



**PEM YAKIT HÜCRELERİNDE
KULLANILMAK ÜZERE KATOT
KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ, HÜCRE
VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ
VE PERFORMANS MODELLEMESİ**
Doktora Tezi

Tolga Kaan KANATLI

Eskişehir 2025

**PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE KATOT
KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ, HÜCRE VERİMİNE ETKİSİNİN
İNCELENMESİ VE PERFORMANS MODELLEMESİ**

Tolga Kaan KANATLI

DOKTORA TEZİ

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS**

**Eskişehir
Eskişehir Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Temmuz 2025**

Bu tez çalışması BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 21DRP148 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Tolga Kaan KANATLI'nın PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE KATOT KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ, HÜCRE VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ VE PERFORMANS MODELLEMESİ başlıklı çalışması 25/07/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Üye

: Prof. Dr. Kırali MÜRTEZAOĞLU

Üye

: Prof. Dr. Ali ÖZCAN

Üye

: Prof. Dr. Tuncay DÖĞEROĞLU

Üye

: Doç. Dr. Alev AKPINAR BORAZAN

Prof. Dr. Harun BÖCÜK

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

25/07/2025

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Doktora ğrencisi Tolga Kaan KANATLI, PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE KATOT KATALİZÖR GELİşTİRİLMESİ, HÜCRE VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ VE PERFORMANS MODELLEMESİ başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı
Prof. Dr. Nezihe AYAS

ÖZET

PEM YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE KATOT KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ, HÜCRE VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ VE PERFORMANS MODELLEMESİ

Tolga Kaan KANATLI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temel İşlemler ve Termodinamik Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Temmuz 2025

Danışman: Prof. Dr. Nezihe AYAS

PEM yakıt hücrelerinde yakıt olarak hidrojen kullanıldığından çevre dostu olup doğrudan elektrik üretilmektedir. Bu hücrelerdeki anot ve katot elektrotlarında yaygın olarak Pt ve Ru gibi değerli metaller, karbon siyahı desteğiyle kullanılmaktadır. Katottaki tepkime anottaki tepkimeden oldukça yavaştır, dolayısıyla katot katalizörünün aktivitesinin artırılması büyük öneme sahiptir. Literatürdeki çalışmalarda Pt miktarını azaltmak için bimetallik katalizör ve farklı destek malzemeleri araştırılmıştır. Bunlardan rGO ve CNT öne çıkmaktadır ancak iki desteğin birlikte kullanımı detaylı olarak araştırılmamıştır. Pt/rGO-CNT katalizörlerin PEM yakıt hücresi testleri ve bimetallik özelliklerine dair çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada ticari karbon siyahı yanında farklı destek malzemeleri (GO, rGO, rGO-CNT) sentezlenmiştir. Bu desteklerin üzerine Pt ve Pt-Ni yüklenerek poliol ve koloidal yöntemleriyle katalizörler sentezlenmiştir. Poliol sentezine sıcaklığın (120, 190 °C), sentez süresinin (15, 35 dk), CNT tipinin (ham, işlenmiş) ve karıştırma yönteminin (tek aşamalı manyetik, çok aşamalı ultrasonik) etkisi incelenmiştir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu TGA, XRD, FTIR, BET, SEM, EDS teknikleriyle belirlenmiştir. Aktiviteleri ise döngüsel voltametri kullanılarak ECSA ölçümleri ve PEM yakıt hücresi testleriyle belirlenmiştir. Sonuç olarak, CNT ilavesi rGO katmanlarının istiflenmesini engelleyerek BET yüzey alanını 10 kat arttırmıştır. En uygun poliol sentez koşulu 190 °C’de 15 dk olarak belirlenmiştir; bu koşulda ağırlıkça %92,5’lik Pt yükleme verimi, 3,55 nm Pt kristal boyutu 125 m² g⁻¹ Pt ECSA elde edilmiş; yakıt hücresinde 70 °C’de 292 mW cm⁻²’lik güç yoğunluğuna olup, ticari Pt/C katalizöründen %22 daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Regresyon modeli oluşturularak optimum hücre çalışma koşulları 65,9 °C sıcaklık, H₂/O₂ hacimsel oranı 1,0 olarak tespit edilmiştir. Model çıktıları, deneysel değerlerle ±4 mW cm⁻² sapma içinde uyum göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: PEM yakıt hücresi, Katot katalizörü, indirgenmiş grafen oksit, mikrodalga destekli poliol, koloidal yöntem

ABSTRACT

CATHODE CATALYST DEVELOPMENT FOR USE IN PEM FUEL CELLS, INVESTIGATION OF CELL EFFICIENCY AND PERFORMANCE MODELLING

Tolga Kaan KANATLI

Department of Chemical Engineering

Programme in Unit Operations and Thermodynamics

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, July 2025

Supervisor: Prof. Dr. Nezihe AYAS

Powered by hydrogen, proton-exchange-membrane (PEM) fuel cells generate electricity directly while leaving only a minimal environmental footprint. The anode and cathode electrodes in these cells typically employ carbon-black-supported catalysts containing precious metals such as Pt and Ru. The reduction reaction at the cathode proceeds far more slowly than hydrogen oxidation at the anode, making acceleration of the cathode catalyst critical. Consequently, much of the literature focuses on reducing Pt usage through bimetallic catalysts and alternative supports. Reduced graphene oxide (rGO) and carbon nanotubes (CNT) stand out, yet their combined use has not been explored in depth, and no studies have reported on the fuel-cell performance, cathodic activity, or bimetallic behaviour of Pt/rGO-CNT catalysts. In this study, alongside commercial carbon black, four different supports (GO, rGO, CNT, and rGO-CNT) were prepared. Catalysts carrying either Pt or Pt–Ni were synthesized on these supports via polyol and colloidal routes. For the polyol method, the effects of temperature (120 °C and 190 °C), reaction time (15 min and 35 min), CNT type (raw vs treated), and mixing protocol (single-stage magnetic vs multistage ultrasonic) were investigated. The catalysts were characterised by TGA, XRD, FT-IR, BET, SEM, and EDS, while their activities were assessed via cyclic-voltammetric ECSA measurements and PEM fuel-cell tests. CNT addition prevented rGO sheet restacking and boosted the BET surface area ten-fold. The optimum polyol conditions were 190 °C for 15 min, affording 92.5 wt % Pt loading efficiency, a Pt crystallite size of 3.55 nm, and an ECSA of 125 m² g⁻¹ Pt. Under these conditions the fuel cell delivered 292 mW cm⁻² at 70 °C—22 % higher than a commercial Pt/C catalyst. A regression model indicated optimum operating conditions of 65,9 °C and an H₂/O₂ volumetric ratio of 1.0; model predictions matched experimental values within ±4 mW cm⁻².

Keywords: PEM fuel cell, cathode catalyst, reduced graphene oxide, microwave-assisted polyol, colloidal method.

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarım başta olmak üzere tüm akademik hayatım boyunca başta bilimsel olmak üzere her konuda desteğini esirgemeyen, birçok projede çeşitli konularda araştırmacı olarak imkan sağlayan, bilimsel ulusal/uluslararası kongrelere katılarak kimya mühendisliği alanında çok yönlü gelişmeye olanak sağlayan, kimya mühendisliği alanında prestijli dergilerde yayın yazımımı teşvik etmiş ve katkı sağlamış olan, bana prestijli burs imkanları sağlayarak akademik başarılarımın her alanda önünü açmış ve başarılı olmam için benle birlikte ciddi emek sarfetmiş olan çok değerli danışmanım Prof. Dr. Nezihe AYAS’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım aşamasında değerli tavsiyeleri ve yapıcı katkılarından dolayı değerli jüri üyelerim Prof. Dr. Kırallı MÜRTEZAOĞLU ve Prof. Dr. Ali ÖZCAN’a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım için BET analizleri konusunda destek sağlamış Doç. Dr. Yeşim GÜÇBİLMEZ’e ve galvanostat, SEM ve XRD analiz cihaz kullanım imkânı sağlamış Prof. Dr. Servet TURAN ile ESTÜ Malzeme Mühendisliği Bölümü’ne teşekkür ederim.

Doktora eğitimimi “Hidrojen ve yakıt pilleri” öncelikli alanı kapsamında YÖK 100/2000 burs programı ile desteklemiş olan YÖK’e teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim süresince, her adımda beni koşulsuzca desteklemiş, karşılaştığım zorluklarda yanımda durmuş, inancını ve sevgisini hiç eksik etmemiş olan canım aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu süreçte moralimi yüksek tutmamı sağlayan, samimiyetleriyle bana güç veren tüm dostlarıma da minnettarım. Başta Serkan KARADENİZ ve Fahriye DÖNMEZ DAYI olmak üzere tüm laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Tolga Kaan KANATLI

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Tolga Kaan KANATLI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI	i
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI	ii
DANIŞMAN ONAYI	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI	5
2.1. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi	5
2.2. Yakıt Hücrelerinin Kullanım Alanları	6
2.2.1. Yakıt hücrelerinin taşıtlarda kullanımı	6
2.2.2. Yakıt hücrelerinin elektrik santrallerinde kullanımı	6
2.2.3. Yakıt hücrelerinin portatif enerji üretiminde kullanımı	7
2.2.4. Yakıt hücrelerinin uzay sanayiinde kullanımı	8
2.3. Yakıt Hücresi Çeşitleri	8
2.3.1. Alkali yakıt hücreleri (AFC)	9
2.3.2. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC)	10
2.3.3. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)	11
2.3.4. Eriyik karbonat yakıt hücresi (MCFC)	11
2.3.5. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)	12
2.3.6. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC)	12

2.3.7. Diğer yakıt hücresi tipleri	13
2.4. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katalizörler	13
2.4.1. Alkali yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler	13
2.4.2. Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler	15
2.4.3. Doğrudan metanol yakıt hücresinde kullanılan katalizörler	16
2.4.4. Proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler	16
2.5. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katalizörlerin Sentez Yöntemleri	19
2.5.1. Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme	19
2.5.2. Kolloidal sentez yöntemi	22
2.5.3. Sol jel yöntemi	26
2.5.4. Emdirme yöntemi	28
2.5.5. Mikroemülsiyon yöntemi	31
2.5.6. Elektrokimyasal yöntem	32
2.5.7. Sprey pirolizi yöntemi	35
2.5.8. Buharlı biriktirme tekniği	36
2.5.8.1. Kimyasal buharlı biriktirme tekniği (CVD)	36
2.5.8.2. Fiziksel buharlı biriktirme tekniği (PVD)	37
2.5.9. Poliol yöntemi	37
2.6. Katalizör Tabakasının Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Hücre Performans Analizi	40
2.6.1. Üç elektrotlu hücre yöntemi	41
2.6.2. Yarı hücre yöntemi	42
2.6.3. Tek hücre yöntemi	44
2.7. Simülasyon Yöntemleri	44
2.7.1. Aspen paket programları	45
2.7.2. ANSYS programı	47
2.7.3. Python ve benzeri kodlama dilleri ile model yazılması	48
2.7.3.1. Kütle transferi modellemesi	48
2.7.3.2. Elektrokimyasal modelleme	50
2.8. Grafenin Yakıt Hücrelerinde Kullanımı	52
2.9. Karbon Nanotüpün (CNT) Yakıt Hücrelerinde Kullanımı	55
2.10. Özgün Değer	56

3. MATERYAL VE YÖNTEM	58
3.1. Kimyasal Maddeler	58
3.2. Ekipmanlar	58
3.3. Yöntemler	58
3.3.1. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) desteklerinin sentezi	60
3.3.2. Katalizör sentez yöntemleri	62
3.3.2.1. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile katalizör sentezi	62
3.3.2.2. Poliol yöntemi ile bimetalik katalizör sentezi	63
3.3.2.3. Kolloidal yöntem ile sentez	63
3.4. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri	65
3.4.1. X-Işını kırınım deseni analizi (XRD)	66
3.4.2. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi (BET)	68
3.4.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	69
3.4.4. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)	69
3.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA)	69
3.4.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi analizi (FTIR)	70
3.4.7. Döngüsel voltametri analizi (CV)	71
3.5. Membran Elektrot Yığını (MEA) Hazırlanması	73
3.6. Yakıt Hücresi Testleri	75
3.7. Yakıt Hücresinin Modellenmesi	78
3.7.1. Termodinamik modelleme	78
3.7.2. Regresyon modellemesi	78
4. SONUÇLAR	79
4.1. TGA Analizleri	79
4.1.1. Kolloidal yöntemle sentezlenmiş katalizörler	79
4.1.2. Mikrodalga destekli poliol yöntemiyle sentezlenmiş katalizörler...	80
4.1.2.1. Destek materyali ve karıştırma yönteminin etkisi	80
4.1.2.2. Sıcaklık ve sentez süresinin etkisi	82
4.2. FTIR Analizleri	84
4.2.1. Kolloidal yöntem ile sentezlenmiş katalizörler	84
4.2.2. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile sentezlenmiş katalizörler ..	85
4.3. XRD Analizleri	86

4.3.1. Kolloidal yöntem ile sentezlenmiş katalizörler	86
4.3.2. Mikrodalga destekli poliol yöntemiyle sentezlenmiş katalizörler...	88
4.3.2.1. <i>Karıştırma yönteminin etkisi</i>	88
4.3.2.2. <i>Sıcaklık ve sentez süresinin etkisi</i>	90
4.3.2.3. <i>CNT'ye uygulanan ön işlemin etkisi</i>	92
4.3.2.4. <i>Destek materyalinin etkisi</i>	94
4.3.2.5. <i>Katalizöre nikel eklenmesinin etkisi</i>	96
4.4. SEM Görüntüleri	98
4.4.1. Destek materyallerinin SEM görüntüleri	98
4.4.2. CNT katkısının etkisi	99
4.4.3. Pt yükleme oranının etkisi	101
4.4.4. Karıştırma yönteminin etkisi	102
4.4.5. Destek materyalinin etkisi	103
4.4.6. CNT'ye uygulanan asit ön işleminin etkisi	104
4.5. Karıştırma Yöntemi, Destek Tipi ve Pt Yükleme Oranının EDS	
Analizlerine Etkisi	106
4.6. TEM Analizi	110
4.7. N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analizleri	111
4.7.1. rGO sentez aşamalarının etkisi	111
4.7.2. Poliol sentez parametrelerinin etkisi	114
4.7.3. Destek materyalinin etkisi	117
4.8. Döngüsel Voltametri Analizleri	119
4.8.1. Kolloidal yöntem parametrelerinin etkisi	119
4.8.2. Metal yükleme oranının etkisi	121
4.8.3. Karıştırma yönteminin etkisi	123
4.8.4. Destek materyalinin etkisi	124
4.8.5. Sıcaklık ve sentez süresinin etkisi	126
4.9. Yakıt Hücresi Testleri	128
4.9.1. Ticari Pt/C katalizör ile yapılan çalışmalar	129
4.9.2. Pt/rGO ile yapılan çalışmalar	130
4.9.3. Pt/rGO-CNT ile yapılan çalışmalar	134
4.9.4. PtNi/rGO-CNT ile yapılan çalışmalar	138
5. MODELLEME ÇALIŞMALARI	147

5.1. Termodinamik Model	147
5.2. Regresyon Modeli	148
6. SONUÇ VE TARTIŞMA	154
KAYNAKÇA	158
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	



TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1. Temel yakıt hücresi tipleri	9
Tablo 2.2. Bazı alkali yakıt hücrelerinin çalışma koşulları	14
Tablo 2.3. PEM yakıt hücreleri ile yapılmış çeşitli çalışmalar	18
Tablo 2.4. Farklı yakıt hücresi tiplerinde kullanılan katalizörler, çalışma koşulları ve yakıtların özeti	19
Tablo 2.5. Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme yönteminin kullanıldığı katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri	20
Tablo 2.6. Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş çeşitli katalizörlerin hücre performansı sonuçları	21
Tablo 2.7. Koloidal üretim yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri	23
Tablo 2.8. Sol jel üretim yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri	26
Tablo 2.9. Emdirme yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri	29
Tablo 2.10. Mikroemülsiyon yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri	31
Tablo 2.11. Elektrokimyasal kaplama yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri	33
Tablo 2.12. Sprey pirolizi yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri	35
Tablo 2.13. CVD ve PVD yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmaları	37
Tablo 2.14. Grafen oksit-karbon nanotüp hibrit malzemesinin yakıt hücresi katalizörü olarak sentezlendiği çalışmalar	53
Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar.....	58
Tablo 3.2. Koloidal yöntem ile yapılmış olan çalışmaların özeti.....	65
Tablo 3.3. Döngüsel voltametri analizlerinde kullanılmış olan elektrotlar	71
Tablo 3.4. Literatürdeki benzer sistemler ve katalizörlerin kullanıldığı çalışmaların döngüsel voltametri koşulları	72

Tablo 4.1.	Pt/GO ve Pt/rGO katalizörlerin TGA analizi ile hesaplanmış yükleme verimlerinin sentez sıcaklığı ile değişimi.....	80
Tablo 4.2.	Karıştırma yöntemi ve destek materyalinin %40 Pt yüklemeli katalizörlerde metal yükleme oranına etkisi (Sabit koşullar: 190 °C, 35 dk)	81
Tablo 4.3.	Pt/rGO-CNT katalizörlerin farklı poliol sentez koşullarında elde edilmiş olan metal yükleme oranları (M2 yöntemi kullanılarak %40 yükleme hedeflenmiştir)	83
Tablo 4.4.	Kolloidal yöntem ile sentezlenmiş Pt/GO ve Pt/rGO katalizörlerin XRD verileri ile hesaplanmış kristal boyutunun sıcaklık ile değişimi....	87
Tablo 4.5.	Destek materyali ve karıştırma yönteminin Pt kristal boyutuna etkisi (@190 °C, 35 dk)	89
Tablo 4.6.	Sentez koşullarının Pt kristal boyutuna etkisi (Pt/rGO-CNT katalizörleri)	91
Tablo 4.7.	Pt/rGO-CNT katalizörlerin Pt kristal boyutuna CNT'ye uygulanan ön işlem ile karıştırma yönteminin etkisi	93
Tablo 4.8.	Destek materyalinin Pt kristal boyutuna etkisi	95
Tablo 4.9.	%40 Pt/rGO katalizörün EDS analiz sonuçları	107
Tablo 4.10.	%20 Pt/rGO-CNT katalizörün EDS analiz sonuçları.....	108
Tablo 4.11.	%40 Pt/rGO-CNT katalizörün EDS analiz sonuçları.....	109
Tablo 4.12.	Destek materyallerinin BET sonuçları	113
Tablo 4.13.	Sıcaklık, sentez süresi, karıştırma yöntemi ve metal yükleme oranının Poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan Pt/rGO-CNT katalizörlerinin BET sonuçlarına etkisi.....	116
Tablo 4.14.	Destek tipinin poliol yöntemi ile 190 °C sıcaklıkta, 35 dk sürede sentezlenmiş katalizörlerin BET sonuçlarına etkisi	119
Tablo 4.15.	Sentezlenen Pt/GO ve Pt/rGO katalizörlerin CV analizleri ile hesaplanmış elektrokimyasal yüzey alanları.....	120
Tablo 4.16.	Katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanı değerleri	122
Tablo 4.17.	Farklı destek materyalleri ile elde edilen elektrokimyasal yüzey alanları (Sabit koşullar: %40 Pt yükleme, 190 °C, 15 dk, M2).....	125
Tablo 4.18.	Farklı sıcaklık ve sentez sürelerinde elde edilen elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA) değerleri (@M2)	127

Tablo 4.19. Ticari katalizör ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi.....	130
Tablo 4.20. Hidrojen:Oksijen oranının güç yoğunluğuna etkisi	131
Tablo 4.21. Toplam besleme hızının güç yoğunluğuna etkisi.....	132
Tablo 4.22. Hücre sıcaklığının güç yoğunluğuna etkisi.....	133
Tablo 4.23. M1 yöntemi ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi	135
Tablo 4.24. İkincil karıştırma yöntemi ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi	137
Tablo 4.25. Bimetalik 7Pt3Ni/rGO-CNT katalizör ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi	140
Tablo 4.26. Bimetalik 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizör ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi	143
Tablo 4.27. Farklı katalizörler ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi	145
Tablo 5.1. Kullanılan modellerin tutarlılık oranları	149
Tablo 5.2. Deneysel veriler ile karar ağacının hesapladığı verilerin kıyaslaması..	150
Tablo 5.3. Deneysel veriler ile lineer regresyon ile hesaplanan verilerin kıyaslaması.....	152

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1.	Hidrojen yakıt hücresinin kesiti	5
Şekil 2.2.	Gelişmiş kombine çevrim yakıt hücresi-gaz türbini enerji üretim sisteminde temiz sentez gazının kullanılması	7
Şekil 2.3.	Mikrobiyal yakıt hücreleri	13
Şekil 2.4.	Nafyon emdirilmiş elektrotta dağılmış katalizör partikülleri.....	17
Şekil 2.5.	Karbon destekli katalizör tabakası	17
Şekil 2.6.	Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme basamakları	22
Şekil 2.7.	Kolloidal üretim yönteminin basamakları.....	24
Şekil 2.8.	Kolloidal sentez yönteminin şeması	25
Şekil 2.9.	Bimetalik PtCu nanopartiküllerinin rGO-TiO ₂ nanokompozit destek üzerine yüklenmesi	27
Şekil 2.10.	Emdirme yönteminin basamakları	29
Şekil 2.11.	Elektrokimyasal kaplama yöntemi.....	34
Şekil 2.12.	Üç elektrotlu hücre yöntemi.....	42
Şekil 2.13.	Yarı hücre yönteminin şeması.....	43
Şekil 2.14.	HYSYS modellemelerinin temeli	46
Şekil 2.15.	Aspen programında oluşturulmuş olan yakıt hücresi modeli.....	46
Şekil 2.16.	ANSYS Programına verilen 3 boyutlu mesh	48
Şekil 2.17.	PEM yakıt hücresindeki difüzyon katmanları.....	50
Şekil 2.18.	(a) Üst üste binmiş rGO katmanları (b) CNT eklendiğinde üst üste binmesi engellenmiş rGO katmanları	57
Şekil 3.1.	Tez kapsamında yapılmış olan çalışmalar	59
Şekil 3.2.	Grafen Oksidin Hummers yöntemi ile sentezi	61
Şekil 3.3.	(a) M1 ve (b) M2 kodlu mikrodalga destekli poliol sentez yöntemlerin karşılaştırması	63
Şekil 3.4.	Kolloidal yöntem ile katalizör sentezi	64
Şekil 3.5.	Miller indisleri.....	67

Şekil 3.6.	(a) Üç elektrotlu hücre (b) Döngüsel voltametri sistemi.....	71
Şekil 3.7.	Sprey tabancası, vakumlu sıcak plaka, plaka sıcaklık kontrolörü ve vakum pompası	73
Şekil 3.8.	(a) Sprey kaplama işlemi (b) Kplama sonrası gaz difüzyon tabakası ...	74
Şekil 3.9.	MEA'ın preslenme aşamaları. (a) Presleme öncesi MEA (b) Çelik levha arasındaki MEA (c) MEA sistemi sıcak prese yerleştirilir (d) Presleme işlemi (e) Presleme sonrası MEA	75
Şekil 3.10.	PEM yakıt hücresi test ünitesi.....	75
Şekil 3.11.	Yakıt hücresinin açık hali	76
Şekil 3.12.	MEA yerleştirildikten sonra yakıt hücresi	76
Şekil 3.13.	Test ünitesi yazılımının proses şeması	77
Şekil 3.14.	Polarizasyon eğrisi çizimi	77
Şekil 4.1.	Kolloidal sentez yöntemi ile elde edilmiş katalizörlerin TGA eğrileri...	79
Şekil 4.2.	Katalizörlerin TGA ve DTG grafiklerine karıştırma yöntemi ve destek materyalinin etkisi (Sabit koşullar: 190 °C, 35 dk)	81
Şekil 4.3.	Pt/rGO-CNT katalizörler için farklı poliol sentez koşulları ile elde edilmiş TGA eğrileri	82
Şekil 4.4.	Katalizör ve destek materyallerinin DTG eğrileri.....	84
Şekil 4.5.	Kolloidal yöntem ile sentezlenmiş Pt/GO, Pt/rGO ve Ni/GO katalizörlerin FTIR eğrileri	85
Şekil 4.6.	Katalizör ve desteklerin FTIR eğrileri	86
Şekil 4.7.	GO destek materyali üzerine Pt yüklenerek sentezlenen katalizörlerin XRD deseni (■) C, (▲) Pt	87
Şekil 4.8.	Katalizör ve destek malzemelerinin XRD desenleri (@190 °C, 35 dk) (■) C, (□) CNT-rGO, (▲) Pt	88
Şekil 4.9.	Poliol sentez koşullarının katalizörlerin XRD desenlerine etkisi (■) C, (□) CNT-rGO, (▲) Pt (@M2 yöntemi).....	90
Şekil 4.10.	Katalizörlerin XRD desenleri (□) CNT-rGO, (▲) Pt	92
Şekil 4.11.	Destek materyalinin platin katkılı katalizörlerin XRD desenlerine etkisi (190 °C, 15 dk, M2) (■) C, (▲) Pt.....	94
Şekil 4.12.	(a) Bimetalik PtNi/rGO-CNT katalizörlerin XRD desenleri (b) Nikel ile alaşımlanma sonucu FCC 111 Pt piki oluşa kayma	97

Şekil 4.13. CNT destek materyalinin SEM görüntüsü	98
Şekil 4.14. rGO destek materyalinin SEM görüntüsü	99
Şekil 4.15. %40 Pt/rGO katalizörün SE ve backscatter dedektörü ile çekilmiş SEM görüntüleri.....	100
Şekil 4.16. %40 Pt/rGO-CNT M1 katalizörün SE ve BSD ile çekilmiş SEM görüntüleri.....	101
Şekil 4.17. %20 Pt/rGO-CNT katalizörün SE ve BSD ile çekilmiş SEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.18. %40 Pt/rGO-CNT M2 katalizörün 50 000 büyütme ile çekilmiş SEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.19. %40 Pt/rGO-CNT M2 katalizörün farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....	103
Şekil 4.20. %40 Pt/C katalizörün backscatter dedektörü ile çekilmiş olan SEM görüntüleri (a) 20.000x (b) 50.000x yaklaştırma	104
Şekil 4.21. Asit ön işlemi uygulanmış CNT ve M2 yöntemiyle sentezlenmiş %40 Pt/rGO-CNT katalizörün SEM görüntüleri (a) 20.000x (b) 50.000x....	105
Şekil 4.22. Ham CNT ve M1 yöntemiyle sentezlenmiş %40 Pt/rGO-CNT katalizörün SEM görüntüleri (a) 20.000x (b) 50.000x.....	106
Şekil 4.23. %40 Pt/rGO katalizörün EDS analizi yapılan bölgeleri.....	107
Şekil 4.24. %20 Pt/rGO-CNT katalizörün EDS analizi yapılan bölgeleri	108
Şekil 4.25. %40 Pt/rGO-CNT katalizörün EDS analizi yapılan bölgeleri	109
Şekil 4.26. Pt/rGO-CNT M2 katalizörünün TEM görüntüsü (a-b) 200 nm (c-d) 50 nm yakınlaştırma.....	110
Şekil 4.27. Grafit, GO, rGO, ticari rGO ve CNT'nin N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon eğrileri	112
Şekil 4.28. Grafit, GO, rGO ve ticari rGO'nun gözenek hacmi dağılımı	112
Şekil 4.29. Sıcaklık, sentez süresi, karıştırma yöntemi ve metal yükleme oranının Poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan Pt/rGO-CNT katalizörlerinin N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon eğrilerine etkisi	115
Şekil 4.30. Sıcaklık, sentez süresi, karıştırma yöntemi ve metal yükleme oranının Poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan Pt/rGO-CNT katalizörlerinin gözenek hacmi dağılımı.....	115

Şekil 4.31. Destek tipinin poliol yöntemi ile 190 °C sıcaklıkta, 35 dk sürede sentezlenmiş katalizörlerin N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrilerine etkisi	117
Şekil 4.32. Destek tipinin poliol yöntemi ile 190 °C sıcaklıkta, 35 dk sürede sentezlenmiş katalizörlerin gözenek hacmi dağılımına etkisi	118
Şekil 4.33. Kolloidal ve poliol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/GO ve Pt/rGO katalizörlerin döngüsel voltametri eğrileri	120
Şekil 4.34. Katalizörlerin polarizasyon eğrileri (20 mV/s tarama hızı)	121
Şekil 4.35. (a) %40 Pt/rGO-CNT (b) %20 Pt/rGO-CNT katalizörlerinin farklı tarama hızlarındaki polarizasyon eğrileri	122
Şekil 4.36. Farklı karıştırma yöntemleriyle sentezlenmiş katalizörlerin döngüsel voltamogramları (20 mV/s tarama hızı, 0,5 M H ₂ SO ₄ elektroliti, 190 °C’de, 35 dakika sentezlenen katalizörler)	123
Şekil 4.37. Destek materyalinin polarizasyon eğrisine etkisi (Sabit koşullar: %40 Pt yükleme, 190 °C, 15 dk, M2 yöntemi)	124
Şekil 4.38. Poliol yöntemiyle sentezlenen Pt/rGO-CNT katalizöründe sıcaklık ve sentez süresinin polarizasyon eğrilerine etkisi (20 mV/s tarama hızı, 0,5 M H ₂ SO ₄ elektroliti. M2 ile sentezlenmiş katalizörler)	127
Şekil 4.39. Ticari katalizör (%20 Pt/C) ile elde edilen polarizasyon eğrilerine H ₂ :O ₂ besleme oranının etkisi (hacimce). A: 50, B: 60, C: 70, D: 80 C hürce sıcaklığı. (Sabit koşullar: 2 L/dk hava, %100 nemlendirme) ..	129
Şekil 4.40. H ₂ :O ₂ oranının akım ve güç yoğunluğuna etkisi (70 °C hücre sıcaklığı, 0,5 L/dk toplam besleme hızı, Pt/rGO)	131
Şekil 4.41. Toplam besleme hızının akım ve güç yoğunluğuna etkisi (70 °C hücre sıcaklığı, 1:1 H ₂ :O ₂ oranı, Pt/rGO)	132
Şekil 4.42. Sıcaklığın hücre performansına etkisi (1:1 H ₂ :O ₂ oranı, 0,5 L/dk toplam besleme hızı, Pt/rGO) (· · ·) Potansiyel, (—) Güç yoğunluğu ..	133
Şekil 4.43. M1 yöntemi ile sentezlenmiş katalizör (%40 Pt/rGO-CNT M1) ile elde edilen polarizasyon eğrilerine H ₂ :O ₂ besleme oranının etkisi (hacimce). A: 50, B: 60, C: 70, D: 80 °C hürce sıcaklığı. (Sabit koşullar: 2 L/dk hava)	134
Şekil 4.44. M2 yöntemi ile sentezlenmiş katalizör (%40 Pt/rGO-CNT M2) ile elde edilen polarizasyon eğrilerine H ₂ :O ₂ besleme oranının etkisi (hacimce). A: 50, B: 60, C: 70, D: 80 C hürce sıcaklığı. (Sabit koşullar: 2 L/dk hava, %100 nemlendirme)	136
Şekil 4.45. Bimetalik 7Pt3Ni/rGO-CNT katalizör ile elde edilen polarizasyon eğrilerine H ₂ :O ₂ besleme oranının etkisi (hacimce). A: 50, B: 60, C:	

70, D: 80 °C hürce sıcaklığı. (Sabit koşullar: 2 L/dk hava, %100 nemlendirme)	139
Şekil 4.46. Bimetalik 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizör ile elde edilen polarizasyon eğrilerine H ₂ :O ₂ besleme oranının etkisi (hacimce). A: 50, B: 60, C: 70, D: 80 °C hürce sıcaklığı. (Sabit koşullar: 2 L/dk hava, %100 nemlendirme)	142
Şekil 5.1. Geliştirilmiş olan deney takip, akım yoğunluğu hesaplama, optimize etme ve veri dışı aktarım programı.....	147
Şekil 5.2. Elektrokimyasal modelleme sonucu elde edilen polarizasyon eğrisinin deneysel verilerle kıyaslanması	147
Şekil 5.3. Karar ağacı modeli ve deneysel verilerin kıyaslanması (Pt/rGO-CNT M2 katalizörü ile elde edilen veriler) A, B, C, D: 50, 60, 70, 80 °C	151
Şekil 5.4. Lineer regresyon modeli ve deneysel verilerin kıyaslanması (Pt/rGO-CNT M2 katalizörü ile elde edilen veriler) A, B, C, D: 50, 60, 70, 80 °C	152

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFC	: Alkali yakıt hücresi
BET	: Brunauer–Emmett–Teller yöntemi
BJH	: Barrett–Joyner–Halenda yöntemi
BSD	: Backscatter dedektörü
CNT	: Karbon nanotüp
CV	: Döngüsel voltametri
CVD	: Chemical Vapor Deposition
DMFC	: Doğrudan metanollü yakıt hücresi
DTG	: Türev termogravimetrik analiz
ECSA	: Elektrokimyasal aktif yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Pt}}^{-1}$)
ED	: Elektron kırınımı
EDS	: Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
EPD	: Elektroforetik kaplama
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi
GDE	: Gaz difüzyon elektrodu
GO	: Grafen oksit
HOR	: Hidrojen yükseltgenme tepkimesi
LSCF	: $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$
M1	: Birinci poliol sentez yöntemi (tek aşamalı manyetik karıştırılmalı)
M2	: İkinci poliol sentez yöntemi (iki aşamalı ultrasonik karıştırılmalı)
MCFC	: Eriyik karbonat yakıt hücresi
MEA	: Membran elektrot yığını
MW	: Mikrodalga
ORR	: Oksijen indirgenme tepkimesi
PEM	: Polimer elektrolit membran

PEMFC	: Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi
PTFE	: Politetrafloroetilen (Teflon)
PVD	: Physical Vapor Deposition
rGO	: İndirgenmiş grafen oksit
*rGO	: Kimyasal olarak indirgenmiş grafen oksit
rGO–CNT	: İndirgenmiş grafen oksit–karbon nanotüp kompoziti
SE	: İkincil elektron
SEM	: Taramalı elektron mikroskopisi
SOFC	: Katı oksit yakıt hücresi
TEM	: Geçirimli elektron mikroskopisi
TEOS	: tetraetilortosilikat
TGA	: Termogravimetrik analiz
TPB	: Üç faz sınırı
TPS	: 3-trihidroksil-1-propanosülfanik asit
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X ışını kırınım deseni
YSZ	: İtiryum ile stabilize edilmiş zirkonya
A	: Alan (cm^2)
B	: Tepe yarı genişliği (rad)
c_R^*	: Katalizör arayüzündeki reaktant derişimi (M)
c_R^0	: Başlangıç reaktant derişimi (M)
d	: Kafesler arası düzlem aralığı (nm)
D_{eff}^{ij}	: Efektif difüzyon katsayısı (m^2/s)
D^{ij}	: Çift yönlü difüzyon katsayısı (m^2/s)
D_{eff}	: Efektif difüzyon katsayısı ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)
d_{Pt}	: Pt kristal boyutu (nm)

E_{akt}	: Aktivasyon voltajı (V)
$E_{hücre}$	: Hücre voltajı (V)
E_{kons}	: Konsantrasyon voltajı (V)
E_{ohm}	: Ohmik voltaj (V)
E_{ters}	: Tersinir voltaj (V)
F	: Faraday sabiti (96 485 C mol ⁻¹)
I	: Akım (A)
i_0	: Başlangıç akımı (A)
j_A	: Akım yoğunluğu (A/cm ²)
j_{A0}	: Denge durumundaki akım yoğunluğu (A/cm ²)
J_i	: i bileşeninin molar akısı (mol/m ² ·s)
K	: Scherrer sabiti (birimsiz)
L	: Yüzeye yüklenen Pt miktarı (g)
M_i	: i bileşeninin molekül ağırlığı (kg/mol)
M_j	: J bileşeninin molekül ağırlığı (kg/mol)
m_{Pt}	: Platin miktarı (g)
n	: Aktarılan elektron sayısı
$\dot{n}$	: Molar akış hızı (mol/s)
P	: Basınç (Pa)
P_c	: Kritik basınç (Pa)
P_{mak}	: Maksimum güç yoğunluğu (W/cm ²)
Q_H	: Atomik H yük yoğunluğu (C m ⁻²)
R	: İdeal gaz sabiti (8,314 J mol ⁻¹ K ⁻¹)
S	: İletkenlik birimi Siemens (1 S = 1 Ω ⁻¹)
S_{BET}	: BET özgül yüzey alanı (m ² g ⁻¹)
T	: Sıcaklık (°C)

t	: Zaman
t_{anot}	: Anot katalizör katmanının kalınlığı (m)
T_c	: Kritik sıcaklık (K)
t_{katot}	: Katot katalizör katmanının kalınlığı (m)
t_m	: Membran kalınlığı (0,0127 cm)
x_i	: i bileşeninin mol kesri (mol/mol)
z	: Difüzyon yönü boyunca konum (m)
α	: Kırılma açısı (derece)
β_{H_2}	: H ₂ stokiyometrik fazlalık katsayısı
β_{O_2}	: O ₂ stokiyometrik fazlalık katsayısı
Γ	: H-Tek tabaka yük yoğunluğu (210 $\mu\text{C cm}^{-2}$)
ε	: Membran gözeneklilik kesri
ε	: Gözeneklilik oranı (boyutsuz, 0-1 arası)
θ	: Bragg kırılma açısı (derece)
λ	: X-ışını dalga boyu (Å)
σ	: Elektrik iletkenliği (S m ⁻¹)
σ_m	: Membran elektrik iletkenliği (S/cm)

1. GİRİŞ

Sanayi devriminden bu yana nüfus ve kentleşmedeki artış enerji tüketimini kesintisiz biçimde arttırmaktadır. Buhar makinesinden elektrikli araçlara uzanan teknolojik gelişmeler göz önünde bulundurulduğunda her yeni üretim ve ulaşım teknolojisi elektrik, ısı ve mekanik enerji ihtiyacını arttırmış; sonuçta enerji arzı sürekli büyümek zorunda kalmıştır. Bu büyüme yalnızca sanayi tesislerinde değil, konut ve hizmet sektörlerinde de belirgindir: modern ısıtma–soğutma sistemleri, veri merkezleri ve dijital altyapı genişledikçe kişi başına düşen enerji kullanımı da katlanarak artmıştır. Bu durumdan dolayı çoğu ülke enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesini stratejik hedef haline getirmiştir ancak halen talebin büyük dilimi kömür, petrol ve doğal gazla dayanmaktadır. 2023 yılına ait Uluslararası Enerji Ajansı verilerine göre fosil yakıtların toplam birincil enerji üretimindeki payının %80 dolayında seyretmekte olup yıllık karbondioksit salımını da 37 milyar ton gibi yüksek bir düzeye ulaşmıştır. Bu durum okyanusların asitlenmesi, kutup buzullarının erimesi ve tehlikeli meteorolojik olayların sıklaşması gibi zincirleme etkileri tetiklemektedir bu nedenle enerji sektörünün daha çevreci hale getirilmesi gerekmektedir [1].

Fosil yakıtların yanma ürünleri yalnız karbondioksit ile sınırlı olmayıp karbon monoksit, azot oksitler, kükürt bileşikler ve zehirli partiküller de yaymaktadır. Buna karşılık hidrojen bir yakıt hücresinde elektrik üretmek için kullanıldığında tepkime sonunda sadece su oluşur. Yakıt hücreleri ayrıca kimyasal enerjiyi doğrudan elektriğe dönüştürdüğü için klasik ısı motorlarında görülen verim kayıplarına da maruz kalmaz. Bu özellikler hidrojen-yakıt hücresi ikilisini çevre dostu ve yüksek verimli bir seçenek hâline getirir. Ancak bugün ticari ölçekte üretilen hidrojenin neredeyse tamamı doğal gazın yüksek sıcaklıkta buharla dönüştürülmesi yöntemiyle elde edilmektedir; işlem sırasında önemli miktarda CO₂ oluşur ve yakıt maliyetinin üçte biri gaz arıtımına gider. Bununla birlikte güneş ve rüzgâr kaynaklı elektrikle suyu ayırtıran elektroliz sistemlerinin ve bakteriyel–fotokatalitik üretim yöntemlerinin ölçekleri büyümekte, birim maliyetleri hızla düşmektedir. Uluslararası pazar öngörülleri, bahsedilen karbonsuz yöntemlerin kilowatt-saat başına hidrojen maliyetinin önümüzdeki on yıl içinde %50'ye kadar gerileyebileceğini belirtmektedir. Böyle bir düşüş, “yeşil hidrojen”in taşıma, sanayi ölçekli ısıtma ve kimya sektörlerinde fosil yakıtlarla gerçek anlamda rekabet edebilmesinin önünü açacaktır. Dolayısıyla enerji dönüşümünün gelecek adımı

hidrojenin üretim, depolama ve tüketim zincirindeki yerini sağlamlaştırmak, karbon nötr bir ekonomiye geçilebilmesi için çok önemlidir [2].

Yakıt hücreleriyle elektrik üretmek için büyük kazanlar, karmaşık ısı değiştiriciler ya da döner türbinler gerekmez. Bu yüzden güç-ağırlık oranının önemli olduğu alanlarda öne çıkarlar. Hücre yığınları gaz depoları ve küçük bir ısıtma/soğutma devresiyle birlikte bile çok hafiftir. Uzay görevlerinde kütle başına enerji önemli olduğu için ilk uygulamalar bu alanda görülmüştür. NASA, Apollo görevlerinde alkali yakıt hücrelerini kullanmış ve hem elektrik hem içme suyu elde etmiştir. Bugün benzer bir sistem sivil havacılık sektöründe denenmektedir: Airbus ZEROe konseptinde hidrojen deposu ve PEM hücresi, gaz türbinlerini destekleyen bir ek katman olarak tasarlanmıştır. Boeing'in EcoDemonstrator programı da benzer entegrasyonları test etmektedir. Demiryollarında Almanya, hidrojen yakıt hücreli trenleri işletmeye almış olup Norveç kıyılarında feribotlar için deneme seferleri yapılmaktadır. Bu örnekler yakıt hücrelerinin sessiz, titreşimsiz ve emisyonlu oluşlarının değerini göstermektedir [3].

Yakıt hücreleri çalışma sıcaklıklarına göre gruplandırılır. Katı oksit hücreler çok yüksek sıcaklıkta çalıştığı için ısınma süreleri yüksektir ve güçlü bir ısı yalıtımı gerektirirler. Fosforik asit ve eriyik karbonat tipleri orta aralıkta yer alır. Polimer değişim membranlı yakıt hücreleri (PEM) ise 60–80 °C bandında çalışır. Hücre düşük sıcaklıkta çalıştığından çalışmaya başlama süresi kısadır ve karmaşık ısıtma/soğutma sistemleri gerekmez. PEM hücre yığınları genellikle incedir ve soğutma sistemleri hafif olur, bu özellikler elektrikli otomobillerde kullanım için bir avantajdır. Yakıt hücresi uzun menzilde aracın bataryasına destek olur. Otobüs, kamyon ve tren denemelerinde de benzer avantajlar görülmüştür. Polimer zar yalnız proton taşır, elektronun geçişini engeller, zar ince olduğu için iç direnç düşüktür. Platin katalizör anotta hidrojen yükseltgenmesini, katotta da oksijen indirgenmesini hızlandırır. Ancak platin pahalıdır ve hücre maliyetinin büyük payını oluşturur dolayısıyla araştırmalar bu yükü azaltmayı hedefler. rGO ve CNT gibi gelişmiş karbon yapıları platini daha verimli kullanmak için incelenmektedir [4].

Bu çalışmanın temel amacı, polimer elektrolit membranlı yakıt hücrelerinde (PEMFC) katot katalizörü olarak kullanılacak, platin yükü sabit tutulur veya bir miktar düşürülürken yüzey etkinliği artırılmış yeni karbon destekli katalizörler geliştirmektir. Güncel sistemlerde en yaygın katalizör Pt/C olup, karbon siyahı desteği yüksek platin içeriği gerektirir; bu da maliyeti yükseltir. Literatürde, indirgenmiş grafen

oksit (rGO) ya da karbon nanotüp (CNT) destekli platin katalizörlerin tekil kullanımıyla elektrot katmanının iletkenliğinin ve gözenek yapısının iyileştirilebileceği bildirilmiştir; ancak iki yapının aynı destek mimarisinde birleştirilmesiyle oluşacak sinerji, özellikle mikrodalga destekli poliol yöntemi bağlamında yeterince ele alınmamıştır [5]. Bu tip katalizörlerin PEM yakıt hücrelerinde katot olarak kullanıldığı başka bir çalışma yoktur. Bu eksikliği gidermek için tez kapsamında çok basamaklı bir sentez yöntemi kullanılmıştır. Öncelikle grafen oksit (GO) laboratuvar ölçeğinde hazırlanmış ve bir kısımdan kimyasal indirgeme ile rGO elde edilmiştir. Metal tutunma davranışını sınamak amacıyla GO ve rGO yüzeylerine nikel yüklü numuneler (Ni/GO, Ni/rGO) hazırlanmış, yöntemin uygunluğu tespit edildikten sonra platin içeren Pt/GO ve Pt/rGO katalizörlere geçilmiştir. Grafen tabakalarının üst üste istiflenip reaktant erişimini kısıtlaması durumuna karşı destek yapısına CNT eklenerek farklı yöntemler ve koşullar ile Pt/rGO-CNT numuneleri sentezlenmiştir. Poliol yöntemi esasen bir indirgeme işlemi olduğu için, poliol işlemine tabi tutulan GO, bir yandan Pt yüklenirken bir yandan rGO'ya indirgenmektedir, ancak bu sürecin etkinliğinden emin olunabilmesi için GO'nun daha önceden kimyasal yöntem ile indirgenmiş (*rGO) haliyle hazırlanan Pt/*rGO-CNT ile eş koşullarda katalizör sentezlenmiş ve karşılaştırılmıştır. CNT'nin tek başına katkısını ayırt etmek için, maliyeti yüksek olsa da saf nanotüp destekli Pt/CNT katalizörü sentezlenmiş ve hibrit yapıyla arasındaki fark gözlenmiştir.

En uygun sentez parametreleri belirlendikten sonra kullanılan platin miktarını düşürebilmek adına nikel ile alaşımlı katalizörler sentezlenmiş, alaşım etkisini görmek amacıyla iki farklı nikel yüklemesine sahip 7Pt3Ni/rGO-CNT ve 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizörleri hazırlanmıştır. Çalışmadaki tüm numunelerde toplam metal içeriği %40 olacak biçimde ayarlanmış; metal yükleme oranının performansa etkisini incelemek üzere ayrıca %20 platin içeren bir Pt/rGO-CNT örneği de sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörlerin yapısal ve morfolojik özellikleri XRD, TGA, TEM, SEM ve BET analizleriyle incelenmiş; elektrokimyasal yüzey alanları döngüsel voltametri ile ölçülmüştür. Bütün ölçümler en az üç kez tekrarlanmış ve göreceli standart sapma %5'nin altında tutulmuştur.

Performans karşılaştırması için belli katalizörlerle sabit platin yükünde membran-elektrot bileşimleri hazırlanarak yakıt hücresinde test edilmiştir. Referans niteliğindeki ticari Pt/C katalizör de aynı yöntemle yakıt hücresinde test edilmiştir. Hücre sıcaklığı ve hidrojen-oksijen besleme oranının etkisi tam faktöriyel bir şekilde incelenerek

polarizasyon eğrileri oluşturulmuştur. Böylece rGO, CNT ve rGO-CNT desteklerinin; ayrıca nikel alaşımlamasının katot performansı üzerindeki etkileri doğrudan karşılaştırılabilmiştir.

GO'dan başlayıp rGO-CNT ve PtNi/rGO-CNT'ye uzanan bu çok aşamalı yaklaşım, mikrodalga destekli poliol tekniğinin hız ve homojenlik avantajı ve ticari katalizörle doğrudan kıyaslanması tezin özgün değerini arttırmaktadır. Çalışma, literatürde rapor edilen tekli rGO veya CNT çalışmalarının ötesine geçerek hibrit destek mimarisinin potansiyelini açıklığa kavuşturmayı ve PEM yakıt hücreleri için daha verimli katot malzemelerinin yolunu açmayı hedeflemektedir.

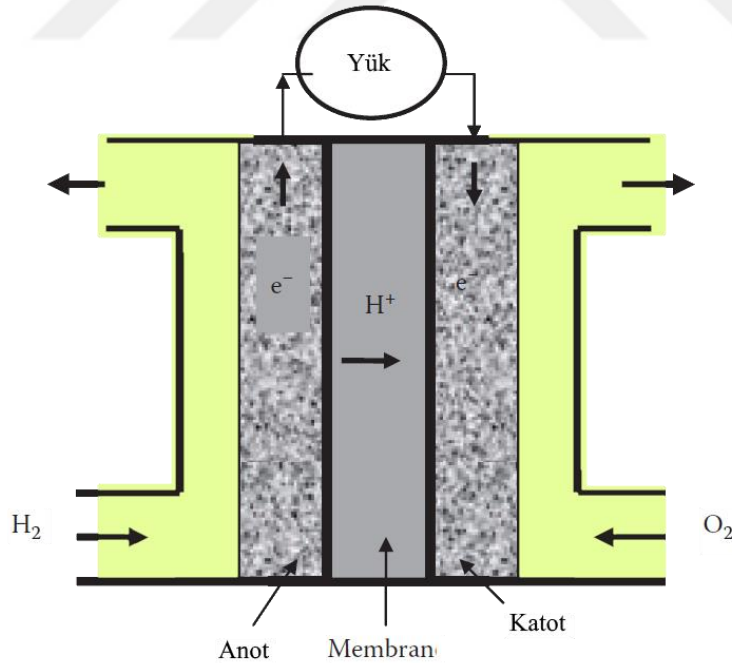
Bu deneysel programın yanı sıra hücrenin davranışını öngörebilecek modelleme yöntemleri de geliştirilmiştir. İlk aşamada, açık devre geriliminden aktivasyon ve ohmik kayıplara kadar tüm elektrot süreçlerini kapsayan denklemler kullanılarak bir termodinamik model oluşturulmuş, model çıktıları literatürdeki veriler ve yapılan deneylerle karşılaştırılmıştır. İkinci aşamada, yakıt hücresinden alınan deneysel güç yoğunluğu sonuçları üzerinde üç ayrı regresyon modeli denenmiştir: doğrusal regresyon, polinomik regresyon ve karar ağacı tabanlı regresyon. Verinin %80'i eğitim, %20'si sınama için ayrılmış; Python kök ortalama karesel hata ve R^2 değerleri ile optimum çalışma koşulları hesaplanmıştır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1. Yakıt Hücrelerinin Çalışma Prensibi

Yakıt hücreleri elektrokimyasal reaksiyonlar aracılığıyla yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisi, su ve ısı enerjisine çeviren elektrokimyasal cihazlardır. Pillerden temel farkları gerekli olan reaktantların tamamını içermemeleridir. Reaktantlar (yakıt ve oksidan) elektriğe ihtiyaç duyulduğunda hücreye beslenir ve reaksiyon ürünleri hücreden uzaklaştırılır. Prensip olarak reaktanların beslenmesi ve uzaklaştırılmasına devam edildiği müddetçe çok uzun bir süre kesintisiz elektrik üretilebilir. Yakıt olarak hidrojen kullanıldığında hücreler sessiz ve düşük sıcaklıkta çalışır ve yalnızca elektrik ve su üretirler. Bu nedenle bu tip hücrelere “sıfır emisyonlu motor” da denir [6].

Yakıt hücreleri temelde bir elektrolit yardımı ile birbirlerine teması engellenmiş olan iki elektrottan oluşur. Elektrolit kısa devrelerin önlenmesi için elektriksel olarak yalıtkan olur ancak genellikle proton veya bir başka katyonu iletir. Elektronların doğrudan karşı elektrota geçmesi yerine, hücreye bağlanmış olan devreyi dolaştıktan sonra karşı elektrota ulaşması istenir. Bir hidrojen yakıt hücresinin kesiti Şekil 2.1’de verilmiştir [6].



Şekil 2.1. Hidrojen yakıt hücresinin kesiti

Şekil 2.1’de görüldüğü gibi, H₂ ve O₂ molekülleri birbirlerine doğrudan temas etmedikleri için yanma gerçekleşmez. Ancak H₂ molekülünün iki H⁺ iyonuna

dönüşükten sonra katot tarafına geçmesine izin verilir ve toplam hücre reaksiyonu hidrojen molekülü ile değil, hidrojen iyon ile gerçekleşir. Bu tepkime sonucunda aynı bir yanma tepkimesinden çıkacağı gibi su açığa çıkmaktadır; ancak bu reaksiyon bir yanma reaksiyonu değildir, hidrojen molekülünün doğrudan yakılmasına kıyasla (286 kJ/mol) çok daha az miktarda ısı (48,6 kJ/mol) açığa çıkar [7]. En yaygın hidrojen izotopu olan protium hiç nötron içermez ve hidrojen gerektiren çoğu uygulamada bu izotop kullanılır. Eldesi çok daha zor olan döteryum gibi izotoplar genellikle nükleer uygulamalarda kullanılmakta olup, bu tezin konusu değildir. Dolayısıyla, hidrojenin çekirdeğinde herhangi bir nötron içermemesi göz önünde bulundurulduğunda, molekülün parçalanarak hidrojenin bütün elektronlarının da uzaklaşması sonucunda kalan H^+ iyonu esasen sadece bir adet protondur. Katotta bu proton, devreyi tamamlamış olan elektron ve kısmen indirgenmiş O^{2-} iyonu ile karşılaşarak tepkimeye girer, dolayısıyla H_2 ve O_2 molekülleri birbirine doğrudan temas etmeyip, sadece iyonlaşmış halleri temas etmiş olur. Yakıt hücrelerinin en önemli özelliklerinden birisi budur, çünkü bu reaksiyon yolu sayesinde doğrudan, fazla ısı açığa çıkmadan, ısı enerjisinin mekanik ve sonra da elektriğe çevrilmesi sürecindeki kayıplara maruz kalınmadan elektrik üretilebilmektedir.

2.2. Yakıt Hücrelerinin Kullanım Alanları

Bu bölümde yakıt hücrelerinin kullanım alanları ayrıntılı biçimde incelenmektedir. Günümüzde bu hücreler; taşıtlarda, elektrik üretim santrallerinde ve portatif enerji gereksinimi bulunan (örneğin uzay ile askerî uygulamalar gibi) pek çok alanda kullanılabilmektedir.

2.2.1. Yakıt hücrelerinin taşıtlarda kullanımı

PEM yakıt hücreleri, 50–100 kW güç aralığındaki elektrikli taşıtlarda içten yanmalı motorların yerini almak üzere uzun yıllardır geliştirilmektedir. Bunun yanında, güç gereksinimi birkaç yüz kilovattı bulan otobüs ve kamyonlarda da kullanılmaları mümkündür; ayrıca çeşitli kara veya deniz araçlarında ve enerji üretim tesislerinde yedek güç sistemi olarak değerlendirilmektedirler [8].

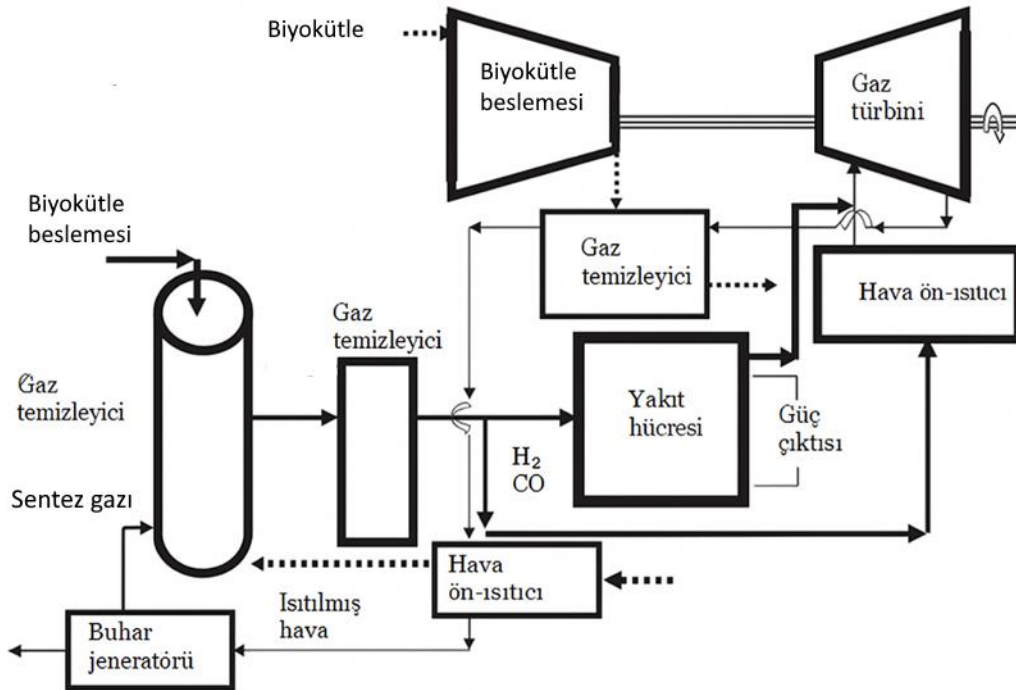
2.2.2. Yakıt hücrelerinin elektrik santrallerinde kullanımı

Sabit sistemler büyük ölçekli (> 1 MW), orta ölçekli (10–1000 kW) ve küçük ölçekli evsel (5–10 kW) olmak üzere üç sınıfa ayrılır. Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt

hücreleri büyük ölçekli merkezi enerji üretim tesisleri için uygundur. Bu sistemlerin ürettiği yüksek sıcaklıktaki egzoz gazları, ısıtma amacıyla ya da sisteme dâhil gazlaştırma birimlerinin ön ısıtılmasında kullanılabilir. Bu sistemler “kombine çevrimli yakıt hücresi sistemleri” olarak adlandırılır ve Şekil 2.2’de gösterilen kombine çevrim sisteminin dört ana alt sistemi bulunmaktadır:

1. Hammadde gazlaştırma ve temizleme sistemi
2. Katı oksit yakıt hücresi enerji üretim sistemi
3. Gaz türbini enerji üretim sistemi
4. Isı yönetim sistemi

Gazlaştırıcıya biyokütle/kömür ile oksijen beslenir. Üretilen sentez gazı temizlenerek kükürt ve azot bileşiklerinden arındırılır; hidrojen ve karbon monoksitçe zenginleşen bu gaz katı oksit yakıt hücrelerine gönderilir. Hücreden çıkan gaz daha sonra gaz türbinine beslenir. Ayrıca sentez gazının bir kısmı türbine giden akışın ısıtılmasında yakıt olarak kullanılır [8].



Şekil 2.2. Gelişmiş kombine çevrim yakıt hücresi-gaz türbini enerji üretim sisteminde temiz sentez gazının kullanılması

2.2.3. Yakıt hücrelerinin portatif enerji üretiminde kullanımı

Akıllı telefonlar, dizüstü bilgisayarlar ve elektrikli el aletleri gibi taşınabilir sistemlerde yakıt hücreleri kullanılabilir. Bu cihazların güç gereksinimleri çok

düşük değerlerden (<1 W) birkaç yüz watt'a (1-5 kW) kadar değişebilmektedir. Portatif sistemlerde hızlı devreye girip devreden çıkabilme, anlık yük değişimlerine uyum, küçük boyutta olmak, hafif olmak ve geniş sıcaklık-nem aralıklarında kesintisiz çalışabilmek en önemli gerekliliklerdir. Doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC) ve polimer elektrolit membranlı yakıt hücreleri (PEMFC) bu talepleri karşılayabildikleri için portatif uygulamalarda kullanılmaları yaygın olarak araştırılmaktadır [9].

2.2.4. Yakıt hücrelerinin uzay sanayiinde kullanımı

Yakıt hücrelerinin ilk pratik kullanımı 1960'lı yıllarda gerçekleştirilen Gemini ve Apollo programlarıdır. Komuta-servis modülü içerisindeki alkali hücre hem elektrik üretmiş hem de hidrojen ile oksijenin elektrokimyasal reaksiyonu sonucunda oluşan suyun bir kısmı astronotlar tarafından tüketilmiştir. Üretilen saf suyun uzun süreli tüketime uygun mineral içeriğine sahip olmaması nedeniyle içilebilir su depoları ile karıştırılarak kullanılmıştır. Tepkime sırasında ortaya çıkan düşük seviyedeki ısı, sıvı oksijen ve sıvı hidrojen tanklarının donmasının önlenmesinde ek bir ısı kaynağı olarak kullanılmıştır [3].

2.3. Yakıt Hücresi Çeşitleri

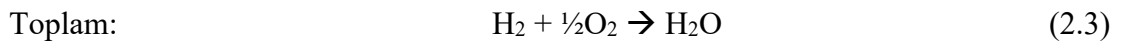
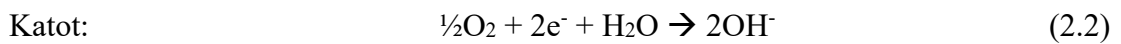
Yakıt hücreleri genellikle kullanılan elektrolitin tipi, aktarılan iyonun tipi ve çalışma sıcaklığına göre sınıflandırılırlar. Tablo 2.1'de yaygın olarak bilinen yakıt hücreleri hakkında bilgi verilmiştir [6].

Tablo 2.1. *Temel yakıt hücresi tipleri*

Yakıt hücresi tipi	Yük taşıyıcı	Elektrolit tipi	Çalışma sıcaklığı (°C)	Yakıt ve oksidan
Alkali yakıt hücreleri	OH ⁻	Potasyum hidroksit veya sodyum çözeltisi	60-120	H ₂ , O ₂
Fosforik asit yakıt hücreleri	H ⁺	Fosforik asit	220	Saf H ₂
Eriyik karbonatlı yakıt hücreleri	CO ₃ ²⁻	Lityum veya potasyum karbonat	600-700	H ₂ , CO, CH ₄ ve diğer hidrokarbonlar
Proton değişim membranlı yakıt hücreleri	H ⁺	Katı polimer (Nafyon)	80	Saf H ₂
Katı oksit yakıt hücreleri	O ²⁻	Katı oksit elektrot (itriyum ile stabilize edilmiş zirkonya)	700-1000	H ₂ , CO, CH ₄ ve diğer hidrokarbonlar
Doğrudan metanol yakıt hücreleri	H ⁺	Katı polimer	80	Metanol

2.3.1. Alkali yakıt hücreleri (AFC)

Alkali yakıt hücrelerinde elektrolit olarak KOH veya NaOH kullanılır ve hücre 60-120 °C sıcaklık aralığında çalışır. Hidroksil (OH⁻) iyonları katottan anoda doğru elektrolit içinde taşınır. Anotta OH⁻ iyonları hidrojen ile tepkimeye girerek elektron salınımı yapar ve su oluşur. Katotta ise oksijen, harici devreyi dolaşarak geri dönen elektronlarla ve elektrolitteki suyla tepkimeye girerek yeni hidroksil iyonları oluşturur. Bu durum Eşitlik 2.1 - 2.3’de verilmiştir.



Katotta tüketilen her bir su molekülüne karşılık anotta iki su molekülü oluşmaktadır. AFC’lerin çalışma verimi %60-70 aralığında olup oldukça yüksektir ancak bu yakıt hücresinde sadece saf oksijen ve saf hidrojen kullanılabilir. Bunun nedeni alkali elektrolitlerin havada bulunan karbon dioksit ile reaksiyona girerek karbonat oluşturması ve bu durumun elektriksel iletkenliği ciddi biçimde düşürmesidir. Ayrıca NaOH ve KOH gibi güçlü bazlar CO₂’yi adsorbe ederek bu etkiyi daha da artırır. Sonuç olarak, CO₂ içeren saf olmayan hidrojen beslemeleri (örneğin reforming gazı) ve

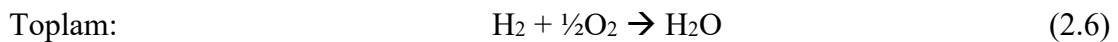
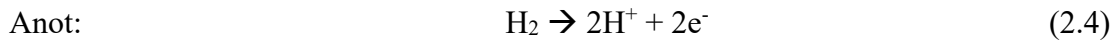
doğrudan hava kullanılamaz; havanın kullanımdan önce CO₂'den arındırılması gerekmektedir [10].

AFC'ler ilk olarak 1930'larda geliştirilmiştir ve 1960'larda Apollo uzay programı kapsamında üretilmiş komuta-servis modüllerinde elektrik ve su temini amacıyla kullanılmıştır [3].

2.3.2. Proton değişim membranlı yakıt hücresi (PEMFC)

Proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde taşıyıcı iyon olarak proton (H⁺) kullanılır ve yakıt hücresinin üç temel bileşeni olan anot, katot ve elektrolit sıcak presleme vasıtasıyla bir araya getirilerek çok katmanlı bir yapı olan membran elektrot yığını (MEA) elde edilir. Benzer MEA'lara sahip hücreler üst üste kompakt biçimde dizilerek daha yüksek voltaj ve güçte elektrik üretimi sağlanabilir. Hücreler, temel olarak ince bir polimer elektrolit membranının her iki yüzeyinin katalizörle kaplanması prensibine dayanır; ancak doğrudan membranın kaplanması yerine gaz difüzyon tabakalarının membran ile temas eden yüzeyleri de kaplanabilmektedir.

Anot tarafına hidrojen, katot tarafına ise oksijen (veya hava) nemlendirilerek beslenir. Hidrojen, anot–membran arayüzünde elektrokimyasal reaksiyona girerek iyonlaşır ve proton (H⁺) ile elektron açığa çıkarır. Açığa çıkan protonlar membranda katot yüzeyine doğru ilerler. Membranın proton iletkenliği bu aşamada önem kazanır, proton iletkenliği yüksek olan ticari Nafyon membranı endüstri standardı konumuna gelmiştir ancak literatürde membran iletkenliğinin artırılması için çalışmalar mevcuttur [11]. Açığa çıkan protonlar membran boyunca katoda doğru ilerlerken, elektronlar dış devre üzerinden ilerleyerek katot yüzeyine ulaşır. Katotta bulunan oksijen, bu elektronlar ve protonlarla reaksiyona girerek su oluşturur. PEM yakıt hücrelerinde gerçekleşen reaksiyonlar eşitlik 2.4 – 2.6'da özetlenmiştir.

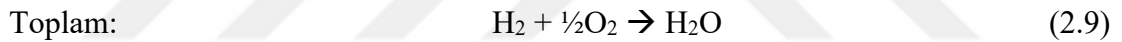


PEM yakıt hücrelerinin hızlı bir şekilde ve düşük sıcaklıkta çalışmaya başlayabilmeleri, yüksek verimlilik sunmaları ve kompakt yapıda olmaları bu sistemleri özellikle taşıtlarda kullanıma uygun hâle getirmektedir. Ancak bazı önemli dezavantajları mevcuttur. Bu hücrelerde yalnızca saf hidrojen kullanılabilir, hidrojen içinde

karbon monoksit bulunması durumunda elektrotlardaki platin bazlı katalizörler zehirlenmektedir. Katalizörlerin yüksek maliyeti nedeniyle H₂ besleme akımındaki CO içeriğinin 0,2 ppm altında tutulur [12]. Dolayısıyla bu hücrelere SOFC hücrelerinde olduğu gibi doğrudan sentez gazı beslenemez, önce çok ciddi bir arıtma işlemi gereklidir. Ayrıca kullanılan Nafyon gibi polimer elektrolitlerin nemli ortam gereksinimi nedeniyle su yönetimi de kritik öneme sahiptir. Anoda gönderilen hidrojen yeterince nemli olmadığında membranın anot tarafı kuruyarak iyon geçişini engeller ve bu durum katotta suyun birikmesine ve hatta taşmalara yol açabilir [4].

2.3.3. Fosforik asit yakıt hücresi (PAFC)

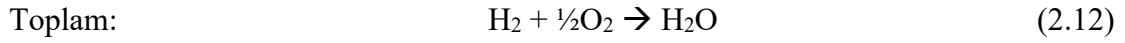
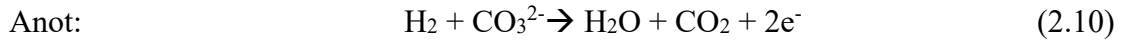
PAFC’lerde elektrolit olarak fosforik asit, taşıyıcı iyon olarak ise H⁺ (proton) kullanılmaktadır. Anot tarafında hidrojen gazı iyonlaşarak elektron ve protonlara ayrılır. Katotta ise oksijen, harici devreden gelen elektronlar ve elektrolitten gelen protonlarla reaksiyona girerek su üretir. Reaksiyonlar Eşitlik 2.7 – 2.9’da özetlenmiştir.



Fosforik asit yakıt hücreleri orta sıcaklık aralığında (yaklaşık 200 °C) çalışmaktadır. Ortalama sistem verimi %55 civarındadır; bu değer doğrudan metanol yakıt hücresi dışında kalan diğer yakıt hücrelerine kıyasla daha düşüktür. Bu tür hücreler yaklaşık 200 kW düzeyindeki orta ölçekli enerji üretim uygulamaları için tasarlanmıştır ve özellikle kombine ısı ve güç sistemlerinde, elektrik üretim tesislerinde yaygın şekilde kullanılmaktadır [13].

2.3.4. Eriyik karbonat yakıt hücresi (MCFC)

MCFC’ler yüksek sıcaklıkta (600-700 °C) çalışmakta olup, yaklaşık %65 verimle enerji verimi sağlamaktadır. Elektrolit olarak lityum veya potasyum karbonat gibi eriyik alkali karbonatlar kullanılmaktadır. Anotta, hidrojen elektrolitten gelen karbonat iyonları (CO₃²⁻) ile reaksiyona girerek elektron salar; bu elektron dış devrede elektriksel yük taşımada kullanılır. Reaksiyon sonucunda su ve karbondioksit oluşur. Katotta ise oksijen, karbondioksit ve gelen elektronlarla indirgenerek yeniden karbonat iyonlarını üretir. İlgili reaksiyonlar Eşitlik 2.10 – 2.12’de verilmiştir.

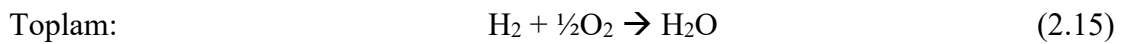
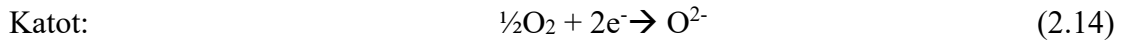
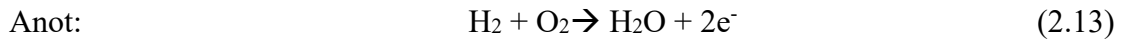


Anotta üretilen karbondioksit katotta tüketildiği için sistemin net karbon emisyonu düşüktür. Katoda beslenen oksijen/hava akımına ek olarak bir miktar karbondioksit de eklenmelidir. Bu karbondioksit anot çıkış akımından ayrıştırılarak katot beslemesine yönlendirilebileceği gibi, anot çıkışı kurutularak doğrudan katoda verilebilir.

Eriyik karbonat yakıt hücreleri yalnızca saf hidrojenle değil; aynı zamanda doğal gaz, biyogaz ve temiz kömür gazı gibi hidrokarbon kaynaklarından reforming yoluyla elde edilen sentez gazlarıyla da çalışabilmektedir. Başlıca kullanım alanları büyük ölçekli elektrik üretim tesisleri ile kombine ısı ve güç sistemleridir [13].

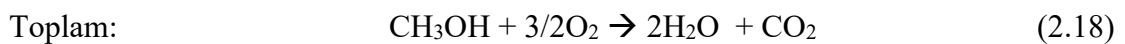
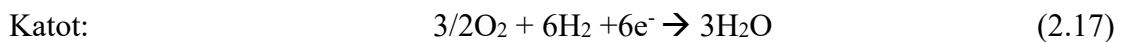
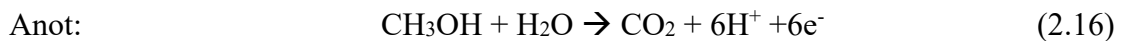
2.3.5. Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC)

SOFC'ler yüksek sıcaklıklarda (800-1000 °C) ve yüksek verimle (yaklaşık %65) çalışmaktadır. Elektrolit olarak genellikle itriyumla stabilize edilmiş zirkonya (YSZ) gibi seramik bazlı malzemeler kullanılmaktadır. Yalnızca hidrojen değil, aynı zamanda doğalgaz, biyogaz ve kömür gazı gibi farklı yakıtlarla da çalışabilmektedirler. Gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeler Eşitlik 2.13 - 2.15'te verilmiştir [10].



2.3.6. Doğrudan metanol yakıt hücresi (DMFC)

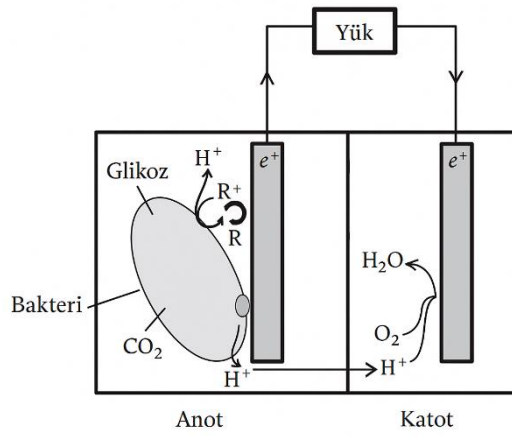
Bu hücrelerde yakıt olarak hidrojen yerine metanol kullanılmaktadır. Yapısal olarak PEM yakıt hücrelerine benzerlik gösterirler. Sisteme anot tarafından metanol-su karışımı, katot tarafından ise oksijen veya hava beslenir. Tepkimeler Eşitlik 2.16 – 2.18'de verilmiştir.



Metanol oda koşullarında sıvı hâlde bulunduğu için kolaylıkla depolanabilir ve diğer sıvı yakıtlar gibi doğrudan sisteme beslenebilir. Bu özelliği sayesinde doğrudan metanol yakıt hücreleri (DMFC) özellikle dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlarda pil yerine kullanılabilir ancak metanolün zehirli ve aşındırıcı bir madde olması bir dezavantajdır [13].

2.3.7. Diğer yakıt hücresi tipleri

Temel yakıt hücresi türlerine ek olarak birkaç milimetre-kare boyutlarında tasarlanabilen mikro yakıt hücreleri de geliştirilmektedir. Bu hücreler cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlar gibi düşük güç gerektiren taşınabilir elektronik sistemlerde kullanılabilir. Ayrıca biyokatalizörlerin kullanıldığı biyolojik yakıt hücreleri ve mikroorganizmaların doğrudan elektron üretimi sağladığı mikrobiyal yakıt hücreleri de literatürde yer almaktadır. Bu tür sistemlerin temel çalışma prensibini gösteren mikrobiyal yakıt hücresi şematik olarak Şekil 2.3’de verilmiştir [14].



Şekil 2.3. Mikrobiyal yakıt hücreleri

2.4. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katalizörler

Bu bölümde temel yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler incelenmiştir.

2.4.1. Alkali yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler

Alkali yakıt hücrelerinde elektrokimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisi görece düşük olduğundan, diğer yakıt hücresi türlerine kıyasla daha geniş yelpazede katalizör

kullanımı mümkündür. Bu hücrelerde yaygın olarak kullanılan başlıca katalizör türleri şunlardır:

- Nikel
- Metal oksitler
- Soy metaller (Au, Ag, Pt, Pd)

Bu metal bazlı katalizörler elektriksel iletkenliklerinin yüksek olması sayesinde monopolar yapıdaki elektrot tabakalarından akımın etkili şekilde toplanmasına olanak tanımaktadır. Farklı alkali yakıt hücresi uygulamalarında kullanılan katalizörler ve çalışma koşulları Tablo 2.2’de özetlenmiştir [15].

Tablo 2.2. Bazı alkali yakıt hücrelerinin çalışma koşulları

AFC sistemi	Sıcaklık (°C)	Basınç (kPa)	Anot-Katot katalizörü	Verim
Bacon hücresi (1940-1950)	200	4500	Ni-NiO	0,8 V; 1 A/cm ²
Apollo uzay mekiği (1960lar)	230	340	Ni-NiO	1,5 kW/109 kg
Orbiter uzay mekiği (1980ler)	93	410	Pt/Pd-Au/Pt	12 kW/93 kg
Siemens (1986)	80	220	Ni-Ag	0,8 V; 0,4 A/cm ²

Bacon tipi AFC’lerde gözenekli nikel elektrotlar kullanılmaktadır. Bu elektrotlar farklı partikül boyutlarına sahip nikel tozlarının sinterlenmesiyle üretilmekte ve böylece reaktant gaz, sıvı elektrolit ve katı elektrot arasında etkin temas sağlayan çift gözenekli bir yapı elde edilmektedir. Sıvı faz ile temas eden kısımlarda ince taneler, gaz fazla temas eden kısımlarda ise iri taneler tercih edilir. Bu sayede sıvı ile etkileşim ve gaz difüzyonu arasında denge sağlanır. Söz konusu gözenekli nikel yapılar, Apollo programında kullanılan alkali yakıt hücrelerinde de uygulanmıştır.

1960’lardan itibaren yüksek yüzey alanına sahip Raney (süngerimsi) metaller geliştirilmiştir. Bu malzemeler aktif bir metalin (ör. nikel) tipik olarak alüminyum gibi inaktif bir metalle birlikte katı hâlde karıştırılması, ardından alüminyum fazının kuvvetli baz ortamında seçici olarak çözündürülmesiyle elde edilir. Böylece tam bir alaşım yerine, yüksek poroziteli ve geniş aktif yüzeyli bir yapı oluşur. Gözenek çapı başlangıçtaki toz partikül boyutları değiştirilerek kontrol edilebilmektedir.

Güncel çalışmalarda karbon destekli elektrotlar da yaygınlaşmıştır. PTFE (Teflon) ile karıştırılmış iletken karbon siyahı örgü biçimindeki nikel tabaka üzerine serilerek hidrofobik, bağlayıcı özelliğe sahip kompozit katmanlar oluşturulmaktadır. Bu yöntemle elektrolit sızıntısı ve elektrotların su ile dolması sorunları önemli ölçüde azaltılabilmektedir. Basınçlı gaz beslemesine duyulan gereksinim, elektrod yüzeyinin ince PTFE film ile kaplanması sayesinde ortadan kalkmaktadır. Dayanım, iletkenlik ve sertlik değerlerini artırmak amacıyla karbon lif takviyesi de uygulanmaktadır. İmalat süreci, modifiye edilmiş kâğıt üretim hatlarıyla gerçekleştirilebildiğinden ölçeklenebilir ve düşük maliyetlidir.

Düşük sıcaklıklarda (80-90 °C) yüksek performans elde edebilmek için elektrotlara yüksek oranda soy metal yüklenmesi tercih edilmektedir. Örneğin %80 Pt-%20 Pd içeren bir anot ile %90 Au-%10 Pt içeren bir katotun PTFE bağlayıcıyla hazırlanması, yüksek güç yoğunluklarına sahip alkali yakıt hücresi performansı sağlamaktadır [3].

2.4.2. Katı oksit yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler

Katı oksit yakıt hücreleri (SOFC) 800-1000 °C aralığında çalıştığından, proton değişim membranlı (PEM) sistemlerdeki gibi platin grubu katalizörlere ihtiyaç duyulmaz. Çalışma sıcaklığı 600 °C düzeyine indirildiğinde anotta çoğunlukla nikel ile itriyumla stabilize edilmiş zirkonya karışımından oluşan (Ni/YSZ) gözenekli elektrotlar kullanılır, yakıt ve oksidan akımlarının malzemeye zarar vermesini engellemek amacıyla anot ve katot bileşimleri gaz kompozisyonuna göre farklı seçilir.

Bu hücrelerdeki anot yakıtın elektrokimyasal indirgenmesini, elektronların haricî devreye iletilmesini ve hidrokarbon içerikli bir yakıt kullanılıyor ise iç reforming ile kısmi oksidasyon süreçlerini katalize eder. Nikel katalitik aktiviteyi ve elektron iletkenliğini sağlarken, YSZ fazı iyon iletkenliğini ve termal genleşme uyumunu artırır. Ayrıca gaz-elektrolit-metal fazlarının oluşturduğu üç fazlı sınırı uzatarak reaksiyon alanını genişletir. Hacimsel Ni:YSZ oranı genellikle %30-50 aralığında tutulur; bileşim ve gözenek miktarına bağlı olarak elektrotun elektronik iletkenliği 0,1-1000 S cm⁻¹ arasında değişir.

Katotta oksijen molekülleri elektrot-elektrolit arayüzüne ulaştıktan sonra harici devreden gelen elektronlarla reaksiyona girer ve O²⁻ iyonlarına indirgenir; oluşan iyonlar elektrolit üzerinden anoda doğru hareket eder. Katot malzemeleri yüksek katalitik aktivite, yeterli elektronik iletkenlik ve kimyasal-termal kararlılık sunmalıdır. Yaygın kullanılan bileşimler lanthanum manganit (LaMnO₃), stronsiyum katkılı LaMnO₃ (La-

$x\text{Sr}_x\text{MnO}_3$) ve $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) oksitleridir. Sr^{2+} veya Ca^{2+} ile yapılan doping, LaMnO_3 'ün iletkenliğini yükseltirken oksijen boşluklarının yoğunluğunu artırır; LSCF ise 600-800 °C aralığında yüksek karma iletkenlik sağladığı için orta sıcaklıklı SOFC tasarımlarında tercih edilir [10, 13].

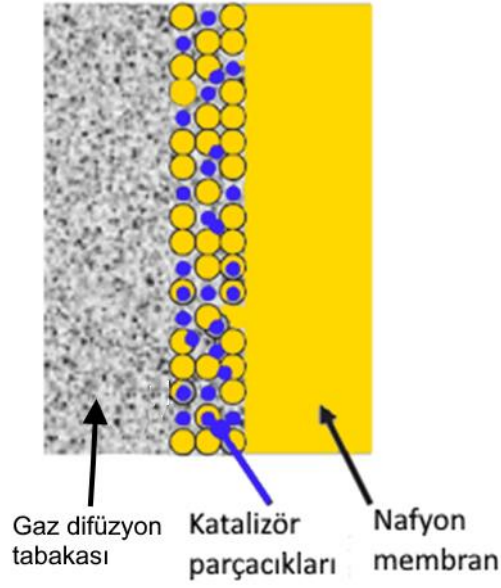
2.4.3. Doğrudan metanol yakıt hücresinde kullanılan katalizörler

Bu hücrede kullanılan katalizörler PEM yakıt hücrelerindeki benzerdir. Bu hücrede de Pt tabanlı katalizörler Nafyon polimer tabakasına emdirilerek polimer elektrolit arayüz oluşturulur. Anotta gerçekleşen yükseltgenme reaksiyonları için Pt-Ru karışımı bir katalizör kullanılır [8].

2.4.4. Proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler

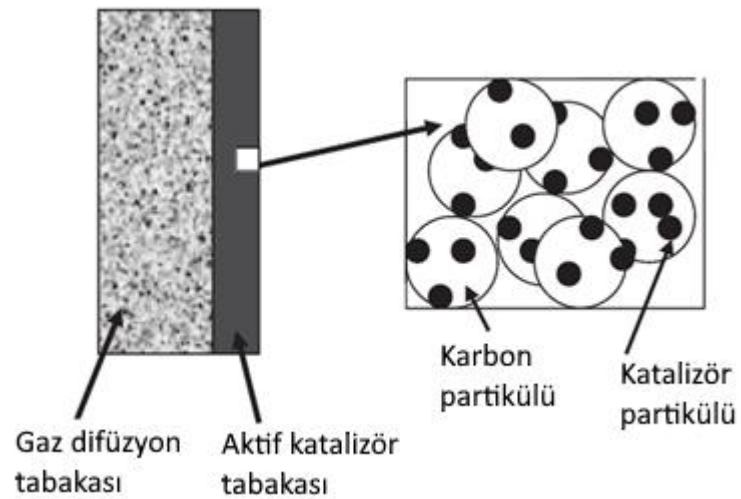
PEM hücrelerinde kullanılan platin katalizörlerinin yüzey alanının artırılması ve alan başına düşen platin yükleme miktarının mümkün olduğunca yüksek olması gerekmektedir. Platin doğrudan ince bir katman halinde kullanılırsa yüzey alanı yetersiz kalmakta ve maliyetler çok yüksek olmaktadır. Katotta gerçekleşen oksijenin indirgenme reaksiyonu, anotta gerçekleşen hidrojenin oksidasyonu reaksiyonundan birkaç kat daha yavaştır: aynı malzemeden yapılmış anot ve katot kullanıldığında, anotta 1 mA/cm²'lik bir akım oluşurken, katotta sadece 0,001 mA/cm²'lik bir akım oluşmaktadır. Bu durumu çözmek için Pt yüklenme oranı daha düşük olan bir anot katalizörü kullanılmaktadır.

Katalizörler doğrudan elektrotlara kaplanabileceği gibi, elektrot ve katalizör emdirme yöntemi ile ince bir nafyon tabakasına nüfuz ettirilebilir. Bu durum Şekil 2.4'de gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Nafyon emdirilmiş elektrotta dağılmış katalizör partikülleri

Şekil 2.4'te görülmekte olan emdirme yöntemi ile üretilmiş elektrotta üç fazlı aktif reaksiyon alanı bulunmaktadır. Bu yöntemin daha güncel tasarımlarında katalizör parçacıkları daha büyük olan karbon partiküllerince desteklenirler, bu da katalizör yükleme miktarını on kat azaltarak $0,4 \text{ mg/cm}^2$ 'ye düşürür. Bu sayede yakıt hücresinin maliyeti azalmaktadır. Bu şekilde oluşturulmuş bir sistem Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Karbon destekli katalizör tabakası

Şekil 2.5’te görülen karbon destekli katalizörün elektrolit yüzeyine sıcak pres ile sabitlenir. Karbon partiküllerinin amacı katalizör parçacıklarının tek bir noktada kümelenmesini engellemektir, aynı zamanda elektronların elektrottan dış yüke akması için de iletken görevi görürler.

PEM yakıt hücrelerinde hem anot hem de katotta en yaygın kullanılan katalizör platindir ve platin genellikle karbon desteği ile kullanılarak yüzey alanı artırılır. Aynı zamanda Pt/Ru gibi alaşımlar da kullanılır; bu alaşımların amacı karbonmonoksit zehirlenmesine karşı katalizörün direncinin artırılmasıdır.

PEM yakıt hücrelerinin yüksek maliyetinin sebebi kullanılan platin metalidir, bu nedenle platin yükleme oranlarının düşürülmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntemlerden bir tanesi nano yapıdaki karbonlu malzemelere yükleme yapılmasıdır. Bu yöntem ile Pt yükleme oranının $0,4 \text{ mg/cm}^2$ ’nin altına düşürülmesi hedeflenir [4]. PEM yakıt hücreleri ile yapılmış olan bu şekildeki çalışmalar Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3. PEM yakıt hücreleri ile yapılmış çeşitli çalışmalar

Membran	Aktif alan (cm^2)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Anot katalizörü (ağırlıkça)	Katot katalizörü (ağırlıkça)	Akım yoğunluğu (A cm^{-2})	En yüksek güç yoğunluğu (W cm^{-2})	Kaynak
Nafyon 212	25	70–90	0,766 Pt	0,234 Ru	0,1–1,4	0,05–0,4	[16]
Nafyon 112	5	120	0,35 Pt/Ru	0,46 Pt/C	0,2	–	[17]
Nafyon 112	4,4	80	0,4 Pt/C	0,2 Pt/Ru/C	0,1–1,2	0,25–0,62	[18]
Nafyon 112	4,4	120	0,2 Pt/Ru/C	0,4 Pt/C	0–2,1	0,1–0,6	[18]
Nafyon 112	5	65–85	0,2 Pt/C	0,2 Pt/C	0–0,5	–	[19]
Nafyon 211	25	35	0,4 Pt/C	0,4 Pt/C	0,06–0,34	0,038–0,146	[20]
Nafyon 117	50	60	0,3 mg Pt/ cm^2	0,6 mg Pt/ cm^2	0,2	~0,12–0,136	[21]
Nafyon 117	5	70	0,2 Pt/C	0,2 Pt/C	0,2	~0,075–0,13	[22]

Bu bölümde bahsedilmiş olan yakıt hücrelerinin çalışma koşulları, kullandıkları yakıtlar ve bu hücrelerde kullanılan en yaygın katalizör tiplerinin özeti Tablo 2.4'te verilmiştir.

Tablo 2.4. Farklı yakıt hücresi tiplerinde kullanılan katalizörler, çalışma koşulları ve yakıtların özeti

Yakıt hücresi	Elektrolit tipi	Çalışma sıcaklığı (°C)	Yakıt	En yaygın kullanılan anot katalizörleri	En yaygın kullanılan katot katalizörleri
Alkali	KOH	60-120	H ₂	Ni, Ag, Au, Pt, ve metal oksitler	
Fosforik asit	H ₃ PO ₄	220	H ₂	Teflon destekli Pt/C	
Eriyik karbonat	Li ₂ CO ₃ K ₂ CO ₃	600-700	H ₂ , CO, CH ₄	NiO, LiCoO ₂	Ni, Co, Cu ve oksitleri
Proton değişim membranı	Nafyon	80	H ₂	Pt/Ru/C	
Katı oksit	YSZ	700-1000	H ₂ , CO, CH ₄	Ni:YSZ	LaMnO ₃ , La-Sr-Co-Fe (LSCF)
Doğrudan metanol	Katı polimer	80	Metanol	Pt-Ru	Pt

2.5. Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katalizörlerin Sentez Yöntemleri

Yakıt hücrelerinde kullanılan karbon destekli katalizörlerin sentezinde kullanılan en yaygın yöntemler bu bölümde açıklanmaktadır.

2.5.1. Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme

Platin tabanlı nano katalizör üretiminde kullanılan en eski yaklaşımlardan biri, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen kimyasal çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde platin tuzu çözeltisine uygun bir indirgen madde eklenerek öncü platin iyonları metalik forma dönüştürülür. Aynı işlem sırasında iki farklı metal tuzunun (örneğin Pt ve Ru) birlikte kullanılmasıyla bimetalik nanokatalizörler de sentezlenebilmektedir. Metale indirgenen öncü, çökelti hâlinde ayrılarak dipte toplanır; çökelek süzülüp yıkandıktan sonra elde edilen katalizör 300 °C'de, hidrojen atmosferi altında indirgenerek aktif hâle getirilir.

En yaygın kullanılan öncü madde heksakloroplatinik asit (H₂PtCl₆) ve indirgen madde sodyum borohidür'dür. Bu yöntemin kullanılmış olduğu örnek çalışmalar Tablo 2.5'te verilmiştir.

Tablo 2.5. *Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme yönteminin kullanıldığı katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri*

Çalışma adı	Kaynak
Kimyasal çöktürme yöntemiyle $Zn_4(OH)_6SO_4$ sentezi, karakterizasyonu ve termal bozunması ile elde edilen ZnO'nin karakterizasyonu ve optiksel özelliklerinin belirlenmesi	[23]
Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere karbon tabanlı bir katalizörün sentezi ve performans değerlendirilmesi	[24]
Proton değişim membranlı yakıt hücresi ortamında oksijen indirgeme reaksiyonu için karbon desteksiz platin elektrokatalizörlerin katalitik aktivitesi ve dayanıklılığı	[25]
Ag–Pt çift metalik alaşımının katot katalizörü ve biyoaşındırma karşıtı ajan olarak kullanarak mikrobiyal yakıt hücresinin performansının artırılması	[26]
Farklı reaktantlar ile nano boyutta CuO sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi	[27]
Karışık kalkojenit elektrokatalizörlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve farklı reaksiyonlarda kullanılması	[28]
Yakıt hücresi uygulamaları için ekfoliyeye grafit nanoplateletlerin (xGnP) metal kaplanması	[29]
Doğrudan metanol (DMFC) ve proton değişim membranlı (PEM) yakıt hücreleri için yeni çift metalik katalizörler	[30]

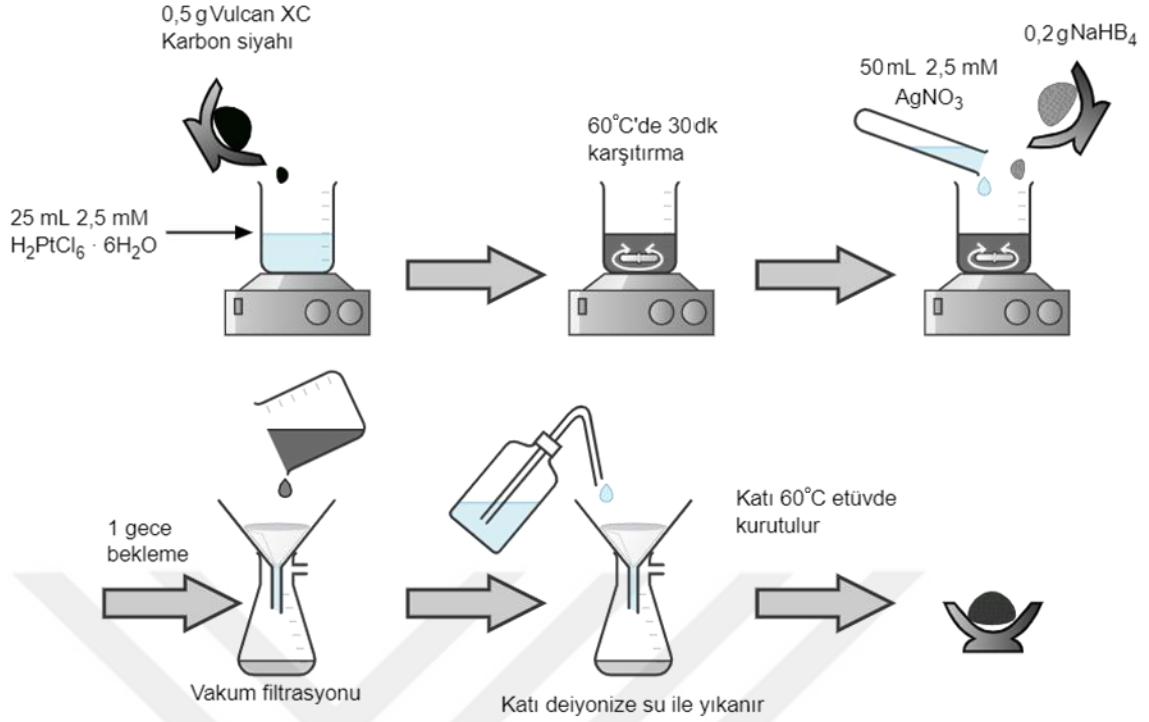
Başka bir düşük sıcaklık tekniği ise, kolay bozunan metal karbonil öncülerinin kullanılmasıdır. Bu yöntemde platinik asit çözeltisinden karbondioksit yerine karbon monoksit geçirilerek $Pt(CO)_2$ çökelti fazı oluşturulur. Çökelti yıkama, süzme ve kurutma adımlarından geçirildikten sonra karbon siyahı ile karıştırılarak desteklenir ve son indirgeme işlemi uygulanır.

Tablo 2.5'te adı verilmiş olan çalışmalarda üretilmiş olan katalizörlerin hücre performansı deneyleriyle ilgili bilgiler Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.6. Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme yöntemi ile sentezlenmiş çeşitli katalizörlerin hücre performansı sonuçları

Membran tipi	Aktif alan (cm ²)	Sıcaklık (°C)	Anot kat. (ağırlıkça)	Katot kat. (ağırlıkça)	Akım yoğunluğu (A cm ⁻²)	Hücre performansı (W cm ⁻²)	Kaynak
%5 Nafyon-EtOH	5	65	%40 Pt-C	%40 Pt-C	0,29	0,78	[24]
Nafyon 112	4	80	Desteksiz Pt-Ru-C	%42,9 Mo-Ru/C	0,016	0,16	[30]
%0,13 Nafyon-İzopropanol	0,196	25	%37 TiO ₂	%37 TiO ₂	0,16	0,25	[25]
%1 Nafyon-EtOH	9,94	40	%33 Pt-Ru	%33 Pt-Ru	0,05	0,025	[29]

Noori ve ark. Ag- Pt alaşımını karbon desteği üzerine kimyasal çöktürme yöntemi ile yükleyerek mikrobiyal yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanmıştır. XRD analizi sonucunda Ag₃Pt alaşımının simetrisinin kübik olduğu ve karbon iskelet üzerinde homojen olarak yayılmış olduğu gözlemlenmiştir. Döngüsel voltametri sonucunda oksijen indirme reaksiyonu için Ag₃Pt'nin Pt/C'ye kıyasla daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Çalışmada metal öncü maddeleri olarak AgNO₃ ve H₂PtCl₆ kullanılmış, destek materyali olarak Vulcan XC karbon siyahı kullanılmıştır. 0,5 g karbon siyahı 25 mL hacimde 2,5 mM derişime sahip heksakloroplatinikasit heksahidrat (H₂PtCl₆·6H₂O) çözeltisine eklenerek 60 °C sıcaklıkta 30 dk karıştırılmıştır. 50 mL 2,5 mM AgNO₃ karışıma eklendikten sonra yavaşça 0,2 g NaBH₄ eklenmiştir. Karışım bir gece sürekli karıştırma altında bekletildikten sonra vakum filtrasyonu yapılmış ve elde edilen katılar deiyonize su ve etanol ile yıkanarak 60 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. Pt/C katalizörü de aynı şekilde sentezlenmiş, sadece AgNO₃ karışımı eklenmemiştir [26]. Yöntem basamakları Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. Düşük sıcaklıkta kimyasal çöktürme basamakları

2.5.2. Kolloidal sentez yöntemi

Bu yöntem çöktürme yöntemine benzemektedir ancak bu sistemde katalizör partiküllerinin boyutunu kontrol ederek kümelenmelerini önleyen bir kapatıcı madde kullanılır. Katalizörce absorblanabilen her tür molekül kapatıcı madde işlevi görebilir. Deneyler metal (Pt veya bir alaşımı), indirgeyici madde (en yaygın kullanılanı sodyum borhidrür) ve kapatıcı maddenin (en yaygın kullanılanı H_2O_2) bir reaksiyon haznesinde belli bir süre karıştırılır. İndirgen madde güçlü ise sentez süresi 30 dk, yavaş ise (örneğin H_2 gazı) 12 saate kadar sürebilir.

Bu yöntemin kullanılmış olduğu çeşitli çalışmaların Tablo 2.7’de verilmiştir.

Tablo 2.7. *Kolloidal üretim yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri*

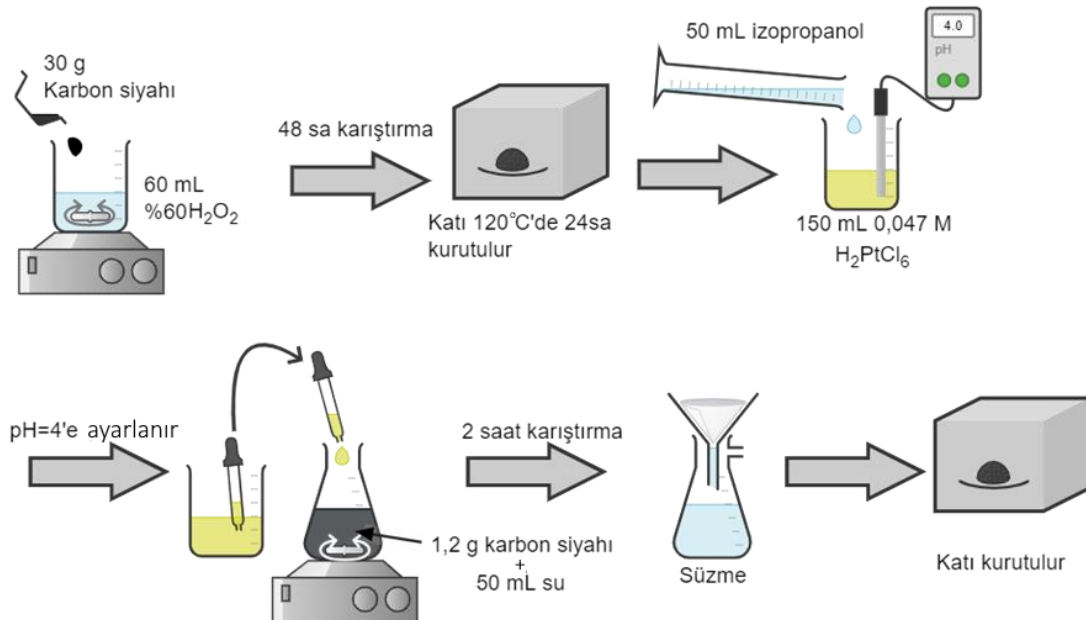
Çalışma adı	Kaynak
Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt hücreleri için malzeme geliştirme: PEM yakıt hücresi elektrotlarında platin katalizör desteği olarak yeni karbon yapıları	[31]
PEM yakıt hücresi katalizörleri için paladyum-bakır çift metalik sistemlerinin spektroskopik incelenmesi	[32]
Düşük sıcaklıklı PEM yakıt hücreleri için platin bazlı elektrokatalizörlerin sentezi, karakterizasyonu ve performans testleri	[33]
Katı hâl iyonik aygıtlar için nanoyapılı elektrotların sentezi ve karakterizasyonu	[34]
Ayarlı kolloidal stabiliteye sahip katalizör dispersiyonlarından darbe modlu elektroforetik biriktirme yöntemiyle platin bazlı elektrokatalitik tabakaların hazırlanması	[35]
Seçici ön işleme Vulcan XC-72R üzerinde Pt nanoparçacık mono-dispersiyonunun etkin ayarlanması ve hidrojen oksidasyonu ile oksijen indirgeme reaksiyonlarının elektrokimyasal değerlendirilmesi	[36]
Karbon desteğin fonksiyonelleştirilmesi ve bunun Pt/C'nin H ₂ ve CO elektrooksidasyonundaki elektrokatalitik davranışına etkisi	[37]
Karbon destek işleminin Pt/C elektrokatalizörlerin stabilitesi üzerindeki etkisi	[38]

Szydło ve ark. kolloidal yöntem kullanarak Pt/C katalizör geliştirmiş ve katalizör katmanının özelliklerini incelemiştir. Kolloid oluşumunda indirgeyici madde olarak etilen glikol (EG) kullanılmıştır, kolloid oluşumunu kontrol edebilmek için elektroforetik kaplama (EPD) yöntemi denenmiştir. EPD işleminde Pt/C partikülleri ve Nafyon çözeltisini içeren çözelti elektrik alanına maruz bırakılarak iletken bir maddenin üzerinde kümelenmesi sağlanmıştır. Deneylerde destek maddesi olarak Vulcan XCJ2R karbon siyahı ve öncü madde olarak H₂PtCl₆·6H₂O kullanılmıştır. Karakterizasyon için XRD, TEM, SEM ve BET analizleri yapılmıştır. Döngüsel voltametri (CV) analizi sonucunda Nafyon içeriğinin düşük olduğu katalizörün elektrokatalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir [35].

Kumar ve ark. Pt içeren katalizörlerde kullanılacak olan karbon desteğinin %5 HNO₃, 0,07M H₃PO₄, 0,2M KOH ve %10 H₂O₂ ile ön işleme maruz bırakılmasının etkilerini incelemiştir. Katalizör tabakasının özellikleri XPS ve azot atmosferinde yapılan BET analizi ile incelenmiştir. İndirgeme ajanı olarak etilen glikol kullanılarak Pt'in karbon desteği üzerine tutturulması sağlanmıştır. Katalizör yapısının incelenmesi için XRD EDS ve SEM analizleri yapılmıştır. Kolloidal metal partikülleri karbon yüzeyine tutunduktan sonra, karbonun geri kalan bölgelerine doğru olan difüzyonun etilen glikolün yüksek viskozitesi sayesinde engellendiği gözlemlenmiştir. Deneylerde destek

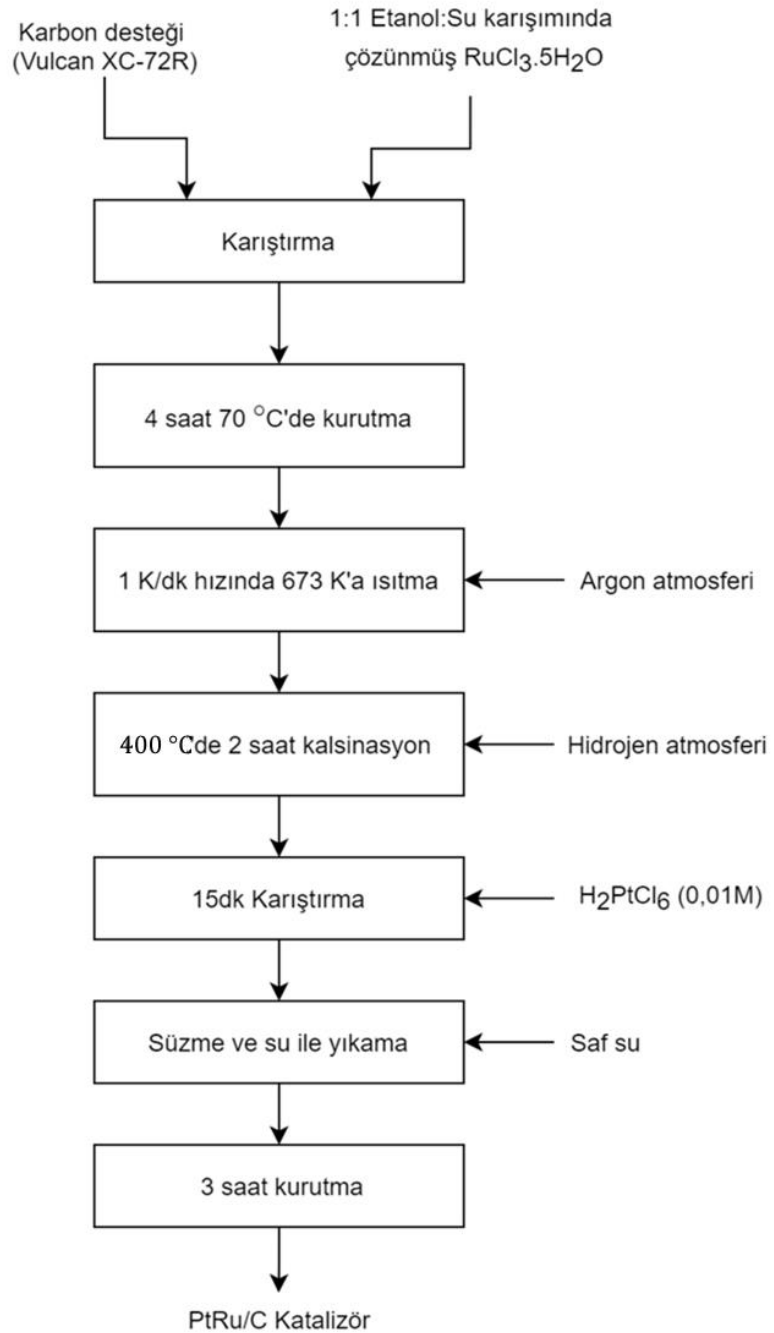
malzemesi olarak XC-72R Karbon siyahı ve metal öncü maddesi olarak $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, yapıştırıcı madde olarak ise ağırlıkça %0,5 Nafyon 117 - etanol çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler sonucunda nitrik asit ve H_2O_2 kullanımının BET yüzey alanını $222 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dan $158\text{-}103 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a düşürdüğü gözlemlenmiştir. Diğer kullanılan maddelerin (KOH gibi) bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir [36].

Fuente ve ark. XC-72R kimyasal modifikasyona tabi tutulmuş karbon siyahı ile ağırlıkça %40 Pt/C katalizör sentezlemiş ve bu katalizörlerin CO ve hidrojen indirgeme reaksiyonlarındaki aktivitelerini incelemiştir. Kolloid oluşumu için 30 g karbon siyahı 60 mL hacimde, hacimce %60 indirgen madde (HNO_3 veya H_2O_2) içeren bir çözeltiye eklenerek 48 saat boyunca karıştırılmış, daha sonra katı 120°C 'de 24 saat boyunca kurutulmuştur. 150 mL'lik 0,047 M H_2PtCl_6 çözeltisine 50 mL izopropanol eklenerek pH 4'e ayarlanmıştır ve bu çözelti 1,2 g karbon siyahı + 50 mL su içeren bir çözeltiye damlatılarak eklenmiş ve 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Elektrokimyasal aktivite testi için üç elektrotlu hücre yöntemi kullanılmıştır. HNO_3 'ün BET yüzey alanını oldukça düşürdüğü gözlemlenmiştir. TGA analizi sonucunda metal yükleme oranının %38-40 arası değiştiği, XRD ve TEM analizleri sonucunda da partikül boyutunun 5nm olduğu gözlemlenmiştir [37]. Bu yöntemin basamakları Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7. Kolloidal üretim yönteminin basamakları

Chen ve ark. Kolloidal sentez yönteminde H_2O_2 ve HNO_3 kullanımının Pt/C katalizörlerinin stabilitesine etkisini incelemiş ve H_2O_2 kullanımıyla elde edilen katalizörün stabilitesinin daha yüksek olduğunu gözlemlemiştir. Söz konusu yöntemin kullanıldığı bir çalışmanın şeması Şekil 2.8’de verilmiştir [39].



Şekil 2.8. Kolloidal sentez yönteminin şeması

Şekil 2.8’de gösterilmiş olan katalizörlerin hücre performansı testleri 4 cm² yüzey alanlı bir yakıt hücresinde 60 °C sıcaklıkta yapılmıştır, membran olarak Nafyon 117

kullanılmıştır ve CV eğrileri potansiyostat/galvanostat cihazı ile ölçülmüştür. Katalizörün yapısı FTIR, TEM ve XRD analizleri ile incelenmiştir. FTIR analizleri sonucunda H₂O₂ kullanımının destek yüzeyindeki zayıf asit gruplarını arttırdığı, HNO₃ kullanımının ise hem zayıf hem güçlü asit grupları attırdığı görülmüştür [38].

2.5.3. Sol jel yöntemi

Bu yöntemde bir sıvıda askıda olan partiküller (“sol”) oluşturularak yaşlandırılır (aging) ve daha sonra kurutularak yarı-katı bir süspansiyon (“jel”) elde edilir. En son aşamada jel kalsifiye edilerek çok gözenekli bir katı veya toz elde edilir. Bu yöntemin dört temel aşaması vardır:

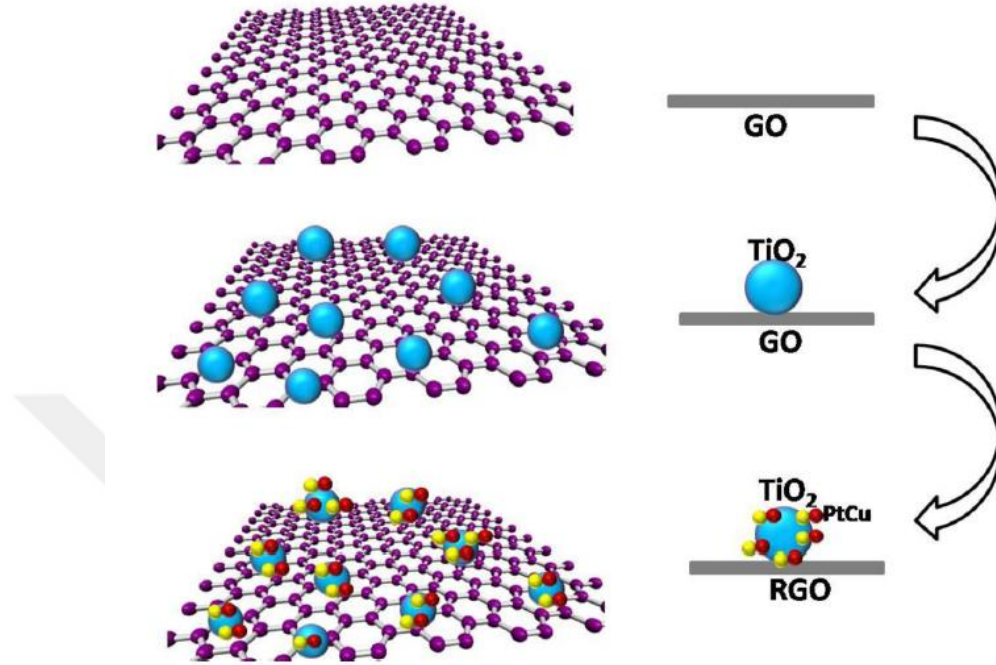
1. Jelin üretimi
2. Jelin özelliklerinin yaşlandırma ile istenildiği hale getirilmesi
3. Kurutma ile çözücünün jelden uzaklaştırılması
4. Katının fiziksel ve kimyasal özelliklerini kalsinasyon ile kalıcı olarak değiştirilmesi

Daha sonra bu çok gözenekli madde metalik nano partiküller ile karıştırılarak katalizör yüklemesi sağlanır. Bu yöntemin kullanılmış olduğu bazı çalışmalar Tablo 2.8’de özetlenmiştir.

Tablo 2.8. *Sol jel üretim yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri*

Çalışma adı	Kaynak
Silika destekli platin katalizörünün PEM yakıt hücrelerinin performansı ve dayanıklılığına etkisi	[40]
PEM yakıt hücreleri için yüksek aktiflik ve kararlılığa sahip hibrit katot katalizörünün geliştirilmesi	[41]
Yeni iyon iletken polimer matrisler: Sentezi, karakterizasyonu ve uygulaması	[42]
Sol-jel yöntemiyle ZrO ₂ tabanlı katı elektrolit sistemlerinin sentezi, karakterizasyonu ve katı oksit yakıt hücresi uygulaması	[43]
Verimli oksijen indirgeme reaksiyonu için PtCu çift metal kaplamalı indirgenmiş grafen oksit (RGO)-TiO ₂ nanokompoziti	[44]
Çift fonksiyonlu sülfonatlı silika bazlı bir iyonomer kullanarak yakıt hücresi katalizör tabakası stabilitesinin artırılması	[45]

Sravani ve ark.'ın kullandığı katalizör sentez aşamaları Şekil 2.9'da gösterilmiştir [44].



Şekil 2.9. Bimetalik PtCu nanopartiküllerinin rGO-TiO₂ nanokompozit destek üzerine yüklenmesi

Şekil 2.9'da görüldüğü üzere sol-jel yöntemi ile GO-TiO₂ içeren kompozit bir destek materyali sentezlenerek üzerine ağırlıkça %15 Pt + %5 Cu yüklenmiştir. Katalizörün aktivitesi yakıt hücrelerindeki benzer bir oksijen indirgeme reaksiyonu ile test edilmiştir. Sol-jel sentezi için öncelikle nitrik asit yardımıyla pH'ı 3-4 arasına ayarlanmış su-etanol karışımı (hidroliz karışımı) hazırlanarak 60-80 °C sıcaklıkta sürekli olarak karıştırılmıştır. 15 mL etanol ve 5 mL tetraizopropoksit ile öncü madde solüsyonu elde edilmiş ve yavaşça hidroliz karışımına eklenerek jel oluşturulmuştur. Kolloidal TiO₂ süspansiyonu oluşana kadar ısıtma sürdürülmüş, daha sonra GO tozu (0,117 g) eklenerek ve bütün karışım 30 dakika boyunca sonikatörde karıştırılmıştır. GO-TiO₂ kolloidi kurutulup öğütüldükten sonra en son aşamada 25 °C/dk ısıtma hızı, 450 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca kalsine edilmiştir. PtCu metalinin GO-TiO₂'ye yüklenmesi işlemi ise poliol yöntemi ile yapılmıştır [44].

Esfahani ve ark. Sol-jel yöntemi ile silika seramik karbon elektrot geliştirmiştir. Bu yöntem için tetraetilortosilikat (TEOS) ve 3-trihidroksil-1-propanosülfanik asit (TPS) ticari Pt/C katalizör varlığında polimerize edilmiştir. Bunun için sulu Pt – Karbon siyahı karışımı 10 dakika boyunca sonikatörde karıştırılmış ve karışıma 6 M amonyum hidroksit

eklenmiştir. Daha sonra katalizör karışımı 1 saat karıştırılmış ve karışıma TEOS ve TPS damlatılarak TPS:TEOS mol oranı 5:95 olacak şekilde eklenmiştir. Daha sonra bu karışım 72 saat boyunca karıştırıldıktan sonra gaz difüzyon tabakasına spreysel yöntemi ile emdirilmiştir. Elde edilen elektrotlar vakum plakası üzerinde 50 °C sıcaklıkta 2 saat boyunca kurutulmuştur. Daha sonra elektrotlar ve Nafion 115 ile membran elektrot birleşimi (MEA) hazırlanmıştır. Katalizör karakterizasyonu XRD, SEM ve TEM ile, elektrokimyasal aktivite ölçümleri de döngüsel voltametri (CV) ile yapılmıştır. En yüksek güç yoğunluğu 486 mW/cm² olarak ölçülmüş, Pt yüklemesi 0,22 mg/cm² olarak elde edilmiştir [45].

2.5.4. Emdirme yöntemi

Emdirme yöntemi en kolay yöntemlerden birisi olduğu için en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde yüksek yüzey alanına sahip karbon siyahı katalizör öncü maddesi ile (en yaygın olarak kloritli ve sülfütlü tuzlar kullanılır) sulu ortamda karıştırılır. Bir başka yöntem ise katalizör öncü maddesini içeren bir karışımın bir altlığa (substrat görevi gören madde) dökülmesi veya püskürtülmesidir. Emdirme sonra indirgenme gerçekleştirilir, böylece katalizör öncü maddesi metalik hale geçer. En yaygın sıvı indirgenler Na₂S₂O₃, NaBH₄, Na₄S₂O₅, N₂H₄ ve formik asittir, en yaygın gaz indirgen ise hidrojenidir.

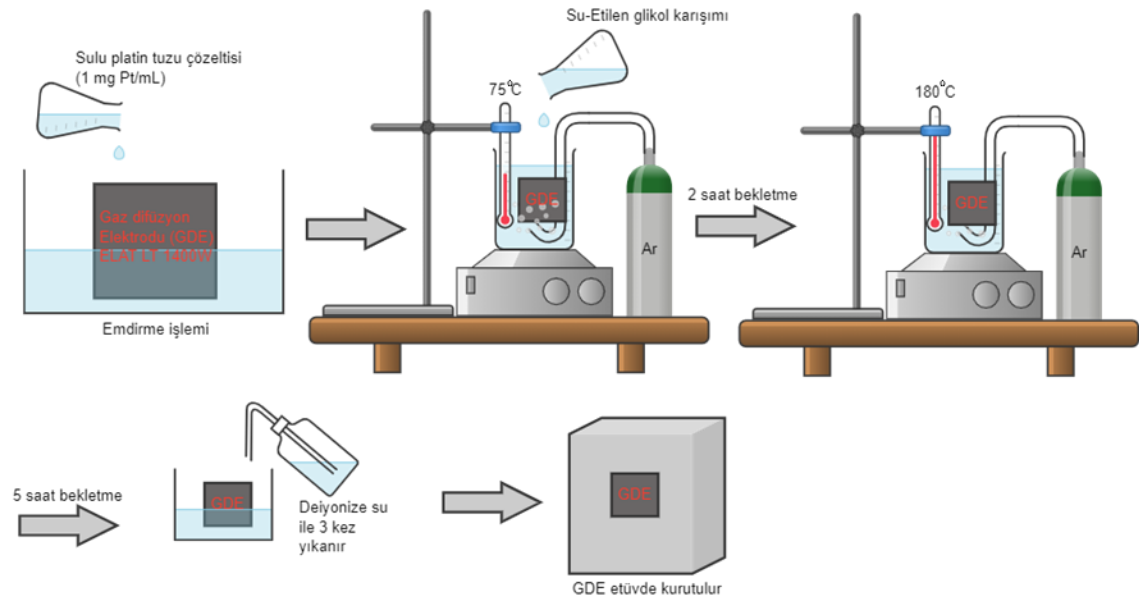
İndirgenme sıcaklığı kristal boyutunu etkiler. 400 °C sıcaklık 2,5 nm civarı partikül boyutu sağlarken, 650 °C sıcaklık 5 nm civarı sağlar.

Bu yöntemin kullanılmış olduğu bazı çalışmalar Tablo 2.9’da listelenmiştir.

Tablo 2.9. Emdirme yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri

Çalışma adı	Kaynak
Yakıt hücresi için katalizör ve malzeme geliştirme	[46]
Yenilikçi iki adımlı hazırlama yöntemiyle PEM yakıt hücresinin katot katalizör tabakası bileşiminin optimizasyonu	[47]
PEM ve doğrudan metanol yakıt hücrelerinde asal olmayan metal katot katalizörü olarak azot içeren karbon nanolifler	[48]
Proton değişim membranlı yakıt hücresi için katalizör desteği olarak karbon nanotüp	[49]
PEM yakıt hücresi için modifiye Nafyon proton değişim membranının incelenmesi	[50]
PEM yakıt hücresi katotunda oksijen indirgenme reaksiyonu hızının geliştirilmesi ve mekanizmasının incelenmesi	[51]
Pem yakıt hücresi katotunda kullanılmak üzere platinin ikili alaşımlarının farklı yöntemlerle sentezi, karakterizasyonu ve elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi	[52]
Farklı Pt-aktif mikrogözenekli tabakalara sahip PEM yakıt hücrelerinin performans ve dayanıklılığının karşılaştırılması	[53]
Oksijen indirgeme reaksiyonu için yüksek performanslı elektrokatalizör olarak yapısal olarak düzenli, nikel doplanmış PtCuNi/C	[54]

Tablo 2.9’da görülen çalışmalardan; Ivanova ve ark. emdirme yöntemi ile PEM yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere Pt/C katalizör üretmiştir. Bu yöntemin basamakları Şekil 2.10’da verilmiştir.



Şekil 2.10. Emdirme yönteminin basamakları

Şekil 2.10’da gösterilen çalışmada gaz difüzyon elektrodu (GDE) olarak ELAT LT 1400 W karbon kumaşı kullanılmıştır. GDE’ye sulu platin tuzu çözeltisi (0,4 mg Pt/mL)

emdirildikten sonra tuz platin nanopartiküllerinin oluşması için asidik, nötr (hidrojen gazı kullanılarak) veya alkali bir ortamda indirgenmiştir. Asitliğin azaltılması için platin tuzu emdirilmiş GDE deiyonize su- etilen glikol karışımında 2 saat boyunca 75 °C’de sıvıdan argon geçirilerek bekletilmiştir. Daha sonra platin tuzunun indirgenmesi için sıcaklık hızlıca 180 °C’ye çıkartılmış ve bu sıcaklıkta 5 saat bekletilmiştir. GDL daha sonra üç kez deiyonize su ile yıkanıp kurutulmuştur. Platin yüklemesi tartım ile ölçülmüştür ve yaklaşık 0,4 mg/cm²’dir. Öncü maddenin alkali olarak indirgenmesi yönteminde ise Pt tuzu emdirilmiş GDE 2 M NaOH çözeltisinde bekletilmiştir. GDE 50 mL 2M KOH çözeltisinin içine yerleştirilmiş ve çözelti 80 °C sıcaklığa ısıtılmıştır. Çözeltiye sodyum borohidrit damlatılarak eklenmiş, gaz oluşumu sona erdiğinde örnek 80 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilmiş, daha sonra yıkanıp kurutulmuştur. Platin yükleme oranı asidik yöntemle aynı bulunmuştur. GDE’lerin testi 7 cm² alanlı bir yakıt hücresinde yapılmıştır. Katalizör analizi SEM, TEM, XRD ve XPS ile yapılmıştır [53].

Wang ve ark. emdirme yöntemi ile PtCuNi/C katalizörü sentezlemişlerdir. Tek hücre sistemi ile yapılan testlerde en yüksek akım yoğunluğu 461 mW/cm² olarak ölçülmüştür. Platin öncü maddesi olarak hegzakloroplatinik asit, nikel öncü maddesi olarak nikel klorit hegzahidrat, bakır için bakır (II) klorit dihidrat kullanılmıştır. Destek malzemesi olarak EC-300 J karbon siyahı kullanılmıştır. 80 g hidrojen peroksit ile modifiye edilmiş karbon desteği, 40,9 mg platinik asit, 6,7 mg bakır (II) klorit dihidrat, 9,3 mg nikel klorit hegzahidrat 10 mL diyonize suya sonikatör ile karıştırılmıştır. Viskoz, düzenli bir bulamaç olarak alınan karışım etüvde kurutularak toz olarak elde edilmiştir. Toz 8 °C/dk ısıtma hızında 300 °C sıcaklık, hacimce %5 hidrojen/argon atmosferinde indirgenmiştir. Daha sonra örnek 600-800 °C’de 2 saat boyunca tavlanmıştır (annealing). Elektrokimyasal analizler döngüsel voltametri ile 0-1 V aralığında yapılmıştır [54].

Garriedo ve ark. emdirme yöntemi ile Pt-Sn-In/Al₂O₃ katalizörü sentezlemişlerdir. 1:0,5:75 molar oranında Al:Sukroz:Su olacak şekilde suya AlCl₃.6H₂O ve sukroz eklenip pH NH₄OH ile 5’e ayarlanmıştır. Bu işlem sırasında oluşan jel 5 saat karıştırılmış ve 80 °C sıcaklıkta kurutulmuştur. 600 °C sıcaklıkta 6 derece kalsine edildikten sonra beyaz bir toz elde edilmiştir. Hegzakloroplatinik asit hegzahidrat çözeltisine 1M HCl çözeltisinde çözdürülmüş SnCl₂.2H₂O eklenmiş ve daha sonra bu karışım kalsinasyondan alınan toza emdirilmiştir. Emdirmeden sonra katalizör 80 °C fırında bir gece kurutulmuş ve daha sonra 120 °C sıcaklıkta 2 saat ve 560 °C sıcaklıkta 2 saat ısıtılma tabi tutulmuştur. Katalizörün karakterizasyonu için XRD, SEM, BET ve TGA analizleri yapılmıştır [55].

2.5.5. Mikroemülsiyon yöntemi

Emülsiyon, su derişimin yüksek olduğu bir ortamda bulunan ufak yağ damlacıkları veya tam tersi olarak yüksek yağ derişimli ortamdaki ufak su damlacıkları şekilde oluşturulabilir. Bu damlacıklar yüzey aktif bir madde ile dengelenirler, en yaygını Na(AOT)'dır (sodium bis(2- ethylhexyl) sulfosuccinate). Metalik öncü maddelerin çoğu inorganik tuzlar olduğundan dolayı suda çözünürler, ancak yağda çözünmezler. Bu nedenle yüksek yağ derişimli emülsiyonlar tercih edilir. Bu yöntemin kullanılmış olduğu bazı çalışmalar Tablo 2.10'da verilmiştir.

Tablo 2.10. Mikroemülsiyon yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri

Çalışma adı	Kaynak
Doğrudan etanol PEM yakıt hücrelerinde etanol oksidasyonu için çok fazlı anot katalizörleri	[56]
PEM ve doğrudan metanol yakıt hücreleri için oksijen indirgeme elektrokatalizörleri olarak heteroatom içeren karbon nanoyapılar	[57]
Katı oksit yakıt hücre elektrolitlerinin mikroemülsiyon yöntemi ile nano boyutta hazırlanmaları	[58]

Tablo 2.10'da verilmiş olan çalışmalarda emülsiyon içindeki damlacıklar rastlantısal hareketlerde bulunurlarken sulu fazlarındaki içeriği ortamla değiş tokuş ederek iyon kümeleri (micelle) oluştururlar. Bu emülsiyon sistemine indirgeyici bir madde eklenerek nano katalizör elde edilir. Bir başka yöntem ise katalizör öncü maddesini içeren bir mikroemülsiyon sisteminin, indirgeyici madde içeren başka bir mikroemülsiyon sistemi ile karıştırılmasıdır. Nano katalizör elde edildikten sonra sisteme emülsiyon dengesini bozacak bir çözücü eklenir, örneğin tetrahydrofuran (THF) gibi bir madde. Bu madde stabilite sağlamak için eklenmiş olan yüzey aktif madde ile rekabete girerek nanokatalizörü adsorblar, bu işlem sırasında da sistemin stabilitesini bozar. Stabilite tamamen bozulduğunda maksimum miktarda nanokatalizör çözücü tarafından absorblanır, daha sonra çözücü ayrılarak uzaklaştırılır. Ancak Pt içeren katalizörde bu işleme gerek olmayabilmektedir, mikroemülsiyon doğrudan karbon black üzerine dökülebilir ve karışımın iyice karıştırılması ile katalizörün karbona tutunması sağlanabilir. Bu işlem sonrası geride kalan yüzey aktif maddeler ısıtma ile uzaklaştırılır.

2.5.6. Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal kaplama, elektriksel iletkenliğe sahip bir substrat ile metal tuzu içeren bir elektrolitik solüsyonun oluşturduğu bir arayüzde gerçekleşir. Bu yöntemde mevcut olan beş aşama aşağıda verilmiştir.

1. Çözeltideki metal iyonlarının elektrot yüzeyine taşınımı
2. Elektron taşınımı
3. Adsorblanmış metal atomlarının oluşumu
4. Metal partiküllerinin nükleasyonu ve büyümesi
5. Üç boyutlu yığınsal metal fazın büyümesi

Depozisyon işlemi metal tuzlarını sıfır değerlik seviyesine indirmek için elektroda potansiyel fark uygulanması ile olur. Oksidasyonun gerçekleştiği katot ile birlikte voltaj kontrolü amaçlı kullanılan referans elektrodu (anot) çözeltiye yerleştirilir. Metal atomunun substrata bağlanması için gereken enerji, kendi türüne bağlanması için gereken enerjiden düşük olursa, çekirdeğin 3 boyutlu yığınsal büyümesi gerçekleşir. Tam tersi bir durumda ise 2 boyutlu büyüme gerçekleşir.

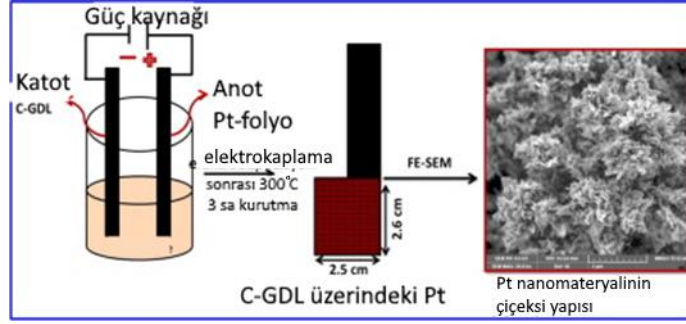
Elektrokaplama yöntemi ile nano boyutlu katalizörler oluşturulurken stabilizör kullanımı gerekmez.

Bu yöntemin kullanılmış olduğu bazı çalışmalar Tablo 2.11’de listelenmiştir.

Tablo 2.11. *Elektrokimyasal kaplama yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri*

Çalışma adı	Kaynak
PEM yakıt hücreleri için Pt ve PtCo nanoparçacık katalizörlerin elektrokimyasal biriktirilmesi	[59]
Süperkapasitörler ve PEM yakıt hücreleri için yeni nanoyapılı elektrotların geliştirilmesi	[60]
Elektrokimyasal kaplama yöntemi ile Ni katkılı Cu ₂ O malzemelerinin hazırlanması ve fotoelektrokatalitik uygulaması	[61]
Elektrokimyasal yöntemle nanoyapılı SnO ₂ filmlerinin elde edilmesi ve karakterizasyonu	[62]
Yüksek performanslı polimer elektrolit yakıt hücreleri için üç boyutlu platin nanoçiçeklerin elektrokimyasal biriktirilmesi	[63]
Polimer elektrolit membran birleştirilmiş rejeneratif yakıt hücreleri: Düşük katalizör yüklemesiyle yüksek çevrim verimi elde etmek için operasyonel değerlendirmeler	[64]
PEM yakıt hücreleri için darbeli elektrokaplamayla hazırlanmış katot katalizör tabakaları	[65]
Yakıt hücrelerinde titanyum bipolar plakaların performansını büyük ölçüde artırmak için nano kalınlığında grafen kaplamanın elektrokaplaması	[66]
Proton değişim membranlı yakıt hücreleri için grafen tabanlı elektrotlar üzerine Pt nanokatalizörlerin darbeli elektrokaplaması	[67]

Tablo 2.11’de listelenmiş çalışmalardan; Dhanasekaran ve ark. elektrokimyasal kaplama yöntemini kullanarak doğrudan karbon kaplı gaz difüzyon tabakasının üzerine üç boyutlu ultra ince platin nanopartikülleri yerleştirmiştir. Akım yoğunluğunun Pt nano yapılarının şekline büyük ölçüde etki ettiği gözlemlenmiştir. Akım yoğunluğunun -1,6’den -32 mA/cm²’ye çıkarılmasının Pt nano kürelerinin üç boyutlu çiçek halini almasını sağladığı görülmüştür. Hücre performans testleri sonucunda 600 mW / cm² (@ 0,6 V) akım yoğunluğu ölçülmüştür. Bu işlemin özeti Şekil 2.11’de verilmiştir. Gaz difüzyon tabakası olarak BC-35 tipi ticari katman kullanılmış, üzeri 0,5 mg/cm² olacak şekilde Vulcan XC-72 karbon siyahı ile fırçalama yoluyla kaplanmıştır. Elektrokaplama için 3 mM H₂PtCl₆, 250 mM üre ve 0,5 M H₂SO₄ içeren bir karışım 1000 RPM ile sürekli karıştırılmıştır. 6,5 cm² aktif alanı olan Pt folyo ve karbonla kaplı gaz difüzyon tabakası (C-GDL) elektrot olarak solüsyona daldırılmıştır ve potansiyostat tarafından -1,6, -3,2, -8, -16, -24 ve -32 mA/cm² akım yoğunluklarında güç sağlanarak 15 dakika boyunca elektrokaplama gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elektrotlar yıkanmış ve 110 °C sıcaklıkta 2 saat kurutulmuştur. Akım yoğunluğu arttıkça Pt yükleme oranı da artmıştır (en fazla 0,24 mg/cm²). Katalizör karakterizasyonu XRD, FE-SEM, HR-TEM ve XPS ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin detayları Şekil 2.11’de gösterilmiştir [63].



Şekil 2.11. Elektrokimyasal kaplama yöntemi

Zheng ve ark. ince bir Pt tabakasını karbon nanotüp destekli titanyum nitrit nano partiküllerin üzerine kaplamıştır. Katalizörün karakterizasyonu XRD, TEM, EDS, XPS ve döngüsel voltametri ile yapılmıştır. İnce Pt tabakasının TiN/CNT üzerine kaplanması için 5 mg destek malzemesi sentezlenmiş ve 2 mL Nafyon/etanol (ağırlıkça %0,25 Nafyon) çözeltisine katılarak bir balçık elde edilmiştir. Elde edilen balçığın 8 mikro litresi 5 mm çapındaki camsı karbon yüzeye sürülmüştür. Azotla doyurulmuş elektrolit çözeltisi 0,4 M H_2SO_4 , 0,1 M Na_2SO_4 , 5 mM $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ve 50 mM PVP içermektedir. Depozisyon için kullanılan akım yoğunluğu 5 mA/cm^2 'dir. Sistem 3 ms açıp, 30 ms kapalı olacak şekilde dalgalı bir şekilde çalıştırılmıştır. İşlem sonunda elektrokimyasal aktif alan (ECSA) $101,6 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür [68].

Lim ve ark. PEM yakıt ve elektroliz hücrelerinde kullanılmak üzere elektrokaplama yöntemini kullanarak Pt ve Ir alaşımı içeren katot katalizör sentezlemişlerdir. Katottaki platin sistem yakıt hücresi olarak kullanıldığında gerçekleşecek olan oksijen indirgeme reaksiyonu için, IrO_2 ise sistem elektroliz amaçlı kullanıldığında gerçekleşecek olan oksijen oluşumu reaksiyonu içindir. Destek katmanını olarak gözenekli Ti aktarım katmanını kullanılmıştır. Ti üzerine IrO_2 elektrokaplaması işlemi 0,7 V'ta 10 dakika boyunca 0,01 M iridyum (IV) klorit hidrat (Toplam %56,5 Ir içeriği), oksalik asit, hidrojen peroksit çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Bu çözelti elektrokaplama öncesi 72 saat boyunca karıştırılmıştır. Katalizöre yüklenen Ir oksit formundadır, metalik Ir halinde değildir. Yakıt hücresinde membran olarak Nafyon 212 kullanılmıştır. Membranın bir tarafına spreysel yöntemle 0,1-0,6 mg Pt/cm^2 olacak şekilde ticari Pt siyahı püskürtülmüştür. Bu katmanın üstüne elektrokaplama yöntemi ile IrO_2 yüklenmiştir. Membranın diğer tarafına ticari Pt/C katalizörü 0,4 mg Pt/cm^2 olacak şekilde püskürtülmüştür. Ticari Pt/C katalizörü membrana püskürtülmeden önce ağırlıkça %5 Nafyon, izopropil alkol ve deiyonize su ile ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Katalizör

yüklemesi üretim işlemi sırasındaki kütle değişimleri ölçülerek hesaplanmıştır. Katalizörün karakterizasyonu FE-SEM ve EDS ile yapılmıştır. Hazırlanan MEA'nın testi tek hücre yöntemi ile yapılmıştır. En yüksek akım yoğunluğunu ($0,4 \text{ A cm}^{-2}$) $0,65 \text{ mg(Pt+Ir)cm}^{-2}$ yükleme oranında elde etmişlerdir [64].

Egetenmeyer ve ark. darbeli elektrokaplama yöntemi PEM yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere Pt_3Co katot katalizörü geliştirmiştir. Katalizör nanopartikülleri gaz difüzyon tabakasına doğrudan yüklenmiştir. Ticari karbon kağıdının üzerine Pt/Co kaplanması için 10 g/L Pt içeren $\text{Pt(NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$, $0,5 \text{ g/L}$ Co içeren CoSO_4 , 70 g/L NaCH_3COO , 100 g/L Na_2CO_3 ve 70 mL/L $\text{N(CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH)}_3$ çözeltisi hazırlanmıştır. Sisteme akım 10 ms açık, 95 ms kapalı olacak şekilde döngüsel olarak verilmiştir, en yüksek akım yoğunluğu 70 A/dm^2 olarak ayarlanmıştır. Pt kaplı titanyum anot olarak, karbon substratı da katot olarak kullanılmıştır. Elektrot analizi için yarı hücre yöntemi kullanılmıştır [65].

2.5.7. Sprey pirolizi yöntemi

Sprey pirolizinin kullanılmış olduğu bazı çalışmalar Tablo 2.12'de listelenmiştir.

Tablo 2.12. Sprey pirolizi yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmalarına ait literatür bilgileri

Çalışma adı	Kaynak
PEM yakıt hücresi elektrotlarının büyük ölçekli üretimi için püskürtme teknikleri	[69]
Sprey piroliz yöntemiyle Cu(In,Ga)(S,Se)_2 ince film foto elektrokimyasal güneş hücrelerinin geliştirilmesi	[70]
Bakır-nikel (CuNi) ve bakır-nikel-indiyum (CuNiIn) alaşım nanopartiküllerinin ultrasonik spre piroliz (USP) ve hidrojen redüksiyonu (HR) yöntemi ile üretilmesi	[71]

Tablo 2.12'de listelenmiş çalışmalarda metal öncü maddesini içeren sıvı bir çözelti atomize edilerek taşıyıcı bir gaza eklenir ve bu gaz bir fırından geçirilir. Atomize olmuş öncü madde substrata yerleştirilir ve burada reaksiyona girerek son ürünü oluşturur. Bu yöntemin avantajları aşağıdaki gibidir:

- Film şeklindeki maddelerin kaplanması oldukça kolaydır.
- Yüksek saflıkta karışım veya substrat gerekmez, vakum sağlayıcı sistemler gerekmez.

- Birikim hızının ve film kalınlığının kontrolü, sprey parametreleri değiştirilerek kolayca sağlanır.
- 100-500 °C arası sıcaklıklarda yapılır, sürecin enerji tüketimi görece düşüktür.
- Bu yöntemin çevreye zararı görece düşüktür çünkü öncü solüsyon sulu çözelti şeklinde oluşturulabilir, çevreye zararlı çözücüler kullanımı gerekmez.
- Bu süreç kolayca ölçeklendirilebilir, 1 kg/sa gibi üretim hızlarına dahi çıkılabilir.

Mikrometrik boyutlarda damlacıklar ultrasonik nebulizerler ile üretilir. Substrat ısıtıldıktan sonra üzerine yükleme için aerosol püskürtülür, çözücü sıcaklıkla buharlaşır. Heterojen ortamda bir reaksiyon gerçekleşerek ince katı bir film oluşur. Yerleşme verimini arttırmak için sisteme arada bir güçlü elektriksel yük verilir (corona discharge yöntemi). Bu iş spreyn nozuluna 12,5 kV gibi yüksek bir pozitif yük verilmesi ile sağlanır. Elektrostatik kuvvetler püskürtülen maddenin sıcak substrat yüzeyine doğru yönelmesini sağlar, burada da piroliz gerçekleşir.

2.5.8. Buharlı biriktirme tekniği

Bu yöntem kimyasal buharlı biriktirme tekniği (CVD) ve fiziksel buharlı biriktirme tekniği (PVD) olarak ikiye ayrılmaktadır.

2.5.8.1. Kimyasal buharlı biriktirme tekniği (CVD)

CVD işleminde şu yöntemler izlenir:

- Öncü madde (istenen metalleri içeren inorganik bir bileşik) buharlaştırılır
- Substrat bir reaksiyon hücresine konulur,
- Buharlaşmış öncü madde taşıyıcı gaz ve gaz fazdaki başka reaktantlar ile birlikte reaksiyon hücresine gönderilir,
- Öncü maddeler substrat yüzeyince adsorblanır ve burada ısı olarak bozunarak geriye sadece metalik film bırakır.

2.5.8.2. Fiziksel buharlı biriktirme tekniği (PVD)

Bu işlem vakumlu ortamda yapılır. Buharlaşma veya katodik büyüme gibi farklı türleri vardır.

Buharlaşma PVD'sinde sisteme yüklenecek madde ısıtılır. Vakumlu ortamda ısı etkisi ile bir molekül "ışını" elde edilir. Atom ve moleküllerin belirli bir yönde, birbirlerine çarpmadan hareket edebildikleri bir sisteme molekül ışını adı verilir. Bu ışının substrat yüzeyi ile teması sağlandığında katalizör yüklemesi gerçekleşerek ince bir film elde edilir.

Katodik büyüme PVD'sinde substrat ve yüklenecek metal arasında bir plazma oluşturulur. Metal katot olarak davranarak substrata doğru atom gönderir, substrat da anot olarak davranır. Söz konusu yöntemlerin kullanıldığı bazı çalışmalar Tablo 2.13'te listelenmiştir.

Tablo 2.13. CVD ve PVD yönteminin kullanılmış olduğu katalizör sentez çalışmaları

Çalışma adı	Kaynak
Saçırtmalı biriktirme yöntemiyle çekirdek-kabuk tipi polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücresi katalizörlerinin konformitesinin incelenmesi	[72]
Proton değişim membranlı (PEM) yakıt hücreleri için metalik bipolar plakalar	[73]
PEM yakıt hücresi katot elektrotlarında porozitenin oksijen indirgeme reaksiyonuna etkisi	[74]
Sürdürülebilir yaşam döngüsü tasarımında yeşil üretimin entegrasyonu: PEM yakıt hücreleri üzerine bir vaka çalışması	[75]
Proton değişim membranlı (PEM) bir yakıt hücresinde metalik bipolar plakaların performans değerlendirmesi ve karakterizasyonu	[76]
CVD tekniğiyle hazırlanmış grafen sentezi, karakterizasyonu ve glikoz oksidasyonun incelenmesi	[77]
Ni ince film yapısal özelliklerinin CVD ile grafen büyütmesi üzerine etkisi	[78]

2.5.9. Poliol yöntemi

Poliol yöntemi, platin tabanlı nano katalizör sentezinde en yaygın kullanılan sıvı faz indirgeme tekniklerinden biridir. Bu yöntemde etilen glikol, diol ya da benzeri yüksek kaynama noktalı bir polialkol hem çözücü hem de indirgen olarak kullanılır; metal öncü tuzu (örneğin H_2PtCl_6) polialkol içinde çözülür ve kontrollü bir sıcaklık-zaman programı uygulanır. Polialkol, 160-200 °C aralığında yükseltgenerek aldehit ve asit ara ürünlerine parçalanırken aynı anda metal iyonlarını indirger; böylece reaktör içinde kolloidal platin çekirdekleri oluşur ve büyür. Bu indirgeyici etki aynı zamanda grafen oksidin

indirgenmesi için de kullanılabilir. Dolayısıyla bu reaksiyona destek öncü maddesi olarak grafen oksit eklenir ise ürün olarak indirgenmiş grafen oksit destekli katalizörler elde edilir [79]. Tanecik boyutu ve dağılımı, öncü tuz derişimi, pH, katkıları (NaOH, PVP vb.) ve sentez süresi gibi parametrelerle ayarlanır. Oluşan kolloid, karbon siyahı ya da indirgenmiş grafen oksit gibi iletken taşıyıcıyla karıştırılarak desteklenir; ardından yıkama-filtreleme uygulanır.

Mikrodalga destekli poliol sentezinde ise geleneksel yağ banyosu veya geri soğutmalı ısıtmanın yerine mikrodalga kaynağı kullanılır. Mikrodalga ışınları, polialkol çözücünün dipolar karakteri nedeniyle hacimsel ısınma ve hızlı süper-ısıtma sağlar; böylece çekirdeklenme zamansal olarak ana kütleye yakın bir anda gerçekleşir ve büyüme evresi sınırlanır. Sonuçta ortalama kristal boyutu 2-4 nm aralığında tutulabilir ve toplam reaksiyon süresi saatler seviyesinden birkaç dakikaya iner. Ayrıca mikrodalga işlemi konveksiyon akımlarının önüne geçerek aglomerasyonu engeller; bu da destek malzeme üzerine homojen metal dağılımı ve yüksek elektro-kimyasal aktif yüzey alanı sağlar.

Liu ve ark. Titanyum nikel nitrat (TiNiN) donatılı karbon nanotüp-indirgenmiş grafen oksit desteğine Pt yüklemesi yaparak metanol oksidasyon reaksiyonunda (MOR) anodik kapasite testi yapmışlardır. Pt/TiNiN/ rGO-CNT katalizörün Pt/rGO-CNT ve Pt/C katalizörden daha yüksek aktivite sergilediği görülmüştür. Bu durumun CNT-rGO katalizörün yük transferi için hızlı bir kütle transfer rotasına sahip olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. ECSA değerlerini Pt/TiNiN/rGO-CNT, Pt/rGO-CNT ve Pt/C için sırasıyla 48,7, 49,3 ve 49,6 m²g⁻¹ olarak ölçmüşlerdir [80].

Gastelum ve ark. rGO üzerine ters mikroemülsiyon yöntemi ile ağırlıkça %10-20 Pt-Au yüklemiş olup MEA hazırlayarak PEM yakıt hücresinde denemişlerdir. Pt/rGO ile ulaştıkları en yüksek güç yoğunluğu 20 mWcm⁻² olup Pt-Au/rGO ile ulaştıkları yoğunluk 70 mW/cm⁻² olmuştur. Bu değer Pt-Au/CNT-rGO katalizör ile 365 mW/ cm⁻² ye ulaşmıştır. ECSA değerlerini Pt/rGO için 5,52 m²g⁻¹ ve Pt-Au/rGO için 0,25 m²g⁻¹ olarak ölçmüşlerdir [81].

Liu ve ark. Elektrostatik self-assembly yöntemi ile rGO-CNT destek sentezleyerek Pt yüklemesi yapmışlar ve elde edilen rGO-CNT desteğin rGO'ya kıyasla Pt utilizasyonu ve ECSA değerini %114 arttırdığını gözlemlemişlerdir. Pt/rGO-CNT ve Pt/C katalizörün döngüsel voltametri ile stabilitesi incelenmiş olup, 0,5 M H₂SO₄ ortamında -0,2 ile 1,0 V aralığında 2000 döngü gerçekleştirilmiştir. Bu deney sonucunda Pt/rGO-CNT katalizör ilk ölçülen ECSA değerinin %62'sini korumuş iken ticari Pt/C katalizör bu değerin sadece

%19'unu korumuştur. Bu da grafenin katalizörün stabilitesini arttırdığını göstermiştir [82].

Luo ve ark. Tek kademeli elektrokimyasal kaplama yöntemi ile Pt/rGO-CNT katalizör sentezleyerek ticari Pt/C katalizör'e kıyasla aktivitesini incelemişlerdir. Hücre testleri sonucunda en yüksek güç yoğunluğunu $378,3 \text{ mWm}^{-2}$ olarak elde etmiş olup, Pt/C ve ham rGO için bu değerleri $240,1$ ve $84,6 \text{ mWm}^{-2}$ olarak ölçmüşlerdir [83].

Yurtcan ve Daş, farklı rGO:karbon siyahı oranlarında Pt/rGO-C katalizör sentezleyerek elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA) ve dayanım testleri uygulamıştır. Hummers yöntemi ile sentezlenen rGO ve yüksek basınçlı CO_2 atmosferinde hazırlanan katalizörlerde, karbon siyahı eklenmesinin Pt yüklemesini (%25'ten %6'ya) düşürdüğü, ECSA kaybını %20'den %50'ye çıkardığı, ancak ECSA değerini yalnızca %12 artırdığı ($60,0$ 'dan $67,0 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 'e) belirlenmiştir [84].

Poliol yöntemi ile bimetalik katalizör sentezi de mümkündür. Literatürde çoğunlukla platinin Ru, Co, Pd, Au ile alaşımları incelenmiştir. Bu metaller hem anot hem de katot katalizörler için kullanılabilmekte ve Pt ile alaşım oluşturdıklarında kısıtlı bir performans artışı sağlayabilmektedirler. Ancak genellikle Au ve Pd gibi metaller maliyetlidir ve Pt miktarının azaltılması ile yapılacak tasarrufu azaltmaktadırlar, dolayısıyla bu pahalı metallere alternatifler incelenmektedir. Anot katalizörler için bu tip alternatifler kısıtlıdır, ancak bu tezin konusu olan katot katalizörler için düşük maliyetli Ni metali öne çıkmaktadır. Bu metalin sadece katot tarafı için etkili olmasının sebebi katottaki oksijen indirgemesi (ORR) reaksiyonunun anottaki hidrojen dönüşüm reaksiyonundan (HOR) daha farklı mekanizmalara sahip olmasıdır. ORR reaksiyonunu yavaşlatan en önemli etmenlerden birisi oluşan suyun katalizörün aktif sitelerinden desorbe olma hızının düşüklüğüdür. Bu hızı da Pt merkezlerinin yüksek bağ kuvveti etkiler. Bu kuvvetin düşürülmesi suyun aktif bölgeleri daha hızlı terk etmesini sağladığından dolayı toplam tepkime hızlanır. Ancak bağ kuvvetinin çok azaltılması, bu sefer reaktantların merkeze adsorplanma hızını düşürerek toplam tepkimeyi yavaşlatmaktadır. Dolayısıyla bağ kuvvetinin belli bir miktardan fazla azaltılmaması gerekir. Platinin nikel ile alaşım oluşturma durumunda platinin söz konusu bağ kuvveti azaltılabilmektedir. Pt-Ni alaşımları, platin kafesini daraltarak d-band merkezini aşağı çektiği için oksijen indirgenmesi reaksiyonunda (ORR) yalın Pt'ye göre hem daha yüksek özgül aktivite hem de daha iyi kütle kullanım verimi sunar; ayrıca toplam Pt yükünü düşürerek maliyeti azaltır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle 70 ± 5 Pt içeren

bileşimlerin (yaklaşık Pt7Ni3) katalitik açıdan optimum olduğu tekrarlanarak gösterilmiştir. Kim ve çalışma arkadaşları, 9:1, 7:3 ve 5:5 atomik oranlarında sentezledikleri Pt-Ni elektrokatalizörler arasında en yüksek yarı dalga potansiyeli ile kütle aktivitesini Pt7Ni3/C numunesinde elde etmiş, bu sonucu Pt-Pt atomları arasındaki örgü kısılmasına bağlamıştır [85].

Benzer biçimde, Eiler vd. dar aralıklarla değiştirilen bileşimleri doğrudan GDL üzerine darbe elektrokaplama ile hazırlamış; hem yarı hücre testlerinde hem de PEM yakıt hücresi tek hücre denemelerinde en yüksek kütle aktivitesini yaklaşık Pt67Ni33 (yaklaşık 7:3) alaşımıyla gözlemlerken, PtNi (9:1) eşdeğeri bileşimlerin de yüksek performansı daha düşük Pt yüküyle sunabildiğini rapor etmiştir [86].

Daha yakın tarihli bir çalışmada Pavlets vd. tek kapta, yüzeyde Pt zenginliği artacak biçimde “gradyan” Pt-Ni nanoparçacıkları hazırlamış ve yine yaklaşık 7:3 oranındaki PtNi/C katalizörünün özgül ORR aktivitesinin ticari Pt/C’ye göre üç kat arttığını göstermiştir [87].

Dolayısıyla literatürde hem elektrokimyasal yarı hücre çalışmalarında hem de gerçek yakıt hücresi testlerinde en yaygın ve başarılı olarak öne çıkan bileşimler Pt7Ni3 ve ekonomik açıdan ilgi çekici bir alternatif olarak, Pt9Ni1’dir. Bu çalışmada söz konusu iki oranın seçilmesinin temel gerekçesi, geniş veri setlerinde teyit edilmiş bu performans-maliyet dengesi ile yöntem ve ekipmanlarımızın izin verdiği Pt yükünün etkin kullanılmasıdır.

2.6. Katalizör Tabakasının Elektrokimyasal Karakterizasyonu ve Hücre Performans Analizi

Kimya sanayinde ve araştırmalarda kullanılan çoğu katalizörün SEM, FTIR ve TGA gibi fiziksel ve kimyasal analizlerden geçerek gözenek ve kümelenmelerinin tespit edilmesi önemlidir. Ancak yakıt hücrelerinde kullanılacak olan katalizörlerde bunlara ek olarak kütle taşınımı ve reaksiyon kinetikleri ile elektrokimyasal mekanikler hakkında bilgi edinilebilmesi için elektrokimyasal analizlerin de yapılması gerekmektedir.

Söz konusu elektrokimyasal analiz yöntemlerinden birisi voltametridir. Voltametri kullanılarak katalizörün elektrokimyasal yüzey alanı ölçülmektedir. Lineer geçişli voltametri ile gaz geçişi, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile de proton iletkenliği incelenmektedir.

Yakıt hücrelerinin performans analizlerinde incelenen en önemli şeylerden birisi polarizasyon eğrileridir. Bu eğriler hücreye fazla miktarda oksijen gönderilerek oluşturulur ve bunların yardımı ile oksijen indirgeme reaksiyonunun kinetiği ve kütle transferine gösterilen direnç hakkında bilgi edinilir.

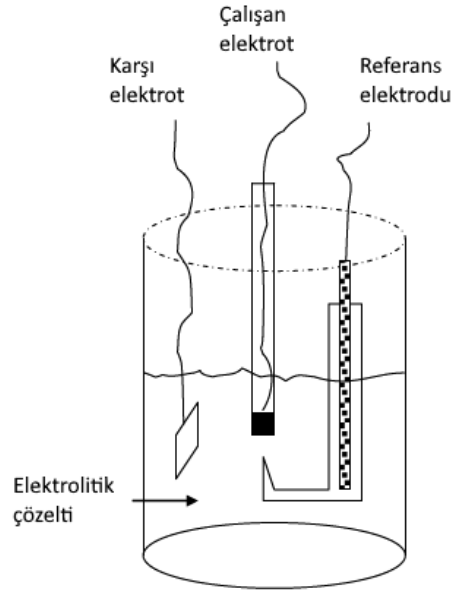
2.6.1. Üç elektrotlu hücre yöntemi

Bu hücrede çalışma elektrodu, karşı elektrot ve referans elektrodu olmak üzere üç elektrot bulunur. Çalışma elektrot camısı karbon, altın veya benzeri bir iletken maddeden yapılmış bir diskidir. Karşı elektrodun yüzey alanı çalışan elektrottan çok daha büyüktür ve ince bir platin katmanı veya platin bobini ile kaplıdır. Bu elektrodun yüzey alanının çok daha büyük olmasının sebebi üzerinde gerçekleşecek olan elektrokimyasal reaksiyonun hızlıca gerçekleşmesinin gerekmesidir, aksi taktirde çalışma elektrodunda gerçekleşmesi gereken reaksiyonlar yavaşlar. Referans elektrodu çalışma elektrodunun yüzeyine mümkün olduğunca yakın bir yere konulur. En yaygın kullanılan referans elektrodları Pt, Ag ve Hg'dir.

Bu yöntemin amacı yakıt hücrelerinde kullanılması planlanan yeni katalizörlerin reaksiyon mekanizması ve kinetiği hakkında bilgi edinmektir. Bunun için çalışma elektrodu test edilecek katalizör ile kaplanır. Bunun için katalizör sonikasyon veya karıştırma yöntemleri kullanılarak su, etanol veya propanol içinde diğer bileşenler ile karıştırılır. Katalizörün elektrot yüzeyine tutunmasını kolaylaştırmak için Nafyon solüsyonu gibi yapıştırıcı maddeler eklenebilir. Daha sonra katalizör elektrot yüzeyine tutturulup kurutulur.

Elektrolit olarak seyreltik (0,1-1 M) bir asit çözeltisi kullanılır. Asit kullanılmasının sebebi yakıt hücrelerinde gerçekleşen reaksiyonların protonlara ihtiyaç duymasıdır. En yaygın kullanılan asit sülfürik asit olmakla birlikte, sülfat anyonları Pt katalizör tarafından adsorblandıkları için Pt içeren katalizörlerde perklorik asidin kullanılması daha doğrudur.

Üç elektrot yönteminin şeması Şekil 2.12'de verilmiştir.

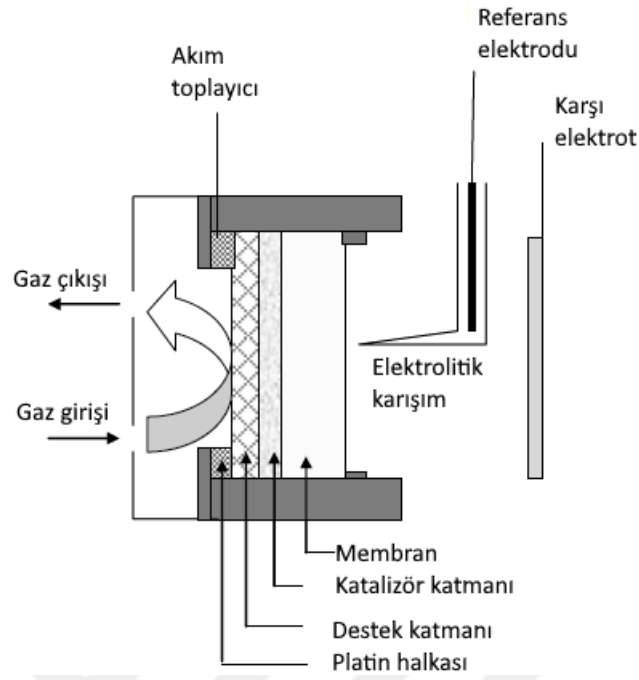


Şekil 2.12. Üç elektrotlu hücre yöntemi

2.6.2. Yarı hücre yöntemi

Yakıt hücresi performansı sadece katalizöre değil aynı zamanda katalizör kullanılarak oluşturulmuş olan elektrodun yapısına da bağlıdır. Pt/C gibi katalizör partikülleri birbirine yapışmadıklarından dolayı yapıştırıcı bir madde kullanılması gerekmektedir. PTFE (plitetrafloroetilen) en yaygın kullanılan yapıştırıcı maddelerden biridir, bu madde aynı zamanda hidrofobik olduğu için elektrotların su dolması sorununu da önler. Bunun yanında en yaygın kullanılan ikinci yapıştırıcı madde ise Nafyon solüsyonudur. Nafyon kullanıldığında katalizör-elektrolit-reaktant arasında oluşan üçlü faz arayüzünün alanı artarak katalizörün daha verimli kullanılması sağlanır, böylece daha düşük katalizör yükleme oranlarında çalışılması mümkün olur.

Katalizör partikülleri ve yapıştırıcı ajanı içeren karışım karbon kağıdı gibi gözenekli bir maddenin gözenekli yüzüne sürülür. Yarı hücrenin şeması Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13. Yarı hücre yönteminin şeması

Yukarıda görüldüğü gibi, Nafyon membranının bir yüzüne istenilen katalizör ile hazırlanmış olan elektron tutturulur. Nafyon membranın açık yüzü elektrolitik çözeltiye, elektrot ile kaplı olan yüzü ise gaz odasına bakar. Nafyon membranı seçici geçirgen olduğundan dolayı sadece katyonların (örn. H^+) geçişine izin verir. Membran elektrolitik çözeltide bulunan su ile yeterince nemlenir. Korozyona dayanıklı bir malzemedan (örneğin Pt) yapılmış bir halka elektrodun arkasına yerleştirilerek akım toplayıcı ile elektrodun temas etmesini ve elektrodun sabitlenmesini sağlar. Referans elektrodun ucu Nafyon membranın yüzeyine yakın bir yere yerleştirilir.

Bu tarz bir yarı hücre kullanılarak karşı elektrodun yaratacağı komplikasyonlar ile hiç uğraşmadan sadece ilgi duyulan elektrot (anot veya katot) incelenebilir. Bu hücrelerde kullanılan elektrolitik solüsyon, 3 elektrotlu hücrede kullanılan ile aynı şekilde seçilir.

Bu sistemde hücre sıcaklığı, gaz besleme hızları, giriş ve çıkış basınçları, gaz fazdaki reaktantların bağıl nemi kontrol edilmelidir. Sıcaklık, elektrolit sıcaklığının ölçülmesi ile kontrol edilebilir. Gaz akış hızları akış ölçer, basınçları manometre, bağıl nemleri ise gazların sabit sıcaklıktaki bir nemlendiriciden geçirilmesi ile ayarlanabilir.

2.6.3. Tek hücre yöntemi

Tek hücre yönteminde membran elektrolitik birleşiminin (MEA) bir yüzü anot, diğer yüzü de katot elektrodu ile kaplanır. MEA'nın en dış katmanında gaz geçişine izin veren gaz difüzyon tabakası bulunur ve MEA'nın kenarları kaçak olmasını önlemek için contalar ile kapatılır. Gaz plakaları korozyonu önlemek için genellikle grafitli maddelerden yapılır. Plakaların dış yüzeyi ile temas eden akım toplayıcılar yardımıyla akım ve potansiyel fark ölçülür. Hücre kapatılırken kullanılan vida ve vanalar tork anahtarı ile belirli bir tork seviyesini geçmeyecek kuvvette sıkılır.

Bir yakıt hücresinde ölçülen hücre voltajı katot potansiyeli ile anot potansiyelinin farkıdır. Eğer hücrede saf hidrojen kullanılır ise referans elektrodu olarak anot kullanılır çünkü anot tarafının potansiyeli akım yoğunluğu ile fazla değişmez (özellikle de $0,5 \text{ A/cm}^2$ 'den düşük yoğunluklarda). Eğer beslenen hidrojen CO gibi kirleticiler içeriyorsa veya hidrojen yerine metanol kullanılıyorsa anot tarafındaki voltaj kaybı önemli bir hal alır, bu durumda anot tarafı referans olarak kullanılamaz. Böyle bir durumda anot ve katodun potansiyellerinin ayrı ayrı ölçülmesi gerekir. Bu ölçümü yapmak için oksitleyici madde (hava) saf hidrojen ile değiştirilir ve yakıtın anot tarafında oksitlenmesi için dışarıdan ek güç beslenir. Oksidasyon sonucu oluşan protonlar membrandan geçerek dışarıdan beslenen gücün sağladığı elektronlar ile birleşir ve katot tarafında hidrojen oluştururlar. Katot tarafında gerçekleşen H^+ indirgenme reaksiyonunun potansiyele etkisi çok az olduğundan dolayı katot tarafı referans elektrodu olarak kullanılır.

Bu analiz sırasında hücre sıcaklığı, bağıl nem, gaz akış hızları, besleme ve çıkış basınçları kontrol edilmelidir. Laboratuvarımızda bulunan FCTR-2000 yakıt hücresi test ünitesi ile bu işlemlerin hepsinin yapılması mümkündür.

2.7. Simülasyon Yöntemleri

Yakıt hücrelerinin simülasyonu öncelikle test sistemi ile denenmesi mümkün olmayan (örneğin test sisteminin çalışabildiği en yüksek sıcaklık 80°C 'dir ancak 90°C verisi merak edilmektedir), veya test sisteminin hassasiyet alanının dışında olan (örneğin test sisteminin hassasiyeti $\pm 1^\circ\text{C}$ 'dir ancak $0,25^\circ\text{C}$ 'lik bir sıcaklık farkının etkisi merak edilmektedir) verilerin eldesine imkân sağlayabilmektedir. Buna ek olarak, deneysel sonuçlar ile yüksek uyuma sahip modeller ($R^2 > 0,8$) az sayıda deney ile (örneğin 12 deney) çok sayıda veri (örneğin 100 üstü) eldesine imkân sağlayarak, enerji, zaman ve malzemedan tasarruf edilir. Modellerin bu kadar çok koşulu bu kadar hızlı bir şekilde

inceleyebilmesi sayesinde, çeşitli optimizasyon algoritmaları kullanılarak yakıt hücresinin optimum çalışma koşulları tespit edilir. Günümüzde optimum koşulun tespiti için en yaygın ve verimli yöntem bilgisayar destekli bir deney tasarımı veya regresyon modelinin kullanımıdır. Bütün bunlara ek olarak, modelin deneysel veriler ile yüksek uyumluluğu ($R^2 > 0,8$) aynı zamanda deney sonuçlarının doğruluğunun da bir kanıtı olarak görülmektedir, çünkü yetersiz veri seti ile, yanlış deney sonuçları ile veya deney sonuçlarına etkisi ölçülemeyen parametreler ile oluşturulan modellerin R^2 değerleri çok düşük olmaktadır.

Yakıt hücrelerinin simülasyonu için literatürde kullanılmış olan en yaygın üç seçenek Aspen Plus, Spence ve Design-II programlarıdır. Bunların dışında Matlab programında sıfırdan bir model kodlanması da mümkündür. Kivisaari ve ark. [88] bu üç programın kıyaslamasını yapmış ve üç programın verdiği sonuçların birbirinden farklı olduğunu gözlemlemişlerdir. Bu farklılığın sebebinin programların farklı termodinamik model ve fonksiyonlar kullanmasıdır. Genel olarak üç programın da oluşturduğu ısı ve kütle denklilikleri benzer olup gaz kompozisyonları büyük değişiklik göstermiş ancak bu durumun nihai sonucu fazla etkilemediği gözlemlenmiştir.

2.7.1. Aspen paket programları

Aspen paketine dahil olan Aspen Plus ve Aspen HYSYS programları çeşitli yakıt hücresi sistemlerinin simülasyonunda kullanılarak güvenilir ve etkili olduklarını kanıtlamıştır [89, 90].

HYSYS kullanılarak oluşturulan modeller temelde iki bileşenden oluşur: (I) Kullanılan ajanların termal akısını Peng-Robinson hal denklilikleri yardımı ile hesaplayan bileşen; (II) Elektrokimyasal hesaplama bileşenleri. 1. Gruba dahil olan bileşenler HYSYS programında kendiliğinden bulunmaktadır:

- Hücresinin anot kısmını simüle etmek için “Splitter” bileşeni
- Hücresinin katot kısmını simüle etmek için “Gibbs reaktör” bileşeni.

2. Grubu oluştururken kullanılan hücre tipi ve yakıta ait elektrokimyasal denklemler sisteme araştırmacılar tarafından girilir. Bu denklemler 1. Grubun üreteceği verileri kullanarak hücre performansını hesaplarlar.

HYSYS kullanılarak oluşturulan modellerin temel çalışma şeması Şekil 2.14’te verilmiştir.

girerek protonlarına ayrılmış yakıtı temsil eder, bu temsili akımın içindeki yakıt doğrudan katoda bağlanmaktadır.

Katot kısmında gerçekleşen reaksiyonlar HYSYS programına dahil olan Gibbs reaktörü tarafından otomatik olarak simüle edilmektedir. Bu blok Gibbs serbest enerjisi minimizasyonu yöntemi ile kimyasal denge durumundaki bileşen kompozisyonlarını hesaplar.

Elektrokimyasal hesaplamalar “Spreadsheet” bileşenleri ile sisteme tanımlanır. Bunun için sisteme maksimum voltaj, yakıt hücresi voltajı, gerçek kullanım faktörü (elektronların bir kısmı elektrolitten geçtiği için ek yakıt harcanmaktadır, bu nedenle bu faktör asla 0 olamaz), yakıt hücresi verimi, iyonik iletkenlik (elektrolit tabakanın proton iletkenliği), iyonik direnç (elektrolit kalınlığı / spesifik iletkenlik) ve elektronik direncin hesaplanması için gerekli olan formüller girilir.

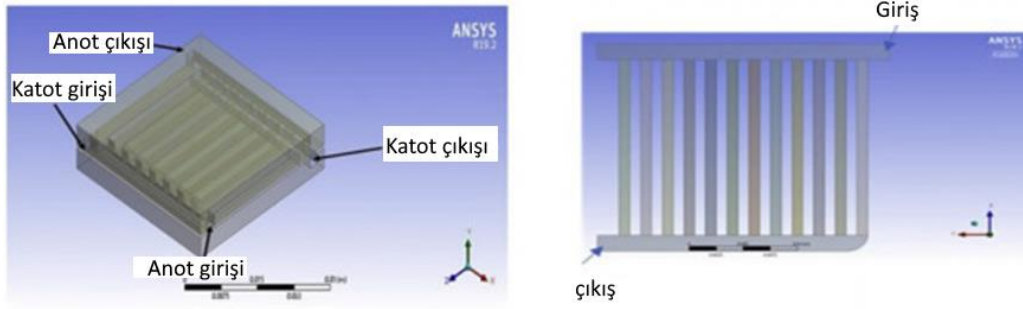
2.7.2. ANSYS programı

ANSYS programında yakıt hücrelerinin modellenmesi için ANSYS PEM Fuel Cell Module adlı eklenti modülünün kurulması gerekmektedir. Bu modül kullanılarak yakıt hücresinde bulunan bütün bileşenlerin 3 boyutlu olarak modellenmesi mümkündür. Ayrıca ANSYS PEM yakıt hücresinin modellenmesi için gerekli olan bütün denklemleri çözebilmektedir.

ANSYS PEM Yakıt hücresi modülü kütle dengliği, yük korunumu, kütle transferi, momentum korunumu ve enerji korunumu denklemlerini kullanır. Hücreler modellenirken aşağıdaki varsayımlar yapılır:

- Laminar akış
- İzotermal değil
- Yatışkın hal
- Reaktant ve oksidantlar ideal gaz kanununa uyar
- Katalizör, gaz difüzyon tabakası ve membranların yapıldığı malzeme eş yönlüdür (isotropic)
- Reaksiyon sonucu oluşan su sıvı haldedir

ANSYS programında oluşturulan bir yakıt hücresi modeli Şekil 2.16’da gösterilmiştir [92].



Şekil 2.16. ANSYS Programına verilen 3 boyutlu mesh

Arif ve ark. 5 cm^2 alanlı bir yakıt hücresi ile hem deneysel hem de ANSYS ortamında simülasyon çalışmaları yaparak sonuçları kıyaslamışlardır. Hücrenin 3 boyutlu modellemesi solidworks programında yapıldıktan sonra bu mesh (Şekil 2.16) ANSYS'e aktarılmıştır. Kullanılan hücrede Nafyon 115 membran, Anot tarafında Elat-elt1400W gaz difüzyon tabakası, katot tarafında sinterlenmiş titanyum gaz difüzyon tabakası, anot tarafı katalizörü olarak PtB, katot katalizörü olarak PtB/IrO₂ kullanılmıştır. Hücre sıcaklığı 53 °C, anot-katot bağıl nem oranları sırasıyla %66 ve %34 olarak alınmıştır. ANSYS ve deneyler sonucu elde edilen polarizasyon eğrilerinin birbirine oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir [93].

2.7.3. Python ve benzeri kodlama dilleri ile model yazılması

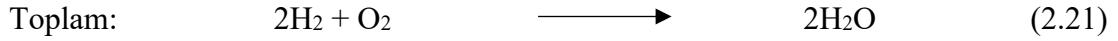
PEM yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere bir matematiksel model geliştirilmiş ve bu model kodlanarak sonuçlar literatür ile kıyaslanmıştır. Bu çalışmanın amacı üretilen katalizörlere uygun bir model geliştirilmesi için bir taban sağlayarak katalizörlerin aktivitelerinin MEA hazırlanması ve hücre testleri gerekmeden incelenebilmesini sağlamaktır.

2.7.3.1. Kütle transferi modellemesi

Elektrokimyasal modellemenin yapılabilmesi için öncelikle membrandan gerçekleşen kütle transferinin modellenmesi gereklidir.

PEM yakıt hücrelerinin anot ve katot tarafında gerçekleşen reaksiyonlar Eşitlik 2.19- 2.21'deki gibidir.





Bir yakıt hücresinin akım yoğunluğu j_A Eşitlik 2.22 ile hesaplanır.

$$j_A \left[\frac{A}{cm^2} \right] = \frac{I}{A} \quad (2.22)$$

Bir mol elektronun taşıdığı yük miktarı Faraday sabiti olan $F = 96,484$ C/mol ile belirtilir. $1 A = 1 C/s$ olduğu da düşünüldüğünde yakıt hücresinden alınan akım yoğunluğu j_A kullanılarak anotta harcanan hidrojen ve katotta harcanan oksijenin molar akıları J_{H_2} ve J_{O_2} Eşitlik 2.23 ile hesaplanır.

$$J_{H_2} \left[\frac{mol}{cm^2 \cdot s} \right] = 2 J_{O_2} = \frac{j_A}{2F} \quad (2.23)$$

Yakıt hücrelerine hava ve hidrojen her zaman için fazla miktarda beslenir. Oksijen ve hidrojen için fazla katsayıları olan β_{H_2} ve β_{O_2} kullanılarak hücreye beslenen oksijen ve hidrojenin molar akış hızları Eşitlik 2.24 ve 2.25 ile hesaplanır.

$$\dot{n}_{H_2, beslenen} \left[\frac{mol}{s} \right] = \beta_{H_2} \cdot \frac{I}{2F} \quad (2.24)$$

$$\dot{n}_{O_2, beslenen} \left[\frac{mol}{s} \right] = \beta_{O_2} \cdot \frac{I}{4F} \quad (2.25)$$

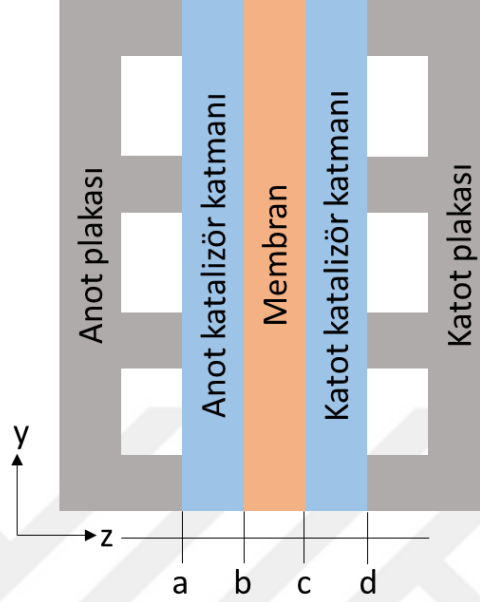
Azot tepkimeye girmedigi için azot hesaplamalarda yok sayılmıştır. Katotta sadece oksijen ve su buharı, anotta ise sadece hidrojen ve su buharı olduğu varsayılmaktadır. Bu durumda membranda gerçekleşen difüzyonun çift yönlü olduğu varsayılmıştır. Çift yönlü difüzyon katsayısı Eşitlik 2.26 ile hesaplanır.

$$D^{ij}P = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{ci}T_{cj}}} \right)^b (P_{ci}P_{cj})^{\frac{1}{3}} (T_{ci}T_{cj})^{\frac{5}{12}} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.26)$$

Bu denklemdeki T_{ci} , T_{cj} , P_{ci} ve P_{cj} değerleri i ve j bileşenlerinin kritik sıcaklık ve basınçlarıdır. M_i ve M_j değerleri molar kütleleridir. a ve b değerleri hidrojen, oksijen ve azot için $a = 0,0002745$ $b = 1,832$ olup su buharı için $a = 0,000364$, $b = 2,334$ 'tür. Difüzyon gözenekli bir yapıdan (nafyon membran) gerçekleştiği için efektif değerinin bulunabilmesi için boşluk kesri kullanılarak düzeltilmesi gerekmektedir. Bruggemann düzeltmesi eşitlik 2.27'teki gibidir.

$$D_{eff}^{ij} = \varepsilon^{1,5} D^{ij} \quad (2.27)$$

Modelleme çalışmalarında kullanılan difüzyon gerçekleşen a, b, c ve d katmanları Şekil 2.17’de gösterilmektedir.



Şekil 2.17. PEM yakıt hücresindeki difüzyon katmanları

Herhangi i bileşeninin molar akısı, hidrojen ile oksijenin b ve c arayüzlerindeki mol fraksiyonları eşitlik 2.28 - 2.30 ile hesaplanır.

$$J_i = \frac{-PD_{eff}^{ij}}{RT} \frac{dx_i}{dz} \quad (2.28)$$

$$x_{H_2|b} = x_{H_2|a} - t_{anot} \frac{jRT}{2FP_a D_{eff}^{H_2, H_2O}} \quad (2.29)$$

$$x_{O_2|c} = x_{O_2|d} - t_{katot} \frac{jRT}{4FP_c D_{eff}^{O_2, N_2}} \quad (2.30)$$

Burada x_i i bileşeninin mol kesri, t membran kalınlığı, P elektrottaki toplam basınçtır.

2.7.3.2. Elektrokimyasal modelleme

Kütle transferi modellemesinden faydalanılarak yakıt hücresinin polarizasyon eğrilerini oluşturmak amacıyla elektrokimyasal modelleme yapılmıştır. Bu amaçla yakıt hücresinin voltajının ($E_{hücre}$) hesaplanması gereklidir. Hücre voltajına etki eden temel parametreler şunlardır: Nernst denklemi ile hesaplanan tersinir voltaj (E_{ters}), aktivasyon

voltajı (E_{Akt}), ohmik voltaj (E_{ohm}) ve ortamdaki maddelerin konsantrasyonundan kaynaklı olan konsantrasyon voltajı (E_{kons}). Bu durum eşitlik 2.31’de özetlenmiştir.

$$E_{hücre} = E_{ters} - E_{akt} - E_{ohm} - E_{kons} \quad (2.31)$$

Tersinir voltaj Nernst denklemi 2.32 ile hesaplanır.

$$E_{ters} = 1,229 - 8,456 \times 10^{-4} (T - 298,15) + 4,3085 \times 10^{-5} T \ln(P_{H_2} P_{O_2}^{0,5}) \quad (2.32)$$

Bu denklemde T yakıt hücresinin çalışma sıcaklığı, P_{H_2} ve P_{O_2} hidrojen ile oksijenin kısmi basınçlarıdır. Aktivasyon voltajı anot ve katot için 2.33 ve 2.34 eşitlikleri ile verilir.

$$E_{akt}^{katot} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{j}{j_{A0}^{katot}} \quad (2.33)$$

$$E_{akt}^{anot} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{j}{j_{A0}^{anot}} \quad (2.34)$$

Denklemdaki j_{A0} değerleri katot ve anodun denge durumundaki akım yoğunluklarıdır. Literatürde bu değerler $j_{A0}^{anot} = 2,5 \times 10^{-3} \frac{A}{cm^2}$ ve $j_{A0}^{katot} = 2 \times 10^{-7} \frac{A}{cm^2}$ olarak alınmıştır. Ohmik voltaj eşitlik 2.35 ile hesaplanır.

$$E_{ohm} = \frac{I \sigma_m}{t_m} \quad (2.35)$$

Burada t_m membran kalınlığı olup literatürde 0,0127 cm olarak alınmıştır, σ_m membranın elektrik iletkenliği olup membranın nem miktarı ve sıcaklıkla değişmektedir. %70 nem olan bir ortamda, 60 °C hücre sıcaklığında Nafyon membranların elektrik iletkenliği 0,035 S/cm olup bu değer 28,57 $\Omega \cdot cm$ ’e denk gelmektedir.

Hücre konsantrasyonunun voltaj kaybına etkisi iki şekilde olur: Konsantrasyon Nernst voltajını ve reaksiyon hızını etkiler. Bu iki durum eşitlik 2.36 ve 2.37 ile ifade edilir.

$$E_{kons}^{Nernst} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{1,6}{1,6 - j_A} \quad (2.36)$$

$$E_{kons}^{Reaksiyon} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*} \quad (2.37)$$

Bu denklemde n aktarılan elektron sayısı (katot için 4, anot için 2) olup c_R^0 reaktant derişim, c_R^* ise katalizör ara yüzündeki reaktant derişimidir. Bu denklemler katot ve anot için ayrı ayrı yazılıp kütle transfer denklemleri ile birleştirildiğinde katot ve anot taraflarında oluşan voltaj kayıpları için iki temel eşitlik (2.38 ve 2.39) elde edilir.

$$E_{katot} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{j}{i_0^{katot} P_{katot} \left(\frac{\beta_{O_2} - 1}{(1 + x_{O_2}) \beta_{O_2} - 1} - t_{katot} \frac{jRT}{4FP_{katot} D_{eff}^{O_2, N_2}} \right)} \quad (2.38)$$

$$E_{anot} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{j}{i_0^{anot} P_{anot} \left(\frac{\beta_{H_2} - 1}{(1 + x_{H_2}) \beta_{H_2} - 1} - t_{anot} \frac{jRT}{2FP_{katot} D_{eff}^{H_2, H_2O}} \right)} \quad (2.39)$$

Bu denklemdeki x değerleri hidrojen ve oksijenin mol kesirleri, P değerleri anot ve katottaki basınç, t değerleri anot ve katottaki difüzyon tabakası kalınlığı, $D_{eff}^{O_2, N_2}$ oksijenin azota ve $D_{eff}^{H_2, H_2O}$ hidrojenin suya difüzyon katsayılarıdır. Bu denklemler birleştirildiğinde 2.31 denklemi Eşitlik 2.40'taki hali alır [94].

$$E_{hücre} = E_{ters} - E_{katot} - E_{anot} - E_{ohm} - E_{kons}^{Nernst} \quad (2.40)$$

Kodlama temelli modellemeler, bu temel denklemlerin Python veya tercih edilen herhangi bir başka programlama dilinde kodlanarak istenilen koşullarda iterasyon yapılması ile elde edilir.

2.8. Grafenin Yakıt Hücrelerinde Kullanımı

İletken destek materyali olarak literatürde kullanılmış olan en yaygın madde karbon siyahı ve karbon kâğıdı [60, 63, 65] olup, karbon nanotüp [68], grafen oksit [66, 67], titanyum [64] ve nikelin [61] de kullanılması mümkündür.

Destek malzemesi olarak grafen oksit kullanılması katalizörün korozyona karşı direncini arttırmaktadır. Grafen oksit, oksijen barındıran fonksiyonel gruplar içerdiğinden dolayı elektrik iletkenliği düşüktür. Bu nedenle elektrokatalizörler için üretilen destek materyallerinde grafen oksit tek başına kullanılmaz, iletkenliği yüksek olan karbon kâğıdı [67] gibi iletken karbonlar veya titanyum gibi metaller [66] ile birlikte kullanılır. Grafen oksidin tek başına kullanılabilmesi için indirgenmesi gerekmektedir. İndirgenmiş grafen oksit (rGO) oksijenli fonksiyonel grup barındırmaz ve bu nedenle iletkenliği çok daha yüksektir. Marinoiu ve ark. PEM yakıt hücrelerinde destek maddesi olarak rGO kullanmış ve bu şekilde üretilmiş olan Au/rGO katalizörlerin üstün elektrokimyasal performans ve stabilite gösterdiğini gözlemlemişlerdir [95].

Karbon nanotüp (CNT), elektron iletkenliği çok yüksek olan bir maddedir. rGO ile birlikte kullanılmaları durumunda rGO katmanlarının arasına girerek üst üste binmelerini

engellediği ve böylece elektrik iletkenliğini yüksek ölçüde arttırdığı gözlemlenmiştir [96]. Luo ve ark. bu gözlem doğrultusunda elektrokaplama yöntemini kullanarak rGO-CNT hibrit katalizör sentezleyerek oda sıcaklığında çalışan mikrobiyal yakıt hücresinin katot kısmında test etmişler ve Pt veya benzeri pahalı bir metal öncü maddesi kullanmadan $378,3 \text{ mW m}^{-2}$ gibi yüksek bir güç yoğunluğu elde etmişlerdir. Aynı hücrede kullandıkları ticari Pt/C katalizörünün güç yoğunluğu sadece $240,1 \text{ mW m}^{-2}$ olmuştur [97].

Yukarıda bahsedilen çalışmanın amacı yakıt hücrelerinde Pt gibi pahalı metallerin kullanımını tamamen ortadan kaldırmak olup, bütün katalizörler sadece rGO-CNT ile sentezlenmiştir. Ancak, Pt kullanımını tamamen ortadan kaldırmak yerine sentezlenen katalizör katmanına ikinci bir işlem daha uygulanıp Pt, Ru, Au veya benzeri bir metal eklenmesi mümkün olabilir. Böyle bir işlem yapılması durumunda katalizörün güç yoğunluğunun daha da artırılması mümkün olacaktır. Tablo 2.14'te bu şekilde yapılmış olan çalışmalar özetlenmiştir.

Tablo 2.14. Grafen oksit-karbon nanotüp hibrit malzemesinin yakıt hücresi katalizörü olarak sentezlendiği çalışmalar

Yakıt hücresi tipi	Destek maddesi	Aktif madde	Kullanıldığı elektrot	Sentez Yöntemi	En yüksek güç yoğunluğu (mW cm^{-2})	Kaynak
Mikrobiyal	rGO/CNT	-	Katot	Elektro kaplama	37,8	[97]
Mikrobiyal	rGO/NCNT	-	Katot	CVD	139	[98]
Metanol	GO/CNT	Ru@Pt	Anot	Poliol	30,2	[99]
Metanol	NGO/CNT	Pd	Anot	Emdirme	81,1	[100]
Metanol	GO/CNT	Pt	-	PVD	-	[5]

Yukarıda görüldüğü üzere, literatürde PEM yakıt hücreleri ile yapılmış buna benzer bir çalışma bulunmamakta olup sadece mikrobiyal yakıt hücrelerinde katot olarak [97, 98] ve doğrudan metanol yakıt hücrelerinde anot olarak [5, 99, 100] kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır.

Poliol yöntemi ile katalizör sentezinde doğrudan GO kullanılmaktadır çünkü polioli yöntemi sırasında oluşan koşullar aynı zamanda grafen oksidin de indirgenerek rGO'ya dönüşmesini sağlamaktadır. Ancak, doğrudan rGO'nun kullanılması gereken durumlar için rGO, hidrazin hidrat kullanılarak indirgenebilmektedir. Bunun için literatürdeki yöntemler aşağıda listelenmiştir.

Ghanem ve arkadaşları, grafen oksidi (GO) hidrazin hidrattı kullanarak mikrodalga destekli bir yöntemle indirgenmiş ve elde edilen rGO'yu hiperdallanmış polyester ile modifiye etmiştir. Bu modifikasyon sonrası elde edilen malzeme, poli(ϵ -kaprolakton) (PCL) matrisine %1 oranında katılarak nanokompozit filmler üretilmiştir. İndirgenmiş GO'nun hem biyobozunurluk hem de bariyer özelliklerini iyileştirdiği, ayrıca antimikrobiyal aktivite kazandırdığı raporlanmıştır [101].

Deo ve Devi, GO'nun indirgenmesinde hidrazin hidrat ve limon suyu gibi farklı indirgeme ajanlarının etkilerini karşılaştırmıştır. Kimyasal indirgeme yöntemiyle elde edilen rGO'nun elektriksel iletkenlik ve bant aralığı özellikleri değerlendirilmiş, hidrazin ile indirgenmiş örneklerin daha düşük oksijen içeriğine ve daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu, bu nedenle elektronik uygulamalar için daha uygun olduğu belirlenmiştir [102].

Das ve arkadaşları, GO'nun farklı seviyelerde indirgenmesiyle elde edilen rGO örneklerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimi incelemiştir. Hidrazin hidrat düşük miktarda kullanılarak kademeli indirgeme uygulanmış, indirgeme derecesi ile birlikte sp^2/sp^3 oranındaki değişimlerin elektriksel ve optoelektronik özelliklere etkisi detaylı şekilde analiz edilmiştir. Bu yöntemle indirgenmiş rGO'nun özellikleri kontrollü şekilde ayarlanabilmiştir [103].

Umar ve arkadaşları, GO'yu hidrazin ile indirgedikten sonra polianilin ile yüzey kaplaması yaparak rGO-polianilin nanokompozitleri elde etmiştir. Bu nanoyapılar süperkapasitör elektrot malzemesi olarak değerlendirilmiş ve polianilin miktarına bağlı olarak özgül kapasitans ve çevrim dayanımı optimize edilmiştir. Hidrazin indirgeme aşaması, rGO'nun yüksek iletkenliğini sağlamak için kritik önemdedir [104].

Kotchey ve arkadaşları, yabanturbu peroksidaz enzimiyle GO'nun oksidatif bozulmasını araştırmış ve hidrazin ile indirgenmiş GO'nun (RGO) enzime karşı daha kararlı olduğunu göstermiştir. Hidrazin indirgeme sonrası elde edilen RGO, bazal düzlemdeki delik oluşumuna direnç göstermiştir. Bu çalışma, indirgenme sonrası yapının stabilitesine dair önemli bilgiler sunmaktadır [105].

Li ve arkadaşları, CO_2 elektrokimyasal indirgenmesi için katalizör olarak kullanılacak bismut nanokümleri taşıyan rGO destekli yapılar üretmiştir. Bu amaçla GO, hidrazin kullanılarak indirgenmiş ve karbon siyahı ile birlikte homojen yapılar elde edilmiştir. Elde edilen Bi/rGO katalizörleri, formik asit üretiminde yüksek Faraday verimliliği sunmuştur [106].

2.9. Karbon Nanotüpün (CNT) Yakıt Hücrelerinde Kullanımı

Son on yılda karbon nanotüp destekli elektrokatalizörler, yüksek yüzey alanları, üstün elektriksel iletkenlikleri ve korozyon dirençleri sayesinde proton değişim membranlı yakıt hücrelerinde yaygın olarak kullanılan karbon siyahı yerine güçlü bir alternatif haline gelmiştir. Yüzeylerinin işlevsel gruplarla zenginleştirilebilmesi, metal nanoparçacıkların homojen dağılmasına ve metal–destek etkileşiminin artmasına olanak tanımakta; farklı alaşımlama veya yükleme yöntemleriyle birlikte hem maliyet hem de performans açısından platin maliyetini azaltmaları mümkündür. Literatürdeki ilgili çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Rajaei vd., CNT'leri karbon kâğıdı üzerine CVD yöntemiyle yerinde büyüterek Pt/Fe/Ni alaşım nanoparçacıklarıyla dekore etmiş ve hidrojen akışının nanotüp morfolojisi ile metal indirgenmesine etkisini sistematik biçimde incelemiştir. Optimize edilen Ar/H₂/C₂H₂ (200/30/20 sccm) akış oranı, 159 m² g⁻¹ özgül yüzey alanına ve 157° temas açısına sahip, süperhidrofobik bir elektrot elde edilmesini sağlamıştır. Yarı hücre testlerinde karbon siyahı tabanlı katotlara oranla %91'e varan verim artışı rapor edilerek, düşük platin yüküyle performans–maliyet dengesinin iyileştirilebileceği gösterilmiştir [107].

Bharti vd., NaBH₄/etilen glikol çift indirgenli kimyasal yöntemi mikrodalga ısıtmayla birleştirerek 2,7 nm ortalama tanecik boyutuna ve 57,9 m² g⁻¹ özgül yüzey alanına sahip Pt/CNT katalizörleri geliştirmiştir. Geleneksel ısıtmaya göre daha homojen dağılım ve %50'ye varan daha yüksek elektrokimyasal aktif alan elde edilmiş; tek hücre testlerinde tepe güç yoğunluğu ticari Pt/C'ye kıyasla belirgin biçimde artmıştır [108].

Ortiz-Herrera vd. kapsamlı derlemelerinde, işlevselleştirme, hetero-atom (N, S, P) dopingi ve metal oksit hibritleşirmesinin Pt-CNT katotlarında katalitik aktiviteyi nasıl artırdığını irdlemiştir. İşlevsel grupların Pt dağınıklığını, dopantların ise elektron yoğunluğunu ve oksidatif dayanımı güçlendirdiği; hibrit desteklerin ise iletken ağ oluşturup su yönetimini iyileştirdiği vurgulanmıştır [109].

Rajaei ve Qavami, –COOH içerikli CNT'ler üzerine etilen glikol indirgenmesiyle farklı derişimlerde PtFeV tri-metal partikülleri çöktürmüş; 2 mM derişiminde, ticari 20 wt% Pt/C'ye göre maksimum güç yoğunluğunu beş kat artırarak 27,3 mW cm⁻²'ye ulaştırmıştır. Sinerjistik alaşım etkisi ve CNT'nin elektronik iletkenliği elektro-kinetik dirençleri düşürmüştür [110].

Chen vd., N-dopaj oranı artan CNT'lerde Pt parçacık boyutunun 6,2 nm'den 4,2 nm'ye düştüğünü ve 4000 döngülük hızlandırılmış testte ESA kaybının %58'den %57-%20 aralığına azaldığını göstermiştir. İlk prensip hesaplamalarıyla da desteklenen bulgu, N atomlarının Pt-CNT bağ enerjisini 1,35 eV'ye dek yükselterek çözünme ve sinterleşmeyi bastırdığını ortaya koymuştur [111].

Abedini vd., CNT tabanlı nanoyapılı katot katmanını iki boyutlu, çok bileşenli, ısı-geçirgen bir modelle simüle etmiş; Knudsen difüzyonu ve proton iletkenliğinin yapısal parametrelerle (CNT iç-dış yarıçapı, Nafion hacim fraksiyonu) kritik etkileşimini nicel olarak ortaya koymuştur. Sonuçlar, CNT miktarı ve Pt yükünün poroziteden daha etkili olduğunu göstermiştir.

Lee vd., asitle işlevselleştirilmiş CNT destekli Pt katalizörleri düşük sıcaklıkta H₂ kabarcıklama yöntemiyle indirgemiş; oksijenli grupların H-dökümüyle uzaklaştırılmasının karbon korozyonunu engellediğini ve hızlandırılmış testte ticari Pt/C'ye kıyasla aktivite kaybını %62,5'ten %6,2'ye düşürdüğünü raporlamıştır [112].

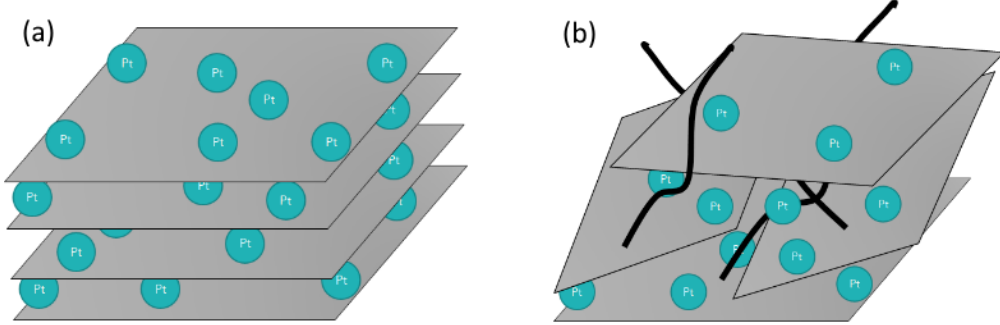
Ramakrishna vd., CVD ile sentezledikleri N-doplu CNT'ler üzerine kimyasal indirgemeye Pd (%30 w/w) yükleyerek PEM elektroliz katodu olarak değerlendirmiş; 80 °C'de 1 A cm⁻² akım yoğunluğunda 1,81 V hücre gerilimi ve %81 verim elde etmiştir. Pd/N-CNT, aynı yükteki Pt/C ile benzer performans sergileyerek Pt yerine kullanılabilirliğini göstermiştir.

Bu çalışmalar, CNT desteklerin yalnızca yüksek elektriksel ve yapısal avantajlar sunmakla kalmayıp, alaşım ve dopaj tasarımları yoluyla düşük platin yüklerinde dahi uzun ömürlü ve yüksek performanslı PEMYH elektrotlarına imkân tanıdığını ortaya koymaktadır.

2.10. Özgün Değer

Literatürde, bu çalışmadaki yönteme benzer olarak katalizörlere homojen platin yüklenmesi durumunda sadece katalizörün üst katmanlarındaki Pt aktif bölgelerinin reaksiyona katıldığı, katalizörün derin katmanlarındaki aktif bölgelere yüzeyden erişilebilen bir yol olmadığı veya bu yollar çok dar olduğundan dolayı yüklenen platinin %50'ye varabilen bir miktarının işe yaramadığı görülmüştür [5]. Benzer bir sorunun grafen oksit katmanlarının üst üste binmesinden de kaynaklanması mümkündür. Ancak sisteme karbon nanotüp eklenmesi, grafen plakaların üst üste binmesini engelleyerek

katalizörün derinlerine reaktant, proton ve elektronların erişebilmesi için yollar açılmasını sağlayacaktır. Bu durum Şekil 2.18’de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. (a) Üst üste binmiş rGO katmanları (b) CNT eklendiğinde üst üste binmesi engellenmiş rGO katmanları

Literatürde CNT eklenmesinin sadece elektron köprüsü işlevi görmesi durumu incelenmiş olup, bahsedilen derin katmanlara reaktant erişiminin artırılarak Pt yükleme oranının azaltılmasına katkısı incelenmemiştir.

Grafen oksit – CNT – Metal katalizörleri genellikle CVD ve PVD gibi kurulum maliyeti oldukça yüksek sistemler ile üretilmekte olup, mikrodalga destekli poliol yöntemi ile 15 dk gibi oldukça kısa sürelerde sentezlenebilmektedir.

Literatürdeki rGO-CNT hibrit malzemesine aktif bir metalin bağlanması ile ilgili çok az çalışma olup, bu çalışmalarda konvansiyonel ısıtma ve emdirme gibi yüksek parçacık boyutu ve homojenliği düşük yöntemler kullanılmıştır. Ayrıca PEM hücresi katodu ile yapılmış hiçbir çalışma yoktur. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile katot Pt/rGO-CNT PEM katalizörü geliştirilmemiş ve hücre testleri literatürde yapılmamıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde çalışmada kullanılan kimyasallar, ekipmanlar ve deneysel yöntem hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. Kimyasal Maddeler

Alfa Aesar'dan %99,95 saflıkta ve %37,5 Pt içeriğine sahip dihidrojen heksakloroplatinat(IV) heksahidrat; Nanografi'den >%99,9 grafitleştirilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler; Sigma-Aldrich'ten >%99 sülfürik asit; Merck'ten >%98,5 potasyum permanganat ve >%99,5 grafit ince tozu; ayrıca VWR Chemicals'tan %98,8 sodyum hidroksit temin edilmiştir. Kullanılmış olan GO Hummers yöntemi ile sentezlenmiştir. Kullanılmış olan karbon siyahı, Vulcan XC72'dir.

3.2. Ekipmanlar

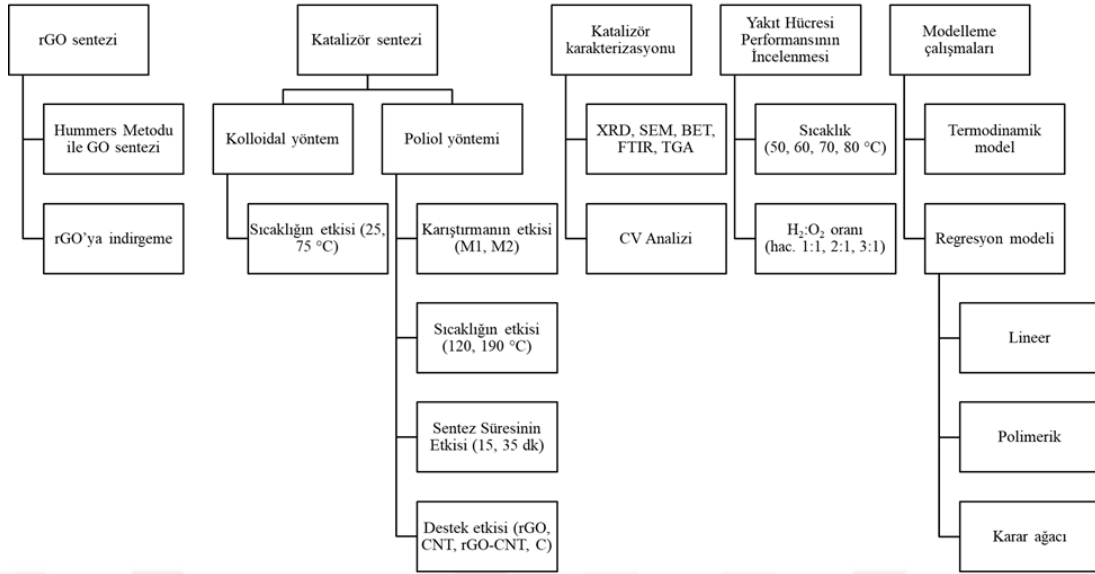
Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ile bu cihazların markaları Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar

Ekipman adı	Marka ve model
BET Analiz Cihazı	Micromeritics ASAP 2000
Döngüsel Voltametri Hücreleri	IONODE
Etüv	Ecocell
Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrogramı (FTIR)	Thermo Science Nicolet IS10
Hassas terazi	Mettler Toledo ME204
Manyetik karıştırıcı ısıtıcı	Heidolph MR 3001K
Mikrodalga Sentez Ünitesi	Milestone Start S
Potansiyostat/Galvanostat Cihazı	Gamry Reference 600
Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)	Netzsch STA 409PG
X-Işını Kırınım Deseni Cihazı (XRD)	Rigaku Rint 2200
Yakıt Hücresi Test ünitesi	Erdes FCTR-200

3.3. Yöntemler

Yapılan deneysel çalışmalar Şekil 3.1'de özetlenmektedir. Buna bağlı olarak kullanılan yöntemler detaylı olarak aşağıda verilmektedir.



Şekil 3.1. Tez kapsamında yapılmış olan çalışmalar

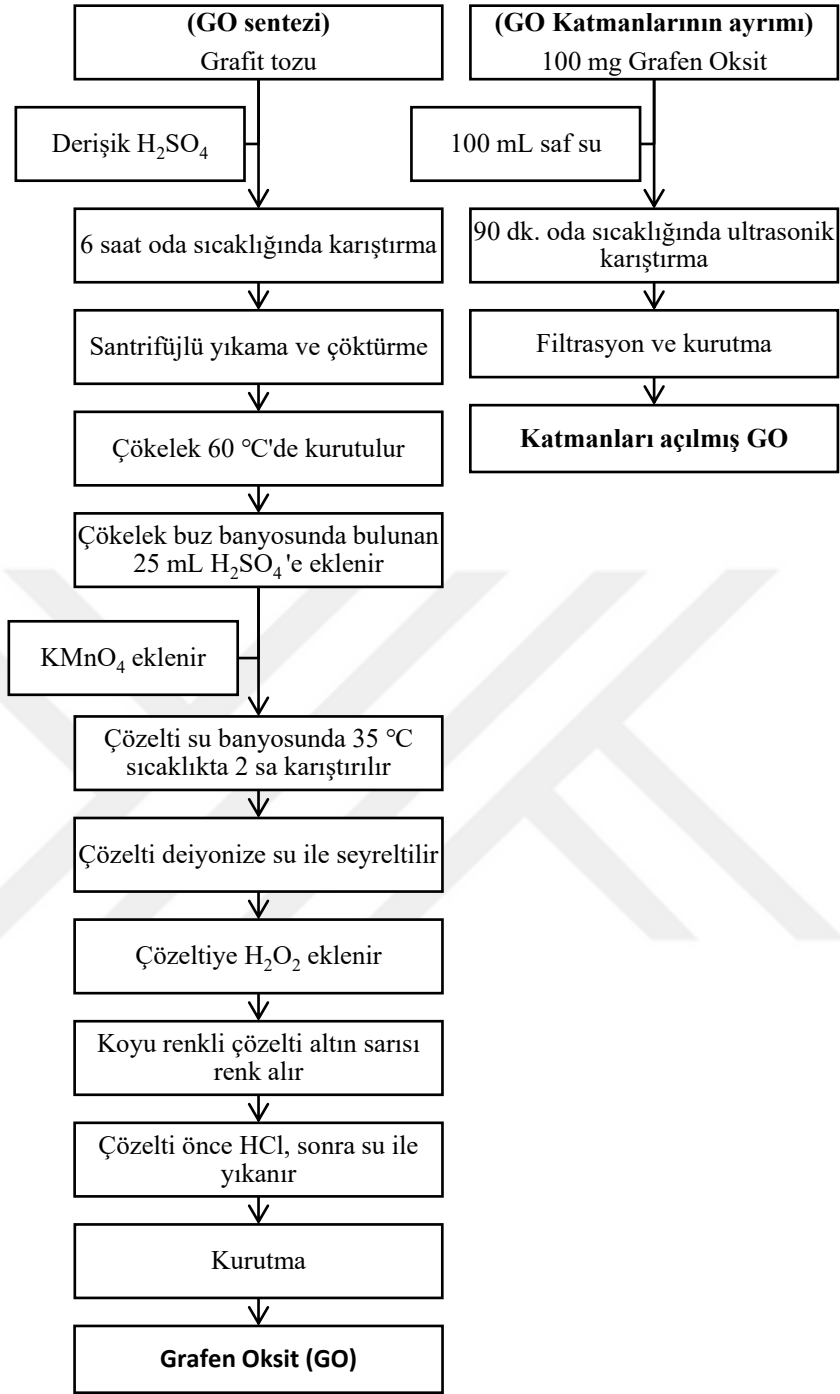
Çalışmalar kapsamında öncelikle GO ve rGO sentezlenerek, metal yükleme yöntemleri Ni/GO ve Ni/rGO sentezi ile denenmiş, yöntemlerin uygunluğunun görülmesinden sonra Pt/GO ve Pt/rGO katalizörler sentezlenmiştir. Bu sentez işleminin sonucunda grafen katmanlarının istiflenmesinin önlenerek katmanlar arası elektron köprüsü işlevi sağlaması amacıyla desteğe CNT eklenerek, Pt/rGO-CNT katalizörler farklı yöntemler ile sentezlenmiştir. Poliol yönteminin GO'yu kendiliğinden rGO'ya indirgeyip indirgemediğinin tespit edilebilmesi için, GO'nun önceden indirgendiği *rGO sentezlenerek, en uygun koşulda Pt/*rGO-CNT katalizör sentezlenmiş, aynı koşuldaki Pt/rGO-CNT katalizörü ile kıyaslanmıştır. CNT'nin tek başına etkisinin incelenmesi için, yalnızca CNT içeren bir katalizör normal kullanım için masraflı olacağı halde, Pt/CNT katalizörü sentezlenerek Pt/rGO-CNT katalizör ile farkı incelenmiştir. En son aşamada, belirlenmiş en uygun koşulda katalizördeki Pt miktarının azaltılarak maliyetin düşürülebilmesi ve katalizörün katodik performansının artırılabilmesi amacıyla literatür bilgilerine bağlı olarak iki farklı nikel yükleme oranında 7Pt3Ni/rGO-CNT ve 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizör sentezlenmiştir [85]. Tüm sentezlenen katalizörlerin ticari Pt/C katalizör ile kıyaslanabilmesi için, ticari Pt/C katalizör ile yakıt hücresi testleri gerçekleştirilerek alınan elektriksel güç, sentezlenen katalizörler ile alınan güç ile kıyaslanmıştır. Bu katalizörlerin ve grafen bazlı desteklerin sentez yöntemleri bu bölümde verilmiştir. Tüm katalizörler için %40 metal yükleme oranı (Pt veya Ni) hedeflenmiş olup, metal yükleme oranının etkisinin incelenmesi için %20 Pt yükleme

oranına sahip bir adet Pt/rGO-CNT katalizör de sentezlenmiştir. Analiz sonuçlarının göreceli standart sapmaları %2'nin altında olana kadar bütün analizler en az 3 kere tekrar edilmiştir.

3.3.1. Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) desteklerinin sentezi

Çalışmalarda kullanılan grafen oksit sentezi ve katmanlarının açılması aşaması Şekil 3.2'de verilmiş olan yöntem kullanılarak sentezlenmiştir.





Şekil 3.2. Grafen Oksidin Hummers yöntemi ile sentezi

Şekil 3.2’de Hummers yöntemi ile grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksit sentez yöntemi verilmiştir. Hummers yöntemi grafen oksit sentezi için literatürde kullanılan en yaygın yöntemdir [113].

Poliol yöntemi ile katalizör sentezinde doğrudan GO kullanılmıştır çünkü polioli yöntemi sırasında oluşan koşullar aynı zamanda grafen oksidin de indirgenerek rGO’ya dönüşmesini sağlamaktadır. Ancak, doğrudan rGO’nun kullanılması gereken durumlar

için rGO, hidrazin hidrat kullanılarak indirgenmiştir. GO'nun kimyasal olarak indirgeme işleminde 1 g GO başına 1 L deiyonize su eklenerek 1 saat boyunca ultrasonik banyoda tutulmuştur. Bu proses, GO sentez aşamasında da belirtilen, grafen katmanlarının arasını açmaya yarayan prosestir. Bu işlemin sonunda GO-su karışımını içeren beher bir ısıtmalı manyetik karıştırıcıya alınarak, üzerine damlalık ile 1 mL hidrazin hidrat (%50) eklenmiştir. İndirgenin eklenmesinden sonra karışım 80 °C sıcaklıkta 2 saat karıştırılmıştır. Bu işlem sonunda karışımın rengi koyu kahverengi-siyahtan, siyaha dönmektedir. Karışımın soğuması beklendikten sonra rGO çökmektedir. Çöken rGO vakum filtrasyon ile ayrılarak, karışım pH'ı nötrlenene kadar deiyonize su ile yıkanmaktadır. Daha sonra rGO 60 °C sıcaklıktaki vakumlu etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur [106].

3.3.2. Katalizör sentez yöntemleri

Tez çalışması kapsamında mikrodalga destekli poliol yöntemi ve kolloidal sentez yöntemi kullanılarak iki yöntemin verimleri ve etki eden parametreler incelenmiştir.

3.3.2.1. Mikrodalga destekli poliol yöntemi ile katalizör sentezi

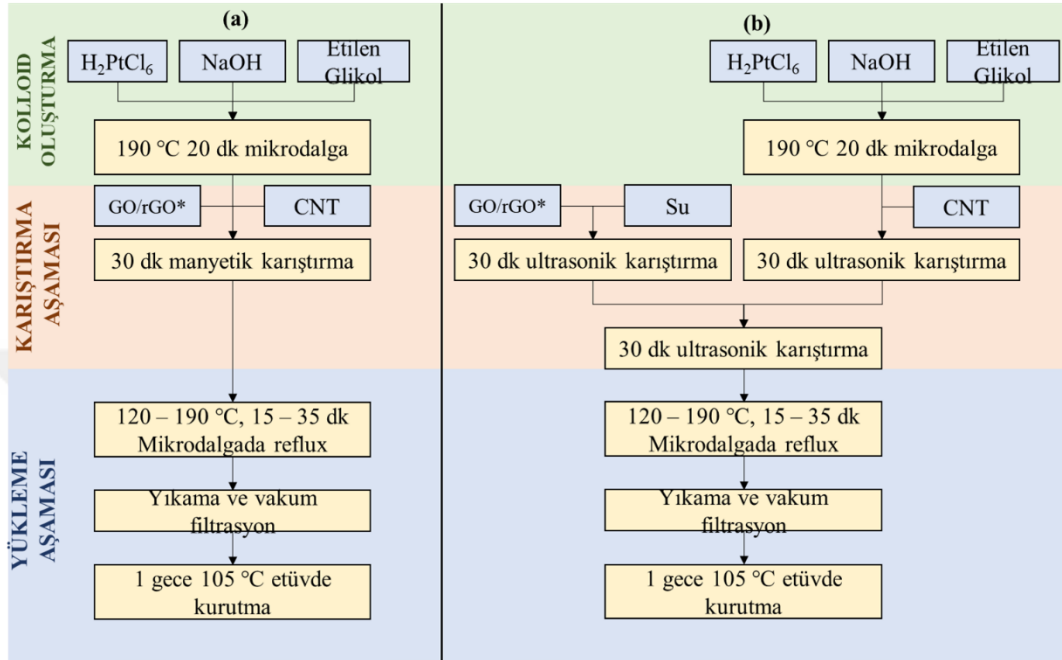
Kullanılan sentez yönteminde öncelikle mikrodalgada 190 °C, 20 dk geri yoğunlaştırma altında Pt kolloidi oluşturulmaktadır, daha sonra bu kolloid karışımına destek materyali eklenip karıştırma yapıldıktan sonra mikrodalgada istenilen sıcaklıkta (120 – 190 °C) ve istenilen sentez süresinde (15 – 35 dk) geri yoğunlaştırıcı altında desteğe metal yüklenmiştir.

Mikrodalga destekli sentez için temel prensibi aynı olup karıştırma aşamasında farklılık gösteren iki tane yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler literatürdeki en yaygın yöntem olan 30 dk manyetik karıştırmanın kullanıldığı M1 yöntemi ve bu yöntemin çok aşamalı ultrasonik karıştırma ile iyileştirilmiş olduğu M2 yöntemidir.

M1 yönteminde CNT ve rGO eklendikten sonra 30 dk manyetik karıştırma yapılmıştır. Dispersiyona karıştırmanın etkisinin incelenmesi için, M2 yönteminde literatürdeki Kwok ve ark. [37] ile Şen ve ark. [114] tarafından kullanılmış olan karıştırma yöntemleri bu çalışmaya uyarlanarak M2 yöntemi oluşturulmuştur.

M2 yönteminde 40 mg Pt içeren kolloid karışımı bir behere alındıktan sonra içerisine 30 mg CNT eklenmektedir. İkinci bir beherde ise 5 mL su – 30 mg CNT karışımı hazırlanmıştır. Bu iki beher 30 dk ultrasonik banyoda tutularak CNT'nin etilen glikol

içinde, rGO'nun da su içinde homojen dağılımı sağlanmıştır. Daha sonra bu iki beherin içeriği reaksiyonun gerçekleşeceği 100 mL'lik balona alınarak yükleme işlemi yapılmıştır. M1 ve M2 yöntemleri Şekil 3.3'de karşılaştırılmıştır.



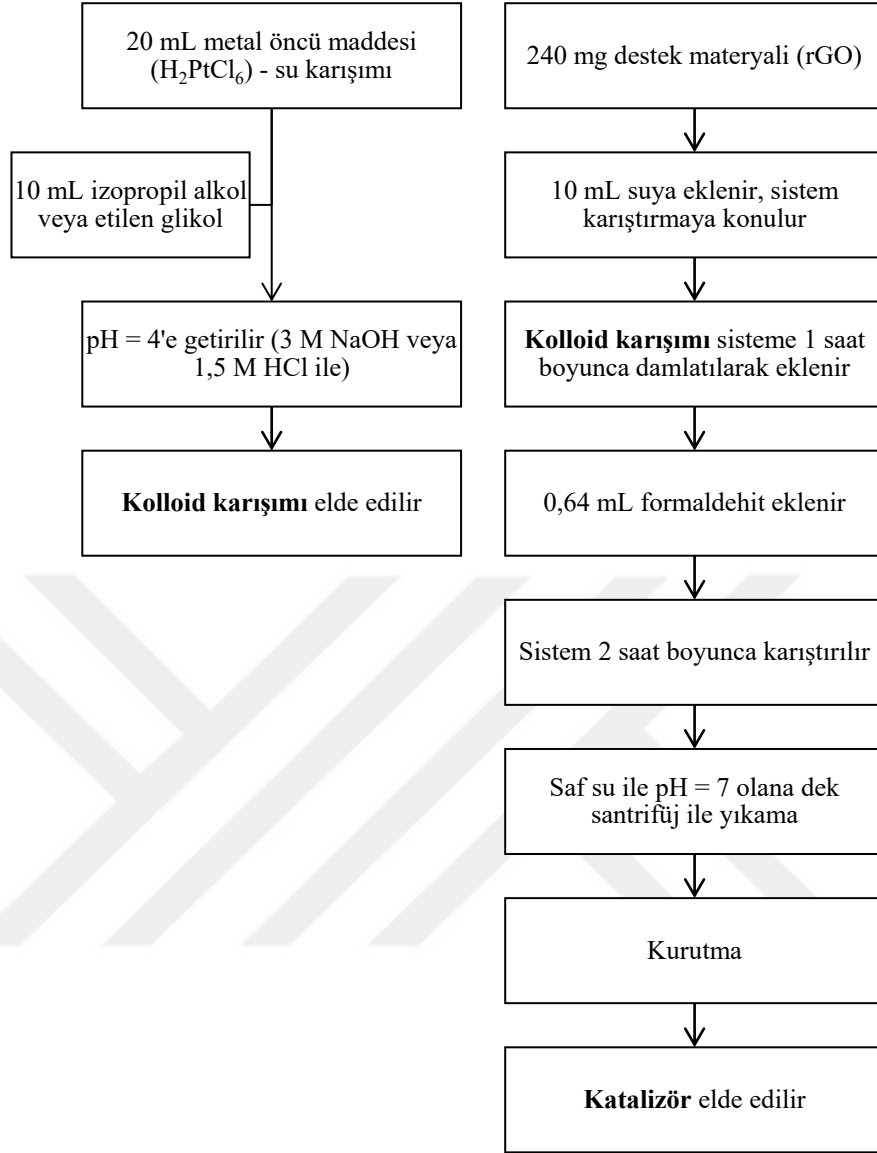
Şekil 3.3. (a) M1 ve (b) M2 kodlu mikrodalga destekli poliol sentez yöntemlerin karşılaştırması

3.3.2.2. Poliol yöntemi ile bimetalik katalizör sentezi

Bimetalik katalizör sentezi Şekil 3.3b'de görülen M2 yöntemi modifiye edilerek yapılmıştır. Kloroplatinik asitle birlikte kullanılan ikinci metalin tuzu eklenmiştir ve alaşım oluşumu renk değişim ile teyit edilmiştir. Bimetalik katalizör olarak molce 7:3 ve 9:1 Pt:Ni içeren PtNi/rGO-CNT katalizörler sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin de metal yükleme oranı, monometalik katalizörler gibi ağırlıkça %40 metal olarak sabit tutulmuştur. Molce Pt:Ni oranları toplam ağırlıkça oranlara dönüştürüldüğünde molce 7:3 Pt:Ni içeren katalizördeki metalik Pt ve Ni oranları sırasıyla ağırlıkça %35,4 Pt - %4,6 Ni olup, 9:1 için ise %38,7 Pt – %3,2 Ni olmaktadır. Molar Pt:Ni oranları literatürdeki PtNi alaşımlı elektrokatalizör çalışmalar incelenerek belirlenmiştir [85-87].

3.3.2.3. Kolloidal yöntem ile sentez

Kolloidal sentez yönteminde izlenen deneysel basamaklar Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.4. Kolloidal yöntem ile katalizör sentezi

Deneylerde eklenen kloroplatinik asit çözeltisi ile destek materyalinin miktarları, metal yükleme oranı %40 olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu oran literatürde baz alınmış olan çalışmadaki metal yükleme oranı ile aynıdır [37].

Kolloidal sentez yöntemi ile Pt/GO ve Pt/rGO katalizörler sentezlenmiştir. Kullanılan sentez parametreleri Tablo 3.2’de özetlenmiştir.

Tablo 3.2. *Kolloidal yöntem ile yapılmış olan çalışmaların özeti*

Destek Materyali	Deney Süresi (sa)	Sıcaklık (°C)
GO	2	25
		75
rGO	2	25
		75

Tablo 3.2’de görüldüğü üzere destek materyali tipi (GO, rGO), sentez süresi (1, 2 sa) ve sentez sıcaklığı (25, 75 °C) değişkenlerinin katalizörlerin yükleme verimi, kristal boyutu ve elektrokimyasal yüzey alanına etkileri incelenmiştir. İzopropil alkol 80 °C’de kaynamaya başladığı için sentez sıcaklığı olarak 75 °C’nin üzerine çıkılamamıştır.

3.4. Katalizör Karakterizasyon Yöntemleri

PEM yakıt hücreleri gibi düşük sıcaklıklarda çalışacak olan elektrokatalizörler, heterojen katalizörlerin özel bir tipidir. Bu katalizörleri normal heterojen katalizörlerden ayıran en önemli şey yüksek ölçüde iletken olmalarıdır, çünkü genellikle heterojen katalizörler yalıtkan olurlar. Elektrokatalizörler için uygulanan karakterizasyon yöntemlerinin çoğu klasik heterojen katalizörlere uygulanan yöntemler ile aynıdır, ancak iletken olmalarından kaynaklı olarak analiz yöntemlerinde bazı değişiklikler yapılması gerekebilmektedir.

PEM yakıt hücrelerinde destek materyali olarak genellikle karbon siyahı veya karbon nanotüp benzeri karbonlu bileşikler kullanılmaktadır. Bu destekler katalizöre iyi ölçüde iletkenlik kazandırır. Platin ve alaşımları da iyi derecede iletken oldukları ve oldukça yüksek aktiviteye sahip oldukları için yaygın olarak kullanılırlar. Bu metaller destek yüzeyine mikro veya nano boyutta partiküller olarak yayılır. Katalizör performansı sadece iletkenliğe ve katalizörün içerdiği platin miktarına değil, bu metallerin yüzeydeki yayılımına ve aktif maddenin bileşimine de bağlıdır. Hidrojen molekülünün oldukça ufak olması katalizörde kolayca difüzlenebilmesini sağlar, bu nedenle katalizörün gözenek yapısı yüzey alanı kadar önemli değildir.

PEM yakıt hücrelerinin fiziksel karakterizasyonu yüzey alanının ölçümü, elektrokimyasal aktif yüzey alanının hesaplanması, aktif bileşenlerin faz ve kompozisyonunun tayini, aktif maddelerin patikül boyutu ve boyut dağılımı ve kristal katmanların morfolojisinin incelenmesini içerir [115].

3.4.1. X-Işını kırınım deseni analizi (XRD)

Katalizörlerin bileşimi ve faz durumu hakkında bilgi edinmek için en yaygın kullanılan yöntem XRD'dir. Bu yöntem ile katalizörün kimyasal bileşimi ve kristal yapısı hakkında katalizöre zarar vermeden bilgi edinilebilir.

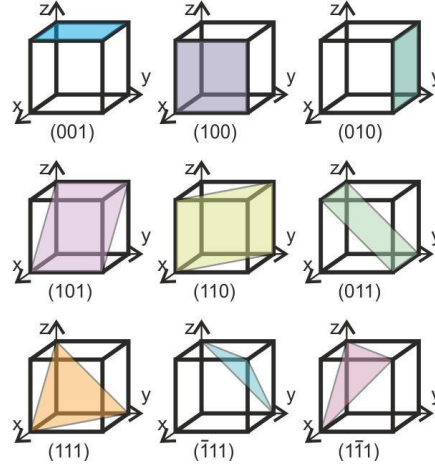
Bu sistemin temel çalışma prensibi şudur: X-Işınları malzemenin içindeki elektronlar ile etkileşime girerek çeşitli yönlerde saçılır. Eğer saçılmaya sebep olan merkezlerin birbirleri arasındaki uzaklık X-ışınlarının dalga boyu ile kıyaslanabilecek bir büyüklükte ise saçılan X-ışınları arasında girişim oluşabilir. Sıralı halde kümelenmiş olan saçılma merkezleri dalga sönümlemesi veya maksimizasyonuna sebep olurlar, bu durum da XRD cihazının sensörü tarafından ölçülür.

Kristal yapıların kendilerine has atom dizilimleri vardır ve bu dizilimler x-ışınlarını farklı şekillerde kırarlar. X-ışınları kafes katmanlarından Eşitlik 3.1'deki Bragg kanununa göre yansır.

$$n\lambda = 2d \sin \alpha \quad (n = 1,2,3, \dots) \quad (3.1)$$

Bu denklemde λ x-ışınlarının dalga boyunu, d kafesler arası aralığı, α kırılma açısının yarısını, n tamsayısı kırılma şiddetini belirtir. λ değeri x-ışını tüpüne göre genellikle 0,6 ile 1,9 Angstrom arasında değişir. Tarama işlemi sırasında x-ışınları çeşitli açılardan gönderilir ve ışın şiddeti sensörü her açıya karşılık gelen ışın şiddeti verisi ile çeşitli pikler çizer. Işının yüksek elektron yoğunluğu içeren alanlardan geçtiği yerlerde yüksek yansıma olup, elektron yoğunluğunun düşük olduğu alanlarda daha az yansıma olur.

Kristal maddelerde bulunan 3 boyutlu yapıların yönelimi ve katmanlar arası boşlukları tanımlamak için Miller indisleri adı verilen h , k ve l sayıları kullanılır. Çeşitli üç boyutlu yapılara ait Miller indislerinin örneği Şekil 3.5'te verilmiştir.



Şekil 3.5. Miller indisleri

Bragg kanununda bulunan d elemanı şekilde görülen Miller indislerini de kapsayacak şekilde yeniden yazılarak Eşitlik 3.2 elde edilir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.2)$$

Böylece ışın yoğunluğu ve α açısı ölçülerek d hesaplanır, pikler kullanılarak h k ve l elemanlarına bir değer atanır. Böylece kristal yapının birim hücreleri hakkında gerekli parametreler elde edilmiş olur.

Ortalama partikül boyutu ve aktif bileşenlerin yüzey alanının ölçümünde kristal boyutu azaldıkça piklerin genişlemesi prensibinden faydalanılır. Bunun için kristal boyutunu pik genişliği ile ilişkilendiren Sherrer formülü (Eşitlik 3.3) kullanılır.

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \alpha} \quad (3.3)$$

Bu formülde t kristallerin ortalama boyutu, K Sherrer sabiti (0,87 – 1 arası alınan, genellikle 1 olarak kabul edilen bir sabit), λ x ışınlarının dalga boyu ve B 2α konumunda gözlemlenen yansımaların yayılma alanıdır. B genellikle kristal boyutu 500 nm altında olan referans bir katıya göre hesaplanır.

Elektron kırılımı analizi elektronların kristal bir yapı içinde saçılması prensibine dayanır. Malzemeye gönderilen elektron ışını atomlar ile etkileşime girdiğinde ikincil ışınlar oluşur. Bu ikincil ışınlar aynı ışık ışınları gibi birbiri ile girişim yaparak çeşitli kırılma desenleri oluşturur. Elektron dağılımı için de Bragg kanununun formülünden yararlanılır.

X-ışını kırınım deseni analizleri Rigaku Rint 2200 marka XRD cihazıyla gerçekleştirilmiştir. X-ışını kaynağı olarak dalga boyu 1,5406 Å olan Cu-K α kullanılmıştır. Analiz koşulları literatürdeki Grafen oksit ile yapılmış olan çalışmalar baz alınarak 8°/dk tarama hızı, 5-95° ölçüm aralığı, 0,02° adım aralığı olarak belirlenmiştir [100, 116, 117].

3.4.2. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi (BET)

Bu analizin amacı gaz adsorpsiyonu ile katalizörün yüzey alanını ölçmektir. Bunun için numune vakumlu bir kaba konulduktan sonra kaba adsorblanacak bir gaz (örneğin azot) gönderilir ve kabın basıncı düzenli olarak ölçülür. Gönderilen gaz örnek tarafından adsorplandıkça basınç düşer. Kaba gönderilmiş gaz miktarı ve basınç bilgisi kullanılarak dengedeki ve katalizör yüzeyinde adsorblanmış moleküllerin miktarı hesaplanır. Bunun için adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinden ve eşitlik 3.4'te verilmiş olan BET formülünden faydalanılır.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.4)$$

Yukarıdaki formülde P denge basıncı, P₀ doymuş buhar basıncı, V eklenmiş olan moleküllerin toplam hacmi, V_m ise tekli tabakaya denk gelen gaz moleküllerinin hacmidir. Deney sırasında çeşitli P ve V değerleri elde edilir ve bu veriler ile P/V(P₀-P) değerine karşılık P/P₀ grafiği çizilir, bu grafiğin düz bir doğru şeklinde olması gereklidir. Doğrunun eğimi ve y eksenini kestiği nokta kullanarak denklemdeki diğer elemanlar bulunarak V_m elde edilir.

BET ölçümlerde genellikle azot gazı kullanılır ancak katalizörün yüzey alanı çok ufak ise argon veya kripton da kullanılabilir.

Katalizörlerin gözenek dağılımı, boyutu ve hacmi Micromeritics ASAP 2000 sistemi kullanılarak belirlendi. Numuneler, 150°C'de (ısıtma hızı 5°C/dakika) 12 saat boyunca <2 µmHg'de (vakum hızı 5 mmHg/s) gaz uzaklaştırma (degas) işlemine tabi tutuldu. Yapısal özellikler için kullanılan veriler, -196°C'de N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinden elde edildi. Yüzey alanı BET eşitliğiyle hesaplandı. Mikro gözenek alanı ve hacmi t-plot yöntemiyle belirlendi. Toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı (4V/A) ve gözenek çapı dağılım eğrisi (Pore size distribution curve), desorpsiyon izoterminden Barrett, Joyner, Halenda (BJH) yöntemiyle belirlendi [118].

3.4.3. Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)

SEM analizinde dalga boyu 0,12 Angstrom olan elektron ışını kullanılır, bu da numunenin 10 000 kat büyütülmesine olanak sağlar. SEM analizlerinde en yaygın kullanılan elektron kaynağı tungsten filamenttir. Filamente akım verildiğinde tungsten tel ısınır ve elektron salınımı yapar. Elektron ışını örneğe çarptığında, gönderilen elektronlar ile örneğin atomlarının etkileşimi sonucunda çeşitli sinyaller oluşur. Örneğe bağlı olarak bu sinyaller örneğin kendisine ait elektronların oluşturduğu ikincil bir elektron akımı şeklinde, örneğin atomlarından seken elektron akımının saçılması ile oluşan backscatter akımı şeklinde, x ışını şeklinde, ışık, ısı ve örneği delip geçen elektronlar şeklinde olabilir. Örneğin yüzeyine yakın oluşan elektronlar ikincil detektör tarafından tespit edilerek örneğin topografik görüntüsü oluşturulur. Örneği delip geçen elektronlar başka bir dedektör tarafından tespit edilerek örneğin içindeki atomların atom ağırlıklarındaki farklar hakkında bilgi verir.

Katalizörlerin morfolojik karakterizasyonu 15 kV'da Malzeme Mühendisliği Bölümü altyapısında bulunan ZEISS SUPRA 50 VP marka yüksek çözünürlüklü taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. SEM görüntüleri BSD (geri saçılan elektron) ve SE (ikincil elektron) dedektörleri ile elde edilmiştir. Örneklerin elektron iletkenliğini sağlamak ve toz numunelerin SEM cihazının vakum alma işlemi sırasında uçmasını önlemek için ince bir Au/Pd katmanı ile kaplanmıştır.

3.4.4. Geçirimli elektron mikroskopisi (TEM)

TEM analizinde hızlandırılmış elektronlardan oluşan bir ışın (50-300 Angstrom dalga boyunda) numunenin içinden geçirilir. Elektronların bir kısmı numunenin atomları tarafından saçılıma uğrar. Bu durum bir faz kaymasına sebep olur, bu veri kullanılarak da bir görüntü oluşturulur. TEM analizi numunenin sadece yüzeyini değil, aynı zamanda içini de görmeye yarar.

Analiz 200 kV hızlandırma ile JEOL 1220 JEM marka TEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Etanol içinde çözülen numune, karbon kaplı bakır ızgara üzerine damlatılarak TEM analizine hazırlanmıştır [118].

3.4.5. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde, numunenin kütlesinin sıcaklık ile değişimi ölçülür. Sıcaklığa karşılık kütle grafiğinin birinci türevi alınarak DTG eğrisi çizilir. Bu eğriden

faaydalanılarak belirli sıcaklıklardaki ani kütleye düşüşleri tespit edilir. Kütleye düşüşlerinin yaşandığı sıcaklıklar test edilen örneğin içeriği hakkında bilgi verir. Örneğin 100 °C civarı gözlemlenen ani kütleye düşüşü numunenin su içeriği hakkında bilgi verirken, bir biyokütlenin 210-390 °C aralığında ciddi kütleye kaybı yaşaması yüksek miktarda hemiselülöz içerdiğini gösterir [119]. TGA analizi sırasında sisteme beslenen gaz farklı bileşenlerin tespit edilebilmesini sağlar. Örneğin sisteme azot beslenmesi piroliz, oksijen beslenmesi ise oksidasyon sonucu olan değişimlerin ölçülmesini sağlar. Pt/C içeren bir katalizörün oksijen ile yapılan TGA analizi sonucundaki kütleye kaybı incelenerek Pt yükleme oranı hakkında bilgi edinilebildiği gibi, bir katalizörün azot atmosferindeki TGA analizi incelenerek hangi sıcaklıkta bozunmaya başladığı ve hangi sıcaklıkta katalizörden istenmeyen organik maddelerin uzaklaştığı hakkında bilgi edinilerek katalizörün hangi sıcaklıkta kalsine edilmesi gerektiği öğrenilebilir.

Bozunma sıcaklıkları çoğu bileşik için farklıdır ve bu sıcaklıklardaki kütleye değişimi ölçülerek hidrat, karbonat ve polimer gruplarının varlığı ve miktarları hakkında bilgi edinilebilir. İzotermal ölçümler kullanılarak adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi oluşturulabilir, bu izotermi kullanılarak numunenin yüzey ve gözenek yapısı, emme kapasitesi ve kinetikleri hakkında bilgi edinilir.

Termogravimetrik analiz işlemleri Netzsch 409 PG model TGA cihazı ile belirlenmiştir. Ölçümler hava ortamında, 5 °C/dk ısıtma hızında, 850 °C sıcaklığa kadar gerçekleştirilmiştir.

3.4.6. Fourier dönüşümlü kızılötesi analizi (FTIR)

FTIR analizi (Fourier Transform Infrared) düşük sıcaklıklarda çalışan yakıt hücrelerinin katalizörleri tarafından adsorblanmış olan maddelerin incelenmesinde yaygın olarak kullanılır. Aynı zamanda katalizörün adsorpsiyon ve karbonmonoksit gibi zararlı maddelerce zehirlenme mekaniklerinin incelenmesinde kullanılır. Bu analizlerden faydalanılarak CO'ya dayanıklı PEM katalizörleri geliştirilebilir.

Kimyasal bağ titreşimleri ve bu titreşimler yardımı ile fonksiyonel grupların tespiti Thermo Science Nicolet IS10 FTIR cihazı ile belirlenmiştir. Analizler 400-6000 cm⁻¹ aralığında, 4 cm⁻¹ çözünürlük ile gerçekleştirilmiştir.

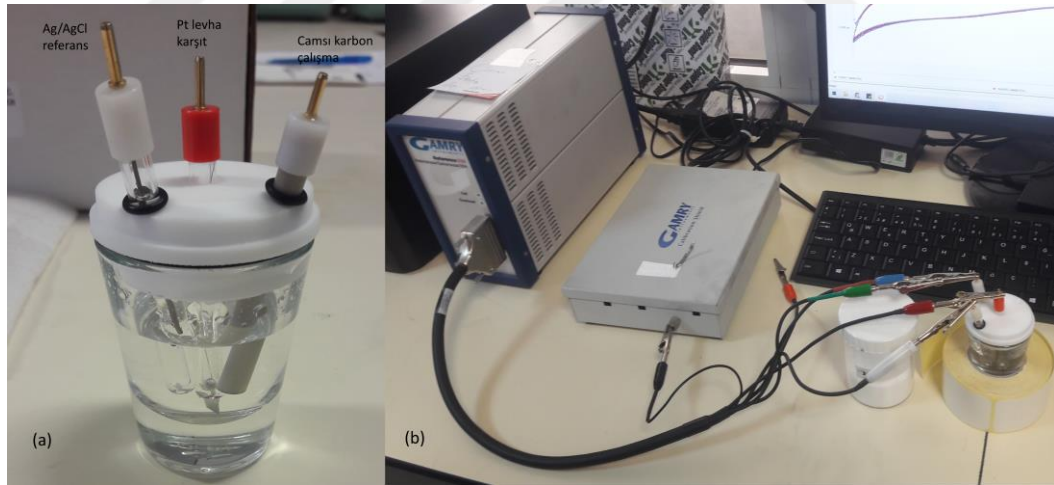
3.4.7. Döngüsel voltametri analizi (CV)

Sentezlenmiş olan katalizörlere döngüsel voltametri (CV) analizi uygulanarak elektrokimyasal yüzey alanları hesaplanmıştır. CV analizinde üç elektrotlu hücre yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan elektrotlar ve özellikleri Tablo 3.3’de verilmiştir.

Tablo 3.3. Döngüsel voltametri analizlerinde kullanılmış olan elektrotlar

Kullanım Amacı	Tipi	Markası	Özellikleri
Çalışma elektrodu	Camsı Karbon	IONODE	7,06 mm ² çalışma alanı
Referans elektrodu	Ag/AgCl	IONODE	6 mm çap
Karşıtlı elektrot	Pt Levha	IONODE	14,4 mm ² Pt alanı

Analiz hücresi olarak 20 mL hacimli teflon kapaklı cam çalışma hücresi kullanılmıştır. CV analizleri Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma hücresi ve potansiyostat/galvanostat sistemi Şekil 3.6’de gösterilmektedir.



Şekil 3.6. (a) Üç elektrotlu hücre (b) Döngüsel voltametri sistemi

Şekil 3.6’de görülen Gamry Reference 600 cihazı ± 11 V aralığında çalışabilmektedir. CV analizleri -0,2 ile 1,2 V aralığında, 0,5 M H₂SO₄ elektroliti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolite kullanımdan önce 10 dk azot beslenerek ortamdaki oksijen uzaklaştırılmıştır. Her deneyden önce Pt levha yüzeyinin temizlenmesi amacıyla 0 - 1,2 V aralığında 100 mV/s tarama hızında üç kez güç verilmiştir. CV analizleri 20 mV/s tarama hızında üç tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrolit, ölçüm aralıkları, temizleme basamakları ve tarama hızları literatürdeki benzer

elektrot ve katalizörlerin kullanıldığı çalışmalar baz alınarak seçilmiştir [116, 120–122]. Bu çalışmalar Tablo 3.4’de özetlenmiştir.

Tablo 3.4. *Literatürdeki benzer sistemler ve katalizörlerin kullanıldığı çalışmaların döngüsel voltametri koşulları*

Katalizör	Çalışma elektrodu	Referans elektrot	Karşıtlı elektrot	Elektrolit	Potansiyel aralığı (V)	Tarama hızı (mV/s)	Kaynak
Pt-CNT	Paslanmaz çelik	Ag/AgCl	Pt tel	1 M H ₂ SO ₄	-0,2 ile 0,8	10, 20 - 50	[120]
PtRu-C	Camsı karbon	Ag/AgCl	Pt tel	0,5 M H ₂ SO ₄	-0,2 ile 0,8	20	[121]
PtRu-C	Camsı karbon	Ag/AgCl	Pt tel	0,5 M H ₂ SO ₄	-0,2 ile 1	50	[122]
Pt-rGO	Camsı karbon	Ag/AgCl	Pt tel	0,5 M H ₂ SO ₄	-0,2 ile 1,2	50	[116]

Her döngüsel voltametri analizinden önce camsı karbon elektrodun yüzeyinin pürüzsüz hale getirilmesi gereklidir. Bunun için 0,05 mikronluk alümina süspansiyonu ve Gamry parlatma malzemesi kullanılmıştır.

Elektrot yüzeyine yükleme yapılması için 20 mg katalizör 4 mL su ve 30 µL Nafyon çözeltisi 30 dk boyunca ultrasonik banyoda karıştırılmıştır. Elde edilen katalizör mürekkebinden (catalyst ink) 20 µL alınarak camsı karbon yüzeye damlatılmış, daha sonra bu yüzey azot ile kurutulmuştur [37].

CV analizleri sonucunda elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA) hesaplanması için öncelikle potansiyel farka (V) karşılık akım (A) grafiği çizdirilerek hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesinde (0,5 M H₂SO₄ için -0,185 V ile 0,115 V aralığı) bulunan pikler incelenir, ve bu bölgedeki piklerin altında kalan alan hesaplanır. Bu alanın tarama hızına (0,02 V/s) ve elektrot yüzey alanına (7,07 x 10⁻⁶ m²) bölünmesi ile atomik hidrojen yük yoğunluğu (Q_H, C/m²) hesaplanır. Bu değer yardımı ile eşitlik 3.5 kullanılarak ECSA hesaplanır.

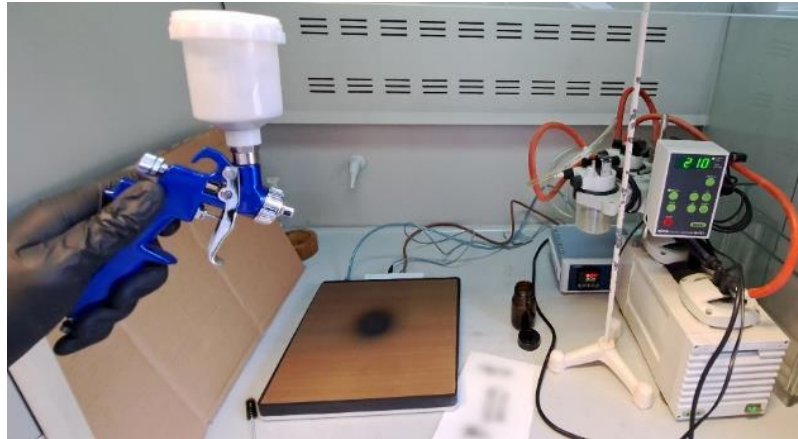
$$ECSA \left[\frac{m^2}{g \text{ Pt}} \right] = \frac{Q_H}{\Gamma \cdot L} \quad (3.5)$$

Bu denklemde Γ değeri Pt yüzeyindeki tek katmanlı hidrojenleri indirgemek için gereken yükü (210 µC/cm²), L ise birim elektrot yüzeyine yüklenmiş Pt miktarını (g Pt/m²) belirtmektedir [113, 116].

3.5. Membran Elektrot Yığını (MEA) Hazırlanması

Sentezlenen katalizörlerin aktiviteleri CV testleri ile belirlendikten sonra en yüksek aktiviteye sahip olanı ile MEA hazırlanmıştır. Yakıt hücresinin aktif alanı 5 cm^2 olduğundan dolayı iki adet $23 \times 23 \text{ mm}$ ebatlarında gaz difüzyon tabakası kesilir. Gaz difüzyon tabakası olarak literatürde kullanılan en yaygın tip olan Sigracet 34BC kullanılmıştır. Yakıt hücresinde kullanılan silikon contaların membranı kavrayarak sızdırmazlığı sağlaması için membran alanının gaz difüzyon tabakasından daha yüksek olması gerekmektedir. Bu nedenle iki adet $50 \times 50 \text{ mm}$ membran kesilmiştir. Membran olarak literatürde yaygın olarak kullanılan Nafyon NR-212 kullanılmıştır. Kesim işlemleri tamamlandıktan sonra gaz difüzyon tabakalarının düz yüzeyine elle spreyleme yöntemi ile katalizör kaplanmıştır. Spreyleme çözelti Pt yükü $0,4 \text{ mg/cm}^2$ ve Nafyon yükü kuru bazda %30 olacak şekilde hazırlanmıştır. Literatürde elle spreyleme işlemi sırasında yüksek miktarda kayıp olduğundan dolayı yüzeyi kaplamak için gerekli olan miktarın 3 katı çözelti hazırlanmasının uygun olduğu belirtilmiş olduğundan dolayı kayıp faktörü olarak 3 kullanılmıştır. Bu amaç doğrultusunda $0,0250 \text{ g}$ katalizöre $0,008 \text{ g}$ %20 lik Nafyon solüsyonu, 3 mL su ve 21 mL izopropil alkol eklenmiştir. Toplamda 25 mL katalizör mürekkebi elde edilmiştir [123].

Kesilmiş olan gaz difüzyon tabakası $80 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki vakumlu plaka üzerine sabitlenir (burada sıcaklığın uygulanmasının nedeni katalizör mürekkebindeki izopropil alkolün hızlıca buharlaşmasını sağlamaktır). Daha sonra gaz difüzyon tabakasına spreyleme tabancası yardımı ile katalizör mürekkebi tüm yüzeye homojen olarak yayılması için püskürtülür. Kullanılan spreyleme sistemi Şekil 3.7’de görülmektedir.

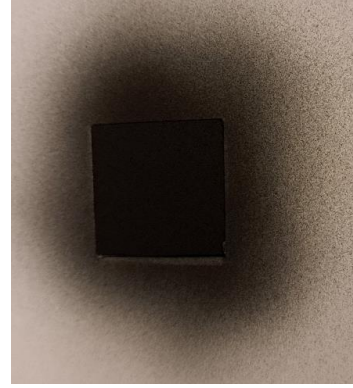


Şekil 3.7. Spreyleme tabancası, vakumlu sıcak plaka, plaka sıcaklık kontrolörü ve vakum pompası

İstenilen yükleme miktarına yaklaşıldığı düşünüldüğünde gaz difüzyon tabakası alınıp tartılır. Tabakanın ağırlığı istenilen yükleme miktarına ulaşana kadar işlem tekrar edilir. Spreyle işlemi ve kaplama sonrası gaz difüzyon tabakası Şekil 3.8’de gösterilmiştir.



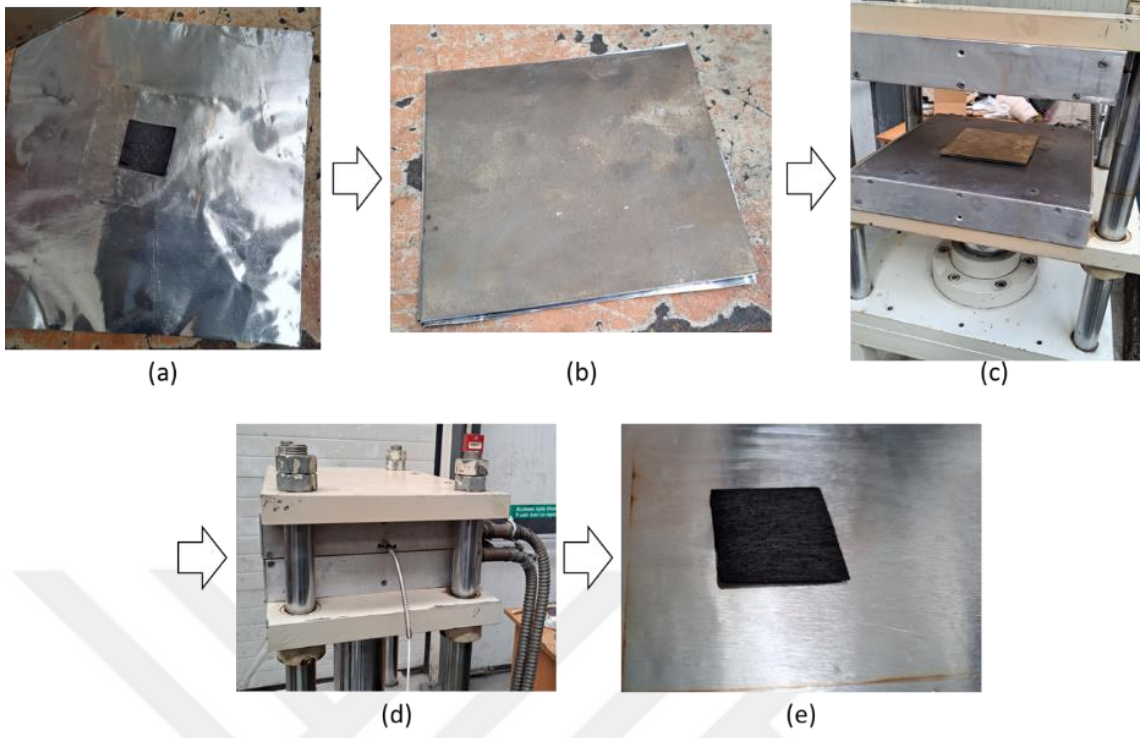
(a)



(b)

Şekil 3.8. (a) Sprey kaplama işlemi (b) Kaplama sonrası gaz difüzyon tabakası

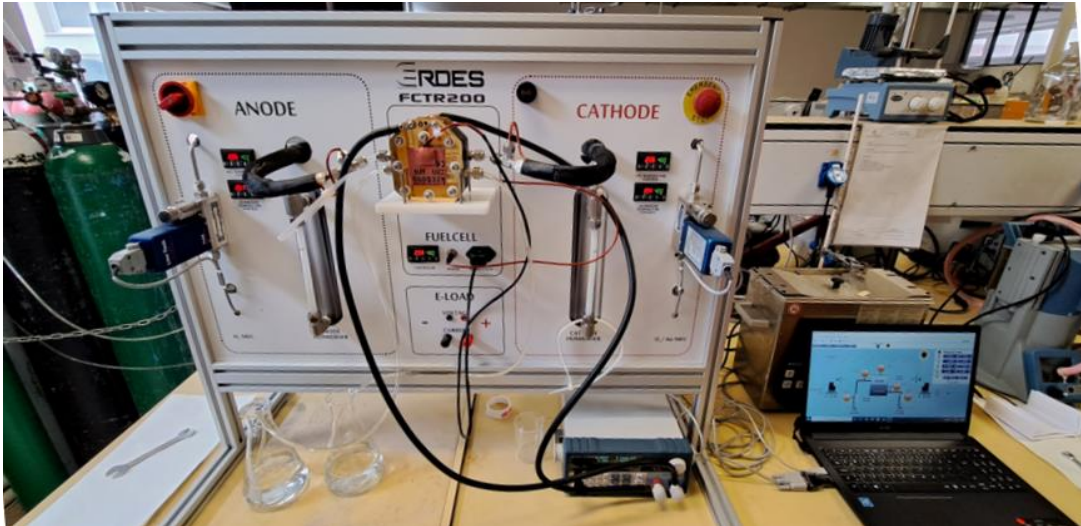
Gaz difüzyon tabakalarının kaplanmasından sonra membran elektrot yığını oluşturmak üzere sıcak pres işlemi gerçekleştirilmiştir. Presin sıcaklığı 130 °C, presleme süresi 3 dk, uygulanan basınç ise 250 Psi olarak ayarlanmıştır [123]. MEA’ın presleme basamakları Şekil 3.9’de gösterilmiştir.



Şekil 3.9. MEA'nın preslenme aşamaları. (a) Presleme öncesi MEA (b) Çelik levha arasındaki MEA (c) MEA sistemi sıcak prese yerleştirilir (d) Presleme işlemi (e) Presleme sonrası MEA

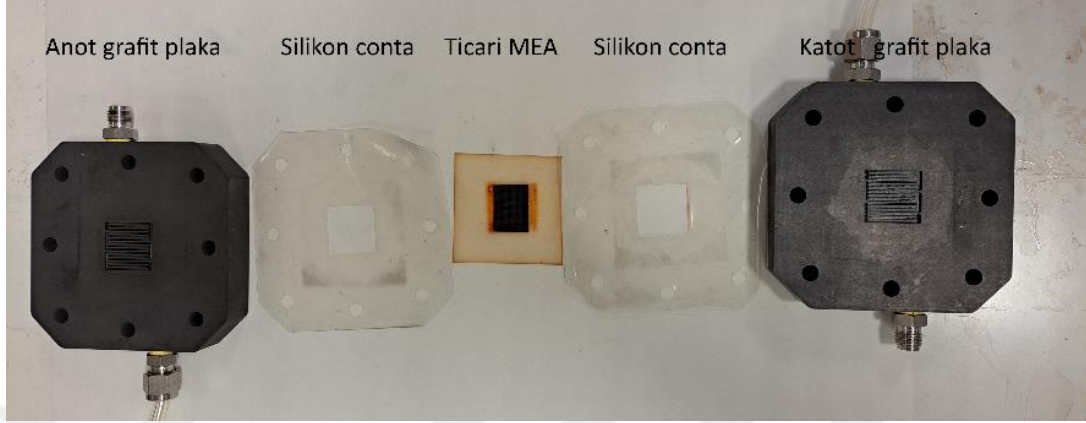
3.6. Yakıt Hücresi Testleri

Hazırlanan MEA'nın testleri Erdes FCTR 200 yakıt hücresi test ünitesi ile gerçekleştirilmiştir. Test ünitesi Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



Şekil 3.10. PEM yakıt hücresi test ünitesi

Hücre testleri için yakıt hücresine hazırlanan MEA yerleştirilmiştir. Yakıt hücresinin açık hali Şekil 3.11’de gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Yakıt hücresinin açık hali

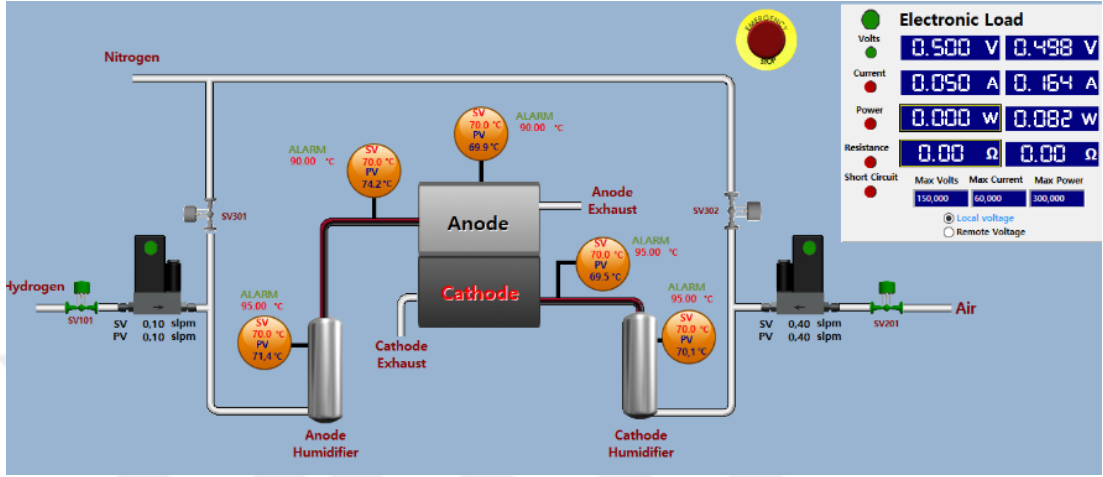
Hazırlanan MEA Şekil 3.11’de görülen silikon contaların arasına yerleştirildikten sonra anot ve katot grafit plakalar kapatılıp sıkılır. Yakıt hücresinin MEA yerleştirildikten sonra kapatılmış hali Şekil 3.12’de gösterilmektedir.



Şekil 3.12. MEA yerleştirildikten sonra yakıt hücresi

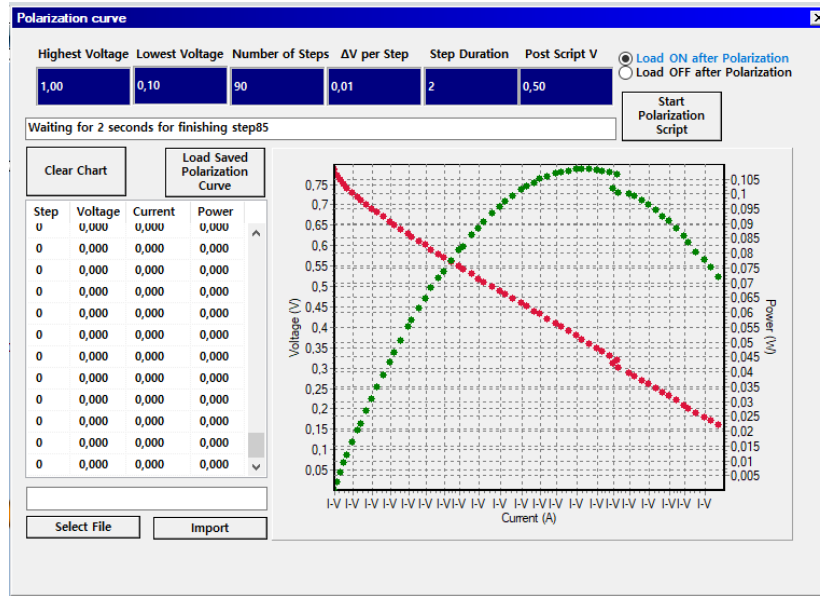
Yakıt hücresinin kurulumu ve bağlantıları yapıldıktan sonra 6 saat boyunca membran şartlandırma işlemi uygulanmıştır. Bu amaç doğrultusunda sisteme 0,1 L/dk hidrojen ve 0,4 L/dk hava beslenmiş, beslenen gazlara %100 nemlendirme uygulanmıştır. Nemlendiriciler, ısıtmalı hatlar ve hücrenin sıcaklığı 70 °C’ye ayarlanmış ve hücre gerilimi 0,5 volta ayarlanarak hücresinden alınan akımın sabitlenmesi beklenmiştir. Şartlandırma işlemi tamamlanıp açık devre akımı sabitlendikten sonra hücre testlerine başlanmıştır [123].

Hücre performansına etki eden üç parametre olan $H_2:O_2$ oranı (2:1, 1:1, 1:2), toplam besleme hızı (0,25, 0,5 ve 0,75 L/dk) ve hücre sıcaklığı (60, 70, 80 °C) parametreleri incelenmiştir. Test ünitesinin yazılımındaki proses şeması Şekil 3.13’de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Test ünitesi yazılımının proses şeması

Hücre performansının ölçülmesi için polarizasyon eğrileri çizdirilmiştir. Polarizasyon eğrisi çizdirme işleminin ekran görüntüsü Şekil 3.14’de gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Polarizasyon eğrisi çizimi

3.7. Yakıt Hücresinin Modellenmesi

Hücresinin optimum çalışma koşullarının belirlenmesi için yapılan modelleme çalışmalarında termodinamik ve regresyon olmak üzere iki farklı model incelenmiştir.

3.7.1. Termodinamik modelleme

Eşitlik 2.22 - 2.40 arası verilmiş olan termodinamik denklemler kullanılarak model oluşturulmuş ve deneysel veriler ve literatür ile kıyaslanmıştır.

3.7.2. Regresyon modellemesi

Yakıt hücresi testlerinden elde edilmiş olan sonuçlar kullanılarak üç farklı modelde uyumlulukları test edilmiştir. Bu amaç doğrultusunda deneysel verilerin %80'i modellerin eğitimi, %20'si ise testi için kullanılmıştır. Modellerin tutarlılığı kök ortalama karesel hata (RMSE) cinsinden hesaplatılmış olup, modellerin kodlaması Python programlama dili kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Modellerin kullanımı için Python'un *csv*, *numpy*, *sklearn*, *bayes_opt* ve *tabulate* modülleri kullanılmıştır.

Kullanılan modeller lineer regresyon, polinomik regresyon (linear regresyon modeline polinomik verilerin beslenmesi) ve karar ağacı (decision tree regression) modelleridir.

4. SONUÇLAR

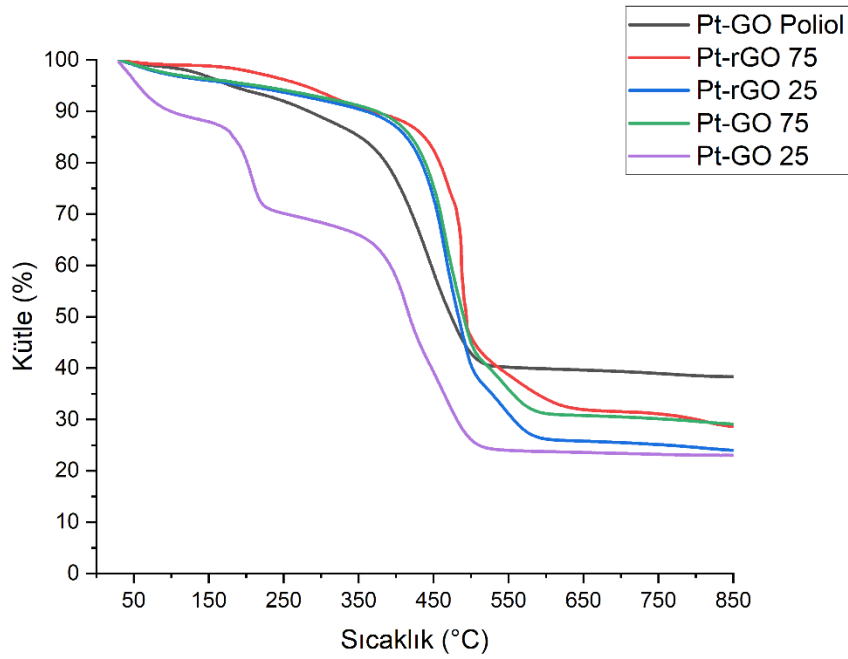
Bu bölümde deneysel çalışmaların sonuçları ve yorumları verilmektedir.

4.1. TGA Analizleri

TGA Analizleri ile sentez yöntemi, poliol yönteminde kullanılan karıştırma tipi (M1, M2), destek tipi, koloidal ve poliol sentez parametrelerinin katalizörlerin metal yüklemesine etkisi ve sıcaklığa bağlı davranışları incelenmiştir.

4.1.1. Koloidal yöntemle sentezlenmiş katalizörler

Farklı destek malzemeleriyle (GO, rGO) ve sıcaklıklarda (25, 75 °C) sentezlenmiş katalizörlerin TGA eğrileri Şekil 4.1’te verilmiştir.



Şekil 4.1. Koloidal sentez yöntemi ile elde edilmiş katalizörlerin TGA eğrileri

Şekil 4.1’te görülen kütle kayıplarından faydalanılarak sentezlenmiş olan katalizörlerin Pt yükleme oranları hesaplanarak Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. *Pt/GO ve Pt/rGO katalizörlerin TGA analizi ile hesaplanmış yükleme verimlerinin sentez sıcaklığı ile değişimi*

Destek materyali	Sentez yöntemi	Sentez sıcaklığı (°C)	Pt yüklemesi(% ağırlıkça)
GO	Kolloidal	25	23
	Kolloidal	75	29
	Poliol	190	38
rGO	Kolloidal	25	24
	Kolloidal	75	28

Tablo 4.1’de görüldüğü üzere tüm katalizörler için yükleme oranı sıcaklık ile artmış, en yüksek yükleme oranı poliol yönteminin kullanılması ile elde edilmiştir.

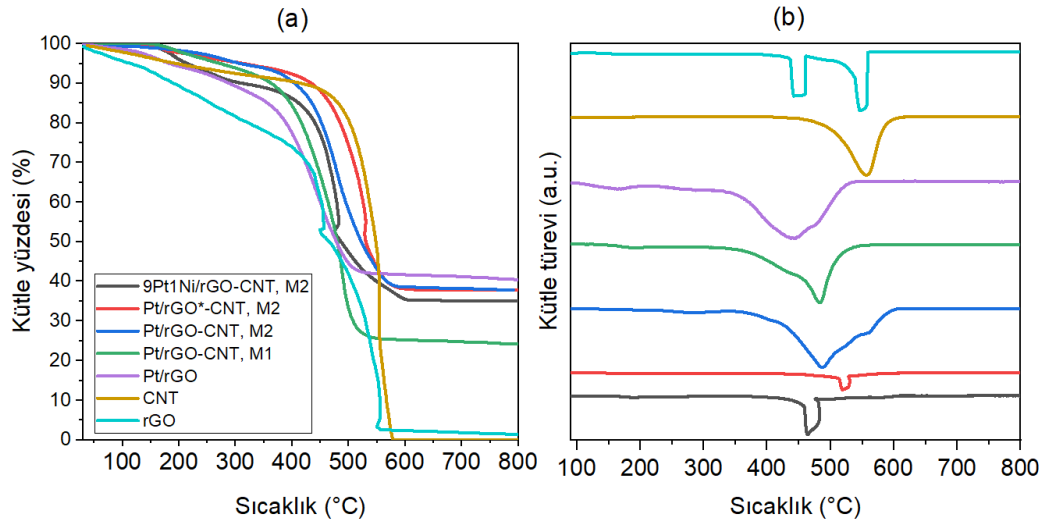
4.1.2. Mikrodalga destekli poliol yöntemiyle sentezlenmiş katalizörler

4.1.2.1. Destek materyali ve karıştırma yönteminin etkisi

Karıştırma yöntemi ve destek materyalinin katalizörlerin termal kararlılığı üzerindeki etkisi, sabit poliol sentez koşulları altında yapılan TGA analizleri ile değerlendirilmiştir. Tüm deneylerde, metal oranı %40 olacak şekilde Pt yüklemesi yapılmış; sentez sıcaklığı 190 °C ve sentez süresi 35 dakika olarak sabit tutulmuştur.

rGO destekli katalizör için yalnızca manyetik karıştırma (M1 Yöntemi) kullanılırken, rGO-CNT destekli katalizörlerde hem manyetik hem de ultrasonik karıştırma uygulanarak farklı yükleme oranları incelenmiştir. Termogravimetrik analiz verileri, M2 yöntemi ile hazırlanan rGO-CNT destekli katalizörlerde daha düşük kütle kaybı oranları olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, M2 yönteminin, metal nanopartiküllerin destek materyal yüzeyine daha homojen bir şekilde dağılmasını sağlayarak katalizörün termal dayanıklılığını artırdığını işaret etmektedir.

Şekil 4.2’de rGO ve rGO-CNT destekli katalizörlerde kullanılan karıştırma yöntemlerinin TGA ve DTG sonuçları karşılaştırılmaktadır.



Şekil 4.2. Katalizörlerin TGA ve DTG grafiklerine karıştırma yöntemi ve destek materyalinin etkisi (Sabit koşullar: 190 °C, 35 dk)

Şekil 4.2 incelendiğinde, rGO destekli katalizörde (%38) yükleme oranının hedeflenen %40'a oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir. rGO-CNT destekli katalizörlerde ise, M2 yöntemi (%37) ile elde edilen yükleme oranının M1 yöntemi (%24) ile elde edilene kıyasla daha yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Bu durum, rGO-CNT destek materyalinin etkinliğinin karıştırma yöntemine göre değişkenlik gösterdiğini ve M2'nin metal nanopartiküllerin yüzeyde homojen dağılmasını sağlayarak termal stabiliteyi iyileştirdiğini göstermektedir. Tablo 4.2'de TGA analizi sonucunda kalan kütle ile hesaplanmış metal yükleme oranları verilmiştir.

Tablo 4.2. Karıştırma yöntemi ve destek materyalinin %40 Pt yüklemeli katalizörlerde metal yükleme oranına etkisi (Sabit koşullar: 190 °C, 35 dk)

Katalizör	Ulaşılan metal yükleme oranı (ağırlıkça %)
Pt/rGO	38
Pt/rGO-CNT, M1	24
Pt/rGO-CNT, M2	37
Pt/rGO*-CNT, M2	38
9Pt1Ni/rGO-CNT, M2	35

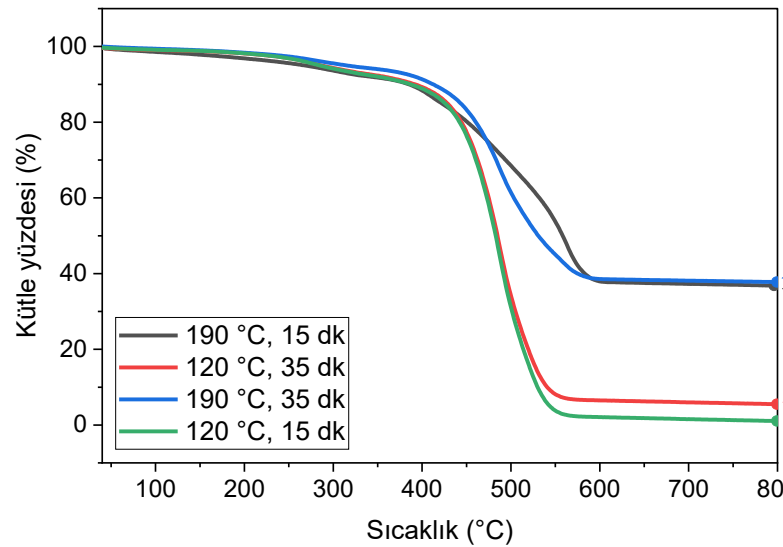
Tablo 4.2' de görüldüğü üzere hedeflenen metal yükleme oranı %40 iken, M1 Yöntemi ile sentezlenen rGO-CNT destekli katalizörde ulaşılan yükleme oranı %24, M2 yöntemi ile sentezlenen rGO-CNT destekli katalizörde ise %37 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler, M1 yöntemi ile yükleme veriminin %60 iken, M2 yöntemi ile %92,5'e

ulaştığını göstermektedir. M2 yöntemi, metal yükleme verimliliğinde M1 yöntemi'ne kıyasla yaklaşık 1,5 kat artış sağlamıştır. Bu artış, M2 yöntemi'nin, metal nanopartiküllerin rGO-CNT destek materyali üzerinde daha homojen bir dağılım göstermesine ve daha yüksek bir yükleme verimliliği sağlanmasına katkıda bulunduğunu ortaya koymaktadır.

Ayrıca, rGO destekli katalizör ile M2 yöntemi ile sentezlenen rGO-CNT destekli katalizör kıyaslandığında, her iki katalizörün yükleme oranlarının %38 ve %37 gibi benzer seviyelerde olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, M2 yöntemi'nin rGO-CNT destek materyalinde dispersiyonu arttırmasından kaynaklıdır. Buna ek olarak, rGO'nun katalizör sentezi öncesi kimyasal indirgemeye tabi tutulmuş olduğu Pt/rGO*-CNT katalizörü incelendiğinde, ön indirgeme işleminin metal yükleme verimine veya katalizörün termal davranışına etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Bimetalik 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizör incelendiğinde ise metal yükleme oranında sadece %2'lik bir düşüş görülmüştür, bu durum ölçüm hatası içindedir, dolayısıyla Pt-Ni alaşımlanmasının metal yükleme verimini etkilemediği sonucuna varılmıştır.

4.1.2.2. Sıcaklık ve sentez süresinin etkisi

Sentez sıcaklığının 190 °C'ye çıkarılmasıyla metal yükleme oranlarının arttığı tespit edilmiştir. Sentez süresi uzadığında ise yükleme oranlarının daha da yükseldiği, ancak metalin kristal boyutlarının büyümesiyle termal kararlılığın azaldığı gözlemlenmiştir. Katalizörlerin TGA eğrileri Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Pt/rGO-CNT katalizörler için farklı poliol sentez koşulları ile elde edilmiş TGA eğrileri

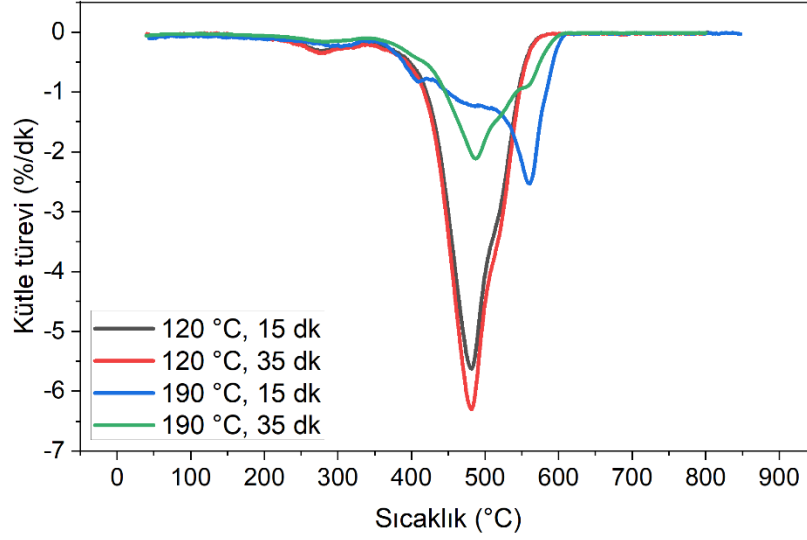
Şekil 4.3'te görülen sentez koşulları kıyaslandığında en yüksek metal yükleme oranına (%37) 190 °C sıcaklıkta ulaşıldığı, 120 °C sıcaklıkta ise metal yükleme oranının hedeflenen orandan (%40) oldukça düşük kaldığı görülmüş olup, sentez süresinin 15 dk'dan 35 dk'ya çıkartılmasının bu oranı yeterince yükseltmediği görülmüştür. Karışıma verilen bu ek güç sebebiyle yükleme oranları yüksek olmuştur. Elde edilen katalizörlerin yükleme oranları Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. *Pt/rGO-CNT katalizörlerin farklı poliol sentez koşullarında elde edilmiş olan metal yükleme oranları (M2 yöntemi kullanılarak %40 yükleme hedeflenmiştir)*

Koşul	Metal yükleme oranı (ağırlıkça %)
190 °C, 15 dk	37
190 °C, 35 dk	38
120 °C, 15 dk	1
120 °C, 35 dk	6

Tabloda görüldüğü üzere, incelendiğinde, 190 °C sıcaklıkta sentezlenen Pt/rGO-CNT katalizörlerde en yüksek metal yükleme oranına 35 dk sürede ulaşıldığı görülmektedir (%38). Ancak, aynı sıcaklıkta 15 dk sürede yapılan sentezde de benzer bir yükleme oranı (%37) elde edilmiştir. Aradaki farkın yalnızca 1 puan olduğu dikkate alındığında, deney süresinin 15 dk'dan 35 dk'ya çıkarılmasının yükleme veriminde anlamlı bir artış sağlamadığı söylenebilir. Bu sonuç, yüksek sıcaklıkta kısa süreli sentezin, metal yükleme oranını etkili bir şekilde maksimize ettiğini göstermektedir. Bu nedenle, %1'lik küçük bir artış için deney süresini iki katına çıkarmak verimlilik açısından daha uygun bir yaklaşım olarak görülmemektedir. 15 dk süreyle yapılan sentez hem enerji tasarrufu hem de verimlilik açısından daha uygun bir seçenek olarak öne çıkmaktadır.

Katalizörlerin DTG eğrileri Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Katalizör ve destek materyallerinin DTG eğrileri

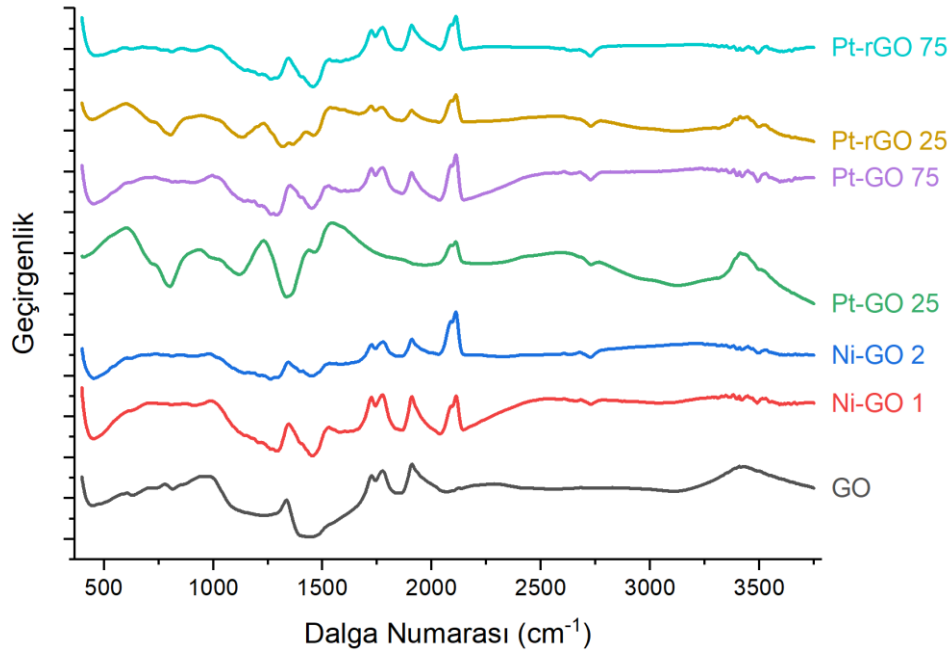
Şekil 4.4'te görüldüğü üzere rGO-CNT destekli katalizörler 400 °C'da yanmaya başlamıştır. Farivar ve ark. birkaç farklı ticari grafen oksit ile yapmış oldukları TGA analizlerinin sonucunda, grafen oksitin 353-578 °C aralığında pik vererek kütlesinin %45'ini kaybettiğini ve bu pikin sebebinin karbon örgüsünün dağılması olduğu belirtilmiştir [124].

M2 yöntemi'nin rGO-CNT destekli katalizörlerde metal nanopartiküllerin homojen dağılımını sağlayarak yükleme verimliliğini ve termal kararlılığı artırdığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta (190 °C) 15 dk sürede elde edilen metal yükleme oranı %37 iken, rGO destekli katalizörle ulaşılan yükleme oranı neredeyse aynı seviyededir (~%38). rGO-CNT karışımı için kullanılan M1 yöntemi yerine daha etkin karıştırmaya sahip olan M2 kullanıldığında, sadece rGO desteği içeren katalizörler ile elde edilen verime ulaşılmıştır. Bu da karıştırma etkinliğinin artışının sadece CNT yayılımını değil, Pt yayılımını da etkilediğini göstermektedir.

4.2. FTIR Analizleri

4.2.1. Kolloidal yöntem ile sentezlenmiş katalizörler

Kolloidal yöntem ile sentezlenmiş katalizörlerin FTIR analiz sonuçları Şekil 4.5'te verilmiştir.

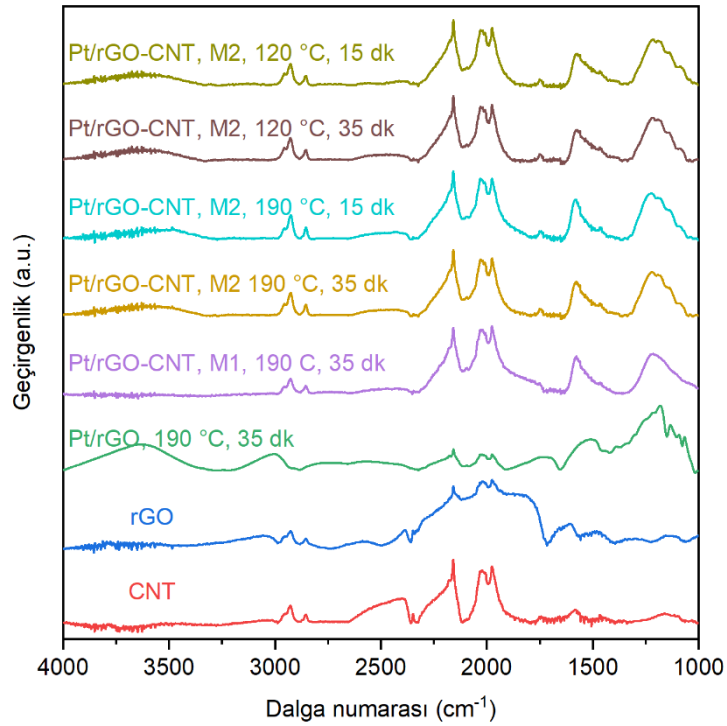


Şekil 4.5. Kolloidal yöntem ile sentezlenmiş Pt/GO, Pt/rGO ve Ni/GO katalizörlerin FTIR eğrileri

GO destek materyalinin FTIR sonuçlarında 3600 cm^{-1} dalga numarasında O-H piki görülürken Şekil 4.5'teki metal yüklenmiş katalizörlerin FTIR eğrilerinde bu pik görülmemiştir. Monoatomlar O-H fonksiyonel gruplarına kolayca tutunurlar, katalizörlerin FTIR eğrilerinde bu grupların gözükmemesi bu noktalarının büyük çoğunluğunun yüklenen metal tarafından kapatıldığını göstermektedir [125]. $1600\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki dalgalanma C-O-C gerilimini göstermektedir, bu durum epoksi gruplarının indirgenme ile elimine edilmediğini göstermektedir [126]. 2908 cm^{-1} 'deki pik CH ve CH₂ gerilmesini göstermektedir. Bu durum katalizör sentez işlemi sırasında bir miktar alifatik grup oluşmuş olabileceğini göstermektedir.

4.2.2. Mikrodalga destekli poliöl yöntemi ile sentezlenmiş katalizörler

Katalizörler ve destek materyallerinin FTIR sonuçları Şekil 4.6'de verilmiştir.



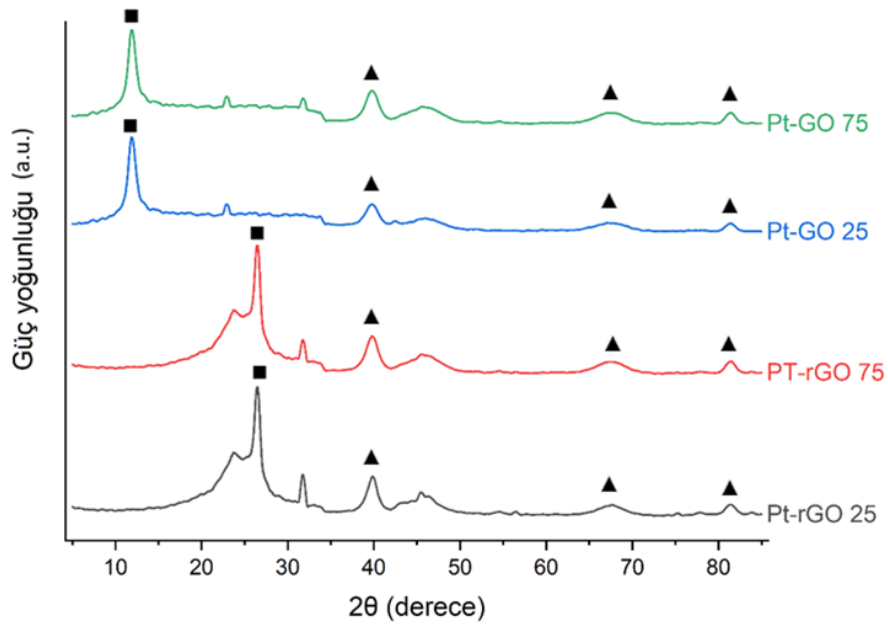
Şekil 4.6. Katalizör ve desteklerin FTIR eğrileri

Grafen oksit destek materyalinin FTIR sonuçlarında 3600 cm^{-1} dalga numarasında O-H piki görülürken Şekil 4.6'deki Pt yüklenmiş katalizörün FTIR eğrisinde bu pik görülmemiştir. Monoatomlar O-H fonksiyonel gruplarına kolayca tutunurlar, katalizörlerin FTIR eğrilerinde bu grupların gözükmemesi bu noktalarının büyük çoğunluğunun Pt tarafından kapatıldığını göstermektedir [125]. $1600\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki dalgalanma C-O-C gerilimini göstermektedir, bu durum epoksi gruplarının indirgenme ile elimine edilmediğini göstermektedir [126]. 2908 cm^{-1} 'deki pik CH ve CH₂ gerilmesini göstermektedir. Bu durum katalizör sentez işlemi sırasında bir miktar alifatik grup oluşmuş olabileceğini göstermektedir. Sentezlenen rGO-CNT destekli katalizörler $2250\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ aralığında CNT'nin gösterdiği pikleri aynı desende göstermiştir.

4.3. XRD Analizleri

4.3.1. Kolloidal yöntem ile sentezlenmiş katalizörler

Kolloidal yöntem ile sentezlenmiş Pt/GO ve Pt/rGO katalizörlerin XRD desenleri Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. GO destek materyali üzerine Pt yüklenerek sentezlenen katalizörlerin XRD deseni (■) C, (▲) Pt

Şekil 4.7’de $2\theta = 40, 46, 67,5$ ve $81,4^\circ$ iken görülen pikler sırasıyla FCC platinin (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) kristal yapısını göstermektedir. GO ile sentezlenmiş katalizörlerde $2\theta = 12^\circ$ ’de görülen pik grafen oksidin karakteristik (1 0 0) piki olup, rGO ile sentezlenmiş katalizörlerde bu pik yok olup rGO karakteristik piki olan $2\theta = 26^\circ$ piki belirmiştir [125]. Sentezlenen katalizörlerin kristal boyutu Debye Scherrer eşitliği ile hesaplanmış ve bulgular Tablo 4.4’de verilmiştir.

Tablo 4.4. Koloidal yöntem ile sentezlenmiş Pt/GO ve Pt/rGO katalizörlerin XRD verileri ile hesaplanmış kristal boyutunun sıcaklık ile değişimi

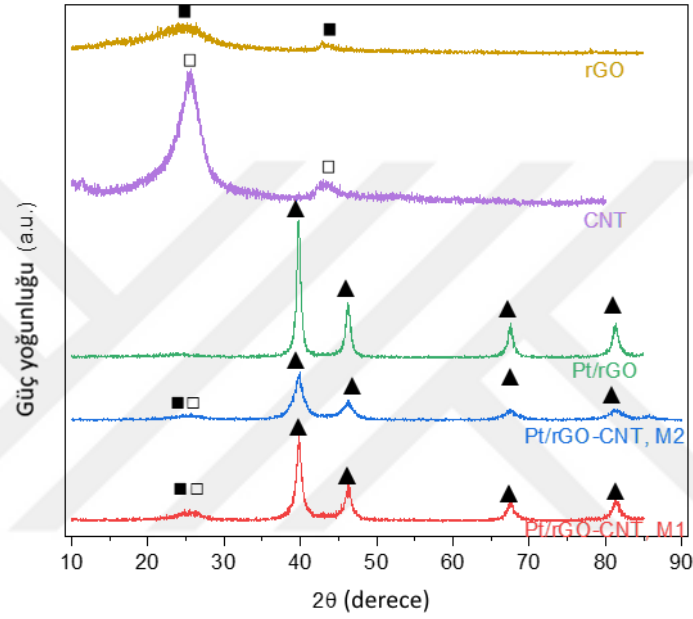
Katalizör Adı	Sentez Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Kristal boyutu (nm)
Pt-GO 25	25	5,16
Pt-GO 75	75	8,11
Pt-rGO 25	25	5,70
Pt-rGO 75	75	7,32

Tablo 4.4’de görüldüğü üzere sentez sıcaklığının artması ile kristal boyutu da artmıştır. Bu durum literatür ile uyumlu olup, yüksek sıcaklıklarda deney süresinin düşürülmesi gerektiğini göstermektedir [125].

4.3.2. Mikrodalga destekli poliol yöntemiyle sentezlenmiş katalizörler

4.3.2.1. Karıştırma yönteminin etkisi

Karıştırma yönteminin katalizörlerin XRD desenleri ve Pt kristal boyutu üzerine etkisi incelenmiştir. Tüm deneylerde, metal yükleme oranı %40 olacak şekilde Pt yüklemesi yapılmış; sentez sıcaklığı 190 °C ve sentez süresi 35 dakika olarak sabit tutulmuştur. Katalizör ve destek malzemelerinin XRD desenleri Şekil 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.8. Katalizör ve destek malzemelerinin XRD desenleri (@190 °C, 35 dk) (■) C, (□) CNT-rGO, (▲) Pt

Şekil 4.10'da $2\theta = 40, 46, 67,5$ ve $81,4^\circ$ iken görülen pikler sırasıyla FCC platinin (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) kristal yapısını göstermektedir. $2\theta = 26^\circ$ bölgesinde görülen pik rGO karakteristik pikidir. Lagarteria ve ark. platinik asit ve grafen oksit ile gerçekleştirilen poliol prosesi sonrasında grafen oksitin $2\theta = 12^\circ$ 'de verdiği pikin yok olarak yerini rGO tarafından verilen $2\theta = 26^\circ$ pikine bıraktığını gözlemlemiştir [125].

Kullanılan ticari CNT'nin XRD deseninin $2\theta = 24^\circ$ 'de verdiği pik hekzagonal yapıdan kaynaklı 002 pikidir. $2\theta = 43^\circ$ 'de gözlemlenen pik ise grafitik yüzeylerden kaynaklıdır [127]. $2\theta = 24^\circ$ piki sentezlenen katalizörlerde de görülmektedir. Bu bölgede aynı zamanda rGO'dan kaynaklı pik ($2\theta = 26^\circ$) bulunmaktadır, ancak bu pik Pt/rGO katalizörde oldukça sönüktür. Bu pikin sönük olması rGO yüzeyinin büyük bir kısmının Pt ile kaplanmış olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, Pt/rGO-CNT katalizörlerin

bu bölgede verdiği pikler incelendiğinde, M1 yöntemi ile sentezlenmiş olan katalizörün verdiği pik daha güçlüdür. Aynı bölgede CNT de pik veriyor olduğundan dolayı, sadece XRD sonuçlarına bakılarak Pt'nin hangi bileşene tutunduğu sonucuna varılamaz, ancak bu bölgede daha belirgin pik olması, bu bileşenlerden en az birinin üzerindeki Pt dispersiyonunun yetersiz olduğuna işaret etmektedir. M1 yönteminin daha güçsüz bir dispersiyona sahip olması beklenen bir durum olduğundan dolayı, bu yöntem ile sentezlenen katalizörün bu bölgede daha belirgin bir pik vermiş olması bu durumu kanıtlar niteliktedir. Söz konusu pikin davranışı, TGA analizi sonucu ile birlikte düşünüldüğünde, dispersiyonun düşüşü hem destek materyali kaynaklı pikin belirgin kalmasına, hem de metal yükleme oranının düşük kalmasına sebep olmuştur.

Katalizörlerin kristal boyutları Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanarak Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.5. Destek materyali ve karıştırma yönteminin Pt kristal boyutuna etkisi (@190 °C, 35 dk)

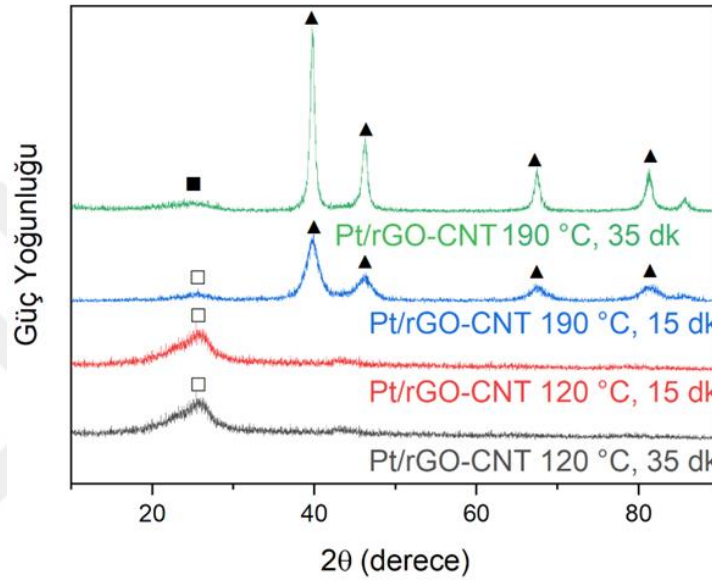
Katalizör	Kristal Boyutları (nm)			
	Pt 200	Pt 220	Pt 311	Ortalama
Pt/rGO	11,6	9,5	9,2	10,1
Pt/rGO-CNT, M1	8,9	6,9	8,7	8,2
Pt/rGO-CNT, M2	7,1	5,5	6,9	6,5

Tablo 4.7'de görüldüğü üzere katalizöre CNT eklenmesi Pt kristal boyutunu düşürmüştür. TGA sonuçları katalizöre CNT eklenmesinin metal yükleme oranını düşürdüğünü göstermekteydi, dolayısıyla M1 yöntemi ile daha düşük Pt kristal boyutuna ulaşılması Pt yükleme oranının düşüklüğünden kaynaklıdır. M2 yönteminin kullanımı ile kristal boyutunun daha da fazla düşmesi ise metal yükleme oranı ile açıklanamaz, çünkü 2. Yöntemin kullanımı ile Pt/rGO ile aynı metal yükleme oranına ulaşılmaktadır. Bu durum karıştırma yönteminin sadece rGO-CNT dispersiyonunu değil, destek üzerindeki Pt dispersiyonunu da arttırmasından kaynaklıdır. Dispersiyonun artması, kümelenmeleri ve dolayısıyla ortalama Pt kristal boyutunu azaltmaktadır.

PEM yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin ideal kristal boyutu 2-5 nm olarak belirtilmektedir [128–132]. Bu aralığa en yakın kristal boyutu M2 yöntemi ile sentezlenen Pt/rGO-CNT ile elde edilmiştir.

4.3.2.2. Sıcaklık ve sentez süresinin etkisi

Sentez sıcaklığı ve süresinin katalizörlerin XRD desenleri ve Pt kristal boyutları üzerine etkisi, sabit koşul olarak M2 yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Pt/rGO-CNT katalizörleri, %40 hedeflenen metal yükleme oranı ile farklı sıcaklık ve süre kombinasyonlarında sentezlenmiştir. Katalizör ve destek malzemelerinin XRD desenleri Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9. Poliol sentez koşullarının katalizörlerin XRD desenlerine etkisi (■) C, (□) CNT-rGO, (▲) Pt (@M2 yöntemi)

Şekil 4.9’da $2\theta = 40, 46, 67,5$ ve $81,4^\circ$ iken görülen pikler sırasıyla FCC platinin (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) kristal yapısını göstermektedir. $2\theta = 26^\circ$ bölgesinde görülen pik rGO karakteristik pikidir [125].

CNT içeren katalizörlerin $2\theta = 24^\circ$ ’de verdiği pik hekzagonal yapıdan kaynaklı 002 pikidir. $2\theta = 43^\circ$ ’de gözlemlenen pik ise grafitik yüzeylerden kaynaklıdır [127]. Bu bölgede aynı zamanda rGO’dan kaynaklı pik ($2\theta = 26^\circ$) bulunmaktadır.

Katalizörlerin kristal boyutları Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanarak Tablo 4.6’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Sentez koşullarının Pt kristal boyutuna etkisi (Pt/rGO-CNT katalizörleri)

Koşul	Kristal Boyutları (nm)			
	Pt 200	Pt 220	Pt 311	Ortalama
120 °C, 15 dk	-	2,49	-	2,49
120 °C, 35 dk	-	2,95	-	2,95
190 °C, 15 dk	3,86	2,97	3,83	3,55
190 °C, 35 dk	7,10	5,50	6,90	6,50

Tablo 4.6’da görüldüğü üzere, sentez sıcaklığı ve süresinin artması Pt kristal boyutunu önemli ölçüde etkilemektedir. 190 °C’de 15 dakika süreyle sentezlenen katalizörde ortalama kristal boyutu 3,55 nm iken, aynı sıcaklıkta süre 35 dakikaya çıkarıldığında bu değer 6,50 nm’ye yükselmiştir. Bu artış, sentez süresinin uzamasının Pt nanopartiküllerinin büyümesine ve aglomerasyonuna neden olduğunu göstermektedir.

120 °C’de sentezlenen katalizörlerde kristal boyutları daha küçük olmasına rağmen, bu sıcaklıkta elde edilen metal yükleme oranları oldukça düşüktür (%1 ve %6). Düşük metal yükleme oranları, katalizör performansını olumsuz etkileyebilir.

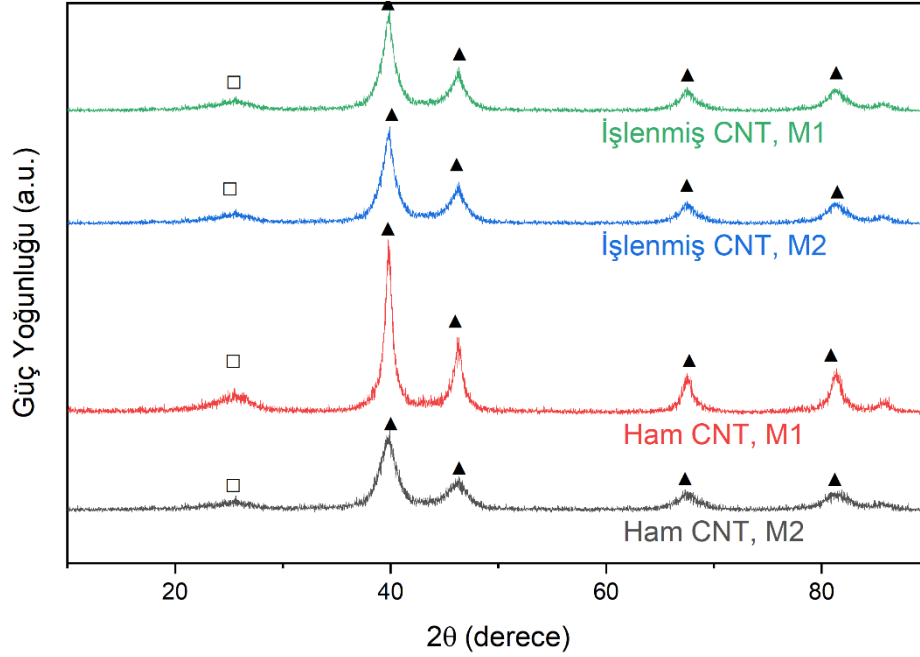
Literatürde, PEM yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörlerin ideal Pt kristal boyutunun 2-5 nm arasında olduğu belirtilmektedir [128–132]. Bu bağlamda, 190 °C’de 15 dakika süreyle sentezlenen Pt/rGO-CNT katalizörü, hem yeterli metal yükleme oranı (%37) hem de ideal kristal boyutuna (3,55 nm) ulaşarak en optimal özelliklere sahiptir.

Sentez süresinin artması, kristal boyutunun büyümesine yol açmaktadır. Örneğin, 190 °C’de sentez süresinin 15 dakikadan 35 dakikaya çıkarılması, ortalama kristal boyutunu 3,55 nm’den 6,50 nm’ye yükseltmiştir. Bu durum, uzun sentez süresinin Pt nanopartiküllerinin kristal büyümesine neden olduğunu göstermektedir. Kristal boyutunun ideal aralığın üzerine çıkması, katalizörün elektrokimyasal aktif yüzey alanını azaltarak performansını olumsuz etkileyebilir.

Sonuç olarak, yüksek sıcaklıkta (190 °C) ve kısa sürede (15 dk) gerçekleştirilen sentez koşulları, Pt/rGO-CNT katalizörleri için hem yüksek metal yükleme oranı hem de ideal kristal boyutuna ulaşmak açısından en uygun şartlar olarak belirlenmiştir. Sentez sıcaklığının düşürülmesi veya sürenin uzatılması, metal yükleme oranını ve kristal boyutunu olumsuz etkileyerek katalizör performansını düşürmektedir.

4.3.2.3. CNT'ye uygulanan ön işlemin etkisi

Asitli ön işleme tabi tutulmuş CNT ile ve ham CNT ile, farklı karıştırma yöntemleri ile (M1, M2) sentezlenmiş Pt/rGO-CNT katalizörlerin XRD desenleri Şekil 4.10'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Katalizörlerin XRD desenleri (□) CNT-rGO, (▲) Pt

Şekil 4.10'de $2\theta = 40, 46, 67,5$ ve $81,4^\circ$ iken görülen pikler sırasıyla FCC platinin (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) ve (3 1 1) kristal yapısını göstermektedir. $2\theta = 26^\circ$ bölgesinde görülen pik rGO karakteristik pikidir [125].

Katalizörlerin $2\theta = 24^\circ$ 'de verdiği pik CNT'nin hekzagonal yapısından kaynaklı 002 pikidir. $2\theta = 43^\circ$ 'de gözlemlenen pik ise grafitik yüzeylerden kaynaklıdır [127]. Bu bölgede aynı zamanda rGO'dan kaynaklı pik ($2\theta = 26^\circ$) bulunmaktadır [37, 121, 133].

Katalizörlerin kristal boyutları Debye-Scherrer eşitliği ile hesaplanarak Tablo 4.7'de verilmiştir.

Tablo 4.7. *Pt/rGO-CNT katalizörlerin Pt kristal boyutuna CNT'ye uygulanan ön işlem ile karıştırma yönteminin etkisi*

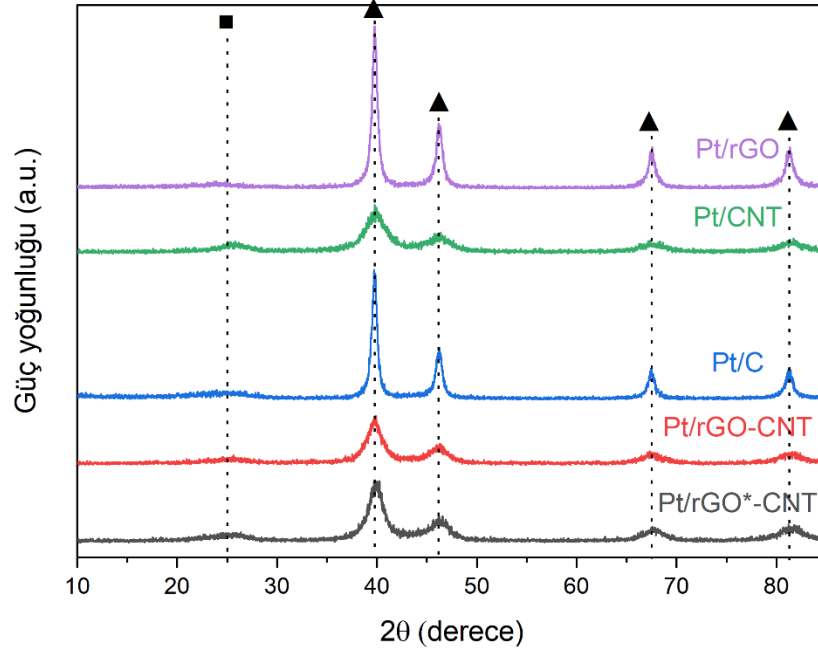
CNT'ye uygulanan asitli ön işlem	Karıştırma yöntemi	Kristal boyutu (nm)
-	1	8,20
-	2	3,55
+	1	4,21
+	2	4,13

Tablo 4.7’de görüldüğü üzere CNT’ye asitli ön işlem uygulanması, karıştırma yönteminin etkisini azaltmaktadır. Karıştırma yöntemi uzatılarak (M2 yöntemi) kristal boyunun 8,20 nm’den literatürde belirtilen ideal 3-5 nm aralığına [128–132] getirilmesi sağlanmıştı. Bu aralığa daha tutarlı bir şekilde ulaşılabilmesi ve rGO-CNT dispersiyonun artırılabilmesi için ek olarak CNT’ye asitli ön işlem uygulanmıştır. Tablodan da görüldüğü üzere, asitli ön işlem uygulanması kristal boyutunu ideal aralıkta tutmuş ve karıştırmanın etkisini azaltmıştır. Bu durum asit aktivasyonu sonrasında CNT yüzeyinde oluşan -COOH, -OH ve -C=O fonksiyonel gruplarından kaynaklıdır. GO’nun rGO’ya indirgenmesi sırasında yüzeyinde belirginleşen -O, -OH, -C=O ve -COOH fonksiyonel gruplarının, CNT yüzeyindeki gruplar ile etkileşimi sonucunda bir dispersiyon gerçekleşmektedir.

Asit aktivasyonu ile elde edilen CNT’lerin rGO içindeki dağılımının mekanik karıştırmadan daha iyi olma nedeninin, CNT yüzey kimyasında ve yapısında meydana gelen farklı değişikliklerden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Asit aktivasyonu, CNT yüzeyinde işlevsel gruplar ve kusurlar oluşturarak, malzemenin uyumluluğunu ve rGO ile etkileşimini artırır. Bu eklenen işlevsel gruplar arasında karboksilik asitler (-COOH), hidroksil grupları (-OH) ve karbonil grupları (-C=O) CNT’nin hidrofilik özelliğini artırır ve daha fazla etkileşim sağlar. Bu durum agregasyonu azaltır ve dispersiyonu geliştirir. Bununla birlikte, mekanik karıştırma, başlangıçta dağılımı sağlayan bir kesme kuvveti (sheer force) uygular, ancak CNT’lerin yüzey kimyasını veya yapısını değiştirmez, bu da asit aktivasyonuna kıyasla daha az etkili bir dağılıma neden olur. Dolayısıyla asit aktivasyonu ile sağlanan yüzey modifikasyonunun, CNT’lerin dispersiyonunu arttırdığı ve XRD sonucunda elde edilen Pt kristal yapısının gösterdiği değişimin bunun işaretçisi olduğu düşünülmektedir [134–136].

4.3.2.4. Destek materyalinin etkisi

Destek materyalinin etkisinin incelenmesi için aynı poliol sentez koşullarında (190 °C, 15 dk, M2) rGO, CNT, C, rGO-CNT ve rGO*-CNT (rGO*: önceden indirgenmiş GO) destekli platin katkılı katalizörler sentezlenmiş ve XRD desenleri Şekil 4.11’de verilmiştir.



Şekil 4.11. Destek materyalinin platin katkılı katalizörlerin XRD desenlerine etkisi (190 °C, 15 dk, M2)
(■) C, (▲) Pt

Şekil 4.11’te görülen XRD desenleri, tüm numunelerde yaklaşık 40°, 46°, 67° ve 81° 2θ konumlarında FCC-Pt fazına ait (111), (200), (220) ve (311) yansımaların bulunduğunu ortaya koymaktadır. Bu durum, sentez sırasında platin alaşımlaşması veya oksitlenmesi gibi faz dönüşümlerinin gerçekleşmediğini göstermektedir. Pik konumlarının değişmemesiyle birlikte tam-eni-yarım-maksimum (FWHM) değerleri destek türüne göre anlamlı ölçüde farklıdır: Pt/C numunesinde (111) tepesinin belirgin biçimde dar olması ortalama kristal boyutunun 8–9 nm aralığında olduğunu, rGO-CNT ve rGO*-CNT numunelerinde ise aynı tepenin genişleyerek 3–4 nm’ye karşılık gelen daha küçük kristaller verdiğini göstermektedir. Bu bulgu, elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA) verileriyle tutarlıdır; daha küçük kristaller daha yüksek ECSA sağlamıştır.

Destek fazına ilişkin pencerede, yaklaşık 24–26° bölgesinde karbon yapılarından gelen sinyaller öne çıkmaktadır. CNT içeren katalizörlerde 2θ ≈ 24°’te hegzagonal

sıralanmaya karşılık gelen (002) piki belirginleşmiş, bu durum çok duvarlı nanotüplerin düzenli grafitik tabakalarını işaret etmiştir. rGO destekli numunelerde ise aynı bölgedeki tepe genişlemiş ve hafifçe 26°'ye kayarak kısmen indirgenmiş GO tabakalarının düzensiz grafen istifiyle örtüşmüştür. rGO-CNT bileşiminde CNT'nin grafitik omurgası ve rGO yapraklarının amorf katkısı üst üste geldiğinden bu bölgedeki pikin şekli her iki destek tipinin birleşik karakterini yansıtmaktadır. rGO*-CNT ve rGO-CNT difraktogramlarının karbon penceresinde neredeyse aynı profili vermesi, poliol ortamındaki indirgenmenin GO üzerindeki oksijenli grupları zaten yeterince uzaklaştırdığını, dolayısıyla ön indirgenme adımının kristal yapıda ek bir düzenlenme yaratmadığını göstermektedir.

Platin piklerinin genişliğinin CNT içeren numunelerde rGO destekliye kıyasla daha da artması, nanotüp yüzeyinde oluşan Pt nanoparçacıklarının rGO yapraklarına nazaran daha iyi dağılması yerine, boru kıvrımlarında birbirine yakın çekirdeklenmesiyle açıklanabilir. Bu nedenle yalnızca CNT destekli katalizörde kristal boyutu küçülse bile ECSA, rGO-CNT kadar yükselmemiştir. Öte yandan Pt/C'nin keskin Pt tepeleri ve yüksek BET alanına rağmen çok düşük ECSA değeri, dar mikrogözenek sisteminin platinin derine nüfuz etmesini engellemesi ve yüzeyde büyücek kümeler oluşturmasıyla ilişkilidir. Böylelikle XRD bulguları, destek mimarisinin Pt kristal boyutu ve dağılımı üzerindeki belirleyici rolünü; rGO-CNT yapısının hem küçük kristaller hem de erişilebilir alan sağlayarak en yüksek katalitik etkinliğe zemin hazırladığını doğrulamaktadır.

Bu katalizörlerin Debye-Scherrer eşitliği kullanılarak hesaplanmış Pt kristal boyutları Tablo 4.8'da verilmiştir.

Tablo 4.8. Destek materyalinin Pt kristal boyutuna etkisi

Katalizör	Pt kristal boyutu (nm)
Pt/rGO	14,6
Pt/CNT	4,6
Pt/C	12,4
Pt/rGO-CNT	4,1
Pt/rGO*-CNT	3,9

Tablo 4.8'da yer alan kristal boyutları, destek mimarisinin platin taneciklerinin çekirdeklenme ve büyüme davranışı üzerinde belirleyici olduğunu açık biçimde göstermektedir. Pt/rGO numunesinde 14,6 nm'yi bulan ortalama tanecik çapı, GO

tabakalarının geniş fakat kimyasal olarak hâlâ kısmen oksijenli yüzeylerinde platin çekirdeklerinin serbestçe büyüebildiğini göstermektedir. Grafen levhaları çok sayıda bağlanma noktası sunsa da katmanlar arası difüzyonun zorluğu iri kristal oluşumunu engelleyememiştir.

Yalnız CNT desteğiyle sentezlenen katalizörde kristal boyutu 4,6 nm'ye gerilemiştir. Nanotüplerin yüksek eğrilik yarıçapı ve hidrofobik yüzeyi, platin çekirdeklerinin belirli aralıklarda dağılmasını kolaylaştırmış; buna karşın düzlemsel adsorpsiyon noktası eksikliği, CNT dış çeperlerinde kısmen kümelenmeye yol açmıştır. Bu durum ECSA'nın rGO-CNT'ye kıyasla daha düşük kalmasını açıklayan ek bir etmendir.

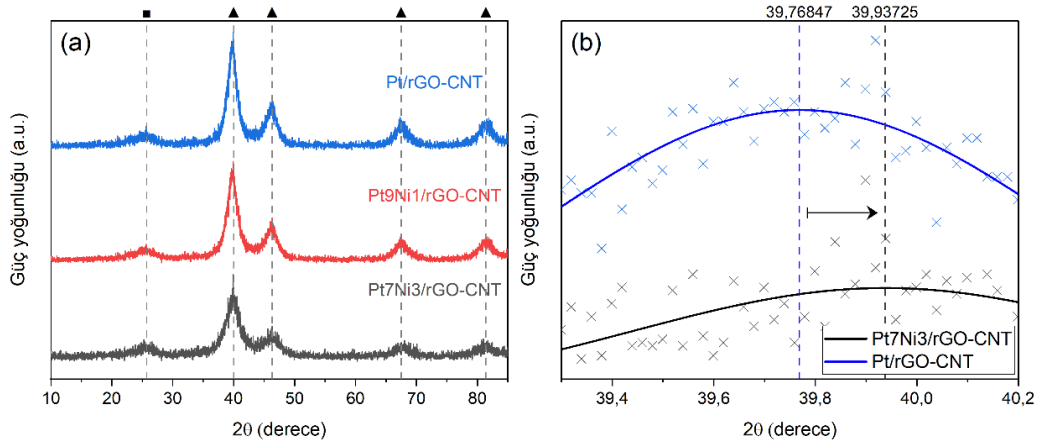
En küçük tanecik çapları rGO-CNT bileşimlerinde ölçülmüş; ön indirgenme yapılmamış numune 4,1 nm, rGO*-CNT ise 3,9 nm değerine ulaşmıştır. rGO* varyantının yalnızca 0,2 nm daha küçük kristal vermesi, poliol ortamında etilen glikolün indirgeme gücünün GO üzerindeki oksijenli grupları zaten yeterince uzaklaştırdığını; dolayısıyla ek indirgenme adımının kristal boyutuna anlamlı katkı yapmadığını göstermektedir.

Pt/C katalizöründe 12,4 nm'lik kristal boyutu, karbon siyahı üzerindeki mikrogözeneklerin platin hareketini sınırladığı, dolayısıyla platinin elektrot yüzeyinde büyük kümeler oluşturduğunu destekler niteliktedir. SEM'de gözlenen ~100 nm'lik öbekler, XRD ile tahmin edilen kristal boyutunun çok üzerinde toplu yapılar içerdiğini ve aktif yüzeyin büyük bölümünün ulaşılabilir halde kaldığını doğrulamaktadır.

Sonuç olarak, rGO-CNT tabanlı destek mimarisi hem grafen düzlemlerinin geniş bağlanma alanını hem de CNT'lerin iletken kanallarını birleştirerek platin taneciklerinin en homojen ve küçük boyutta dağılmasını sağlamış; bu da önceki ECSA ve polarizasyon bulguları ile uyumlu biçimde elektrokimyasal performansı maksimize etmiştir.

4.3.2.5. Katalizöre nikel eklenmesinin etkisi

Pt/rGO-CNT katalizörlerin aktivitesinin artırılması ve Pt maliyetinin düşürülmesi amacıyla Pt metaline ek olarak Ni metali eklenerek, bimetalik katalizörler sentezlenmiştir. Bu katalizörlerin XRD desenleri Şekil 4.12a'da verilmiştir.



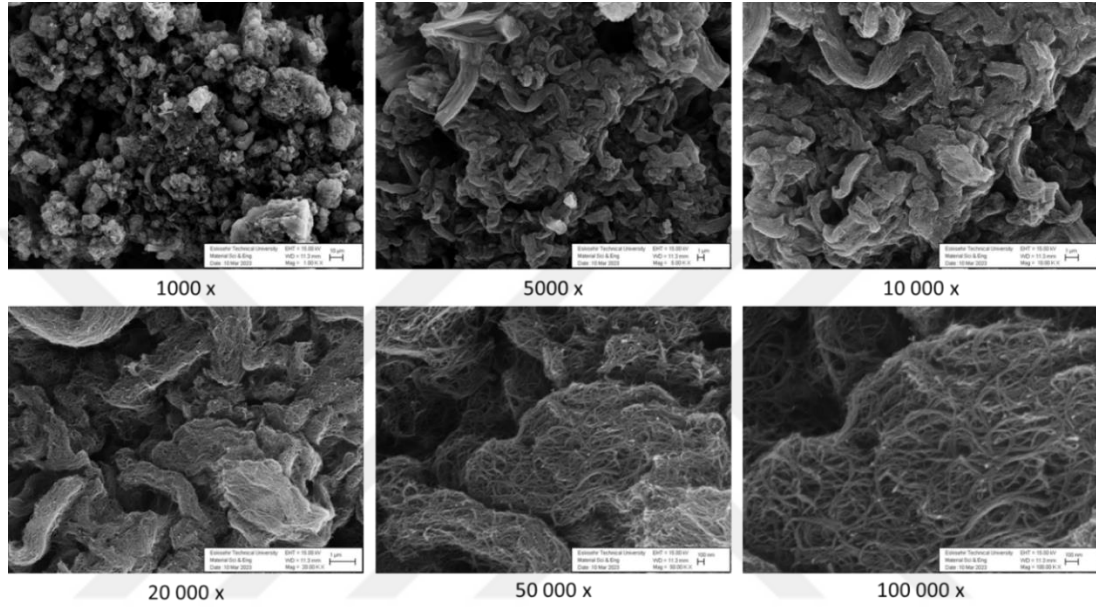
Şekil 4.12. (a) Bimetalik PtNi/rGO-CNT katalizörlerin XRD desenleri (b) Nikel ile alaşımlanma sonucu FCC 111 Pt pikinde oluşan kayma

Şekil 4.12a’da görüldüğü üzere bimetalik katalizörler, monometalik katalizör ile benzer konumlardaki benzer Pt ve C piklerini göstermişlerdir. Nikel içeren malzemeler genellikle $2\theta = 11,3^\circ$, $33,4^\circ$, 60° bantlarında α -Ni(OH)₂ piki gösterirler [137]. Ancak şekildeki desenlerde bu bantlarda FCC nikel pikleri görülmemiştir. Bunun sebebi, bu piklerin monometalik olarak nikel içeren malzemelerde gözükmesi ancak nikelin kendisinden daha büyük bir atom yarıçapına sahip bir başka metal ile, örneğin Pt, tamamıyla alaşım yapması durumunda görülmemesidir. Ni atom yarıçapının (1,24 Å) Pt’den (1,39 Å) daha küçük olması örgü parametresini daraltır, Bragg eşitliği gereği 2θ değerini büyütür. Bu tarz durumlarda bir nikel piki gözükmez, ancak nikelin alaşım içindeki varlığı (111) FCC platinin $2\theta = 39,78^\circ$ bandında verdiği pikin, sağa doğru kayması ile anlaşılır [138]. Bu durum Şekil 4.12b’de görülmektedir. Nikel içeren bimetalik katalizörün Pt (111) piki $+0,17^\circ$ sağa kaymıştır. Bu kayma durumu alaşım içindeki nikel oranı arttıkça artar bu nedenle alaşım içindeki nikel oranı %30 olan katalizör ile bu durum gözlenebilmiş, ancak %10 olan katalizör bir kayma göstermiş olsa bile bu miktar XRD analiz cihazının gürültü payının içinde kalacağı için ölçülememiştir. Söz konusu kayma işleminin olması ve bahsedilen bağımsız nikel piklerinin görülmemiş olması, nikelin tamamen alaşımlanmış olduğunu gösterir.

4.4. SEM Görüntüleri

4.4.1. Destek materyallerinin SEM görüntüleri

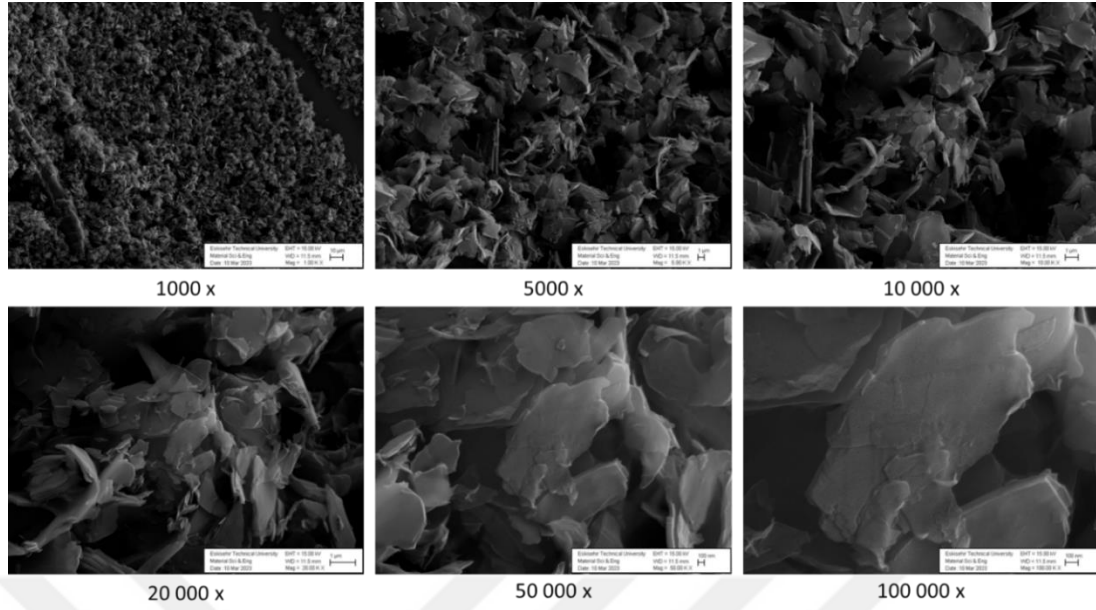
Hummers yöntemi ile sentezlenen rGO desteği ile ticari CNT desteğin SEM görüntüleri çekilmiştir. CNT destek materyalinin SEM görüntüsü Şekil 4.13’da verilmiştir.



Şekil 4.13. CNT destek materyalinin SEM görüntüsü

Şekil 4.13’da Nanografi firmasından temin edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler görülmektedir. Görüntüler incelendiğinde karbon nanotüplerin kalınlığının yaklaşık 27,79 nm olduğu görülmüştür. Bu değer tedarikçi firmanın belirtmiş olduğu 28-48 nm aralığındaki molekül dış çapına uygundur.

rGO destek materyalinin SEM görüntüsü Şekil 4.14’de verilmiştir.

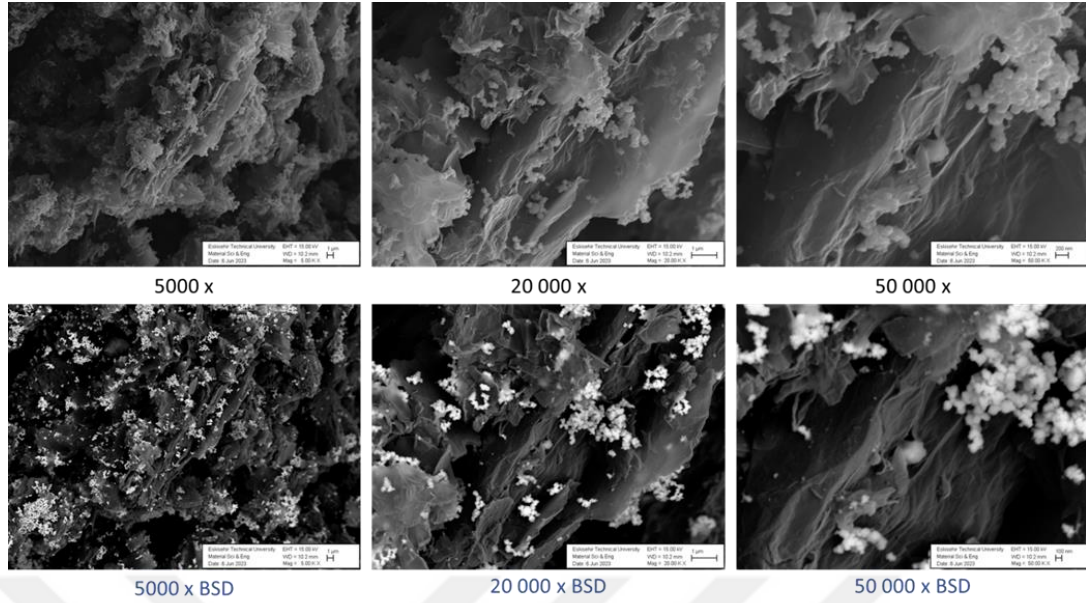


Şekil 4.14. *rGO destek materyalinin SEM görüntüsü*

Şekil 4.14’de sentezlenmiş olan rGO’nun katmansı yapısı görülmektedir. Literatürde indirgenmiş grafen oksit sentezinin gereğinden uzun yapılması durumunda eksfoliasyon (katmanların birbiri üstüne kıvrılması) olacağı belirtilmektedir [132]. Çekilmiş olan SEM görüntülerinde ise eksfoliasyon sorunu olmadığı, katmanların düzlemsel şekilde olduğu görülmektedir.

4.4.2. CNT katkısının etkisi

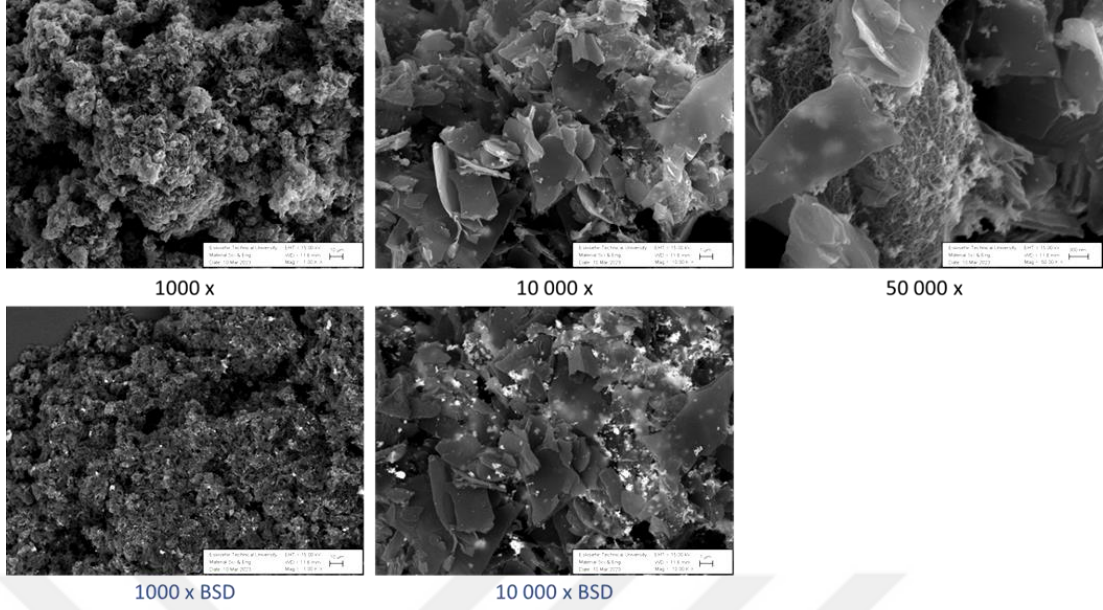
Katalizörlerin içerdiği rGO desteğine CNT eklenmesinin yüzey morfolojisine büyük etkisi olmaktadır. Bu nedenle sadece rGO desteği içeren ve rGO-CNT desteği içeren, aynı koşullarda sentezlenmiş iki katalizörün SEM görüntüleri kıyaslanmıştır. Söz konusu katalizörler mikrodalga destekli poliol sentez yöntemi ile, M1 yöntemi kullanılarak, %40 Pt yüklemesi hedeflenerek sentezlenmiştir. Bu katalizörlerden birisi olan %40 Pt/rGO’nun SEM görüntüsü Şekil 4.15’de verilmiştir.



Şekil 4.15. %40 Pt/rGO katalizörün SE ve backscatter dedektörü ile çekilmiş SEM görüntüleri

Şekil 4.15’de görüldüğü üzere %40 Pt/rGO katalizörde oldukça yüksek miktarda platin kümelenmesi gözlemlenmiştir. Platinlerin daha belirgin olarak görülebilmesi için BSD ile de çekim yapılmış ve platin kümeleri belirginleşmiştir. BSD ile destek materyalin içine nüfuz etmiş olan platinler de görülebilmekte olup, 20.000 büyütmedeki BSD ve SE dedektörün görüntüleri karşılaştırıldığında bir miktar platinin rGO’nun daha alt katmanlarına nüfuz edebilmiş olduğu görülmektedir. XRD analizi sonucunda Pt nanopartikül çapı 8,2 nm olarak bulunmuş olup, SEM görüntülerindeki Pt küreciklerinin ortalama çapı da 130 nm olarak ölçülmüştür. XRD analizinde (200), (220) ve (311) FCC platinin kristal boyutu ölçüldüğünden dolayı kürecik halindeki platin öbekleri ile farklı sonuç bulunmuş olması beklenen bir durumdur.

Aynı yöntemle (Poliol, M1) ve aynı Pt yüklemesi ile (%40) sentezlenmiş olan çift destekli Pt/rGO-CNT katalizörün SEM görüntüleri Şekil 4.16’da verilmiştir.



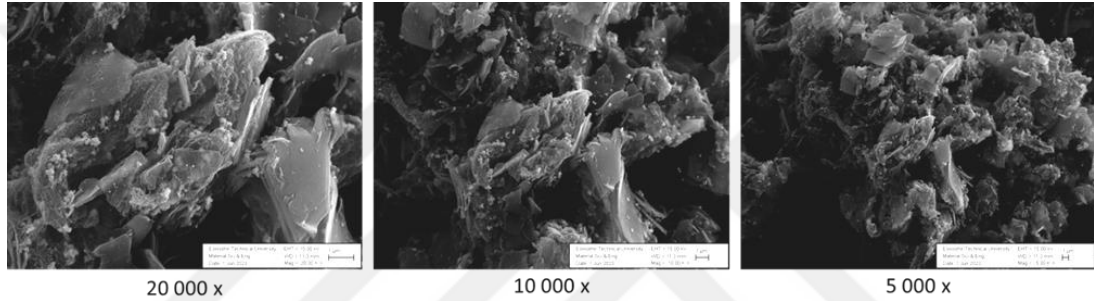
Şekil 4.16. %40 Pt/rGO-CNT M1 katalizörün SE ve BSD ile çekilmiş SEM görüntüleri

Şekil 4.16 'de görüldüğü üzere CNT ve rGO'lar birbiri içinde yeterince karışmamıştır. CNT'ler öbek halinde bulunmaktadır. BSD ile alınan görüntüler incelendiğinde rGO katmanları arasında, %40 Pt/rGO katalizöre göre daha fazla Pt nüfuz ettiği görülmektedir. Bu durum CNT'nin rGO katmanlarının arasında köprü işlevi görmesinden kaynaklıdır. Ancak CNT'lerin çoğunun öbek halinde kalmasından dolayı, M2 yöntemi ile bu durum iyileştirilmiştir.

4.4.3. Pt yükleme oranının etkisi

Pt yükleme oranının katalizör morfolojisine etkisinin incelenmesi için 4.4.2 bölümünde bahsedilmiş Pt/rGO-CNT katalizörü aynı yöntem ile ancak %20 Pt yükleme oranı ile sentezlenmiştir ve SEM görüntüleri Şekil 4.17'da verilmiştir.

Şekil 4.18’de karıştırma yönteminin değiştirilmesinin faydası görülmektedir. CNT kümelerinin boyutu azaltılmış, CNT’lerin rGO yüzeyine yayılması sağlanmıştır. Şekil 4.18 (c)’de bu durum oldukça belirgin olup, CNT katmanları arasına CNT’lerin yerleşebilmiş olduğu görülmektedir. Ayrıca M2 yönteminin kullanılmış olduğu bu görüntüler ile aynı sıcaklık ve yükleme oranında ancak M1 yöntemi ile sentezlenmiş katalizörün görüntüleri kıyaslandığında Pt’nin rGO katmanları arasına çok daha fazla nüfuz etmiş olduğu görülmektedir. Şekil 4.18’de görülen (c) bölgesinin farklı büyütme oranlarındaki görüntüleri Şekil 4.19’de verilmiştir.

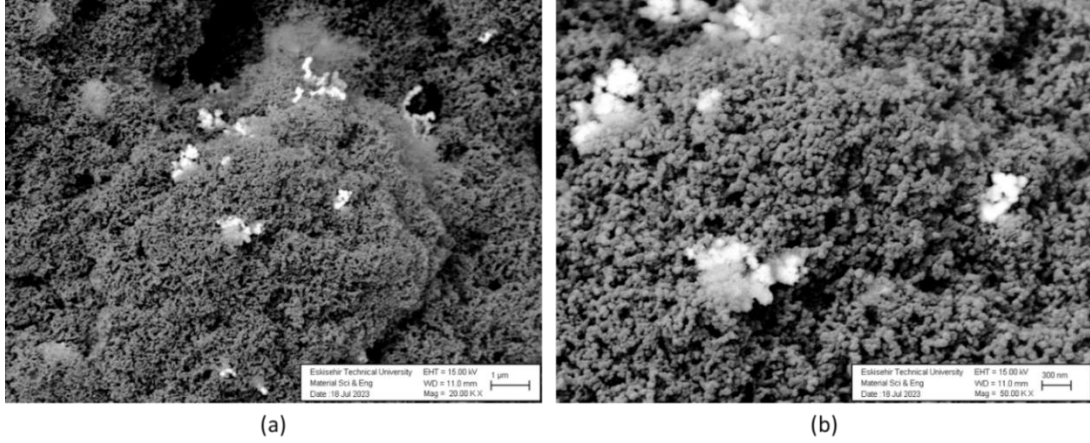


Şekil 4.19. %40 Pt/rGO-CNT M2 katalizörün farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri

Şekil 4.19’deki daha düşük büyütme oranlarındaki görüntüler incelendiğinde, saf rGO ve şu ana kadar sentezlenmiş diğer rGO içeren katalizörlerin düşük büyütme oranlarındaki görüntülerinde görülen rGO katmanlarının üst üste binmiş yapısının dağıtılarak farklı açılarda düzlemler oluşturulduğu görülmüştür. Bu durum CNT’nin rGO düzlemleri arasına girerek düzlemlerin üst üste binmesini önlemesinden kaynaklı olup, bu tez kapsamında elde edilmek istenen sonuçtur.

4.4.5. Destek materyalinin etkisi

Destek materyalinin etkisinin incelenmesi için, mikrodalga destekli poliol yöntemi ile, M1 yöntemi kullanılarak %40 Pt/C katalizör sentezlenmiş ve SEM görüntüleri Şekil 4.20’de verilmiştir.

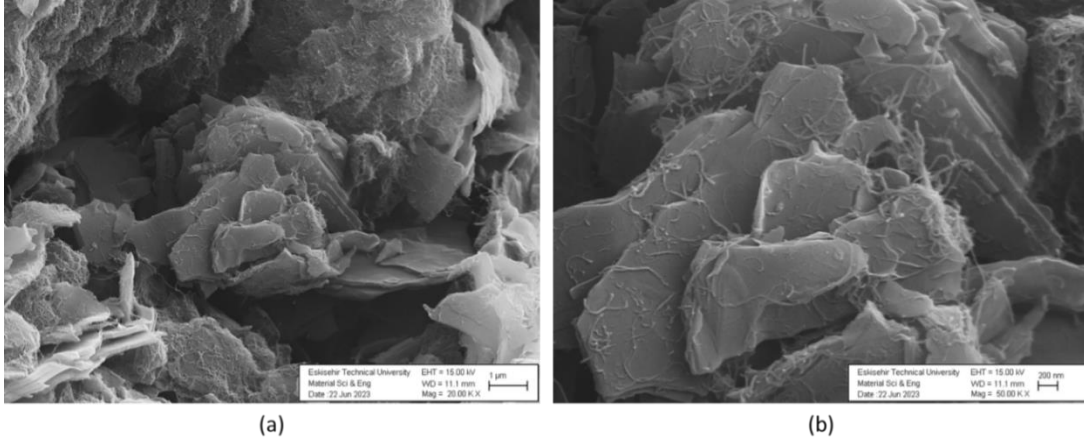


Şekil 4.20. %40 Pt/C katalizörün backscatter dedektörü ile çekilmiş olan SEM görüntüleri (a) 20.000x (b) 50.000x yaklaştırma

Şekil 4.20’de görüldüğü üzere %40 Pt/C katalizörde oldukça büyük platin kümeleri gözlemlenmiştir. Platinlerin daha belirgin olarak görülebilmesi için BSD ile çekim yapılmıştır. SE lensi ile aynı bölgeden alınan görüntüde Pt kümeleri çevre bileşenler ile aynı renkte gözüktüğü ve ayırt edilemediği için SE görüntüsü verilmemiştir. Bu katalizöre yapılmış olan XRD analizi sonucunda Pt nanopartikül çapı 8,4 nm olarak bulunmuş olup, SEM görüntülerindeki Pt küreciklerinin ortalama çapı da 130 nm olarak ölçülmüştür. XRD analizinde (200), (220) ve (311) FCC platinin kristal boyutu ölçüldüğünden dolayı kürecik halindeki platin öbekleri ile farklı sonuç bulunmuş olması normaldir. Pt/C katalizörün SEM görüntüleri Pt/rGO ve Pt/rGO-CNT görüntüleri ile kıyaslandığında Pt kümelenmelerinin dispersiyonunun daha kötü olduğu, ancak 20.000 yaklaştırmadaki görüntüden görüleceği üzere desteğin daha alt katmanlarına nüfuzun gerçekleştiği görülmektedir. Literatürdeki Pt/C katalizörlerin SEM görüntüleri ile kıyaslama yapıldığında, Pt/C’ye daha uygun bir sentez koşulu kullanıldığında daha iyi bir dispersiyon elde edilebileceği görülmüştür. Bu tez kapsamında rGO-CNT destekli katalizörler için geliştirilmiş yöntemin karbon destek için uygun olmadığı görülmektedir.

4.4.6. CNT’ye uygulanan asit ön işleminin etkisi

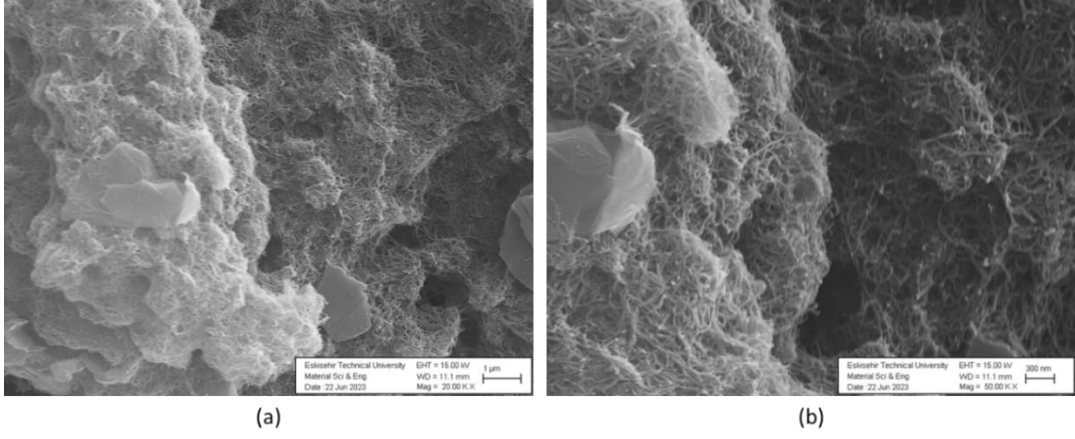
Şekil 4.21’te asit ön işlemleri CNT ve M2 yöntemi kullanılarak sentezlenmiş olan %40 Pt/CNT-rGO katalizörün SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.21. Asit ön işlemleri uygulanmış CNT ve M2 yöntemiyle sentezlenmiş %40 Pt/rGO-CNT katalizörün SEM görüntüleri (a) 20.000x (b) 50.000x

Şekil 4.21’te görüldüğü üzere, asit ön işlemleri ve etkin karıştırma yönteminin kullanımı CNT-rGO dispersiyonunu büyük ölçüde iyileştirmiş olup CNT öbeklerini azaltmıştır. Aynı zamanda deney süresinin 15 dk olarak tutulması Pt kümelenmelerinin oluşmasını önlemiştir. M1 yöntemi ile istenilen Pt yükleme oranlarına ulaşılabilmesi ancak 35 dk sentez süresiyle mümkün olmaktadır. M2 yöntemi ile bu sorun giderilmiş ve istenilen yükleme oranına 15 dk deney süresinde ulaşılması sağlanmıştır. Deney süresinin kısılması sayesinde Pt kümelenmelerinin oluşumu da önlenmektedir. CNT ön işlemleri ile rGO-CNT dispersiyonu da istenilen düzeye ulaştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen rGO-CNT dispersiyonunun literatürdeki benzer örneklerin önüne geçmiş olduğu görülmektedir [97–100]. Bunun sebebi, literatürde asit ön işlemleri ve iki aşamalı uzun karıştırma yönteminin birlikte kullanılmamış olmasıdır.

Karıştırma veya asit ön işlemleri olmadan sentezlenmiş olan %40 Pt/rGO-CNT katalizörün SEM görüntüleri Şekil 4.22’te verilmiştir.

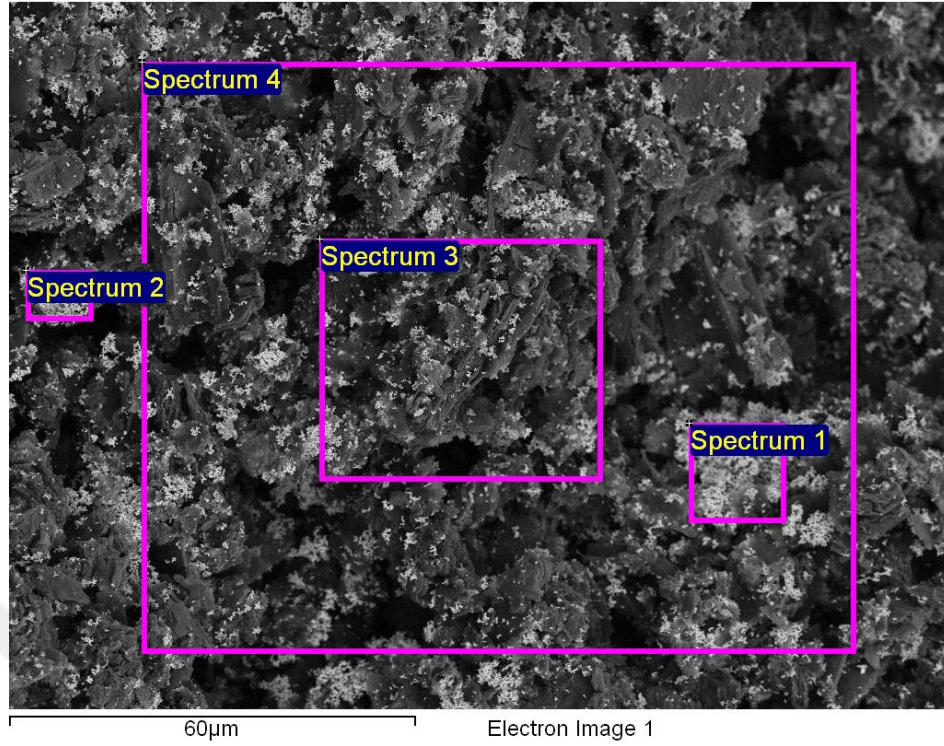


Şekil 4.22. *Ham CNT ve M1 yöntemiyle sentezlenmiş %40 Pt/rGO-CNT katalizörün SEM görüntüleri (a) 20.000x (b) 50.000x*

Dispersiyonun artırılması için herhangi bir işlemin yapılmamış olduğu Şekil 4.22 ile dispersiyonu arttırmak için asit ön işlemi ve uzun karıştırma yönteminin kullanıldığı Şekil 4.21 kıyaslandığında, CNT kümelenmeleri arasındaki fark belirgin bir şekilde görülmektedir. Dolayısıyla dispersiyonun artırılması için asit ön işlemi ve etkin karıştırmanın bir arada kullanımının gerekli olduğu sonucuna varılmaktadır.

4.5. Karıştırma Yöntemi, Destek Tipi ve Pt Yükleme Oranının EDS Analizlerine Etkisi

%40 Pt/rGO katalizörün EDS analizinin çekilmiş olduğu bölgeler Şekil 4.23’de, bu bölgelerde tespit edilmiş olan elementlerin tipi ve miktarı Tablo 4.9’de verilmiştir.



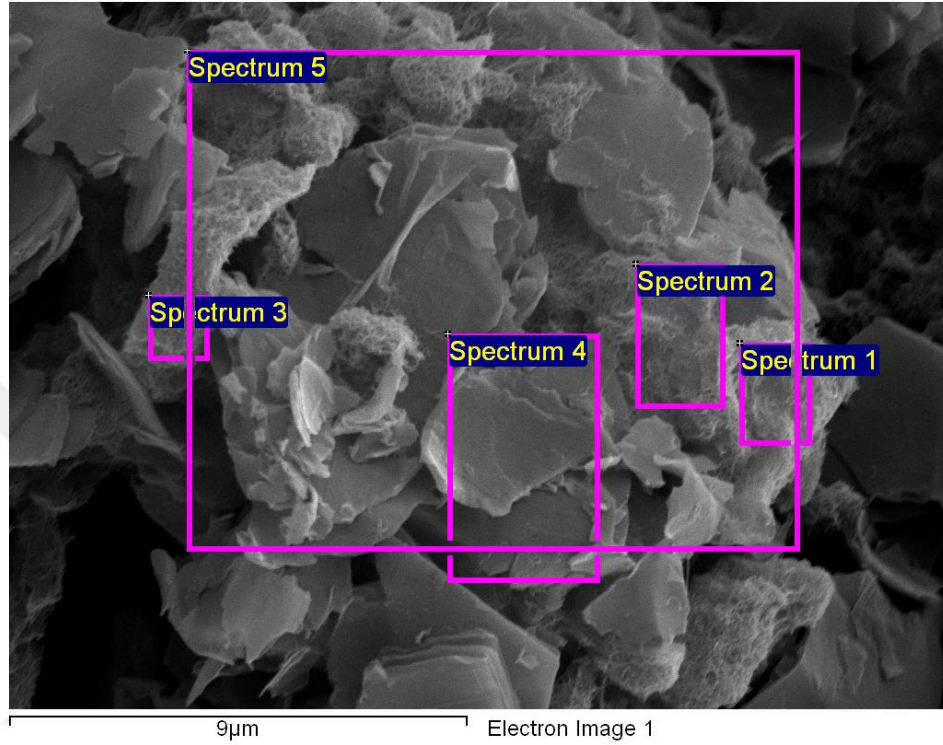
Şekil 4.23. %40 Pt/rGO katalizörün EDS analizi yapılan bölgeleri

Tablo 4.9. %40 Pt/rGO katalizörün EDS analiz sonuçları

Spektrum	C (ağırlıkça %)	Pt (ağırlıkça %)
1	20	80
2	19	81
3	57	43
4	53	46

Tablo 4.9’de görüldüğü üzere %40 yükleme hedeflenmiş Pt/rGO katalizörün metal yükleme oranı %46’dır. TGA analizi sonucunda bu oran %40 olarak hesaplanmıştır. EDS ve TGA ile bulunan sonuçlar birbirine yakın olmakla birlikte farklı olmasının sebebi EDS analizinin katalizörün 100 µm x 100 µm gibi ufak bir yüzeyine odaklanmış olması, TGA analizinin ise 8 mg katalizör ile yapılmasıdır. Spektrum 1 ve 2’de Pt kümelenmesi olduğu düşünülen bölgeler seçilmiş ve EDS sonuçlarına göre bu bölgelerde %80 Pt olduğu görüldüğü bu kümelenmelerin Pt partikülleri olduğu kanıtlanmıştır. Spektrum 3, ciddi bir Pt kümelenmesi olmayan bir bölgeden seçilmiş olduğu için Pt oranı diğerlerine göre daha düşüktür.

%20 Pt/rGO-CNT katalizörün EDS analizinin çekilmiş olduğu bölgeler Şekil 4.24’de, bu bölgelerde tespit edilmiş olan elementlerin tipi ve miktarı Tablo 4.10’de verilmiştir.



Şekil 4.24. %20 Pt/rGO-CNT katalizörün EDS analizi yapılan bölgeleri

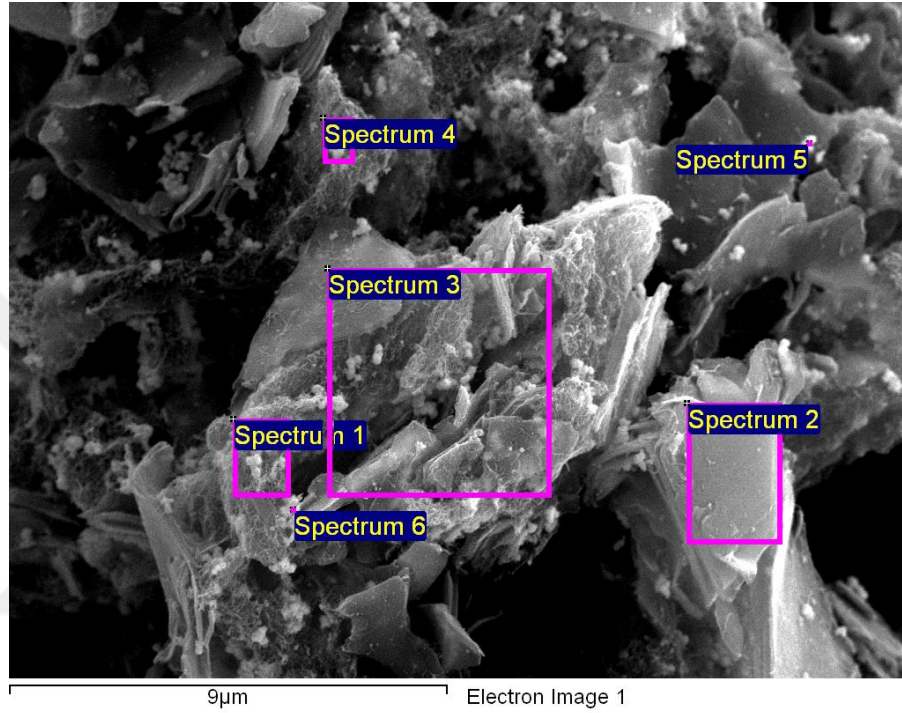
Tablo 4.10. %20 Pt/rGO-CNT katalizörün EDS analiz sonuçları

Spektrum	C (ağırlıkça %)	Pt (ağırlıkça %)
1	87	13
2	87	13
3	87	13
4	87	13
5	89	11

Tablo 4.10’de görüldüğü üzere katalizörün farklı bölgelerinden seçilen 1-4 spektrumlarının hepsinde Pt oranı %13’tür. Bölgelerin CNT’ce zengin veya rGO’ca zengin olması Pt oranını etkilememiştir. Daha geniş bir bölge olan 5. Spektrumda ise Pt yükleme oranı %11 olarak ölçülmüştür. Bu katalizörün TGA analizi sonucunda Pt yükleme oranı %9,2 olarak ölçülmüş olup, EDS analizi ile elde edilen sonuca yakın olmak

ile birlikte farklıdır. Bu fark, EDS analizinin katalizörün ufak bir bölümüne odaklanmasından kaynaklıdır.

M2 yöntemi ile sentezlenmiş %40 Pt/rGO-CNT katalizörün EDS analizinin çekilmiş olduğu bölgeler Şekil 4.25’de, bu bölgelerde tespit edilmiş olan elementlerin tipi ve miktarı Tablo 4.11’da verilmiştir.



Şekil 4.25. %40 Pt/rGO-CNT katalizörün EDS analizi yapılan bölgeleri

Tablo 4.11. %40 Pt/rGO-CNT katalizörün EDS analiz sonuçları

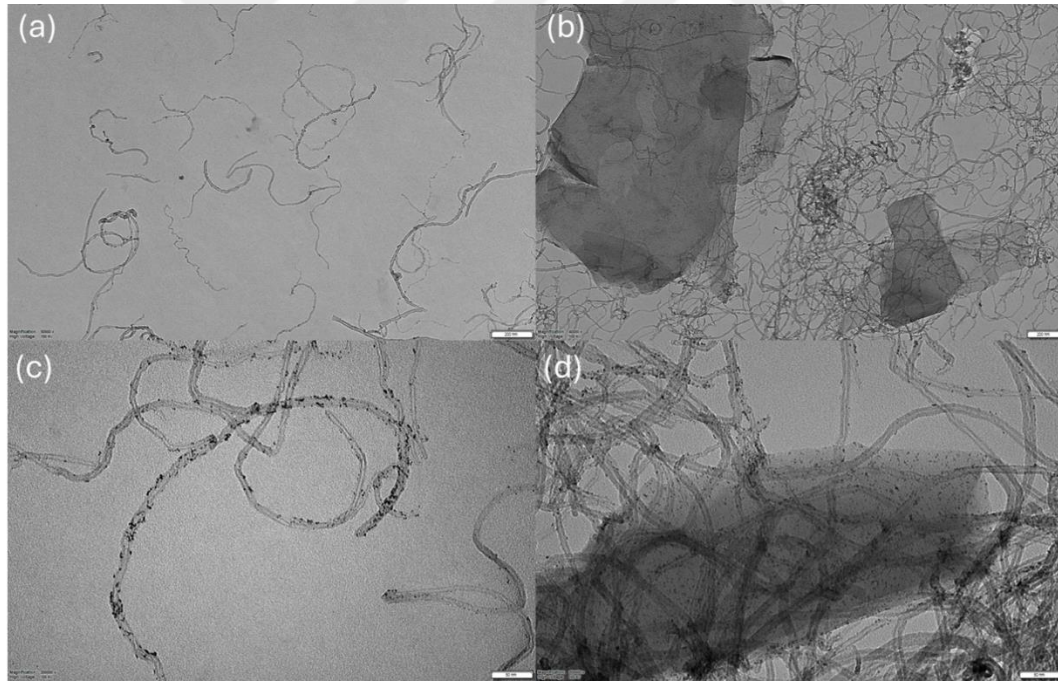
Spektrum	C (ağırlıkça %)	Pt (ağırlıkça %)
1	54	46
2	68	32
3	62	38
4	57	43
5	57	43
6	53	47

Tablo 4.11’da görüldüğü üzere M2 yöntemi ile sentezlenmiş %40 Pt/rGO-CNT katalizördeki Pt dispersiyonu, M1 yöntemi ile sentezlenmiş olan aynı tipteki katalizörden daha iyi olup, %20 Pt/rGO-CNT’den daha kötüdür, ancak CNT’ye asitli ön işlem

uygulanması ile bu sorun çözülerek, %40 Pt/rGO-CNT ile en iyi dispersiyon elde edilebilmiştir. Buradan karıştırma yönteminin iyileştirilmesinin dispersiyonu iyileştirdiği, CNT'ye asitli ön işlem uygulanmaması durumunda platin öbeklerinin sadece rGO üzerine tutunduğu ve bu nedenle Pt oranının arttırılmasının özellikle CNT içeren katalizörlerdeki yetersiz dispersiyonu daha belirgin hale getirdiğini göstermektedir. Ancak CNT'ye asitli ön işlem uygulandığı durumda, Pt aynı zamanda CNT'lerin üzerine de yüklendiğinden ve M2 yöntemi CNT dispersiyonunu da iyileştiriyor olduğundan, en iyi Pt dağılımı işlenmiş CNT + M2 yöntemi ile elde edilmiştir.

4.6. TEM Analizi

Platin ve CNT dispersiyonunun en iyi olduğu katalizör olan Pt/rGO-CNT M2 katalizörü ile geçirimli elektron mikroskopi (TEM) analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucu elde edilen görüntü Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26. Pt/rGO-CNT M2 katalizörünün TEM görüntüsü (a-b) 200 nm (c-d) 50 nm yakınlaştırma

Şekil 4.26'da verilen TEM görüntüsünde, rGO-CNT destekli yapıda Pt nanopartiküllerinin başarılı bir şekilde dağılmış olduğu gözlenmektedir. Görselde CNT'lerin karakteristik boru şeklindeki yapısı ve rGO'nun şeffaf, tabakamsı yapısı seçilebilmektedir. Bu iki karbon destek malzemesi üzerine 5–6 nm çapında koyu renkli Pt nanopartiküllerinin homojen biçimde dağılmış olduğu görülmektedir.

Bu dağılım, partiküllerin aglomerasyona uğramadan destek yüzeyine iyi tutunduğunu ve sentez yönteminin başarılı olduğunu göstermektedir. Ayrıca, nanopartiküllerin belirgin sınırlarla ayrılması, kristalliklerinin ve boyutsal kontrolün iyi olduğunu göstermektedir. rGO'nun yüksek yüzey alanı ve CNT'lerin iletkenliği sayesinde, bu yapı elektrokatalitik uygulamalar için oldukça uygundur.

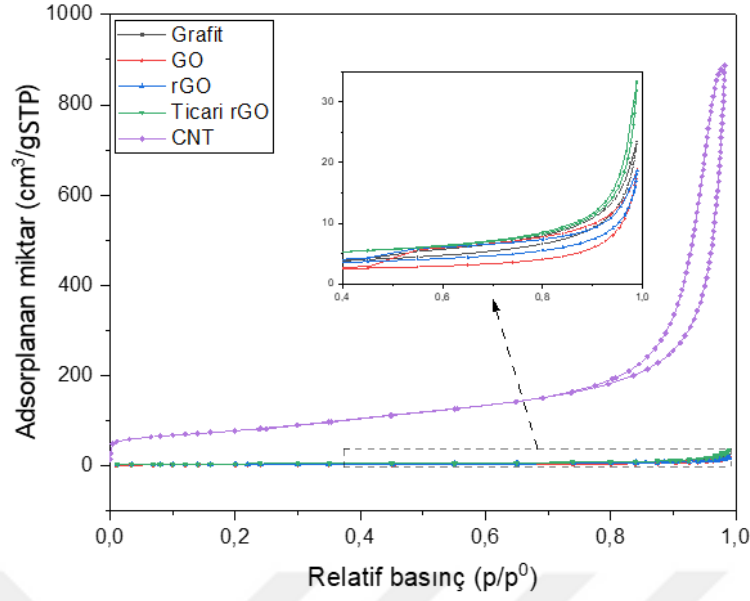
SEM görüntüleriyle birlikte değerlendirildiğinde, katalizörün homojen morfolojisinin yanı sıra, platin nanoparçacıklarının CNT yüzeyine yoğunluklu olarak ancak rGO üzerinde de uygun dağılımla yerleştiği anlaşılmaktadır. Bu da bileşik destek yapısının Pt dispersiyonu üzerinde olumlu bir etkisi olduğunu göstermektedir.

4.7. N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon Analizleri

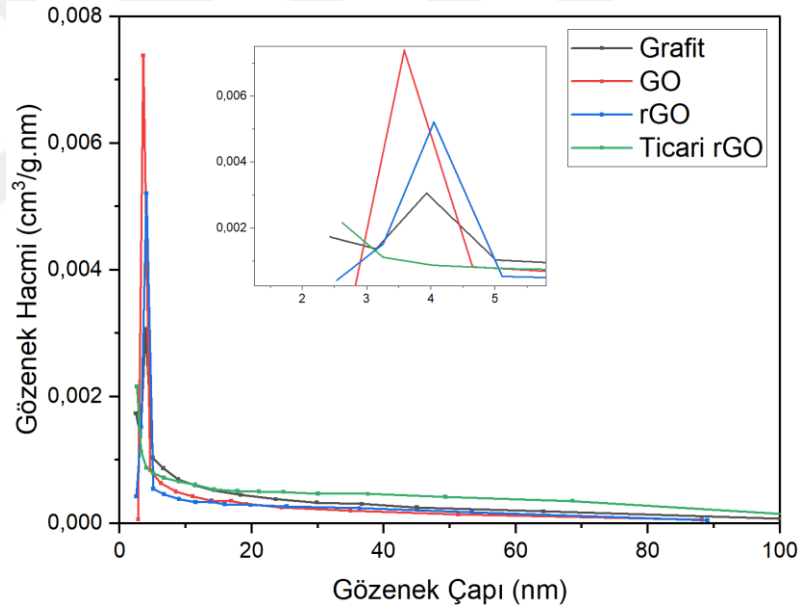
Katalizörlerin, sentezlenen ve ticari destek malzemelerinin N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon sonuçları bu bölümde verilmiştir.

4.7.1. rGO sentez aşamalarının etkisi

İndirgenmiş grafen oksit sentezinde öncelikle grafit öncü maddesinden grafen oksit elde edildi ve daha sonra bu ürün indirgenerek rGO elde edildi. Bu aşamaların desteğin gözenek yapısına etkisinin incelenmesi adına grafit, grafen oksit ve indirgenmiş grafen oksidin N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon analizleri yapılmıştır. Bunlara ek olarak ticari rGO'nun analizleri de gerçekleştirilerek, sentezlenmiş olan ürün ile kıyaslanmıştır. Pt/rGO-CNT katalizörlerdeki CNT'nin etkisinin daha verimli bir şekilde incelenebilmesi için kullanılan ticari CNT'nin analizi de gerçekleştirilmiştir. Bahsi geçen malzemelerin N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon eğrileri Şekil 4.27'de ve gözenek hacminin dağılımları Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.27. Grafit, GO, rGO, ticari rGO ve CNT'nin N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon eğrileri



Şekil 4.28. Grafit, GO, rGO ve ticari rGO'nun gözenek hacmi dağılımı

Şekil 4.27 incelendiğinde grafit, GO ve rGO'nun Tip II izotermin B histerisine sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi bu materyallerin katmanlı yapısı olup, B tipi histeri iki katman arası geçişte gözlemlenen bir durumdur. Literatürde yaygın olarak gözlemlenen durum grafit ve rGO'nun Tip II izoterme sahip olup, GO'nun izoterminin tip II'ye benzeyen bir tip IV olmasıdır. Bu çalışmada sentezlenmiş olan GO'nun izotermini daha çok Tip II sınıfına uymakta iken, tip IV ile benzerlikler göstermektedir [97, 139].

Ticari rGO daha keskin bir Tip II izoterme sahip olup, C tipi histerisi bulunmaktadır. Bu tipteki histeri, kama (wedge) şeklindeki gözenekler tarafından sergilenir. Ticari rGO'nun katmanlarının birbirine daha yapışık olması, C tipi katmansı yapı göstergesi histerinin oluşumunu önlemiş olup, gözeneklerin yapısını gösteren bir histeriye sebep olmuş olabilir.

CNT'nin izotermi tip II şeklinde olup, A tipi histeri göstermektedir. A tipi histeri, gözenek yapısının silindir şeklinde olduğunu gösterir. CNT'nin silindirik yapısı sebebiyle, bu tip bir histeri göstermiş olması normaldir. Literatürde CNT genellikle silindirik yapısı ve yüksek yüzey alanı sebebiyle Tip II izoterm göstermektedir [98, 141].

Şekil 4.28'deki gözenek çapı grafiği incelendiğinde Grafit 3,5 ile 5 nm aralığında, GO 2,9 ile 4,7 nm aralığında, rGO 3 ile 5 nm aralığında pik vermektedir. Ticari rGO pik verememiştir ancak gözenek çapı 3 nm'nin altına indikçe hacmin yükselmesi, mikro yapının işaretçisidir. Bütün maddelerin gözenek çapı ağırlıklı olarak <20 nm olup, bu durum mikro-mezo gözenek yapısına işaret etmektedir.

Bahsedilen malzemelerin BET analizleri sonucu elde edilmiş olan gözenek yapısına dair veriler Tablo 4.12'de verilmiştir.

Tablo 4.12. Destek materyallerinin BET sonuçları

Destek	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek çapı (nm)
Grafit	10,17	0,88	0,0004	0,0368	11,88
GO	7,34	1,23	0,0005	0,0296	9,56
rGO	10,44	1,57	0,0006	0,0285	10,94
Ticari rGO	15,10	2,75	0,0012	0,0496	18,65
CNT	275,07	37,95	0,0168	1,3812	17,60

Grafen oksit (GO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) gibi karbon bazlı malzemelerin sentezi birçok karmaşık adım içerir, bu adımlar sırasında malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirgin bir şekilde değişmiştir. Tablo 4.12'de görüldüğü üzere grafitten GO'ya dönüşüm sürecinde grafitten elde edilen BET yüzey alanı 10,17 m²/g iken, GO'ya dönüşüm sürecinde bu değer 7,34 m²/g olarak azalırken mikro gözenek alanı 0,88 m²/g'dan 1,23 m²/g'a yükselmiştir. Grafitin GO'ya dönüşüm süreci, grafitin kimyasal oksidasyonu ile gerçekleşir. Bu işlemde grafitin yapısına oksijen grupları

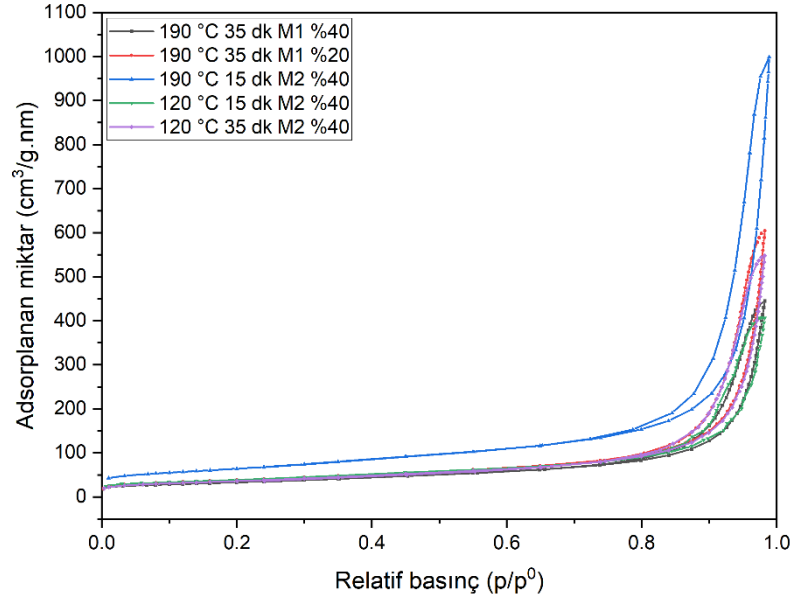
eklenir, bu da Tablo 4.12’de görüldüğü şekilde GO’nun daha yüksek mikro gözenek alanı ve gözenek hacmi gibi özelliklere sahip olmasına neden olmuştur. Bu aşama, grafen tabakaları arasında ayrılma ve gözeneklenme sürecine de yol açabilir.

GO’dan rGO’ya dönüşüm ise, genellikle GO’nun su ortamında termal indirgenmesi ile olur. Bu süreçte, GO’daki oksijen grupları kısmen veya tamamen uzaklaştırılır. Oksijen gruplarının azaltılması, materyalin yapısının restore edilmesine ve daha düşük mikro gözenek alanına ve gözenek hacmine sahip olan rGO’nun oluşumuna yol açabilmektedir, ancak bu çalışmada bahsedilen değerlerde kayda değer bir değişim görülmemiştir. Bu indirgeme süreci, aynı zamanda rGO’nun BET yüzey alanını artırabilir, çünkü indirgeme işlemi, GO’nun yapısındaki düzenliliği ve sıkışıklığı azaltabilir, böylece daha fazla aktif yüzey alanı oluşabilir. Bu çalışmada, GO’dan rGO’ya geçiş sürecinde BET yüzey alanı 7,34 m²/g’den 10,44 m²/g’a çıkmıştır.

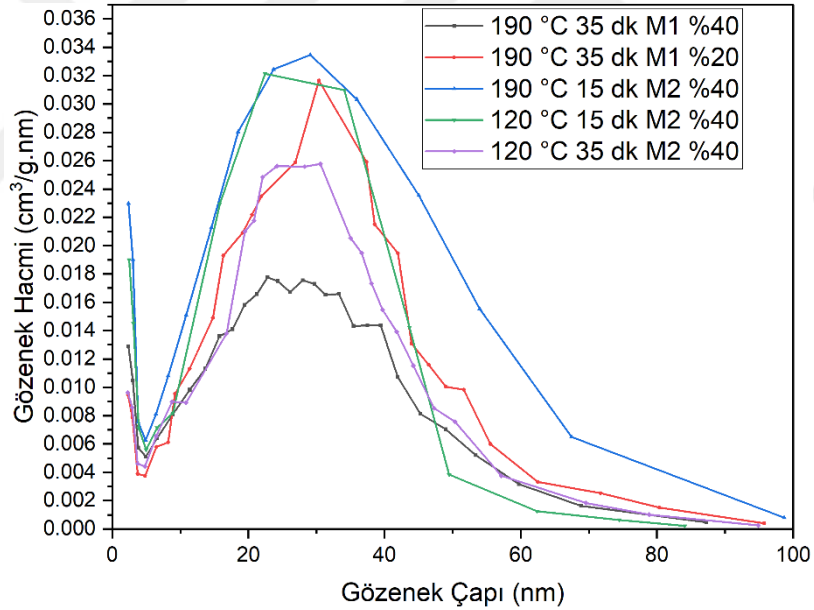
Ticari rGO, üretilen rGO’ya kıyasla belirgin şekilde daha yüksek BET yüzey alanına (15,10 m²/g karşısında 10,44 m²/g), mikro gözenek alanına (2,75 m²/g karşısında 1,57 m²/g) ve gözenek hacmine (0,0012 cm³/g karşısında 0,0006 cm³/g) sahiptir. Bu değerler arasındaki farklar, ticari rGO’nun gözeneklilik açısından daha fazla aktif yüzey alanına ve hacme sahip olduğunu gösterir. Bu durum, ticari üretim sürecinin veya ticari rGO’nun öncü maddesinin daha farklı olmasından kaynaklanmaktadır.

4.7.2. Poliöl sentez parametrelerinin etkisi

Pt/rGO-CNT katalizörlerin gözenek yapısına sentez sıcaklığının (120, 190 C), sentez süresinin (15, 35 dk) ve karıştırma yönteminin (kısa, uzun) ve metal yükleme oranının N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon eğrilerine etkisi Şekil 4.29’de, gözenek çapı dağılımına etkisi ise Şekil 4.30’de verilmiştir.



Şekil 4.29. Sıcaklık, sentez süresi, karıştırma yöntemi ve metal yükleme oranının Poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan Pt/rGO-CNT katalizörlerinin N_2 Adsorpsiyon/Desorpsiyon eğrilerine etkisi



Şekil 4.30. Sıcaklık, sentez süresi, karıştırma yöntemi ve metal yükleme oranının Poliol yöntemi ile sentezlenmiş olan Pt/rGO-CNT katalizörlerinin gözenek hacmi dağılımı

Şekil 4.29’da görüldüğü gibi, CNT içeren katalizörlerin hepsi CNT ile aynı şekilde tip II izotermin, A tipi histerisine sahiptir. A tipi histeri, silindirik şeklindeki gözenekleri göstermektedir. CNT’nin silindirik yapısı sebebiyle, bu tip bir histeri göstermiş olması normaldir. Literatürde CNT genellikle silindirik yapısı ve yüksek yüzey alanı sebebiyle Tip II izoterm göstermektedir [141, 142].

Şekil 4.30’de görüldüğü üzere katalizöre CNT eklenmesi gözenek çapı dağılımını oldukça değiştirerek katalizörlerin pik verdiği aralığı 3-5 nm’den 5-60 nm aralığına çıkarmıştır, bu durum mezoporik yapıyı göstermektedir. Ancak rGO’nun mikroporik yapısından dolayı katalizörler <5 nm civarında gözenek hacim artışı göstermeye başlamışlardır.

Poliol koşullarının katalizörlerin gözenek yapısına etkisi Tablo 4.13’te verilmiştir.

Tablo 4.13. Sıcaklık, sentez süresi, karıştırma yöntemi ve metal yükleme oranının Polioli yöntemi ile sentezlenmiş olan Pt/rGO-CNT katalizörlerinin BET sonuçlarına etkisi

Koşul (Sıcaklık, süre, karıştırma, metal yükleme)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek çapı (nm)
190 °C, 35 dk, M1, %40	117,24	12,47	0,0053	0,6914	19,25
190 °C, 35 dk, M1, %20	137,40	15,35	0,0064	0,9370	22,46
190 °C, 15 dk, M2, %40	228,21	23,75	0,0099	1,5506	22,91
120 °C, 15 dk, M2, %40	137,03	17,21	0,0075	0,6348	16,84
120 °C, 35 dk, M2, %40	128,97	10,01	0,0038	0,8496	20,71

Tablo 4.13’de görüldüğü üzere, metal yükleme oranının arttırılması BET yüzey alanı, mikro gözenek alanı ve gözenek hacimlerinde düşüşe sebep olmuştur. Bu durumun sebebi miktarı arttırılan Pt metalinin gözenekleri doldurmasıdır.

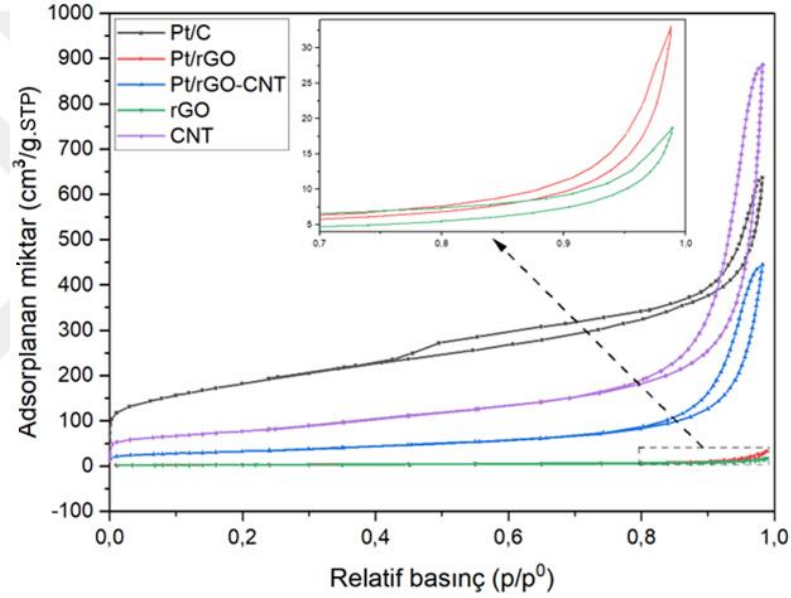
Karıştırma aşaması uzatıldığında ise BET yüzey alanı, mikro gözenek alanı ile hacmi %100’e yakın bir oranda artarken toplam gözenek hacmi yaklaşık 3 katına çıkmaktadır. Bu durum karıştırma yönteminin CNT-rGO dispersiyonunu oldukça arttırmasından kaynaklıdır, çünkü dispersiyonun artması CNT’nin oldukça yüksek olan yüzey alanının etkisini arttırmaktadır.

Sentez süresinin 15 dk’dan 35 dk’ya çıkarılması BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacminde belirgin bir düşüşe sebep olmuştur. Bunun sebebi sentez süresi arttıkça Pt kristal boyutunun ve kümelenmenin artmasıdır. Ayrıca sentez süresi Pt yükleme oranını da arttırmaktadır. Mikro gözenek hacmi küçüldüğü halde toplam gözenek hacminin artması polioli sentez yönteminin GO’nun rGO’ya indirgenmesi işlevi görmesinden kaynaklıdır. GO ile yapılan polioli sentezi sonrasında katalizörün rGO özelliği gösterdiği XRD ve FTIR analizleri ile gözlemlenmiştir. GO ile rGO’nun BET sonuçları kıyaslandığında benzer bir yüzey alanı artışı görüldüğünden dolayı, sentez süresinin uzamasının benzer bir etkiye sebep olduğu düşünülmektedir.

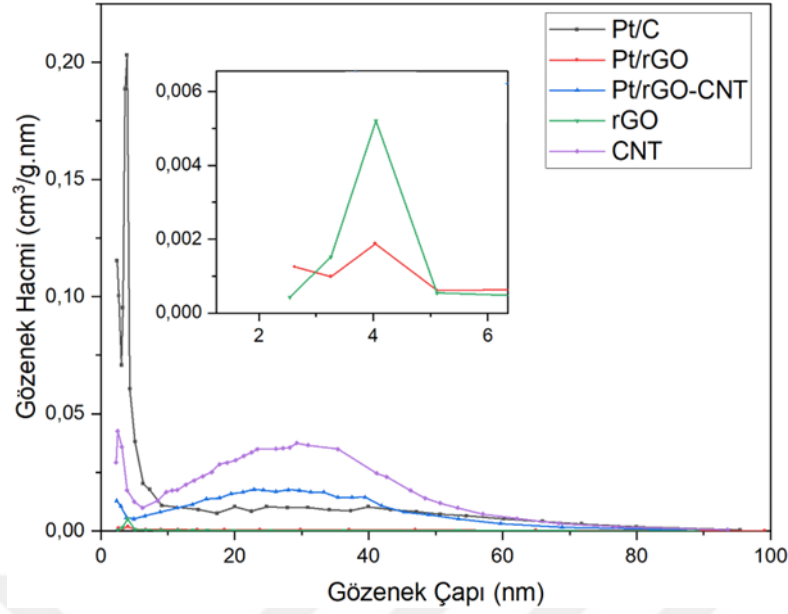
Sentez sıcaklığının artırılması BET yüzey alanını ve mikro gözenek alanını artırırken mikro gözenek hacmini ve toplam gözenek hacmini oldukça azaltmıştır. Bu durum, sentez sıcaklığı ile birlikte Pt yükleme oranının artmasından kaynaklıdır.

4.7.3. Destek materyalinin etkisi

Aynı koşullarda (poliol yöntemi ile 190 °C sıcaklıkta, 35 dk sürede) sentezlenmiş Pt/C, Pt/rGO, ve Pt/rGO-CNT katalizörlerin N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon analiz sonuçları kıyaslanarak destek materyalinin katalizörün yapısına etkisi incelenmiştir. Analiz sonucu elde edilen bulgular Şekil 4.31 ve Şekil 4.32’de verilmiştir.



Şekil 4.31. Destek tipinin poliol yöntemi ile 190 °C sıcaklıkta, 35 dk sürede sentezlenmiş katalizörlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon eğrilerine etkisi



Şekil 4.32. Destek tipinin poliol yöntemi ile 190 °C sıcaklıkta, 35 dk sürede sentezlenmiş katalizörlerin gözenek hacmi dağılımına etkisi

Şekil 4.31 incelendiğinde Pt/rGO katalizörün rGO ile aynı şekilde Tip II izotermin B histerisine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum Pt yükleme işleminin rGO'nun gözenek şeklini bozmadığını göstermektedir.

Pt/C katalizör, Tip IV izoterminin D histerisine sahiptir.

Pt/rGO-CNT katalizördeki rGO:CNT oranı 1:1 olduğu halde katalizör tamamen CNT ile aynı tipte izoterm göstermektedir. Bunun sebebi CNT'nin oldukça yüksek olan yüzey alanıdır. Ayrıca, CNT'nin rGO katmanlarını dağıtmada etkili olmasından dolayı rGO'nun katmansı yapısının sergileyeceği izoterm yerine borsal gözenekleri gösteren CNT kaynaklı izotermin öne çıktığı söylenebilir [139, 142].

Şekil 4.32'de görüldüğü üzere Pt/rGO, yükleme yapılmamış rGO gibi 3-5 nm aralığında pik vererek mikro-mezo yapı gösterirken, CNT, ve CNT yüklü katalizör 5-60 nm arasında pik yaparak mezo yapı göstermektedir. Pt/C ise kullanılan karbon siyahı ile uyumlu bir dağılım göstererek mikro-mezo yapıdadır.

Destek malzemelerinin katalizörlerin yapısal özelliklerine etkisi Tablo 4.14'te verilmiştir.

Tablo 4.14. Destek tipinin poliol yöntemi ile 190 °C sıcaklıkta, 35 dk sürede sentezlenmiş katalizörlerin BET sonuçlarına etkisi

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Mikro Gözenek Alanı (m ² /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek çapı (nm)
Pt/C	656,30	72,13	0,0273	0,8928	8,04
Pt/rGO	12,19	0,65	0,0002	0,0509	18,92
Pt/rGO-CNT	128,97	10,01	0,0038	0,8496	20,71
rGO	10,44	1,57	0,0006	0,0285	10,94
CNT	275,07	37,95	0,0168	1,3812	17,60

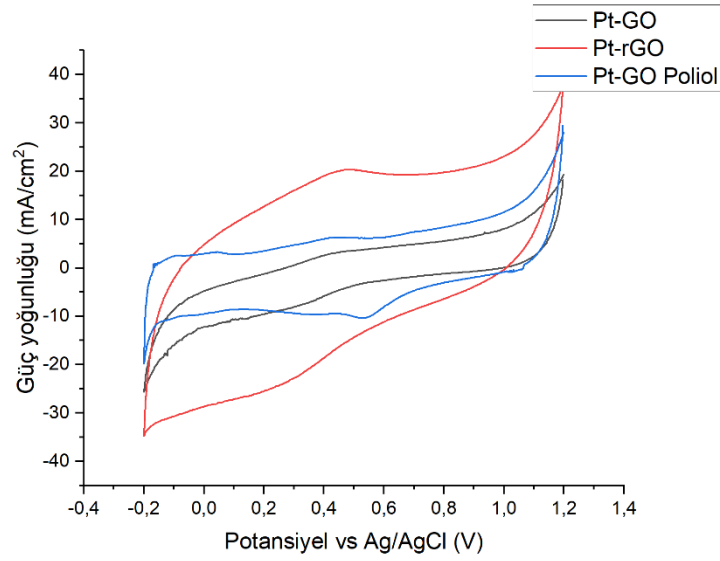
Tablo 4.14'deki verilere göre, farklı destek türlerinin BET yüzey alanı, mikro gözenek alanı ve gözenek hacmi üzerinde belirgin farklılıklar yarattığı görülmektedir. Pt/C katalizörü en yüksek BET yüzey alanına (656,30 m²/g) ve mikro gözenek alanına (72,13 m²/g) sahiptir. Diğer yandan, Pt/rGO-CNT katalizörü BET yüzey alanı (128,97 m²/g) ve mikro gözenek alanı (10,01 m²/g) açısından önemli değerlere sahipken, Pt/rGO katalizörü için bu değerler daha düşüktür. Öte yandan, rGO ve CNT destekleri, BET yüzey alanı ve mikro gözenek alanı bakımından farklılık göstermektedir. Bu veriler, farklı destek türlerinin katalizörlerin yapısal özellikleri üzerinde belirgin etkilere sahip olduğunu göstermektedir.

4.8. Döngüsel Voltametri Analizleri

Döngüsel voltametri analizleri elektrokatalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanının (ECSA) hesaplanması için yapılmıştır. ECSA değeri, katalizör aktivitesinin bir ölçüsüdür. Bu değerin yüksek olması, katalizörün kullanıldığı yakıt hücrelerinden alınan elektriksel gücün de yüksek olacağını göstermektedir, ancak bu iki değer arasında sabit bir lineer veya nonlineer orantı yoktur çünkü hücreden alınan güç ECSA dışında katalizör katmanına reaktantların difüzyonu, hücrede oluşan ohmik kayıplar, hücre tasarımı, hücreye beslenen reaktantların hızları, hücre sıcaklığı gibi birçok etmene bağlıdır.

4.8.1. Kolloidal yöntem parametrelerinin etkisi

Sentezlenmiş olan Pt destekli katalizörlerin CV eğrileri Şekil 4.33'da verilmiştir.



Şekil 4.33. Kolloidal ve poliol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/GO ve Pt/rGO katalizörlerin döngüsel voltametri eğrileri

Şekil 4.33’da görüldüğü üzere rGO desteği ile sentezlenmiş katalizörün CV pikleri GO ile sentezlenmiş olan katalizöre göre çok daha belirgindir. İki katalizörün de Pt yükleme oranları benzer olduğu halde böyle bir farkın olması rGO’nun elektrik iletkenliğinin GO’dan daha yüksek olması olabilir [95]. Kolloidal yöntem ve poliol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/GO katalizörler kıyaslandığında poliol yöntemi ile sentezlenen katalizörün daha belirgin pikler sergilediği ve pik alanları ile maksimum güç yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi poliol ile sentezlenmiş olan katalizörün Pt yükleme oranının (%38) kolloidal yöntem ile sentezlenmiş olan katalizörünkünden (%29) daha yüksek olmasıdır. Yükleme oranının artması katalizörün aktivitesini de arttırmıştır. Bu veriler kullanılarak hesaplanan ECSA değerleri Tablo 4.15’de verilmiştir.

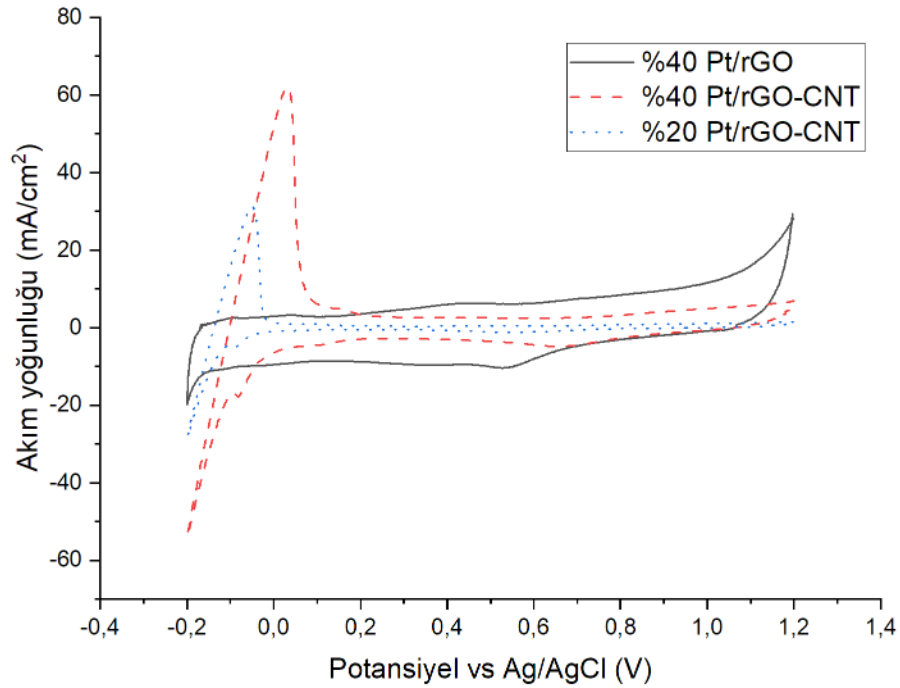
Tablo 4.15. Sentezlenen Pt/GO ve Pt/rGO katalizörlerin CV analizleri ile hesaplanmış elektrokimyasal yüzey alanları

Katalizör adı	Sentez yöntemi	Pt yükleme oranı (ağırlıkça%)	ECSA (m ² /g Pt)
Pt/GO	Kolloidal	29,1	5,13
	Poliol	38,3	6,71
Pt/rGO	Kolloidal	28,15	19,10
	Poliol	39,2	28,10

Tablo 4.15’de görüldüğü üzere en yüksek ECSA değerini rGO desteği ile sentezlenmiş katalizör vermiş olup, Pt yükleme oranı daha yüksek olan poliol yöntemi ile sentezlenmiş katalizörün ECSA değeri koloidal yöntem ile sentezlenmiş olandan daha yüksek bulunmuştur. Bu durum yükleme oranı ve elektrik iletkenliğinin ECSA değerinin artırılması için oldukça önemli olduğunu gösterir. Poliol ve koloidal yöntemle yapılan çalışmaların sonuçları karşılaştırıldığında poliol yöntemin daha uygun olduğu belirlenmiş olup, sonraki çalışmalarda poliol yöntemi kullanılarak elde edilen sonuçlar verilmiştir.

4.8.2. Metal yükleme oranının etkisi

Katalizörlerin polarizasyon eğrileri Şekil 4.37’de verilmiştir.



Şekil 4.34. Katalizörlerin polarizasyon eğrileri (20 mV/s tarama hızı)

Şekil 4.37’de görüldüğü üzere %40 Pt/rGO-CNT katalizörün hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesindeki (-0,2-0,115 V) pik alanı en yüksektir. Bu katalizörü %20 Pt/rGO-CNT ve %40 Pt/rGO takip etmektedir. Sadece rGO içeren katalizörün diğerlerine göre oldukça düşük bir pik alanına, dolayısıyla daha düşük bir elektrokimyasal yüzey alanına sahip olmasının sebebi rGO’nun iletkenliğinin tek başına yeterli olmamasındandır. Katalizöre CNT eklendiğinde aktivitenin artması, CNT’nin elektron iletkenliğinin rGO’ya göre oldukça yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

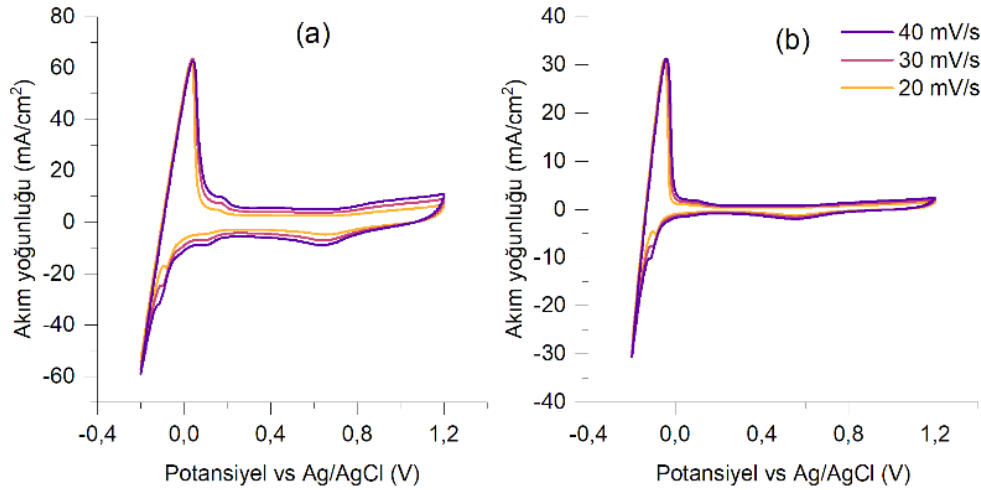
Pt/rGO-CNT katalizörlerin aktivitesinin Pt yükleme oranı ile doğru orantılı olarak artması beklenen bir sonuçtur. Katalizörlerin hesaplanan ECSA değerleri Tablo 4.17’de verilmiştir.

Tablo 4.16. Katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanı değerleri

Katalizör	ECSA (m ² /g Pt)
%40 Pt/rGO-CNT	42,58
%20 Pt/rGO-CNT	31,00
%40 Pt/rGO	22,11

Tablo 4.17’de görüldüğü üzere en yüksek ECSA değeri 42,58 m²/g Pt olarak elde edilmiştir. Literatürdeki Pt/rGO katalizörlerin ECSA değerleri 15 ile 20 m²/g Pt aralığında değişmektedir [128–132]. %20 Pt/rGO-CNT katalizör bu aralıkta olup %40 Pt/rGO-CNT katalizör ile literatürdeki değerler geçilmiştir. Bu da katalizöre CNT eklenmesinin katalizör aktivitesini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.

Sentezlenen katalizörlerin farklı tarama hızlarındaki polarizasyon eğrileri Şekil 4.35’te verilmiştir.



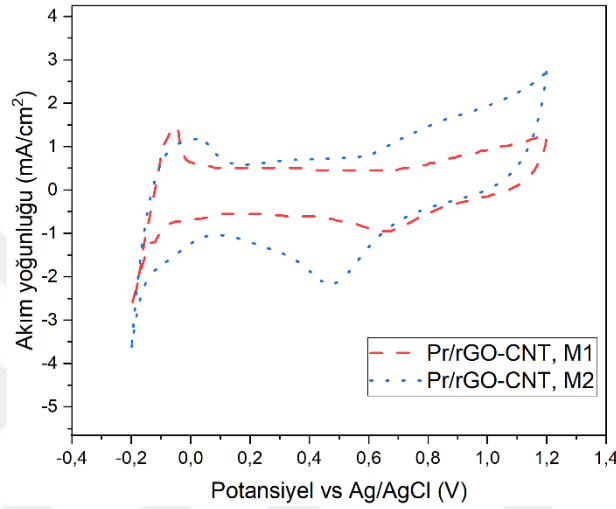
Şekil 4.35. (a) %40 Pt/rGO-CNT (b) %20 Pt/rGO-CNT katalizörlerinin farklı tarama hızlarındaki polarizasyon eğrileri

Şekil 4.35 (a)’da görüldüğü üzere %40 Pt/rGO-CNT katalizör ile alınan piklerin konumu üç tarama hızında da aynı yerdedir ve eğrilerin arasındaki mesafe tarama hızı ile doğru orantılı olarak artmıştır. Bu durum katalizör yüzeyindeki Pt dispersiyonunun yeterli

seviyede olduğunu göstermektedir. Aynı durum Şekil 4.35 (b)'de görülen %20 Pt/rGO-CNT katalizör için de geçerlidir [120].

4.8.3. Karıştırma yönteminin etkisi

Karıştırma yönteminin etkisi 190 °C'de, 35 dakika süreyle aynı poliol koşullarında sentezlenen katalizörlerle incelenmiş olup sonuçlar Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.36. Farklı karıştırma yöntemleriyle sentezlenmiş katalizörlerin döngüsel voltamogramları (20 mV/s tarama hızı, 0,5 M H₂SO₄ elektroliti, 190 °C'de, 35 dakika sentezlenen katalizörler)

Şekil 4.36'da görüldüğü üzere, hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pik alanı (-0,2–0,115 V) Pt/rGO-CNT katalizöründe en yüksek, ardından Pt/rGO katalizörü gelmektedir. Pt/rGO'nun daha düşük pik alanı ve elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA), rGO'nun yetersiz iletkenliğinden kaynaklanmaktadır. CNT'nin elektron iletkenliği rGO'ya kıyasla daha yüksektir, bu nedenle rGO'ya CNT eklemek aktiviteyi önemli ölçüde artırmaktadır. Pt/rGO-CNT M1 ve Pt/rGO-CNT M2 katalizörlerinin ECSA değerleri sırasıyla 31,5 ve 70,6 m²/g Pt olarak bulunmuştur. Bu durum, CNT ilavesinin katalizörün elektrokimyasal aktivitesini büyük ölçüde artırdığını göstermektedir.

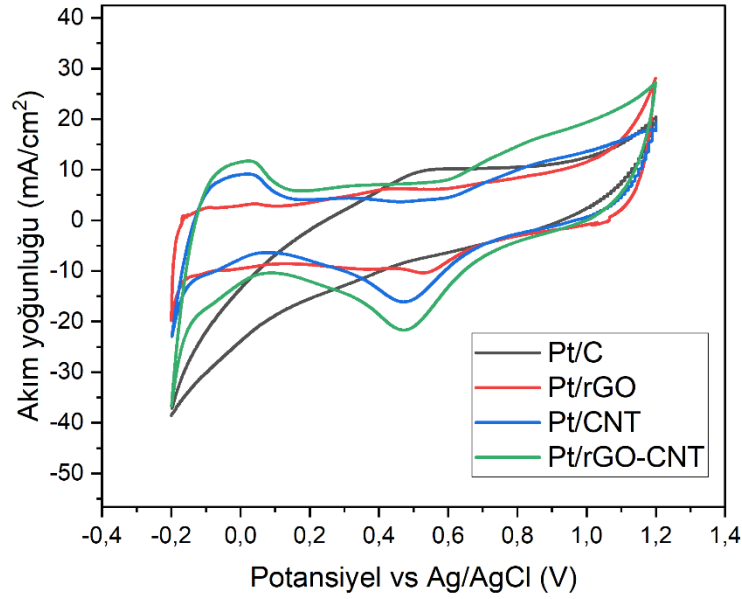
Literatürde Pt/C katalizörleri için ECSA değerleri 41–67 m²/g arasında değişmektedir [143]. Pt/rGO bu aralığın altında kalırken, CNT ilavesi değerleri bu aralığa yaklaştırmış ve M2 katalizörün en yüksek değeri aşmasını sağlamıştır. Bu değerler, karıştırma yöntemindeki değişikliğin ECSA'yı iki katından fazla artırdığını göstermektedir. SEM görüntüleri, M1 ile CNT birikiminin oluştuğunu ve Pt'nin bu

birikimlerde kümelendiğini, ancak M2'nin bu sorunu çözdüğünü ortaya koymuştur. Bu durumun, ECSA değerleri üzerindeki etkisi olduğu düşünülmektedir.

rGO bazlı katalizörlerin daha düşük ECSA değerleri, rGO'nun iletkenliğinin (10–500 S/m), CNT'ye kıyasla (100–10.000 S/m) çok daha düşük olmasından beklenen bir durumdur [144–147].

4.8.4. Destek materyalinin etkisi

Destek materyalinin etkisinin incelenmesi için aynı poliol koşullarında sentezlenmiş %40 Pt/C, Pt/rGO, Pt/CNT, Pt/rGO*-CNT ve Pt/rGO-CNT katalizörün CV analizleri kıyaslanmıştır. rGO*, poliol sentezinden önce ön indirgenme işlemine tabi tutulmuş rGO'yu göstermektedir. Bu bağlamda 190 °C sentez sıcaklığı, 15 dakika sentez süresi koşulunda, M2 yöntemi kullanılarak sentezlenmiş katalizörler kullanılmıştır. Katalizörlerin polarizasyon eğrileri Şekil 4.37'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Destek materyalinin polarizasyon eğrisine etkisi (Sabit koşullar: %40 Pt yükleme, 190 °C, 15 dk, M2 yöntemi)

Şekil 4.37'de görüldüğü üzere karbon siyahı ile hazırlanan katalizör hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesinde (-0,2-0,115 V) pik vermemişken rGO-CNT destekli katalizör bu alanda belirgin bir pik vermiştir. Bu durum sentezlenen Pt/C katalizörün aktivitesinin daha düşük olduğunu göstermektedir. Katalizörlerin hesaplanan ECSA değerleri Tablo 4.17'de verilmiştir.

Tablo 4.17. Farklı destek materyalleri ile elde edilen elektrokimyasal yüzey alanları (Sabit koşullar: %40 Pt yükleme, 190 °C, 15 dk, M2)

Destek materyali	ECSA (m ² /g Pt)
C	4,87
rGO	28,5
CNT	40,3
rGO*-CNT	71,0
rGO-CNT	70,6

Tablo 4.17’de görüldüğü üzere en yüksek ECSA 71,0 m² g⁻¹ Pt ile önceden indirgenmiş rGO-CNT* destekli katalizörde, onu 70,6 m² g⁻¹ Pt ile rGO-CNT katalizör izlemiştir. rGO* ön indirgenme adımının ek bir kazanç sağlamamış olması, poliol ortamında glikollerin indirgeme gücünün GO’nun oksijenli fonksiyonel gruplarını zaten yeterli ölçüde uzaklaştırdığını, dolayısıyla ön indirgenmenin gereksiz olduğunu göstermektedir. Bu bulgu, sentez süresini ve kimyasal tüketimini azaltmak adına önemli bir pratik avantaj sunar.

Yalnızca CNT içeren katalizör 40,3 m² g⁻¹ Pt değeriyle karbon siyahından (4,87 m² g⁻¹ Pt) açıkça daha etkin olmakla birlikte, mezo-makro porozitesi sınırlı kaldığı için rGO-CNT çift desteğin gerisinde kalmıştır. CNT’lerin yüksek iletkenliği ve silindirik kanalları gaz difüzyonunu hızlandırırsa da platin taneciklerinin sabitleneceği düzlemsel yüzey alanını tek başına sağlayamamakta; rGO yapraklarıyla birleştirildiğinde ise hem yoğun bağlanma noktası hem de üç boyutlu iletken ağ oluşmaktadır.

Literatürdeki Pt/rGO katalizörlerin ECSA değerleri 15 ile 20 m²/g Pt aralığında rapor edilirken [128–132] bu çalışmada rGO desteğiyle 28,5 m² g⁻¹ Pt elde edilmesi, poliol yönteminin GO tabakaları arasında daha homojen nano-parçacık dağılımı sağladığını göstermektedir. rGO-CNT bileşiminde ECSA’nın yaklaşık 2,5 kat artması, CNT’lerin gözenekler arası köprü görevi görerek proton ve gaz taşınımını kolaylaştırmasıyla açıklanabilir.

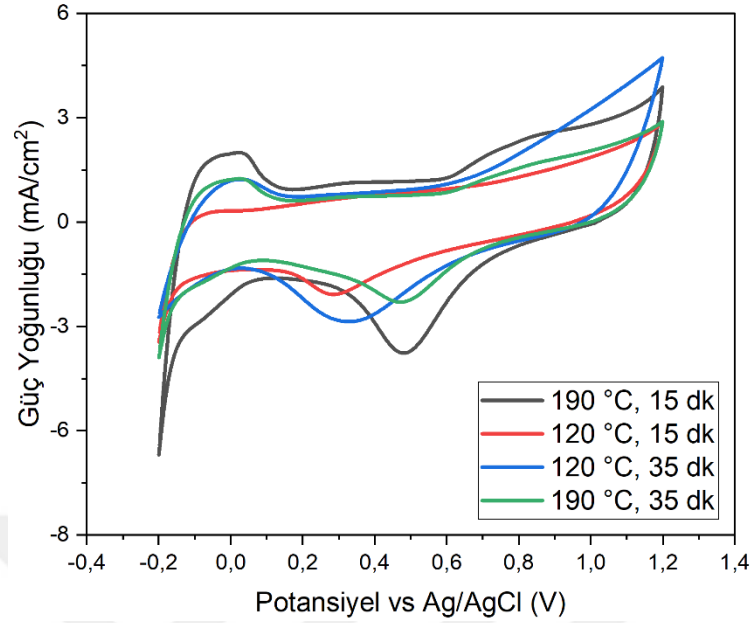
Aynı zamanda CNT’nin katalizörün alt katmanlarına hızlı erişim sağlaması, rGO-CNT katalizörün karbon siyahına kıyasla hem daha yüksek ECSA’ya hem de daha büyük yarı hücre akım yoğunluklarına ulaşmasını mümkün kılmıştır. Buna karşın yalnızca CNT kullanıldığında, platin tanecikleri çapraz boru demetlerinin dış yüzeyinde kümelenme eğilimi göstermekte, bu da rGO ile elde edilen düzlemsel dağılım kadar yüksek aktif alan oluşmasını engellemektedir.

Pt/C katalizör için ECSA'nın $4,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pt}$ 'te kalması ve literatürdeki ortalama değerin ($\sim 49 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \text{ Pt}$) çok altında seyretmesi, karbon siyahı destekli numunede platin taneciklerinin $\sim 130 \text{ nm}$ 'ye varan kümeler halinde oluşması ve elektrot derinliğine nüfuz edememesiyle ilişkilidir. SEM, BET, TGA ve XRD sonuçları bu yorumu desteklemektedir. SEM analizleri Pt/C katalizörde platinin büyük kümelenmeler oluşturduğu ve katalizör yüzeyine yeterli bir yayılma gerçekleştirmediği göstermiş olup Pt/rGO-CNT katalizörde böyle bir sorun gözlemlenmemiştir. Aynı şekilde BET analizlerinde Pt/C katalizörün $656 \text{ m}^2/\text{g}$, Pt/rGO-CNT'nin ise $129 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına sahip olduğu görülmüş, ancak ortalama gözenek çapı Pt/C için $8,04$, Pt/rGO-CNT ise $20,71 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. Buna ek olarak TGA analizleri sonucunda Pt/rGO-CNT katalizörün metal yüklemesinin $\%36,8$, Pt/C'nin ise $\%24,4$ olduğu ölçülmüştür. Aynı zamanda XRD sonuçlarına göre Pt/C katalizördeki Pt kristal boyutu $8,7 \text{ nm}$ iken Pt/rGO-CNT katalizördeki Pt kristal boyutu $3,55 \text{ nm}$ olarak ölçülmüştür. Pt/C katalizörün SEM analizinde görülen yaklaşık 130 nm çapındaki Pt öbeklerinin katalizörün derinliklerine nüfuz etmesi mümkün değildir. Bu nedenle Pt/C katalizörün BET yüzey alanı yüksek olduğu halde platinin derine nüfuz edemeyerek yüzeyde kümelenmiş olması ve düşük platin yükleme oranı, düşük ECSA değerini açıklamaktadır. Bu analizler sonucunda kullanılan katalizör sentez yönteminin rGO-CNT destekli katalizör sentezi için uygun olduğu halde karbon siyahı destekli katalizör sentezi için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, rGO-CNT desteği, rGO yapraklarının düzlemsel âktif yüzeyini CNT'lerin iletken iskeletiyle birleştirerek en yüksek ECSA'yı ve dolayısıyla en iyi katalitik performansı sağlamıştır; *rGO-CNT** varyantının benzer sonuç vermesi ise poliol ortamının indirgeme kabiliyetinin yeterli olduğunu, ek indirgeme adımının atlanabileceğini göstermiştir. Yalnız CNT kullanan katalizör karbon siyahından belirgin ölçüde daha iyi, ancak rGO-CNT kadar iyi olmayıp, desteğin çok bileşenli tasarımının performans artışı için kritik olduğunu ortaya koymuştur.

4.8.5. Sıcaklık ve sentez süresinin etkisi

Poliol yöntemiyle sentezlenen $\%40 \text{ Pt/rGO-CNT}$ katalizörlerinde sıcaklık (120 , $190 \text{ }^\circ\text{C}$) ve sentez süresinin (15 , 35 dakika) etkileri, M2 ile hazırlanan katalizörler kullanılarak incelenmiştir. Bu katalizörlere ait polarizasyon eğrileri Şekil 4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.38. Poliol yöntemiyle sentezlenen Pt/rGO-CNT katalizöründe sıcaklık ve sentez süresinin polarizasyon eğrilerine etkisi (20 mV/s tarama hızı, 0,5 M H₂SO₄ elektroliti. M2 ile sentezlenmiş katalizörler)

Şekil 4.38’de görüldüğü üzere, sıcaklığın artırılması ve sentez süresinin uzatılması, hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesindeki (-0,2–0,115 V) pikleri benzer şekilde etkilemiştir. Düşük sıcaklık ve kısa sentez süresiyle hazırlanan katalizörde bu bölgede belirgin bir pik gözlenmemiştir. Bu farklılıkları daha iyi anlamak için katalizörlerin hesaplanan ECSA değerleri Tablo 4.18’de verilmiştir.

Tablo 4.18. Farklı sıcaklık ve sentez sürelerinde elde edilen elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA) değerleri (@M2)

Sıcaklık (°C)	Sentez Süresi (min)	ECSA (m ² /g Pt)
120	15	27,9
120	35	43,9
190	15	124,6
190	35	70,6

Tablo 4.18’de görüldüğü üzere en yüksek ECSA değeri, 190 °C’de ve 15 dakikalık sentez süresinde 124,6 m²/g Pt olarak elde edilmiştir. Aynı sıcaklıkta sentez süresinin 35 dakikaya çıkarılması, ECSA değerini 70,6 m²/g Pt’ye düşürmüştür. XRD analiz bölümünde, bu sıcaklıkta sentez süresinin 15 dakikadan 35 dakikaya artırılmasının, Pt

kristal boyutunu 3,5 nm'den 6,5 nm'ye çıkardığı rapor edilmiştir. ECSA değeriindeki değişimin sebebi, kristal boyutundaki bu fark ile bağlantılıdır, çünkü 3,5 nm literatürde PEM elektrokatalizörleri için belirtilen ideal aralığında (3-5 nm) yer alırken [128–132], 6,5 nm bu aralığın dışındadır. Literatürde bu aralık şu şekilde belirlenmiştir: Pt tanecik çapının küçük olması, daya homojen bir Pt dispersiyonunun işaretçisi olduğundan dolayı, genellikle çap küçüldükçe ECSA değeri artar. Ancak çapın 3 nm altına düşmesi durumunda Pt atomları düşük koordinasyona geçtiğinden dolayı oksijenli türleri çok daha güçlü bir bağ ile tutarlar, ve bu da katot tarafındaki tepkime sonucu oluşan O^{2-} iyonlarının Pt aktif alanlarını terk etmesini yavaşlattığı için ORR tepkimesini yavaşlatır. 5 nm'nin üzerindeki kristaller mekanik olarak daha dayanıklıdır ancak kristallerin çekirdeğinde kalan Pt atomlarına reaktantlar ulaşamadığı için katalizör aktivitesi düşük kalır [128–132].

120 °C'de elde edilen ECSA değerleri, kısmen bu katalizörlerin daha düşük Pt yüklemesi (120 °C'de %1–6, 190 °C'de %36–37) nedeniyle oldukça düşüktür. Ancak, bu etki yalnızca kısmi bir faktördür; çünkü ECSA hesaplama formülü, Pt yüklemesini elektrot yüzey alanı başına düşen Pt miktarını temsil eden L terimiyle hesaba katmaktadır. 120 °C'de sentezlenen katalizörler için L değerleri 0,14–0,85 g Pt/m² arasında değişirken, 190 °C'de sentezlenenlerde bu değerler 5,2–5,4 g Pt/m² arasında bulunmuştur, bu da Pt yüklemesindeki farkı yansıtmaktadır.

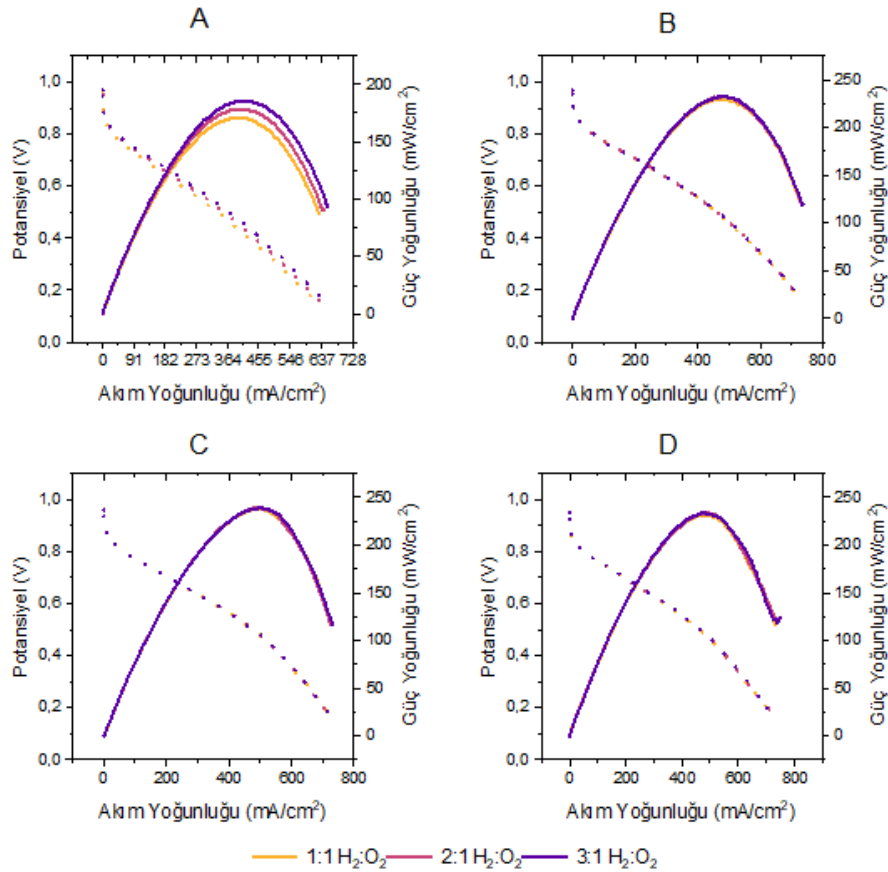
L değerlerinin ECSA hesaplamasına dahil edilmesi, daha düşük Pt yüklemesini telafi etse de, çok düşük L değerleri, CV piklerinin daha az belirgin olmasına ve doğru entegrasyonun zorlaşmasına neden olabilir. Bu durum, 120 °C'de sentezlenen katalizörlerde gözlenen düşük ECSA değerlerini açıklayabilir.

4.9. Yakıt Hücresi Testleri

Ticari Pt/C ve bu çalışmada sentezlenmiş Pt/rGO, Pt/rGO-CNT, PtNi/rGO-CNT katot katalizörleri kullanılarak membran elektrot bileşimi hazırlanmıştır. Bütün bileşimlerde anot katalizör olarak ticari Pt/C kullanılmıştır. Katalizörlerin hepsinde Pt yükü 0,4 gPt/cm² olarak ayarlanmıştır, dolayısıyla katalizörlerin Pt içeriklerindeki ufak farkların yakıt hücresi deneylerini etkileme ihtimali ortadan kaldırılmıştır. Bu katalizörlerin yakıt hücresi testleri gerçekleştirilerek hücre sıcaklığı ve H₂:O₂ hacimsel besleme oranlarının hücreden alınan elektriksel güce etkisi incelenmiştir.

4.9.1. Ticari Pt/C katalizör ile yapılan çalışmalar

Ticari katalizör ile elde edilen MEA ile yakıt hücresi testleri yapılmıştır. Testler 50, 60, 70 ve 80 °C hücre sıcaklığında ve hacimce 1:1, 2:1 ve 3:1 H₂:O₂ beslemesi ile, %100 nemlendirme altında, 2 L/dk sabit hava beslemesi ile yapılmıştır. Söz konusu polarizasyon eğrileri Şekil 4.39’da verilmiştir.



Şekil 4.39. Ticari katalizör (%20 Pt/C) ile elde edilen polarizasyon eğrilerine H₂:O₂ besleme oranının etkisi (hacimce). A: 50, B: 60, C: 70, D: 80 °C hücre sıcaklığı. (Sabit koşullar: 2 L/dk hava, %100 nemlendirme)

Şekil 4.5, ticari %20 Pt/C katalizör ile elde edilen polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Grafikte, farklı H₂:O₂ oranlarının ve sıcaklıkların etkileri incelenmiştir. Genel olarak, artan sıcaklıklarla polarizasyon eğrilerinde daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Ancak 70 °C ile 80 °C arasında eğrilerde belirgin bir plato oluştuğu, performansın bu sıcaklık aralığında sabitlendiği dikkat çekmektedir. Bu durum, ticari katalizörün yüksek sıcaklıklarda bir doyuma ulaştığını göstermektedir.

H₂:O₂ oranlarının etkisi açısından değerlendirildiğinde, farklı oranlar arasındaki farkın oldukça küçük olduğu ve ticari katalizörün, oran değişikliklerinden bağımsız olarak stabil bir performans sergilediği görülmektedir. Özellikle 60 °C ve 70 °C sıcaklıklarında 1:1, 2:1 ve 3:1 oranlarının birbirine çok yakın performans sergilemesi, ticari katalizörün geniş bir çalışma aralığı sunduğunu göstermektedir. Elde edilmiş olan maksimum güç yoğunlukları Tablo 4.19’de verilmiştir.

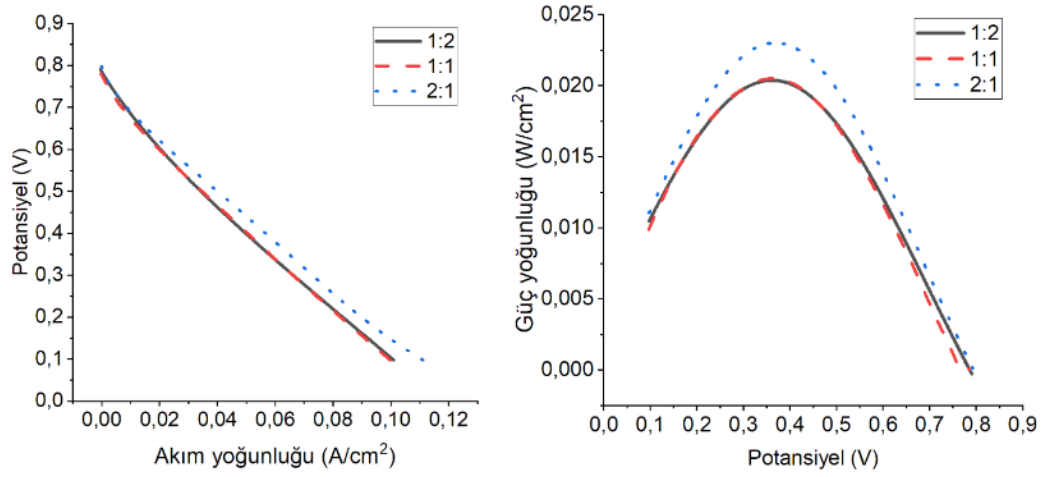
Tablo 4.19. Ticari katalizör ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi

Sıcaklık (°C)	H ₂ :O ₂ oranı (hacimce)	Maksimum Güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Elde edildiği gerilim (V)
50	1:1	170,67	0,43
	2:1	178,68	0,45
	3:1	185,81	0,44
60	1:1	231,94	0,49
	2:1	229,96	0,49
	3:1	232,15	0,48
70	1:1	239,25	0,48
	2:1	238,90	0,48
	3:1	238,19	0,47
80	1:1	233,45	0,47
	2:1	231,58	0,50
	3:1	233,42	0,48

Tablo 4.19’deki veriler, ticari katalizörün performansını nicel olarak ortaya koymaktadır. 70 °C’de elde edilen 239,25 mW/cm² maksimum güç yoğunluğu, ticari katalizör için zirve değeridir. Ticari katalizör, sıcaklık artışıyla daha iyi sonuçlar verirken, 80 °C’de güç yoğunluğunda küçük bir düşüş göstermiştir. Özellikle H₂:O₂ oranlarının performansa etkisi değerlendirildiğinde, oran değişiminin performansa çok sınırlı bir katkı sağladığı görülmektedir. Ticari katalizör, stabil ve tutarlı bir performans sunsa da yüksek sıcaklıklarda doyum eğilimi göstermektedir.

4.9.2. Pt/rGO ile yapılan çalışmalar

Yakıt hücresine beslenen hidrojen ve oksijenin besleme oranının (hacimce 1:1, 1:2, 2:1) hücre performansına etkisi Pt/rGO katalizör kullanılarak ölçülmüş ve Şekil 4.40’de gösterilmektedir.



Şekil 4.40. $H_2:O_2$ oranının akım ve güç yoğunluğuna etkisi (70 °C hücre sıcaklığı, 0,5 L/dk toplam besleme hızı, Pt/rGO)

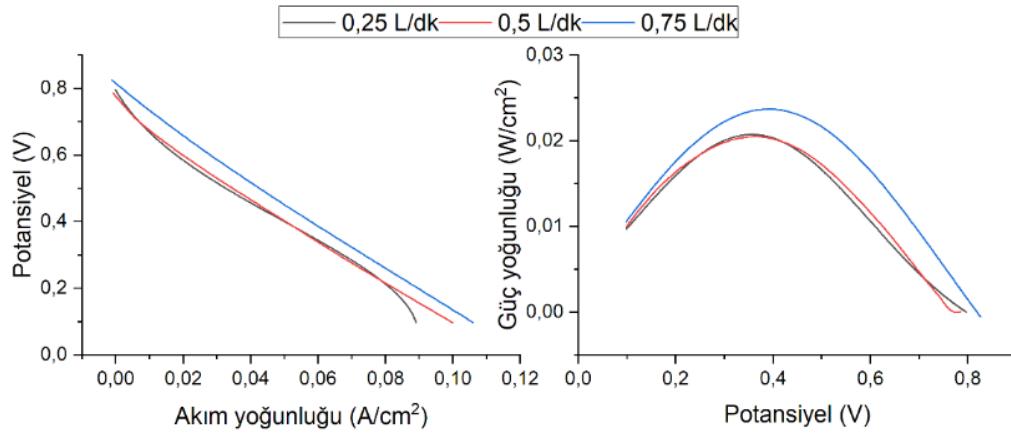
Stokiyometrik olarak gerekli olan $H_2:O_2$ oranı 2:1'dir. Şekil 4.40'de görüldüğü üzere en yüksek güç yoğunluğuna stokiyometrik oran ile ulaşılmış olup, fazla oksijen beslenmesinin güç yoğunluğunu düşürdüğü görülmüştür. Oksijenin %100 veya %300 fazla oranda beslenmesi arasında bir fark olmadığı görülmüştür. $H_2:O_2$ oranının güç yoğunluğuna etkisi Tablo 4.20'de gösterilmiştir.

Tablo 4.20. Hidrojen:Oksijen oranının güç yoğunluğuna etkisi

$H_2:O_2$ oranı	En yüksek güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Elde edildiği potansiyel (V)
2:1	23	0,37
1:1	21	0,36
1:2	20	0,36

Tablo 4.20'de görüldüğü üzere $H_2:O_2$ oranının 1:1'den azaltılmasının bir etkisi olmadığı ancak 2:1'e çıkarılmasının az da olsa bir etkisi olduğu görülmüş olduğundan dolayı, devam eden deneylerde 1:2 oranı yerine 3:1 oranı denenmiştir.

Yakıt hücresine beslenen reaktantların toplam akış hızının Pt/rGO katodlu hücrenin performansına etkisi Şekil 4.41'de gösterilmiştir.



Şekil 4.41. Toplam besleme hızının akım ve güç yoğunluğuna etkisi (70 °C hücre sıcaklığı, 1:1 H₂:O₂ oranı, Pt/rGO)

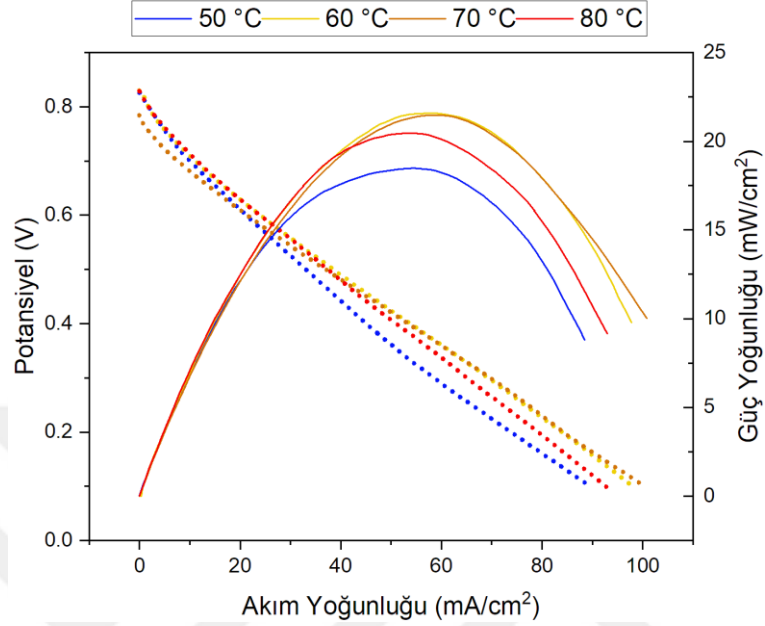
Şekil 4.41’de görüldüğü üzere 0,25 ile 0,5 L/dk besleme hızları arasında bir performans farkı görülmemiş olup en yüksek güç yoğunluğuna 0,75 L/dk besleme hızında ulaşılmıştır. Toplam besleme hızının güç yoğunluğuna etkisi Tablo 4.21’de gösterilmiştir.

Tablo 4.21. Toplam besleme hızının güç yoğunluğuna etkisi

Besleme hızı (L/dk)	En yüksek güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Elde edildiği potansiyel (V)
0,25	21	0,26
0,5	21	0,36
0,75	24	0,39

Tablo 4.21’de görüldüğü üzere toplam besleme hızının artırılması ile güç yoğunlukları bir miktar artmış, 0,5 L/dk hızın altında ise anlamlı bir fark görülmemiştir, ancak elde edildiği potansiyel oldukça düşmüştür. Bu değer 0,5 V’a yakın olması istenmektedir, çünkü portatif elektrikli cihazlar en düşük bu gerilimle çalışır. Literatürdeki çalışmalarında toplam besleme hızı sabit tutularak H₂:O₂ oranının değiştirilmesi yerine, O₂ besleme hızı sabit tutularak H₂ beslemesi değiştirilmiş, oran bunun üzerinden hesaplanmıştır. Literatürdeki bu eksik görüldüğü için bu tezde bu şekilde ufak bir çalışma yapılmıştır. Ancak Tablo 4.21’de de görüldüğü üzere güç yoğunluklarında anlamlı bir fark olmadığı ve bu durumun Tablo 4.20’deki H₂:O₂ oranlarının da yorumlanmasını güçleştirdiği görülmüştür. Bu nedenle devam eden çalışmalarda, literatürdeki yaygın yöntem olan O₂ beslemesinin sabit tutularak sadece H₂ besleme hızının değiştirilmesi yöntemi kullanılmıştır [80-88].

Pt/rGO ile hazırlanmış membran elektrot yığını kullanılarak sıcaklığın hücre performansına etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 4.42 ve Tablo 4.22’te verilmiştir.



Şekil 4.42. Sıcaklığın hücre performansına etkisi (1:1 H₂:O₂ oranı, 0,5 L/dk toplam besleme hızı, Pt/rGO) (· · ·) Potansiyel, (—) Güç yoğunluğu

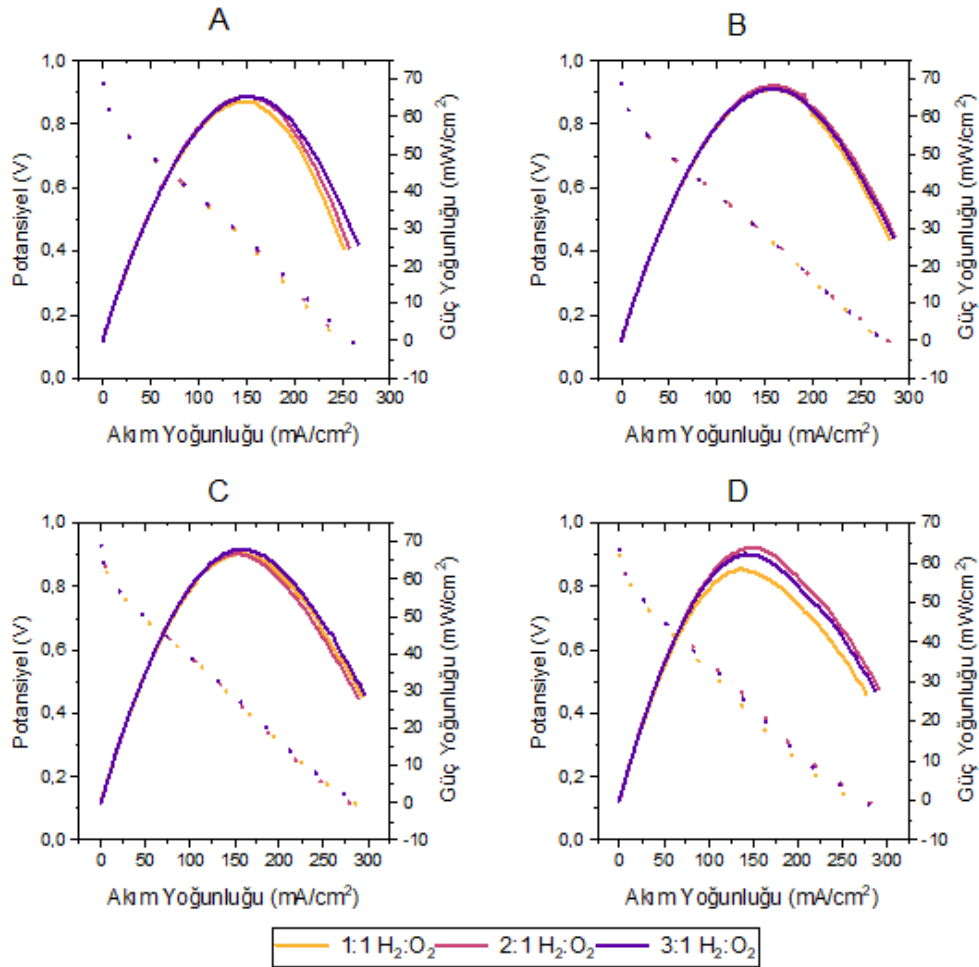
Tablo 4.22. Hücre sıcaklığının güç yoğunluğuna etkisi

Hücre sıcaklığı (°C)	En yüksek güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Elde edildiği potansiyel (V)
50	18,49	0,33
60	21,59	0,38
70	21,47	0,37
80	20,47	0,38

Şekil 4.42 ve Tablo 4.22’de görüldüğü üzere, güç yoğunluğu sıcaklık ile parabolik bir şekilde değişmektedir. En yüksek güç yoğunluğuna 60 °C sıcaklıkta ulaşılmış olup, daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklardaki güç yoğunlukları daha düşüktür. Bu durumun sebebi 50 °C hücre sıcaklığının oksijen indirgenmesi reaksiyonunun yeterince hızlı bir şekilde ilerlemesi için yeterli olmaması, deneylerde %100 bağıl nem kullanıldığından dolayı 70 ve 80 °C sıcaklıklarda katot tarafına çok fazla su beslenmesinin katottaki su oluşum reaksiyonunu yavaşlatmasıdır.

4.9.3. Pt/rGO-CNT ile yapılan çalışmalar

M1 yöntemi ile sentezlenmiş katalizörün katot tarafında kullanılması ile elde edilen MEA ile yakıt hücresi testleri yapılmıştır. Testler 50, 60, 70 ve 80 °C hücre sıcaklığında ve hacimce 1:1, 2:1 ve 3:1 H₂:O₂ beslemesi ile, %100 nemlendirme altında, 2 L/dk sabit hava beslemesi ile yapılmıştır. Söz konusu polarizasyon eğrileri Şekil 4.43'te verilmiştir.



Şekil 4.43. M1 yöntemi ile sentezlenmiş katalizör (%40 Pt/rGO-CNT M1) ile elde edilen polarizasyon eğrilerine H₂:O₂ besleme oranının etkisi (hacimce). A: 50, B: 60, C: 70, D: 80 °C hücre sıcaklığı. (Sabit koşullar: 2 L/dk hava)

Şekilde 543'te M1 yöntemiyle sentezlenen %40 Pt/rGO-CNT M1 katalizörünün farklı sıcaklıklarda ve H₂:O₂ oranlarında elde edilen polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. Grafikler incelendiğinde, sıcaklığın artışıyla polarizasyon eğrilerinde genel bir iyileşme gözlenmektedir. Bu durum, sıcaklığın katalitik aktiviteyi artırarak elektrokimyasal reaksiyonların kinetiğini hızlandırdığını göstermektedir. Ancak, 80 °C

sıcaklıkta eğrilerin diğer sıcaklıklara göre daha düşük değerlere ulaşması, bu sıcaklıkta sistemdeki su yönetiminin bozulabileceğini ya da reaksiyon mekanizmasının olumsuz etkilenebileceğini düşündürmektedir.

Farklı $H_2:O_2$ oranlarının eğriler üzerindeki etkisi incelendiğinde, genellikle 2:1 oranının 50-60 °C sıcaklık aralığında en iyi performansı sergilediği görülmektedir. Ancak, 70 °C'de 3:1 oranı daha yüksek bir performans sağlamış ve bu sıcaklıkta sistemin hidrojen fazlalığına daha iyi yanıt verdiği söylenebilir. 1:1 oranı ise, tüm sıcaklık koşullarında genellikle en düşük performansı sergileyerek katalizörün oksijenin nispeten daha yüksek olduğu koşullarda daha verimli çalıştığını ortaya koymuştur.

Tablo 4.23. *M1 yöntemi ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi*

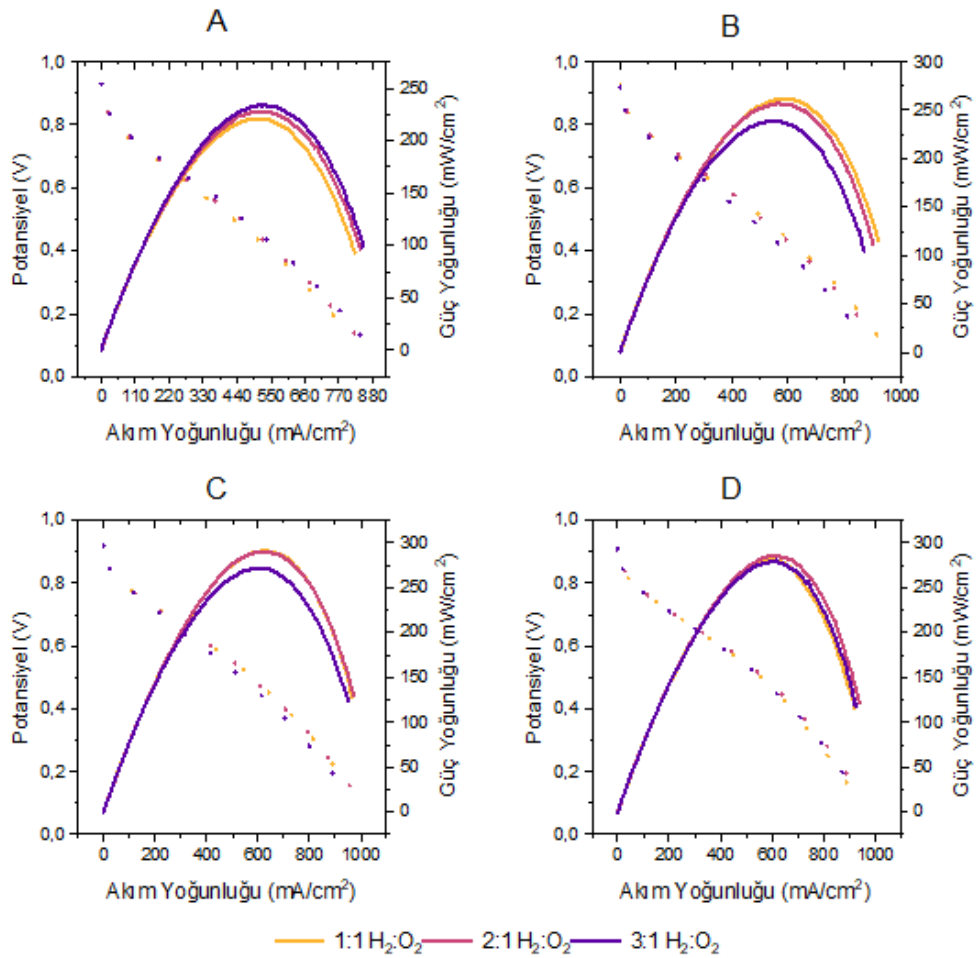
Sıcaklık (°C)	$H_2:O_2$ oranı (hacimce)	Maksimum Güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Elde edildiği gerilim (V)
50	1:1	64,35	0,4
	2:1	65,58	0,44
	3:1	65,44	0,43
60	1:1	67,39	0,44
	2:1	68,29	0,42
	3:1	67,52	0,42
70	1:1	67,54	0,42
	2:1	66,83	0,44
	3:1	67,99	0,44
80	1:1	58,73	0,43
	2:1	63,95	0,44
	3:1	62,25	0,44

Tablodaki 4.23'teki veriler, katalizörün maksimum güç yoğunluğu ve bu değerlerin elde edildiği gerilim değerlerini göstermektedir. Genel olarak, sıcaklık 70 °C'ye kadar artırıldığında maksimum güç yoğunluğunda bir artış gözlenmiştir. Özellikle 60 °C sıcaklık ve 2:1 $H_2:O_2$ oranı altında elde edilen 68,29 mW/cm²'lik maksimum güç yoğunluğu, bu koşulların katalizör için optimal çalışma aralığını oluşturduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, 80 °C sıcaklıkta güç yoğunluğunda belirgin bir düşüş yaşanmıştır. Bu durum, yüksek sıcaklıkta membran performansının düşmesi ya da reaksiyon ürünlerinin faz yönetiminin bozulması gibi etkenlere bağlanabilir.

$H_2:O_2$ oranı açısından bakıldığında, 50 °C ve 60 °C'de 2:1 oranının diğer oranlara göre daha yüksek güç yoğunluğu sağladığı görülmektedir. Ancak 70 °C'de 3:1 oranı ile 67,99 mW/cm²'lik bir güç yoğunluğu elde edilmiş, bu da yüksek sıcaklıklarda hidrojen

fazlalığının etkisini ortaya koymaktadır. 80 °C’de ise tüm oranlarda güç yoğunluğunun düştüğü ve bu sıcaklıkta sistemin genel performansının olumsuz etkilendiği dikkat çekmektedir. Bu tablo, farklı sıcaklık ve H₂:O₂ oranlarının katalizör performansı üzerindeki etkilerini net bir şekilde ortaya koymaktadır.

M2 yöntemi ile sentezlenmiş katalizörün katot tarafında kullanılması ile elde edilen MEA ile yakıt hücresi testleri yapılmıştır. Testler 50, 60, 70 ve 80 °C hürce sıcaklığında ve hacimce 1:1, 2:1 ve 3:1 H₂:O₂ beslemesi ile, %100 nemlendirme altında, 2 L/dk sabit hava beslemesi ile yapılmıştır. Söz konusu polarizasyon eğrileri Şekil 4.44’te verilmiştir.



Şekil 4.44. M2 yöntemi ile sentezlenmiş katalizör (%40 Pt/rGO-CNT M2) ile elde edilen polarizasyon eğrilerine H₂:O₂ besleme oranının etkisi (hacimce). A: 50, B: 60, C: 70, D: 80 C hürce sıcaklığı. (Sabit koşullar: 2 L/dk hava, %100 nemlendirme)

Şekil 4.44’te M2 yöntemi (%40 Pt/rGO-CNT M2 katalizörü) ile elde edilen polarizasyon eğrileri, birinci yöntemle kıyasla daha yüksek güç yoğunluklarına ulaşmıştır.

Bu durum, ikinci yöntemin katalizörün homojen dağılımını ve aktif yüzey alanını artırarak performansı optimize ettiğini göstermektedir. Grafiklerde, sıcaklığın artışıyla birlikte polarizasyon eğrilerinde belirgin bir iyileşme gözlemlenmektedir. Özellikle 70 °C ve 80 °C sıcaklıklarında, eğriler hem akım yoğunluğu hem de güç yoğunluğu açısından zirve değerlerine ulaşmıştır.

H₂:O₂ oranlarının etkisi ise farklı sıcaklık aralıklarında değişkenlik göstermektedir. Örneğin, 50 °C'de 3:1 oranı en iyi performansı sağlarken, 60 °C ve üzeri sıcaklıklarda 1:1 oranının ön plana çıktığı görülmektedir. Bu, daha yüksek sıcaklıklarda dengeli bir hidrojen ve oksijen beslemesinin katalizör performansını artırabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, 2:1 oranı farklı sıcaklıklarda stabil bir performans sergileyerek esnek bir çalışma koşulu sunmaktadır. Farklı koşullarda hücreden elde edilen tepe güç yoğunlukları ve elde edildikleri potansiyeller Tablo 4.24'te verilmiştir.

Tablo 4.24. İkincil karıştırma yöntemi ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi

Sıcaklık (°C)	H ₂ :O ₂ oranı (hacimce)	Maksimum Güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Elde edildiği potansiyel (V)
50	1:1	221	0,42
	2:1	227,67	0,44
	3:1	233,75	0,44
60	1:1	262,46	0,44
	2:1	256,83	0,46
	3:1	239,06	0,44
70	1:1	291,69	0,47
	2:1	289,83	0,46
	3:1	271,67	0,46
80	1:1	280,38	0,48
	2:1	284,94	0,47
	3:1	280,95	0,45

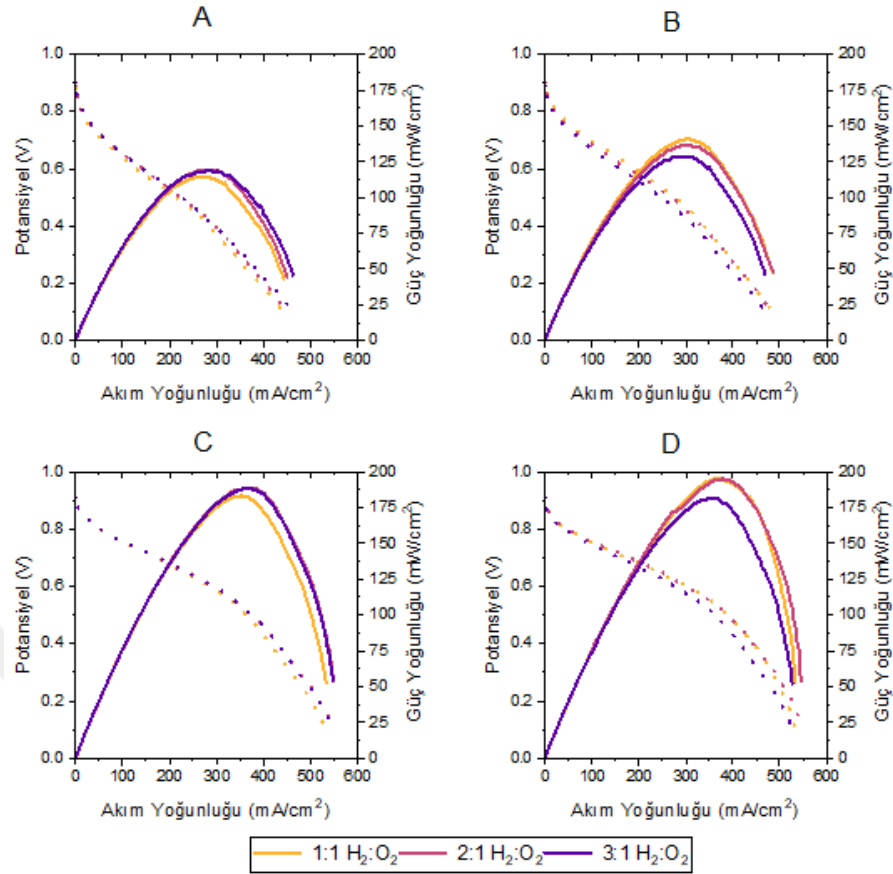
Tablo 4.24'te verilmiş olan veriler, ikinci yöntemin birinci yönteme kıyasla oldukça yüksek maksimum güç yoğunlukları sağladığını net bir şekilde ortaya koymaktadır. 70 °C'de 1:1 oranıyla elde edilen 291,69 mW cm²'lik maksimum güç yoğunluğu, ikinci yöntemin üstünlüğünü açıkça göstermektedir. Ayrıca 80 °C'de bile 280 mW cm²'nin üzerinde değerler elde edilmiştir; bu, yöntemin yüksek sıcaklıklarda su yönetimi problemlerine daha az duyarlı olduğunu düşündürmektedir.

Aynı koşullarda ticari Pt/C katalizör 239,25 mW cm²'de kalırken M2 katalizörü %22'ye varan bir artış sağlamıştır; dolayısıyla geliştirilen yöntem, ticari referansın üzerinde bir performans düzeyine ulaşmıştır.

H₂:O₂ oranı açısından bakıldığında, 50 °C'de 3:1 oranı en iyi performansı sağlarken, 70 °C ve 80 °C'de 1:1 oranının daha yüksek güç yoğunluklarına ulaştığı görölmektedir. Bu, ikinci yöntemin özellikle dengeli gaz besleme oranlarından fayda sağladığını göstermektedir. Ayrıca, elde edilen gerilim değerlerinin (0,42-0,48 V aralığında) birinci yönteme göre daha geniş bir aralığa yayıldığı ve bu yöntemin farklı koşullara daha iyi adapte olabildiğı anlaşılmaktadır. Bu bulgular, ikinci yöntemin katalizör performansını artırmada birinci yönteme göre daha başarılı olduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır.

4.9.4. PtNi/rGO-CNT ile yapılan çalışmalar

M2 yöntemi kullanılarak tespit edilmiş olan en iyi poliol sentez koşullarında sentezlenmiş molce 7:3 ve 9:1 Pt:Ni içeren PtNi/rGO-CNT katalizörlerin yakıt hücresi testleri yapılmıştır. 7Pt3Ni/rGO-CNT katalizörün yakıt hücresi testleri sonucunda elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.45'te verilmiştir.



Şekil 4.45. Bimetalik 7Pt3Ni/rGO-CNT katalizör ile elde edilen polarizasyon eğrilerine $H_2:O_2$ besleme oranının etkisi (hacimce). A: 50, B: 60, C: 70, D: 80 °C hücre sıcaklığı. (Sabit koşullar: 2 L/dk hava, %100 nemlendirme)

Şekil 4.45'te görüldüğü üzere 50 ve 60 °C hücre sıcaklıklarında akım yoğunluğu 500 mA/cm² üzerine ulaşmışken 70 ve 80 °C sıcaklıkta 600 mA/cm² değerine yaklaşmıştır. Aynı şekilde güç yoğunluğu da 70 °C sıcaklığa çıkıldığında ciddi miktarda artmıştır. Momometalik katalizörlerden farklı olarak nikel içeren katalizörün daha yüksek sıcaklıklarda aktifleşmesinin bir sebebi bu katalizördeki toplam metal yükünün aynı olması (ağırlıkça %40 metal) ancak bu yük içindeki platin oranının daha az olmasıdır (molce %70, ağırlıkça %35,4). Bunun bir diğer sebebi Pt-Ni alaşımının Pt'nin d-bant merkezini düşürerek oksijen adsorpsiyonunu istenilenden daha fazla zayıflatmasıdır.

50 °C sıcaklıkta $H_2:O_2$ oranının ciddi bir etkisi olmamıştır, ancak bu etki sıcaklıkla birlikte artmıştır. 1:1 ve 2:1 $H_2:O_2$ oranı bütün sıcaklıklarda benzer sonuçlar vermiştir, bunun sebebi 1:1 oranda beslenen hidrojen miktarının (0,4 L/dk) anot katalizörünün (ticari %20 Pt/C) tam aktivite ile kullanılabilmesi için yeterli olmasıdır. Bu beslemeyi 0,8 L/dk'ya çıkartmak anot tepkimesini daha fazla hızlandırmamaktır, ancak 1,2 L/dk'ya çıkartmak (3:1 $H_2:O_2$ oranı) aksine tepkimeyi yavaşlatmaktadır. Bunun sebebi bu akış

hızının çok yüksek olması ve hidrojenin alıkonma süresinin düşmesidir. Bu düşüş özellikle 80 °C sıcaklıkta oldukça belirgindir.

Katalizörün polarizasyon eğrileri yardımı ile hesaplanmış olan maksimum güç yoğunlukları ve bu yoğunlukların elde edilmiş olduğu gerilimler Tablo 4.25’te verilmiştir.

Tablo 4.25. Bimetalik 7Pt3Ni/rGO-CNT katalizör ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi

Sıcaklık (°C)	H ₂ :O ₂ oranı (hacimce)	Maksimum Güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Elde edildiği gerilim (V)
50	1:1	114,84	0,42
	2:1	119,50	0,42
	3:1	119,07	0,42
60	1:1	140,66	0,47
	2:1	136,71	0,46
	3:1	128,82	0,44
70	1:1	183,15	0,52
	2:1	188,84	0,52
	3:1	188,39	0,52
80	1:1	195,05	0,52
	2:1	195,10	0,52
	3:1	181,26	0,51

Tablo 4.25’te sunulan veriler incelendiğinde, 7Pt3Ni/rGO-CNT katalizörünün performansının sıcaklık artışıyla belirgin biçimde yükseldiği görülmektedir. Maksimum güç yoğunluğu 50 °C’de 119,50 mW cm⁻² iken 80 °C’de 195,10 mW cm⁻²’ye ulaşmış; böylece dört sıcaklık aralığında toplamda $\approx$ %63’lük bir artış elde edilmiştir. Elde edilen gerilim değerleri de 0,42 V’den 0,52 V’ye çıkarak katalizörün artan sıcaklıklarda hücre içi kinetik engelleri başarıyla aştığını göstermektedir. Bu yükseliş, Pt-Ni alaşımının Pt’nin d-bant merkezini aşağı çekmesi sonucu oksijen adsorpsiyon enerjisini optimum aralığa getirmesi ve özellikle > 70 °C’de katot reaksiyon kinetiğini hızlandırması ile açıklanabilir. Ayrıca, bimetalik yapıda toplam metal yükü sabit tutulurken Pt oranının ağırlıkça %35,4’e düşürülmesi, platin tüketimini azaltarak maliyet-performans dengesini iyileştirmiştir.

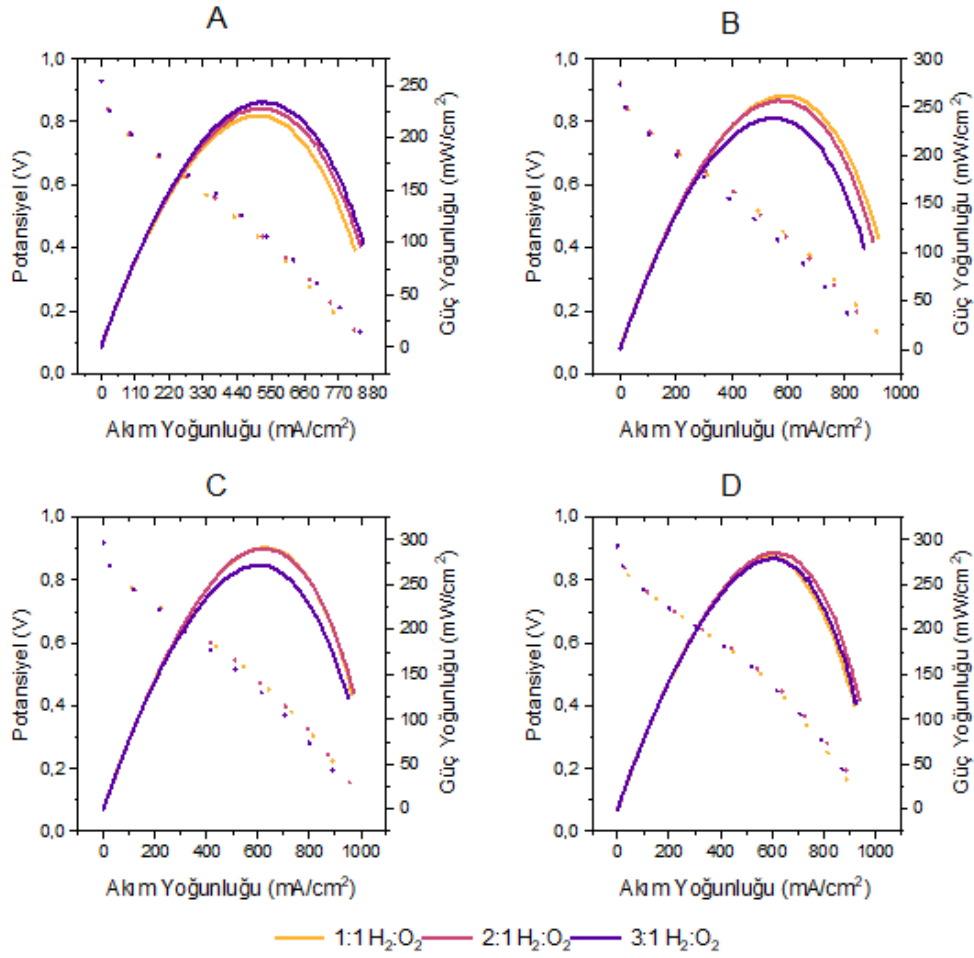
H₂:O₂ oranının etkisine bakıldığında, 1:1 ve 2:1 oranları tüm sıcaklıklarda birbirine çok yakın sonuçlar vermiştir. 50 °C’de debi artışı (2 → 0,8 L dk⁻¹ H₂) anot kinetiğini kayda değer ölçüde hızlandırmazken, 3:1 oranına (1,2 L dk⁻¹ H₂) geçildiğinde özellikle 80 °C’de güç yoğunluğu belirgin şekilde düşmüştür (195,10 → 181,26 mW cm⁻²). Bu gerileme, yüksek akış hızının hidrojen alıkonma süresini kısaltarak kütle transfer

sınırlamalarını artırmasına bağlanmaktadır. Dolayısıyla 70–80 °C sıcaklık bandında stokiyometrik ya da hafif hidrojen fazlası (1:1–2:1) en verimli çalışma penceresini oluştururken, aşırı debiler taşınım kayıpları nedeniyle kaçınılmalıdır.

Performans karşılaştırması yapıldığında, aynı toplam metal yüküne sahip monometalik %40 Pt/rGO-CNT M1 katalizörünün 70 °C’de ulaştığı 68 mW cm⁻² değerine kıyasla 7Pt3Ni/rGO-CNT, yaklaşık üç kat daha yüksek güç yoğunluğu (188,84 mW cm⁻²) sağlamıştır. Buna karşın, %40 Pt/rGO-CNT M2 katalizörünün 291,69 mW cm⁻²’lik üstün performansı hâlâ aşılamamıştır. Bu durum, Pt-Ni alaşımının platin tasarrufu odaklı orta-yüksek güç uygulamaları için umut verici olduğunu, ancak yüksek performans gerektiren senaryolarda (örneğin otomotiv tipi yüksek akım yoğunluklu yığınlar) destek yapısının veya alaşım oranının daha da optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, 7Pt3Ni/rGO-CNT katalizörü 70–80 °C, H₂:O₂ = 1:1–2:1 koşullarında ~195 mW cm⁻² seviyesine ulaşarak d-bant mühendisliği sayesinde önemli bir performans artışı sağlamış, aynı zamanda platin kullanımını ~%12 azaltmıştır. Bu bulgular, Pt-Ni/rGO-CNT sistemlerinin sıcaklığın yükseltildiği PEM yakıt hücrelerinde maliyet etkin bir alternatif olarak değerlendirilebileceğini; ancak şebeke-dışı veya yüksek güç yoğunluğu hedefli uygulamalar için ilave mikroyapısal ve alaşım-kompozisyon optimizasyonlarının gerekeceğini göstermektedir.

Bimetalik katalizördeki Nikel oranının etkisinin incelenebilmesi için 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizörü ile yakıt hücresi testleri yapılmış, farklı sıcaklık ve hidrojen:oksijen oranlarında elde edilmiş polarizasyon eğrileri Şekil 4.46’de verilmiştir.



Şekil 4.46. Bimetalik 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizör ile elde edilen polarizasyon eğrilerine H₂:O₂ besleme oranının etkisi (hacimce). A: 50, B: 60, C: 70, D: 80 °C hücre sıcaklığı. (Sabit koşullar: 2 L/dk hava, %100 nemlendirme)

Şekil 4.46’de görüldüğü üzere PtNi alaşımındaki nikel oranı molce %30’dan %10’a azaltıldığında, polarizasyon eğrileri monometalik Pt/rGO-Ni M2 katalizör ile elde edilmiş olan eğrilere (Şekil 4.44) oldukça benzemektedir ve sıcaklık ile H₂:O₂ besleme oranlarının değişimine karşı katalizörün gösterdiği davranış monometalik katalizör ile tamamen aynı olmaktadır. Bunun sebebi eklenen nikel miktarının platinin katalitik etkisini düşüremeyecek kadar az olmasıdır. %30 Nikel içeren katalizör ile akım yoğunluğu en fazla 600 mA/cm² civarına ulaşabilmişken, %10 Nikel içeren katalizörde bu değer monometalik katalizörde olduğu gibi 1000 mA/cm² civarına yaklaşabilmiştir. Polarizasyon eğrilerinin görsel olarak incelenmesi ile monometalik katalizör ile bimetalik katalizörün arasındaki farkların daha detaylı görülmesi mümkün olmadığı için, nümerik veriler incelenmelidir. Söz konusu nümerik veriler Tablo 4.26’de verilmiştir.

Tablo 4.26. Bimetalik 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizör ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi

Sıcaklık (°C)	H ₂ :O ₂ oranı (hacimce)	Maksimum Güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Elde edildiği potansiyel (V)
50	1:1	214,37	0,43
	2:1	223,32	0,44
	3:1	231,47	0,44
60	1:1	269,98	0,43
	2:1	262,43	0,45
	3:1	239,22	0,45
70	1:1	309,19	0,46
	2:1	306,71	0,46
	3:1	281,63	0,46
80	1:1	293,43	0,48
	2:1	299,54	0,46
	3:1	294,31	0,45

Tablo 4.25 ve Tablo 4.26 birlikte değerlendirildiğinde, katot tarafında kullanılan Pt-Ni/rGO-CNT alaşım katalizörlerinde nikel mol fraksiyonunun performans üzerindeki etkisi açık biçimde ortaya çıkmaktadır. Nikel oranı %30 (7Pt3Ni) olan katalizör, 70 °C ve 1 : 1 H₂ : O₂ koşullarında en fazla 188,8 mW cm⁻² güç yoğunluğuna ulaşırken, aynı deney düzeninde nikel oranı %10'a düşürülen 9Pt1Ni formülasyonu 309,2 mW cm⁻²'ye erişmiştir; bu, yalnızca Ni seyreltmesi ile katot hücre performansının ≈ %64 oranında artırılabilirdiğini göstermektedir. Dahası, 9Pt1Ni katalizörü 70 °C'de, eşit platin yüküne sahip monometalik %40 Pt/rGO-CNT (M2) referansının 291,7 mW cm⁻²'lik en yüksek değerini de yaklaşık %6 oranında aşarak mutlak bir üstünlük sağlamıştır. Benzer eğilim 80 °C'de de korunmuş; 7Pt3Ni 195,1 mW cm⁻²'de kalırken 9Pt1Ni 299,5 mW cm⁻²'ye ulaşmış, M2 ise 284,9 mW cm⁻²'de seyretmiştir.

Bu gözlemler, Ni ilavesinin platin üzerindeki iki ayrı, fakat zıt etkisinin dengesinin kritik olduğunu göstermektedir. Molce %30 düzeyinde nikel, Pt yüzey atomlarını gereğinden fazla seyreltmekte, oksijen indirgeme reaksiyonunun (OIR) aktif sahalarını kısıtlamakta ve özellikle orta–yüksek akım yoğunluğu bölgesinde kinetik bariyeri yükseltmektedir. Buna karşılık %10'luk Ni katkısı, Pt'nin d-bant merkezini optimum enerji konumuna çekerek Pt-O bağına ne çok kuvvetli ne de çok zayıf olacak biçimde ayarlamakta; yani “ligand” ve “gerilme” (strain) etkilerinden yararlanarak OIR ara ürünlerinin yüzeyden ayrılmasını hızlandırmaktadır. Böylece platin atomu başına düşen etkinlik belirgin biçimde artarken, Pt aktif sahaları yeterli yoğunlukta kalmaya devam etmektedir. Anot tarafında kullanılan sabit ticari Pt/C katalizör nedeniyle gözlenen

kazanımların tümü katot bileşiminin optimizasyonundan kaynaklanmaktadır; dolayısıyla artışın deneysel olarak izole edilebildiği söylenebilir.

Gaz stokiyometrisi bakımından 9Pt1Ni katalizörü, düşük sıcaklıkta (50 °C) 3:1 H₂ : O₂ oranından bir miktar fayda görse de 60–70 °C aralığında stokiyometrik besleme (1 : 1) en yüksek güç yoğunluklarını vermiş; 80 °C’de ise hafif hidrojen fazlası (2:1) su yönetimindeki zorlukları dengeleyerek sınırlı bir üstünlük sağlamıştır. Buna karşılık 7Pt3Ni katalizörü için artan hidrojen debileri taşınım kazanımı getirmemiş, aksine 80 °C’de taşınım kayıplarını derinleştirerek performansı düşürmüştür. Bu durum, yüksek Ni içeriğinin Pt sitelerini gölgelemesine ek olarak gaz difüzyon katmanında kütle transferini de olumsuz etkilediğini düşündürmektedir.

Maliyet perspektifinden bakıldığında, üç katalizör arasındaki platin yükü eşit tutulmuş olsa bile 9Pt1Ni formülasyonu birim platin başına daha yüksek güç üretmekte, böylece £kW^{-1} bazında yakıt hücresi katot maliyetini anlamlı biçimde azaltmaktadır. 7Pt3Ni katalizörü ise hem daha düşük performans sergilemekte hem de ek nikel kullanımıyla üretim sürecini karmaşıktırmaktadır; dolayısıyla maliyet-yarar dengesinde olumsuz tarafta kalmaktadır. M2 referansı, yüksek güç yoğunluğu sağlamasına karşın alaşım etkisinden doğan ilave performans artışını içermediği için belirli sıcaklık aralığında 9Pt1Ni kadar verimli olamamıştır.

Sonuç olarak, molce %10 Ni içeren 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizörü, 70–80 °C ve 1:1–2:1 H₂:O₂ koşullarında hem monometalik %40 Pt/rGO-CNT (M2) katalizörünü geride bırakmakta hem de Ni-zengin 7Pt3Ni varyantına kıyasla dikkate değer bir performans sıçraması sunmaktadır. Böylece optimum Ni mol fraksiyonunun %10–15 bandında tutulmasının, platin etkinliğini en üst düzeye çıkararak katot tarafında daha yüksek güç yoğunluğu, daha düşük değerli metal maliyeti ve daha dengeli su/gaz yönetimi sağlayan rasyonel bir tasarım stratejisi olduğu ortaya konmuştur.

Farklı katalizörlerin tepe güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi Tablo 4.27’de verilmiştir.

Tablo 4.27. Farklı katalizörler ile elde edilen en yüksek güç yoğunluklarına sıcaklık ve hidrojen oranının etkisi

T (°C)	H ₂ :O ₂ (hacimce)	Katalizörler ile elde edilmiş tepe güç yoğunlukları (mW/cm ²)				
		Ticari Pt/C	Pt/rGO- CNT M1	Pt/rGO- CNT M2	7Pt3Ni/rGO- CNT	9Pt1Ni/rGO- CNT
50	1:1	171	64	221	115	214
	2:1	179	66	228	120	223
	3:1	186	65	234	119	231
60	1:1	232	67	262	141	270
	2:1	230	68	257	137	262
	3:1	232	68	239	129	239
70	1:1	239	68	292	183	309
	2:1	239	67	290	189	307
	3:1	238	68	272	188	282
80	1:1	233	59	280	195	293
	2:1	232	64	285	195	300
	3:1	233	62	281	181	294

Tablo 4.27 sabit 0,40 mg Pt cm⁻² yüküyle kaplanan beş farklı katot katalizörünün tepe güç yoğunluklarını sıcaklık ve H₂:O₂ stoikiyometrisi temelinde doğrudan karşılaştırma olanağı sunmaktadır. Pt/rGO-CNT M1 katalizörü bütün koşullarda en düşük değerlere ulaşmış, 50 °C’de 64 mW cm⁻² düzeyinden başlayıp 80 °C’de 59 mW cm⁻²’ye gerilemiştir; bu durum M1 yönteminin tanecik dağılımını yeterince homojenleştiremediğini ve aktif yüzey alanını sınırladığını düşündürmektedir. Aynı platin yüküne sahip M2 katalizörü 50 °C’den itibaren M1’in yaklaşık dört katı güç üretmiş, 70 °C ve 1:1 besleme oranında 292 mW cm⁻² değerine erişerek tanecik boyutunun ve gözenek yapısının belirleyici rolünü ortaya koymuştur.

Ticari %20 Pt/C katalizörü platin ağırlık yüzdesi daha düşük görünse de elektrot başına platin yükü diğer numunelerle aynı olduğundan performansını bu yük değil, karbon taşıyıcı yapısı belirlemiştir. Bu katalizör 50 °C ve 1:1 besleme oranında 171 mW cm⁻²’ye ulaşmış, aynı koşulda M2 221 mW cm⁻², 9Pt1Ni/rGO-CNT ise 214 mW cm⁻² değerleriyle ticari referansı geçmiştir. Sıcaklık 70 °C’ye çıkarıldığında ticari katalizör 239 mW cm⁻²’de kalırken M2 292 mW cm⁻²’ye, 9Pt1Ni 309 mW cm⁻²’ye yükselmiştir; 80 °C’de de ticari katalizör 233 mW cm⁻² düzeyinde kalmış, 9Pt1Ni 300 mW cm⁻²’ye

ulaşarak üstünlüğünü sürdürmüştür. Böylece tüm sıcaklık aralığında ticari katalizörün üzerine çıkıldığı açıkça gösterilmiştir.

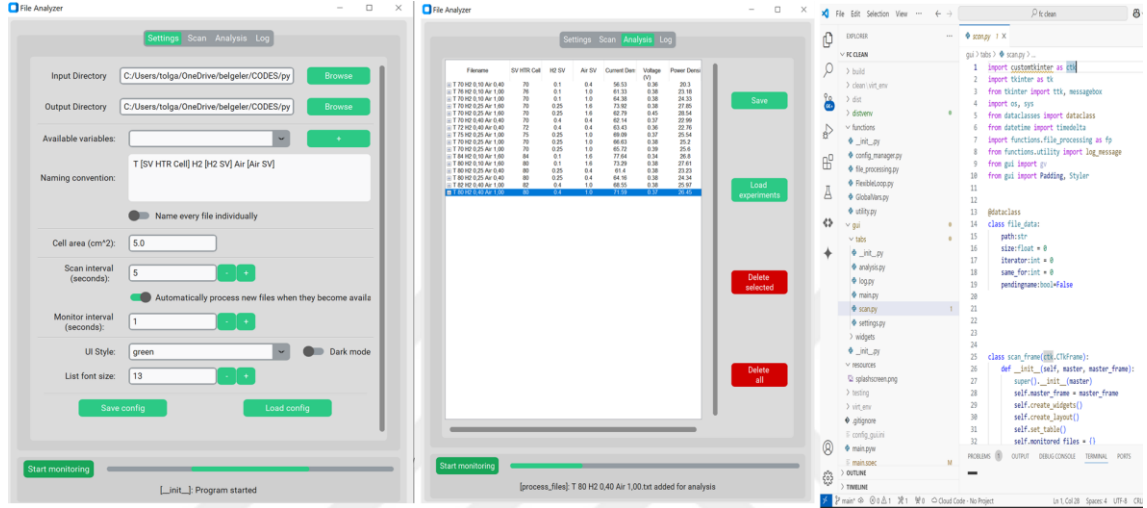
Bimetalik seçenekler içinde 7Pt3Ni/rGO-CNT M1 ve ticari örneğe göre belirgin ilerleme sağlamış ancak M2 düzeyine erişememiş, 80 °C’de 195 mW cm⁻²’de kalmıştır. Yüksek nikel içeriğinin platin aktif sahalarını gölgelemesi ve taşıma kayıplarını artırması bu sınırlamayı açıklamaktadır. Nikel oranı %10’a düşürölen 9Pt1Ni/rGO-CNT ise 70 °C’de 309 mW cm⁻², 80 °C’de 300 mW cm⁻² ile tablodaki en yüksek değerlere ulaşmış, eşit platin yüküyle M2’yi yaklaşık %6, ticari katalizörü ise 60 °C ve üzerindeki tüm koşullarda %25-30 oranında aşmıştır. Bu üstünlük, nikel katkısının platin d-bant merkezini optimum konuma çekmesiyle oksijen indirgeme kinetiğinin hızlanmasına, ancak platin sitelerinin seyrelmemesine bağlanmaktadır.

Gaz stokiyometrisi bakımından 70-80 °C aralığında 1:1 veya 2:1 H₂:O₂ oranı hemen tüm katalizörler için en verimli beslemeyi oluşturmuştur. Hidrojence zengin 3:1 oranı yüksek sıcaklıkta taşıma sınırlamalarını artırarak özellikle 9Pt1Ni katalizöründe belirgin gerilemeye neden olmuştur. Düşük sıcaklıkta (50 °C) ise 2:1 oranı M2 ve 9Pt1Ni katalizörlerinde küçük de olsa ek kazanç sağlamış, elektrotların kütle transfer sınırlamalarının bu sıcaklıkta hâlen etkili olabileceğini ortaya koymuştur.

Bu sonuçlar, homojen dağılımlı monometalik M2 katalizörünün yüksek ve tutarlı bir temel performans düzeyi sunduğunu, 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizörünün aynı platin yüküyle bu düzeyi aşarak ticari Pt/C’yi ve nikelce zengin 7Pt3Ni varyantını tüm sıcaklıklarda geride bıraktığını göstermektedir. Nikel mol fraksiyonunun yaklaşık %10 düzeyinde tutulması hem maliyet etkinliği hem de yakıt kullanım verimliliği bakımından en dengeli tasarım yaklaşımı olarak öne çıkmaktadır.

5. MODELLEME ÇALIŞMALARI

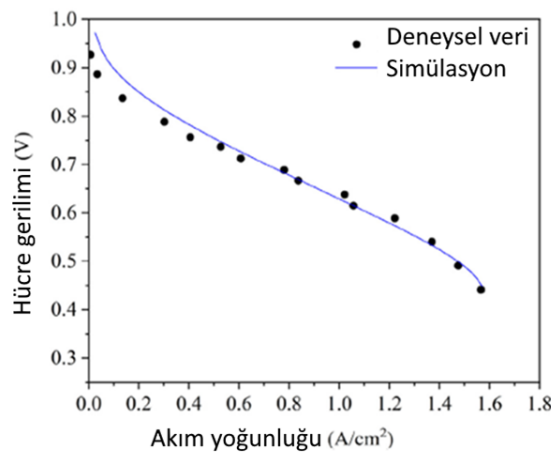
Modelleme çalışmalarının kolaylaştırılabilmesi ve alınan verilerin anlık olarak işlenebilmesi için Python programında detaylı bir kullanıcı arayüzü olan ara analiz programı kodlanarak deneyler sırasında yakıt hücresi test ünitesi bilgisayarına yüklenerek anlık olarak kullanılmıştır. Söz konusu yazılım Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Geliştirilmiş olan deney takip, akım yoğunluğu hesaplama, optimize etme ve veri dışı aktarım programı

5.1. Termodinamik Model

Model Python programlama dili kullanılarak oluşturularak Şekil 5.2’deki polarizasyon eğrisi elde edilmiştir.



Şekil 5.2. Elektrokimyasal modelleme sonucu elde edilen polarizasyon eğrisinin deneysel verilerle kıyaslanması

Şekil 5.2’de yer alan model eğrisi, yaklaşık 0,98 V açık-devre gerilimiyle başlamakta, akım yoğunluğu $1,6 \text{ A cm}^{-2}$ düzeyine ulaştığında 0,44 V’a inmektedir. Eğrinin ilk bölümünde görülen dik iniş, katalizördeki Pt aktif merkezlerinde gerçekleşen oksijen indirgeme reaksiyonu için gerekli aşırı gerilime; orta bölümdeki yaklaşık doğrusal eğim, zar ve gaz difüzyon tabakasındaki iyonik iletkenlik sınırına; son kavis ise $1,4 \text{ A cm}^{-2}$ sonrasında belirginleşen kütle transfer kısıtlarına karşılık gelmektedir. Aynı sıcaklıkta (70°C) ve 1:1 $\text{H}_2:\text{O}_2$ beslemesi altında ölçtüğümüz 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizörünün polarizasyon eğrisiyle karşılaştırıldığında, modelin $0,60\text{--}0,65 \text{ A cm}^{-2}$ akım yoğunluğunu 0,50 V civarında, $1,0 \text{ A cm}^{-2}$ ’yi ise 0,46 V civarında öngörmesi, deneysel verilerle neredeyse örtüştüğünü göstermektedir.

Model eğrisinin literatürde Pt/C katalizörüyle raporlanan deneysel sonuçlarla da uyumlu olduğu dikkat çekmektedir [94]. Her iki çalışmada proton iletkeni olarak Nafyon kullanılmış olmasına rağmen, Pt/C tabanlı hücrede karbon siyahı desteğinin kapalı mikrogözenekleri suyu daha fazla tutmakta, bu da yüksek akım bölgesinde oksijen difüzyonunu yavaşlatarak gerilimde 30–40 mV’yi aşmayan küçük sapmalara neden olmaktadır. Buna karşılık rGO-CNT desteği, katot tabakasında iç içe geçmiş grafen levhaları ve çok duvarlı nanotüpler sayesinde hem geniş mezogözenek kanalları oluşturmakta hem de hidrofobik bölgelerle suyun hızlı tahliyesine imkân tanımaktadır. Sonuçta, su-gaz taşınımı düzenli kaldığından, 9Pt1Ni/rGO-CNT düzeneklerinde kütle transfer kaynaklı gerilim kaybı Pt/C’ye göre biraz daha geç başlamaktadır.

Bu küçük farklara rağmen, modelin aktivasyon, ohmik ve difüzyon bölgelerinin her iki düzenekte de aynı sırayla ve benzer eğimlerle ortaya çıkması, seçilen parametrelerin (örneğin değişim akımı yoğunluğu, membran iletkenliği ve efektif difüzyon katsayıları) gerçekçi olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla oluşturulan model, yalnızca literatürdeki Pt/C tabanlı hücreyi yeniden üretmekle kalmamış, çalışmamızda geliştirilen Ni katkılı rGO-CNT destekli katalizörün performansını da güvenilir biçimde tahmin etmiş, böylece hücre içi gerilim kayıplarını ayrıntılı olarak irdelemek için sağlam bir temel oluşturmuştur.

5.2. Regresyon Modeli

190°C sıcaklıkta, 35 dk sentez süresinde poliol yöntemi ile sentezlenmiş %40 Pt/rGO-CNT M2 katalizörü ile MEA hazırlanarak yakıt hücresi testleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada hücre sıcaklığı ($50, 60, 70, 80^\circ\text{C}$) ve $\text{H}_2:\text{O}_2$ hacim oranı

(2, 1, 0,5) faktörleri tam faktöriyel bir düzen içinde birleştirilmiş, her bir koşul en az iki tekrar ile ölçülerek matematiksel modelleme için on iki ortalama veri noktası elde edilmiştir. Elde edilen güç yoğunlukları kullanılarak regresyon modelleri kurulmuştur.

Deneysel sonuçlar incelendiğinde güç yoğunluklarının seçilen parametrelerle doğrusal değil, tersine uç noktalarda azalma gösteren parabolik bir karakter izlediği görülmüştür. Bu nedenle literatürde en yaygın yaklaşım olan doğrusal regresyon yanında 2, 3 ve 4. dereceden polinom model de sınanmıştır. Polinom model ilk bakışta yüksek R^2 değeri vermiş olsa da özellikle 80 °C ve 0,5 H₂:O₂ koşulunda tahminleri gerçek değeri $\pm 20 \text{ mW cm}^{-2}$ aştığından güvenilir bulunmamıştır. Eğrinin bölgesel kırılmalarını daha yalın bir yapıyla yakalayabilmek için karar ağacı yöntemi seçilmiş, model karmaşıklığı “derinlik” parametresi ile denetlenmiştir. Modellerin ortalama kare hata (MSE) değerleri Tablo 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.1. Kullanılan modellerin tutarlılık oranları

Model	Kök ortalama kare hata	R^2
Lineer regresyon	24,1	0,3156
Polinomik regresyon	18,4	0.6006
Karar ağacı (Derinlik = 1)	13,4	0,7883
Karar ağacı (Derinlik = 2)	8,9	0.9073
Karar ağacı (Derinlik = 3)	8,1	0,9229
Karar ağacı (Derinlik = 4)	8,1	0,9229
Karar ağacı (Derinlik = 5)	8,1	0,9229

Tablo 5.1’de görüldüğü üzere en yüksek uyum ($R^2 = 0,9229$) karar ağacı modeli ile, derinlik değeri 3 yapıldığında alınmıştır. Derinliğin 1’den 3’e çıkarılması uyumu arttırmış, 3’ün üzerinde ise uyum sabit kalmıştır. Derinlik 1 ana eğilimi yakalamış ancak yine de eksik kalmıştır, derinlik 2’de kritik eşik açılmış ve derinlik 3-5 aralığında performans plato yapmıştır. Bunun sebebi derinlik arttıkça modelin verideki detaylı ilişkileri daha iyi öğrenmesidir. Lineer regresyon modeli ile düşük bir R^2 değeri alınmıştır, çünkü bu model sadece doğrusal ilişkileri modelleyebilir. Yakıt hücresinde voltaj-akım yoğunluğu ilişkisi doğrusal değildir çünkü aktivasyon, ohmik ve konsantrasyon kayıpları farklı bölgelerde farklı etkiler yaratır. Polinomik regresyon eğri yapısını lineerden daha iyi modellemiştir ancak polinom derecesinin yüksek veya düşük olduğu durumlarda kötü

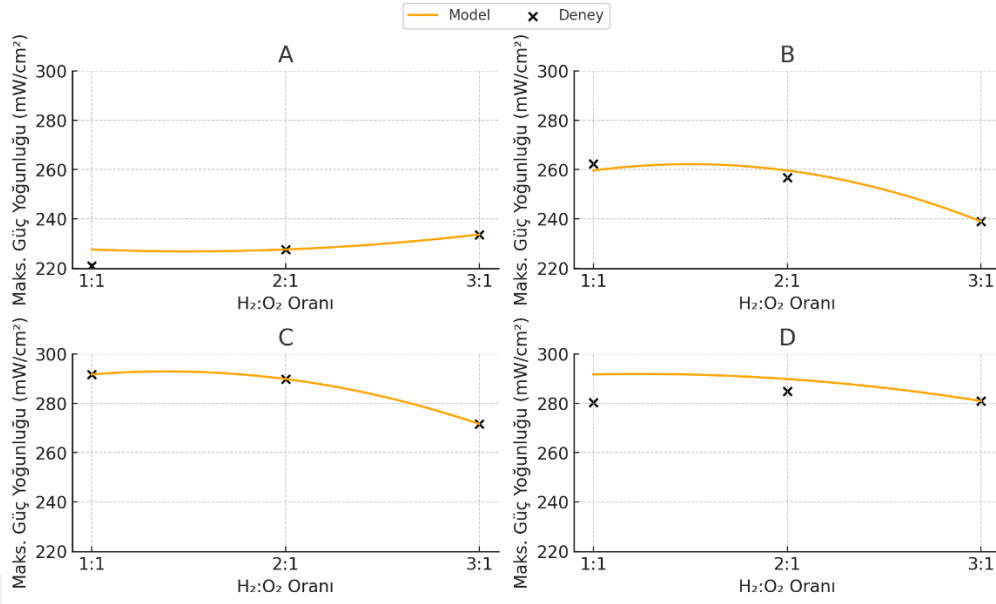
tahminler yapmıştır. Burada polinom derecesinin 3 olduğu en iyi koşul verilmiş olup bu koşulda lineer regresyondan daha iyi R^2 değerine (0,6006) ulaşmıştır ancak karar ağacından düşüktür [148, 149]. Bu gözlem, tek veri kümesi üzerinde hesaplanan ortalama kare hata değerleriyle doğrudan doğrulanmış; derinlik 3 karar ağacı modeli $8,1 \text{ mW cm}^{-2}$ 'lik kök ortalama karesel hata ile en kararlı sonuçları vermiştir.

Regresyon modeli doğrulandıktan sonra ortalama kare hatası en küçük olan derinlik 3 karar ağacı seçilmiş, bu modelle optimum yakıt hücresi koşulları hesaplanmıştır. Deneysel veriler ile model tahminlerinin karşılaştırması Tablo 5.2'de sunulmuştur.

Tablo 5.2. Deneysel veriler ile karar ağacının hesapladığı verilerin kıyaslaması

Sıcaklık (°C)	H ₂ :O ₂ oranı (hacimce)	Deneysel maksimum güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Karar ağacı ile hesaplanan maksimum güç yoğunluğu (mW/cm ²)
50	1:1	221	227,67
	2:1	227,67	227,67
	3:1	233,75	233,75
60	1:1	262,46	259,64
	2:1	256,83	259,64
	3:1	239,06	239,06
70	1:1	291,69	291,69
	2:1	289,83	289,83
	3:1	271,67	271,67
80	1:1	280,38	291,69
	2:1	284,94	289,83
	3:1	280,95	280,95

Tablo 5.2'deki her satırda model değerinin deneysel ölçüme en çok ± 11 , ortalama $\pm 4 \text{ mW cm}^{-2}$ sapması, istatistiksel kabul sınırı olan %5'lik belirsizliğin altında kalmıştır; dolayısıyla model güvenilir bir kestirim aracı olarak kabul edilmiştir. Bu verilerin model ile uyum eğrileri Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



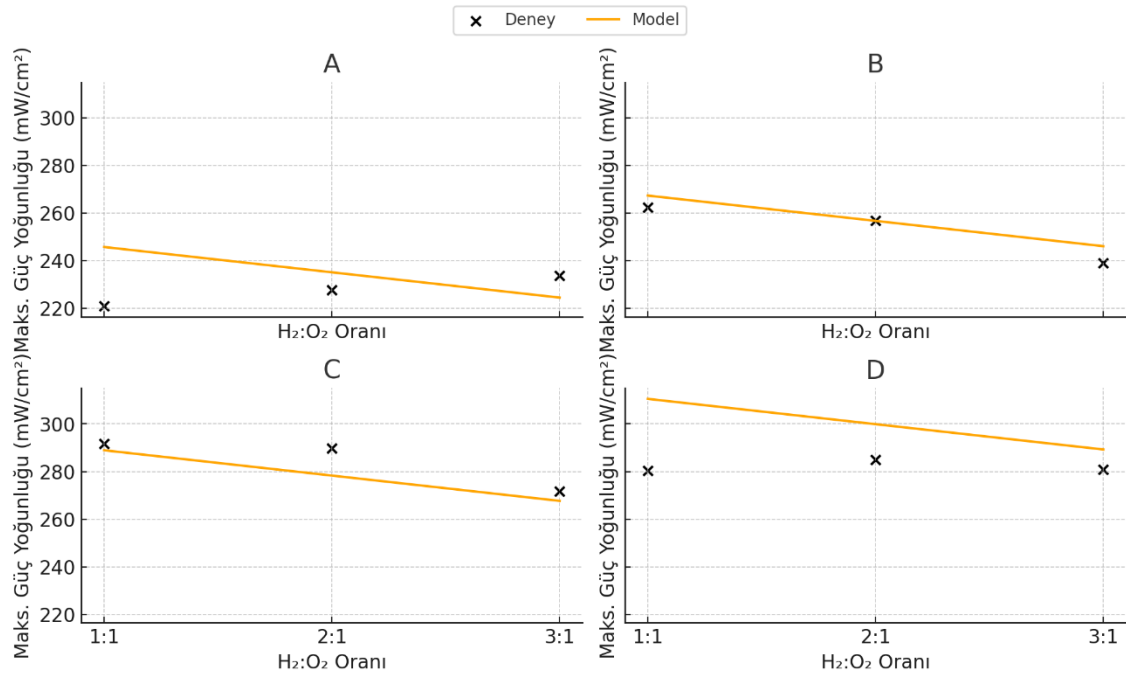
Şekil 5.3. Karar ağacı modeli ve deneysel verilerin kıyaslanması (Pt/rGO-CNT M2 katalizörü ile elde edilen veriler) A, B, C, D: 50, 60, 70, 80 °C

Şekil 5.2’de görüldüğü üzere model ile deneysel veriler oldukça uyumludur. Model genellikle uç koşullarda (1:1 H₂:O₂ oranı gibi) deneysel verilerden sapma göstermiştir. Optimum koşul, literatürde yaygın biçimde kullanılan Bayesian optimizasyon yöntemi aracılığıyla incelenmiş ve güç yoğunluğunun lokal maksimum olduğu 9 tane koşul tespit edilmiştir. Bu koşullardan en düşük sıcaklık ve H₂:O₂ oranında elde edileni modele tespit ettirilerek optimum koşul (291,69 mW/cm²) hücre sıcaklığı 65,9 °C ve H₂:O₂ oranı 1,0 olarak hesaplanmıştır. Bu tahmin, deneysel olarak belirlenen 70 °C ve 1,0 H₂:O₂ ideal noktasına çok yakın olup, modelin ara değerlerde dahi eğrinin yönelimini doğru yakaladığını ve tasarım alanı dışında aşırı sapma üretmediğini göstermektedir. Böylece karar ağacı yaklaşımının, düşük veri sayılı yakıt hücresi çalışmalarında hem hata minimizasyonu hem de optimum koşul belirlemede etkili bir yöntem olduğu doğrulanmıştır.

Bu model ile kıyaslama yapmak amacıyla, ortalama kare hata değeri daha yüksek çıkmış olan lineer regresyon modeli ile de veriler oluşturulmuştur. Bunun amacı, bu modelin literatürde kullanılan en yaygın modellerden birisi olmasıdır. Bu model ile elde edilen sonuçlar Tablo 5.3 ve Şekil 5.4’te verilmiştir.

Tablo 5.3. Deneyisel veriler ile lineer regresyon ile hesaplanan verilerin kıyaslanması

Sıcaklık (°C)	H ₂ :O ₂ oranı (hacimce)	Deneyisel maksimum güç yoğunluğu (mW/cm ²)	Lineer regresyonla hesaplanan maksimum güç yoğunluğu (mW/cm ²)
50	1:1	221	245,76
	2:1	227,67	235,14
	3:1	233,75	224,52
60	1:1	262,46	267,34
	2:1	256,83	256,72
	3:1	239,06	246,09
70	1:1	291,69	288,91
	2:1	289,83	278,29
	3:1	271,67	267,67
80	1:1	280,38	310,48
	2:1	284,94	299,86
	3:1	280,95	289,24



Şekil 5.4. Lineer regresyon modeli ve deneyisel verilerin kıyaslanması (Pt/rGO-CNT M2 katalizörü ile elde edilen veriler) A, B, C, D: 50, 60, 70, 80 °C

Tablo 5.3 ve Şekil 5.4'te görüldüğü gibi lineer regresyon modeli deneyisel verilerin genel eğilimini takip etmekle birlikte, özellikle uç noktalarda sapma eğilimi göstermektedir. Model, düşük sıcaklıklarda (50 °C) ve düşük H₂:O₂ oranlarında (1:1) deneyisel güç yoğunluklarını olduğundan yüksek tahmin ederken, bazı yüksek sıcaklık ve oran kombinasyonlarında ise (örneğin 70–80 °C, 2:1 ve 3:1) güç yoğunluğunu eksik

öngörmektedir. Bu durum, modelin hem düşük hem de yüksek akım yoğunluğu bölgelerinde $\pm 20 \text{ mW cm}^{-2}$ 'yi aşan mutlak hatalar üretebildiğini göstermektedir. Ayrıca model, maksimum güç yoğunluğunu deneysel olarak 70°C , 1:1 oranında ($291,69 \text{ mW/cm}^2$) elde edilmişken; bunu 80°C , 1:1 oranında ve $310,48 \text{ mW/cm}^2$ olarak tahmin etmiştir. Bu sapma, modelin optimum noktayı da yanlış belirlediğini ortaya koymaktadır. Kök ortalama karesel hata 580 mW/cm^2 seviyesinde olup; bu değer, lineer regresyonun değişkenler arası doğrusal olmayan etkileşimleri ve eğrinin bükülme noktalarını yakalayamadığını göstermektedir. Dolayısıyla, lineer regresyon modeli hem öngörü doğruluğu hem de eğrinin formunu temsil etme açısından karar ağacı gibi daha esnek modellere göre yetersiz kalmaktadır.

Karar ağacı modeli, değişkenler arasındaki doğrusal olmayan ilişkileri bölgesel sınırlar oluşturarak temsil ettiği için parabolik karaktere sahip güç–sıcaklık–gaz oranı verisini lineer modele kıyasla daha gerçekçi biçimde ayrıştırmıştır. Derinlik 3 ile sınırlı tutulduğunda hem aşırı uyum riski azaltılmış hem de deneysel sapma $\pm 4 \text{ mW cm}^{-2}$ 'nin altında tutulmuştur; bu değer, lineer modelin ortalama hatasının yaklaşık üçte biridir. Dolayısıyla karar ağacı yaklaşımı, sınırlı sayıda gözlem noktasına sahip çalışmalarda doğruluk, genellenebilirlik ve optimum koşul kestirimi bakımından daha güvenilir bir çözüm sunmaktadır.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada PEM yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere katot katalizörler tasarlanıp, karakterize edilmiş ve aktiviteleri döngüsel voltametri ile ECSA hesaplanarak ve PEM yakıt hücresi testleri ile belirlenmiştir. Yakıt hücresi performansına etki eden parametreler matematiksel modelleme ile optimize edilerek model sonucu aynı koşulda elde edilen deneysel sonuçlarla %2 gibi düşük bir sapma bulundu. Yapılan literatür taramasına bağlı olarak Pt/rGO-CNT katalizörleri ile yapılmış detaylı bir çalışmanın olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca rGO-CNT destekli katalizörlerin katodik aktivitelerinin incelendiği, yakıt hücresi testlerinin yapıldığı ve bimetalik katalizörlerde kullanıldığı bir çalışmaya rastanılmamıştır.

Bu tez çalışması kapsamında öncelikle Pt/rGO-CNT sentezlenerek incelenmiştir, ancak destek tipinin etkisinin incelenebilmesi için buna ek olarak Pt/C, Pt/rGO, Pt/CNT katalizörler de sentezlenerek incelenmiştir. Mikrodalga destekli poliol ve Kolloidal olmak üzere farklı iki yöntemle katalizör sentezlenip sonuçlar kıyaslanmıştır. Kolloidal yöntem ile elde edilen Pt/rGO katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanı (ECSA) değeri $19 \text{ m}^2/\text{g Pt}$ iken, poliol yöntemi ile sentezlenmiş Pt/rGO katalizörünki $28 \text{ m}^2/\text{g Pt}$ olarak ölçülmüş, ayrıca kolloidal yöntem ile en yüksek Pt yükleme verimi ağırlıkça %72'ye ulaşılırken poliol yöntemi ile %95'e ulaşılmıştır. Bu nedenle devam eden çalışmalar poliol yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Literatürde poliol yöntemi ile rGO destekli katalizörlerin sentezlendiği çalışmalarda destek olarak doğrudan grafen oksit (GO) kullanılmış, oluşan katalizörün ise indirgenmiş grafen oksit (rGO) olduğu belirtilmiştir. Bunun sebebi poliol sentezinin aynı zamanda grafenin indirgenmesini sağlamasıdır. Bu çalışmada da benzer bir yöntem izlenmiştir, ancak GO'nun poliol sırasında ne derecede indirgendiğinin tespiti için kimyasal yöntem ile önceden indirgenmiş rGO* üretilmiş ve Pt/rGO*-CNT katalizör sentezlenmiştir. Bu işlemin sonucunda iki tip katalizör ile birbirine oldukça yakın elektrokimyasal yüzey alanı değeri elde edilmiştir (Pt/rGO-CNT: 70,6; Pt/rGO*-CNT: 71,0). Dolayısıyla poliol yöntemi için, GO'nun önceden indirgenmesine gerek olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.

Poliol yöntemine etki eden parametreler olarak iki farklı sentez sıcaklığı (120, 190 °C) ve sentez süresi (15-35 dk) incelenmiştir. 35 dk süre ile sentezlenen katalizörün Pt kristal boyutu XRD analizi ile 6,5 nm ölçülmüştür. Bu aralık literatürde belirtilen ideal aralığın (3-5 nm) dışındadır. Literatürde sentez süresinin azaltılmasının kristal boyutunu

azalttığı belirtilmiştir. Literatür bilgisine bağlı olarak, sentez süresinin 15 dk'ya düşürülmesi ile Pt kristal boyutu 3,55 nm'ye düşürülerek literatürle uyumlu hale getirilmiştir. Poliol sentezi sırasında reaktörün içindeki sıvının altın sarısı renkten koyu kahverengine on beşinci dakikada dönüştüğü görülmüştür. Bu nedenle en düşük sentez süresi 15 dk altındaki süreler denenmemiştir. Sıcaklık ile Pt yükleme oranının arttığı (ağırlıkça %6'dan %38'e) görülmüştür. Ancak poliol sentezinde kullanılan etilen glikol karışımı 192 °C'de kaynadığından dolayısıyla daha yüksek sıcaklıklar test edilememiştir.

Poliol sentezi iki farklı yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Tek aşamalı manyetik karıştırma içeren yöntem M1, iki aşamalı ultrasonik karıştırma içeren yöntem M2 olarak adlandırılmıştır. SEM görüntüleri ve EDS analizleri M2 yönteminin Pt ve CNT yayılımını ciddi miktarda arttırdığını göstermiştir. M2 yönteminin kullanımı XRD ile ölçülen Pt kristal boyutunu da 8,2 nm'den 6,5 nm'ye düşürmüştür. Dağılımın artması ve Pt kristal boyutunun düşmesi, ECSA değerlerini de 31'den 71 m²/g Pt'ye yükseltmiştir. M2 yönteminin kullanılması yakıt hücresinde elde edilen tepe güç yoğunluklarını da 68 mW/cm²'den 292 mW/cm²'ye yükselmiştir.

Destek materyalinin etkisi (C, rGO, CNT, rGO-CNT) incelendiğinde en düşük ECSA değeri Pt/C ile alınmış (4,9 m²/g Pt), en yüksek değer ise Pt/rGO-CNT ile alınmıştır (70,6 m²/g Pt). Sadece rGO desteği ile 28,5 m²/g Pt'lik bir ECSA elde edilmiş olup, CNT katkısının ECSA değerini %148 arttırdığı görülmüştür. rGO'ya göre daha pahalı bir destek olan CNT tek başına kullanıldığında 40,3 m²/g Pt elde edilmiş olması, rGO:CNT'nin 1:1 olarak kullanılarak hem daha yüksek ECSA değeri elde edilebileceğini hem de maliyetin düşürülebileceğini göstermiştir. Ayrıca rGO'nun kendi başına kullanıldığında düşük bir ECSA değeri göstermiş olması, CNT tüplerinin rGO katmanlarının istiflenmesini engellemesi ve rGO katmanları arasında elektron ve proton köprüleri olarak işlev görmesinden kaynaklanmaktadır. İstenen sonuç, Pt parçacıklarının yalnızca CNT'ye değil, aynı zamanda rGO'ya yapışmasıdır. Zira Pt/rGO ve Pt/CNT katalizörlerini karşılaştıran çalışmalar, rGO destekli katalizörlerin daha yüksek aktivite sergilediğini göstermiştir [96–99] Bu hedef, M2 yönteminin kullanılmasıyla elde edilmiştir. Literatürde Pt/rGO katalizörlerinin ECSA değerleri 30 ila 38 m²/g arasında değişmektedir. Dolayısıyla, CNT ilavesinin rGO tabanlı katalizörün elektrokimyasal performansını literatürdeki Pt/rGO katalizörlere kıyasla yaklaşık %86 iyileştirmiştir [128–132].

Yapısal analizler kapsamında gerçekleştirilen N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve BET yüzey alanı ölçümleri, CNT katkısının katalizör yapısındaki etkisini açıkça ortaya koymuştur. CNT eklenmesiyle birlikte yüzey alanında yaklaşık 10 kata varan artışlar gözlenmiş, bu artış karıştırma süresinin uzatılmasıyla daha da belirgin hâle gelmiştir. Ayrıca, CNT'nin rGO katmanlarının istiflenmesini engellediği ve borsal yapısı sayesinde izoterm karakteristiğini değiştirdiği belirlenmiştir. Bu yapısal özellikler, reaktantların katalizör yüzeyine ve alt katmanlara daha etkin erişimini sağlayarak elektrokimyasal performansa doğrudan katkı sunmuştur.

Yakıt hücresi testleri, en yüksek ECSA değerine sahip katalizörler ile gerçekleştirilmiştir ve ideal hücre koşullarının 60 °C sıcaklık ve 2:1 H₂:O₂ oranı olduğu tespit edilmiştir. Literatürdeki en yaygın PEM katalizörü Pt/C'dir ve bu katalizör için ideal koşullar, 1:1 H₂:O₂ oranında fazla oksijen beslemesi ve 70 °C sıcaklık olarak bildirilmiştir. Pt/rGO-CNT katalizörü ile daha düşük sıcaklıkta ve stokiometrik H₂:O₂ oranında çalışabilme kabiliyetinin, hücrenin işletme maliyetini düşürdüğü düşünülmektedir [45, 98, 129].

M2 katalizörü, 292 mW/cm² ile ticari katalizör (239 mW/cm²) ve M1 katalizörüne (68 mW/cm²) kıyasla en yüksek güç yoğunluğunu sağlamıştır. Ticari katalizör stabil bir performans sunarken, M2 hem daha yüksek verim hem de sıcaklık ve gaz oranlarındaki değişimlere daha iyi uyum göstermiştir. Ticari katalizör ile 70 °C hücre sıcaklığında elde edilen güç, M2 katalizörü ile 60 °C'de elde edilebilmiştir. Bu sonuçlar, M2 katalizörünün üstün katalitik etkinlik ve sistem uyumluluğu ile diğer seçeneklerden daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Katalizöre nikel eklenerek bimetalik PtNi/rGO-CNT katalizörler sentezlenmiş ve hücre verimine etkisi incelenmiştir. Literatürdeki en yaygın kullanılan molce 9:1 ve 7:3 oranları seçilmiştir. Literatürde 7:3 oranından daha yüksek nikel oranlarında nikelin bir kısmının alaşıma katılmadan Pt yüzeylerini örttüğü ve aktiviteyi ciddi miktarda düşürdüğü belirtilmiştir bu nedenle daha yüksek nikel oranları denenmemiştir [85]. Her iki katalizör için de XRD analizleri sonucunda alaşımlamanın tam olarak gerçekleştiği ve katalizörde serbest nikel olmadığı teyit edilmiştir. 7:3 Pt:Ni içeren bimetalik katalizör ile elde edilen tepe güç yoğunluğu, monometalik Pt katalizöre göre %33 düşmüştür. 9:1 Pt:Ni içeren katalizörde ise güç yoğunluğu monometaliğe kıyasla %6 artmıştır. %6 artış çok büyük gözükmemektedir, ancak bu artış katalizördeki Pt miktarının %10

azaltılarak yerine Ni eklenmesi ile elde edilmiştir, dolayısıyla katalizör maliyetinin düşürülmesi için oldukça önemli bir gelişmedir.

Modelleme çalışmaları kapsamında termodinamik model ve farklı tipte (lineer, polimerik, karar ağacı) regresyon modelleri denenmiş, deneysel verilere en uyumlu sonuç karar ağacı tipi regresyon modelinin derinlik değeri 3 olarak kullanımı ile elde edilmiştir ($R^2 = 0,9229$). Bu model Pt/rGO-CNT M2 deneysel verileri ile kullanılarak yakıt hücresi çalışma koşulları optimize edilerek hücre sıcaklığı 65,9 °C ve H₂:O₂ oranı 1,0 olarak hesaplanmış olup, deneysel sonuç olan 70 °C ve H₂:O₂ oranı 1,0 noktasına çok yakındır. Bu durum modelin ara değerlerde dahi eğrinin yönelimini doğru yakaladığını ve tasarım alanı dışında aşırı sapma üretmediğini göstermektedir.

Literatürdeki Pt/rGO katalizörlerinin ECSA değerleri 30-38 m²/g arasında değişmektedir. Bu çalışmada Pt/rGO katalizöre CNT ilavesi yapılarak literatürdeki Pt/rGO katalizörlere kıyasla ECSA değeri %86 iyileştirmiştir. Yakıt hücresi testleri incelendiğinde ise literatürdeki en yaygın katalizör tipi olan Pt/C katalizörlerin güç yoğunlukları 38-240 mW/cm² arasında değişmektedir [128–132]. Bu çalışmada 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizör ile 309 mW/cm² değerine ulaşarak literatüründen %30 daha yüksek güç elde edilmiştir. Ayrıca bu katalizörün Pt içeriği molce %10 daha düşüktür, bu da maliyeti düşürmektedir. rGO-CNT desteği karbon siyahından ~20 kat pahalı olmasına rağmen 9Pt1Ni/rGO-CNT katalizörle elde edilen güç artışı ve Pt tasarrufu sayesinde birim güç başına katalizör maliyeti ~%23 azaltılmıştır.

Bu çalışmanın devamında yapılabilecek araştırmalar kapsamında öncelikle rGO:CNT oranının etkisinin incelenmesi önerilmektedir. Bu çalışmada 1:1 oran kullanılmıştır. Sadece CNT ve sadece rGO içeren çalışmalar da yapılmıştır ve bu çalışmalar ile alınan sonuçlar kıyaslandığında CNT'nin daha etkin bir katalizör oluşturduğu görülmüştür, dolayısıyla CNT oranının arttırılmasının katalizör aktivitesini arttıracığı düşünülmektedir. Ancak CNT oranının arttırılması katalizör maliyetini arttıracığından maliyet analizinin yapılması gerekecektir.

KAYNAKÇA

- [1] BP Statistical Review of World Energy. (2018). *BP Statistical Review of World Energy* (67. baskı). Londra: BP.
- [2] US Department of Energy. (Tarihsiz). Hydrogen production pathways. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-pathways> (Erişim tarihi: 12.03.2018).
- [3] Warshay, M. ve Prokopius, P.R. (1990). The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow. *Journal of Power Sources*, 29 (1), 193–200.
- [4] Wang, C.-W. ve Sastry, A.M. (2007). Mesoscale modeling of a Li-ion polymer cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (11), A1035–A1047.
- [5] Ma, Y., Wang, Q., Miao, Y., Lin, Y., Li, R. (2018). Plasma synthesis of Pt nanoparticles on 3D reduced graphene oxide–carbon nanotubes nanocomposites towards methanol oxidation reaction. *Applied Surface Science*, 450, 413–421.
- [6] Revankar, S.T. ve Majumdar, P. (2014). *Fuel cells: principles, design and analysis*. New York: Taylor & Francis.
- [7] Harrison, K.W., Remick, R., Martin, G.D., Hoskin, A. (2010). Hydrogen production: fundamentals and case study summaries. *National Renewable Energy Laboratory Report*. Essen: NREL.
- [8] O’Hayre, R., Cha, S.W., Colella, W., Prinz, F.B. (2006). *Fuel Cell Fundamentals*. (1. Baskı). Hoboken: John Wiley & Sons, 43-77.
- [9] Dyer, C.K. (2002). Fuel cells for portable applications. *Journal of Power Sources*, 106 (1–2), 31–34.
- [10] Hamann, C.H. ve Hamnett, A. (2007). *Electrochemistry*. (2. baskı). Weinheim: Wiley-VCH.
- [11] Dönmez Dayı, F. ve Ayas, N. (2024). Potential of kaolin as filler in Nafion composite membranes for PEM fuel cells. *Renewable Energy*, 237, 121754.
- [12] Wang, M., Pei, P., Xu, Y., Ren, P., Wang, H. (2024). Novel methods for fault diagnosis and enhancing CO tolerance in PEM fuel cells fueled with impure hydrogen. *Applied Energy*, 375, 124021.
- [13] Newman, J. ve Thomas-Alyea, K.E. (2012). *Electrochemical systems*. (3. baskı). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- [14] Aelterman, P. (2009). *Microbial fuel cells for the treatment of waste streams with energy recovery*. Doktora tezi. Ghent: Ghent University.
- [15] Warshay, M. ve Prokopius, P.R. (1990). The fuel cell in space: yesterday, today and tomorrow. *Journal of Power Sources*, 29, 193–200.

- [16] Saleh, M.M., Okajima, T., Hayase, M., Kitamura, F., Ohsaka, T. (2007). Exploring the effects of symmetrical and asymmetrical relative humidity on the performance of H₂/air PEM fuel cell at different temperatures. *Journal of Power Sources*, 164 (2), 503–509.
- [17] Xu, H., Kunz, H.R. ve Fenton, J.M. (2007). Analysis of proton exchange membrane fuel cell polarization losses at elevated temperature 120 °C and reduced relative humidity. *Electrochimica Acta*, 52 (11), 3525–3533.
- [18] Pan, J., Zhang, H. ve Pan, M. (2008). Self-assembly of Nafion molecules onto silica nanoparticles formed in situ through sol–gel process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 326 (1), 55–60.
- [19] Yan, Q., Toghiani, H. ve Causey, H. (2006). Steady state and dynamic performance of proton exchange membrane fuel cells under various operating conditions and load changes. *Journal of Power Sources*, 161 (1), 492–502.
- [20] Jeong, S.U., Cho, E.A., Kim, H.J., Lim, T.H., Oh, I.H., Kim, S.H. (2006). Effects of cathode open area and relative humidity on the performance of air-breathing polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 158 (1), 348–353.
- [21] Iranzo, A., Boillat, P., Biesdorf, J., Salva, A. (2015). Investigation of the liquid water distributions in a 50 cm² PEM fuel cell: Effects of reactants relative humidity, current density, and cathode stoichiometry. *Energy*, 82, 914–921.
- [22] Amirinejad, M., Rowshanzamir, S. ve Eikani, M.H. (2006). Effects of operating parameters on performance of a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 161 (2), 872–875.
- [23] Akkaş, R. (2018). *Kimyasal çöktürme yöntemiyle Zn₄(OH)₆SO₄ sentezi, karakterizasyonu ve termal bozunması ile elde edilen ZnO'nin karakterizasyonu ve optiksel özelliklerinin belirlenmesi*. Doktora tezi. Erzurum: Atatürk Üniversitesi.
- [24] Berk, D. (2018). *Synthesis and performance evaluation of a carbon-based catalyst for use in polymer electrolyte membrane fuel cells*. Doktora tezi. Montreal: McGill University
- [25] Mirshekari, G. (2018). *Catalytic activity and durability of non-carbon supported platinum electrocatalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cells environment*. Doktora tezi. Cookeville: Tennessee Technological University.
- [26] Noori, Md.T., Tiwari, B.R., Mukherjee, C.K., Ghangrekar, M.M. (2018). Enhancing the performance of microbial fuel cell using Ag–Pt bimetallic alloy as cathode catalyst and anti-biofouling agent. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (42), 19650–19660.
- [27] Bozkurt, G. (2013). *Farklı reaktantlar ile nano boyutta CuO sentezi, karakterizasyonu ve elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi*. Doktora tezi. Erzurum: Atatürk Üniversitesi.

- [28] Ertiş, İ.F. (2013). *Karışık kalkojenit elektrokatalizörlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve farklı reaksiyonlarda kullanılması*. Doktora tezi. İstanbul: İstanbul Üniversitesi.
- [29] Do, I.-H. (2006). *Metal decoration of exfoliated graphite nanoplatelets (xGNP) for fuel cell application*. Doktora tezi. Lansing: Michigan State University.
- [30] Kwiatkowski, K.C. (2000). *New bimetallic catalysts for direct methanol (DMFC) and proton exchange membrane (PEM) fuel cells*. Doktora tezi. Nashville: Vanderbilt University.
- [31] Guha, A. (2007). *Materials development for polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cells: Novel carbon structures as platinum catalyst support in PEM fuel cell electrodes*. Doktora tezi. Cleveland: Case Western Reserve University.
- [32] Hofmann, T. (2009). *Spectroscopic investigation of palladium-copper bimetallic systems for PEM fuel cell catalysts*. Doktora tezi. Las Vegas: University of Nevada.
- [33] Gong, Y. (2008). *Synthesis, characterization and performance testing of platinum-based electrocatalysts for low temperature PEM fuel cells*. Doktora tezi. State College: The Pennsylvania State University.
- [34] Zhang, Y. (2006). *Synthesis and characterization of nanostructured electrodes for solid state ionic devices*. Doktora tezi. Atlanta: Georgia Institute of Technology.
- [35] Szydło, A., Goossen, J.-D., Linte, C., Uphoff, H., Bredol, M. (2020). Preparation of platinum-based electrocatalytic layers from catalyst dispersions with adjusted colloidal stability via a pulsed electrophoretic deposition method. *Materials Chemistry and Physics*, 242, 122532.
- [36] Kumar, S.M.S., Hidyatai, N., Herrero, J.S., Irusta, S., Scott, K. (2011). Efficient tuning of the Pt nanoparticle mono-dispersion on Vulcan XC-72R by selective pre-treatment and electrochemical evaluation of hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (9), 5453-5465.
- [37] de la Fuente, J.L.G., Rojas, S., Martínez-Huerta, M.V., Terreros, P., Peña, M.A., Fierro, J.L.G. (2006). Functionalization of carbon support and its influence on the electrocatalytic behaviour of Pt/C in H₂ and CO electrooxidation. *Carbon*, 44 (10), 1919-1929.
- [38] Chen, W., Xin, Q., Sun, G., Wang, Q., Mao, Q., Su, H. (2008). The effect of carbon support treatment on the stability of Pt/C electrocatalysts. *Journal of Power Sources*, 180 (1), 199-204.
- [39] Franco, E.G., Oliveira-Neto, A., Spinacé, E.V., Linardi, M., Martz, N., Mazurek, M., Fuess, H. (2005). Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts obtained by colloidal and deposition methods for fuel cell applications. *Materials Research*, 8 (2), 117-120.

- [40] Thakare, J.N. (2016). *Effect of silica supported platinum catalyst on the performance and durability of PEM fuel cells*. Doktora tezi. Grand Forks: University of North Dakota.
- [41] Jung, W.S. (2015). *Development of highly active and stable hybrid cathode catalyst for PEMFCs*. Doktora tezi. Columbia: University of South Carolina.
- [42] Çelik, S.Ü. (2018). *Yeni iyon iletken polimer matrisler: Sentezi, karakterizasyonu ve uygulaması*. Doktora tezi. İstanbul: Fatih Üniversitesi.
- [43] Yıldız, E. (2015). *Sol-jel yöntemiyle ZrO_2 tabanlı katı elektrolit sistemlerinin sentezi, karakterizasyonu ve katı oksit yakıt hücresi uygulaması*. Doktora tezi. Kayseri: Erciyes Üniversitesi.
- [44] Sravani, B., Chandrashekar, Y., Sri Chandana, P., Maiyalagan, T., Subramanyam Sarma, L. (2020). Bimetallic PtCu-decorated reduced graphene oxide (RGO)- TiO_2 nanocomposite for efficient oxygen reduction reaction. *Synthetic Metals*, 266, 116433.
- [45] Alipour Moghadam Esfahani, R., Fruehwald, H.M., Afsahi, F., Easton, E.B. (2018). Enhancing fuel cell catalyst layer stability using a dual-function sulfonated silica-based ionomer. *Applied Catalysis B: Environmental*, 232, 314-321.
- [46] Weiss, S.E. (2005). *Catalysts and materials development for fuel cell power generation*. Doktora tezi. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology.
- [47] Friedmann, R. (2009). *Optimization of the cathode catalyst layer composition of a PEM fuel cell using a novel 2-step preparation method*. Doktora tezi. Lawrence: University of Kansas.
- [48] Biddinger, E.J. (2010). *Nitrogen containing carbon nanofibers as non-noble metal cathode catalysts in PEM and direct methanol fuel cells*. Doktora tezi. Columbus: The Ohio State University.
- [49] Waje, M.M. (2007). *Carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell*. Doktora tezi. Riverside: University of California.
- [50] Hou, S.W. (2011). *Investigation on modified Nafion proton exchange membrane for PEMFC*. Doktora tezi. Harbin: Harbin Institute of Technology.
- [51] Silver, G. (2018). *PEM yakıt hücresi katotunda oksijen indirgenme reaksiyonu hızının geliştirilmesi ve mekanizmasının incelenmesi*. Doktora tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi.
- [52] Aras, N. (2010). *PEM yakıt hücresi katotunda kullanılmak üzere platinin ikili alaşımlarının farklı yöntemlerle sentezi, karakterizasyonu ve elektrokatalitik özelliklerinin incelenmesi*. Doktora tezi. Ankara: Gazi Üniversitesi.
- [53] Ivanova, N.A., Spasov, D.D., Zasyapkina, A.A., Alekseeva, O.K., Kukueva, E.V., Vorobyeva, E.A., Kudinova, E.S., Chumakov, R.G., Millet, P., Grigoriev, S.A.

- (2021). Comparison of the performance and durability of PEM fuel cells with different Pt-activated microporous layers. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (34), 18093-18106.
- [54] Wang, X., Zhang, L., Wang, F., Yu, J., Zhu, H. (2020). Nickel-introduced structurally ordered PtCuNi/C as high performance electrocatalyst for oxygen reduction reaction. *Progress in Natural Science: Materials International*, 30 (6), 905-911.
- [55] Garcia Garrido, R., Taillades-Jacquín, M., Taillades, G., Lecoœur, F., Donzel, N., Dupont, M., Dailly, J., Scohy, M., Rozière, J., Jones, D.J. (2021). Direct coupling of a high temperature proton exchange membrane fuel cell with hydrogen produced by catalytic partial dehydrogenation of a gasoline-ethanol blend (E10). *Journal of Power Sources*, 498, 229922.
- [56] Niangar, E.V. (2011). *Multiphase anode catalysts for ethanol oxidation in direct ethanol PEM fuel cells (DEFCs)*. Doktora tezi. Princeton: Princeton University.
- [57] von Deak, D. (2011). *Heteroatom-containing carbon nanostructures as oxygen reduction electrocatalysts for PEM and direct methanol fuel cells*. Doktora tezi. Columbus: The Ohio State University.
- [58] Vatansever, S. (2007). *Katı oksit yakıt hücre elektrolitlerinin mikroemülsiyon yöntemi ile nano boyutta hazırlanmaları*. Doktora tezi. İstanbul: İstanbul Üniversitesi.
- [59] Cooper, C.D. (2018). *Electrochemical deposition of Pt and PtCo nanoparticle catalysts for PEM fuel cells*. Doktora tezi. Berkeley: University of California.
- [60] Kim, H. (2003). *Development of novel nanostructured electrodes for supercapacitors and PEM fuel cells*. Doktora tezi. Columbia: University of South Carolina.
- [61] Ali, N.H. (2018). *Elektrokimyasal depozisyon yöntemi ile Ni katkılı Cu₂O malzemelerinin hazırlanması ve fotoelektrokatalitik uygulaması*. Doktora tezi. Bingöl: Bingöl Üniversitesi.
- [62] İnal, T. (2014). *Elektrokimyasal yöntemle nanoyapılı SnO₂ filmlerinin elde edilmesi ve karakterizasyonu*. Doktora tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi.
- [63] Dhanasekaran, P., Lokesh, K., Ojha, P.K., Sahu, A.K., Bhat, S.D., Kalpana, D. (2020). Electrochemical deposition of three-dimensional platinum nanoflowers for high-performance polymer electrolyte fuel cells. *Journal of Colloid and Interface Science*, 572, 198-206.
- [64] Lim, A., Lee, J.S., Lee, S., Lee, S.Y., Kim, H.J., Yoo, S.J., Jang, J.H., Sung, Y.E., Park, H.S. (2021). Polymer electrolyte membrane unitized regenerative fuel cells: Operational considerations for achieving high round trip efficiency at low catalyst loading. *Applied Catalysis B: Environmental*, 297, 120458.

- [65] Egetenmeyer, A., Radev, I., Durneata, D., Baumgärtner, M., Peinecke, V., Natter, H., Hempelmann, R. (2017). Pulse electrodeposited cathode catalyst layers for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (19), 13649-13660.
- [66] Wang, J., Min, L., Fang, F., Zhang, W., Wang, Y. (2019). Electrodeposition of graphene nano-thick coating for highly enhanced performance of titanium bipolar plates in fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44 (31), 16909-16917.
- [67] Hsieh, C.T., Wei, J.M., Lin, J.S., Chen, W.Y. (2011). Pulse electrodeposition of Pt nanocatalysts on graphene-based electrodes for proton exchange membrane fuel cells. *Catalysis Communications*, 16 (1), 220-224.
- [68] Zheng, Y., Zhan, H., Tang, H., Luo, J., Dang, D., Shu, T., Ren, J., Tian, X., Liao, S. (2017). Atomic platinum layer coated titanium copper nitride supported on carbon nanotubes for the methanol oxidation reaction. *Electrochimica Acta*, 248, 349-355.
- [69] Hoffman, C.J. (2012). *Spraying techniques for large scale manufacturing of PEM-FC electrodes*. Doktora tezi. Troy, NY: Rensselaer Polytechnic Institute.
- [70] Şahsuvar, N.S. (2019). *Sprey piroliz yöntemiyle Cu(In,Ga)(S,Se)₂ ince film foto elektrokimyasal güneş hücrelerinin geliştirilmesi*. Doktora tezi. Ankara: TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi.
- [71] Apaydın, O. (2013). *Bakır-nikel (CuNi) ve bakır-nikel-indiyum (CuNiIn) alaşım nanopartiküllerinin ultrasonik sprej piroliz (USP) ve hidrojen redüksiyonu (HR) yöntemi ile üretilmesi*. Doktora tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [72] Yurukcu, M. (2018). *An investigation of conformality of the core-shell polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell catalysts by sputter deposition*. Doktora tezi. Little Rock, AR: University of Arkansas at Little Rock.
- [73] Wang, Y. (2008). *Metallic bipolar plates for proton exchange membrane (PEM) fuel cells*. Doktora tezi. Windsor, Ontario: University of Windsor.
- [74] Gasda, M.D. (2009). *Effect of porosity on the oxygen reduction reaction in PEM fuel cell cathode electrodes*. Doktora tezi. Troy, NY: Rensselaer Polytechnic Institute.
- [75] Chien, J.M. (2013). *Integrating green manufacturing in sustainable life cycle design: A case study on PEM fuel cells*. Doktora tezi. Berkeley: University of California.
- [76] Hung, Y. (2010). *Performance evaluation and characterization of metallic bipolar plates in a proton exchange membrane (PEM) fuel cell*. Doktora tezi. Stony Brook: State University of New York.
- [77] Çağlar, A. (2018). *CVD tekniğiyle hazırlanmış grafen sentezi, karakterizasyonu ve glikoz oksidasyonunun incelenmesi*. Doktora tezi. Van: Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi.

- [78] Özçeri, E. (2013). *Ni ince film yapısal özelliklerinin CVD ile grafen büyütmesi üzerine etkisi*. Doktora tezi. İzmir: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü.
- [79] Zhang, W., Xu, H., Xie, F., Ma, X., Niu, B., Chen, M., Zhang, H., Zhang, Y., Long, D. (2022). General synthesis of ultrafine metal oxide/reduced graphene oxide nanocomposites for ultrahigh-flux nanofiltration membrane. *Nature Communications*, 13 (1), 471.
- [80] Liu, G., Pan, Z., Li, W., Yu, K., Xia, G., Zhao, Q., Shi, S., Hu, G., Xiao, C., Wei, Z. (2017). The effect of titanium nickel nitride decorated carbon nanotubes-reduced graphene oxide hybrid support for methanol oxidation. *Applied Surface Science*, 410, 70-78.
- [81] Beltrán-Gastélum, M., Salazar-Gastélum, M.I., Flores-Hernández, J.R., Botte, G.G., Pérez-Sicairos, S., Romero-Castañón, T., Reynoso-Soto, E., Félix-Navarro, R.M. (2019). Pt-Au nanoparticles on graphene for oxygen reduction reaction: Stability and performance on proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 436, 226840.
- [82] Liu, Z., Abdelhafiz, A.A., Jiang, Y., Qu, C., Chang, I., Zeng, J., Liao, S., Alamgir, F.M. (2019). Pt/graphene with intercalated carbon nanotube spacers introduced by electrostatic self-assembly for fuel cells. *ACS Applied Energy Materials*, 2 (6), 4041-4049.
- [83] Luo, J., Yang, L., Li, T., Yang, L., Luo, X., Crittenden, J.C. (2019). Three-dimensional electrode interface assembled from rGO nanosheets and carbon nanotubes for highly electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochimica Acta*, 311, 208-218.
- [84] Bayrakçeken Yurtcan, A. ve Das, E. (2018). Chemically synthesized reduced graphene oxide-carbon black based hybrid catalysts for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (44), 20235-20245.
- [85] Kim, S.I., Lim, S.Y., Son, M., Kim, T. (2024). Highly active and stable bimetallic ordered catalysts for oxygen reduction reaction improvement in polymer exchange membrane fuel cells. *Applied Surface Science*, 656, 159403.
- [86] Eiler, K., Mølmen, L., Fast, L., Leisner, P., Sort, J., Pellicer, E. (2022). Oxygen reduction reaction and proton exchange membrane fuel cell performance of pulse electrodeposited Pt–Ni and Pt–Ni–Mo(O) nanoparticles. *Materials Today Energy*, 27, 101442.
- [87] Pavlets, A., Alekseenko, A., Kozhokar, E., Pankov, I., Alekseenko, D., Guterman, V. (2023). Efficient Pt-based nanostructured electrocatalysts for fuel cells: One-pot preparation, gradient structure, effect of alloying, electrochemical performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (59), 22379-22388.
- [88] Kivisaari, T., Van Der Laag, P.C. ve Ramsköld, A. (2001). Benchmarking of chemical flowsheeting software in fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 94 (1), 112-121.

- [89] Mehrpooya, M., Akbarpour, S., Vatani, A., Rosen, M.A. (2014). Modeling and optimum design of hybrid solid oxide fuel cell-gas turbine power plants. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (36), 21196-21214.
- [90] Kupecki, J., Milewski, J., Szczesniak, A., Bernat, R., Motylinski, K. (2015). Dynamic numerical analysis of cross-, co-, and counter-current flow configuration of a 1 kW-class solid oxide fuel cell stack. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (45), 15834-15844.
- [91] Milewski, J., Szczesniak, A. ve Szablowski, Ł. (2021). A proton conducting solid oxide fuel cell—implementation of the reduced order model in available software and verification based on experimental data. *Journal of Power Sources*, 502, 229948.
- [92] Arif, M., Cheung, S.C.P. ve Andrews, J. (2021). Diagnostic analysis of a single-cell proton exchange membrane unitised regenerative fuel cell using numerical simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (57), 29488-29500.
- [93] Arif, M., Cheung, S.C.P. ve Andrews, J. (2019). A systematic approach for matching simulated and experimental polarization curves for a PEM fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (3), 2206-2223.
- [94] Wang, C., Li, Q., Wang, C., Zhang, Y., Zhuge, W. (2021). Thermodynamic analysis of a hydrogen fuel cell waste heat recovery system based on a zeotropic organic Rankine cycle. *Energy*, 232, 121038.
- [95] Marinoiu, A., Andrulevicius, M., Tamuleviciene, A., Tamulevicius, T., Raceanu, M., Varlam, M. (2020). Synthesis of well dispersed gold nanoparticles on reduced graphene oxide and application in PEM fuel cells. *Applied Surface Science*, 504, 144511.
- [96] Zhu, Y., Li, L., Zhang, C., Casillas, G., Sun, Z., Yan, Z., Ruan, G., Peng, Z., Raji, A.R.O., Kittrell, C., Hauge, R.H., Tour, J.M. (2012). A seamless three-dimensional carbon nanotube graphene hybrid material. *Nature Communications*, 3, 92.
- [97] Luo, J., Yang, L., Li, T., Yang, L., Luo, X., Crittenden, J.C. (2019). Three-dimensional electrode interface assembled from rGO nanosheets and carbon nanotubes for highly electrocatalytic oxygen reduction. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122127.
- [98] Du, Y., Ma, F.X., Xu, C.Y., Yu, J., Li, D., Feng, Y., Zhen, L. (2019). Nitrogen-doped carbon nanotubes/reduced graphene oxide nanosheet hybrids towards enhanced cathodic oxygen reduction and power generation of microbial fuel cells. *Nano Energy*, 61, 533-539.
- [99] Kwok, Y.H., Wang, Y.F., Tsang, A.C.H., Leung, D.Y.C. (2018). Graphene-carbon nanotube composite aerogel with Ru@Pt nanoparticle as a porous electrode for direct methanol microfluidic fuel cell. *Applied Energy*, 217, 258-265.

- [100] Ren, J., Zhang, J., Yang, C., Yang, Y., Zhang, Y., Yang, F., Ma, R., Yang, L., He, H., Huang, H. (2020). Pd nanocrystals anchored on 3D hybrid architectures constructed from nitrogen-doped graphene and low-defect carbon nanotube as high-performance multifunctional electrocatalysts for formic acid and methanol oxidation. *Materials Today Energy*, 16, 100400.
- [101] Ghanem, A.F., Yassin, M.A., Cosquer, R., Gouanvé, F., Espuche, E., Abdel Rehim, M.H. (2024). Polycaprolactone composite films infused with hyperbranched polyester/reduced graphene oxide: influence on biodegradability, gas/water transport and antimicrobial properties for sustainable packaging. *RSC Advances*, 14 (9), 5740-5753.
- [102] Deo, R. ve Devi, M. (2025). Electrical, optical & structural characteristics of reduced graphene oxide: A comparative analysis using different reducing agents. *Journal of the Indian Chemical Society*, 102 (1).
- [103] Das, P., Ibrahim, S., Chakraborty, K., Ghosh, S., Pal, T. (2024). Stepwise reduction of graphene oxide and studies on defect-controlled physical properties. *Scientific Reports*, 14 (1), 20012.
- [104] Umar, A., Ahmed, F., Ullah, N., Ansari, S.A., Hussain, S., Ibrahim, A.A., Qasem, H., Kumar, S.A., Alhamami, M.A., Almeahbad, N., Algadi, H., Almas, T., Selim, A.F., Baskoutas, S. (2024). Exploring the potential of reduced graphene oxide/polyaniline (rGO@PANI) nanocomposites for high-performance supercapacitor application. *Electrochimica Acta*, 479, 143430.
- [105] Kotchey, G.P., Allen, B.L., Vedala, H., Yanamala, N., Kapralov, A.A., Tyurina, Y.Y., Klein-Seetharaman, J., Kagan, V.E., Star, A. (2011). The enzymatic oxidation of graphene oxide. *ACS Nano*, 5 (3), 2098-2108.
- [106] Li, G., Shi, Y., Yang, X., Mang, C., Luo, J., Rao, M. (2025). Uniformly dispersed bismuth nanoclusters anchored on reduced graphene oxide (rGO) & carbon black for high-efficiency electroreduction CO₂ to formate. *Molecular Catalysis*, 578, 112311.
- [107] Litkahi, H.R., Bahari, A. ve Gatabi, M.P. (2021). Pt/Fe/Ni decorated CVD grown CNTs on carbon paper as electrocatalytic electrodes in polymer fuel cells: An investigation on H₂ gas on the growth of CNTs and reduction of electrocatalysts. *Diamond and Related Materials*, 119, 108560.
- [108] Bharti, A., Cheruvally, G. ve Muliankeezhu, S. (2017). Microwave assisted, facile synthesis of Pt/CNT catalyst for proton exchange membrane fuel cell application. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (16), 11622-11631.
- [109] Ortiz-Herrera, J.C., Cruz-Martínez, H., Solorza-Feria, O., Medina, D.I. (2022). Recent progress in carbon nanotubes support materials for Pt-based cathode catalysts in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47 (70), 30213-30224.
- [110] Litkahi, H.R. ve Qavami, A. (2022). Synergistic effects of PtFeV alloy-decorated functionalized CNTs on performance of polymer fuel cell investigated by

specially designed cathodic half-cell. *Journal of Alloys and Compounds*, 924, 166923.

- [111] Chen, Y., Wang, J., Liu, H., Li, R., Sun, X., Ye, S., Knights, S. (2009). Enhanced stability of Pt electrocatalysts by nitrogen doping in CNTs for PEM fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 11 (10), 2071-2076.
- [112] Lee, T.K., Jung, J.H., Kim, J.B., Hur, S.H. (2012). Improved durability of Pt/CNT catalysts by the low temperature self-catalyzed reduction for the PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (23), 17992-18000.
- [113] Kwok, Y.H., Tsang, A.C.H., Wang, Y., Leung, D.Y.C. (2017). Ultra-fine Pt nanoparticles on graphene aerogel as a porous electrode with high stability for microfluidic methanol fuel cell. *Journal of Power Sources*, 349, 75-83.
- [114] Sen, B., Demirkan, B., Şavk, A., Karahan Gülbay, S., Sen, F. (2018). Trimetallic PdRuNi nanocomposites decorated on graphene oxide: A superior catalyst for the hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (38), 17984-17992.
- [115] Zhang, J. (2008). *PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers*. Vancouver: Springer International Publishing.
- [116] Pak Hoe, L., Boaventura, M., Lagarteira, T., Kee Shyuan, L., Mendes, A. (2018). Polyol synthesis of reduced graphene oxide supported platinum electrocatalysts for fuel cells: Effect of Pt precursor, support oxidation level and pH. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (35), 16998-17011.
- [117] Ma, H., Wang, H. ve Na, C. (2015). Microwave-assisted optimization of platinum-nickel nanoalloys for catalytic water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 163, 198-204.
- [118] Singh, R., Singh, M.K., Bhartiya, S., Singh, A., Kohli, D.K., Ghosh, P.C., Meenakshi, S., Gupta, P.K. (2017). Facile synthesis of highly conducting and mesoporous carbon aerogel as platinum support for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (16), 11110-11117.
- [119] Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., Laborie, M.P. (2013). The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101, 177-184.
- [120] Roy, A.K. ve Hsieh, C.T. (2013). Pulse microwave-assisted synthesis of Pt nanoparticles onto carbon nanotubes as electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Electrochimica Acta*, 87, 63-72.
- [121] Li, Y., Zheng, L., Liao, S., Zeng, J. (2011). Pt-Ru/C catalysts synthesized by a two-stage polyol reduction process for methanol oxidation reaction. *Journal of Power Sources*, 196 (24), 10570-10575.

- [122] Hu, Y., Zhu, A., Zhang, Q., Liu, Q. (2016). Preparation of PtRu/C core-shell catalyst with polyol method for alcohol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41 (26), 11359-11368.
- [123] Erkan, S. (2011). *Development of 100W portable fuel cell system working with sodium borohydride*. Doktora tezi. Ankara: Ortadoğu Teknik Üniversitesi.
- [124] Farivar, F., Yap, P.L., Hassan, K., Tung, T.T., Tran, D.N.H., Pollard, A.J., Losic, D. (2021). Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “fake graphene” materials. *Carbon*, 179, 505-513.
- [125] Lagarteira, T., Delgado, S., Fernandes, C., Azenha, C., Mateos-Pedrero, C., Mendes, A. (2020). The role of Pt loading on reduced graphene oxide support in the polyol synthesis of catalysts for oxygen reduction reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (40), 20594-20604.
- [126] Liu, Y., Liu, Y., Zhang, Q., Zhang, C., Wang, J., Wu, Y., Han, P., Gao, Z., Wang, L., Wu, X. (2018). Control of the microstructure and mechanical properties of electrodeposited graphene/Ni composite. *Materials Science and Engineering A*, 727, 133-139.
- [127] He, X., Xu, X., Bo, G., Yan, Y. (2020). Studies on the effects of different multiwalled carbon nanotube functionalization techniques on the properties of bio-based hybrid non-isocyanate polyurethane. *RSC Advances*, 10 (4), 2180-2190.
- [128] Daşdelen, Z., Yıldız, Y., Eriş, S., Şen, F. (2017). Enhanced electrocatalytic activity and durability of Pt nanoparticles decorated on GO-PVP hybrid material for methanol oxidation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 219, 511-516.
- [129] Jung, J.H., Park, H.J., Kim, J., Hur, S.H. (2014). Highly durable Pt/graphene oxide and Pt/C hybrid catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 248, 1156-1162.
- [130] Kim, J.D., Choi, M.Y. ve Choi, H.C. (2017). Graphene-oxide-supported Pt nanoparticles with high activity and stability for hydrazine electro-oxidation in a strong acidic solution. *Applied Surface Science*, 420, 700-706.
- [131] Li, N., Tang, S. ve Meng, X. (2016). Preparation of Pt–GO composites with high-number-density Pt nanoparticles dispersed uniformly on GO nanosheets. *Progress in Natural Science: Materials International*, 26 (2), 139-144.
- [132] Jamil, M.F., Biçer, E., Yazar Kaplan, B., Alkan Gürsel, S. (2021). One-step fabrication of new generation graphene-based electrodes for polymer electrolyte membrane fuel cells by a novel electrophoretic deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (7), 5653-5663.
- [133] Irmak, S. ve Öztürk, L. (2010). Hydrogen rich gas production by thermocatalytic decomposition of kenaf biomass. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (11), 5312-5317.

- [134] Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Nguyen, S.T. (2006). Graphene-based composite materials. *Nature*, 442 (7100), 282-286.
- [135] Liu, J., Rinzler, A.G., Dai, H., Hafner, J.H., Bradley, R.K., Boul, P.J., Colbert, D.T. (1998). Fullerene pipes. *Science*, 280 (5367), 1253-1256.
- [136] Yu, C., Shi, G., Wen, L., Yang, S., Shi, Y. (2016). Enhanced dispersibility of carbon nanotubes in aqueous solutions through the introduction of sulfonic groups and the improvement in the dispersion stability and mechanical properties of nanocomposites. *RSC Advances*, 6 (88), 84989-84996.
- [137] Beliaeva, K., Grimaldos-Osorio, N., Ruiz-López, E., Burel, L., Vernoux, P., Caravaca, A. (2021). New insights into lignin electrolysis on nickel-based electrocatalysts: Electrochemical performances before and after oxygen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (72), 35752-35764.
- [138] Xie, M., Shen, M., Chen, R., Xia, Y. (2023). Development of highly-active catalysts toward oxygen reduction by controlling the shape and composition of Pt–Ni nanocrystals. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15 (42), 49146-49153.
- [139] Wang, N., Sun, H., Yang, X., Lin, W., He, W., Liu, H., Bhat, G., Yu, B. (2022). Flexible temperature sensor based on RGO/CNTs@PBT melt-blown nonwoven fabric. *Sensors and Actuators A: Physical*, 339, 113519.
- [140] Yue-Jia Yang, Shuai Wang, Da Kang, Xin Lu, Zi-Chang Lu, Zhuo-Chao Liu, Li-Ming Yang & Dan Cui. (2024). Newly graphene/polypyrrole (rGO/PPy) modified carbon felt as bio-cathode in bio-electrochemical systems (BESs) achieving complete denitrification. *Environmental Research*, 252, 118881.
- [141] Labani, M.M., Rezaee, R., Saeedi, A., Al Hinai, A. (2013). Evaluation of pore size spectrum of gas shale reservoirs using low pressure nitrogen adsorption, gas expansion and mercury porosimetry: A case study from the Perth and Canning Basins, Western Australia. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 112, 7-16.
- [142] Al Hinai, A. (2014). Comparisons of pore size distribution: A case from the Western Australian gas shale formations. *Journal of Unconventional Oil & Gas Resources*, 8, 1–13.
- [143] Karadeniz, S. ve Ayas, N. (2024). Microwave-assisted synthesis of Pt/C catalyst at high temperatures for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 52, 1564-1576.
- [144] Ponnamm, D., Sadasivuni, K.K., Strankowski, M., Guo, Q., Thomas, S. (2013). Synergistic effect of multi-walled carbon nanotubes and reduced graphene oxides in natural rubber for sensing application. *Soft Matter*, 9 (43), 10343-10353.
- [145] Shiyanova, K.A., Gudkov, M.V., Torkunov, M.K., Goncharuk, G.P., Gulin, A.A., Sysa, A.V., Ryvkina, N.G., Bazhenov, S.L., Melnikov, V.P. (2023). Effect of reduced graphene oxide, multi-walled carbon nanotubes and their mixtures on the

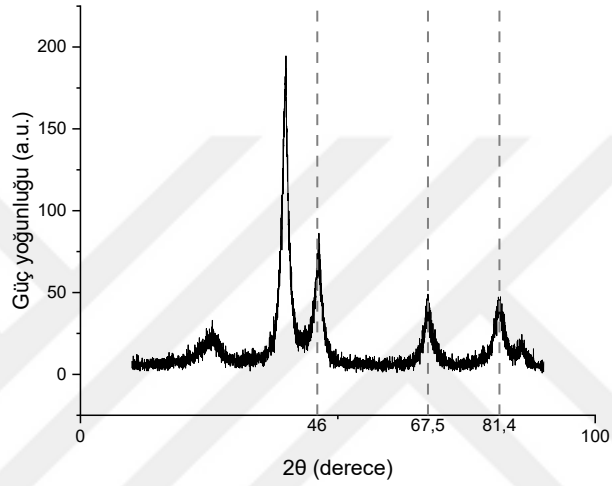
electrical conductivity and mechanical properties of a polymer composite with a segregated structure. *Journal of Composite Materials*, 57 (1), 111-119.

- [146] Ho, K.C., Teow, Y.H., Mohammad, A.W., Ang, W.L., Lee, P.H. (2018). Development of graphene oxide (GO)/multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) nanocomposite conductive membranes for electrically enhanced fouling mitigation. *Journal of Membrane Science*, 552, 189-201.
- [147] Goumri, M., Lucas, B., Ratier, B., Baitoul, M. (2016). Electrical and optical properties of reduced graphene oxide and multi-walled carbon nanotubes based nanocomposites: A comparative study. *Optical Materials*, 60, 105-113.
- [148] Pedregosa, F., Varoquaux, G., Gramfort, A., Michel, V., Thirion, B., Grisel, O., Duchesnay, É. (2011). Scikit-learn: Machine learning in Python. *Journal of Machine Learning Research*, 12, 2825-2830.
- [149] Müller, A.C. ve Guido, S. (2016). *Introduction to machine learning with Python: A guide for data scientists*. Sebastopol: O'Reilly Media.

EKLER

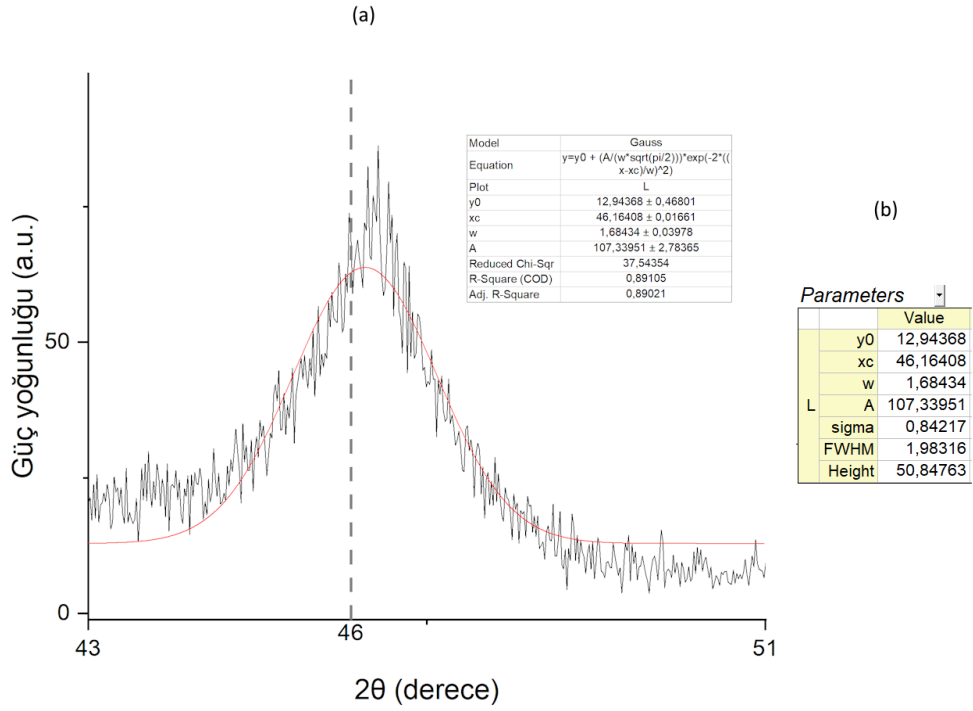
EK-1 XRD analizi ile Pt Kristal boyutu hesap örneği

XRD analizi sonucu Pt kristal boyutunun hesaplanması için XRD desenlerinde $2\theta = 46, 67,5$ ve $81,4^\circ$ iken görölen Pt 200, 220 ve 311 pikleri incelenir. Bu işlem için örneğin Pt/rGO-CNT M2 (işlenmiş CNT ile yapılan) katalizörü ile elde edilen piki ele alalım. Söz konusu pikler aşağıda verilmiştir:



Şekil E.1.1. *Pt/rGO-CNT M2 katalizör ile alınmış XRD desenlerindeki kristal boyutu için hesaplanan Pt pikleri*

Grafik Origin 2021 programında çizdirilir ve öncelikle 46° deki pike yaklaşılr. Daha sonra “*Analysis > Fitting > Non-linear curve fit*” yolu izlenerek gauss fonksiyonu ile bir fit fonksiyonu oluşturulur:



Şekil E.1.2. (a) Pt 200 piki için oluşturulan gauss fit eğrisi (b) eğrinin özellikleri

Oluşturulan fit fonksiyonunun özellikleri incelenir. Yarı maksimumda tam genişlik (FWHM = β = 1,98316°) ve pikin alındığı 2 θ değeri (x_c = 2 θ = 46,16408°) not edilir. Bütün XRD hesaplamaları için Scherrer sabiti K 0,89 alınmıştır. Kullanılan Cu-K radyasyon kaynağının dalga boyu 0,153056 nm'dir.

$$K = 0,89 \quad \lambda = 0,153056 \text{ nm} \quad \beta = 1,98316^\circ = 0,03462 \text{ rad}$$

$$\theta = \frac{2\theta}{2} = 23,08204^\circ$$

$$\cos \theta = \cos(23,08204^\circ) = 0,9207$$

Bu değerler Debye-Scherrer eşitliğinde yerine konur:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

$$D_{Pt(200)} = \frac{0,89 \times 0,153056}{0,03462 \times 0,9207} = \frac{0,13865}{0,03189} = 4,35 \text{ nm}$$

Aynı işlem 2 θ = 67,5 ve 81,4° değerindeki pikler için de yapılp, bulunan Pt kristal boyutunun ortalaması alınır:

$$D_{\text{Pt}(220)} = \frac{0,89 \times 0,153056}{\beta_{220} \times \cos(33,75^\circ)} = \frac{0,1362}{0,04197 \times 0,8321} = 3,90 \text{ nm}$$

$$D_{\text{Pt}(311)} = \frac{0,89 \times 0,153056}{\beta_{311} \times \cos(40,70^\circ)} = \frac{0,1362}{0,04346 \times 0,7572} = 4,14 \text{ nm}$$

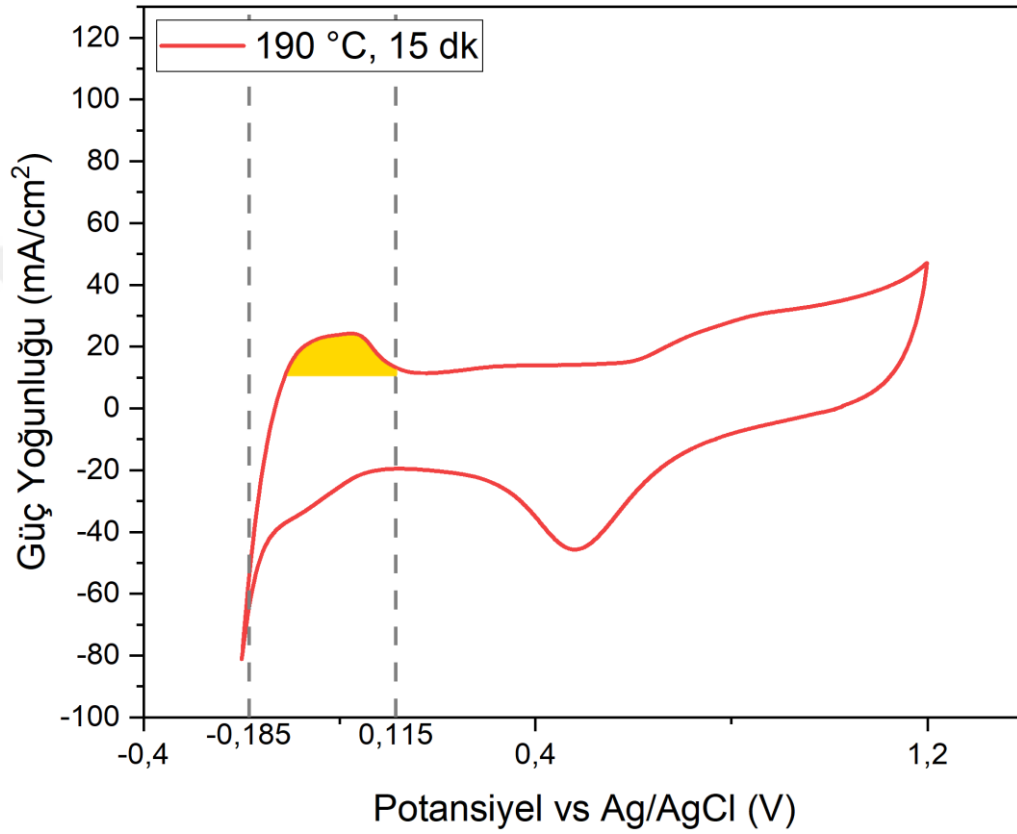
$$D_{\text{ortalama}} = \frac{D_{\text{Pt}(200)} + D_{\text{Pt}(220)} + D_{\text{Pt}(311)}}{3} = \frac{4,35 + 3,90 + 4,14}{3} = \boxed{4,13 \text{ nm}}$$



EK-2 Döngüsel voltametri ile ECSA hesabı

Adım 1: CV Eğrisinden Q_H 'nin Hesaplanması

Hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesindeki piklerin altındaki alan A integral ile hesaplanır:



Şekil E.2.1. ECSA hesaplaması için ölçülen pik alanı

Daha sonra Q_H değeri hesaplanır.

$$Q_H = \frac{A}{v \cdot A_{\text{elektrot}}}$$

Burada:

- A = Toplam yük (grafikten integral ile hesaplanan alan)
- v = Tarama hızı = 0,02 V/s
- $A_{\text{elektrot}} = 7,07 \times 10^{-6} \text{ m}^2$

$$Q_H = \frac{15,7 \cdot 10^{-3}}{0,02} = 0,785 \text{ C/cm}^2 = 78,5 \text{ C/m}^2$$

Adım 2: Platin yükü hesabı

- Pt Yükleme oranı: %38 (TGA ile ölçülen)
- Katalizör mürekkebinin derişimi: 5 g kat/L
- Damlatılan katalizör mürekkebi miktarı: 20 µL
- Elektrot alanı: 0,196 cm² / 4

$$m_{\text{Pt}} = 5 \text{ g/L} \cdot 0,38 \cdot 20 \cdot 10^{-6} \text{ L}$$

$$m_{\text{Pt}} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

Elektrotun aktif alanı, toplam alanın ¼'ü olduğundan dolayı aktif alana düşen platin miktarı hesaplanır:

$$m_{\text{Pt,aktif}} = \frac{m_{\text{Pt}}}{4} = \frac{3,8 \cdot 10^{-5}}{4} = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ g}$$

Pt yükleme L hesaplanır:

$$L = \frac{m_{\text{Pt,aktif}}}{A_{\text{elektrot}}} = \frac{9,5 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{1,96 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2}$$

$$L = 1,34 \text{ g/m}^2$$

Adım 3: ECSA hesabı

$$\text{ECSA} = \frac{78,3}{0,210 \cdot 1,34} = \frac{78,3}{0,2814} = \boxed{27,82 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Pt}}}$$

EK-3 Regresyon modellemesi kodu

```
import pandas as pd
from sklearn.model_selection import train_test_split
from sklearn.linear_model import LinearRegression
from sklearn.preprocessing import PolynomialFeatures
from sklearn.tree import DecisionTreeRegressor
from sklearn.metrics import mean_squared_error, r2_score

data = {
    'x1': [50, 50, 50, 60, 60, 60, 70, 70, 70, 80, 80, 80], #
    'x2': [1, 2, 3, 1, 2, 3, 1, 2, 3, 1, 2, 3], #
    'y': [221, 227.67, 233.75, 262.46, 256.83, 239.06, 291.69,
    289.83, 271.67, 280.38, 284.94, 280.95] # Güç yoğunluğu
}
df = pd.DataFrame(data)

X = df[['x1', 'x2']]
y = df['y']

X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(X, y,
test_size=0.2, random_state=42)

def evaluate_model(name, model, X_t, y_t, original_X=None):
    y_pred = model.predict(X_t)
    mse = mean_squared_error(y_t, y_pred)
    r2 = r2_score(y_t, y_pred)

    print(f"\n{name}")
    print(f"    MSE: {mse:.4f}")
    print(f"    R² : {r2:.4f}")
    print("    Tahminler:")
    base_X = original_X if original_X is not None else
pd.DataFrame(X_t, columns=['x1', 'x2'])
    results_df = base_X.copy()
    results_df['Gerçek y'] = y_t.values
    results_df['Tahmin y'] = y_pred
    print(results_df.to_string(index=False))

    return mse, r2

# -----
# Model Eğitimi ve Değerlendirme
# -----
model_scores = {}
best_tree_model = None
best_tree_mse = float('inf')
best_tree_name = None

# Linear
lin_model = LinearRegression()
lin_model.fit(X_train, y_train)
mse, _ = evaluate_model("Linear Regresyon", lin_model, X_test,
y_test)
model_scores['Linear'] = mse

# Polinom
poly = PolynomialFeatures(degree=3, include_bias=False)
X_train_poly = poly.fit_transform(X_train)
```

```

X_test_poly = poly.transform(X_test)
poly_model = LinearRegression()
poly_model.fit(X_train_poly, y_train)
mse, _ = evaluate_model("Polinomik Regresyon (d=3)", poly_model,
X_test_poly, y_test, original_X=X_test)
model_scores['Polinom'] = mse

# Karar ağaçları
for d in range(1, 6):
    tree = DecisionTreeRegressor(max_depth=d, random_state=42)
    tree.fit(X_train, y_train)
    mse, _ = evaluate_model(f"Karar Ağacı Regresyon
(derinlik={d})", tree, X_test, y_test)
    model_scores[f'Ağaç d={d}'] = mse
    if mse < best_tree_mse:
        best_tree_model = tree
        best_tree_mse = mse
        best_tree_name = f'Ağaç d={d}'

# -----
# En iyi model ile tüm veri setinde tahmin
# -----

best_model_name = min(model_scores, key=model_scores.get)
#best_model_name = "Lineer"
if best_model_name == 'Lineer':
    final_model = lin_model
    best_model_type = "linear"
    y_model = final_model.predict(X)
elif best_model_name == 'Polinom':
    final_model = poly_model
    best_model_type = "poly"
    X_all_poly = poly.transform(X)
    y_model = final_model.predict(X_all_poly)
else:
    final_model = best_tree_model
    best_model_type = "tree"
    y_model = final_model.predict(X)

print(f"\nEn iyi model: {best_model_name}")
print("\nx1 x2 y_deneyssel y_model")
for i in range(len(X)):
    print(f"{X.iloc[i,0]:>2} {X.iloc[i,1]:>3}
{y.iloc[i]:>9.2f} {y_model[i]:>8.2f}")

# -----
# Bayesian optimizasyon
# -----
from bayes_opt import BayesianOptimization # type: ignore

def hedef_fonksiyon(x1, x2):
    x_input = pd.DataFrame([[x1, x2]], columns=['x1', 'x2'])
    if best_model_type == "poly":
        x_input = poly.transform(x_input)
    return final_model.predict(x_input)[0]

optimizer = BayesianOptimization(
    f=hedef_fonksiyon,
    pbounds={"x1": (50, 80), "x2": (1, 3)},
    random_state=42
)

```

```
optimizer.maximize(init_points=5, n_iter=30)

optimum = optimizer.max
x1_opt = round(optimum["params"]["x1"], 1)
x2_opt = round(optimum["params"]["x2"], 1)
y_opt = round(optimum["target"], 2)

# Optimizer sonrası aynı maksimum hedef değere sahip olanlar
içinden en küçük x1 ve x2'yi seç

# Tüm sonuçlar
all_results = pd.DataFrame(optimizer.res)

# En yüksek tahmin edilen güç yoğunluğu
max_y = all_results['target'].max()

# Bu maksimum değere sahip tüm noktalar
max_rows = all_results[all_results['target'] == max_y]

# x1 ve x2 değerleri en küçük olanı seç (önce x1'e, sonra x2'ye
göre)
best_row = max_rows.sort_values(by=['params'], key=lambda x:
x.apply(lambda d: (d['x1'], d['x2']))).iloc[0]

x1_opt = round(best_row['params']['x1'], 1)
x2_opt = round(best_row['params']['x2'], 1)
y_opt = round(best_row['target'], 2)

print(f"\nBayesian Optimizasyon Sonucu (Düşük x1/x2 tercihli):")
print(f"En yüksek tahmin edilen güç yoğunluğu: {y_opt} mw/cm²")
print(f"Bu değer, x1 = {x1_opt} °C ve x2 = {x2_opt} oranında elde
edilmiştir.")
```

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0003-3537-315X

Adı Soyadı : Tolga Kaan KANATLI

Yabancı Dil : Almanca, İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2015 Lisans, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü
- 2019 Yüksek Lisans, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı
- 2025 Doktora, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Temel İşlemler ve Termodinamik Anabilim Dalı

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

- Kanatlı, T. K. ve Ayas N. (2019). Gasification of sunflower seed pulp for the synthesis of hydrogen-rich products. *International Journal of Smart Grid and Clean Energy*, 7 (2). DOI: 10.12720/sgce.8.2.226-230
- Kanatlı, T. K. ve Ayas N. (2019). Hydrogen-rich gas production via two-step gasification of sunflower meal. *International Journal of Advances in Science Engineering and Technology*, 7, 49–52.
- Çağlı, E. E., Kanatlı, T. K., Karadeniz, S., Ayas, N. (2020). Hydrogen production through gasification of whey, *E3S Web Conf.* DOI: 10.1051/e3sconf/202018101001
- Kanatlı, T. K. ve Ayas N. (2021). Simulating the steam reforming of sunflower meal in Aspen Plus. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 29076-29087. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.12.195
- Dumlu, D., Karadeniz, S., Kanatlı, T. K., Ceylan, E., Bayrakdar, M., Ayas, N. (2024). Synthesis of bentonite-supported Ni, La, and Ca catalysts for hydrogen production through steam reforming of acetic acid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 85, 976–996. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.08.299
- Dumlu, D., Kanatlı, T. K., Karadeniz, S., Ceylan, E., Bayrakdar, M., Ayas, N. (2025). Kaolin-supported Ni and Co catalysts for hydrogen production from

acetic acid by catalytic steam reforming. *Chemical Engineering Communications*, 1–21. DOI: 10.1080/00986445.2025.2482169

- Karadeniz, S., Kanatlı, T. K., Pourmoghaddam, N., Genç, Ş., Aljafreh, S. M. A., Ayas, N. (2026). Valorization of sugar beet pulp via gasification for hydrogen-rich syngas production: Experimental study, optimization, and modeling. *Biomass and Bioenergy*, 204, 108400. DOI: 10.1016/j.biombioe.2025.108400

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri kitaplarında Basılan Bildiriler:

- 2018, 09-11 Mayıs, Sözlü Bildiri. Kanatlı, T. K. ve Ayas, N., “Gasification of sunflower seed pulp for the synthesis of hydrogen-rich products”. *International Conference on Sustainable and Renewable Energy Engineering*. Zamora, İspanya.
- 2020, 6-9 Mayıs, Bildiri Kitabı. Çağlı, E. E., Kanatlı, T. K., Karadeniz, S. ve Ayas, N., “Hydrogen production through gasification of whey”. *E3S Web of Conferences*, 181, 1-4. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202018101001>
- 2022, 08-11 Eylül, Bildiri Kitabı. Kanatlı, T. K. ve Ayas, N., “Synthesis of Pt/rGO Cathode Catalysts For PEM Fuel Cells Through Polyol and Colloidal Methods”. *16. International Combustion Symposium* (Sayı September, ss. 106-109). Aydın, Adnan Menderes Üniversitesi, Türkiye. <https://www.yanmasempozyumu.com/arsiv/kitap/2022-Proceedings.pdf>
- 2024, 12-15 Mayıs, Sözlü Bildiri. Kanatlı T. K., Pourmoghaddam, N., Karadeniz S. ve Ayas N., “Steam Reforming of Sugar Beet Pulp in the Presence of Ni/Dolomite Catalyst for the Synthesis of Hydrogen- Rich Gas”. *8th International Hydrogen Technologies Congress*, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, Türkiye.
- 2024, 20-21 Mayıs, Sözlü Bildiri. Ayas N., Pourmoghaddam, N. ve Kanatlı T. K., “Al, Fe- and Zr-Based Trimetallic Pillaring of Bentonite Clay for Gas Adsorption”. *5th World Conference on Chemistry and Chemical Engineering (ICCCE)*, Roma, İtalya.
- 2025, 25-28 Mayıs, Sözlü Bildiri. Karadeniz, S., Kanatlı, T. K., Pourmoghaddam, N., Genç, Ş., Aljafreh, Salahaldeen M.A., AYAS, N., “Steam Reforming of

Sugar Beet Pulp With Dolomite-Based Ni-La Catalyst”, *9th International Hydrogen Technologies Congress*, İzmir/Türkiye

- 2025, 01-03 Eylül, Sözlü Bildiri. Eryılmaz, H. S., Çavuşoğlu, S., Karadeniz, S., Kanatlı, T. K., Ayas, N., “Utilization of Granular Coffee Production Waste in the Production of Hydrogen-Rich Syngas”, *8th International Conference on Materials Science and Nanotechnology*, İstanbul, Türkiye.
- 2025, 01-03 Eylül, Sözlü Bildiri. Kanar, F., Ermin, E., Karadeniz, S., Kanatlı, T. K., Ayas, N., “Hydrogen Rich Syngas Production From Sugar Beet Pulp Using Mo-Co-Ni/Zeolite Catalyst”, *8th International Conference on Materials Science and Nanotechnology*, İstanbul, Türkiye.
- 2025, 9–12 Eylül, Sözlü Bildiri. Karadeniz, S., Genç, Ş., Aljafreh, S. M. A., Kanatlı, T. K., Pourmoghaddam, N., Ayas, N., “Şeker fabrikası atıklarının hidrojen içeren sentez gazı üretimi yoluyla değerlendirilmesi”, *16. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Bolu, Türkiye.

Yer Aldığı Projeler:

- Çevreye Uyumlu Sürdürülebilir İleri Araç Teknolojileri Platformu, *TÜBİTAK 1004 Mükemmeliyet Merkezi Destek Programı*
- PEM Yakıt Hücrelerinde Kullanılmak Üzere Katot Katalizör Geliştirilmesi, Hücre Verimine Etkisinin İncelenmesi ve Performans Modellemesi, *Üniversite Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)*
- Sentez gazının temizlenmesinde kullanılacak Ni/Bentonit adsorban sentezi ve karakterizasyonu, *Üniversite Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)*
- Ayçekirdeği küspesinin gazlaştırılmasıyla hidrojen zengin gaz üretimi ve Aspen simülasyonu, *Üniversite Bilimsel Araştırma Projesi (BAP)*