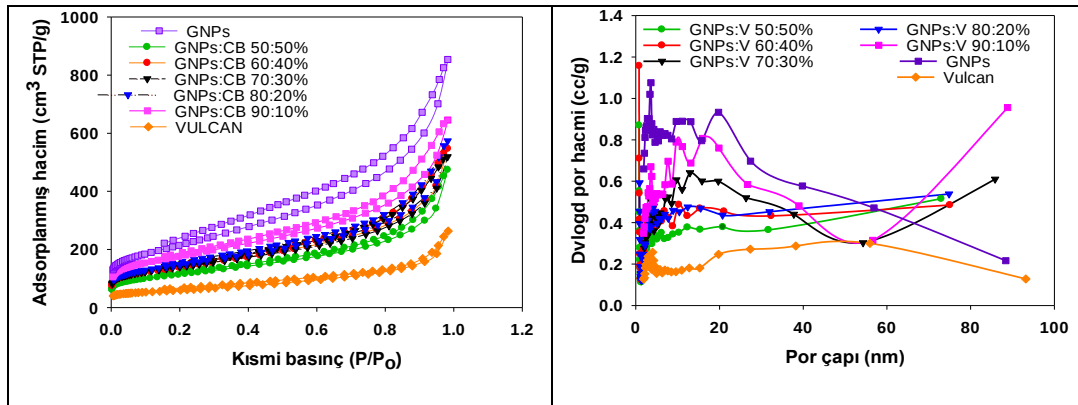
Yapısal özellikler, katalizör desteğinin performansını belirlemede en önemli faktörlerden biridir. Çünkü bir katalizörün aktivitesi, reaksiyona giren katalizörün yüzey alanı ile ilişkilidir ve genellikle aynı katalizör hazırlama yöntemi için artan destek yüzey alanı ile artış göstermektedir. Fakat bu çalışmada yüzey alanının yanı sıra por hacminin ve por boyut dağılımının da katalizör aktivitesi üzerinde büyük bir etkisi olduğunu görmekteyiz. Çizelge 4.16'da hazırlanan hibrit destek malzemelerinin yüzey alanı, por hacmi ve por boyut dağılımları gösterilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre, desteklerin yüzey alanları 208-759 m^2/g arasında değişiklik göstermektedir ve artan GNPs miktarına bağlı olarak artış göstermektedir. Çünkü por hacmi GNPs miktarı ile artmaktadır. Fakat bu her zaman arzu edilen bir durum değildir. Çünkü, Pt

nanoparçacıklarının yüzeyleri bu porlar içerisinde kapanabilir ve bu durum elektrokimyasal inaktif katalizörlerin oluşumuna neden olabilir. Bu anlamda destek yüzey alanının yanı sıra optimum por boyutu da büyük önem taşımaktadır.

Çizelge 4.16. Destek malzemelerinin yüzey alanı, por hacmi ve por boyutu değerleri

Destek	Toplam Yüzey Alanı (m ² /g)	Toplam Por Hacmi (cc/g)	Ortalama Por Boyutu (Å (Radius))
GNPs	759,394	1,3210	<551,0
GNPs:CB 50:50 (wt.%)	397,068	0,3872	<572,4
GNPs:CB 60:40 (wt.%)	484,777	0,2360	<572,5
GNPs:CB 70:30 (wt.%)	485,178	0,8875	<549,4
GNPs:CB 80:20 (wt.%)	504,963	0,9986	<555,4
GNPs:CB 90:10 (wt.%)	649,935	1,0690	<545,9
CB	207,752	0,4073	<594,8

Destek malzemelerine ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ise Şekil 4.34’de verilmektedir ve izotermi Tip II karakteristiği ve Tip H3 histerizisi göstermektedir.

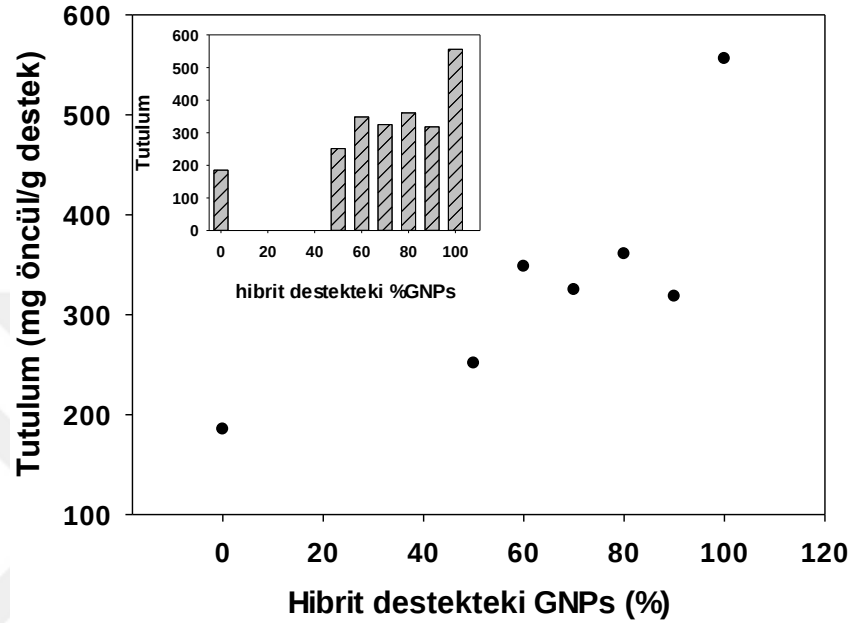


Şekil 4.34. GNPs:CB hibrit desteklerine ait BET izotermi ve por boyut dağılımları

4.3.2. GNPs/CB hibrit destek malzemeleri ile yapılan adsorpsiyon çalışması

Adsorpsiyon olayı, destek üzerine metal yükleme kontrolü için çok önemlidir. Şekil 4.35’de hibrit destekteki %GNPs’e karşı tutulum grafiği gösterilmektedir. Destek malzemesinin yapısal özellikleri önemli ölçüde öncül tutulumunu etkiler ve dolayısıyla

metal yükleme oranı değişir. Şekil 4.35’de verilen grafikte de görüldüğü üzere bütün destek malzemeleri arasında sade GNPs en yüksek tutulum değerine ve en yüksek Pt yüklemesine sahiptir.



Şekil 4.35. Hibrit destekteki %GNPs’e karşı tutulum

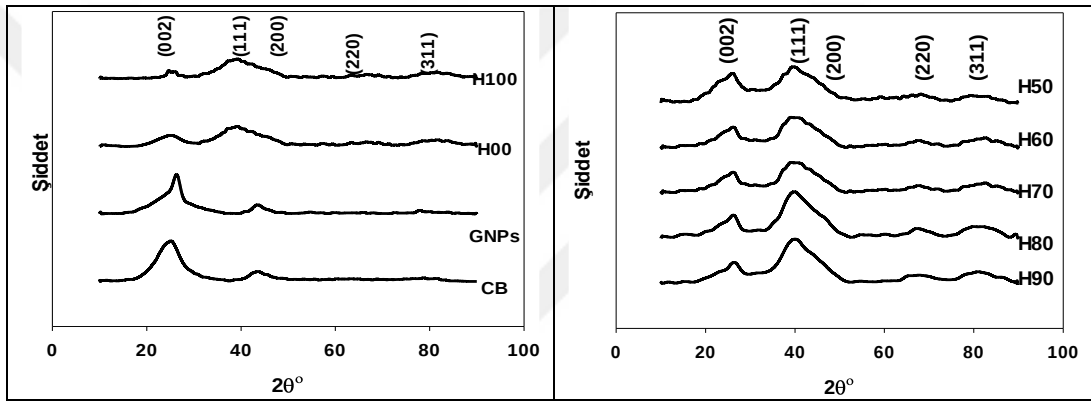
4.3.3. GNPs/CB hibrit destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyonları

Farklı yüzdelikler kullanılarak hazırlanmış olan hibrit destekli Pt katalizörlerin, isimlendirilmesi Çizelge 4.17’de gösterildiği gibi hibrit destek içerisindeki GNPs miktarına bağlı olarak yapılmaktadır.

Çizelge 4.17. GNPs ve CB yüzdeliklerine bağlı olarak katalizörlerin kodlanması

Kod	Katalizör	GNPs:CB (w:w %)
H100	Pt/GNPs	100:0
H90	Pt/GNPs:CB	90:10
H80	Pt/GNPs:CB	80:20
H70	Pt/GNPs:CB	70:30
H60	Pt/GNPs:CB	60:40
H50	Pt/GNPs:CB	50:50
H00	Pt/CB	0:100

Şekil 4.36'da ise hazırlanan katalizörlerin, GNPs'in ve CB'nin XRD sonuçları yer almaktadır. Farklı yüzdelikler kullanılarak hazırlanmış olan hibrit destek malzemeleri üzerine scCO_2 tekniği ile oluşturulan Pt nanoparçacıklarının varlığı alınan XRD grafikleriyle ispatlanmıştır. $2\theta=26,2^\circ$ de yer alan kırınım piki hekzagonal kristal grafitin (0 0 2) düzlemine atfedilirken $2\theta =39,4^\circ$, $46,6^\circ$, $67,5^\circ$ ve $81,5^\circ$ de yer alan kırınım pikleri yüzey merkezli kübik Pt kristalinin karakteristikleridir ve sırasıyla (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1) düzlemlerine karşılık gelmektedir.

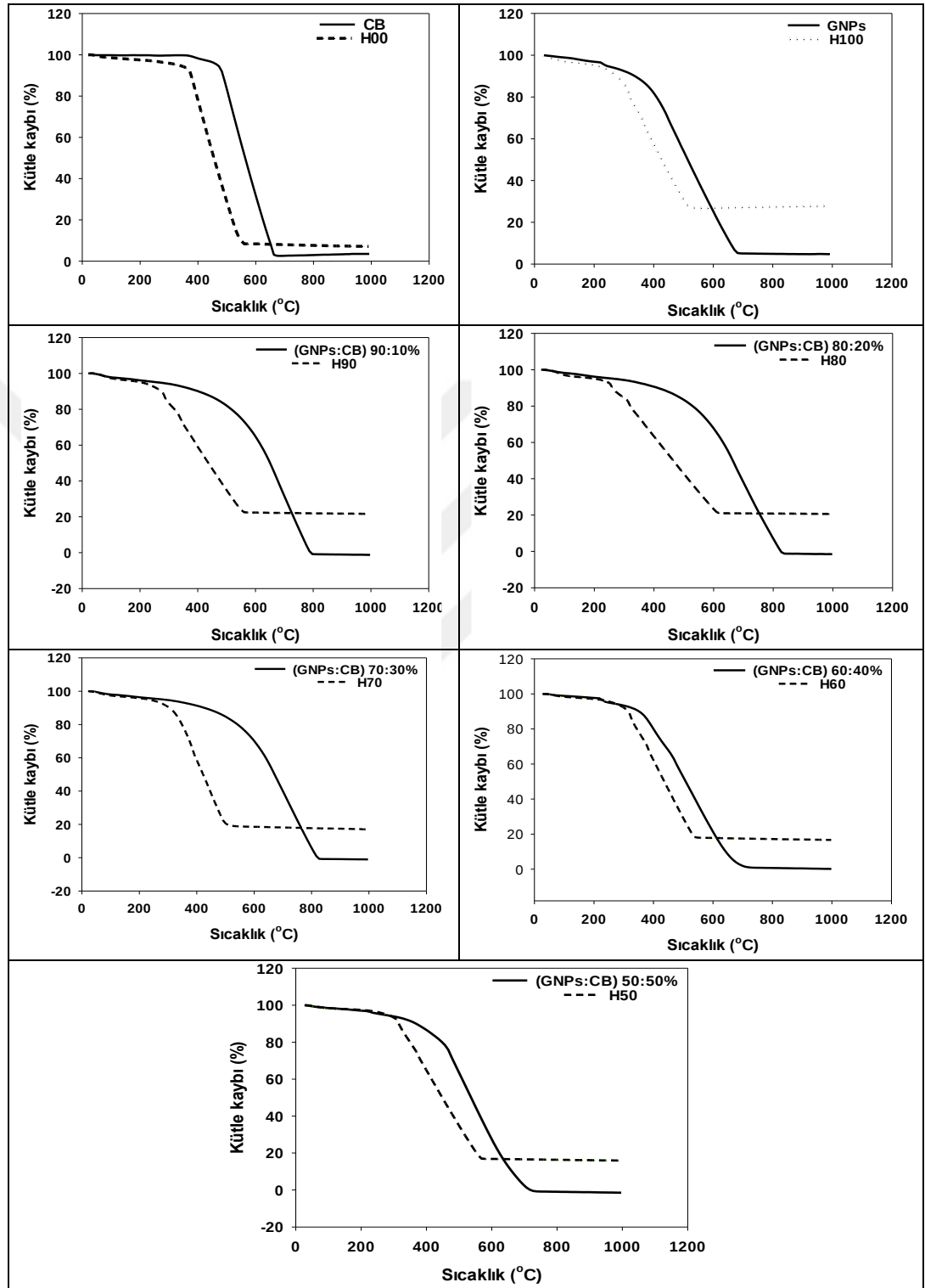


Şekil 4.36. Hibrit destekli Pt katalizörlerin, GNPs'in ve CB'nin XRD spektrumları

Hibrit destek malzemeleri üzerindeki Pt miktarının tayini için TGA ölçümleri gerçekleştirildi. Hava atmosferinde ve oda sıcaklığında alınan bu ölçümler Şekil 4.37'de gösterilmektedir. Bu ölçümler sayesinde tespit edilen Pt miktarları ise Çizelge 4.18'de verilmektedir.

Çizelge 4.18. Hibrit destekli Pt katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri

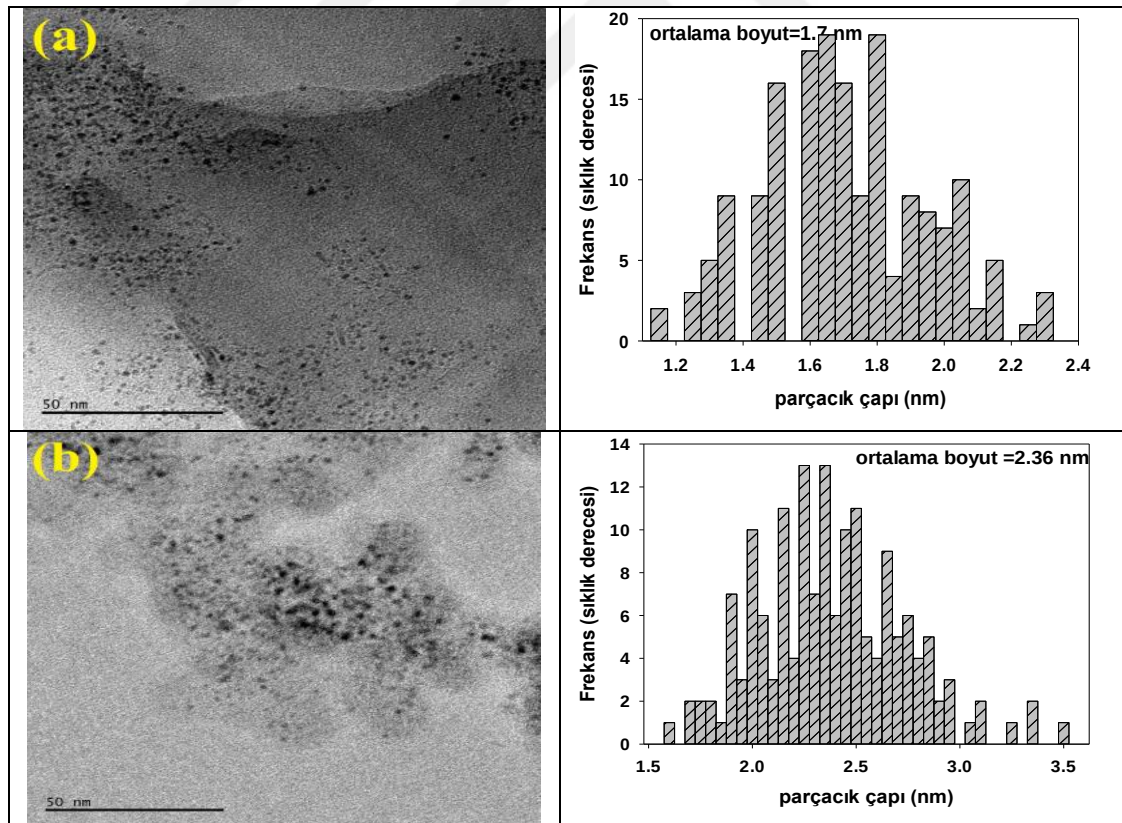
Katalizör	% Pt loading	Pt nanoparçacık boyutu (nm)
H100	22,8	1,70
H90	22,5	2,05
H80	21,2	1,84
H70	19,2	2,04
H60	18,2	2,10
H50	16,3	1,85
H00	6,0	2,36



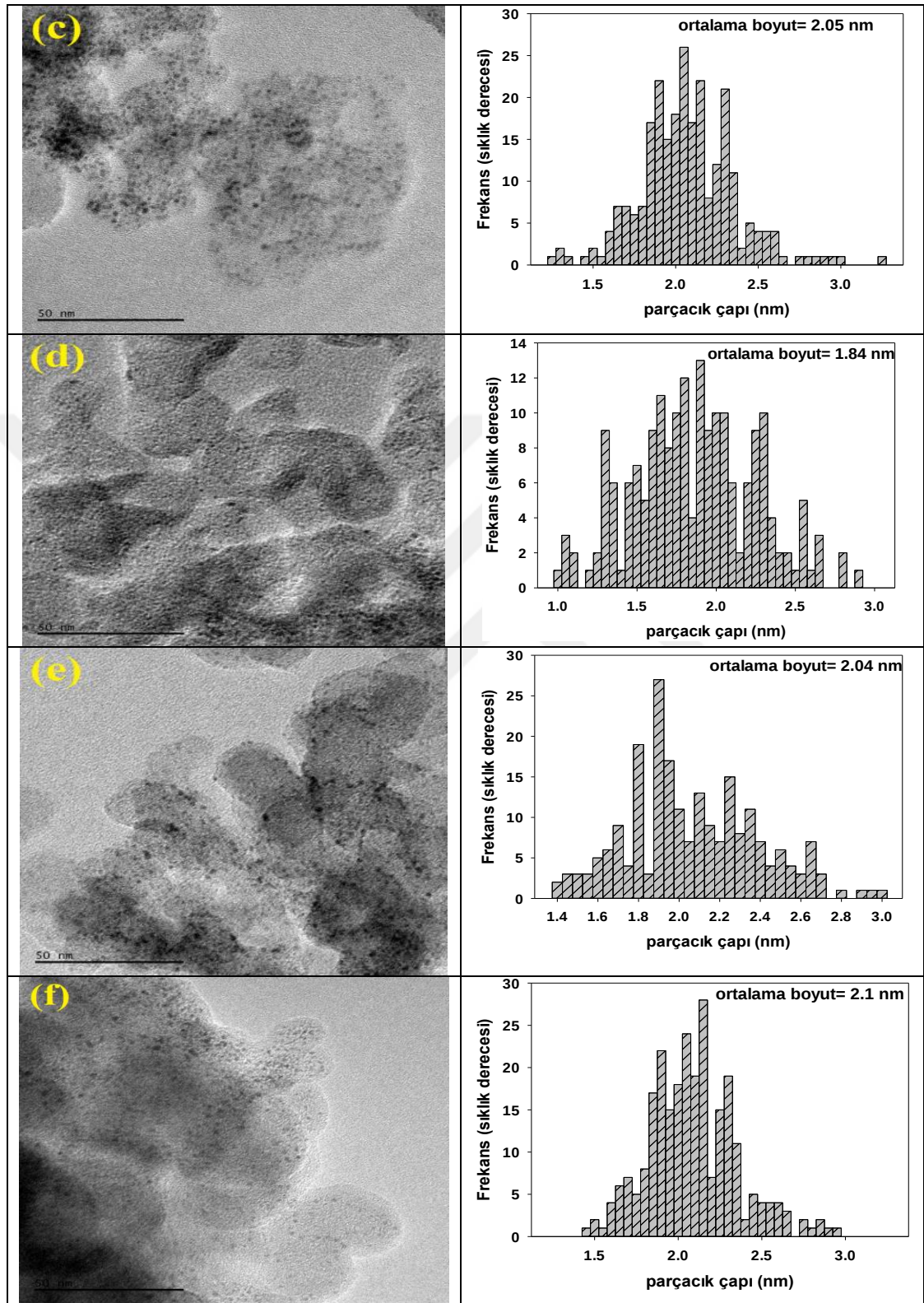
Şekil 4.37. Hibrit destek malzemelerinin ve katalizörlerin TGA grafikleri

TGA sonuçlarına göre, destek içerisinde bulunan GNPs miktarı arttıkça destek üzerinde yüklenen Pt miktarında arttığı görülmektedir. En fazla Pt yüklemesi yapılan katalizörün GNPs üzerinde olduğu görülürken en düşük Pt yüklemesi yapılan katalizörün de CB destek üzerinde olduğu görülmektedir.

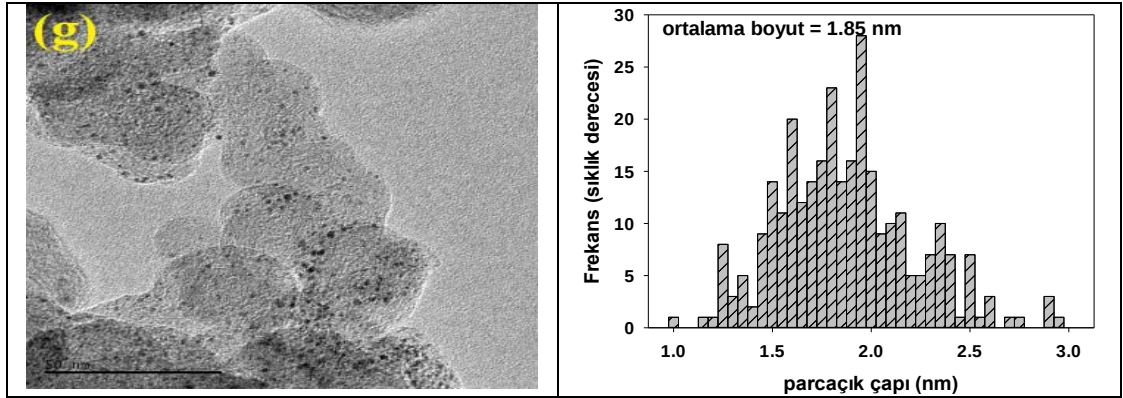
Şekil 4.38'de Pt/(GNPs:CB), Pt/CB ve Pt/GNPs katalizörlerine ait TEM görüntüleri verilmektedir. Pt nanoparçacıklarının destek malzemesi üzerindeki dağılımlarının görüntülenmesi, homojenliğinin belirlenmesi ve parçacık boyutu analizlerinin tayini için alınan TEM görüntülerinde, destek malzemeleri üzerinde son derece homojen dağılmış ve hemen hemen küresel olan Pt nanoparçacıklarının $scCO_2$ depozisyon yöntemiyle başarılı bir şekilde hazırlandığı ve oluşan bu Pt nanoparçacıkların boyutlarının 1,7-2,6 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.



Şekil 4.38 (devam)

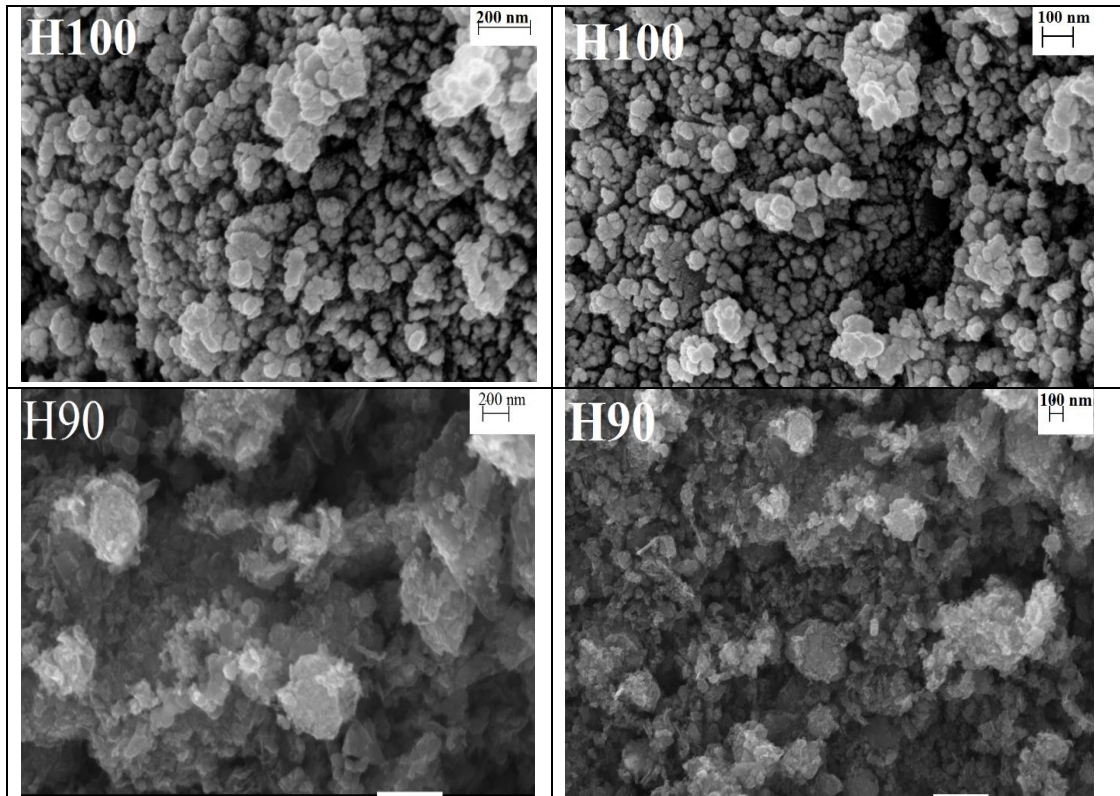


Şekil 4.38 (devam)

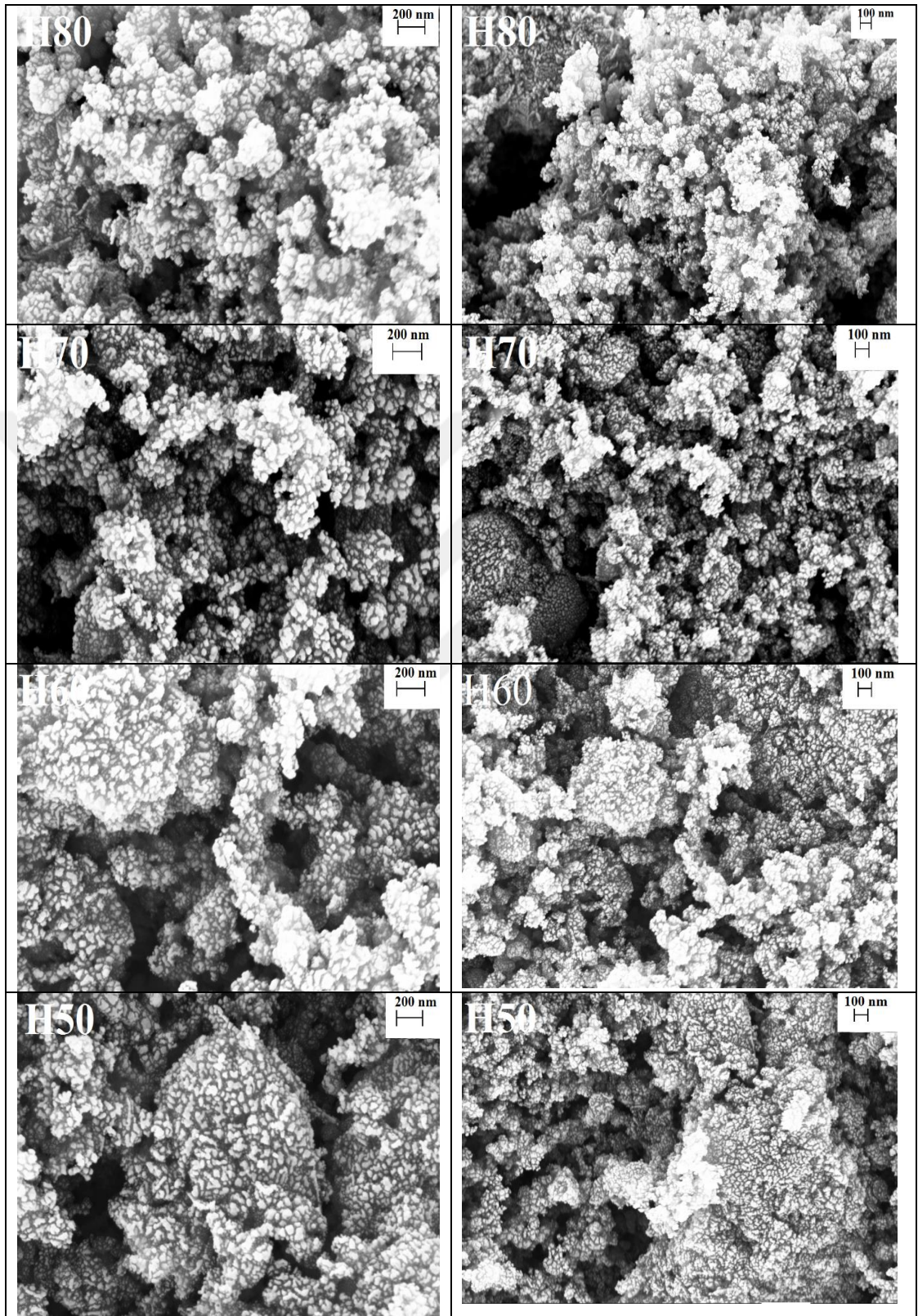


Şekil 4.38. Katalizörlerin tem resimleri ve parçacık boyut analizleri (a) H100 (b) H00 (c) H90 (d) H80 (e) H70 (f) H60 (g) H50

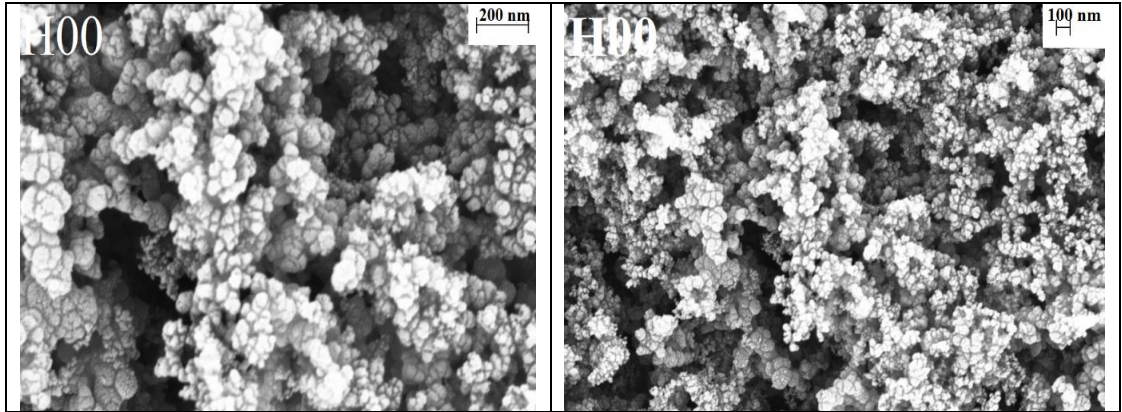
Hibrit yapı içerisindeki CB oranının katalizörlerin morfolojisi üzerine etkisini araştırmak için SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.39'a ve literatüre göre, düz veya tabaka benzeri yapılar GNPs'i temsil etmektedir. Hibrit destekli yapılara ait SEM görüntülerinde ise, CB'nin GNPs ağı yüzeyinde veya GNPs tabakaları arasına entegre olduğu ve böylelikle farklı por yapılarının oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4.39 (devam)



Şekil 4.39 (devam)

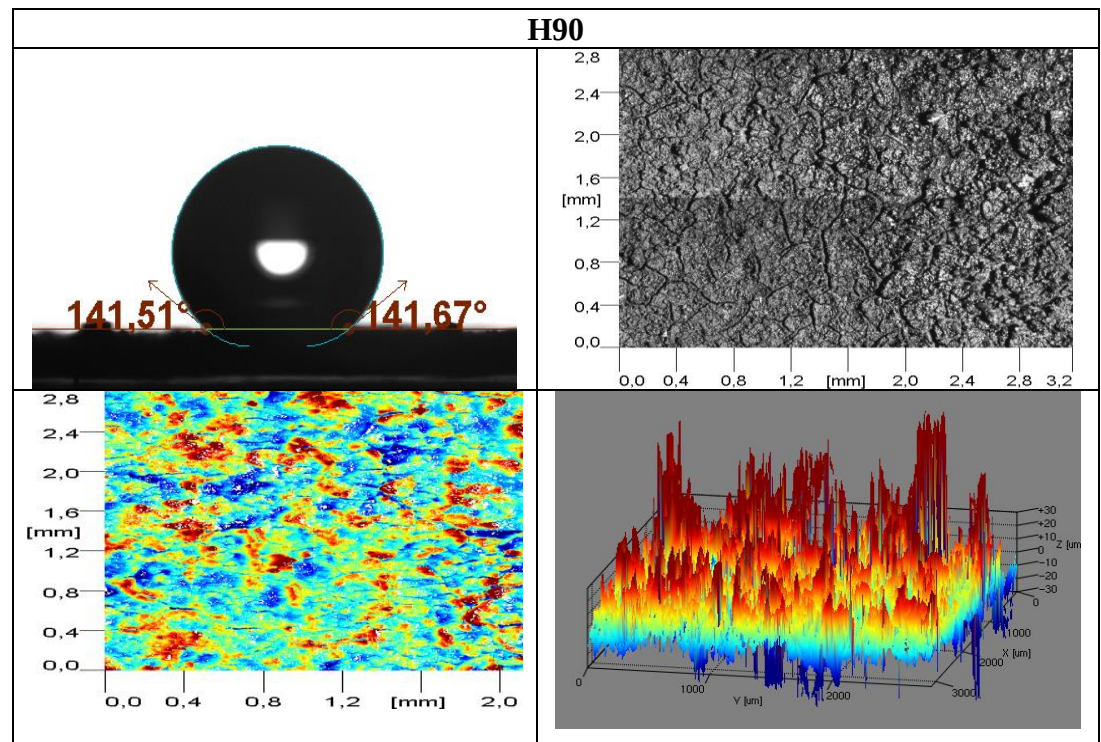
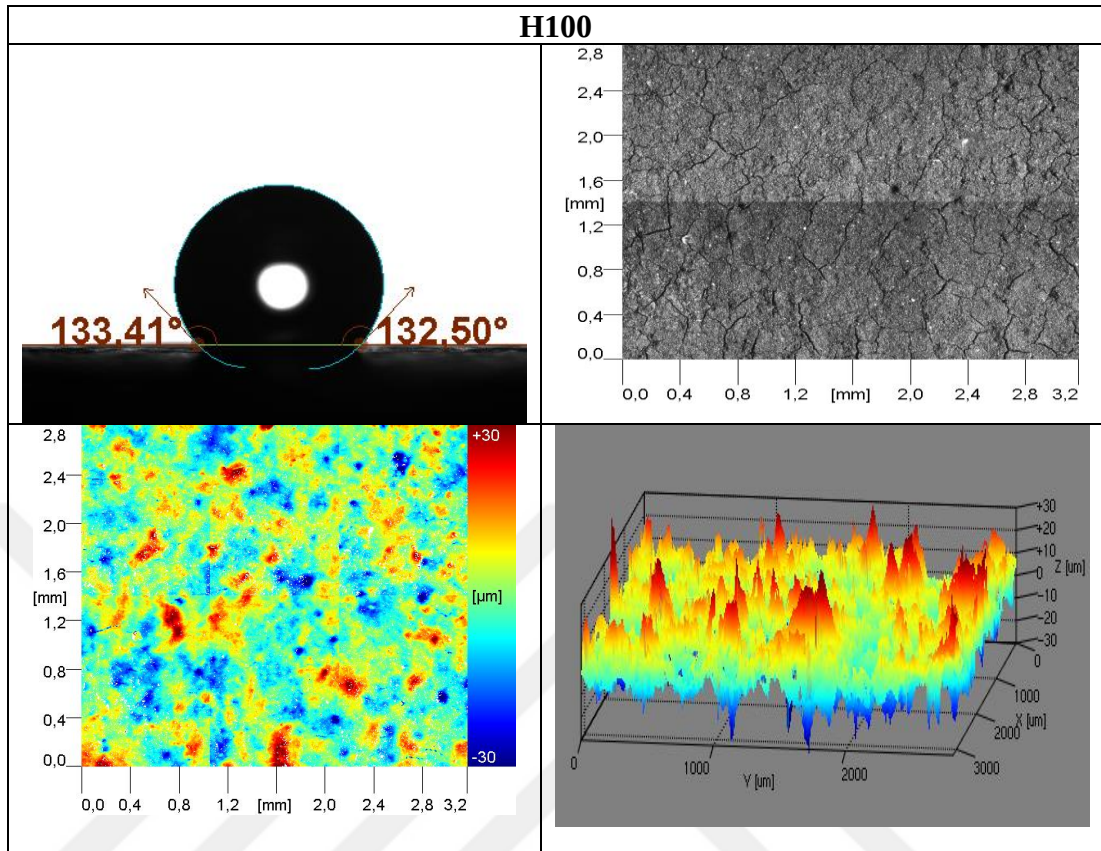


Şekil 4.39. Katalizörlerin farklı büyütme oranlarında alınan SEM görüntüleri

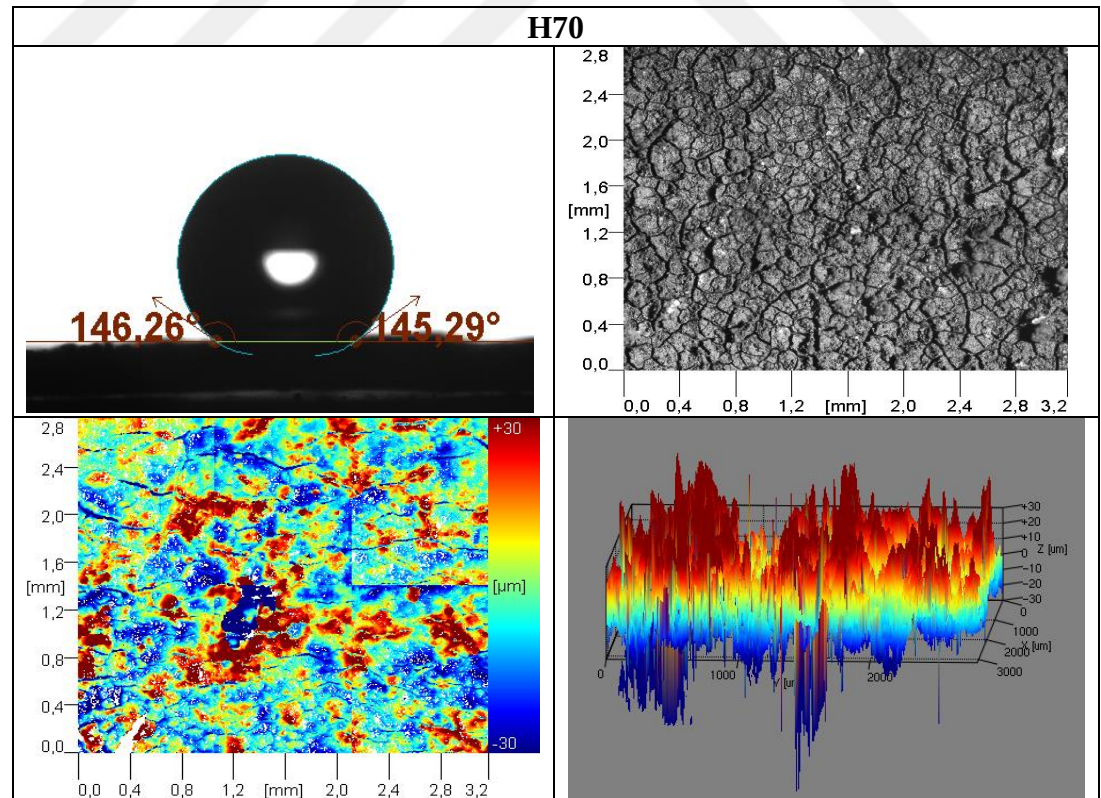
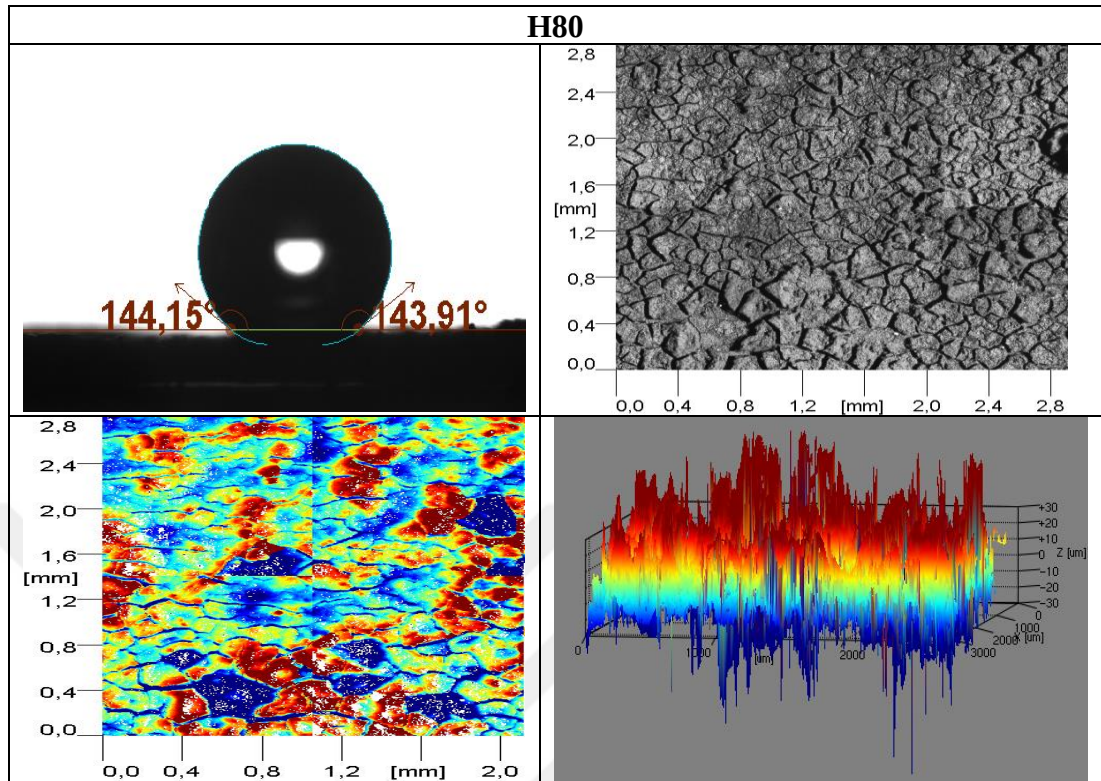
PEM yakıt pillerinde yüksek verim elde edebilmek için, hücre içerisindeki su yönetiminin iyi yapılması gerekmektedir. Hücre içerisindeki su miktarının olması gerekenden düşük veya yüksek olması, yakıt pili performansını olumsuz olarak etkilemektedir. Uygun bir su yönetimi ise, membranın nemlendirilmesi ve katottaki su taşkınlarının önlenmesiyle gerçekleştirilir. Katottaki su taşkınlarının önlenmesi için üretilen suyun uzaklaştırılması gerekmektedir. Aksi halde su molekülleri bipolar tabaka üzerindeki kanalları tıkararak gönderilen gazların etkin bir şekilde katalizör yüzeyine ulaşmasına engel olurlar. Bu durumu önlemek için de hidrofobik özellik sergileyen malzemelerin kullanımı büyük önem taşımaktadır.

Hibrit destekli katalizörlerle hazırlanan elektrot yüzeylerinin hidrofobiklik derecesini tayin etmek için temas açısı ölçümleri sessile drop tekniği kullanarak gerçekleştirilmiştir. Üç boyutlu topoğrafya ölçüm sistemi ile kombine edilen Attension Theta marka ölçüm cihazı yardımıyla, temas açısı alınan elektrot yüzeylerinin 3 boyutlu olarak topoğrafya görüntüleri de alınmıştır. Böylelikle temas açısının yanı sıra yüzeylerin pürüzlülük derecelerinin tayini de gerçekleştirilmiştir.

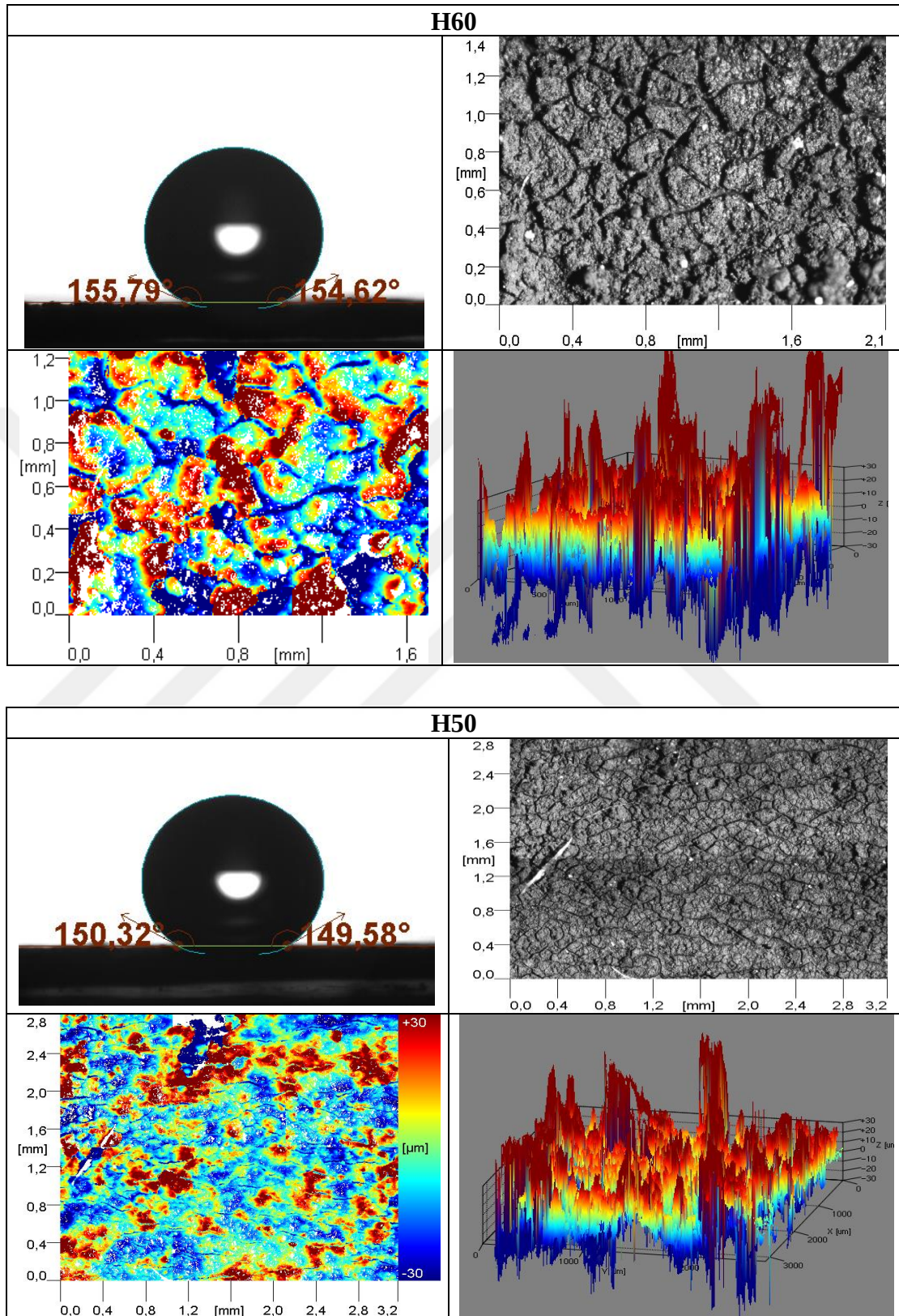
Hibrit destekli Pt katalizörler ile hazırlanan elektrot yüzeylerinin temas açısı değerleri, 2D-3D görüntüleri ve pürüzlülük değerleri Şekil 4.40'da ve Çizelge 4.19'da gösterilmektedir.



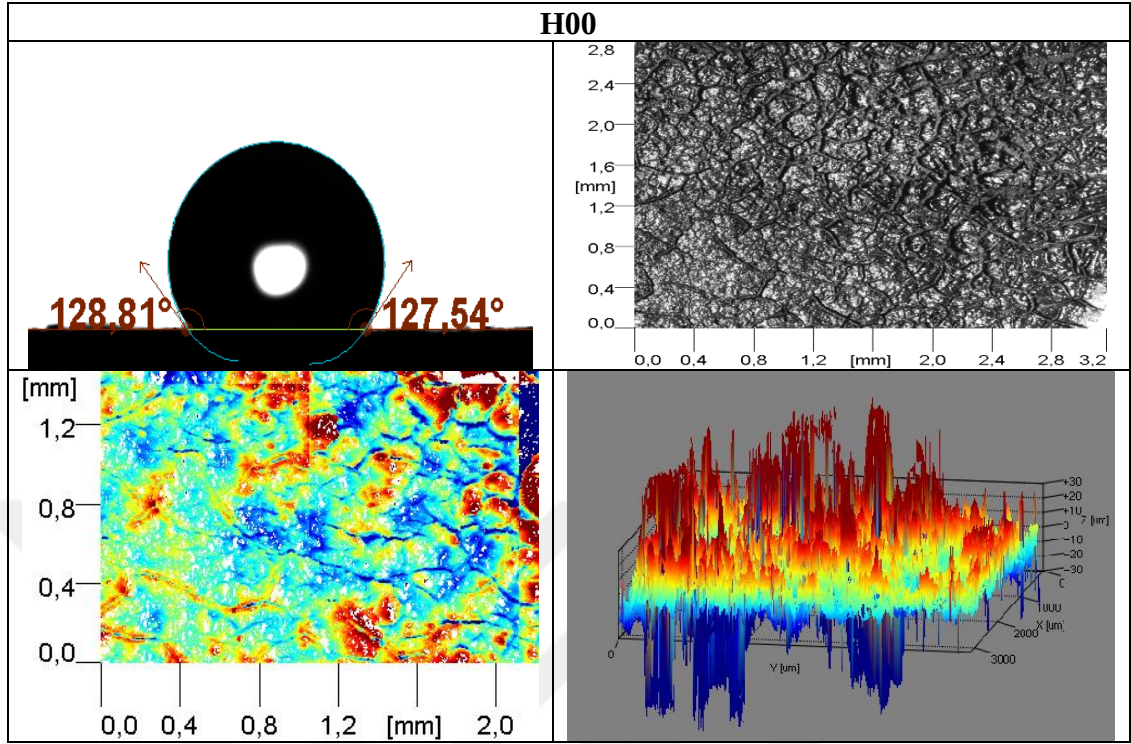
Şekil 4.40 (devam)



Şekil 4.40 (devam)



Şekil 4.40 (devam)



Şekil 4.40. Hibrit destekli Pt katalizör ile hazırlanan elektrot yüzeylerine ait temas açısı değeri, 2D ve 3D topoğrafya görüntüleri

Hibrit destekli Pt katalizörler ile hazırlanan elektrot yüzeylerinin yanı sıra Pt/GNPs ve Pt/CB ile hazırlanan elektrot yüzeylerinin hem oda sıcaklığında hem de 70°C’de (yakıt pili hücre sıcaklığı değeri) temas açısı değerleri tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yüzey pürüzlülüğü en fazla olan elektrotun (H60 katalizörü ile hazırlanan elektrot) temas açısı değeri en fazla olarak bulunmuştur. Ayrıca GNPs’in ve CB’nin sade halleri ile hazırlanan elektrot yüzeylerine kıyasla, bu iki malzemenin hibriti şeklinde hazırlanan elektrot yüzeylerinin temas açısı değerleri daha yüksektir bu da malzemenin daha fazla hidrofobik özellik sergilediği anlamına gelmektedir. Bu durum ise yüksek akım yoğunluklarında hücre içerisinde üretilen aşırı miktardaki suyun yüzeyden kolaylıkla uzaklaştırılmasına olanak tanıyarak, porların su ile tıkanmasını önlemektedir. Temas açısı ölçümleri ile elde edilen bu sonuçlar PEM yakıt pili performans eğrileri ile de büyük bir uyum içindedir.

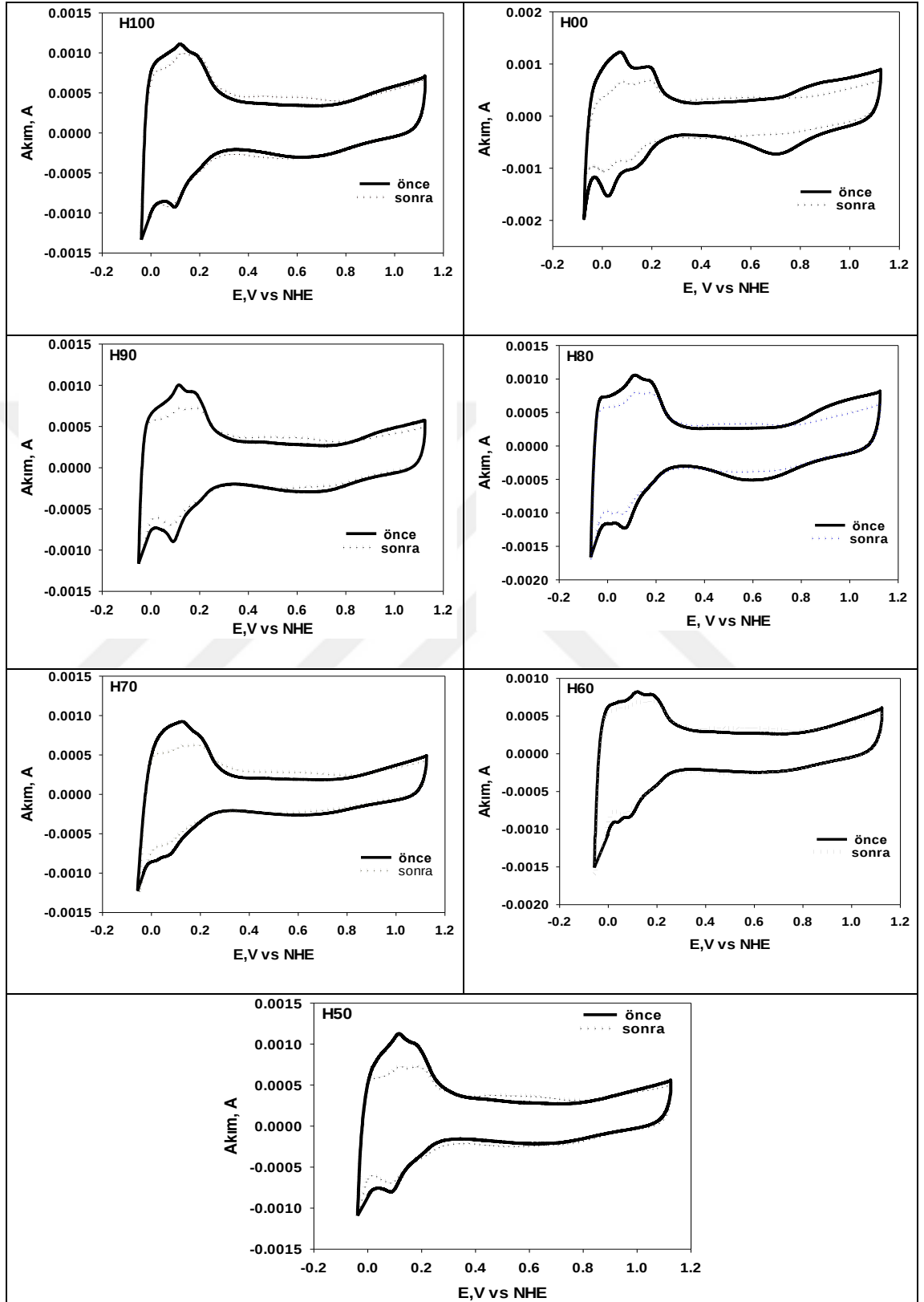
Çizelge 4.19. Elektrot yüzeylerine ait farklı sıcaklıklarda alınan temas açısı değerleri ve yüzey pürüzlülüğü

Katalizörler	Ortalama Temas Açısı @Oda sıcaklığı	Ortalama Temas Açısı @70°C sıcaklığında	Pürüzlülük (μm)
H100	133°	131,5°	6,4 $\pm$ 0,63
H90	141,6°	140,4°	14,2 $\pm$ 7,77
H80	144°	142,2°	15,07 $\pm$ 7,21
H70	145,8°	143,4°	14,3 $\pm$ 4,35
H60	155,2°	153°	23,55 $\pm$ 2,46
H50	150°	151,1°	20,64 $\pm$ 4,84
H00	128,2°	126,4°	15,43 $\pm$ 2,67

4.3.4. GNPs/ CB hibrit destekli Pt katalizörlerin CV sonuçları

PEM yakıt pilleri için en önemli unsurlardan biri zorlu yakıt pili çalışma koşullarına karşı katalizör tabakasının gösterdiği dayanımdır. Çünkü uzun dönem zorlu çalışma koşulları altında yakıt pilleri performanslarında bir takım aktivite kayıplarından dolayı düşüş görülmektedir. Bu aktivite kayıplarından biri ise karbon desteklerde meydana gelen korozyonlardır. Karbonun yüzey kimyası karbon yüzeyinin elektrokimyasal korozyonu ile değişmektedir. Bu nedenle PEM yakıt pillerinin yaygın bir şekilde kullanımını sağlamak için katalizör tabakasının karbon korozyona karşı göstereceği direncin yüksek olması bir PEM yakıt pili katalizörü için arzu edilen özelliktir.

Bu amaçla sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin karbon korozyonuna karşı dayanımlarını belirlemek adına CV'leri alınmıştır. Daha önceki bölümlerde ayrıntıları verilen karbon korozyon test prosedürü burada da uygulanmaktadır. Elde edilen akım-voltaj eğrileri ise Şekil 4.41'de gösterilmektedir.



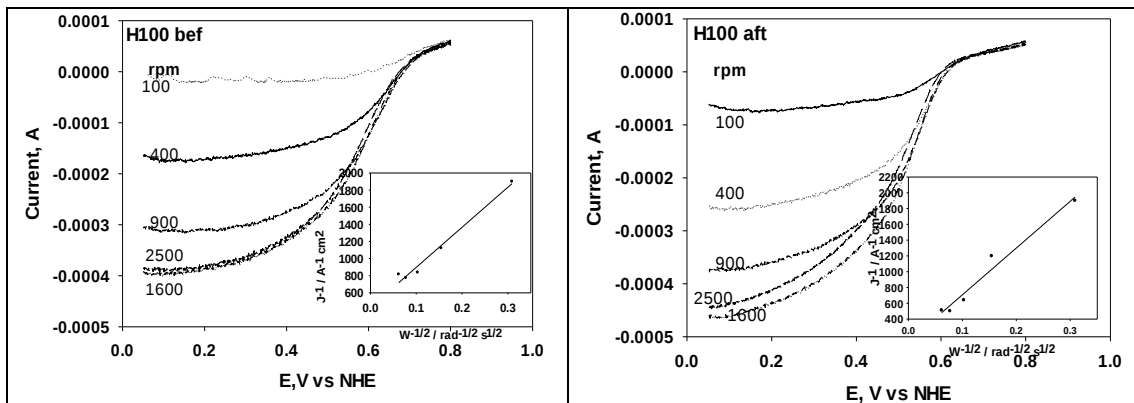
Şekil 4.41. Hazırlanan katalizörlerin 1M H₂SO₄ elektrolitinde alınan CV sonuçları

Çizelge 4.20. Hazırlanan katalizörlerin ECSA değerleri, hesaplanmış yüzey alanı (SA) ve % Pt kullanılabilirliği (U_{Pt})

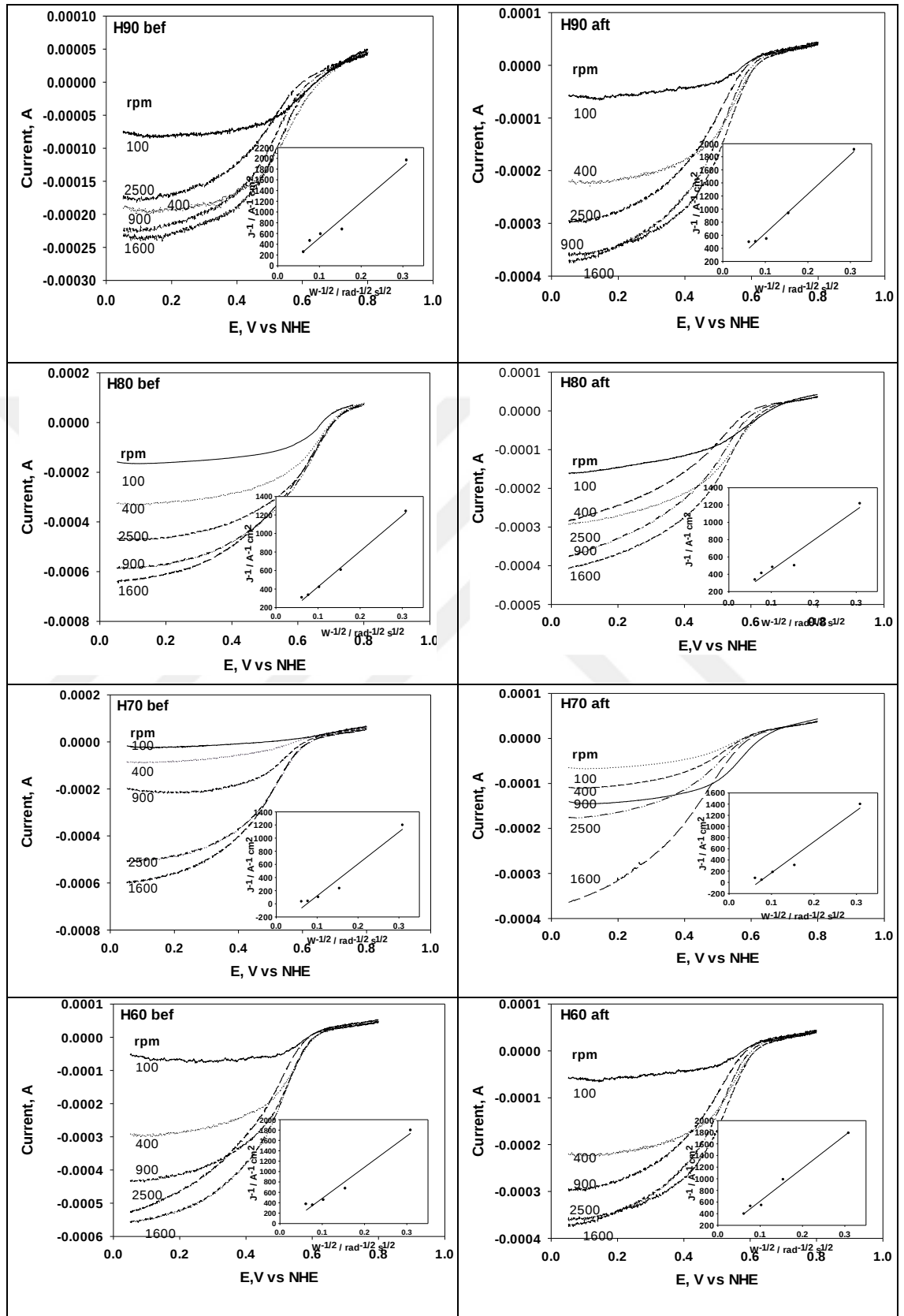
Katalizör	ECSA (m ² /g)		%ECSA kaybı	SA (m ² /g)	U_{Pt} (%)
	Korozyon öncesi	Korozyon sonrası			
H100	49,66	43,54	12,32	165	30
H90	45,75	34,56	24,46	137	33
H80	52,24	34,47	34,07	152	34
H70	44,73	30,07	32,77	137	33
H60	48,13	38,40	20,22	134	36
H50	45,58	32,98	27,64	152	30
H00	65,72	32,35	50,78	119	55

Çizelge 4.20’de verilen sonuçlara göre, H60 katalizörü bütün hibrit katalizörler arasında en az % ECSA kaybı ile en yüksek karbon korozyonu direnci göstermektedir. Bu durum ise Pt nanoparçacıkları ile destek malzemesi arasındaki sinerjik etki ile açıklanabilir.

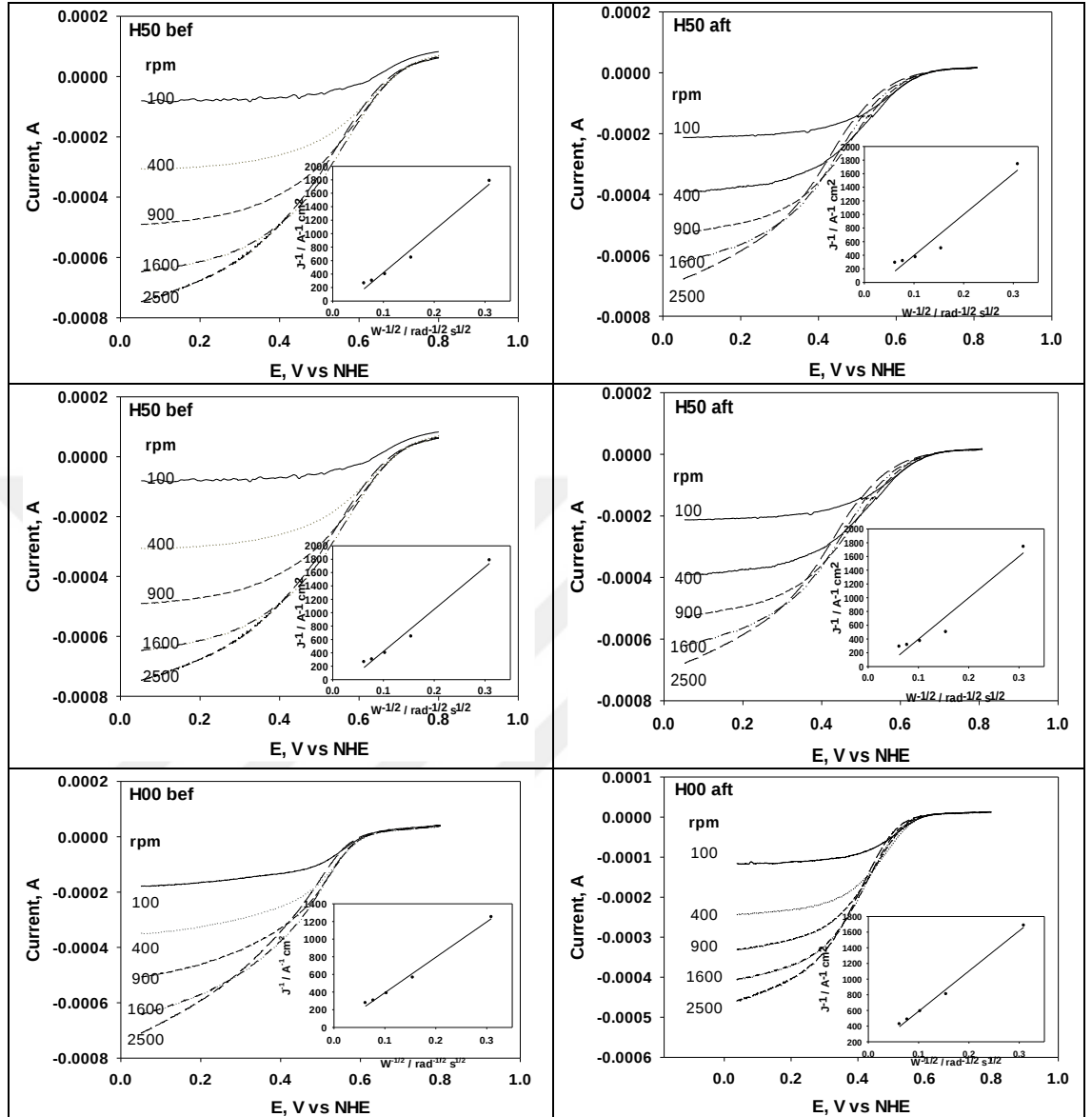
Hazırlanan katalizörlerin hidrodinamik voltamogramları ve Koutecky-Levich grafikleri de korozyon öncesi ve sonrası için belirlenmiş ve sonuçları Şekil 4.42’de verilmiştir. Kinetik bölgede bütün katalizörlerin ORR aktiviteleri farklı döndürme hızlarında aynı iken, difüzyon ve difüzyon/kinetik bölgesinde katalitik akım artan dönme hızıyla birlikte artış göstermektedir.



Şekil 4.42 (devam)



Şekil 4.42 (devam)

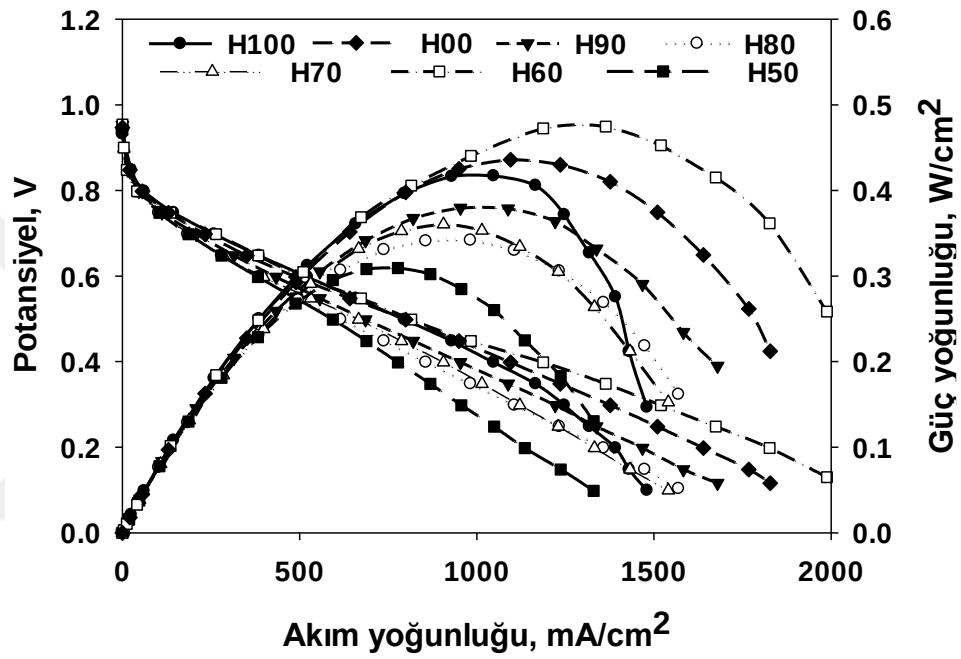


Şekil 4.42. Hazırlanan katalizörlerin korozyon öncesi ve sonrası için alınan hidrokinamik voltamogramları ve Koutecky- Levich grafikleri

4.3.5. GNPs/CB hibrit destekli Pt katalizörlerin PEM yakıt pili sonuçları

Farklı yüzdelikler kullanılarak hazırlanmış olan hibrit destekli Pt katalizörlerin yakıt pili performansları da değerlendirilmiştir ve bu amaçla ilk olarak membran-elektrot (MEA) yapılarının fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir. Daha önceki bölümlerde ayrıntıları verilen fabrikasyon yöntemi ile MEA'lar cm^2 başına 0,4 mgPt içerecek şekilde hazırlanmıştır ve aynı yakıt pili test ünitesiyle aynı koşullar altında test edilmiştir. Elde edilen

polarizasyon eğrisi ise Şekil 4.43’de verilmektedir. Elde edilen polarizasyon grafiğine göre en iyi performansı hibrit destekler arasında H60 katalizörü 0,6 V’da 509,8 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,3 W/cm² güç yoğunluğu ile göstermektedir. En düşük performansı ise H80 katalizörü 0,6 V’da 385,3 mA/cm² akım yoğunluğu ve 0,23 W/cm² güç yoğunluğu ile sergilemektedir.



Şekil 4.43. Hazırlanan katalizörlerin PEM yakıt pili polarizasyon eğrisi

Çizelge 4.21. Katalizörlerin 0,6V’taki akım ve güç yoğunluğu değerleri

Katalizör	0,6 V’a karşılık gelen	
	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Güç yoğunluğu (W/cm ²)
H100	521,9	0,31
H90	433,3	0,26
H80	385,3	0,23
H70	398,2	0,24
H60	509,8	0,30
H50	489,6	0,29
H00	382,3	0,23

4.4. rGO1/CB Hibrit Desteği ile Yapılan Çalışmalar

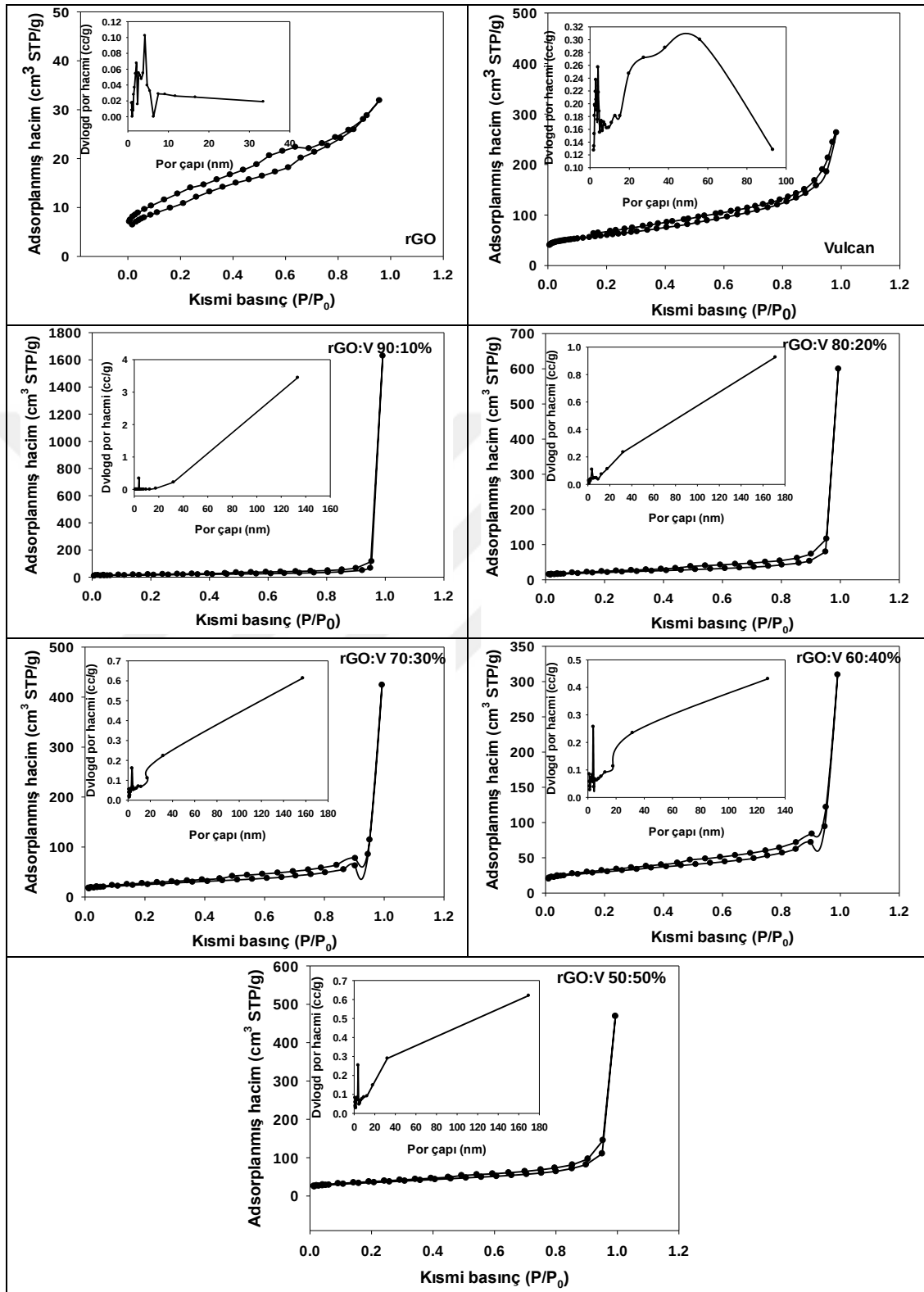
Bu bölümde ise bölüm 4.3'teki çalışmaya benzer olarak hibrit destekli Pt katalizörlerin sentezine devam edilmektedir. Burada GNPs yerine, Bölüm 4.2'de fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları ayrıntılı bir şekilde verilen rGO1 kullanılmıştır. rGO1 ve CB farklı yüzdelikler ile bir araya getirilerek katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Daha sonra bu farklı yüzdelikler ile oluşturulan rGO1:CB hibrit destekler üzerine Pt nanoparçacıkları scCO_2 depozisyon tekniği ile oluşturulmuştur ve ardından hazırlanmış olan bu hibrit destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. rGO1/CB hibrit destek malzemelerinin fizikokimyasal karakterizasyonları

Farklı oranlardan bir araya getirilen rGO1:CB hibrit destek malzemelerinin yüzey alanlarının, por hacimlerinin ve por çaplarının tayini için BET ölçümleri alınmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.22'de ve Şekil 4.44'de verilmektedir. Bu sonuçlara göre, desteklerin yüzey alanları $41\text{-}208\text{ m}^2/\text{g}$ arasında değişiklik göstermektedir ve destek malzeme içerisindeki artan CB oranı ile artış göstermektedir. Por çapları ve boyutları da yine CB miktarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

Çizelge 4.22. Destek malzemelerinin yüzey alan, por hacmi ve por boyutu değerleri

Destek	Toplam Yüzey Alanı (m^2/g)	Toplam Por Hacmi (cc/g)	Ortalama Por Boyutu (Å, Çap)
rGO1	41,0	0,0513	22,5
rGO1:CB 50:50 (wt.%)	122,0	0,7190	10,6
rGO1:CB 60:40 (wt.%)	105,0	0,4770	11,8
rGO1:CB 70:30 (wt.%)	87,0	0,6550	11,8
rGO1:CB 80:20 (wt.%)	73,0	0,9290	11,9
rGO1:CB 90:10 (wt.%)	57,0	2,5610	38,0
CB	208,0	0,4073	25,0



Şekil 4.44. rGO1:CB hibrit desteklerine ait bet izotermeleri ve por boyut dağılımları

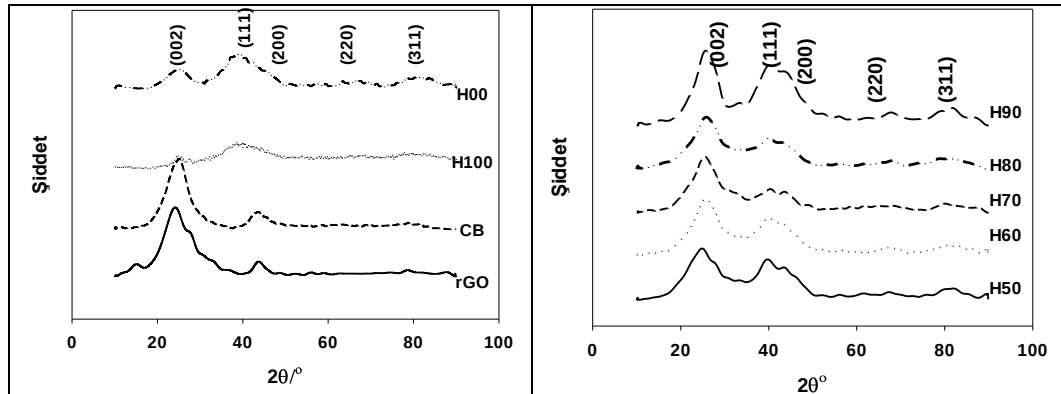
4.4.2. rGO1/CB hibrit destekli Pt katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyonları

Farklı yüzdelikler kullanılarak hazırlanmış olan hibrit destekli Pt katalizörlerin, isimlendirilmesi Çizelge 4.23'te gösterildiği gibi hibrit destek içerisindeki rGO1 miktarına bağlı olarak yapılmaktadır.

Çizelge 4.23. rGO1 ve CB yüzdeliklerine bağlı olarak katalizörlerin kodlanması

Kod	Katalizör	rGO1:CB (w:w %)
H100	Pt/rGO1	100:0
H90	Pt/rGO1:CB	90:10
H80	Pt/rGO1:CB	80:20
H70	Pt/rGO1:CB	70:30
H60	Pt/rGO1:CB	60:40
H50	Pt/rGO1:CB	50:50
H00	Pt/CB	0:100

Şekil 4.45'de ise hazırlanan katalizörlerin, rGO1'in ve CB'nin XRD spektrumları yer almaktadır. Farklı yüzdelikler kullanılarak hazırlanmış olan hibrit destek malzemeleri üzerine scCO_2 tekniği ile oluşturulan Pt nanoparçacıklarının varlığı alınan XRD grafikleriyle ispatlanmıştır. $2\theta=26.6^\circ$ de yer alan kırınım piki hegzagonal kristal grafitin (0 0 2) düzlemine atfedilirken $2\theta = 39.8^\circ, 46.3^\circ, 68.2^\circ, 81.6^\circ$ ve 85.6° de yer alan kırınım pikleri yüzey merkezli kübik Pt kristalinin karakteristikleridir ve sırasıyla (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (4 2 2) düzlemlerine karşılık gelmektedir.

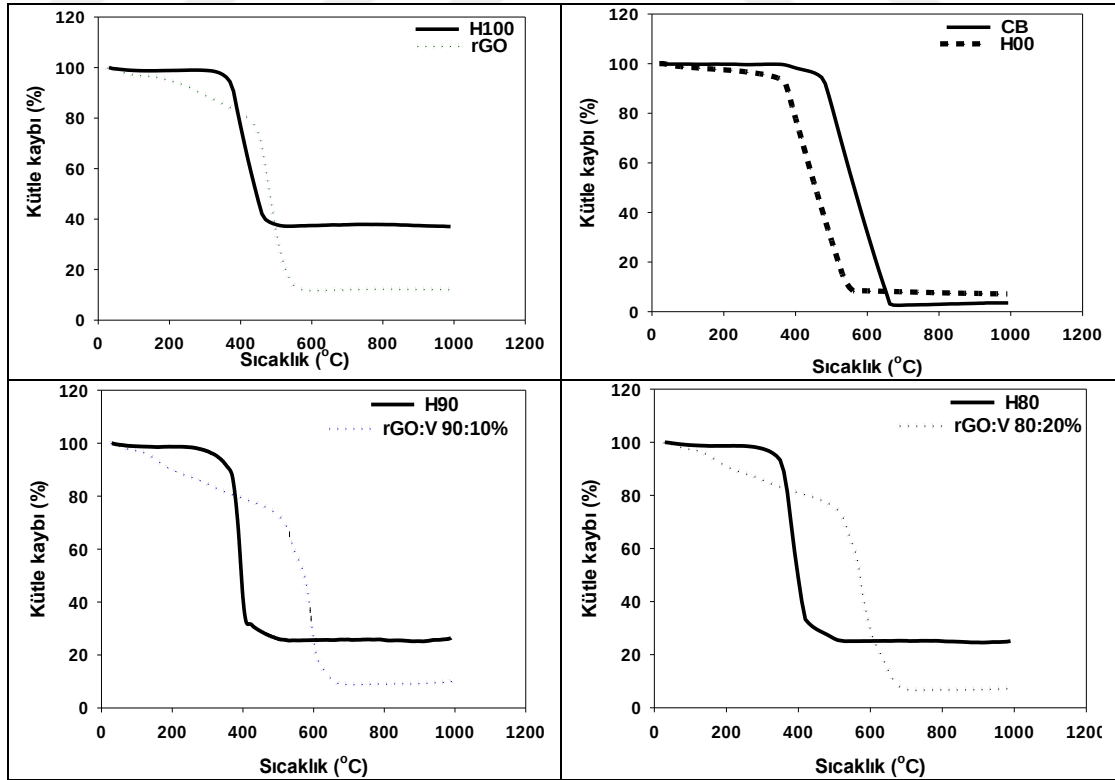


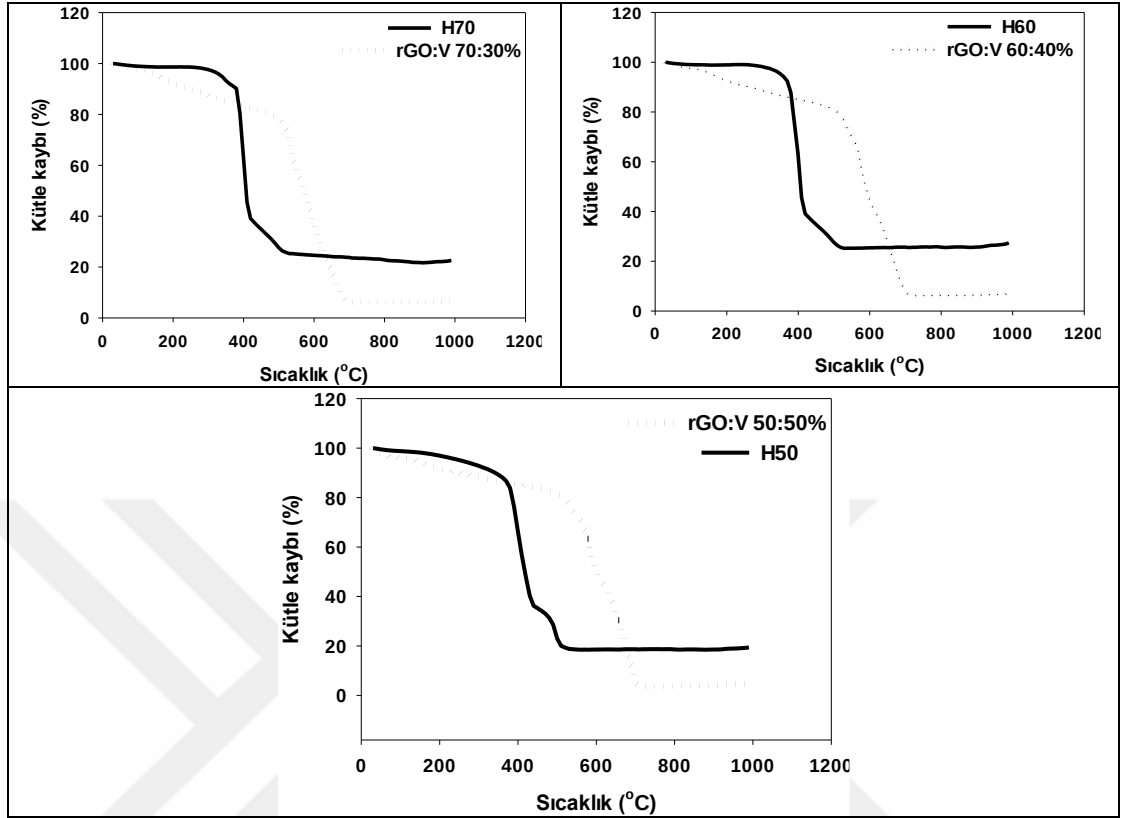
Şekil 4.45. Hibrit destekli Pt katalizörlerin, rGO1'in ve CB'nin XRD spektrumları

Çizelge 4.24. Hibrit destekli Pt katalizörlerin bazı fiziksel özellikleri

Katalizör	% Pt miktarı	Pt nanoparçacık boyutu (nm)
H100	25,2	2,9
H90	16,2	2,6
H80	18,4	2,3
H70	18,7	1,9
H60	21,4	2,6
H50	15,0	2,4
H00	6,0	2,4

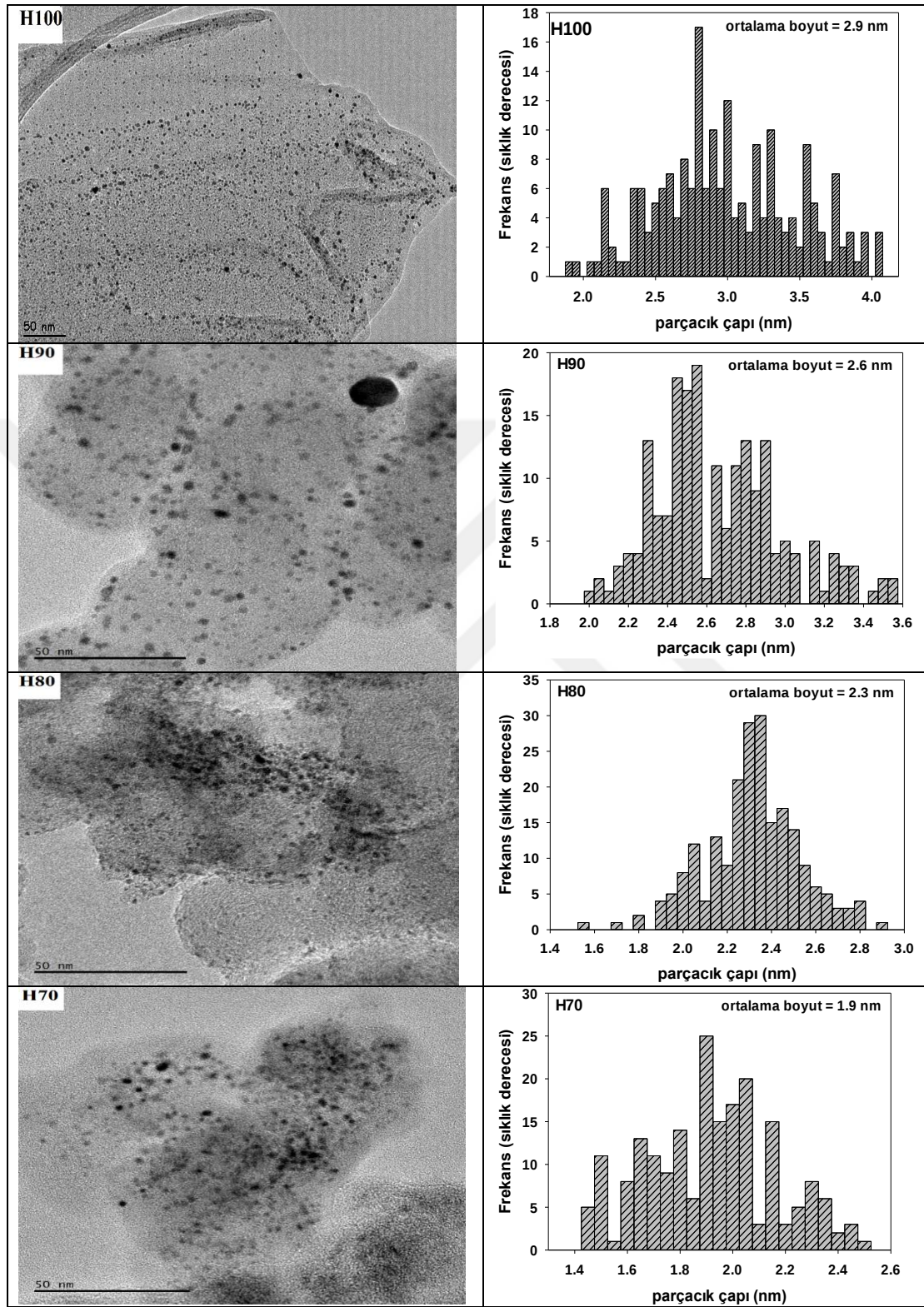
Destek malzemeleri üzerindeki Pt miktarının tayini için TGA ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hava atmosferinde ve oda sıcaklığında alınan bu ölçümler Şekil 4.46'da gösterilmektedir. Bu ölçümler sayesinde tespit edilen Pt miktarları ise Çizelge 4.24'de verilmektedir. En fazla Pt yüklemesinin rGO1 destek malzemesi üzerinde olduğu görülürken en düşük Pt yüklemesinin ise CB destek üzerinde olduğu görülmektedir.

**Şekil 4.46** (devam)

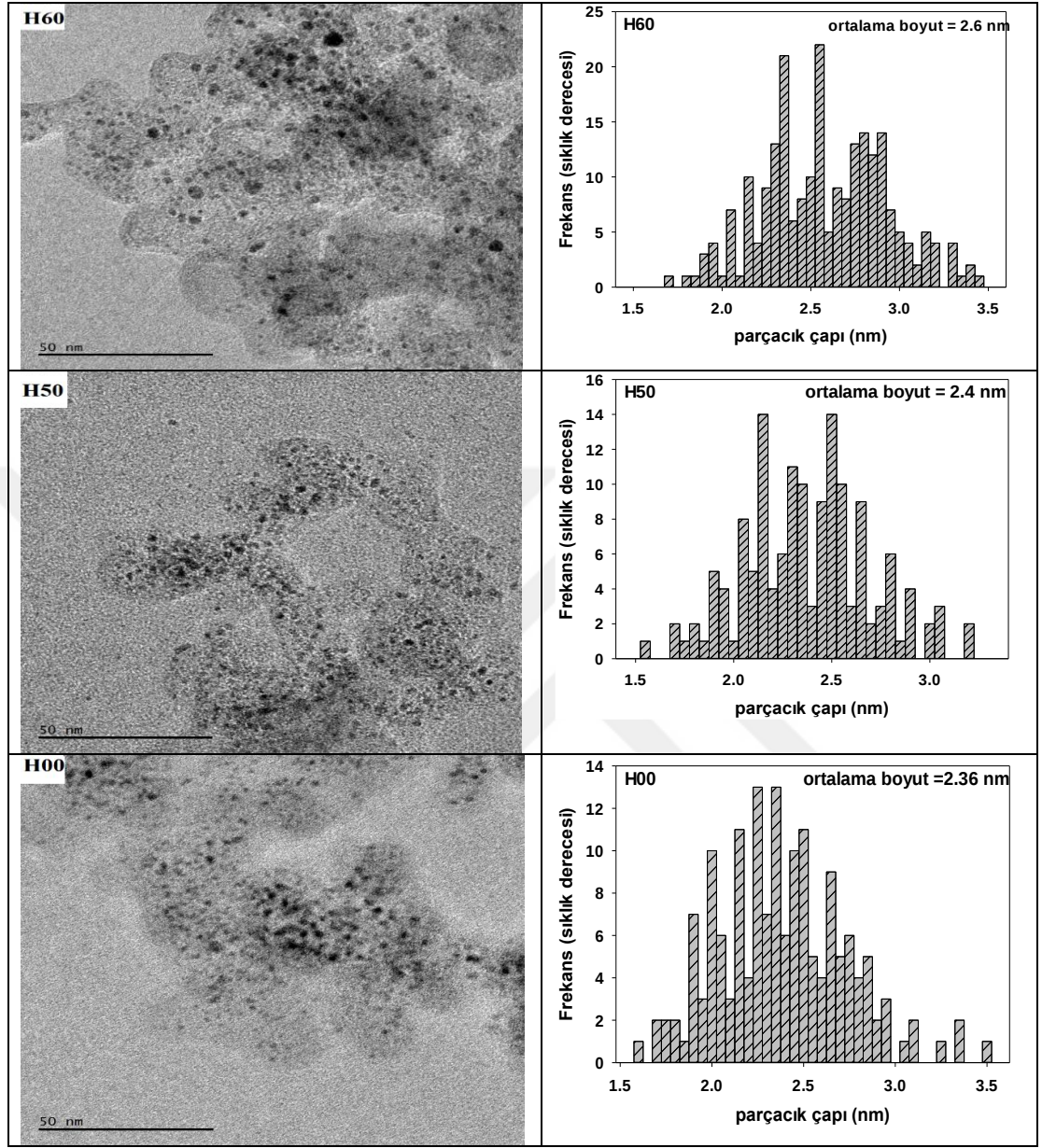


Şekil 4.46. Hibrit destek malzemelerinin ve katalizörlerin TGA grafikleri

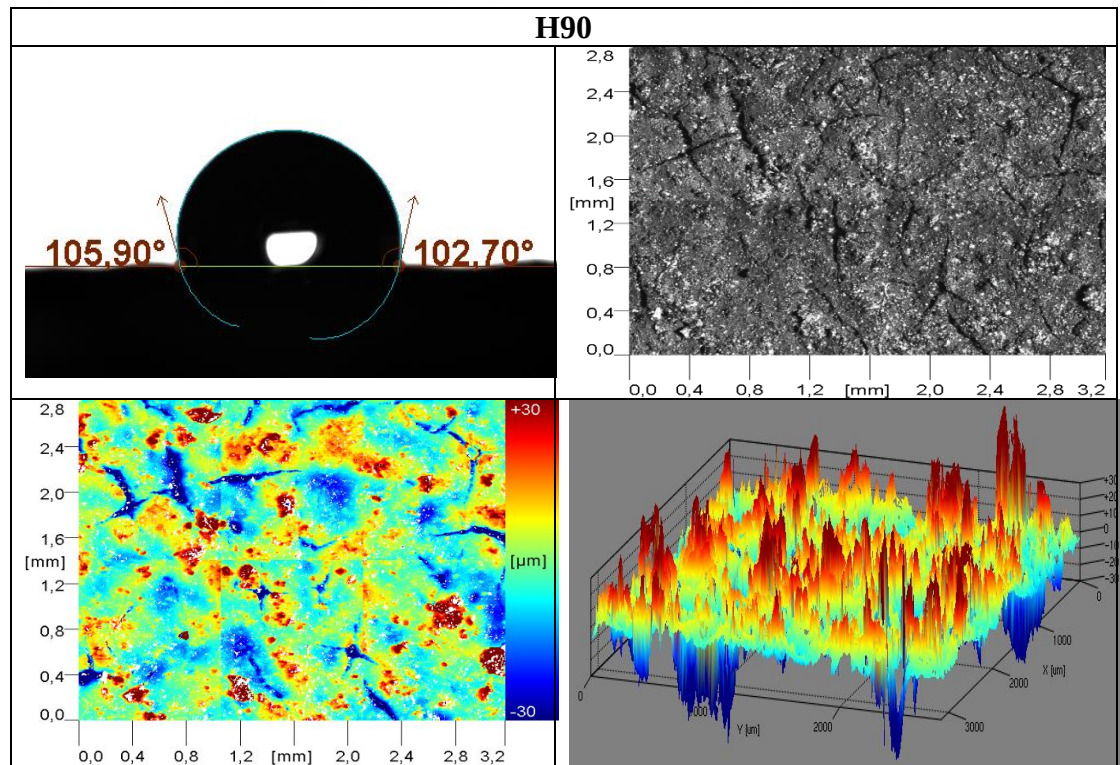
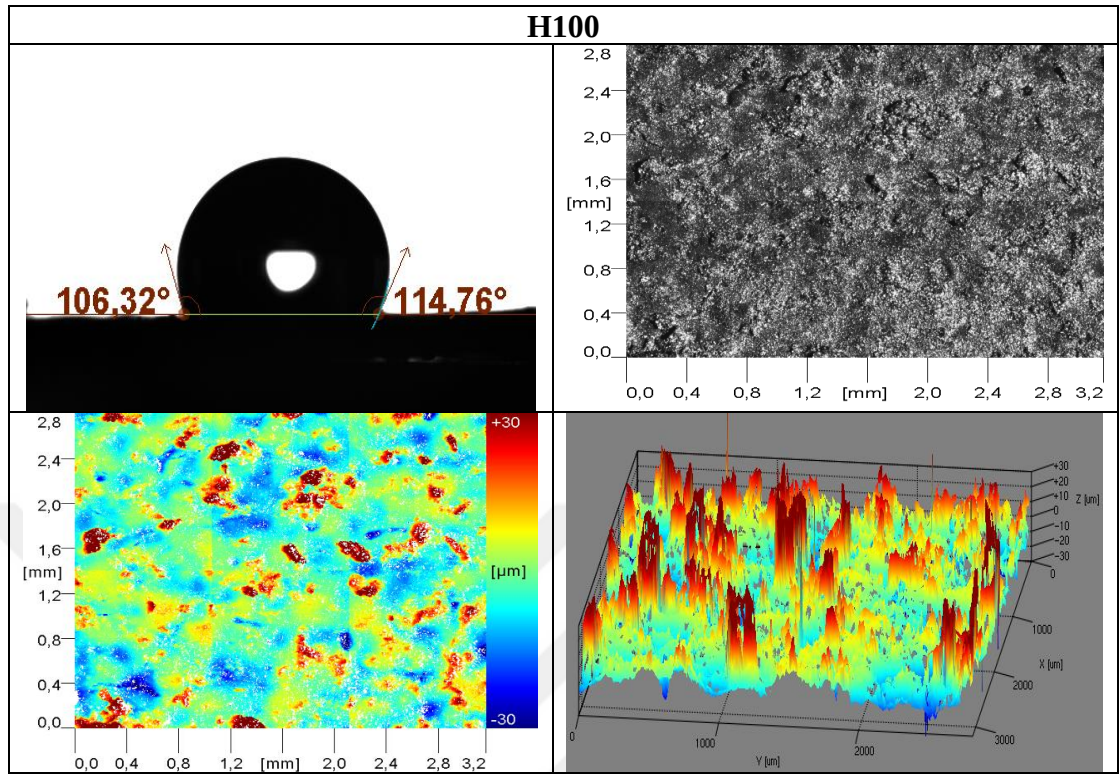
Şekil 4.47’de Pt/(rGO1:CB), Pt/CB ve Pt/rGO1 katalizörlerine ait TEM görüntüleri verilmektedir. Pt nanoparçacıklarının destek malzemesi üzerindeki dağılımlarının görüntülenmesi, homojenliğinin belirlenmesi ve parçacık boyut analizlerinin tayini için alınan TEM görüntülerinde, destek malzemeleri üzerinde son derece homojen dağılmış ve hemen hemen küresel olan Pt nanoparçacıklarının scCO₂ depozisyon yöntemiyle başarılı bir şekilde hazırlandığı ve oluşan bu Pt nanoparçacıkların boyutlarının 1,9-2,9 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.



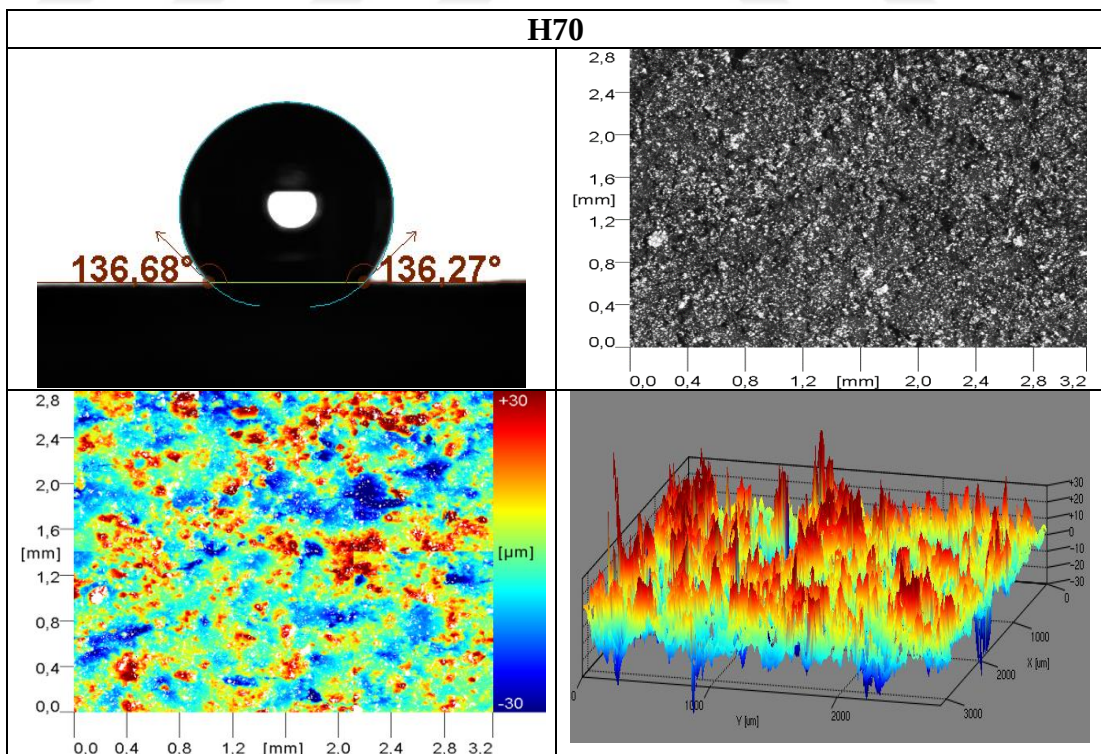
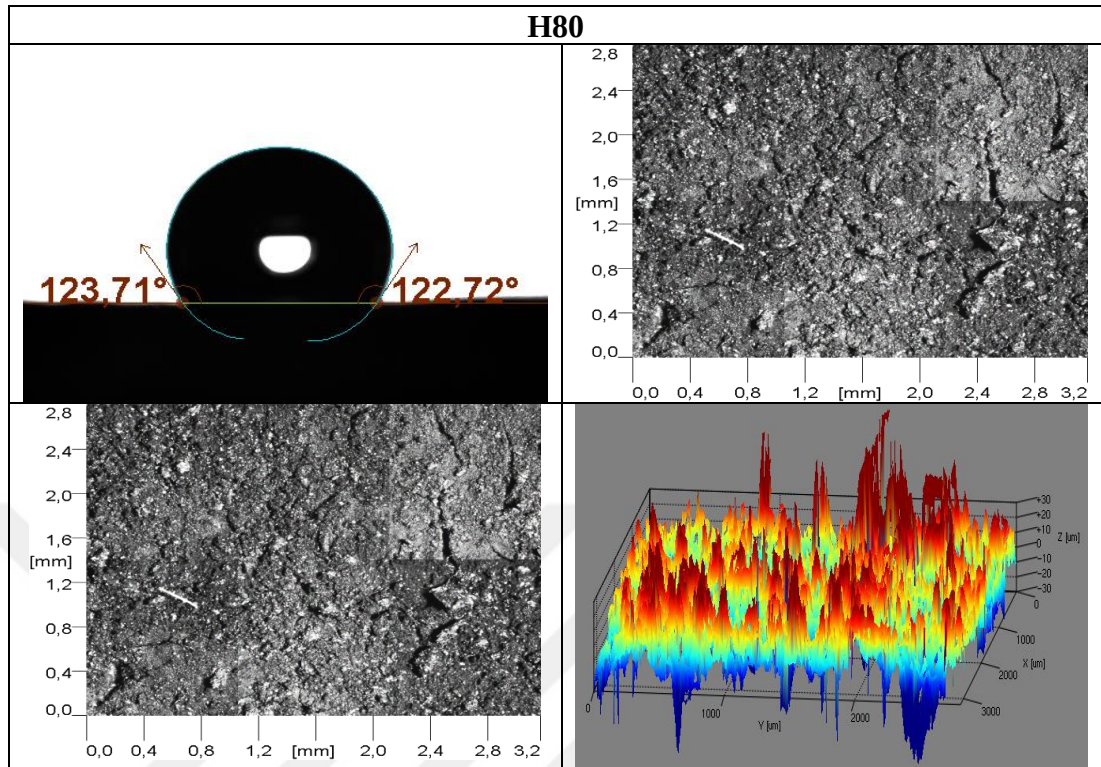
Şekil 4.47 (devam)



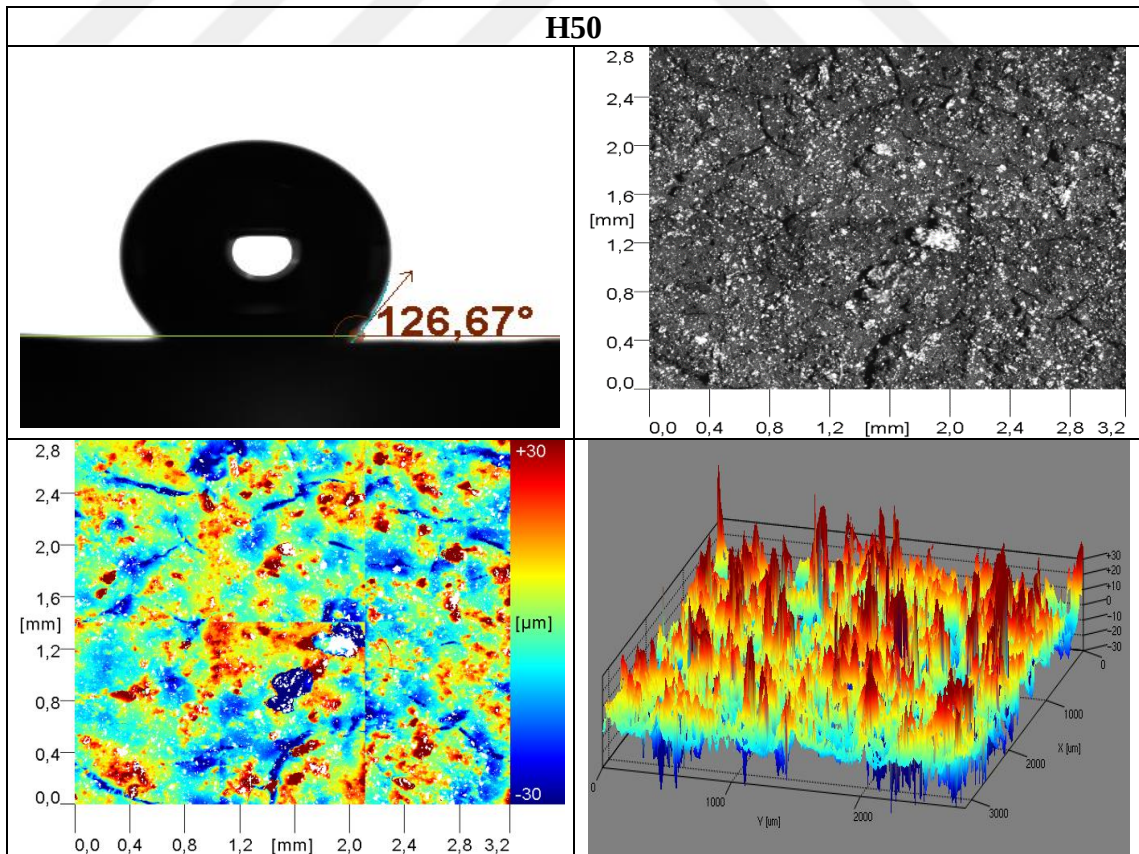
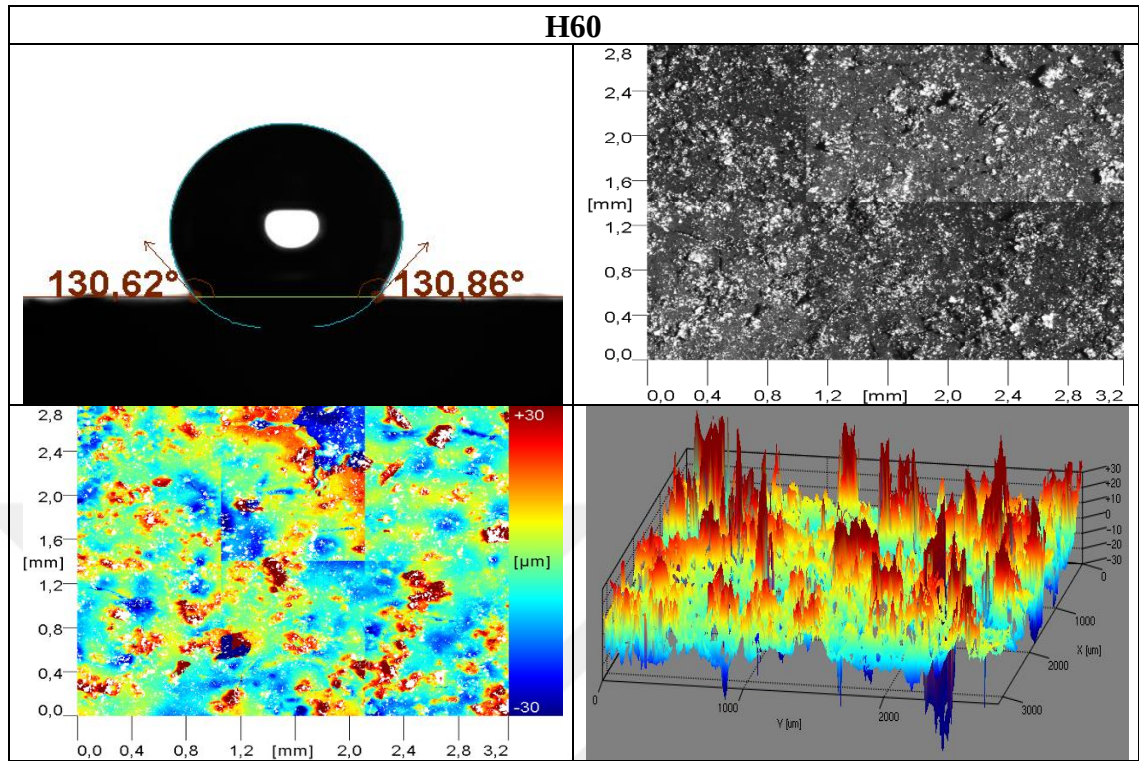
Şekil 4.47. Katalizörlerin TEM görüntüleri ve parçacık boyut analizleri



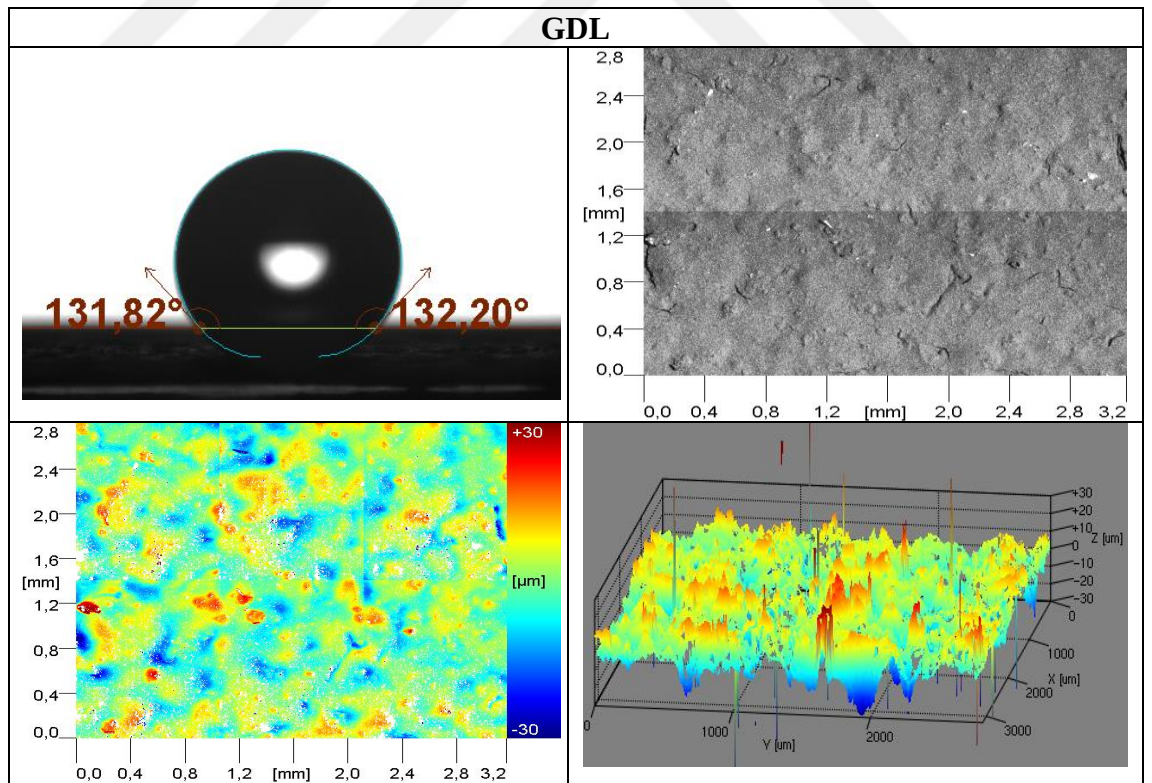
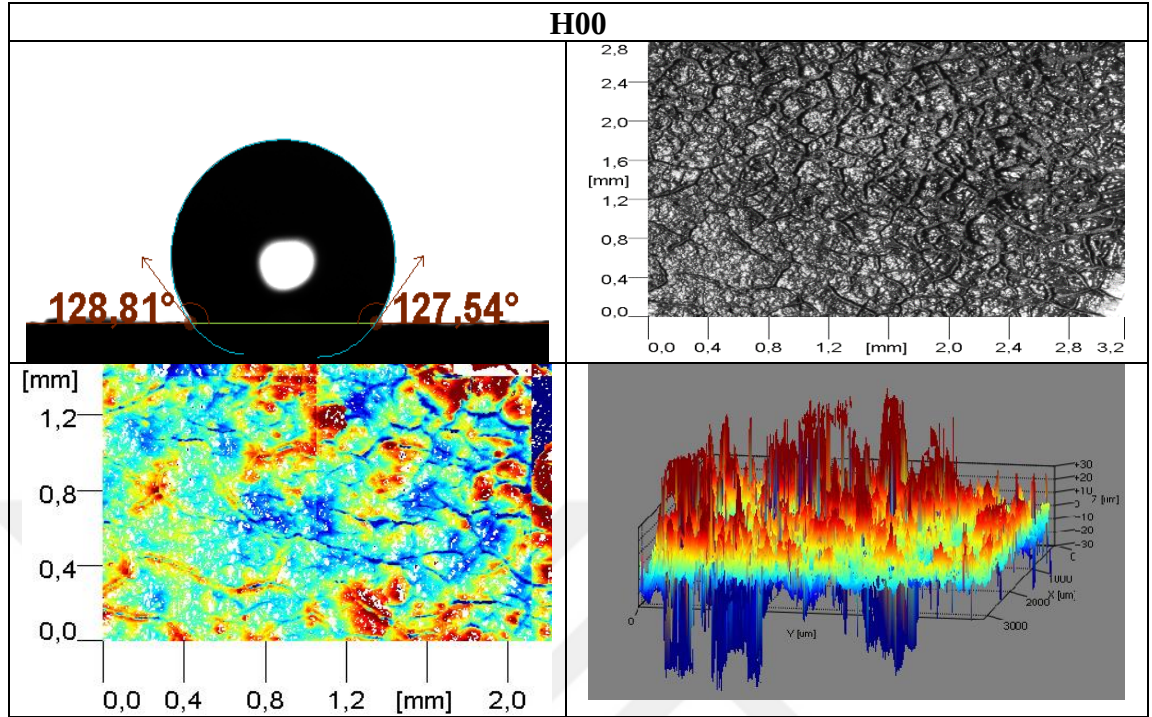
Şekil 4.48 (devam)



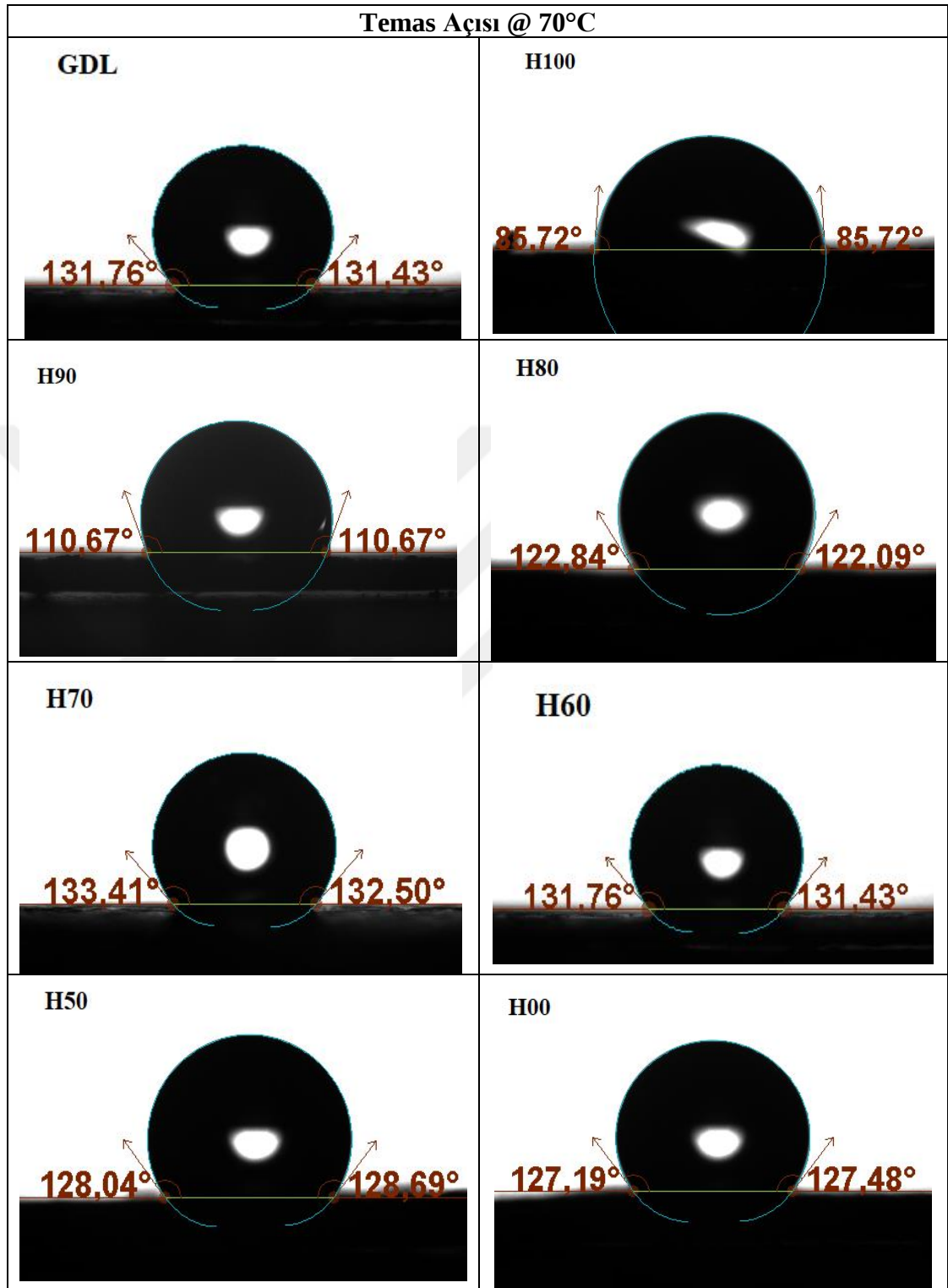
Şekil 4.48 (devam)



Şekil 4.48 (devam)



Şekil 4.48. Hibrit destekli Pt katalizör ile hazırlanan elektrot yüzeylerine ait temas açısı değeri, 2D ve 3D topoğrafya görüntüleri



Şekil 4.49. Hibrit destekli Pt katalizör ile hazırlanan elektrot yüzeylerinin ve sade GDL'nin 70°C'de alınan temas açısı ölçümleri

Hibrit destekli Pt katalizörler (Pt/rGO1:CB) ve onların sade halleri (Pt/rGO1, Pt/CB) ile hazırlanan elektrotlara ait yüzeylerin hidrofobiklik dereceleri tayini hem oda sıcaklığında hem de 70°C’de (yakıt pili hücre sıcaklığı değeri) sessile drop tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.48, Şekil 4.49 ve Çizelge 4.25’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, hibrit destekli Pt katalizörler ile hazırlanan elektrot yüzeyleri hem oda sıcaklığında hem de hücre sıcaklığında hidrofobik özellik sergilemektedir. En yüksek hidrofobik karakteristik ise H70 katalizörü ile hazırlanan elektrot yüzeyi ile elde edilmiştir.

Çizelge 4.25. Elektrot yüzeylerine ait farklı sıcaklıklarda alınan temas açısı değerleri ve yüzey pürüzlülüğü

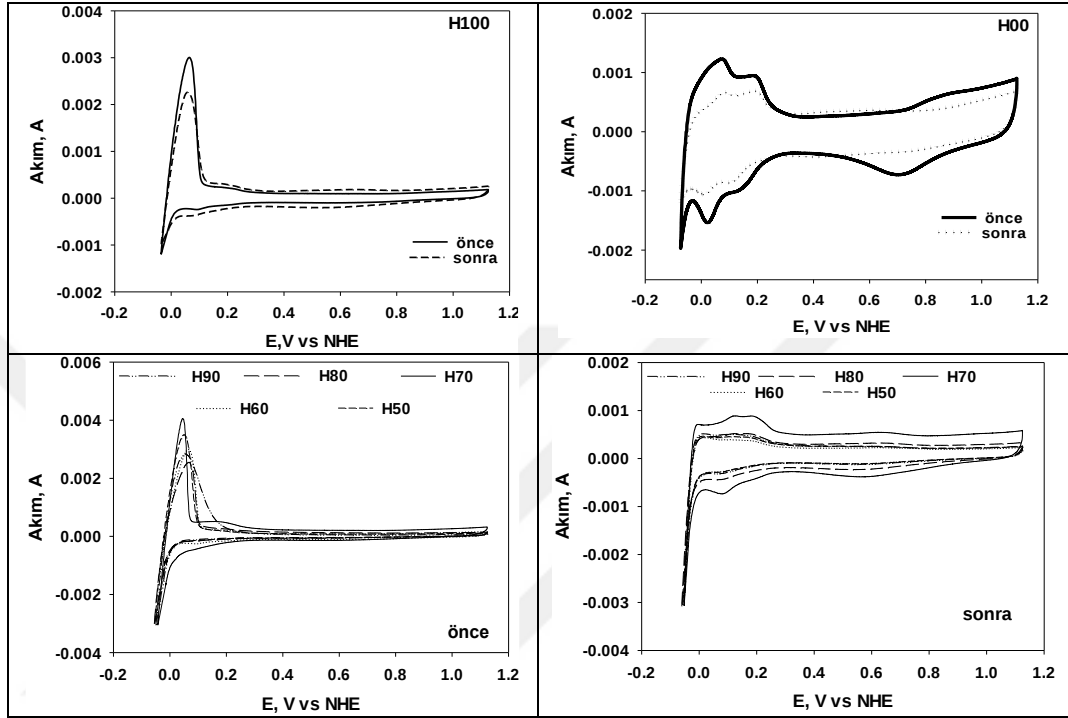
Katalizör	Ortalama Temas Açısı @ 25°C	Ortalama Temas Açısı @ 70°C	Pürüzlülük (μm) @ 25°C
H100	110,5°	85,72°	7,139±1,034
H90	104,3°	110,67°	8,472±1,069
H80	123,0°	122,47°	10,902±2,521
H70	136,5°	132,96°	11,809±1,263
H60	130,7°	131,60°	9,514±1,793
H50	126,7°	128,37°	8,925±2,025
H00	128,2°	127,34°	15,430±2,670
GDL	132,0°	131,60°	4,801± 0,712

Ancak sade Pt/rGO1 katalizörü ile hazırlanan elektrot yüzeyi oda sıcaklığında hidrofobik özellik sergilerken hücre sıcaklığında hidrofilik özellik göstermektedir. Bu durumun etkileri ise elde edilen polarizasyon eğrisinde açıkça gözlemlenmektedir. Yüksek akım yoğunluklarında, ortamda oluşan aşırı su miktarı yeterince uzaklaştırılamadığı için gaz akış kanallarını tıkayarak gönderilen gazların elektrot yüzeyine etkin bir şekilde ulaşmasına engel olmaktadır. Bu durum ise konsantrasyon polarizasyon kayıplarına neden olmaktadır.

4.4.3. rGO1/CB hibrit destekli Pt katalizörlerin CV sonuçları

Sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin karbon korozyonuna karşı dayanımlarını belirlemek adına çevrimsel voltametri testleri de uygulanmıştır. Daha önceki

bölümlerde ayrıntıları verilen karbon korozyon test prosedürü burada da uygulanmaktadır. Elde edilen akım-voltaj eğrileri ise Şekil 4.50’de gösterilmektedir.



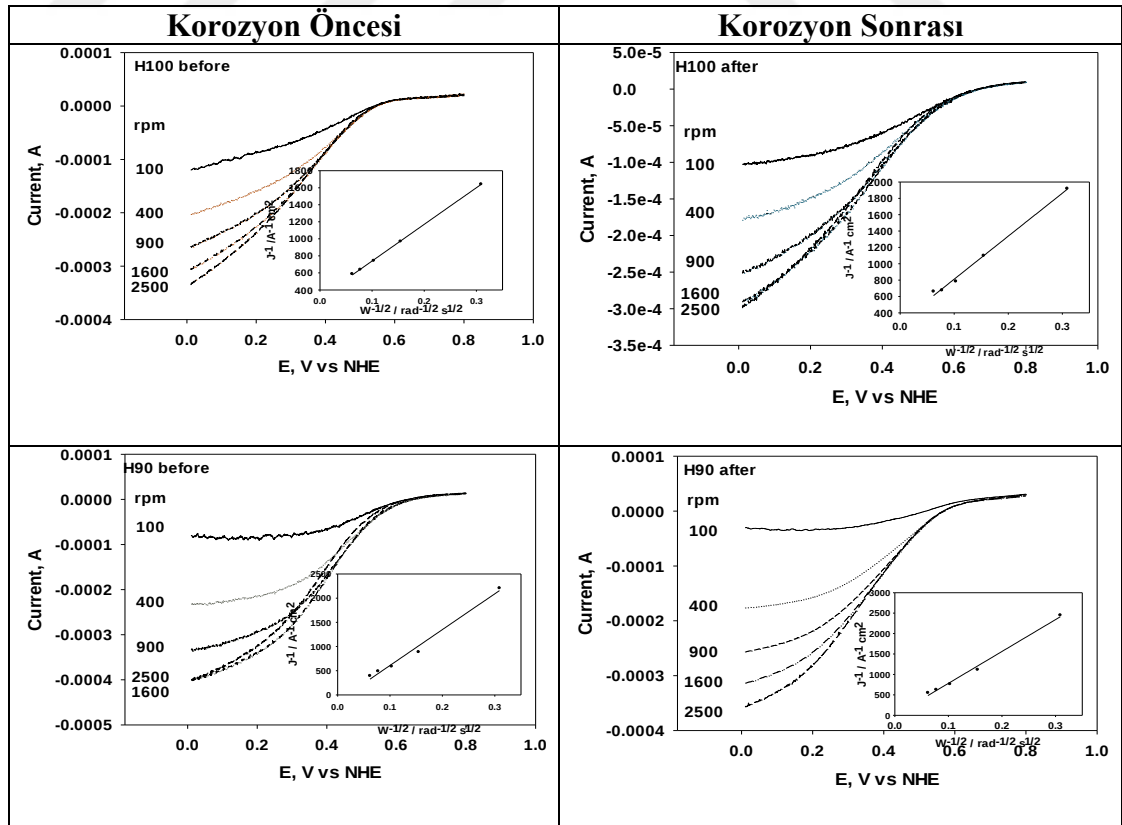
Şekil 4.50. Hazırlanan katalizörlerin 1M H₂SO₄ elektrolitinde alınan CV sonuçları

H100 ve hibrit destekli katalizörlerinin taze elektrotlarından elde edilen akım yoğunluk değeri, H00 ve korozyona uğramış hibrit destekli katalizörlerin akım yoğunluk değerinden oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu ise, yüzey redoks işlemleri için katalitik aktif merkezlerin mevcudiyetini göstermektedir. Ancak, 24 saatlik korozyon sonrasında elde edilen akım voltaj eğrilerindeki hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon piklerinde meydana gelen küçülme, katalizör parçacıklarının korozyon sonrası kümelenmesi ile izah edilebilir. Çünkü bu kümelenme katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanlarının düşmesine neden olmaktadır. Çizelge 4.26’da özetlenen sonuçlara göre, H70 katalizörü bütün hibrit katalizörler arasında en az % ECSA kaybı ile en yüksek karbon korozyon direnci sergilerken, H90 katalizörü en fazla % ECSA kaybı ile en az karbon korozyon direnci sergilemektedir.

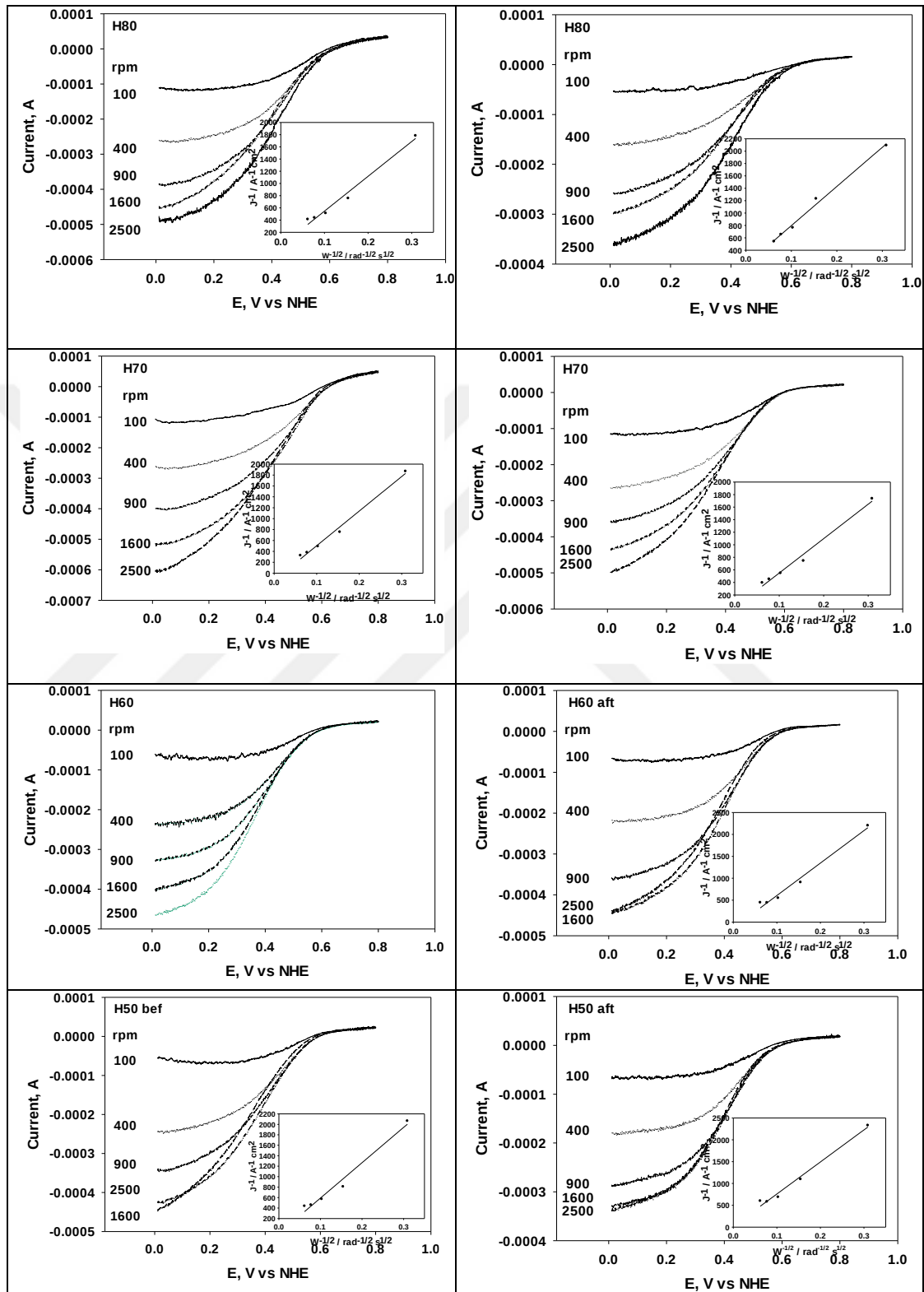
Çizelge 4.26. Hazırlanan katalizörlerin korozyon öncesi ve sonrası için ECSA değerleri ve % ECSA kaybı

Katalizör	ECSA (m ² /g)		ECSA kaybı (%)
	Korozyon öncesi	Korozyon sonrası	
H100	60,0	48,0	20
H90	67,0	20,0	70
H80	42,0	21,0	50
H70	67,0	33,0	50
H60	61,0	18,0	65
H50	56,0	18,4	67
H00	65,7	32,4	51

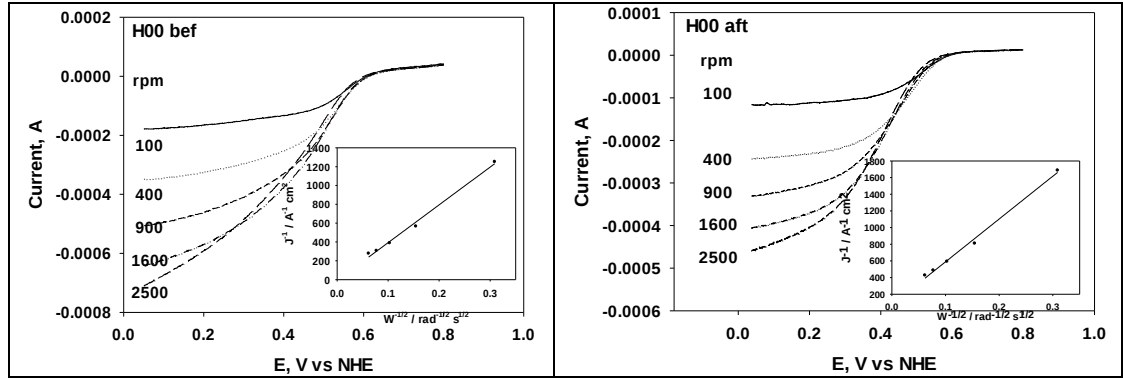
Hazırlanan katalizörlerin hidrodinamik voltamogramları ve Koutecky-Levich grafikleri de korozyon öncesi ve sonrası için belirlenmiş ve sonuçları Şekil 4.51’de verilmiştir. Kinetik bölgede bütün katalizörlerin ORR aktiviteleri farklı döndürme hızlarında aynı iken, difüzyon ve difüzyon/kinetik bölgesinde katalitik akım artan dönme hızıyla birlikte artış göstermektedir.



Şekil 4.48 (devam)



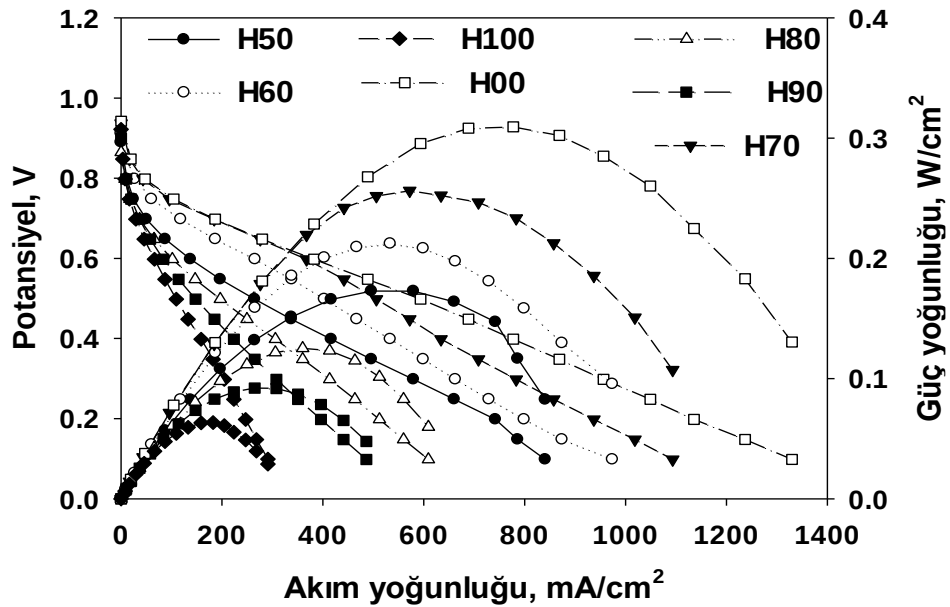
Şekil 4.48 (devam)



Şekil 4.51. Hazırlanan katalizörlerin korozyon öncesi ve sonrası için alınan hidrokinamik voltamogramları ve Koutecky- Levich grafikleri

4.4.4. rGO/CB hibrit destekli Pt katalizörlerin PEM yakıt pili sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin pil performanslarını değerlendirmek üzere membran-elektrot (MEA) yapılarının fabrikasyonu gerçekleştirilmiştir. MEA'lar cm^2 başına 0,4 mgPt içerecek şekilde hazırlanmıştır ve elde edilen polarizasyon eğrisi Şekil 4.52'de verilmektedir.



Şekil 4.52. Hazırlanan katalizörlerin PEM yakıt pili polarizasyon eğrisi

Polarizasyon eğrisinden de görüldüğü üzere, destek malzemesinde artan CB oranı ile pil performansında önemli bir iyileşme görülmektedir. Bu durum ise rGO tabakaları arasında yerleşen CB'ler sayesinde Pt'nin aktif merkezlerinin kullanılabilirliğini artırması ile açıklayabiliriz.

Ayrıca rGO yüzeyinde bulunan fonksiyonel oksijen gruplarının Pt parçacıkları için sağladığı merkezlerde destek malzemesi üzerinde yer alan Pt nanoparçacıklarının iyi bir şekilde disperse olmasına olanak tanımaktadır. Tüm bunların yanı sıra, kritik bir rGO1:CB oranının da bulunduğu elde edilen sonuçlardan görülmektedir ve bu anlamda, bütün hibrit destekler arasında en yüksek pil performansı H70 katalizörü ile sağlanmıştır.

Çizelge 4.27. Katalizörlerin 0,6 V ve 0,1 V'taki akım ve güç yoğunluğu değerleri

Katalizör	0,6 V'a karşılık gelen		0,1 V'a karşılık gelen	
	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Güç Yoğunluğu (W/cm ²)	Akım yoğunluğu (mA/cm ²)	Güç Yoğunluğu (W/cm ²)
H100	66,21	0,039	290,93	0,029
H90	83,90	0,050	486,17	0,048
H80	101,36	0,060	608,84	0,059
H70	367,35	0,219	1093,42	0,107
H60	265,53	0,159	974,15	0,096
H50	137,64	0,082	841,04	0,082
H00	382,31	0,229	1329,93	0,130

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Yakıt pillerinin günlük kullanıma girmesi ve yaygın olarak ticarileşebilmesi için aşılması gereken iki önemli engel bulunmaktadır. Bunlar; dayanıklılık ve maliyettir. Yüksek kalitede PEM yakıt pilleri geliştirebilmek için maliyeti düşürme ve dayanıklılığı geliştirmeye yönelik çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Şu ana kadar yapılan çalışmalarda, yakıt pili anot ve katot elektrotları için Pt'nin yerini alacak herhangi bir metal bulunamamıştır. Fakat dünyadaki Pt rezervlerinin yakıt pillerinin ticarileşmesi halinde yeteri kadar talebi karşılamayacak olması bilim dünyasını, elektrotlarda kullanılan Pt metalinin miktarının azaltılmasına ve katalitik aktiviteyi artıracak Pt'i destekleyecek olan daha ucuz destek malzemelerinin geliştirilmesine itmiştir. Bu anlamda literatür incelendiğinde son yılların parlayan yıldızı haline gelen grafen, sahip olduğu benzersiz özellikleri nedeniyle iyi bir yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak ön plana çıkmaktadır. Grafit temelli malzemelerin temel yapı taşı olan grafen, hızlı elektron taşınımı, yüksek ısı ve elektrik iletkenliği, mükemmel mekanik sağlamlık ve iki boyutlu yapısı (2D) nedeniyle geniş yüzey alanı gibi üstün özellikler sergilemektedir. Tüm bu üstün özellikler grafeni, yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak kullanımı için cazip kılmaktadır.

Grafenin metal parçacıkları ile kombinasyonu malzemelerin performansını artırdığından dolayı özellikle dikkat çekicidir. Ancak grafen üzerinde üniform Pt nanoparçacıklarının doğrudan yüklenmesi grafenin hidrofobik doğasından dolayı hâlâ bir sorun olmaya devam etmektedir. Bu nedenle tercih edilen destek malzemesinin yanı sıra kullanılacak olan katalizör hazırlama tekniğinin de büyük bir önemi bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında destekli katalizör hazırlamada nispeten yeni ve ümit verici bir yöntem olan $scCO_2$ depozisyon tekniği kullanılmıştır. Bu teknik katalizörde herhangi bir safsızlık bırakmaması ve çevre ile dost bir teknoloji olması açısından da büyük önem taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında, PEM yakıt pilinin kalbi sayılan ve yarı reaksiyonların meydana geldiği MEA yapısının maliyetini düşürecek daha aktif katalizörlerin sentezinin yanı

sıra uzun dönemli yakıt pili çalışmalarında meydana gelebilecek oksidasyona karşı direnci yüksek ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip destek malzemelerinin sentezini gerçekleştirmek amaçlanmıştır. Bu amaçla farklı destek malzemeleri kullanılarak, destekli Pt katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışması kapsamında ticari GNPs, sentezlenmiş rGO ve bu malzemelerinin CB ile oluşturulmuş hibrit yapıları katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Pt nanoparçacıkları bu destek malzemeleri üzerine scCO_2 depozisyon tekniği kullanılarak oluşturulmuştur. Hazırlanan desteklerin ve katalizörlerin hem fizikokimyasal hem de elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilerek PEM yakıt pillerinde uygulanabilirlik durumları araştırılmıştır.

5 farklı Pt yüklemesi ile hazırlanmış olan GNPs destekli Pt katalizörlerin TEM görüntüleri kullanılarak Pt nanoparçacıkların destek malzemesi üzerinde dağılımları incelenmiş ve boyutları 1,5-2 nm arasında değişen oldukça küçük Pt nanoparçacıklarının destek malzemesi üzerinde homojen olarak başarılı bir şekilde hazırlandığı gözlemlenmiştir. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonları için alınan CV ölçümlerinde ise HOR ve ORR aktiviteleri karbon korozyon öncesi ve sonrası için tayin edilmiştir ve her iki reaksiyon için de optimum bir Pt yüklenme miktarının varlığı gözlemlenmiştir. Ayrıca PEM yakıt pili performansları da değerlendirilmiş olan bu katalizörlerin, yakıt pili uygulamaları için oldukça umut vaad edici oldukları görülmektedir.

Destek malzemesi olarak kullanılmak üzere iki farklı prosedür ile hazırlanan rGO'lara ait FTIR, XRD, TGA, Raman, SEM ve EDS sonuçları incelendiğinde literatüre benzer sonuçlar elde edildiği ve hazırlanan malzemelerin hedeflenen özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Ancak PEM yakıt pili katalizörlerinde destek malzemesi olarak bir malzemenin kullanılabilmesi için iyi bir elektriksel iletkenliğinin yanı sıra yapısal özelliklerinin de uygun olması gerekmektedir. Sentezlenen bu destek malzemelerinden DMF ile indirgenerek hazırlanan rGO1, hem elektriksel iletkenlik bakımından hem de sergilediği yapısal özellikleri bakımından katalizör destek malzemesi olarak kullanıma

daha uygundur. Bu nedenle, iki farklı prosedür ile hazırlanan rGO'lardan sadece rGO1 ile destekli Pt katalizörler hazırlanarak fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda, destek malzemesinin özelliklerinin geliştirilmesi veya katalizör sentez koşullarının optimize edilmesi gerektiği görülmektedir.

Grafen destekli Pt katalizörler ile elektrot fabrikasyonu sırasında Pt nanoparçacıkları bir katalizör tabakası oluşturmak için yatay olarak yığılmaktadırlar. Bu yığılma Pt'nin katalitik merkezlerinde belirgin bir kayba ve özellikle çalışma esnasında daha yüksek akım yoğunluklarında reaktan moleküllerinin daha yüksek difüzyon direncine neden olmaktadır. Bu durumu bertaraf etmek için de literatürde birtakım hibrit yapılar önerilmektedir. Bu tez kapsamında ise literatürde yer alan çalışmalardan farklı ve özgün olacak şekilde GNPs ve CB farklı yüzdelikler ile bir araya getirilerek katalizör destek malzemesi olarak kullanımı gerçekleştirilmiştir. Daha sonra farklı yüzdelikler ile hazırlanan bu hibrit destek malzemeleri üzerine Pt nanoparçacıkları scCO_2 depozisyon yöntemi ile oluşturulmuştur. Hibrit yapı içerisindeki CB oranının destek ve katalizör üzerine etkilerini incelemek için BET, XRD, SEM, TEM, TGA gibi karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Bu karakterizasyonların yanı sıra katalizörlerin pil performansları değerlendirilmek üzere hazırlanan elektrot yüzeylerinin temas açısı ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümlerde yapı içerisinde artan CB oranı ile birlikte yüzey pürüzlülüğünün ve temas açısının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum yüksek akım yoğunluklarında görülen konsantrasyon kayıplarını büyük ölçüde engellemiştir. Ayrıca grafen tabakaları arasına yerleşen CB'ler, Pt'nin aktif merkezlerinin kullanılabilirliğinin artırması ile yüksek performanslı pillerin elde edilmesine olanak tanımıştır.

rGO1 ve CB ile farklı oranlarda hazırlanan hibrit destekli katalizörlerde de benzer pozitif kazanımlar elde edilmiştir. rGO1 destekli Pt katalizörü ile hazırlanan elektrot yüzeyi oda sıcaklığında hidrofobik özellik sergilerken, yakıt pili çalışma sıcaklığında hidrofilik özellik göstermektedir. Bu durumun etkileri polarizasyon eğrisinde açıkça gözlemlenmektedir. CB ilavesi ile hazırlanan hibrit destekli katalizörlerle elde edilen pil performanslarında Pt'nin aktif merkezlerinin kullanılabilirliğinin artırılması ve yapısal

özelliklerinin geliştirilmesi yüksek performanslı pillerin elde edilmesine olanak tanımaktadır.

Genel olarak bakıldığında yapılan çalışma ile destek malzemesinin yapısal özelliklerinin yanı sıra Pt metali ile destek malzemesi arasındaki etkileşimin önemi vurgulanmıştır. Ayrıca $scCO_2$ depozisyon yönteminin oldukça umut vadeden bir katalizör hazırlama yöntemi olduğu gözlemlenmiştir ve bu yöntem ile katalizör hazırlama koşulları da değiştirilerek istenilen özelliklere sahip katalizörler hazırlanabileceği ortaya konulmuştur.



KAYNAKLAR

- Abbaro, S. A., Tseung, A. C. C., Hibbert, D. B., 1980. Synergism in Hydrogen Evolution on Platinized Tungsten Trioxide in Acid Medium. *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1106-1107.
- Adachi, M., Lockwood, D. J., 2006. *Self-Organized Nanoscale Materials*. Springer Science Business Media, Inc., p 101, New York.
- Agnihotri, O. P., Sharma, A. K., Gupta, B. K., Thangaraj, R., 1978. The effect of tin additions on indium oxide selective coatings. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11, 643.
- Akbudak, S., 2012. Aylık Nanobilim ve Nanotıp Bilim Dergisi. Aralık sayısı.
- Alkire, R.C., Bartlett, P. N., Lipkowski, J., 2015. *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Volume 16, Wiley-VCH, 270s-272s.
- Amin, R. S., Elzatahry, A. A., El-Khatib, K. M., Elsayed Youssef M., 2011. Nanocatalysts prepared by microwave and impregnation methods for fuel cell application. *International Journal of Electrochemical Science*, 6, 4572-4580.
- Andersen, S. M., Borghei, M., Lund, P., Elina, Y.-R., Pasanen, A., Kauppinen, E., Ruiz, V., Kauranen, P., Skou, E. M., 2013. Durability of carbon nanofiber (CNF) & carbon nanotube (CNT) as catalyst support for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Solid State Ionics*, 231 (0), 94-101.
- Andrew, M. R., McNicoi, B. D., Short, R. T., Drury, J. S., 1977. Electrolytes for methanol air fuel cells.1. Performance of methanol electro-oxidation catalysts in sulfuric acid and phosphoric acid electrolytes. *J. Appl. Electrochem.* 7 (2), 153-160.
- Anikeev, V., and Fan, M., 2014. Supercritical fluid technology for energy and environmental applications.
- Anonim, 2013. <http://yunus.hacettepe.edu.tr/~yilser/yakitpili.htm> (5.12.2013)
- Anonim, 2017. <http://fenbilderggi.aku.edu.tr/wp-content/uploads/2016/12/031203-544-554.pdf> (7.11.2017).
- Anonim, 2017. <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=25744.php> (3.11.2017)
- Anonim, 2017. <https://archive.cnx.org/contents/f06226c5-c2a4-4798-9c75-b016acea73cd@3/characterization-of-graphene-by-raman-spectroscopy#cute-dog> (08.01.2018)
- Aravind, S. S. J., Imran J, R., Rajalakshmi, N., Ramaprabhu, S., 2011. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 45, 18199-18204.
- Arbizzani, C., Bisio, M., Manferrari, E., Mastragostino, M., 2008. Passive DMFCs with PtRu catalyst on poly(3,4- ethylenedioxythiophene)-polystyrene-4-sulphonate support. *J. Power Sources*, 180 (1), 41-45.7
- Atalay, S., and Ersöz, G., 2016. Novel catalysts in advanced oxidation of organic pollutants. *SpringerBriefs in Molecular Science series*.
- Avasarala, B., Murray, T., Li, W., Halder, P., 2009. Titanium nitride nanoparticles based electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 19 (13), 1803-1805.
- Bae, C., Yoo, H., Kim, S., Lee, K., Kim, J., Sung, M. M., Shin, H., 2008. Template-directed synthesis of oxide nanotubes: fabrication, characterization, and applications. *Chem. Mater.*, 20, 756-767.

- Balasubramanian, K., Burghard, M., 2005. Chemically functionalized carbon nanotubes. *Small*, 1 (2), 180-192.
- Barbir, F., 2005. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Elsevier Academic Press: USA.
- Bartholomew, R. and Frankl, D., 1969. Electrical Properties of some titanium oxides. *Phys. Rev.*, 187, 828-833.
- Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., Walsh, F. C., 2006. Protonated titanates and TiO₂ nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.*, 18, 2807-2824.
- Bayrakceken A., 2008. Platinum and Platinum-Ruthenium based catalysts on various carbon supports prepared by different methods for PEM fuel cell applications. *Doktora Tezi, ODTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*.
- Bayrakceken, A., Smirnova, A., Kitkamthorn, U., Aindow, M., Türker, L., Eroglu, I., Erkey, C., 2008. Pt-based electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells prepared by supercritical deposition technique, *Journal of Power Sources*, 179, 532.
- Bayrakceken, A., Cangül, B., Zhang, L.C., Aindow, M. and Erkey, C., 2010. PtPd/BP2000 electrocatalysts prepared by sequential supercritical carbon dioxide deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (21), 11669-11680.
- Bayrakceken, A., Smirnova, A., Kitkamthorn, U., Aindow, M., Türker, L., Eroglu, İ. and Erkey, C., 2008. Vulcan- supported Pt electrocatalysts for PEMFCs prepared using supercritical carbon dioxide deposition. *Chemical Engineering Communications*, 196 (1-2), 194-203.
- Becerik, I., Süzer, S., Kadirgan, F., 1999. Platinum-palladium loaded polypyrrole film electrodes for the electrooxidation of D-glucose in neutral media. *Journal of Electroanal. Chem.* 476 (2), 171-176.
- Bessel, C. A., Laubernds, K., Rodriguez, N. M., Baker, R. T. K., 2001. Graphite Nanofibers as an Electrode for Fuel Cell Applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105 (6), 1115-1118.
- Bligaard, T., Norskov, J. K., Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces. Nilsson, A., Pettersson, L. G. M., Norskov, J. K., Eds. Elsevier: 2007; pp 255-321.
- Bora, C., Dolui, S.K., 2012. Fabrication of polypyrrole/graphene oxide nanocomposites by liquid/liquid interfacial polymerization and evaluation of their optical, electrical and electrochemical properties. *Polymer*, 53 (4):923-932.
- Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., Ota, K., Ogumi, Z., Miyata, S., Nishikata, A., Siroma, Z., Uchimoto, Y., Yasuda, K., Kimijima, K.İ., Iwashita, N., 2007. Scientific Aspect of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. *Chemical reviews*, 107 (10), 3904-3951.
- Bose, S., Kuila, T., Uddin, M.E., Kim, N.H., Lau, A.K.T., Lee, J.H., 2010. In-situ synthesis and characterization of electrically conductive polypyrrole/graphene nanocomposites. *Polymer*, 51 (25):5921-5928.
- Bouzek, K., Mangold, K.-M., Jüttner, K., 2001. Electrocatalytic activity of platinum modified polypyrrole films for the methanol oxidation reaction. *J. Appl. Electrochem.* 31 (5), 501- 507.

- Bozbag, S.E., Unal, U., Kurykin, M.A., Ayala, C.J., Aindow, M. and Erkey, C., 2013. Thermodynamic Control of Metal Loading and Composition of Carbon Aerogel Supported Pt–Cu Alloy Nanoparticles by Supercritical Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (13), 6777-6787.
- Bozbağ, S.E., Gümüsoğlu, T., Yılmaztürk, S., Ayala, C.J., Aindow, M., Deligöz, H. and Erkey, C., 2015. Electrochemical performance of fuel cell catalysts prepared by supercritical deposition: Effect of different precursor conversion routes. *The Journal of Supercritical Fluids*, 97, 154-164.
- Bozkurt, G., Memioğlu, 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, 117-124.
- Bozkurt, G., Memioğlu, F. and Bayrakçeken, A., 2014. Pt nanoparticles over PEDOT/carbon composites prepared by supercritical carbon dioxide deposition. *Applied Surface Science*.
- Brun, K., Friedman, P., Dennis, R., 2017. Fundamentals and applications of supercritical carbon dioxide based power cycles. Woodhead Publishing series in Energy.
- Buchsteiner, A., Lerf, A., Pieper, J., 2006. Water dynamics in graphite oxide investigated with neutron scattering. *J Physl Chem B*. 110 (45), 22328–38.
- Büchi, F.N., 2009. Polymer electrolyte fuel cell durability. Springer. 473 p, New York, USA.
- Carlsson, J.M., 2007. Graphene, Buckle or break, *Nature Materials*, 6 (11), 801-802.
- Celebi, M. S., Pekmez, K., Özyürük, H., Yildiz, A., 2008. Preparation and physical/ electrochemical characterization of Pt/Poly(vinylferrocenium) electrocatalysts for methanol oxidation. *J. Power Sources*, 183 (1), 8-13.
- Charlier, J.C., Blase, X., Roche, S., 2007. Electronic and transport properties of nanotubes. *Reviews of modern physics*, 79 (2) 677-732.
- Chen, C. M., 2015. Surface chemistry and macroscopic assembly of graphene for application in energy storage. Sprinder theses. Recognizing Outstanding Ph.D. research.
- Chen, G., Bare, S. R., Mallouk, T. E., J. 2003. Development of supported bifunctional electrocatalysts for unitized regenerative fuel cells. *Electrochem. Soc.*, 149, A1092 –A1099.
- Chen, J. Y., Wen, Y. G., Guo, Y. L., Wu, B., Huang, L. P., Xue, Y. Z., Geng, D. C., Wang, D., Yu, G., Liu, Y. Q., 2011. Oxygen-Aided Synthesis of Polycrystalline Graphene on Silicon Dioxide Substrates. *J Am Chem Soc*, 133, 17548-17551.
- Chen, P., Lin, J., and Tan, K.L. 2000. Carbon Nanotubes: A Future Material of Life. 49: 105-108.
- Chen, S., Wu, Q., Mishra, C., Kang, J., Zhang, H., Cho, K., Cai, W., Balandin A. A., Ruoff, R.S., 2012. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nat Mater*, 11 (3), 203-207.
- Chen, W. X., Lee, J. Y., Liu, Z., 2002. Microwave-assisted synthesis of carbon supported Pt nanoparticles for fuel cell applications. *Chemical Communications*, 0(21), 2588-2589.

- Chen, Z., Qiu, Z., Lu, B., Zhang, S., Zhu, W., Chen, L., 2005. Synthesis of hydrous ruthenium oxide supported platinum catalysts for direct methanol fuel cells. *Electrochem. Commun.*, 7, 593-596.
- Chen, Z., Xu, L., Li, W., Waje, M., Yan, Y., 2006. Polyaniline nanofibre supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Nanotechnology*, 17 (20), 5254-5259.
- Chhina, H., Campbell, S., Kesler, O., 2006. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 161 (2), 893-900.
- Chhina, H., Campbell, S., Kesler, O., 2007. Ex situ Evaluation of Tungsten Oxide as a Catalyst Support for PEMFCs. *J. Electrochem. Soc.*, 154, B533-B539.
- Cho, S. H., Yang, H. N., Lee, D.C., Park, S.H., Kim, W.J., 2013. Electrochemical properties of Pt/graphene intercalated by carbon black and its application in polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 225:200-6.
- Cho, Y.-H., Choi, B., Cho, Y.-H., Park, H.-S., Sung, Y.-E., 2007. Pd-based PdPt(19:1)/C electrocatalyst as an electrode in PEM fuel cell. *Electrochemistry Communications*, 9 (3), 378-381.
- Choi, J.-H., Park, K.-W., Lee, H.-K., Kim, Y.-M., Lee, J.-S., Sung, Y.-E., 2003. Nano-composite of PtRu alloy electrocatalyst and electronically conducting polymer for use as the anode in a direct methanol fuel cell. *Electrochim. Acta*, 48 (19), 2781-2789.
- Clavilier, J., Armand, D., Wu, B. L., 1982. Electrochemical study of the initial surface condition of platinum surfaces with (100) and (111) orientations. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 135 (1), 159-166.
- Compton, O.C, Nguyen, S.T., 2010. Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small*, 6 (6):711-23.
- Conway, B. E., Jerkiewicz, G., 2000. Relation of energies and coverages of underpotential and overpotential deposited H at Pt and other metals to the 'volcano curve' for cathodic H₂ evolution kinetics. *Electrochimica Acta*, 45 (25-26), 4075-4083.
- Cui, X., Shi, J., Chen, H., Zhang, L., Guo, L., Gao, J., Li, J., 2008. Platinum/mesoporous WO₃ as a carbon-free electrocatalyst with enhanced electrochemical activity for methanol oxidation. *J. Phys. Chem. B*, 112, 12024-12031.
- Dai, H., 2002. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surface Science* 500 (1-3) 218-241.
- Daniel, R.D., Sungjin P., Christopher W. B., Rodney S. R., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev.* 39, 228-240.
- Daş, E. and Yurtcan, A.B., 2016. Effect of carbon ratio in the polypyrrole/carbon composite catalyst support on PEM fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (30), 13171-13179.
- Dieckmann, G. R. and Langer, S. H., 1998. Comparisons of Ebonex and graphite supports for platinum and nickel electrocatalysts. *Electrochim. Acta*, 44, 437-444.
- Do, C. L., Pham, T. S., Nguyen, N. P., Tran, V. Q., 2013. Properties of Pt/C nanoparticle catalysts synthesized by electroless deposition for proton exchange

- membrane fuel cell. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2013. 4(3): p. 035011.
- Doğan, H., 2014. Grafit oksitin elektrokimyasal indirgenmesi ile grafen ve metal-grafen kompozit sentezi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.
- Domingo, C., Paternault, P. S., 2016. *Supercritical Fluid Nanotechnology, Advances and Applications in Composites and Hybrid Nanomaterials*.
- Dong, L., Gari, R. R. S., Li, Z., Craig, M. M., Hou, S., 2010. Graphene-supported platinum and platinum–ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *Carbon*, 48 (3), 781-787.
- Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R., Jorio, A. 2005. Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports* 409, 47-99.
- Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39 (1), 228-240.
- Drillet, J. F., Dittmeyer, R., Jüttner, K., Li, L., Mangold, K.M., 2006. New composite DMFC anode with PEDOT as a mixed conductor and catalyst support. *Fuel Cells*. 6 (6), 432-438.
- Drillet, J.-F., Dittmeyer, R., Jüttner, K., 2007. Activity and long-term stability of PEDOT as Pt catalyst support for the DMFC anode. *Journal of Appl. Electrochem.* 37 (11), 1219-1226.
- Du, H.-Y., Wang, C.-H., Hsu, H.-C., Chang, S.-T., Huang, H.-C., Chen, L.-C., Chen, K.-H., 2012. Graphene nanosheet-CNT hybrid nanostructure electrode for a proton exchange membrane fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 , 18989-18995.
- Du, X., Skachko, I., Barker, A., Andrei, E. Y., 2008. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat Nano*, 3 (8) 491-495.
- Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S., Boutonnet, M., 2004. Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis*, 265, 207–219.
- Farndon, E. E. and Pletcher, D., 1997. Studies of platinized Ebonex electrodes. *Electrochim. Acta*, 42, 1281-1285.
- Farndon, E. E., Pletcher, D., Saraby-Reintjes, A., 1997. The electrodeposition of platinum onto a conducting ceramic, Ebonex. *Electrochim. Acta*, 42, 1269-1279.
- Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K.S., Roth, S., 2006. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys Rev Lett*. 97 (18) 187401.
- Ferreira, P. J., la O', G. J., Shao-Horn, Y., Morgan, D., Makharia, R., Kocha, S., Gasteiger, H. A., 2005. Instability of Pt/C Electrocatalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: A Mechanistic Investigation. *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (11), A2256-A2271.
- Friedrich, K. A., Geyzers, K. P., Linke, U., Stimming, U., Stumper, J., 1996. CO adsorption and oxidation on a Pt(111) electrode modified by ruthenium deposition: an IR spectroscopic study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 402 (1–2), 123- 128.
- Gadgil, M. M., Sasikala, R., Kulshreshtha, S. K., 1994. CO oxidation over Pd/SnO₂ catalyst. *J. Mol. Catal.*, 87, 297-309.
- Ganesan, R. and Lee, J. S., 2006. An electrocatalyst for methanol oxidation based on tungsten trioxide microspheres and platinum. *J. Power Sources*, 157, 217.

- Garcia, A. C., Paganin, V. A., Ticianelli, E. A., 2008. CO tolerance of PdPt/C and PdPtRu/C anodes for PEMFC. *Electrochimica Acta*, 53 (12), 4309-4315.
- García, B. L., Fuentes, R., Weidner, J. W., 2007. Low-Temperature Synthesis of a PtRu/NbO. 1TiO. 9O₂ Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10, B108-B110.
- Gardner, S. D., Hoflund, G. B., Schryer, D. R., Upchurch, B. T., 1991. Characterization study of silicasupported platinized tin oxide catalysts used for low-temperature carbon monoxide oxidation: effect of pretreatment temperature. *J. Phys. Chem.*, 95, 835-838.
- Garsany, Y., Baturina, O., Swider-Lyons, K., Kocha, S., 2010. Experimental Methods for Quantifying the Activity. *Analytical Chemistry*, 82, 6321–6328.
- Gasik, M., 2008. Materials for fuel cells. CRC Press, Washington, New York.
- Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., Wagner, F. T., 2005. Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56 (1-2), 9-35.
- Gasteiger, H. A., Markovic, N. M., Ross, P. N., 1995. H₂ and CO Electrooxidation on Well-Characterized Pt, Ru, and Pt-Ru. 2. Rotating Disk Electrode Studies of CO/H₂ Mixtures at 62oC. *J. Phys. Chem*, 99 (45), 16757-16767.
- Gasteiger, H. A., Markovic, N., Ross, P. N., Cairns, E. J., 1994. Carbon monoxide electrooxidation on well-characterized platinum-ruthenium alloys. *J. Phys. Chem*, 98 (2), 617-625.
- Gasteiger, H. A., Markovic, N., Ross, P.N., Cairns, E., 1994. Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt Ru alloys. *J. Electrochim. Acta*, 39, 1825-1832.
- Geim A. K., Novoselov K. S., 2007. The rise of graphene. *Nat Mater.*, 6,183-191.
- Gottesfeld, S., Pafford, J., 1988. A New Approach to the Problem of Carbon Monoxide Poisoning in Fuel Cells Operating at Low Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 135 (10), 2651-2652.
- Graves, J. E., Pletcher, D., Clarke, R. L., Walsh, F. C., 1991. The electrochemistry of magne li phase titanium oxide ceramic electrodes: Part I. The deposition and properties of metal coatings. *J. Appl.Electrochem.*, 21, 848-857.
- Grigoriev, S., Lyutikova, E., Martemianov, S., Fateev, V., Lebouin, C., Millet, P., 2006. Pd-based electrocatalysts for PEM applications. In 16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon, France.
- Guo, S., Sun, S., Am. J., 2012. FePt Nanoparticles Assembled on Graphene as Enhanced Catalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of the American Chemical Society*. 134, 2492-2495.
- Gupta, V., Saleh, T. A., 2011. Synthesis of carbon nanotube-metal oxides composites, adsorption and photo-degradation. *Nanotechnology and Nanomaterials*. DOI: 10.5772/18009.
- Ha, H. W., Kim, I. Y., Hwang, S. J., Ruoff, R. S., 2011. One-Pot Synthesis of Platinum Nanoparticles Embedded on Reduced Graphene Oxide for Oxygen Reduction in Methanol Fuel Cells. *Electrochemical and Solid State Letters*, 14, B70-B73.
- Hable, C. T., Wrighton, M. S., 1993. Electrocatalytic oxidation of methanol and ethanol- A comparison of Platinum-tin and platinum ruthenium catalyst particles in a conducting polyaniline matrix. *Langmuir*, 9 (11), 3284-3290.

- Hammer, B., Nørskov, J. K., 1995. Electronic factors determining the reactivity of metal surfaces. *Surface Science*, 343 (3), 211-220.
- Hanifah, M. F. R., Jaafar, J., Aziz, M., Ismail, A. F., A. Rahman, M, Othman, M. H. D., 2015. Synthesis of Graphene Oxide Nanosheets via Modified Hummers' Method and Its Physicochemical Properties. *Jurnal Teknologi*. 2015;74 (1), 195-198.
- He, C., Kunz, H. R., Fenton, J. M., 1997. Evaluation of Platinum-Based Catalysts for Methanol Electro-oxidation in Phosphoric Acid Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 144 (3), 970-979.
- He, L., Franzen, H. F., Johnson, D. C., 1996. Synthesis and characterization of Pt-Ti4O7 microelectrodes arrays. *Journal of Appl. Electrochem.*, 26, 785-793.
- Hino, M. S., Kobayashi, S., Arata, K., 1979. Solid catalyst treated with anion. 2. Reactions of butane and isobutane catalyzed by zirconium oxide treated with sulfate ion. *Solid superacid catalyst. J. Am. Chem. Soc.*, 101, 6439-6441.
- Hoare, J. P., 1982. On the interaction of Oxygen with Platinum. *Electrochimica Acta*, 27, 1751-1761.
- Hu, Y., Jin, J., Wu, P., Zhang, H., Cai, C., 2010. Graphene-gold nanostructure composites fabricated by electrodeposition and their electrocatalytic activity toward the oxygen reduction and glucose oxidation. *Electrochimica Acta*, 56, 491-500.
- Huang, L.-M., Tang, W.-R., Wen, T.-C., 2007. Spatially electrodeposition platinum in polyaniline doped with poly(styrene sulfonic acid) for methanol oxidation. *J. Power Sources*, 164 (2), 519-526.
- Huang, S.Y., Ganesan, P., Park, S., Popov, B. N., 2009. Development of a titanium dioxide- supported platinum catalyst with ultrahigh stability for polymer electrolyte membrane fuel cell applications. *Journal of Am. Chem. Soc.*, 131, 13898-13899.
- Huang, W. S., Humphrey, B. D., MacDiarmid, A. G., 1986. Polyaniline, A novel conducting polymer-morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous- electrolytes. *J. Chem. Soc., Faraday Transactions I*, 82, 2385.
- Iijima, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354, 56.
- Ioroi, T., Senoh, H., Yamazaki, S., Siroma, Z., Fujiwara, N., Yasuda, K. J., 2008. Stability of corrosion- resistant magneli-phase Ti4O7-supported PEMFC catalysts at high potentials. *Electrochem. Soc.*, 155, B321-B326.
- Ioroi, T., Siroma, Z., Fujiwara, N., Yamazaki, S.-i., Yasuda, K., 2005. Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 7 (2), 183-188.
- Ishikawa, A., Komai, S., Satsuma, A., Hattori, T., Murakami, Y., 1994. Solid superacid as the support of a platinum catalyst for low-temperature catalytic combustion. *Appl. Catal.*, A, 110, 61-66.
- Iwan, A., Malinowski, M. and Pasciak, G., 2015. Polymer fuel cell components modified by graphene: Electrodes, electrolytes and bipolar plates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 954-967.
- İçten, O., 2011. Sorgum biyokütlesinden sulu faz reformlama ile hidrojen gazı eldesi. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Jalan, V., Taylor, E. J., 1983. Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid. *Journal of The Electrochemical Society*, 130 (11), 2299-2302.

- Janssen, M. M. P. and Moolhuysen, J., 1976. Binary systems of platinum and a second metal as oxidation catalysts for methanol fuel cells. *Electrochim. Acta*, 21, 869-878.
- Janssen, M.M. P., and Moolhuysen, J., 1976. Platinum-tin catalysts for methanol fuel cells prepared by a novel immersion technique by electrocodeposition and by alloying. *Electrochim. Acta*, 21, 861-869.
- Jessop, P. G., and Leitner, W., 1998. Chemical synthesis using supercritical fluids. Wiley-VCH.
- Joo, S. H., Choi, S. J., Oh, I., Kwak, J., Liu, Z., Terasaki, O., Ryoo, R., 2001. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles. *Nature*, 412 (6843), 169-172.
- Kang, S. H., Sung, Y. E., Smyrl, W. H., 2008. The effectiveness of sputtered PtCo catalysts on TiO₂ nanotube arrays for the oxygen reduction reaction. *J. Electrochem. Soc.*, 155, B1128.
- Kang, S., Lim, S., Peck, D.-H., Kim, S.-K., Jung, D.-H., Hong, S.-H., Jung, H.- G., Shul, Y., 2012. Stability and durability of PtRu catalysts supported on carbon nanofibers for direct methanol fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (5), 4685-4693.
- Kelaidopoulou, A., Abelidou, E., Kokkinidis, G., 1999. Electrocatalytic oxidation of methanol and formic acid on dispersed electrodes: Pt, Pt-Sn and Pt/M(upd) in poly(2-hydroxy-3-aminophenazine). *J. Appl. Electrochem.* 29 (11), 1255-1261.
- Kiebooms, R., Aleshin, A., Hutchison, K., Wudl, F., 1997. Thermal and electromagnetic behaviour of doped poly (3,4-ethylenedioxythiophene) films. *J. Phys. Chem. B*, 101 (51), 11037-11039.
- Koch, K. R., Krause, P.F. 1982. Oxidation by Mn₂O₇- an impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide. *J Chem. Educ.* 59 (11), 973-974.
- Kolbrecka, K. and Przylski, J., 1994. Sub-stoichiometric titanium oxides as ceramic electrodes for oxygen evolution-structural aspects of the voltammetric behaviour of Ti_nO_{2n-1}. *Electrochim. Acta*, 39, 1591-1595.
- Kou, R., Shao, Y., Wang, D., Engelhard, M. H., Kwak, J. H., Wang, J., Viswanathan, V. V., Wang, C., Lin, Y., Wang, Y., Aksay, I. A., Liu, J., 2009. Enhanced activity and stability of Pt catalysts on functionalized graphene sheets for electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochemistry Communications*, 11 (5), 954-957.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1985. C₆₀-Buckminsterfullerene. *Nature*, 318 (6042), 162-163.
- Kuchibhatla S.V.N.T., Karakoti A.S., Bera D., Seal S., 2007. One dimensional nanostructured materials. *Progress in Materials Science*, 52 699-913.
- Laborde, H., Leger, J.-M., Lamy, C., 1994. Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes. 1. Platinum in polyaniline. *J. Appl. Electrochem.* 24 (3), 219-226.
- Lazaro, M. J., Calvillo, L., Celorrio, V., Pardo, J. I., Perathoner, S., Moliner, R., 2011. Study and application of carbon black XC-72 in polymeric electrolyte fuel cells.
- Lee, C., Wei, X. J., Kysar J. W., Hone, J., 2008. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321 (5887), 385-388.
- Lee, J. B., 1981. Elevated Temperature Potential-pH Diagrams for the Cr-H₂O, Ti- H₂O, Mo-H₂O, and Pt-H₂O Systems. *Corrosion*, 37 (8), 467-481.

- Lee, K.S., Park, I. S., Cho, Y. H., Jung, D. S., Jung, N., Park, H. Y., Sung, Y. E., 2008. Electrocatalytic activity and stability of Pt supported on Sb-doped SnO₂ nanoparticles for direct alcohol fuel cells. *J. Catal.*, 258, 143-152.
- Lee, K., Zhang, J., Wang, H., Wilkinson, D. P., 2006. Progress in the synthesis of carbon nanotube and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (5), 507-522.
- Lemme, M. C., 2010. Current status of graphene transistors. *Solid State Phenomena* 2010, 156-158, 499-509.
- Lerf, A., Buchsteiner, A., Pieper, J., Schottl, S., Dekany, I., Szabo, T., Boehm, H.P., 2006. Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide. *J Phys Chem Solids*. 67 (5-6), 1106-10.
- Lerf, A., He, H.Y., Forster M., Klinowski, J., 1998. Structure of graphite oxide revisited. *J. Phys Chem B*, 100 (51) 19954-8.
- Lerf, A., He, H.Y., Riedl, T., Forster, M., Klinowski, J., 1997. C-13 and H-1MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. *Solid State Ionics*. 101:857-62.
- Li, F., Yang, H., Shan, C., Zhang, Q., Han, D., Ivaska, A., Niu, L., 2009. The Synthesis of Perylene-Coated Graphene Sheets Decorated With Au Nanoparticles and Its Electrocatalysis Toward Oxygen Reduction. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 4022-4025.
- Li, J., Lin, X., 2007. A composite of polypyrrole nanowire platinum modified electrode for oxygen reduction and methanol oxidation reactions. *Journal of Electrochem. Society*, 154 (10), B1074-B1079.
- Li, W., Waje, M., Chen, Z., Larsen, P., Yan, Y., 2010. Platinum nanoparticles supported on stacked-up carbon nanofibers as electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell. *Carbon*, 48 (4), 995-1003.
- Li, Y., Li, Y., Zhu, E., McLouth, T., Chiu, C.Y., Huang, X. and Huang, Y., 2012. Stabilization of high-performance oxygen reduction reaction Pt electrocatalyst supported on reduced graphene oxide/carbon black composite. *J Am Chem Soc*, 134 (30), 12326-9.
- Li, Y., Tang, L., Li, J., 2009. Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of Pt/graphene nanocomposites. *Electrochemistry Communications*, 11,846-849.
- Liang, H. W., Liu, S., Yu, S. H., 2010. Controlled synthesis of one-dimensional inorganic nanostructures using pre-existing one-dimensional nanostructures as templates. *Adv. Mater.*, 22, 3925-3937.
- Lier, G. V., Alsenoy, C. V., Doren, V. V., Geerlings, P., 2000. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics Letters*, 326, 181-185.
- Lim, E. J., Choi, S. M., Seo, M. H, Kim, Y., Lee, S., Kim, W. B., 2013. Highly dispersed Ag nanoparticles on nanosheets of reduced graphene oxide for oxygen reduction reaction in alkaline media. *Electrochemistry Communications*, 28, 100-103.
- Lim, J.W., Lee, D., Kim, M., Choe, J., Nam, S. and Lee, D.G., 2015. Composite structures for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) and energy storage systems (ESS): Review. *Composite Structures*, 134, 927-949.

- Lin, Y., Yen, X.C., Wai, C.M., 2005. Platinum/carbon nanotube nanocomposite synthesized in supercritical fluid as electrocatalysts for low- temperature for fuel cells, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 14410.
- Liu, F.-J., Huang, L.-M., Wen, T.-C., Gopalan, A., 2007. Large-area network of polyaniline nanowires supported platinum nanocatalysts for methanol oxidation. *Synthetic Metals*, 157 (16-17), 651-658.
- Liu, M. M., Lu, Y. Z., Chen, W., 2013. PdAg Nanoring Supported on Graphene Nanosheets: Highly Methanol-Tolerant Cathode Electrocatalysts for Alkaline Fuel Cells. *Advanced Functional Materials*, 23, 1289-1296.
- Liu, S., Wang, J., Zeng, J., Ou, J., Li, Z., Liu, X., Yang, S., 2010. “Green” electrochemical synthesis of Pt/graphene sheet nanocomposite film and its electrocatalytic property. *Journal of Power Sources*, 195 (15), 4628-4633.
- Liu, Z., Guo, B., Hong, L., Lim, T. H., 2006. Microwave heated polyol synthesis of carbon-supported PtSn nanoparticles for methanol electrooxidation. *Electrochemistry Communications*, 8, 83-90.
- Long, J. W., Stroud, R. M., Swider-Lyons, K. E., Rolison, D. R., 2000. How To Make Electrocatalysts More Active for Direct Methanol Oxidation: Avoid PtRu Bimetallic Alloys! *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (42), 9772-9776.
- Lu, H., Mu, S., Cheng, N., Pan, M., 2010. Nano-silicon carbide supported catalysts for PEM fuel cells with high electrochemical stability and improved performance by addition of carbon. *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (1–2), 190-196.
- Ma, Y.W., Liu, Z.R., Wang, B.L., Zhu, L., Yang, J. P., Li, X. A., 2012. Preparation of graphene-supported Pt-Co nanoparticles and their use in oxygen reduction reactions. *New Carbon Materials*, 27, 250-257.
- Macak, J. M., Barczuk, P. J., Tsuchiya, H., Nowakowska, M. Z., Ghicov, A., Chojak, M., Bauer, S., Virtanen, S., Kulesza, P. J., Schmuki, P., 2005. *Electrochem. Commun.*, 7, 1417-1422.
- Macdiarmid, A. G., Chiang, J. C., Halpern, M., Huang, W. S., Wu, S. L., Somasiri, N. L. D., Wu, W., Yangier, S., 1985. Polyaniline-interconversion of metallic and insulating forms. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 121 (1-4), 173-180.
- Machado, B. F., Serp, P., 2012. Graphene-based materials for catalysis. *Catalysis Science & Technology*, 2 (1), 54-75.
- Maiyalagan, T. and Viswanathan, B., 2008. Catalytic activity of platinum/tungsten oxide nanorod electrodes towards electro-oxidation of methanol. *J. Power Sources*, 175, 789-793.
- Mansor, N. B., 2014. Development of Catalysts and Catalyst Supports for Polymer Electrolyte Fuel Cells. University College London, Department of Chemical Engineering. Doctor of Philosophy Thesis.
- Marezio, M., Whan, D. Mc., Dernier, P., Remeica, J. J., 1973. Structural aspects of the metal-insulator transitions in Ti_4O_7 . *Solid State Chem.*, 6, 213-221.
- 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.
- Marković, N. M., Ross Jr, P. N., 2002. Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts. *Surface Science Reports*, 45 (4–6), 117-229.

- Matsumoto, T., Komatsu, T., Arai, K., Yamazaki, T., Kijima, M., Shimizu, H., Takasawa, Y., Nakamura, J., 2004. Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes. *Chemical Communications*, (7), 840-841.
- Maultzsch J., 2004. Vibrational properties of carbon nanotubes and graphite. Fakultät II Mathematik und Naturwissenschaften, Technischen Universität Berlin, Germany, Doctor of Philosophy Thesis.
- McLeod, E. J. and Birss, V., 2005. Sol-gel derived WO_x and WO_x/Pt films for direct methanol fuel cell catalyst applications. I. *Electrochim. Acta*, 51, 684-693.
- Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S., 2007. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131):60-63.
- Mikhailov, S., 2011. Physics and Applications of Graphene Experiments. Germany, 423s.
- Miller, R. R., Nofle, R. E., Pletcher, D., 1989. Electron transfer reactions at Ebonex ceramic electrodes. *J. Electroanal. Chem.*, 274 (1-2), 257-261.
- Mukerjee, S., Srinivasan, S., Soriaga, M. P., McBreen, J., 1995. Role of Structural and Electronic Properties of Pt and Pt Alloys on Electrocatalysis of Oxygen Reduction: An In Situ XANES and EXAFS Investigation. *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (5), 1409-1422.
- Nakajima, T., Mabuchi, A., Hagiwara, R., 1988. A new structure model of graphite oxide. *Carbon*, 26 (3) 357-361.
- Nakamura, S., Nishikawa, H., Aoki, T., Ogami, Y., 2009. The diffusion overpotential increase and appearance of overlapping arcs on the Nyquist plots in the low humidity temperature test conditions of polymer electrolyte fuel cell. *J. Power Sources*, 186, 278-285.
- Ni, Z. H., Wang, H. M., Kasim, J., Fan, H. M., Yu, T., Wu, Y. H., Feng, Y. P., Shen, Z. X., 2007. Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy. *Nano Letters* 2007, 7, 2758-2763.
- Nilsson, A., Pettersson, L. G. M., Hammer, B., Bligaard, T., Christensen, C. H., Nørskov, J. K., 2005. The electronic structure effect in heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*, 100 (3-4), 111-114.
- Nørskov, J. K., Bligaard, T., Logadottir, A., Bahn, S., Hansen, L. B., Bollinger, M., Bengaard, H., Hammer, B., Sljivancanin, Z., Mavrikakis, M., Xu, Y., Dahl, S., Jacobsen, C. J. H., 2002. Universality in Heterogeneous Catalysis. *Journal of Catalysis*, 209 (2), 275-278.
- Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J. R., Bligaard, T., Jónsson, H., 2004. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (46), 17886-17892.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., and Firsov, A.A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666.
- Oetjen, H.-F., Schmidt, V. M., Stimming, U., Trila, F., 1996. Performance Data of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Using H₂ /CO as Fuel Gas. *Journal of The Electrochemical Society*, 143 (12), 3838-3842.
- Okanishi, T., Matsui, T., Takeguchi, T., Kikuchi, R., Eguchi, K., 2006. Chemical interaction between Pt and SnO₂ and influence on adsorptive properties of carbon monoxide. *Appl. Catal., A*, 298, 181.

- Oyarce, A., 2013. Electrode degradation in proton exchange membrane fuel cells. Doctoral Thesis. KTH Chemical Science and Engineering.
- Pang, H. L., Zhang, X. H., Zhong, X. X., Liu, B., Wei, X. G., Kuang, Y. F., Chen, J. H., 2008. Preparation of Ru-doped SnO₂-supported Pt catalysts and their electrocatalytic properties for methanol oxidation. *J. Colloid Interface Sci.* 319, 193-198.
- Papageorgopoulos, D. C., Keijzer, M., Veldhuis, J. B. J., de Bruijn, F. A., 2002. CO Tolerance of Pd-Rich Platinum Palladium Carbon-Supported Electrocatalysts. *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (11), A1400-A1404.
- Par, K.W. and Seol, K. S., 2007. Nb-TiO₂ supported Pt cathode catalyst for polymer electrolyte membrane fuel-cells. *Electrochem. Commun.*, 9, 2256-2260.
- Park, D.H., Jeon, Y., Ok, J., Park, J., Yoon, S. H., Choy, J.H., Shul, Y.G., 2012. Pt Nanoparticle-Reduced Graphene Oxide Nanohybrid for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Journal of Nanoscience Nanotechnology*, 12, 5669-5672.
- Park, S., Lee, J. W., Popov, B.N., 2012. A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells. Materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 5850-5865.
- Park, S., Shao, Y., Wan, H., Rieke, P.C., Viswanathan, V.V., Towne, S.A., Saraf, L.V., Liu, J., Lin, Y. and Wang, Y., 2011. Design of graphene sheets-supported Pt catalyst layer in PEM fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 13 (3), 258-261.
- Park, S.-Y., Mho, S.-I., Chi, E. O., Kwon, Y. U., Park, H. L., 1995. Characteristic of Pt thin films on the conducting ceramics TiO and Ebonex (Ti₄O₇) as electrode materials. *Thin Solid Films*, 258, 5-9.
- Paulus, U. A., Schmidt, T. J., Gasteiger, H. A., Behm, R. J., 2001. Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 495 (2), 134-145.
- Peron, J., Mani, A., Zhao X., Edwards, D., Adachi, M., Soboleva, T., Shi, Z., Xie, Z., Navessin, T., Holdcroft, S., 2010. Properties of Nafion NR-211 membranes for PEMFCs. *Journal of Membrane Science*. 356, 44-51.
- Pine Research, 2017. <https://www.pineresearch.com/shop/knowledgebase/rotating-electrode-theory/> (27.11.2017).
- Pollock, R. J., Houlihan, J. F., Bain, A. N., Coryea, B. S., 1984. Electrochemical properties of a new electrode material, titanium oxide (Ti₄O₇). *Mater. Res. Bull.*, 19, 17-24.
- Pourbaix, M. J. N., Muijder, J. V., Zoubov, N. d., 1959. Electrochemical Properties of the Platinum Metals. *Platinum Metals Review*, 3 (3), 100-106.
- Przyluski, J. and Kolbrecka, K. J., 1993. Voltametric behaviour of TiNO₂N-1 ceramic electrodes close to the hydrogen evolution reaction. *Appl. Electrochem.* 23 (10), 1063-1068.
- Qi, Z., Lefebvre, M. C., Pickup, P. G., 1998. Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers. *Journal of Electroanal. Chem.* 459 (1), 9-14.
- Qin L.-C., Zhao, X., Hirahara, K., Miyamoto, Y., Ando, Y., Iijima, S., 2000. The smallest carbon nanotube. *Nature*, 408 (6808) 50.
- Quesnel, E., Roux, F., Emieux, F., Faucherand, P., Kymakis, E., Volonakis, G., Giustino, F., Martín-García, B., Moreels, I., Gürsel, S.A., Yurtcan, A.B., Noto,

- V.D., Talyzin, A., Baburin, I., Tranca, D., Seifert, G., Crema, L., Speranza, G., Tozzini, V., Bondavalli, P., Pognon, G., Botas, C., Carriazo, D., Singh, G., Rojo, T., Kim, G., Yu, W., Grey, C.P. and Pellegrini, V., 2015. Graphene-based technologies for energy applications, challenges and perspectives. *2D Materials*, 2 (3), 030204.
- Raghuveer, V. and Viswanathan, B., 2005. Synthesis, characterization and electrochemical studies of Ti-incorporated tungsten trioxides as platinum support for methanol oxidation. *J. Power Sources*, 144, 1-10.
- Rajesh, K., Ahuja, T., Kumar, D., 2009. Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications. *Sens. Actuators, B*, 136 (1), 275-286.
- Rajeswari, J., Viswanathan, B., Varadarajan, T. K., 2007. Tungsten trioxide nanorods as supports for platinum in methanol oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2-3), 168-174.
- Ralph, T. R., Hudson, S., Wilkison, D. P., 2006. Electrocatalyst stability in PEMFCs and the role of fuel starvation and cell reversal tolerant anodes. *ECS Transactions*, 1 (8), 67-84.
- Rao, C. V., Reddy, A. L. M., Ishikawa, Y., Ajayan, P. M., 2011. Synthesis and electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-supported Pt₃Co and Pt₃Cr alloy nanoparticles. *Carbon* 49, 931-936.
- Rao, C.N.R., Sood, A.K., Voggu, R. and Subrahmanyam, K.S., 2010. Some novel attributes of graphene. *J. Pyhs. Chem. Lett.*, 1, 572-580.
- Rikukawa, M., Sanui, K., 2000. Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers. *Prog. Polym. Sci.* 25, 1463-1502.
- Rodes, A., Gómez, R., Feliu, J. M., Weaver, M. J., 1999. Sensitivity of Compressed Carbon Monoxide Adlayers on Platinum(111) Electrodes to Long-Range Substrate Structure: Influence of Monoatomic Steps. *Langmuir*, 16 (2), 811-816.
- Roen, L. M., Paik, C. H., Jarvi, T. D., 2004. Electrocatalytic Corrosion of Carbon Support in PEMFC Cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (1), A19- A22.
- Ruettinger, W., Liu, X., Farrauto, R. J., 2006. Mechanism of aging for a Pt/CeO₂-ZrO₂ water gas shift catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (1-2), 135-141.
- Rummeli, M. H., Bachmatiuk, A., Scott, A., Bornert, F., Warner, J. H., Hoffman, V., Lin, J. H., Cuniberti, G., Buchner, B., 2010. Direct Low-Temperature Nanographene CVD Synthesis over a Dielectric Insulator, *ACS Nano*, 4 (7) 4206-4210.
- Rush, B. M.; Reimer, J. A.; Cairns, E. J., 2001. Nuclear Magnetic Resonance and Voltammetry Studies of Carbon Monoxide Adsorption and Oxidation on a Carbon-Supported Platinum Fuel Cell Electrocatalyst. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (2), A137-A148.
- Saha, M. S., Li, R., Cai, M., Sun, X., 2007. High electrocatalytic activity of platinum nanoparticles on SnO₂ nanowire-based electrodes. *Electrochem. Solid State Lett.*, 10, B130-B133.
- Saha, M. S., Li, R., Sun, X., 2007. Composite of Pt-Ru supported SnO₂ nanowires grown on carbon paper for electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochem. Commun*, 9, 2229.

- Said-Galiyev, E.E., Nikolaev, A.Y., Levin, E.E., Lavrentyeva, E.K., Gallyamov, M.O., Polyakov, S.N., Tsirlina, G.A., Petrii, O.A., Khokhlov, A.R., 2011. Structural and electro-catalytic features of Pt/C catalysts fabricated in supercritical carbon dioxide, *Journal of Solid State Electrochemistry* 15, 623–633.
- Sakurai, H., Akita, T., Tsubota, S., Kiuchi, M., Haruta, M., 2005. Low-temperature activity of Au/CeO₂ for water gas shift reaction, and characterization by ADF-STEM, temperature-programmed reaction, and pulse reaction. *Applied Catalysis A: General*, 291 (1–2), 179–187.
- Salgado, J.R.C., Alcaide, F., Álvarez, G., Calvillo, L., Lázaro, M.J., Pastor, E., 2010. Pt-Ru electrocatalysts supported on ordered mesoporous carbon for direct methanol fuel cell. *J. Power Sources* 195 (13), 4022–4029.
- Saraidarov, T., Reisfeld, R., Zigansky, E., Sashchiuk, A., Lifshitz, E., 2008. Electrical conductivity of doped porous glasses as possible sensors for oxygen. *Opt. Appl.*, 38, 109–117.
- Sasaki, K., Zhang, L., Adzic, R. R., 2008. Niobium oxide-supported platinum ultra- low amount electrocatalysts for oxygen reduction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 (1), 159–167.
- Scherer, G. G., 2008. *Advances in polymer science. Fuel cell II*. Springer.
- Scholz, W., Boehm, H. P., 1969. Graphite oxide. 6. Structure of graphite oxide. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 369 (3-6):327.
- Schryer, D. R., Upchurch, B. T., Van Norman, J. D., Brown, K. G., Schryer, J., 1990. Effects of pretreatment conditions on a Pt/SnO₂ catalyst for the oxidation of CO in CO₂ lasers. *J. Catal.*, 122, 193–297.
- Seger, B., Kamat, P. V., 2009. Electrocatalytically Active Graphene-Platinum Nanocomposites. Role of 2-D Carbon Support in PEM Fuel Cells. *J. Phys. Chem. C*, 113, 7990–7995.
- Seibert K., Cho, G. C., Kütt, W., Kurz, H., Reitze, D. H., Dadap, J. I., Ahn, H., Downer, M. C., Malvezzi, A. M., 1990. *Physical Review B*, 42, 2842–2851.
- Sekizawa, K., Widjaja, H., Maeda, S., Ozawa, Y., Eguchi, K., 2000. Low temperature oxidation of methane over Pd catalyst supported on metal oxides *Catal. Today*, 59, 69.
- Seo, M. H., Choi, S. M., Kim, H. J., Kim, W. B., 2011. The graphene-supported Pd and Pt catalysts for highly active oxygen reduction reaction in an alkaline condition. *Electrochemistry Communications*, 13, 182–185.
- Seo, M. H., Choi, S. M., Seo, J. K., Noh, S. H., Kim, W. B., Han, B., 2013. The graphene-supported palladium and palladium-yttrium nanoparticles for the oxygen reduction and ethanol oxidation reactions: Experimental measurement and computational validation. *Applied catalysts B- environmental*, 129, 163–171.
- Sepa, D. B and Voinovic, M. V., 1981. Reaction intermediates as a controlling factor in the kinetics and mechanism of oxygen reduction at platinum electrodes. *Electrochim. Acta*, 26, 781–793.
- Seselj, N., Engelbrekt, C. and Zhang, J., 2015. Graphene-supported platinum catalysts for fuel cells. *Science Bulletin*, 60 (9), 864–876.
- Shao, Y., Yin, G., Gao, Y., Shi, P., 2006. Durability Study of Pt / C and Pt / CNTs Catalysts under Simulated PEM Fuel Cell Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (6), A1093–A1097.

- Shao, Y., Zhang, S., Wang, C., Nie, Z., Liu, J., Wang, Y., Lin, Y., 2010. *Journal of Power Sources*, 195, 4600-4605.
- Sharma, S., Ganguly, A., Papakonstantinou, P., Miao, X., Li, M., Hutchison, J. L., Delichatsios, M., Ukleja, S., 2010. Rapid microwave synthesis of CO tolerant reduced graphene oxide-supported platinum electrocatalyst for oxidation of methanol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (45), 19459-19466.
- Sharma, S., Pollet, G.B., 2012. Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts. A review. *Journal of Power Sources*. 208, 96-119.
- Shen, P. K., Yin, S., Li, Z., Chen, C., 2010. Preparation and performance of nanosized tungsten carbides for electrocatalysis. *Electrochimica Acta*, 55 (27), 7969-7974.
- Singh, R. N., Awasthi, R., 2011. Graphene support for enhanced electrocatalytic activity of Pd for alcohol oxidation. *Catalysis Science & Technology*, 1 (5), 778- 783.
- Siroma, Z., Ishii, K., Yasuda, K., Miyazaki, Y., Inaba, M., Tasaka, A., 2005. Imaging of highly oriented pyrolytic graphite corrosion accelerated by Pt particles. *Electrochemistry Communications*, 7 (11), 1153-1156.
- Skotheim, T. A., 1986. *Handbook of Conducting Polymers*; Marcel Dekker: New York.
- Skrabalak, S. E. and Suslick, K. S., 2006. Porous carbon powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12642-12643.
- Slavcheva, E., Nikolova, V., Petkova, T., Lefterova, E., Dragieva, I., Vitanov, T., Budevski, E., 2005. Electrocatalytic activity of Pt and PtCo deposited on Ebonex by BH reduction. *Electrochim Acta*, 50, 5444-5448.
- Smith, J. R. and Walsh, F. C., 1998. Electrodes based on Magneli phase titanium oxides: The properties and applications of Ebonex materials. *J. Appl. Electrochem.*, 28, 1021-1033.
- Soin, N., Roy, S. S., Lim, T. H., McLaughlin, J. A. D., 2011. Microstructural and electrochemical properties of vertically aligned few layered graphene (FLG) nanoflakes and their application in methanol oxidation. *Materials Chemistry and Physics*, 129 (3), 1051-1057.
- Song, S., Liang, Y., Li, Z., Wang, Y., Fu, R., Wu, D., Tsiakaras, P., 2010. Effect of pore morphology of mesoporous carbons on the electrocatalytic activity of Pt nanoparticles for fuel cell reactions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 98 (3-4), 132-137.
- Spendelow, J. S., Babu, P. K., Wieckowski, A., 2005. Electrocatalytic oxidation of carbon monoxide and methanol on platinum surfaces decorated with ruthenium. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9 (1-2), 37-48.
- Springer, T. E., Rockward, T., Zawodzinski, T. A., Gottesfeld, S., 2001. Model for Polymer Electrolyte Fuel Cell Operation on Reformate Feed: Effects of CO, H₂ Dilution, and High Fuel Utilization. *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (1), A11-A23.
- Stamenkovic, V. R., Fowler, B., Mun, B. S., Wang, G., Ross, P. N., Lucas, C. A., Marković, N. M., 2007. Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability. *Science*, 315 (5811), 493-497.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen S. T., Ruoff, R. S., 2007. Synthesis of graphene based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45 (7), 1558-1565.

- Stassi, A., D'urso, C., Baglio, V., Di Blasi, A., Antonucci, V., Arico, A. S., Castro Luna, A. M., Bonesi, A., Triaca, W. E., 2006. Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt-M supported catalysts. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (10), 1143-1149.
- Stilwell, D. E.; Park, S. M., 1988. Electrochemistry of conductive polymers 2. electrochemical studies on growth-properties of polyaniline. *J. Electrochem. Soc.* 135 (9), 2254-2262.
- Strike, D. J., De Rooij, N. F., Koudelka-Hep, M., Ulmann, M., Augustynski, J., 1992. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum microparticles in polypyrrole. *J. Appl. Electrochem.* 22 (10), 922-926.
- Suzuki, Y., Ishihara, A., Mitsushima, S., Kamiya, N., Ota, K., 2007. Sufated-Zirconia as a Support of Pt Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10, B105-B107.
- Szabo, T., Berkesi, O., Forgo, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., 2006. Evolution of surface funtional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.* 18 (11) 2740-2749.
- Taniguchi, A., Akita, T., Yasuda, K., Miyazaki, Y., 2004. Analysis of electrocatalyst degradation in PEMFC caused by cell reversal during fuel starvation. *Journal of Power Sources*, 130 (1-2), 42-49.
- Tavafoghi, M., Brodusch, N., Gauvin, R., Cerruti, M., 2016. Hydroxyapatite formation on graphene oxide modified with amino acids: arginine versus glutamic acid. *J R Soc Interface*, 13: (114) 20150986.
- Taylor, A.D., Sekol, R.C., Kizuka, J.M., D'Cunha, S., Comisar, C.M., 2008. Fuel cell performance and characterization of 1D carbon supported platinum nanocomposites synthesized in supercritical fluids, *Journal of Catalysis* 259, 5.
- Terrones, M., 2003. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. *Annu. Rev. Mater.Res.* 33:419-501.
- Thampan, T., Malhotra, S., Zhang, J., Datta, R., 2001. PEM fuel cell as a membrane reactor. *Catalysis Today*, 67, 15-32.
- Thompsett, D., 2010. Pt alloys as oxygen reduction catalysts. In *Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, Ltd.
- Tseung, A. C. C. and Wong, L., 1972. The preparation and characterization of high performance Ag/C oxygen electrocatalysts. *J. Appl. Electrochem.*, 3, 211-215.
- Van Lier, G., Van Alsenoy, C., Van Doren, V., Geerlings, P., 2000. Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene. *Chemical Physics Letters* 2000, 326 (1-2), 181-185.
- Vatansever, S., 2007. Katı oksit yakıt hücre elektrolitlerinin mikroemülsiyon yöntemi ile nano boyutta hazırlanmaları. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Von Kraemer, S., Wikander, K., Lindbergh, G., Lundblad, A., Palmqvist, A. E. C., 2008. Evaluation of TiO₂ as catalyst support in Pt-TiO₂/C composite cathodes for the proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 180 (1), 185-190.
- Vracar, L. M., Krstajic, N. V., Radmilovic, V. R., Jaksic, M. M., 2006. Electrocatalysis by nanoparticles oxygen reduction on Ebonex/Pt electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, 587, 99-107.

- Wakabayashi, N., Takeichi, M., Uchida, H., Watanabe, M., 2005. Temperature dependence of oxygen reduction activity at Pt-Fe, Pt-Co and Pt-Ni alloy electrodes. *The journal of physical chemistry B*, 2005, 109 (12), 5836-5841.
- Walker, P.L., Thrower, P. A., 1981. *Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 16. CRC Baskı 336.
- Wang G.X., Yang J., Park J., Gou X.L., Wang B., Liu H., Yao J., 2008. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J Phys Chem C*, 112 (22): 8192-8195.
- Wang H-W., Dong R-X., Chang H-Y., Liu C-L., Chen-Yang Y-W. 2007. Preparation and catalytic activity of Pt/C materials via microwave irradiation. *Materials Letters*. 61(3):830-833. (a)
- Wang J., Yin G., Shao Y., Zhang S., Wang Z., Gao Y. 2007. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*. 171(2): 331-39. (b)
- Wang, L., Xing, D. M., Liu, Y. H., Cai, Y. H., Shao, Z. G., Zhai, Y. F., Zhong, H. X., Yi, B. L., Zhang., H. M., 2006. "Pt/SiO₂ catalyst as an. addition to Nafion/PTFE self-humidifying. composite membrane". *J. Power Sources*, 161, 61-67.
- Wang, M., Guo, D., Li, H., 2005. High activity of novel Pd/TiO₂ nanotube catalysts for methanol electro-oxidation. *J. Solid State Chem.*, 178 (6), 1996-2000.
- Wang, N., Tang, Z.K., Li, G.D., Chen, J.S., 2000. Single-walled 4 Å carbon nanotube arrays. *Nature*, 408 (6808) 50-51.
- Wang, X., Waje, M., Yan, Y., 2005. CNT-Based Electrodes with High Efficiency for PEMFCs. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 8 (1), A42-A44.
- Wang, X., Li, W., Chen, Z., Waje, M., Yan, Y., 2006. Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources* 2006, 158 (1), 154-159.
- Wang, Y., 2009. Research progress on a novel conductive polymer-poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). *Journal of Physics: Conference Series*, 152 (1), 012023.
- Wang, Y.J., Wilkinson, D.P. and Zhang, J., 2011. Noncarbon support materials for polymer electrolyte membrane fuel cell electrocatalysts. *Chem Rev*, 111 (12), 7625-51.
- Watanabe, M. and Motoo, S., 1975. Electrocatalysis by ad-atoms part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms. *J. Electroanal. Chem.*, 60, 267-273.
- Wilkinson D.P., Zhang, J., Hui, R., Fergus, J., Li, X., 2010. Proton exchange membrane Fuel cell, Materials properties and performance. CRC Press, 462 p, London, New York, USA.
- Will, F. G., 1965. Hydrogen Adsorption on Platinum Single Crystal Electrodes: I. Isotherms and Heats of Adsorption. *Journal of the Electrochemical Society*, 112, 451-455.
- Wissler, M., 2006. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. *Journal of Power Source*, 156 (2) 142-50.
- Woo, S., Lee, J., Park, S.K., Kim, H., Chung, T.D. and Piao, Y., 2013. Enhanced electrocatalysis of PtRu onto graphene separated by Vulcan carbon spacer. *Journal of Power Sources*, 222, 261-266.

- Woods, R., 1974. Hydrogen adsorption on platinum, iridium and rhodium electrodes at reduced temperatures and the determination of real surface area. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 49 (2), 217-226.
- Wu, Z.-S., Zhou, G., Yin, L.-C., Ren, W., Li, F. and Cheng, H.-M., 2012. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 1 (1), 107-131.
- Xie, Z., Zhao, X. S., Gazzarri, J., Wang, Q., Navessin, T., Holdcroft, S., 2009. Identification of dominant transport mechanisms in PEMFC cathode catalyst layers operated under low RH. *ECS Trans.*, 25 (1), 1187-1192.
- Xu, C., Wang, X., Zhu, J., 2008. Graphene–Metal Particle Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (50), 19841-19845.
- Yang, Q., Wang, Y., Nakano, H., Kuwabata, S., 2005. Electrocatalytic reduction of oxygen at platinum particles photodeposited on polyaniline/Nafion film. *Polym. Adv. Technol.* 16, (11-12) 759-763.
- Ye, S., 2008. CO-tolerant Catalysts. In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers - Fundamentals and Applications*, Zhang, J., Ed. Springer, p 759.
- Ye, X.-R., Lin, Y., Wang, C., Engelhard, M.H., Wang, Y., Wai, C.M., 2004. Supercritical fluid synthesis and characterization of catalytic metal nanoparticles on carbon nanotubes, *J. of Materials Chemistry*, 14, 908.
- Yin, S., Mu, S., Pan, M., Fu, Z., 2011. A highly stable TiB₂-supported Pt catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196 (19), 7931-7936.
- Yoo, E., Okada, T., Akita, T., Kohyama, M., Honma, I., Nakamura, J., 2011. Sub-nano-Pt cluster supported on graphene nanosheets for CO tolerant catalysts in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196 (1), 110-115.
- Yu, H. Y., Feng, X. D., Grozea, D., Lu, Z. H., Sodhi, R. N. S., Hor, A. M., Aziz, H., 2001. Surface electronic structure of plasma-treated indium thin oxides. *Appl. Phys. Lett.*, 78 (17), 2595-2597.
- Yu, P. T., Gu, W., Makharia, R., Wagner, F. T., Gasteiger, H. A., 2006. The Impact of Carbon Stability on PEM Fuel Cell Startup and Shutdown Voltage Degradation. *ECS Transactions*, 3 (1), 797-809.
- Yu, P. T., Gu, W., Zhang, J., Makharia, R., Wagner, F. T., Gasteiger, H. A., 2009. Carbon-Support Requirements for Highly Durable Fuel Cell Operation. In *Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability*, Buchi, F. N.; Inaba, M.; Schmidt, T. J., Eds. Springer: pp 41-42.
- Yu, P., Pemberton, M., Plasse, P., 2005. PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs. *Journal of Power Sources*, 144 (1), 11-20.
- Yu, X., Ye, S., 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.
- Zhang, J., 2008. *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers*. Springer. Canada.
- Zhang, J., Sasaki, K., Sutter, E., Adzic, R. R., 2007. Stabilization of Platinum Oxygen-Reduction Electrocatalysts Using Gold Clusters. *Science*, 315 (5809), 220-222.
- Zhang, J., Vukmirovic, B., Xu, Y., Mavrikakis, M., Adzic, R., 2005. Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates. *Angew. Chem.* 117, 2170 –2173.

- Zhang, S., Shao, Y., Liao, H.-G., Liu, J., Aksay, I. A., Yin, G., Lin, Y., 2011. Graphene Decorated with PtAu Alloy Nanoparticles: Facile Synthesis and Promising Application for Formic Acid Oxidation. *Chemistry of Materials*, 23 (5), 1079-1081.
- Zhao, J., Yu, H., Liu, Z., Ji, M., Zhang, L., Sun, G., 2014. Supercritical deposition route of preparing Pt/graphene composites and their catalytic performance toward methanol electrooxidation, *Journal of Physical Chemistry C*, 118, 1182–1190.
- Zhao, J., Zhang, L., Chen, T., Yu, H., Zhang, L., Xue, H., Hu, H., 2012. Supercritical carbon-dioxide-assisted deposition of Pt nanoparticles on graphene sheets and their application as an electrocatalyst for direct methanol fuel cells, *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 21374–21381.
- Zheng, J.-S., Wang, M.-X., Zhang, X.-S., Wu, Y.-X., Li, P., Zhou, X.-G., Yuan, W.-K., 2008. Platinum/carbon nanofiber nanocomposite synthesized by electrophoretic deposition as electrocatalyst for oxygen reduction. *Journal of Power Sources*, 175 (1), 211-216.
- Zheng, J.-S., Zhang, X.-S., Li, P.; Zhu, J., Zhou, X.-G., Yuan, W.-K., 2007. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst. *Electrochemistry Communications*, 9 (5), 895-900.
- Zhou, J., Zhou, X., Sun, X., Li, R., Murphy, M., Ding, Z., Sun, X., Sham, T.-K., 2007. Interaction between Pt nanoparticles and carbon nanotubes – An X-ray absorption near edge structures (XANES) study. *Chemical Physics Letters*, 437 (4–6), 229-232.
- Zhu, X., Zhang, H., Liang, Y., Zhang, Y., Yia, B., 2006. A novel PTFE-reinforced multilayer self-humidifying composite membrane for PEM fuel cells. *Electrochem Solid-State Lett.*, 9, A49-A52.
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J. W., Potts, J. R., Ruoff, R. S., 2010. Graphene and Graphene oxide: Synthesis, Properties and Applications. *Advanced Materials*, 22 (35), 3906-3924.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2007 yılında kazandığı Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümünden 2010 yılında mezun oldu. 2012 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Nanobilim ve Nanomühendislik Ana Bilim Dalı, Yakıt Hücreleri ve Enerji Bilim Dalı’nda başladığı yüksek lisans eğitimini 2014 yılında tamamladı ve akabinde aynı yıl aynı bilim dalında başladığı doktora eğitimine devam etmekte olup, 2014 yılından itibaren Tübitak ve Atatürk Üniversitesi tarafından desteklenen farklı projelerde görev almaktadır.

Projeler;

- Proje No: 113M205 “PEM Yakıt Pillerinde Su ve Isı Yönetiminin İyileştirilmesi İçin Hidrofobik Nanoparçacıklar İle Yüksek Performanslı ve Dayanıklı Yakıt Pili Bileşenlerinin Geliştirilmesi” (1001 projesi)
- Proje No: 114F506 “Grafen Esaslı Üstün Nitelikli Gaz Difüzyon Elektrotlarının PEM Yakıt Pili Uygulamaları İçin Geliştirilmesi” (1003 projesi)
- Proje No: 2014/79 “ Grafen Destekli Platin Nanoparçacıkların PEM Yakıt Pilleri İçin Süperkritik Karbondioksit Depozisyon Yöntemi ile Hazırlanması” (BAP projesi)

İletişim için : das.elif@gmail.com

Yayın Listesi

1. **Daş E.**, Alkan Gürsel S., Işıkel Şanlı L., Bayrakçeken Yurtcan A., 2016. Comparison of Two Different Catalyst Preparation Methods for Graphene Nanoplatelet Supported Platinum Catalysts. International Journal of Hydrogen Energy. 2016;41(23):9755-9761.
2. **Daş E.**, 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. 2016;41(30):13171-13179.
3. **Daş E.**, Bayrakçeken Yurtcan A., 2017. PEDOT/C Composites Used As PEM Fuel Cell Catalyst Support: Role of Carbon Amount. Energy Technology. 2017;5(9):1552-1560.

4. **Daş E.**, Alkan Gürsel S., Işikel Şanlı L., Bayrakçeken Yurtcan A., 2017. Thermodynamically Controlled Pt Deposition Over Graphene Nanoplatelets: Effect of Pt loading on PEM Fuel Cell Performance. International Journal of Hydrogen Energy. 2017;42(30):19246-19256.

Uluslararası Kongre ve Konferanslarda Sunulan Bildiriler

Bayrakçeken A., Daş E., Bozkurt G., Memioğlu F., 2013. Polypyrrole/Carbon Supported Platinum Catalysts For PEM Fuel Cells, The Sixth International Exergy-Energy And Environment Symposium, Rize Üniversitesi, Rize/Türkiye

Bayrakçeken A., Daş E., Bozkurt G., Memioğlu F., 2013. Microwave Irradiation Technique Used for Catalyst Preparation, 11th European Congress on Catalysis-EuropaCat-XI, Lyon/Fransa

Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., Alkan Gürsel S., Işikel Şanlı L., 2014. Graphene Nanoplatelets Supported Pt Electrocatalysts , 2nd Global Conference on Energy, Soil, Water, Air and Environment, Dubai/UAE

Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., Alkan Gürsel S., Işikel Şanlı L., 2015. Comparison of Two Different Catalyst Preparation Methods for Graphene Nanoplatelet Supported Platinum Catalysts, International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Odtü-Ankara/Türkiye

Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., Alkan Gürsel S., Işikel Şanlı L., 2015. Preparation of Graphene Nanoplatelet Supported Platinum Catalysts by Supercritical Carbon Dioxide Deposition , International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Odtü -Ankara/Türkiye

Samancı M., Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., 2015. Capacitive Energy Storage with Carbon Aerogel, Carbon Xerogel and Their Polypyrrole Composites, International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Odtü -Ankara/Türkiye

Bozkurt G., Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A.K., 2015. CuO/Graphene Oxide Nanocomposite for Supercapacitors, International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Odtü -Ankara/Türkiye

Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., 2015. Reduced Graphene Oxide Synthesis Followed by Two Different Reduction Routes as Support Material for PEM Fuel Cell Electrocatalysts, 4th Nano Today Conference, Dubai /UAE

Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., 2015. Reduced Graphene Oxide Supported Pt Nanoparticles, 4th Nano Today Conference, Dubai /UAE

Bozkurt G., Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., Özer A.K., 2015. Synthesis of CuO/GO Nanocomposites as Electrode Materials for Supercapacitors, 4th Nano Today Conference, Dubai /UAE

Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., 2016. Electrode Prepared By Supercritical Carbon Dioxide Deposition Technique For PEM Fuel Cell , International Physics Conference, Atatürk Üniversitesi, Erzurum/Türkiye

Daş E., Alkan Gürsel S., Işikel Şanlı L., Bayrakçeken Yurtcan A., 2016. Carbon Black-Graphene Hybrid Support Materials For PEM Fuel Cell Electrocatalysts, NCC6-6th Catalysis Conference, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa/Türkiye

Daş E., Alkan Gürsel S., Işikel Şanlı L., Bayrakçeken Yurtcan A., 2016. Electrochemical Behaviour of Hybrid Nanostructured Materials For PEM Fuel Cell Electrocatalysts, NCC6-6th Catalysis Conference, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa/Türkiye

Daş E., **Öztürk A.**, Bayrakçeken Yurtcan A., 2016. Reduced Graphene Oxide (rGO) Supported Pt Nanoparticles : Effect of Different Reducing Agents on rGO, NCC6-6th Catalysis Conference, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa/Türkiye

Öztürk A., **Daş E.**, Bozkurt G., Bayrakçeken Yurtcan A., 2016. PtCu/C Bimetallic Catalysts For PEM Fuel Cells, NCC6-6th Catalysis Conference, Bursa Teknik Üniversitesi, Bursa/Türkiye

Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., 2017. Chemically Synthesized Reduced Graphene Oxide-Carbon Black based Hybrid Catalysts for PEM Fuel Cells, 2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Kapadokya - Nevşehir/Türkiye

Daş E., Alkan Gürsel S., Bayrakçeken Yurtcan A., 2017. Synthesis and Characterization of Bimetallic Catalysts for PEM Fuel Cells, 2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Kapadokya - Nevşehir/Türkiye

Daş E., Alkan Gürsel S., Bayrakçeken Yurtcan A., 2017. Durability Investigation of Graphene Supported Bimetallic Catalysts for PEM Fuel Cell Applications, 2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Kapadokya - Nevşehir/Türkiye

Bayrakçeken Yurtcan A., **Daş E.**, Alkan Gürsel S., 2017. Supercritical Carbon Dioxide Deposition as a Promising Catalyst Preparation Method for PEM Fuel Cell Electrocatalysts, 2nd International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion, Kapadokya - Nevşehir/Türkiye

Ulusal Kongre ve Konferanslarda Sunulan Bildiriler

Daş E., Bozkurt G., Memioğlu F., Bayrakçeken A., 2013. Comparison of Two Different Conduction Polymer/Carbon Composites as Support Material for Pt Nanoparticles, 9. Nanobilim ve Nanoteknoloji Kongresi, Atatürk Üniversitesi/Erzurum

Daş E., Bayrakçeken A., 2014. Electrocatalytic Activity of Platinum/Pedot:Carbon Electrocatalysts for PEM Fuel Cells, 10. Nanobilim ve Nanoteknoloji Kongresi, Yeditepe Üniversitesi/İstanbul

Daş E., Bayrakçeken A., 2014. Effect of Microwave Duration on the Synthesis of PPy/C Supported Pt Catalysts via Microwave Irradiation Technique, 10. Nanobilim ve Nanoteknoloji Kongresi, Yeditepe Üniversitesi/İstanbul

Daş E., Bayrakçeken A., 2014. PEM yakıt pilleri için PPy/C destekli Pt katalizörlerin mikrodalga yöntemi ile sentezi ve karakterizasyonu, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/Eskişehir

Samancı M., **Daş E.**, Bayrakçeken A., 2014. Karbon Aerojel ve Karbon Kserojel Sentezi ve Karakterizasyonu, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi/Eskişehir

Daş E., Bayrakçeken Yurtcan A., 2016. PPy/C Destekli Pt Elektrokatalizörlerin ORR Aktivitelerinin İncelenmesi, IV. Uygulamalı Elektrokimya Lisansüstü Yaz okulu ve Çalıştayı, Manisa/Türkiye

Yaz Okulları

- 3-6 Eylül 2015. International Summer School on Materials for Energy Storage and Conversion, ODTÜ, Ankara/ Türkiye
- 24-27 Mayıs 2016. 4. Ulusal Uygulamalı Elektrokimya Yaz Okulu ve Çalıştayı, Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Manisa/Türkiye

Görev Aldığı Konferanslar

- 24-28 Haziran 2013. 9. Nanobilim ve Nanoteknoloji Konferansı, Atatürk Üniversitesi, Erzurum/Türkiye