**T.C.**
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT VE KATOT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

**RIDVAN YILDIRIM**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**BİYOMÜHENDİSLİK ANABİLİM DALI**
**BİYOMÜHENDİSLİK PROGRAMI**

**DANIŞMAN**
**PROF. DR. İBRAHİM IŞILDAK**

**İSTANBUL, 2014**

**T.C.**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT VE KATOT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Rıdvan YILDIRIM tarafından hazırlanan tez çalışması 11.08.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyomühendislik Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışmanı**

Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Didem ÖZÇİMEN

Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Yrd. Doç. Dr. Zafer Ömer ÖZDEMİR

Kırklareli Üniversitesi _____

# ÖNSÖZ

Yüksek lisansın tüm anında bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren çok saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK'a çok teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımda bana yardım eden Arş. Gör. İsmail AĞIR ve Arş. Gör. Mustafa NİĞDE ile BET analizlerinde çok yardımcı olan Uzm. İlkay ŞENEL'e teşekkürlerimi sunarım. Son olarak eğitimim ve özellikle tez yazım sürecinde manevi çok yardımlarını gördüğüm banaannem, anneannem, babam ve annem başta olmak üzere tüm aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos, 2014

Rıdvan Yıldırım

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ..... vi

KISALTMA LİSTESİ ..... vii

ŞEKİL LİSTESİ ..... viii

ÇİZELGE LİSTESİ ..... ix

ÖZET ..... x

ABSTRACT ..... xi

BÖLÜM 1

GİRİŞ ..... 1

1.1 Literatür Özeti ..... 1
1.2 Tezin Amacı ..... 7
1.3 Hipotez ..... 7

BÖLÜM 2

PEM YAKIT PİLLERİ ..... 8

2.1 Membran ..... 12
2.2 Katalist Tabaka ..... 15
2.3 Gaz Difüzyon Tabakası ..... 16

BÖLÜM 3

KATALİZÖR SENTEZ TEKNİKLERİ ..... 18

3.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi ..... 18
3.2 Koloidal Sentez ..... 18
3.3 Sol-Jel Tekniği ..... 19
3.4 Emdirme Yöntemi ..... 20

3.5 Mikroemülsiyon Tekniği ..... 21
3.6 Elektrokimyasal Yöntem ..... 22
3.7 Sprey Piroliz Yöntemi ..... 23
3.8 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi ..... 24
3.9 Poliol Metodu ..... 24
3.10 γ-ışıma Yöntemi ..... 25
3.11 Süperkritik Biriktirme Yöntemi ..... 26

BÖLÜM 4

KARBON TABANLI KATALİZÖR DESTEK MALZEMELERİ ..... 28

4.1 Karbon Nanotüpler ..... 30
4.2 Karbon Nanofiberler ..... 31
4.3 Mezogözenekli Karbon (MC) ..... 31
4.4 Grafen ..... 32

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA ..... 34

5.1 Karbon Destekli Katalizör Sentezi ..... 34
5.1.1 Malzemeler ..... 34
5.1.2 Sentez Yöntemleri ..... 34
5.2 Karakterizasyon Çalışmaları ..... 35
5.2.1 Döngüsel Voltametrik Analiz ..... 35
5.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ..... 37
5.2.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi ..... 37

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER ..... 39

6.1 SEM Analizi Sonuçları ..... 39
6.2 Döngüsel Voltametri Analiz Sonuçları ..... 40
6.3 BET Yüzey Alanı Analiz Sonuçları ..... 42

KAYNAKLAR ..... 48

ÖZGEÇMİŞ ..... 60

## SİMGE LİSTESİ

| | |
|---|---|
| A | Yük alanı |
| c | BET sabiti |
| K | Sabit (tek bir hidrojen atomunun uzaklaştırılması için gereken yük miktarı) |
| L | Avogadro sabiti |
| $L_{Pt}$ | Birim yüzeye düşen platin miktarı |
| $n_m$ | Tek tabaka kapasitesi |
| P | Gazın (azotun) denge basıncı |
| $P_0$ | Gazın (azotun) doygun buhar basıncı |
| S | Tarama hızı |
| T | Sıcaklık |
| V | Toplam hacim |
| $V_m$ | Tek tabaka adsorbe olmuş gaz hacmi |
| σ | Tek tabakadaki her molekül tarafından kaplanan ortalama alan |

## KISALTMA LİSTESİ

| | |
|---|---|
| AFC | Alkalin Yakıt Pili |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| BJH | Barrett-Joyner-Halenda |
| CL | Katalist Tabaka |
| CNF | Karbon Nanofiber |
| CNT | Karbon Nanotüp |
| CVD | Kimyasal Buhar Biriktirme |
| DA | Dubinin-Astakhov |
| DOE | Amerika Enerji Bakanlığı |
| DOMC | Düzensiz Mezogözenekli Karbon |
| EASA | Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı |
| GDL | Gaz Difüzyon Tabakası |
| GO | Grafen Oksit |
| HOR | Hidrojen Yükseltgenme Tepkimesi |
| IUPAC | Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği |
| MC | Mezogözenekli Karbon |
| MCFC | Eriyik Karbonat Yakıt Pili |
| MEA | Membran Elektrot Grubu |
| MWCNT | Çok Duvarlı Karbon Nanotüp |
| OECD | Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü |
| OMC | Düzenli Mezogözenekli Karbon |
| ORR | Oksijen İndirgenme Tepkimesi |
| PAFC | Fosforik Asit Yakıt Pili |
| PEEK | Poli(eter eter keton) |
| PEG | Poli(etilen glikol) |
| PEM | Proton Geçirgen Membran |
| PEMFC | Proton Geçirgen Membran Yakıt Pili |
| Pt/C | Karbon Destekli Platin |
| PTFE | Poli(tetrafloroetilen) |
| RGO | İndirgenmiş Grafen Oksit |
| SCF | Süperkritik Akışkan |
| SEM | Taramalı Elektron Mikroskobu |
| SOFC | Katı Oksit Yakıt Pili |
| SWCNT | Tek Duvarlı Karbon Nanotüp |

# ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa


Şekil 1.1 Dünyada toplam enerji tüketim değerleri, 1990-2040 (katrilyon Btu) [2] .... 2
Şekil 1.2 Dünyada enerji kaynaklı karbondioksit emisyon değerleri, 1990-2040 (milyar metrik ton) [2] .... 2
Şekil 1.3 Yakıt çeşidine göre dünya enerji tüketimi, 1990-2050 (katrilyon Btu) [2] .... 3
Şekil 1.4 Yakıt pili çalışma prensibi [3] .... 4
Şekil 2.1 Tek bir yakıt hücresi birimi [5] .... 10
Şekil 2.2 Bir PEM yakıt pilinin çalışma prensibi [6] .... 10
Şekil 2.3 PEM yakıt pilindeki temel hücre bileşenleri ve süreçler [6] .... 11
Şekil 2.4 Perflorlanmış sülfonlanmış polimer yapıları. (a) kimyasal yapı; (b) küçük açı X-ışın saçılmasıyla belirlenmiş mikroyapı; (c) moleküler dinamik simülasyonla tahmini mikroyapı [153] .... 13
Şekil 2.5 Çift katmanlı GDL'nin şematik gösterimi [59] .... 17
Şekil 3.1 Karbon destekli Pt nanoparçacık hazırlamada emdirme, koloidal ve iyon değişim yöntemlerinin şematik gösterimi [61] .... 21
Şekil 3.2 Mikroemülsiyonla parçacık üretme yöntemleri: (a) iki mikroemülsiyonun karıştırılması; (b) çöktürücü (indirgeyici) ajanın mikroemülsiyona doğrudan katılması [71] .... 22
Şekil 6.1 250x büyütmede elde edilmiş Pt/C (elektrokimyasal sentez) SEM görüntüleri .... 39
Şekil 6.2 Sırasıyla 1000x ve 1500x büyütmede elde edilmiş Pt/C SEM görüntüleri .... 40
Şekil 6.3 Yalın modifiye grafit SEM görüntüsü (250x) .... 40
Şekil 6.4 Vulcan XC 72 karbon destek malzemesi ile modifiye grafitin karşılaştırılması .... 41
Şekil 6.5 Modifiye grafitin çok noktalı BET diyagramı .... 43
Şekil 6.6 Vulcan XC 72'nin çok noktalı BET diyagramı .... 44
Şekil 6.7 Modifiye grafitin tip II adsorpsiyon izotermi .... 45
Şekil 6.8 Dubinin-Astakhov (DA) metot diyagramı ve özeti .... 46

# ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa


Çizelge 1.1 Kısa yakıt pilleri tarihi [5] ..... 5
Çizelge 1.2 Temel yakıt pili çeşitlerinin bazı özellikleri [7] ..... 6
Çizelge 2.1 PEM yakıt pili bileşenleri ve rolleri [5] ..... 9
Çizelge 3.1 Elektrokatalizör sentez metotları ..... 26
Çizelge 6.1 EASA değerleri ..... 42

# ÖZET

## PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN ANOT VE KATOT MALZEMELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Rıdvan YILDIRIM

Biyomühendislik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Gelişen teknoloji, artan nüfus ve refah düzeyi enerji tüketimini arttırmıştır. Bu ihtiyaçtan doğan teknolojilerden biri de PEM yakıt pili teknolojisidir. Bu teknolojinin diğer enerji dönüşüm sistemlerine göre daha verimli ve sürdürülebilir olması bir avantaj oluşturmasına rağmen katot ve anotta kullanılan değerli metal olan platin miktarının yüksek olması yaygınlaşması önündeki en büyük engellerden biri olarak ortaya çıkmaktadır. Platinin miktarını azaltmak üzere çeşitli karbon destek malzemeleri kullanılmıştır. Bu çalışmada tek ve çift değerlikli iyonların ölçümüne karşı iyi sonuç veren modifiye grafitin karbon destek malzemesi olarak kullanımı araştırılmıştır. Platin öncülleri karbon destek malzemesi üzerine farklı tekniklerle indirgenerek tutturulmuştur. Hazırlanan Pt/C malzemesinin elektrokimyasal analizleri yapılarak performans özellikleri araştırılmıştır. Ayrıca yüzey özelliklerini araştırmak üzere SEM, BET ve BJH analizi yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** PEM yakıt pilleri, karbon destek malzemeleri, modifiye grafit

## ABSTRACT

# DEVELOPING OF ANODE AND CATHODE MATERIALS FOR PEM FUEL CELLS

Rıdvan YILDIRIM

Department of Bioengineering

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. İbrahim IŞILDAK

Energy consumption rises with the developing technology, growing population and increasing welfare. A solution to this increasing energy demand maybe PEM fuel cell technology. This technology has advantages such as more efficient and renewable over the traditional energy conversion systems but high platinum amount used at the cathode and anode of a fuel cell is an obstacle to its wider use. To reduce the amount of platinum, various carbon support materials were investigated. In this work we investigated a modified graphite as carbon support material which gives great responses to monovalent and divalent ions when used as ion-selective materials. Platinum precursors are reduced on carbon support materials with different techniques. To investigate the performance of the material, electrochemical analysis was performed. Also, surface properties were investigated with SEM, BET and BJH analysis.



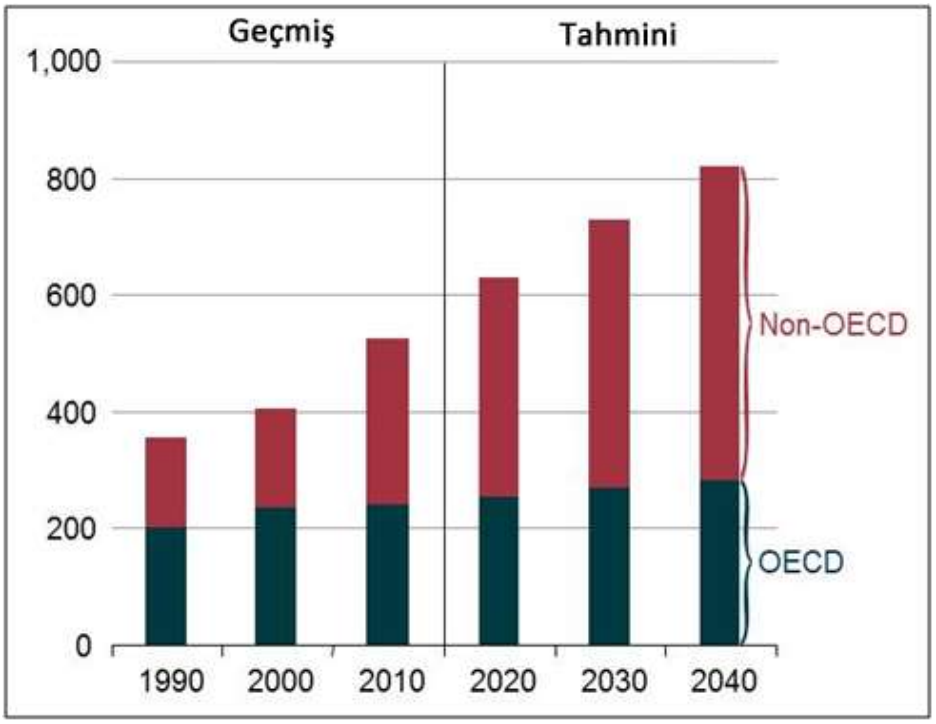
**Key Words:** PEM fuel cells, carbon support materials, modified graphite

# BÖLÜM 1

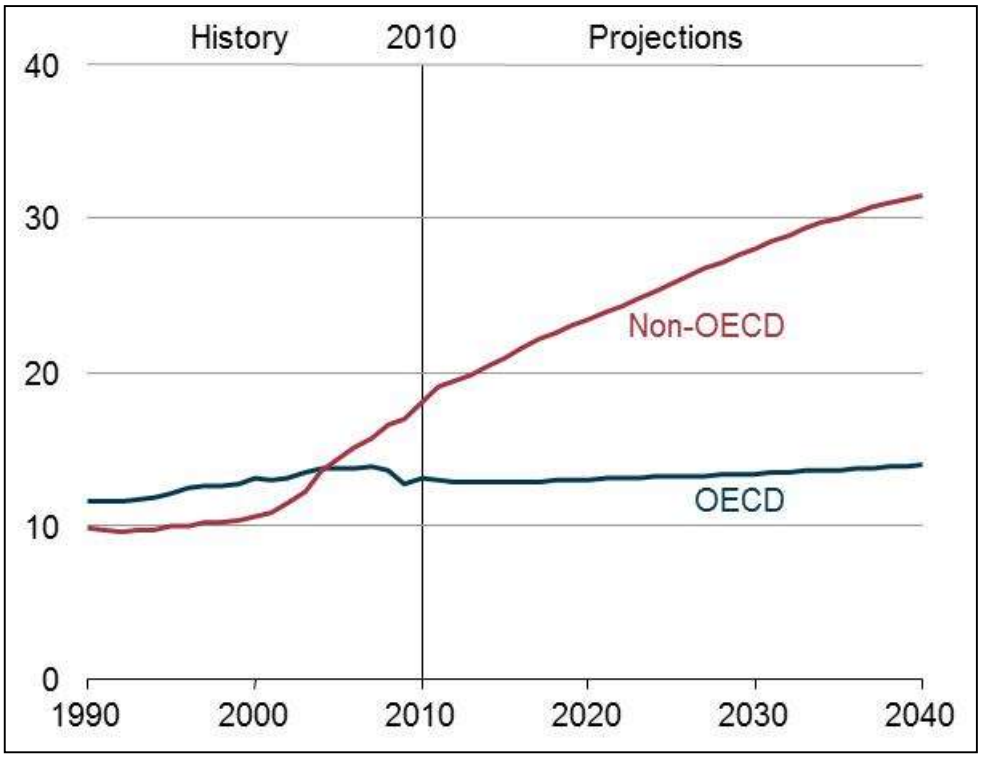
# GİRİŞ

## 1.1 Literatür Özeti

Günümüzde hidrokarbon kökenli enerji üretiminin yaygın olmasından dolayı sera gazı emisyonları, artan nüfusla ve gelişen teknolojiyle beraber daha da artmaktadır. International Energy Agency'nin World Energy Outlook 2012 Temel Bulgular [1] adlı raporunda bildirildiği üzere dünyada enerji talebi ve $CO_2$ emisyonlarının artışı yükselerek devam etmekte ve fosil yakıtlar ana enerji kaynağı olarak kullanılmaya devam edilmektedir. 2035 yılında Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü (OECD) ülkelerinde enerji talebi 2011 yılına göre sadece %3'lük artış göstermesi beklenirken OECD-dışı ülkelerin dünya enerji talebindeki payı %55'ten %65'e çıkması beklenmektedir. Enerji talebindeki bu artışa karşı petrol ve kömürün enerji üretiminde kullanılmasının payı %15 azalarak %42'ye düşeceği öngörülmektedir. Enerji kaynaklı $CO_2$ emisyonları 2011 yılında 31,2 Gt'dan 2035 yılında tahminen 37,0 Gt'a çıkacak, dünya sıcaklığı uzun vadede ortalama 3,6 °C artacaktır.



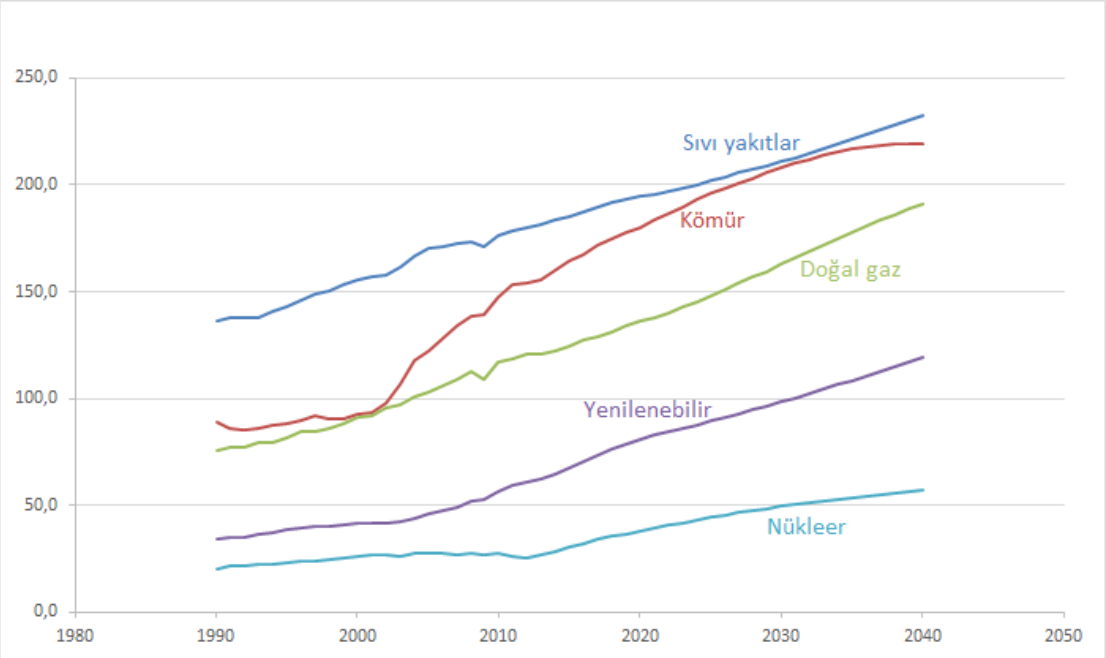

Şekil 1.1 Dünyada toplam enerji tüketim değerleri, 1990-2040 (katrilyon Btu) [2]




Şekil 1.2 Dünyada enerji kaynaklı karbondioksit emisyon değerleri, 1990-2040 (milyar metrik ton) [2]

Enerji tüketiminin artması, çevre koruma konusunda halkın bilinçlenmesi ve fosil kaynakların azalması yenilenebilir enerji kaynaklara yönlendirmiştir. Yapılan

araştırmalar doğrultusunda yenilenebilir enerji kaynaklarının payı 2011'den 2035'e kadar %20 seviyesinden %31'e çıkacağı tahmin edilmektedir [1], [3].

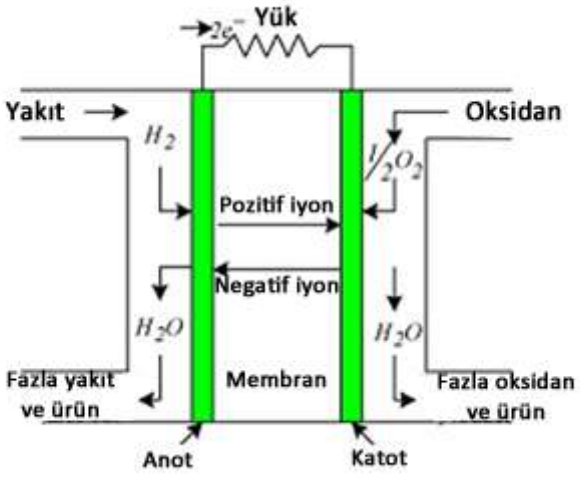



Şekil 1.3 Yakıt çeşidine göre dünya enerji tüketimi, 1990-2050 (katrilyon Btu) [2]

Daha çevre dostu ve verimli enerji üretimi eğilimi alternatif yakıtlar ve güç kaynakları üzerine ilgi gösterilmesine yol açmıştır. Yakıt pilleri en eski enerji çeviren teknolojilerden olmasına rağmen son on beş yıl içerisinde ticari olarak kullanılması için üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmıştır. Enerji eldesinde fosil yakıtların kullanılması solduğumuz havanın kirlenmesine yol açmıştır. İnsan dahil birçok canlının hayatına zarar vermesinin yanında bu hava kirliliği dolaylı bir şekilde dünya atmosferinin değişmesine neden olmuştur (küresel ısınma). Bu küresel ısınma hızı dünya nüfusundaki artışla birlikte gelen enerji ihtiyacının karşılanmasına yönelik daha fazla fosil yakıt tüketilmesiyle birlikte artmıştır. Bunların haricinde bilinen fosil yakıt kaynakları da hızlıca azalmaktadır. Açıkça görülmektedir ki dünyanın hızlı büyüyen nüfusu için daha az kirlilik oluşturan, verimli ve sınırsız kaynağı olan bir yakıta ihtiyacı vardır. Hidrojen enerjisi bu ihtiyaçları karşılayabilecek en fazla ümit veren alternatif enerji olarak tanımlanmaktadır [4].

Yakıt pili, yakıtın kimyasal enerjisini yüksek verimde doğrudan elektrik enerjisine ve ısıya dönüştüren elektrokimyasal sistemlerdir. Geleneksel ısı motorlarında elektrik

enerjisi kimyasal enerjinin ısı enerjisine ısı enerjisinin mekanik enerjisine dönüşümünden sonra elde edilir. Bu kadar çok enerji dönüşüm basamağı verimliliği düşürmektedir. Yakıt pillerinde daha yüksek verimlilik görülmesinin sebebi de kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine çevrilmesinde yatar. Yakıt pilleri motorlardaki gibi yakıt beslenildiği sürece enerji üretir ve bu sırada mekanik enerji dönüşümü gerçekleşmez [3].




Şekil 1.4 Yakıt pili çalışma prensibi [3]

Yakıt pillerinin temel avantajları çevre kirliliği üzerine çok az etki göstermeleri, yüksek termodinamik verimliliklerine sahip olması, sessiz çalışması ve sabit olmasıdır. Bir yakıt pili temelde üç aktif bileşenden oluşur: elektrolit tabaka ve bu tabakanın iki yanındaki yakıt beslendiği anot ve oksidanın beslendiği katot [5]. Yakıt pilleri elektrolit çeşidini göre 5 gruba sınıflandırılmıştır: Alkalin yakıt pili (AFC), polimer elektrolit zarlı ya da proton geçirgen membran yakıt pili (PEMFC), fosforik asit yakıt pili (PAFC), eriyik karbonat yakıt pili (MCFC) ve katı oksit yakıt pili (SOFC). Bazen doğrudan metanol yakıt pili ayrı bir kategori olarak yazılsa da yukarıdaki sınıflandırmaya göre bu yakıt pili aslında bir PEMFC çeşididir [6].

Çizelge 1.1 Kısa yakıt pilleri tarihi [5]

| Yıl | Olaylar |
|---|---|
| 1839 | W.R. Grove ve C.F. Schönbein ayrı ayrı hidrojen yakıt pili prensibini gösterdiler |
| 1889 | L. Mond ve C. Langer gözenekli elektrot geliştirdiler, karbon monoksit zehirlenmesini belirlediler, kömürden hidrojen ürettiler. |
| 1893 | F.W. Ostwald farklı bileşenlerin işlevlerini tanımladı ve yakıt pili elektrokimyasının temellerini açıkladı. |
| 1896 | W.W. Jacques ilk yakıt pili uygulamasını gerçekleştirdi. |
| 1933-1959 | F.T. Bacon AFC teknolojisini geliştirdi. |
| 1937-1939 | E. Baur ve H. Preis SOFC teknolojisini geliştirdi. |
| 1955-1958 | T. Grubb ve L. Niedrach General Electric'te PEMFC teknolojisini geliştirdi. |
| 1958-1961 | G.H.J. Broers ve J.A.A. Ketelaar MCFC teknolojisini geliştirdi. |
| 1960 | NASA, Apollo uzay programından Bacon'un geliştirdiği AFC teknolojisini kullandı. |
| 1961 | G.V. Elmore ve H.A. Tanner PAFC teknolojisini geliştirdi. |
| 1962-1966 | NASA'nın Gemini uzay programında PEMFC kullanıldı. |
| 1968 | DuPont firması Nafion'u üretti. |
| 1992 | Jet Propulsion Laboratory DMFC teknolojisini geliştirdi. |
| 1990'lar | Daha çok PEMFC olmak üzere dünyada tüm yakıt pilleri üzerine bilimsel çalışmalar yapıldı. |
| 2000'ler | Yakıt pili çeşitlerinin ilk ticarileşme hareketleri |

Çizelge 1.2 Temel yakıt pili çeşitlerinin bazı özellikleri [7]

| Yakıt Pili Türü | Çalışma Sıcaklığı (°C) | Güç Yoğunluğu ($mW/cm^2$) | Enerji Verimliliği | Ömrü (saat) | Yatırım masrafı ($/kW) |
|---|---|---|---|---|---|
| AFC | 60-90 | 100-200 | 40-60 | >10000 | >200 |
| PAFC | 160-220 | 200 | 55 | >40000 | 3000 |
| PEMFC | 50-80 | 350 | 45-60 | >40000 | >200 |
| MCFC | 600-700 | 100 | 60-65 | >40000 | 1000 |
| SOFC | 800-1000 | 240 | 55-65 | >40000 | 1500 |

PEMFC'lerin geniş ölçekte üretilebilir olması onları çok farklı alanlarda uygulama bulmasına neden olmuştur. Ayrıca yakıt pilleri arasında bu yakıt pilleri yüksek güç yoğunluğuna, hızlı başlama zamanına, yüksek verimliliğe, kolay ve güvenli kullanılmaya, düşük işletme sıcaklığına sahip olduğu için taşımacılık sektöründe kullanılabilecek en önemli adaydır [5]. Bu özelliklerinden dolayı da üzerinde en çok çalışma yapılan yakıt pili türü olmuştur [8].

PEM yakıt pillerinin yaygın biçimde ticarileşmesi öncelikli olarak üretim maliyetlerinin düşürülmesi, performanslarının arttırılması ve kullanım ömrünün uzatılmasıyla mümkün olacaktır. Bu hedeflere ulaşmak için PEM yakıt pillerindeki en önemli eleman olan, yakıt pilinin kalbi olarak adlandırılan membran elektrot grubunun geliştirilmesi gerekmektedir [9].

Araştırılan birçok katalizörden platinin yakıt hücrelerinde hem anodunda hem katodunda gerçekleşen tepkimeleri katalizlediği görülmüştür [10]. Platinin yüksek maliyeti ve sınırlı kaynağı PEMFC'lerin ticarileşmesini hızlandırmak için daha az miktarlarda kullanılması gerektirmektedir. Amerika Enerji Bakanlığı yayımladıkları teknik planda her iki elektrottaki platin içeriğinin 2011'de 0.19 g/kW olduğunu bu miktarın 2017 ve 2020 yılları için 0.125 g/kW olarak hedeflediklerini belirtmişlerdir [11]. Elektrot maliyetlerini düşürmek ve platinin daha fazla hidrojen ile tepkimeye girmesi için katalizörün yüzey alanını arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda daha yüksek yüzey alanına sahip katalizör destek malzemelerinin platinin yüzey alanını ve aktifliğini arttırdığı görülmüştür [12], [10]. Yüksek yüzey alanı haricinde

gözeneklilik, elektriksel iletkenlik ve korozyon direnci iyi kataliz destek malzemesi seçiminde önemli faktörlerdendir [13]. Karbon siyahı (Vulcan XC-72R) yüksek yüzey alanına sahip olmasından ve ucuz olmasından dolayı Pt ve Pt alaşım katalizörleri için yakıt pillerinde en çok kullanılan destek malzemesidir [14].

## 1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada monovalen ve divalen iyonların taşınımına karşı iyi özellik gösteren modifiye grafitin PEM yakıt pillerinde karbon destek malzemesi olarak kullanılması araştırılmıştır. Katalizör olarak platin destek malzemesi üzerine farklı yöntemlerle indirgenerek tutturularak yöntemlerin kendi içlerinde kıyaslaması yapılmıştır. Ayrıca ticari bir karbon destek malzemesi ile elektrokatalizör hazırlanarak karşılaştırma yapılmıştır.

## 1.3 Hipotez

Tek ya da çift yüklü iyonlara karşı hazırlanan iyon seçici elektrotlarda iyi sonuç veren modifiye grafit PEM yakıt pilinde karbon destek malzemesi olarak kullanıldığında sahip olduğu gözeneklere platin kuvvetli bir şekilde tutunacak ve yapıyı kolayca terk etmeyecektir. Böylece platin tamamı karbon destek malzemesi üzerine tutunacak, hidrojen gazı rahat bir şekilde yapı içindeki platinlere ulaşacak ve yükseltgenebilecektir. Platinin sağlam bir şekilde yapıya tutunması platin aglomerasyonunu engelleyecek böylece elektrokatalizörün ömrünü arttıracaktır.

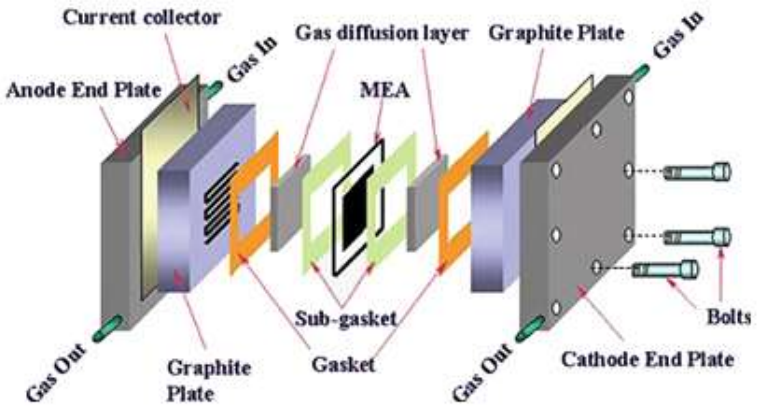
# BÖLÜM 2

## PEM YAKIT PİLLERİ

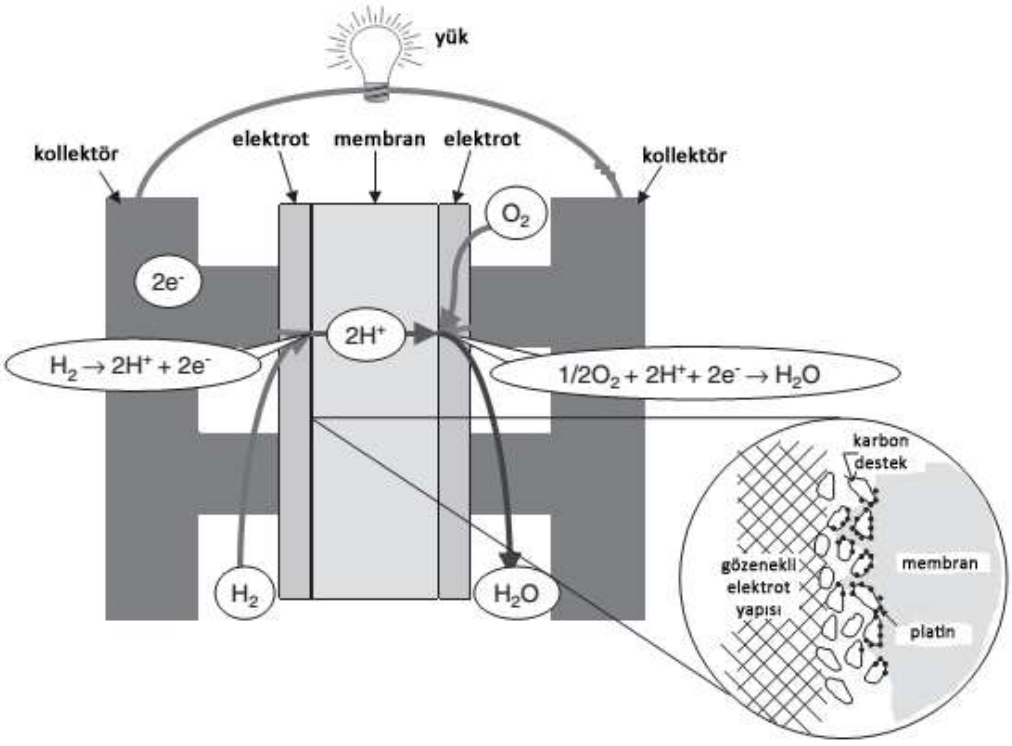
PEM yakıt pillerinin birçok alanda uygulanabilir olması, düşük sıcaklıkta çalışabilmesi, hafif olması, yüksek akım yoğunluğuna çıkabilmesi, potansiyel düşük fiyat ve hacme sahip olması, uzun yığın ömrü, hızlı çalışma süresi ve sürekli çalışmaya uygun olması onu üzerinde en çok çalışılan yakıt pili çeşidi yapmıştır [8], [15]. PEM yakıt pillerinin en önemli elemanı membran elektrot grubudur (MEA) [9]. Bir MEA ortada bulunan bir proton geçirgen membrandan ve membranın her iki yüzeyinde anot ve katot olmak üzere katalist tabakasından oluşur. Bu yapı kollektör/separatör tabakaları arasına hapsedilir. Kollektör/separatör tabakaları akımı anottan katota taşır ve çoklu hücre yapılarında bitişikte bulunan hücrelere farklı gazların gönderilmesini sağlar. Bu tabakaya ayrıca bipolar plaka da denir [6].

Çizelge 2.1 PEM yakıt pili bileşenleri ve rolleri [5]

| Bileşen | Görevi |
|---|---|
| Proton değişim membranı (elektrolit) | • Anottan katota proton taşınımını sağlar.<br>• İndirgenme ve yükseltgenme yarı tepkimeleri arasında film bariyer oluşturur. |
| Elektrokatalizör | • Yükseltgenme ve indirgenme tepkimelerini uyarır. |
| Gaz difüzyon tabakası | • Hidrojen ve oksijenin katalizör tabakasına üniform bir şekilde difüzyonunu sağlar.<br>• Elektronların taşınımını sağlar.<br>• Oluşan suyu ve ısıyı uzaklaştırır. |
| Çift kutuplu plaka | • Akış kanalarıyla oksijenin ve hidrojenin elektrotlara akmasını sağlar.<br>• Isı ve suyun yakıt pilinde uzaklaşmasını sağlar.<br>• Bitişik hücreler için gazları birbirinden ayırır.<br>• Yakıt pili yığınını iç destek yapısını oluşturur. |
| Conta | • Gazın kaçmasını engeller. |
| Akım toplayıcı | • Akımı toplar ve dış devreye iletir. |
| Son plaka | • Yığından gazların kaçamasını engellemek için ve her bir tabaka arasındaki temas direncini düşürmek için yeterli temas basıncı sağlar. |
| Isıtma ve soğutma plakaları ve manifold | • Yığın büyük olduğunda ısıtma ve soğutma plakaları yığını sıcaklığını optimum çalışma sıcaklığında tutmak üzere yakıt pili yığınının içinde yer alır. |
| Gaz manifoldu | • Yığındaki her hücrenin oksijen ve hidrojence beslenmesini sağlar. |




Şekil 2.1 Tek bir yakıt hücresi birimi [5]




Şekil 2.2 Bir PEM yakıt pilinin çalışma prensibi [6]

Elektrotlarda gerçekleşen yarı tepkimeler şekilde de görüldüğü üzere;

Anot tepkimesi: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

Katot tepkimesi: $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

Net tepkime: $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

Bu tepkimelerde birçok ara basamak yer alabilir ve istenmeyen tepkimeler gözlemlenebilir.

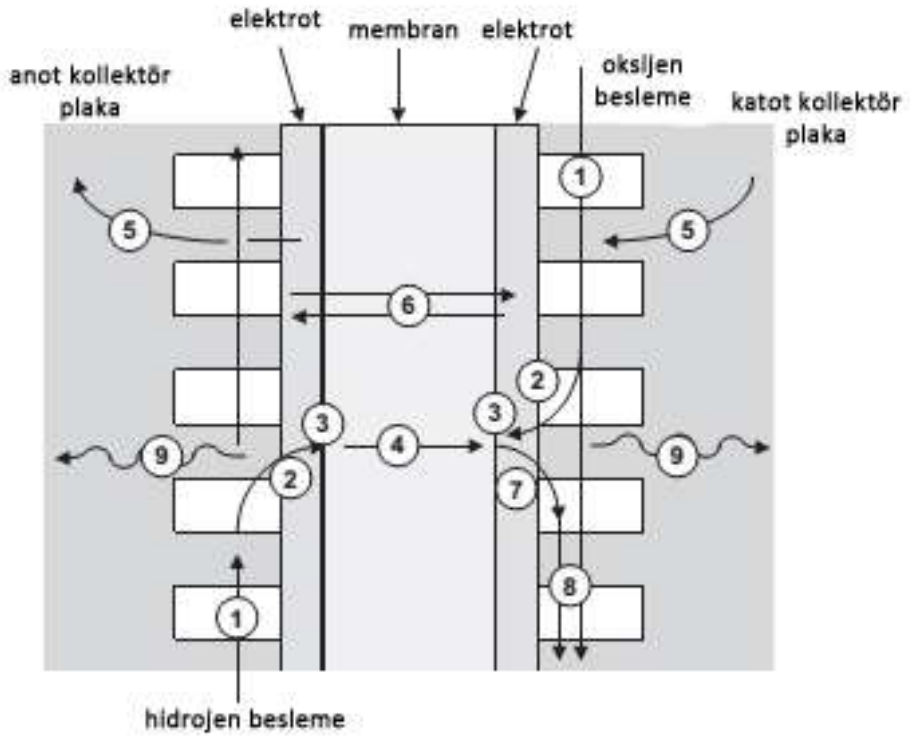
Şekil 2.3'te de görüldüğü üzere yakıt pilinde şu olaylar gerçekleşir:

1. Gaz bipolar plaka üzerindeki kanallar boyunca akar, gözenekli tabakaya konvektif akışlar gerçekleşebilir.

2. Gözenekli ortamda gazın difüzyonu

3. Elektrotlarda elektrokimyasal tepkimeler gerçekleşir.

4. Proton geçirgen membran boyunca proton taşınımı




Şekil 2.3 PEM yakıt pilindeki temel hücre bileşenleri ve süreçler [6]

5. Elektriksel iletken hücre elemanları yardımıyla elektronların taşınımı

6. Polimer membran boyunca su taşınımı

7. Gözenekli katalist tabaka ve gaz difüzyon tabaka boyunca su taşınımı

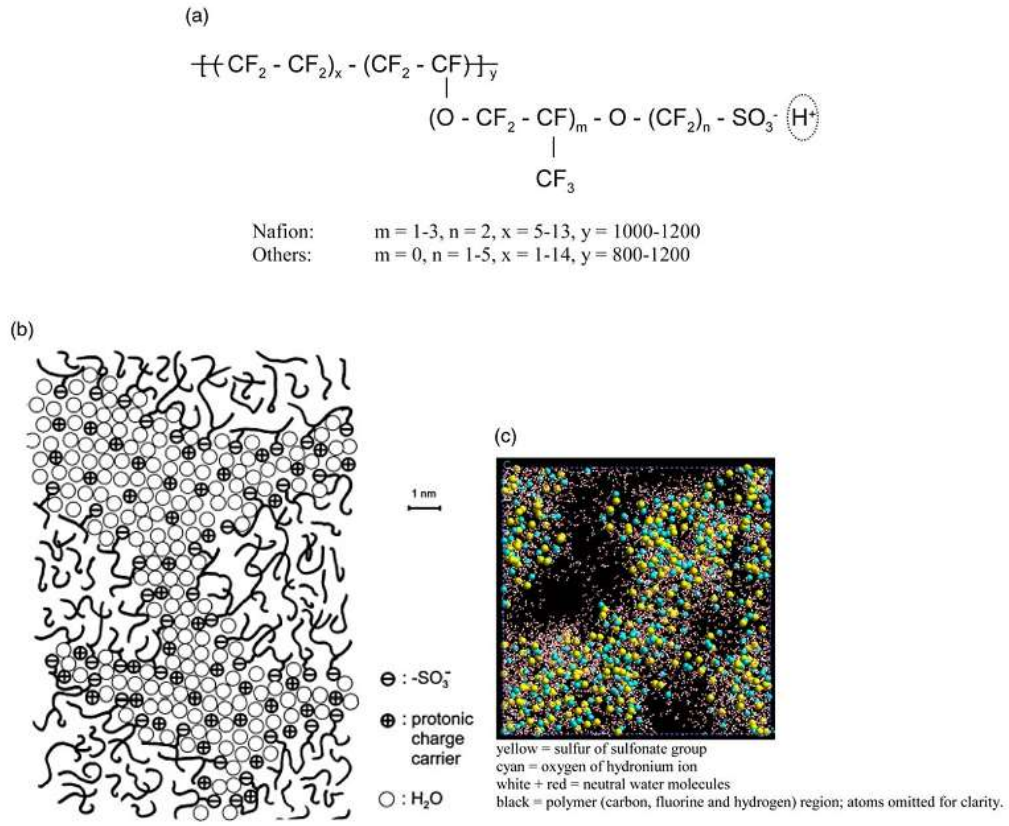
8. Kullanılmamış gaz ve su damlacıkları şeklinde iki fazlı akış

9. İletim ve taşınım yoluyla gerçekleşen ısı transferi [6]

## 2.1 Membran

Yakıt pillerinde iyi bir şekilde çalışabilmesi için PEM'in şu özelliklere sahip olması gerekir: (i) işletim koşullarında kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık (oksidasyon, indirgenme ve hidrolize yüksek direnç), (ii) yüksek proton iletkenliği ve sıfır elektronik iletkenlik, (iii) difüzyonla düşük su kaybı, (iv) uygun mekaniksel kuvvet ve dayanıklılık, (v) kolombik verimin yüksek olması için tepkimeye giren gazlara düşük geçirgenlik, (vi) düşük üretim maliyeti, (vii) membran elektrot grubu hazırlanması için uygun kimyasal özellik [16].

PEM yakıt pillerinde ilk geliştirilen membran türü fenolik polimer membranlar olup bunlar düşük mekanik kuvvetlere ve 300 ile 100 saat arasında değişen kısa kullanım ömrüne sahiptirler. Daha sonra DuPont tarafından 1970'lerde iki kat daha etkin proton transferi sağlayan ve 10000 ile 100000 saat arasında kullanım ömrüne sahip Nafion® olarak adlandırılan bir perflorosulfonik asit tabanlı membran geliştirilir. Nafion® membranlar yakıt pilleri sistemlerine başarılı bir şekilde uygulanması yakıt pillerini enerji pazarında öncelikli konulardan biri haline getirir [17], [18]. Yakıt pillerinin öneminin anlaşılmasından sonra Nafion® membranlar haricinde Asahi Glass şirketi tarafından Flemion® ve Asahi Kasei şirketi tarafından Aciplex® markası altında ticari proton değişim membranları sektörde yer alır. Bahsedilen bu üç ticari membran perflorosülfonik asit bazlı polimer membran olup üretim sırasındaki florlama basamağından dolayı maliyeti arttırmaktadır. Bu üç membran dışında Gore A.Ş. tarafından geliştirilen politetrafloroetilen (PTFE) tabanlı florlu iyonomer membranın gösterdiği uygun kimyasal ve boyutsal kararlılığın yanı sıra yüksek proton iletkenliğine ve yüksek güç yoğunluğuna çıkması bu ticari ürünü Nafion®'a karşı güçlü bir alternatif yapmıştır [19].




Şekil 2.4 Perflorlanmış sülfonlanmış polimer yapıları. (a) kimyasal yapı; (b) küçük açı X-ışın saçılmasıyla belirlenmiş mikroyapı; (c) moleküler dinamik simülasyonla tahmini mikroyapı [153]

Bahsedilen PEM'lerin en önemli dezavantajları yüksek sıcaklıklarda (100-120 °C) düşük performans göstermeleri ve yüksek fiyatlarıdır. Özellikle Nafion®'da 80 °C'nin üzerine çıkıldığında mekanik kararlılığında bozulmalar ve yapısından su kaybetmesine bağlı olarak proton iletkenliğinde düşmeler gözlemlenir [20].

Düşük operasyon sıcaklığının getirdiği olumsuzluklar kısaca, (i) suyun kaynama sıcaklığına yakın bir sıcaklıkta olmasından dolayı su dengesinin dikkatli bir şekilde sürdürülmesinin gerekliliği, (ii) yakıttan gelen safsızlıklara (özellikle karbon monoksit) toleransın düşmesi, (iii) operasyon sırasında açığa çıkan ısının uzaklaştırılmasının gerekliliği, (iv) yüksek kapasiteli hidrojen tanklarının (örneğin $NaAlH_4$) düşük sıcaklık PEM yakıt pillerine adapte edilememesidir [21], [17].

PEM yakıt pillerinin arttırılmış sıcaklıkta işletilmesinin avantajları (i) elektrotlardaki kataliz tepkime kinetikleri artması, (ii) katalizör tabakasının CO'den zehirlenmesinin

azaltılması, (iii) su ile beraber katalizör akmasının azaltılması, (iv) çıkan ısının daha iyi geri kazanımı ile sistemin ortalama veriminin artmasıdır [22], [23].

Düşük sıcaklıkla PEM yakıt pillerinde görülen bu olumsuzlukların yanı sıra yüksek sıcaklığın PEM yakıt pili sistemine olan faydaları yüksek sıcaklıkta çalışabilen PEM yakıt pili sistemlerinin araştırılmasına teşvik etmiştir. Günümüzde modifiye Nafion® olarak Hyflon® markası altında genelde 100 °C altında iyi çalışan fakat 120 °C'de iyi performans gösteren 5000 saat işletim dayanıklılığına sahip [24] ve geniş nem aralığında çalışabilen PEM geliştirilmiştir [25]. Yalnız bu PEM'de ana zincirdeki –CF2- gruplarının sayısı su-sülfonik asit gruplarının hidrojen bağları ağını etkileyerek etkili proton transferi için gereken su molekül sayısını artmıştır [26].

Araştırmacılar Nafion®'un tekelini kırmak üzere etkili proton transferini sağlayan hidrofilik-hidrofobik perflorlanmış blok kopolimerler sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimerlerin normal çalışma aralığı 30 ile 80 °C arasındayken [27], [28] 100 °C'nin üzerinde iyi bir şekilde çalışabileceği de iddia edilmiştir [29]. Kopolimerin proton iletkenliği Nafion®'a benzer bir hızda bağıl nemin düşmesiyle azalmıştır [27].

Yan grup modifikasyon teknikleri polimerlerin proton iletkenliklerini arttırmaktadır. Sülfonik asit gruplarının polimer yan zincirlerine graftlanmasını hem ışıma uyarmalı hem de doğrudan yapılabilmektedir [30]. Bu tekniklerle polieter eter keton (PEEK) polimeri sülfonlanmış ve elde edilen modifiye polimer Nafion® ile karşılaştırıldığında daha düşük metanol geçirgenliğine, daha iyi mekanik dayanıma ve esnekliğine sahiptir [16], [31], [32], [33]. Ayrıca modifiye PEEK membranları 250 °C'ye kadar dayanabilirken [34] 100 °C civarında yüksek proton iletkenliğine sahiptir [16]. Fakat modifiye PEEK membranlar Nafion®'un proton iletkenliğine yakın proton iletkenliğine sahip olması için yüksek su tutma kapasitesine sahip olması gerekir bu yüzden modifiye PEEK membranlar aynı hidrasyon seviyesinde ve sıcaklıkta Nafion®'dan daha düşük proton iletkenliği gösterir [17].

Yakıt pillerindeki membran olarak araştırılan bir diğer membran türü alkali polimerlere asit bileşenlerinin katılmasıyla oluşturulan asit-baz karışım PEM'leridir. Bu membranlar oksitleyici ve indirgeyici ortamlarda kararlı olup çok yüksek sıcaklıklarda önemli dehidrasyon etkileri görülmeksizin yüksek iletkenlik gösterirler [18]. Fakat asit baz

karışımlarının su tutma kapasitesi Nafion®'unkinden düşük olması düşük bağıl nemin olduğu koşullarda kullanılmasını sınırlandırır [35].

PEM araştırmalarında ve sektöründe polimerik membranlar her ne kadar baskın olsa da son on yıldır araştırmacılar seramik malzemelerin PEM uygulamalarını incelemektedirler [36], [37]. Mükemmel sıcaklık ve kimyasal kararlılıkları, düşük malzeme fiyatı ve yüksek proton iletkenliği seramik membranların avantajlarındandır [37], [38]. Fakat seramik membranların kırılgan yapısı bunların ticarileşmesi önündeki en büyük engeldir [17].

Seramik ve polimerik membran haricinde araştırılan bir diğer membran türü inorganik-organik kompozit PEM'lerdir. Nafion®'un $ZrO_2$, $TiO_2$, $SiO_2$ gibi inorganik parçacıklar ile birleştirilmesi ile elde edilen kompozit membranlar, Nafion®'dan daha iyi mekanik ve kimyasal dayanım göstermiş, metanole daha az geçirgen olmuştur [39], [40], [41]. Birçok kompozit PEM yüksek sıcaklıklarda iyi çalışırken Nafion® ile karşılaştırıldığında düşük bağıl nem koşullarında çalışma performansında etkili bir artış görülmemiştir [17], [39].

## 2.2 Katalist Tabaka

Hidrojenin yükseltgenme tepkimesinin (HOR) ve oksijenin indirgenme tepkimesinin (ORR) gerçekleştiği yer katalist tabaka (CL) olarak adlandırılan çok ince (≈10 μm) bir tabakadır. Burada elektrokimyasal tepkimeler için önemli birçok faz gerçekleşir: (i) karbon yüzeyine dağıtılmış Pt parçacıklı karbon destek malzemesi, (ii) iyonomer ve (iii) boşluklar. HOR anotta; ORR katotta gerçekleşir. Bu her iki tür tepkime için en popüler katalizör platin ve platin alaşımları olduğundan bir yakıt pilinde maliyetin büyük kısmını katalist tabaka oluşturur. Pt ve birçok alaşımı (Pt-Co, Pt-Ni, Pt-Fe, Pt-V, Pt-Mn ve Pt-Cr) iyi katalitik aktivite gösterirler [42], [43], [44], [45], [46], [47], [48], [49]. CL geliştirmede en önemli faktör Pt yüklemesidir. ABD Enerji Bakanlığı (DOE) 2010 yılı için 0.3 mg/cm$^2$ Pt yükleme değerini 2015 yılı için 0.2 mg/cm$^2$ 2017 ve 2020 yılları için 0.125 mg/cm$^2$ olarak hedeflemiştir. Pt yükleme azaltma çalışmalarını yanı sıra diğer bir araştırma konusu yeni katalizör maddelerdir. Bu konuda iki ana yaklaşım sergilenmektedir: Pt yerine (i) rutenyum ya da paladyum gibi daha ucuz değerli metallerin kullanılması, (ii) değersiz metal katalizörlerin kullanılması [50], [51]. 2005 yılında Wang [52], 2010

yılında Zelenay [53] değersiz metal katalizörler üzerinde detaylı çalışma yayımlamışlardır.

CL üzerinde çalışılan bir diğer konu Pt parçacıklarının yüzeylerine CO adsorpsiyonu sonucu performansta görülen çok ciddi düşüşlerin engellenmesi yönündedir. Bu konuda 1980-90'larda ikili Pt-Ru katalizörleri ve oksidan karıştırma tekniği önerilmiş [54] ve CO toleranslı çeşitli malzemeler (zeolit, Pt-Mo, sülfürlenmiş katalizörler vb.) araştırılmıştır [55].

Pt yüklemeyi ve CL maliyetini düşürmek için bir diğer yaklaşım Pt'den yararlanmayı arttırmaktır. Buna yönelik aktif kataliz yüzey alanını arttırmaya yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Diğer önemli bir konu ise CL'lerin dayanıklılığıdır. CL işletim sırasında malzeme bozunumuna hassastır. Birincil bozunma mekanizması Pt kümeleşmesi ya da aktif bölgelerin kaybı ile gerçekleşir. Pt parçacıklarının iyonomerde çözünüp büyük parçacık oluşturacak şekilde tekrar bir araya gelebilir (Ostwald olgunlaşması) [56]. Çalışmalar CL'nin dayanıklılığının sadece destek malzemesinin korozyon direnci ya da $H_2O_2$ oluşumu ile sınırlı olmadığını göstermiştir. Bunlara ek olarak reaktanlardaki $NH_3$, $H_2S$, CO, $NO_x$ ve $SO_2$ gibi safsızlıklar katalizörlerin üzerini bloklayıp aktif yüzey alanını düşürebilirler [49].

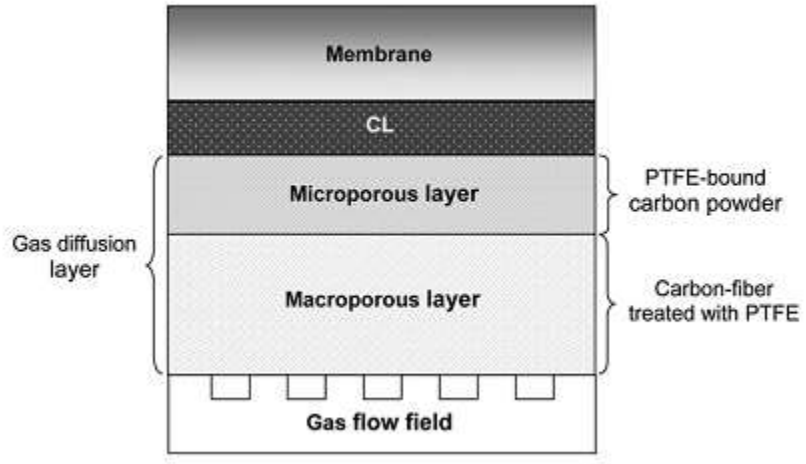
CL genellikle incedir fakat kütle taşınım sınırlamaları görülebilir [57], [58] ya da önemli ohmik kayıplar gerçekleşebilir. Bu bağlamda CL kalınlığını daha da azaltmak performansının arttırmak için gereklidir. Daha ince CL'ler (1 µm ölçüsünde) katalizör yüklemesini azaltabilir, maliyeti düşürebilir [49].

## 2.3 Gaz Difüzyon Tabakası

PEM yakıt pillerinde sisteme gerektiğinde hızlı güç sağlayabilmesi için etkili su yönetimi gereklidir. Yetersiz su membranın ve CL'nin iyonik iletkenliğini düşürüp membran ve CL arasında ciddi kontakt direnci oluştururken fazla su elektrokimyasal tepkimelerin gerçekleştiği katalitik bölgeleri azaltır ve gazların taşınımını engeller. Su buharından yoğunlaşarak ve katotta ORR sonucu oluşarak membrana ya da gaz difüzyon tabakasına (GDL) doğru hareket eder. Birinci durumda membranla CL arasında elektrokimyasal tepkimeyle ve elektroosmotik sürtünme oluşan yüksek su basıncı su

moleküllerini anoda doğru sürükler. İkinci durumda ise sıvı su molekülleri CL/GDL arasında birikir ve sonra gaz akış kanallarına doğru akmaya başlar [59].

PEM yakıt pillerinde GDL, CL ve gaz akış kanalları arasından yer alır. Bu yapı CL'ye doğru gaz taşınımına izin verirken CL için fiziksel destek de sağlar. Ayrıca gaz halindeki su moleküllerinin membrana ulaşmasına yardımcı olarak membranın iyonik iletkenliği arttırken sıvı su moleküllerini CL/membrandan uzaklaşmasına yardımcı olur. GDL'ler genellikle su-yalıtımlı olduklarından yüzeyde ve gözeneklerde gazların taşınımını engelleyen sıvı suyla tıkanmalar görülmez. GDL makrogözenekli yapıdan ya da makrogözenekli karbon kumaş ya da karbon kağıt üzerine ince bir karbon tabakadan oluşur. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi bu tür ikili yapılarda gaz akış kanallarıyla temasta olan birinci tabaka makrogözenekli yapı olup gaz dağıtıcı ve akım toplayıcı olarak görev alır. İkinci katman ince bir mikrogözenekli tabaka olup karbon tozu ve hidrofobik veya hidrofilik ajan içerir, ve iki fazlı su akışını sağlar [59].




Şekil 2.5 Çift katmanlı GDL'nin şematik gösterimi [59]

# BÖLÜM 3

# KATALİZÖR SENTEZ TEKNİKLERİ

## 3.1 Kimyasal Çöktürme Yöntemi

Platin ve platin tabanlı nanokatalizörler kimyasal çöktürme yöntemiyle düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Ilımlı koşullar altında gerçekleşmesi bu yöntemi avantajıdır. Destekli ya da desteksiz katalizörler sentezlenebilir. Bir indirgeyici ajanın platin tuzu çözeltisine eklenmesiyle sentez gerçekleşecek kadar prosesi basittir. Önce öncül tuz metallik hale indirgenir ve çözeltide çökerek filtre ve yıkamayla desteksiz katalizör elde edilir. 3-12 $m^2/g$ yüzey alanlı tek ve bimetalik Pt ve Ru katalizörler sodyum borhidrür ve hidrazin hidrat kullanılarak $H_2PtCl_6$ ve $RuCl_3$ sulu çözeltilerinden indirgenerek elde edilir. Sentez ürün PtRu alaşım tozu 300°C'de hidrojen gazında indirgenir. Fakat tamamen indirgemek için kullanılan bu son aşamaya çok gerekli değildir [60], [61].

Karbonil öncüllerinden yapılan sentez düşük sıcaklıkta gerçekleştiğinden ve klorür kontaminasyonu görülmediğinden popüler bir yaklaşımdır [62], [63]. Metal-karbonil yapısı $H_2PtCl_6$ çözeltisi gibi bir metal çözeltisinden CO geçirerek $Pt(CO)_2$ gibi bir yapının oluşumu ile gerçekleşir [63]. Destekli katalizör sentezi için metal-karbonillerin indirgenmesinden önce karbon destek malzemesinin eklenmesiyle gerçekleştirilebilir [61].

## 3.2 Koloidal Sentez

Koloidal nanokatalizör sentez metodu kimyasal çöktürmeye benzer bir metottur. Farklı olarak katalizörün boyutu ve katalizör parçacıklarının birbiri üzerine yığılmaması bir

örtücü ajanla (capping agent) sağlanır. Koloidal sentez metodu parçacık boyutu ve bileşim kontrolünün yanı sıra Pt tabanlı nanoparçacıkların için şekil kontrolünü de imkan verir.

Deneysel prosedür metal tuzu, indirgeyici bir ajan ve örtücü ajanın birarada karıştırılması ile gerçekleştirilir. Destekli katalizör sentezi için bir karbon desteği karışıma katalizör parçacıklarının oluşumundan önce ya da sonra eklenir. Eğer hızlı bir indirgeyici ajan kullanılırsa sentez 30 dakikadan daha az sürede tamamlanır [64]. Aksi takdirde sentez bir gece ya da en az 12 saat sürer.

### 3.3 Sol-Jel Tekniği

Sol-jel tekniği süspansiye parçacıkların sıvı çözeltisinin (sol) yaşlanma ve kuruma evresiyle sıvı içinde yarı katı süspansiye parçacıkların oluşumu (jel) ile gerçekleşir. En son olarak kalsifiye edilerek mezogözenekli katı ya da toz ürün elde edilir. Bu teknikte dört ayrı basamak vardır [64]: (i) jel oluşması; (ii) istenilen jel özelliklerini kazandırmak için yaşlanma; (iii) jelden çözücüyü uzaklaştırmak için kurutma; ve (iv) katı yapının fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmek için kalsinasyon. Yaşlanma ve kalsinasyon adımları sıcaklık, ısıtma hızı, süre gibi çevresel parametreleri kontrol ederek gözenek boyut dağılımı ve hacim kontrolüne imkan verir.

Metalik nanokatalizörler mezogözenekli yapılar içine çeşitle yöntemlerle dahil edilir. Önceden üretilmiş nanoparçacıklar sol-jel karışımın içine eklenerek mezogözenekli katıya dahil edilirler. Parçacıklar mikroemülsiyon ile sentezlenmişse mikroemülsiyon üretilen mezogözenekli yapıya eklenebilir. Ayrıca metal tuzları, jel oluşum süresicinde ya da mezogözenekli yapı oluştuktan sonra eklenebilir. Bu yöntemin önemli bir sakıncası katalizörlerin katının içinde hapsolunmasıdır. Bu durumda metal tuzların mezogözenekli yapı oluşumundan sonra yapının içine emdirmeyle ve daha sonra bir indirgeme adımı ile sentez gerçekleştirilebilir. Emdirme yöntemi gözenek boyut sınırlamasından dolayı kontrollü parçacık büyümesini sağlar. Mezogözenekli yapı, metal bileşiklerin tutunabileceği ya da büyüyen parçacıkla etkileşime geçip büyümesini sınırlayan organik gruplarla işlevsel hale getirilerek emdirme prosesi kolaylaştırılabilir. Gözenekleri katyonik sürfaktanlarla işlevsel hale getirmek de iyon değişimini sağlar. Monovalen sürfaktan katyonlar multivalen metal katyonlarla yer değiştirir. Böylece

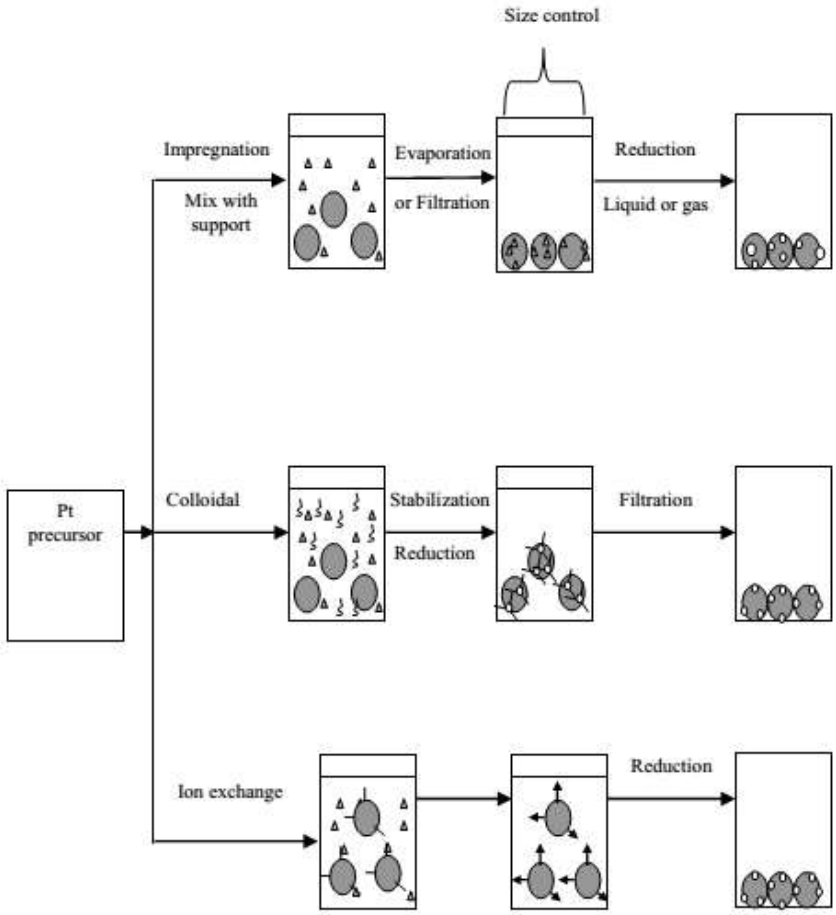
metal katyonlar indirgenerek nanokatalizörlerin oluşumu gerçekleşir. Kimyasal buhar biriktirmeyle üretilmiş mezogözenekli yapılara nanokatalizör ekleme de bir diğer yöntemdir. Metal bileşiklerin malzeme içinde düzensiz dağılımını engellemek için bu metot ince filmlere ya da parçacıklara uygulanır [65].

### 3.4 Emdirme Yöntemi

Hazırlanması kolay olduğundan emdirme yöntemi katalizör hazırlamada en sık kullanılan bir yöntemdir. Yüksek yüzey alanlı karbon siyahı ile katalizör öncüsünün bir sulu çözeltide karıştırılması ile gerçekleştirilir [66]. Diğer bir yaklaşımda bir subtrat üzerine metal öncülü içeren sıvının eklenmesi ve kurutulması ile elde edilir [67]. Katalizör öncüllerini metalik hale geçirmek için emdirme adımını takiben bir indirgeme adımı uygulanmalıdır. İndirgenme adımı emdirme adımından sonra gerçekleştiği için destek malzemesinin yapısı parçacık boyut kontrolünde önemli bir rol oynar [68]. İndirgeyici ajan olarak genellikle sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$), sodyum borhidrür ($NaBH_4$), hidrazin ($N_2H_4$) ve formik asit (HCOOH) kullanılır. Gaz fazlı indirgeyici ajan olarak ise $H_2$ kullanılır.

Emdirme yönteminde platin öncüsü olarak klorürlü tuzları kullanır, fakat metal klorür tuzları parçacıkların katalitik aktivitesini etkileyen klorür zehirlenmesine yol açabilir. Klorin zehirlenmesinden sakınmak için metal sülfit tuzları, metal karbonik kompleksleri ve metal nitrat tuzları kullanılmıştır [68]. Metal karbonik kompleksleri metal klorür tuzlarının karbon monoksit ile doğrudan yükseltgenerek oluşturulduğundan popülerdir. Ayrıca karbon desteğe emdirilen metal karbonil kompleksler ısıl bozunma sürecinde nanokatalizöre dönüştüklerinden ekstra indirgeme ajanı kullanmaya gerek yoktur [63], [69].

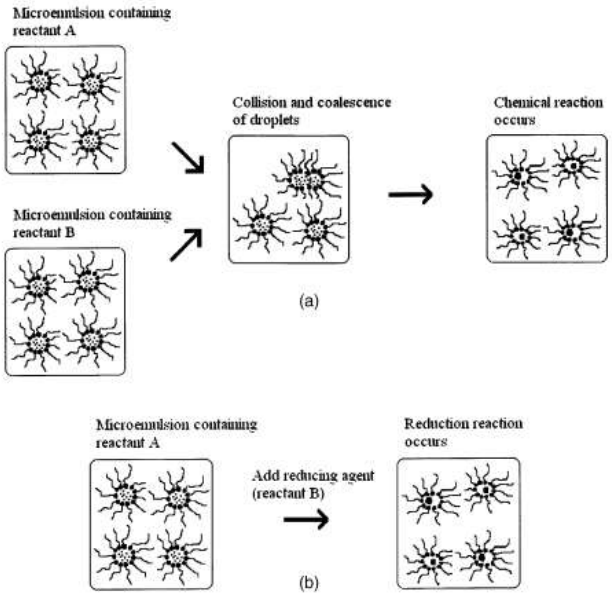
Emdirme yöntemi kataliz sentezinde düşük ya da oda sıcaklığında gerçekleştiğinden organik çözücüler kullanılmadığından çevreci metottur. Sıvı çözeltilerde parçacıklar kolay bir şekilde yığılması ve sıvı çözeltilerin yüksek yüzey geriliminin kırılgan destek malzemesine yol açması bu yöntemin engelleridir [70].




Şekil 3.1 Karbon destekli Pt nanoparçacık hazırlamada emdirme, koloidal ve iyon değişim yöntemlerinin şematik gösterimi [61]

## 3.5 Mikroemülsiyon Tekniği

Yüksek su konsantrasyonlarında bir emülsiyon sürekli su fazında sürfaktanlarla çevrili küçük yağ damlacıkları şeklinde ya da bunun tam tersi şeklindedir. Birçok metal öncüleri inorganik tuz olduğundan suda çözünürler. Bu yüzden yüksek su konsantrasyonlu emülsiyonlar kullanılır. Bu durumda en sık kullanılan sürfaktan sodyum di-2-etilhekzil sülfosüksinattır.




Şekil 3.2 Mikroemülsiyonla parçacık üretme yöntemleri: (a) iki mikroemülsiyonun karıştırılması; (b) çöktürücü (indirgeyici) ajanın mikroemülsiyona doğrudan katılması [71]

Nanoparçacıklı katalizör elde etmek için metal tuzları mikroemülsiyon sistemine bir indirgeyici ajanın ilavesiyle indirgenir. Diğer bir yaklaşım indirgeyici ajan içeren bir mikroemülsiyon sistem ile metal tuzları içeren bir mikroemülsiyon sistemi birarada karıştırmaktır [68], [71]. Nanoparçacıklar oluştuktan sonra mikroemülsiyona destek malzemesinin tozu ile birlikte tetrahidrofuran gibi bir çözücünün ilavesiyle katalizörler destek malzemesi üzerine tutturulur [71]. Bundan sonra da kalan sürfaktan molekülleri ısıl muamele ile uzaklaştırılır [68]. Emülsiyon sistemlere sıcaklığa çok duyarlı olduklarından yağ ve sürfaktan dikkatlice seçilmelidir [71]. Mikroemülsiyon ile katalist üretimi pahalı sürfaktanlar ve yağlar kullanıldığından masraflıdır. Ayrıca sürfaktanlar ve yağlar çevreye olumsuz etkilere sahiptir.

### 3.6 Elektrokimyasal Yöntem

Pt ve Pt tabanlı nanoparçacıkların elektrokimyasal biriktirme ile camsı karbon [72], yüksek derecede pirolitik karbon [73], [74], nafyon içinde karbon siyahı [75], karbon nanotüp [76] ve PAN-tabanlı karbon fiberler [77] gibi birçok destek malzemesi üzerine biriktirilmesi yapılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme elektronik iletkenliğe sahip substrat ile metal tuzları içeren bir elektrolit çözeltisinde gerçekleşir. Metallerin elektrokimyasal biriktirilmesinde beş adım vardır [61]: (i) Metal iyonları çözeltiden elektrot yüzeyine

taşınımı, (ii) elektron transferi, (iii) adsorpsiyonla metal ad-atomların oluşumu, (iv) metal parçacıkların çekirdeklenmesi ve iki ya da üç boyutlu büyümesi, ve (v) üç boyutlu yığın metal fazın büyümesi. Eğer büyüme süreci dördünce adımdan sonra durursa nanoboyutlu parçacıklar oluşur. Fakat eğer parçacıklar büyümeye devam ederse metal film tabakası oluşur.

Biriktirme çalışma elektrodu olarak adlandırılan substrata yeterli bir potansiyel uygulanarak metal tuzları sıfır değerlikli metale indirgenir. Substrat, yükseltgenmenin gerçekleştiği katot ve potansiyel kontrolü için kullanılan referans elektrot destek elektrolit içine daldırılmıştır. Bu yöntemle çekirdeğin 2 ve 3 boyutlu büyümesi kontrol edilebilir. Ayrıca nanoboyutlu katalizörler stabilizör kullanılmadan sentezlenebilir [61].

### 3.7 Sprey Piroliz Yöntemi

Sprey piroliz yönteminde metal öncüleri içeren sulu çözelti taşıyıcı gaz ortamında fırın boyunca atomize edilerek sürüklenir. Sonra atomize öncü çözeltisi bir substratın üzerine biriktirilir [78]. Bu tekniğin diğer metal oluşturma tekniklerine göre birçok avantajı vardır [79]: (i) sprey çözeltisnin değiştirerek herhangi bir oranda alaşımlar oluşturulabilir, (ii) yüksek saflıkta substrat ve malzeme kullanımına gerek yoktur, (iii) vakum altında çalışılmayabilir, (iv) biriktirme hızı ve film kalınlığı sprey parametrelerini kontrol ederek kontrol edilebilir, (v) sıcaklığa duyarlı substratlara biriktirme işlemine imkan kılan orta sıcaklıkta çalışma aralığı (100-500 °C) sahiptir, (vi) sulu çözeltiler kullanıldığından çevreye çok zararlı etkisi yoktur, (vii) üretim hızı 1.1 kg/s değerine çıkacak şekilde proses ölçeklenebilir [80].

Sprey piroliz yöntemi daha çok ince metal filmleri oluşturmada kullanılmasına rağmen nanoparçacık üretimi için de kullanılabilir. Sprey piroliz yöntemiyle Pt-Ru/C katalizörleri oluştururken sulu çözelti $H_2PtCl_6$ ve $RuCl_3$ öncül tuzları, karbon siyahı ve çeşitli moleküler uzunlukta polietilen glikol (PEG) içerir. Sulu çözelti atomize edildikten sonra bir fırın yardımıyla 180 °C'ye ısıtılan bir kuartz tüpe doğru taşıyıcı gazla taşınır. Çözücü buharlaşması ve öncüllerin bozunumu karbon siyahı üzerinde nanoparçacıkların oluşumunu sağlar. Çözeltideki PEG molekülleri yığılmaya karşı parçacık kararlılığında rol oynar. Eğer PEG zincirleri çok kısaysa (200 g/mol ortalama molekül ağırlıklı PEG, PEG200) Pt-Ru parçacıkları yığılır. Eğer PEG zincirleri çok uzunsa (mesela PEG1000) PEG

molekülleri yığılır ve parçacık yığılması üzerine koruyucu bir etki göstermez. Orta uzunluktaki PEG zincirleri, PEG600, öncül tuzlar polimerle iyi karışır ve yığılma önlenir [61].

### 3.8 Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi

CVD ince metal filmi oluşturmak için ideal bir metottur. Normal bir CVD prosesi [81] öncül tuzlar buharlaştırılır. Taşıyıcı kaz ve diğer gaz reaktanlar karışan buharlaştırılmış öncüller içinde substrat yerleştirilmiş reaksiyon kabına beslenir. Öncül tuzlar substrat yüzeyine doğru taşınır ve adsorplanır. Daha sonra ısıl bozunma ile metalik film oluşumu gerçekleşir. Burada öncüller reaksiyon sonucu çıkan atıklar gaz fazında olacak şekilde tasarlanır. CVD ince film oluştururken kullanılır fakat nanoparçacık üretiminde de kullanılmıştır. 2 nm çaplı Pt-Ru parçacıkları metal öncüsü olarak platin(II)-asetilasetonat ve rutenyum(III)-asetilasetonat kullanarak buhar biriktirme yöntemiyle elde edilmiştir [82]. Öncüller karbon siyahı üzerine süblimleşmeyle adsorp edildikten sonra 320 °C'de $H_2$ ya da $N_2$ ortamında bozunur. Parçacık boyutu süblimleşme sıcaklığından bağımsız olmasına rağmen Pt:Ru oranı süblimleşme sıcaklığının 170 °C'den 240 °C'ye artmasıyla düşer. Metal bileşimi süblimleşme sıcaklığından öncüllerin buhar basınçları süblimleşme sıcaklığından etkilendiğinden etkilenir. Öncüllerin buhar basınçlarının farklı olması bu yöntemin bir sınırlamasıdır. Ayrıca proses sıcaklığı ve kütle aktarım kinetikleri yöntemin diğer sınırlamalarıdır [70]. CVD yönteminde kullanılan öncüllerin çok toksik olması, bu sebeple çalışmanın zor olması diğer bir dezavantajdır [81].

### 3.9 Poliol Metodu

Poliol prosesi, etilen glikol gibi bir poliolün hem çözücü hem indirgeyici ajan olarak kullanıldığı bir tekniktir. Bu yöntemle nanometal tozlar [83], [84] ve nanoçubuklar [85], [86] hazırlanabilir. Bu yöntemin eşsiz bir özelliği stabilizatör olarak herhangi bir polimere ihtiyaç duyulmamasıdır. Etilen glikolün kullanıldığı poliol prosesinde metal iyonları etilen glikolun glikolik aside yükseltgenmesi sırasında elektronları alarak metal koloid şeklinde indirgenir. Glikolik asit alkali çözeltide glikolat anyonu formunda bulunur. Glikolat anyonun metal koloidleri adsorbe ederek stabilizatör olarak rol oynadığı ileri sürülmüştür [87]. Ayrıca bu organik moleküllerin 160 °C'de ısıl muameleyle metal yüzeyden uzaklaştırılabilmesi, malzemenin ısıl muameleyle zararlı

etki görmesi için yüksek sıcaklık değildir. Poliol prosesinin diğer proseslere göre avantajları: (i) Nanoboyutta bimetalik, trimetalik ve polimetalik kompozitler hazırlanabilir, (ii) metal parçacıklar yüzeyde adsorbe olmuş poliol molekülleri sayesinde oksidasyona dayanıklıdırlar, (iii) İstenilen parçacık boyutunda ve dağılımında malzeme hazırlanabilir ve bu malzemeler yığılmaya daha dayanıklıdır, (iv) parçacıklar diğer birçok prosese göre daha düşük sıcaklıkta hazırlanır, (v) birçok destek malzemesi üzerine nanoparçacık kaplama yapılabilir [88].

Metalik iyonun indirgenmesinin aktivasyonu için gerekli sıcaklık sürekli mikrodalga ışıması ile de elde edilebilir. Etilen glikolün mikrodalga ışınları yüksek absorplama kapasitesi bu yöntemi popüler kılmıştır [89]. Mikrodalga ışımanın bazı avantajları [90]: (i) çözeltinin üniform ısıtılması daha homojen çekirdeklenmeye ve daha kısa kristalizasyon süresine yol açar, (ii) çok kısa ısıl uyarılma süresi, (iii) reaksiyon bölgesinde bölgesel yüksek sıcaklıkların oluşumuyla metalik iyonların daha iyi indirgenmesi, ve (iv) tüm sıvı hacminde mikrodalga ışımanın yayılması sonucu kaynama noktasının üstünde çözücünün ısıtılması [91]. Tipik bir mikrodalgalı poliol prosesinde, Pt tuzu çözeltisi etilen glikol ile karıştırılır ve pH'ı KOH ya da NaOH ile ayarlanır. Karbon destek malzemesi çözeltiye katılarak ultrasonik karıştırıcı yardımıyla homojen bir şekilde dağılım olacak şekilde karıştırılır. Kısa bir mikrodalga işlemi sonrasında karbon destek malzemeleri filtreyle alınır ve asetonla birkaç defa yıkanır. Yıkanan kısım son olarak yaklaşık 80-100 °C sıcaklıkta vakum altında kurutulur [92].

Pt tuzu çözeltisinin pH değeri bu prosesteki önemli faktörlerden birisidir. Li vd. [93] Pt nanoparçacıklarının düşük pH değerlerinde (3.6-5.8) yığıldığı ve karbon destek malzemesi üzerine iyi bir şekilde dağılmadığı gözlemlemiştir. Pt nanoparçacıklarının daha üniform bir şekilde dağılımı için pH değeri 7.4-9.2 aralığı önerilmiştir [94].

### 3.10 γ-ışıma Yöntemi

Spinace vd. [95] tek adımda karbon destekli PtRu nanoparçacıkları, Pt(IV) ve Ru(III) iyonları içeren su/2-propanol çözeltisinde γ-ışımasıyla üretmişler. Elde edilen elektrokatalizör ticari ürünlerden daha düşük sonuç verdiği görülmüş. Bu etkinin nanoparçacıklarının yüzeyinin Ru atomlarıyla kaplanmasından ve nanoparçacık boyutunun daha büyük olmasından kaynaklandığını ileri sürmüşler. Sonraki

çalışmalarda su/2-propanol yerine su/etilen glikol karışımları denenmiş. Etilen glikol, 2-propanol gibi, hidroksil radikalleri süpürücü etki göstererek indirgen özellikli reaktif radikallerin oluşumuna yol açtığından kullanılmıştır [96]. Ayrıca stabilize edici ajan olarak rol alarak nanoparçacıkların büyümesini engeller [97]. γ-ışıması ayrıca karbon destek malzemesi üzerinde hidroksil ve karboksil gibi fonksiyonel grupların oluşumuna da yol açar [92].

### 3.11 Süperkritik Biriktirme Yöntemi

Süperkritik biriktirme elektrokatalizör hazırlamada alternatif bir metottur. Bu proses, bir metal öncülünün bir süperkritik sıvı içinde çözünmesini ve gözenekli bir destek malzemesiyle çözeltide muamele edilmesinin içerir. Öncüllerin destek üzerine adsorpsiyonu sonrası metalik öncüller kimyasal ya da ısıl indirgemeyle metal forma geçer. Süperkritik akışkanın (SCF) elektrokatalizör sentezi için proses ortamı olarak kullanılmasında bazı avantajlar vardır. SCF'nin diğer sıvılardan ve gazlardan farklı özellikleri vardır ve bunlar sıcaklık ve basıncın değiştirilmesiyle ayarlanabilir. Özellikle yoğunluk ve viskozite kritik noktaya yakın değerlerde şiddetli bir şekilde değişir. Akışkan yoğunlukları sıvılara yakın olduğundan SCF'ler birçok organik ve organometalik bileşikler için iyi bir çözücüdür. Geleneksel sıvı çözücülerle karşılaştırıldığında SCF'lerin yüksek difüziviteleri ve düşük viskoziteleri arttırılmış kütle transfer kinetiği göstermelerine yol açar. SCF'lerin düşük yüzey gerilimleri gözeneklere sıvı çözücülerden daha iyi nüfus etmelerini ve gözenekleri ıslatmalarını sağlar [92].

Bu yöntemler dışında literatürde hidrotermal [92], akımsız biriktirme [92, 98], iyon değişim yöntemleriyle [99] de Pt/C yapılar sentezlenmiştir.

Çizelge 3.1 Elektrokatalizör sentez metotları

| Katalizör sentez yöntemi | Avantajları | Engeller |
|---|---|---|
| Akımsız biriktirme | Pt/Ru ikili elektrokatalizöründe etkili | Yüksek maliyet, geniş parçacık boyut dağılımı |
| Sonokimyasal muamele görmüş CNT üzerine biriktirme | CNT üzerine yüksek Pt yükleyebilme | |

Çizelge 3.1 Elektrokatalizör sentez metotları (devamı)

| Katalizör sentez yöntemi | Avantajları | Engeller |
|---|---|---|
| Poliol prosesi | Düşük boyutta yüksek Pt yükleyebilme | Organik malzemenin uzaklaştırılması katalitik performansı düşürür. |
| Elektrobiriktirme | Göreceli yüksek Pt yararlanımı | $Cl^-$ iyonları tarafından Pt zehirlenmesi |
| Saçtırma-biriktirme | Küçük ve üniform Pt nanoparçacık biriktirebilme<br>İnce katalist tabakası oluşturabilme | Teknik zorluklar |
| γ-ışıma | Pt/Ru alaşım parçacıklarını karbon destek malzemesi üzerinde iyi dağıtabilme | Parçacık yığılması |
| Mikroemülsiyon | Çok dar boyut dağılımı ve küçük boyutlu metal parçacıklar üretebilme | Sürfaktanın uzaklaştırma problemi |
| Pechini yöntemi | Düşük maliyet<br>Sudan etkilenmeme | |
| Süperkritik biriktirme | Karbon destek üzerine üniform dağılım<br>Yüksek performans<br>Parçacık boyutunu kontrol edebilme | Maliyetli üretim |
| Hidrotermal biriktirme | İyi dağılmış ve boyut kontrollü Pt nanoparçacık üretimi<br>Basit proses | |
| Koloidal yöntem | Homojen bir şekilde küçük boyutlu Pt parçacıklarını etkili bir şekilde dağıtabilme | Henüz yeterince çalışılmamış olması |

# BÖLÜM 4

## KARBON TABANLI KATALİZÖR DESTEK MALZEMELERİ

PEM yakıt pillerinde Pt ve Pt tabanlı alaşımlar en yaygın kullanılan katalizörlerdir. Çünkü Pt şu özelliklere sahiptir: (i) yüksek katalitik aktivite, (ii) kimyasal kararlılık, (iii) yüksek değişim akım yoğunluğu, ve (iv) çok iyi çalışma [100]. Fakat Pt kaynaklarının sınırlı olması ve maliyetinin yüksek olması Pt kullanımını azaltacak ve daha etkili çalışacak çalışmaların yapılmasına sebep olmuştur. PEM yakıt pillerinde katalizörler genellikle iletken ve gözenekli membranlar üzerine desteklenir. Destekli metal katalizörler daha kararlı ve yüksek aktivite gösterirler. Bir desteğin yüzey alanı, gözenekliliği, elektriksel iletkenliği, elektrokimyasal kararlılığı ve yüzey işlevsel grupları karakteristik özellikleridir. İdeal bir destek malzemesi: (i) iyi elektriksel iletkenlik, (ii) iyi katalizör-destek malzemesi etkileşimi, (iii) geniş yüzey alanı, (iv) iyonomer tarafından tıkanmayacak, reaktanların katalizör nanoparçacıklarına rahatça ulaşabileceği mezogözeneklik yapı, (v) iyi korozyon direnci, ve (vi) katalizörün kolayca geri kazanımı, gibi özelliklere sahip olması beklenir [101]. Katalizör ile destek malzemesi arasındaki iyi bir etkileşim sadece katalizörün verimliliğini arttırmakla kalmayıp katalizör kaybını azaltır ve yük taşınımını yönetir. Destek malzemesi ayrıca katalizör zehirlenmesini (CO, S gibi) azaltarak katalizör performasını arttırır. Bazı durumlarda katalizörün parçacık boyutunu da etkiler. Bu yüzden destek malzemesi seçimi önemlidir ve katalizörün maliyet etkinliği, ömrü, performansı ve davranışı üzerinde çok etkilidir. Daha iyi katalizör verimliliği elde etmek için çalışmaları şu şekilde alt sınıflara ayırabiliriz: (i) Pt tabanlı bi-metalik ve üçlü kataliz sistemleri ve Pt bağımlılığını azaltmak için diğer değersiz metallerin araştırılması ve; (ii) katalizör destek malzemesi geliştirmek. Pt

yerine kullanabilecek en uygun metaller diğer platin grubu metalleri olup palladyum, rutenyum, rodyum, iridyum ve osmiyumdur. Bunlar yeryüzünde Pt'den daha fazla bulunmadığından katalizör yüklemesini düşürme ve verimliliğini arttırma çalışmaları daha da önemli hale gelmiştir [102].

Geleneksel olarak Vulcan XC-72R (Cabot Corp, 250 $m^2/g$), Shawinigan (Chevron, 80 $m^2/g$), Black Pearl 2000 (BP2000, Cabot Corp., 1500 $m^2/g$), Ketjen Black (KB EC600JD & KB EC600J, Ketjen International, sırasıyla 1270 $m^2/g$ ve 800 $m^2/g$) ve Denka Black (DB, Denka, 65 $m^2/g$) gibi yüksek iletkenliğe ve yüzey alanına sahip karbon siyahları yakıt pili elektrokatalizörleri için destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Fakat karbon siyahları haricinde birçok çeşit malzeme katalizör destek malzemesi olarak araştırılmaktadır. Yaklaşık son 10 yıldır yönelim daha hızlı elektron transferi yaptığından ve daha yüksek elektrokatalitik aktivite görüldüğünden nanoyapılı malzemelere kaymıştır. Bu yapılar temelde iki gruba ayrılabilir: (i) karbon tabanlı destek malzemeleri ve (ii) karbon harici destek malzemeleri. İlk grup mezogözenekli karbon, karbon nanotüp (CNT), nanoelmaslar, karbon nanofiberler (CNF) ve grafenden oluşur [13], [68], [103], [104], [105], [106], [107], [108], [109], [110], [111]. Bu nanoyapılı karbon allotropların yüksek yüzey alanı, yüksek elektriksel iletkenlik, ve göreceli asit ve alkali ortamda iyi kararlılık gibi önemli destek malzemesi özellikleri gelişmiştir. CNT ve CNF gibi daha grafitik yapıya sahip karbon nanomalzemeler içeren katalizör destekleri daha kararlı olduğu bildirilmiştir [112].

Karbon harici destek malzemeleri arasında titanyum, indiyum oksit, alumina, silika, tungsten oksit nanoyapıları ve iletken polimerler daha çok araştırılmıştır. Yakın zamanlarda serya ve zirkonya yapılar keşfedilmiştir. Karbon harici destek malzemelerinin araştırmaları karbon destek malzemelerinde çeşitli oranlarda görülen karbon korozyonunu hedef almıştır. Destek malzemesinin korozyona uğraması yakıt pili performansını çok etkileyen katalizör kaybı gibi sonuçları doğurur [100].

Karbon siyahlarının yüksek yüzey alana sahip olmaları, düşük maliyeti ve kolay edilebilirliği onları en çok kullanılan destek malzemesi yapmıştır. Fakat karbon siyahların destek malzemesi olarak özellikle katot katalizör desteği olarak kullanımında karbon yüzeyinin elektrokimyasal oksidasyonuyla gerçekleşen korozyona direncinin düşük olması önemli bir problem teşkil etmektedir. Yüksek yüzey alanlı karbon destek

malzemeleri yüksek su içeren, düşük pH, yüksek sıcaklık, yüksek potansiyel ve yüksek oksijen içeren korozyon durumlara hassastır. Ayrıca Pt katalizörleri karbon korozyonunu hızlandırdığı bildirilmiştir [113]. Karbon siyahları yüksek yüzey alanlara sahip olmasına karşın gözeneklerin daha çok 1 nm'den aşağıda mikrogözenek şeklinde olması diğer önemli bir dezavantajdır. Gözenek çapı 2 nm'den düşük olduğu durumlarda yakıt yüzeye düzgün bir şekilde ulaştırılamaz ve katalizörün aktivitesi sınırlanır [13]. Ayrıca mikrogözeneklerin çok olması metal parçacıkların biriktirilmesinde bir engeldir. Son olarak karbon malzemeler protonu iletmediğinden proton iletken polimerle karıştırılır.

Bu gibi sebeplerden ötürü birçok alternatif elektrokatalizör destek malzemesi araştırılmıştır. Yüksek yüzey alana, iyi elektronik iletkenliğe, iyi kimyasal kararlılığa ve iyi reaktan akışına ve yüksek metal dağılımına izin veren yüksek miktarda mezogözeneklere sahip olması düzenli mezogözenekli karbonları, CNT ve CNF gibi nanoyapılı karbon malzemeleri ilgi odağı yapmıştır [114].

### 4.1 Karbon Nanotüpler

CNT'ler altıgen dizimli karbon atomlarının tek tabakasının rulo şeklinde kıvrılmasıyla oluşan 2 boyutlu nanoyapılardır. Tek duvarlı (SWCNT) ya da çoklu duvarlı (MWCNT) şeklinde olabilirler. SWCNT'ler daha yüksek yüzey alanına sahipken MWCNT'ler daha iletkendir [115, [116, [117]. CNT'ler üzerine katalizör biriktirmede emdirme [118], ultrasonik yardımcılı [119], poliol tekniği [120], püskürtme [121] koloidal [122], iyon değişim [123] ve elektrokimyasal biriktirme [124] gibi teknikler kullanılmıştır.

Saf CNT'ler kimyasal olarak inerttir ve metal nanoparçacıklar yüzeye tutanamazlar. Bu yüzden araştırmalar CNT'lerin hidrofilik karakteristiğini ve katalizör destek ilişkisini arttırmaya yönelik yüzeylerine oksijen gruplarıyla işlevsel hale getiren çalışmalara odaklanmıştır [116]. Ultrasonik muamele CNT'lerin yüzeylerini modifiye etmede kullanılan diğer bir tekniktir. Bu teknikle daha küçük ve üniform nanoparçacık oluşumunu sağlanabilir [119].

## 4.2 Karbon Nanofiberler

CNT'lerin aksine CNF'ler daha ince yapıdadır ya da boşluk hiç bulundurmaz. Çapları CNT'lerden daha büyüktür ve büyüme eksenlerine göre nanofiberlerin yönelimlerine bağlı olarak üçe ayrılır [100]. CNT ve CNF'ler arasındaki temel fark aktif uç düzlemlerinin maruz kalmalarında yatar. CNT'lerde baskın bir bazal düzlem elektrokatalizlere maruz kalırken CNF'lerde sadece bağlantı bölgeli uç düzlemlerde etkileşim gerçekleşir [100].

CNF'ler üzerine desteklenmiş kütlece %5'lik Pt, karbon siyahı üzerine desteklenmiş kütlece %25'lik Pt ile benzer aktivite gösterirler. CNF'lerde görülen bu yüksek aktiviteye sebep olarak CNF'lerin katalizör parçacıklarıyla iyi etkileşen kristalografik yönelimleriyle açıklanmıştır [125]. Ayrıca CNF destekli elektrokatalizörler, karbon siyahı desteklenmiş Pt'e nazaran CO zehirlenmesine daha az duyarlıdır.

## 4.3 Mezogözenekli Karbon (MC)

CNT ve CNF'lerin birçok avantajına rağmen büyük ölçekte üretim için birçok engelin (maliyet, sentez metodu) aşılması gerekmektedir. Diğer bir çeşit kataliz malzemesi olan mezogözenekli karbon yüksek yüzey alanına ve yüksek iletkenliğe sahip olmasının yanında maliyetinin CNT ve CNF'ye oranla daha düşük olması onları ilgi odağı kılmıştır (49). Bunlar düzenli (OMC) ve düzensiz (DOMC) mezogözenekli karbon olmak üzere ikiye ayrılabilir. OMC'ler yakıt pillerinde katalizör destek malzemesi olarak birçok çalışmada kullanılmıştır [126], [127], [128], [129], [130], [131], [132], [133], [134]. Büyük yüzey alanı ve 3 boyutlu monodispers mezoküreler reaktanların difüzyonunu kolaylaştırır [100]. MC'lerin gözenek morfolojisinin Pt'nin elektrokatalitik aktivitesi üzerine etkisi incelenmiş [135] ve düzenli ve düzensiz MC'lerin benzer gözenek karakteristiğe sahip olmasına rağmen OMC'lerde daha çok elektrokimyasal aktif Pt bölgesi görülmüştür [135]. Bu yüzden katalizör destek malzesinin gözenek morfolojisinin elektrokatalizörün aktivitesi üzerinde önemli bir rolü olduğu belirtilmiştir.

## 4.4 Grafen

Grafen Geim vd. tarafından 2004 yılında bulunduğundan itibaren ilgi odağı olmuştur [136]. Grafen yüksek iletkenliğine ve en hızlı elektron aktarımına sahip malzemelerden olma özelliğine sahiptir. Bu yüzden grafen yakıt pili katalizör destek malzemesi olarak kullanımını da içeren birçok alanda kullanımı araştırılmıştır. Yakıt pillerinde grafen ve oksitli yapısı (grafen oksit – GO) sadece katalizör destek malzemesi olarak kullanımı araştırılmamış ayrıca (i) iletken membran olarak polimerlerle kompozit yapılmış ve (ii) bipolar plaka yapılmıştır [137].

Grafen yüksek elektron aktarım hızına, yüksek yüzey alana ve yüksek iletkenliğe sahip olmasından dolayı potansiyel destek malzemesi olarak görülmüştür [138], [139], [140], [141]. 2 boyutlu düzlemsel yapısı uç ve bazal düzlemlerin katalizör nanoparçacıkları ile etkileşimini sağlar. Bu yapı ayrıca nanoparçacıkların tutunması için yüksek yüzey alanı sağlar.

Soin vd. [140]. vertically düzenli grafen nanoflakes (FLGs) lerin aktivitelerini araştırmak üzere mikrodalga plazma destekli kimyasal buhar biriktirmeyle silikon substrat üzerine sentez yapmışlar. Daha sonra bu yapı üzerine Pt nanoparçacıklarını saçtırma tekniğiyle biriktirmişler. Aktivite çalışmalarıyla sentezlenen yapının CO zehirlenmesine Pt/C yapısından daha dayanıklı olduğunu görmüşler.

Nitrojen dop edilmiş grafen yapılar özellikle yavaş kinetik gösteren ORR için umut verici sonuçlar göstermiştir [139], [142]. Grafen yapılar üzerindeki nitrojenin dop edilmesiyle birlikte bozulmalar ve hatalar, katalizör nanoparçacıklar için bağlanma bölgesi olarak rol almaktadır [143], [144]. Diğer yandan grafenin oksitli yapısı grafenden daha düşük iletkenliğe sahip olmasına rağmen hidrofilik, yüksek mekanik dayanıma ve kimyasal olarak modifiye edilebilir yapıya sahip olması birçok uygulama alanı bulmasına yol açmıştır [145], [146], [147], [148]. GO elde edilirken grafenin yapısına oksijen gruplarının eklenmesi yüzeyde ve uçlarda bozulma bölgelerinin oluşmasına neden olur. Bu bölgeler katalizör nanoparçacıkları için tutunma bölgeleri olarak rol alır. Mikrodalga destekli poliol yöntemiyle GO üzerine Pt nanoparçacıkları indirgenmiş. Bu proseste aynı anda GO kısmi indirgenmesine ve Pt nanoparçacıkların indirgenmiş GO (RGO) desteği üzerinde büyümesine imkan vardır. TEM çalışmaları kontrol edilebilir Pt nanoparçacık boyutu ve dağılımına sahip Pt/RGO yapısını göstermiştir. Ayrıca Pt/C yapısıyla

karşılaştırıldığında daha yüksek elektrokimyasal aktif yüzey alanına ve aktiviteye sahip olduğunu görmüşler. Yapının güçlü anti-zehirlenme etkisinin, RGO destek üzerindeki kovalent bağlı kalıntı oksijen fonksiyonel gruplarından kaynaklandığı belirtilmiştir. Ha vd. [149] çalışmalarında Pt/RGO (70 wt.%) yapısının ticari Pt/C (75 wt.%) yapısından % 11 daha fazla maksimum güç yoğunluğu gösterdiği belirtmişler. Diğer değerli metal nanoparçacıkları ve bimetalik sistemler GO destek üzerine biriktirilmiş ve yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirtilmiştir [150].

# BÖLÜM 5

# DENEYSEL ÇALIŞMA

## 5.1 Karbon Destekli Katalizör Sentezi

### 5.1.1 Malzemeler

PEM yakıt pillerinde anot ve katot katalizör tabakası olarak kullanılan malzemede platin katalizörünün öncülü olarak dihidrojen hekzakloroplatinat (IV) hekzahidrat (%99.9, Alfa Aesar) kullanıldı. Referans karbon destek malzemesi olarak Vulcan XC 72 (CAbot) karşılaştırma amacıyla kullanıldı. Pt tuzlarının destek malzemeleri üzerine indirgeme işleminde etilen glikol (%99.8, Sigma-Aldrich) hem çözücü hem indirgeyici ajan olarak, tiyoüre dioksit (≥98%, Fluka), sodyum borhidrür (Merck), hidrojen peroksit (% 30, Sigma) indirgeyici ajan olarak kullanıldı. Çözeltilerin pH değerlerini ayarlarken hidroklorik asitin (%37, Sigma-Aldrich) ve sodyum hidroksitin (≥97.0%, Sigma-Aldrich) 0.1 M sulu çözeltileri hazırlanarak kullanıldı. Elektrokatalizör sıvısı hazırlanırken kütlece %5'lik nafyon çözeltisi (Alfa Aesar) kullanıldı. Etanol (Merck), ultra saf su (18.2 MΩ), aseton (≥99.5%, Sigma-Aldrich) dağıtıcı faz olarak ve indirgeme sonrası yıkama işleminde kullanıldı.

### 5.1.2 Sentez Yöntemleri

Pt/C yapıları sentezlenirken elektrokimyasal indirgeme, mikrodalga destekli poliol prosesi ve emdirme olmak üzere üç teknik kullanıldı. Elektrokimyasal indirgeme yönteminde modifiye grafit (laboratuvarda özel bir yöntemle karboksil fonksiyonu kazandırılmış) yeterli miktarda tartıldıktan sonra etanol-su karışımı (1:3 v/v) içinde

dağıtıldı. Daha sonra platin yükleme oranı % 19 olacak şekilde 0.01 M sulu platin tuzu çözeltisinden gerekli miktarda grafit çözeltisine aktarma yapıldı. Karışım manyetik karıştırıcı (SB 162-3, Stuart) ile yeterince karıştırıldıktan sonra metal bir kap içine alındı. Daha sonra karışıma bir sinyal üreteci (TG230 2 MHz Sweep/Function Generator, Thurlby Thandar) yardımıyla 30 dk boyunca 0.6 V gerilim uygulandı. Böylelikle Pt tuzlarının indirgenerek grafitin yüzeyine tutturulması gerçekleştirildi. Daha sonra 5000 rpm'de 5 dakika boyunca santrifüj işlemi (2-16 PK, Sigma) yapıldı. Ultra saf su (18.2 MΩ, Purelab flex, ELGA) ile yıkama işlemii yapılarak indirgenme yan ürünleri ve diğer istenmeyen malzemeler uzaklaştırıldı. Bu yapı daha sonra 95 °C'de etüvde (Ecocell, MMM) bir gece kurutulmaya bırakıldı.

Mikrodalga destekli poliol yönteminde, gerekli miktarda modifiye grafit 1:1 w/v oranında etilen glikol içinde iyice dağıtıldıktan sonra üzerine Pt yükleme oranınca stok 0.01 M platin tuzu çözeltisinden ilave edildi. İyice karıştırılan karışım mikrodalga fırında (Microsynth, Milestone) indirgenme reaksiyonu için 800 watt güçte 100 saniye boyunca mikrodalga ışınlarıyla muamele edildi. Muamele sonra sıvı karışım soğutuldu, santrifüj edildi (5000 rpm, 5dk),aseton ve ultra saf su ile defalarca yıkandı. Daha sonra 95 °C'de etüvde bir gece kurutulmaya bırakıldı. Aynı prosedür Vulcan XC 72 karbon destek malzemesine de uygulandı.

Emdirme tekniğinde, modifiye grafit ve 0.01 M platin çözeltisi gerekli miktarlarda su içerisine alındı. Çözelti 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra, bu çözeltiye 20 ml 0.01 M tiyoüre dioksit çözeltisi, 2 ml aseton, 1 ml 0.01 M sodyum borhidrür çözeltisi ve 1 ml hidrojen peroksit (%25 lik) çözeltisi damla damla ilave edildi. Çözeltinin pH değeri 7'ye ayarlandıktan sonra 1 saat daha karıştırıldı. Böylece elde edilen yapı santrifüj ve yıkama işlemlerinden geçirilerek etüvde kurutulmaya bırakıldı.

## 5.2 Karakterizasyon Çalışmaları

### 5.2.1 Döngüsel Voltametrik Analiz

Güvenatam [151] ve Aras'ın [152] tezlerinde de belirtildiği üzere döngüsel voltametri elektrokatalizörün karakterizasyonunda sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntem, katalizörlerin elektrokimyasal aktiviteleri hakkında hızlı bir şekilde bilgi vermektedir. Bir

döngüsel voltametrik analiz hücresi çalışma, referans ve karşıt elektrot olmak üzere üç elektrottan ve elektrolit çözeltisinden oluşmaktadır.

Çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Camsı karbon elektrot üzerine katalizör sıvısı eklenmeden önce genellikle alumina pastası ile mekanik temizleme yapılır. Çalışmada camsı karbon elektrotun yüzeyi, 0.5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde ultrasonik banyoda (RK 510 H, Bandelin) temizleme yapıldıktan sonra döngüsel voltametride -0.5 ile 1.5 volt değerleri arasında 50 mV/s tarama hızında 40 döngü gerçekleştirilerek elektrokimyasal temizlemeye tabi tutuldu. Daha sonra iyice ultra saf su ile yıkandı. Katalizör sıvısı hazırlanırken yaklaşık 1-2 mg sentezlenen Pt/C yapısı 3300 µl su ve 1500 µl kütlece %5'lik nafyon çözeltisi karışımında iyice dağıtıldıktan sonra 5 dakika ultrasonik banyoda karıştırıldı. Daha sonra camsı karbon elektrot yüzeyine, 17 µg Pt/cm$^2$ olacak şekilde mikropipet yardımıyla platin çözeltisi damlatılarak kurutulmaya bırakıldı.

Referans elektrot olarak gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl), karşıt elektrot olarak platin tel kullanıldı. Ölçümler 15 dakika azot gazı geçirilmiş 0.5 M $H_2SO_4$ çözeltisinde gerçekleştirildi. Potansiyel tarama -0.25 V ile 1.0 V arasında 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirildi.

Çalışmalarda µAutolab Type III voltametri cihazı (Metrohm) kullanıldı. Sonuçların analizi NOVA yazılımı ile gerçekleştirildi.

Pt/C yapılarının elektrokimyasal aktif yüzey alanları (EASA) hesaplanırken hidrojen absorpsiyon ve desorpsiyonun olduğu pikler kullanılmaktadır. Güvenatam'ın [151] tezine göre EASA şöyle hesaplanabilir:

$$\mathrm{EASA} = \frac{\text{Yük alanı}}{\text{Katalizör Yüklemesi}} = \frac{\mathrm{A}}{\mathrm{K.\,L_{Pt}.\,S}} \tag{5.1}$$

$$A = \frac{(A_{adsorpsiyon} + A_{desorpsiyon})/2}{A_{camsı\ karbon}} \tag{5.2}$$

Burada A hidrojen desorpsiyon ve adsorpsiyon bölgelerindeki piklerin altında kalan ortalama alandır. S tarama hızı, K (tek bir hidrojen atomunun uzaklaştırılması için gereken yük miktarı, 0.21 mC/cm$^2$) sabit ve $L_{Pt}$ cm$^2$ camsı karbon elektrot üzerine düşen platin miktarıdır (mg/cm$^2$).

### 5.2.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, elektronları saçılmasının kullanılmasıyla malzeme görüntülerin yüksek çözünürlükte büyütülmesine imkan sağlayan bir mikroskop çeşididir. Analizden önce iletken olmayan numuneler iletken yapılmak için çok ince altın tabaka ile kaplanır. Çalışmada SEM analizler, Apollo 300 FEG SEM (Obducat CamScan) cihazında 150x ile 1,500x büyütme arasında gerçekleştirildi.

### 5.2.3 Brunauer-Emmett-Teller (BET) Analizi

BET yüzey alanı analizi birçok çeşit malzemenin yüzey alanını belirlemede kullanılan yaygın bir metottur. BET yöntemi yüzeye adsorbe olmuş gaz moleküllerinin takibi temellidir. Özellikle azot adsorpsiyon tekniği malzemenin yüzeyini kaplamak için kullanılır. Sıvı azot sıcaklığında bir azot molekülü ile kaplanan alan 16.2 $Å^2$ olarak belirtilmiştir. BET analiz deneyi vakum altında gerçekleştirilir ve vakum altında örneğin yüzeyini kaplayan azot moleküllerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon isotermlerini vermektedir. Bir azot atomunun örneğin bir bölgesini işgal edeceği ve başka azot atomuyla etkileşime geçmediği varsayımlarında bulunulur. Azot molekülleri yüzeye adsorbe oldukça vakum odasının basıncı düşmektedir. Deneyden basınç ve hacim verileri alınabilir. BET denklemine göre;

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)}{V_m c}\frac{P}{P_0} \tag{5.3}$$

Bu denklemde P: (azotun) denge basıncı

$P_0$: (azotun) doygun buhar basıncı

V: toplam hacim

$V_m$: tek tabaka adsorbe olmuş gaz hacmi

c: BET sabitidir.

$\frac{P}{V(P_0-P)}$ 'ye karşı $\frac{P}{P_0}$ çizildiğinde düz bir çizgi elde edilir. Bu çizginin eğimi $\frac{(c-1)}{V_m c}$ değerini kesim noktası ise $\frac{1}{V_m c}$ değerini verir. Bu değerlerden $V_m$ değeri hesaplanabilir.

Spesifik yüzey alanı a(BET) BET tek tabaka kapasitesinin ($n_m$) ve tek tabakadaki her molekül tarafından kaplanan ortalama alanının (σ) eldesiyle hesaplanabilir.

$$a(BET) = n_m . L . \sigma \quad (5.4)$$

Bu denklemde L Avogadro sabitidir.

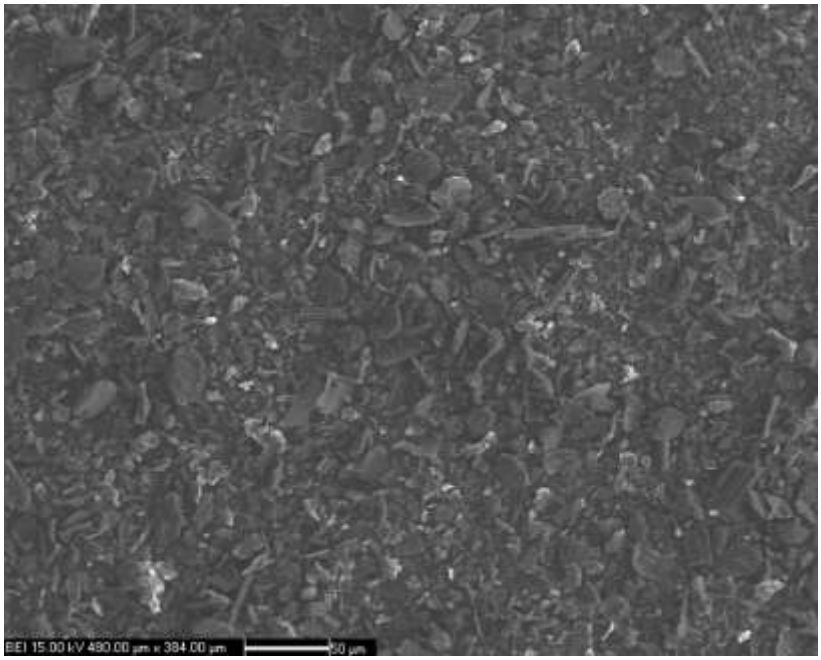
Modifiye grafit malzemesinin BET yüzey alan analizi Quadrosorb SI (Quantachrome) cihazıyla; deney sonuçlarının analizi QuadraWin yazılımıyla gerçekleştirildi. Ölçüm öncesi numuneler vakum altında 250 °C'de 1 saat boyunca degaze işlemi gerçekleştirildi.

# BÖLÜM 6

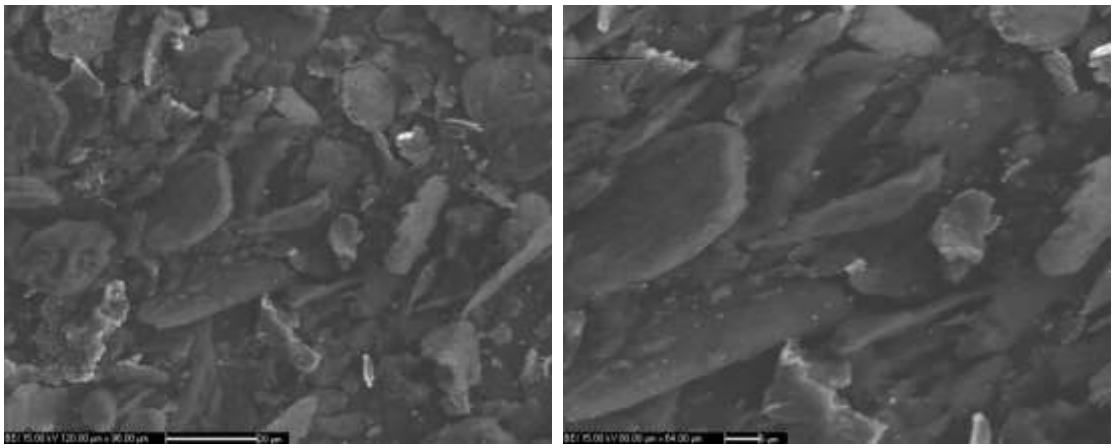
# SONUÇ VE ÖNERİLER

## 6.1 SEM Analizi Sonuçları

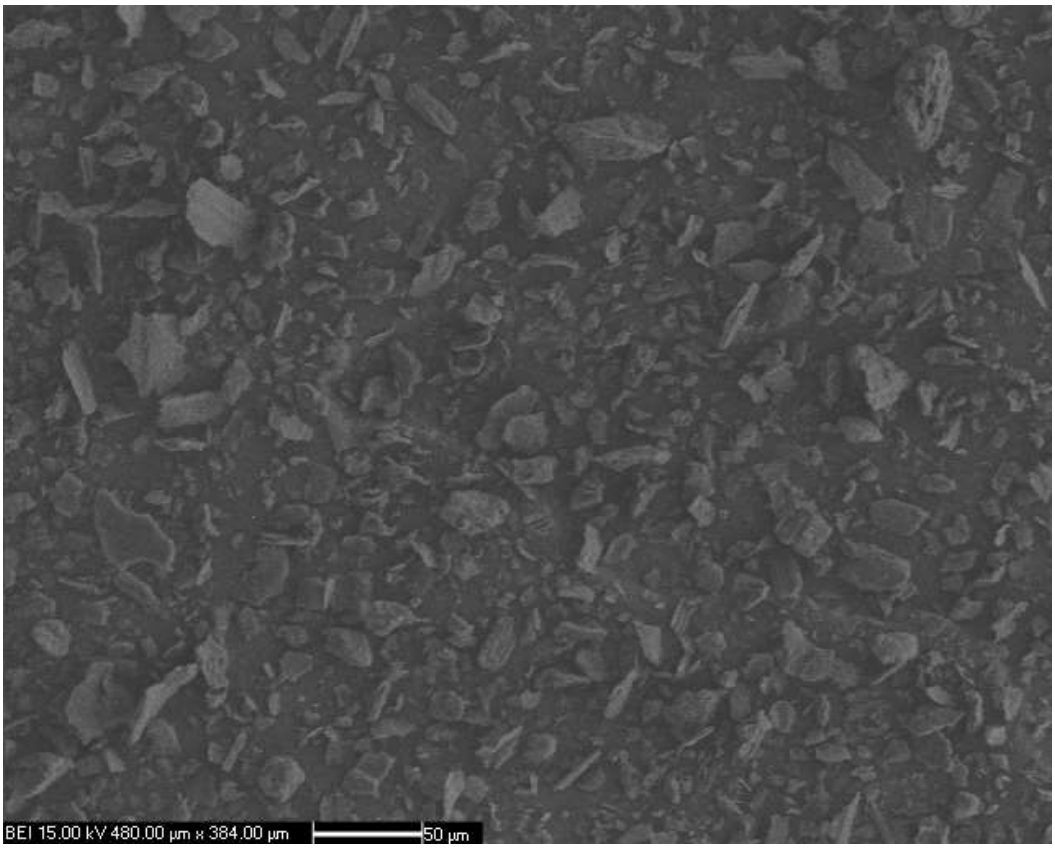
Elektrokatalizör malzemenin yüzey morfolojisi ve Pt parçacıklarının destek malzemesi boyunca dağılımını belirlemek amacıyla SEM tekniğine başvuruldu. Şekil 6.1, Şekil 6.2 ve Şekil 6.3'deki SEM görüntüleri incelendiğinde metalik fazlar ile daha koyu görünümlü grafit kolaylıkla ayırt edilebilmektedir [152]. Pt parçacıkları karbon destek malzemesinin tamamına homojen bir şekilde dağılmadığı gözlenmektedir. Ayrıca çok parlak gözlemlenen bazı bölgelerde Pt parçacıklarının kümeleştiği fikri oluşmaktadır.



Şekil 6.1 250x büyütmede elde edilmiş Pt/C (elektrokimyasal sentez) SEM görüntüleri



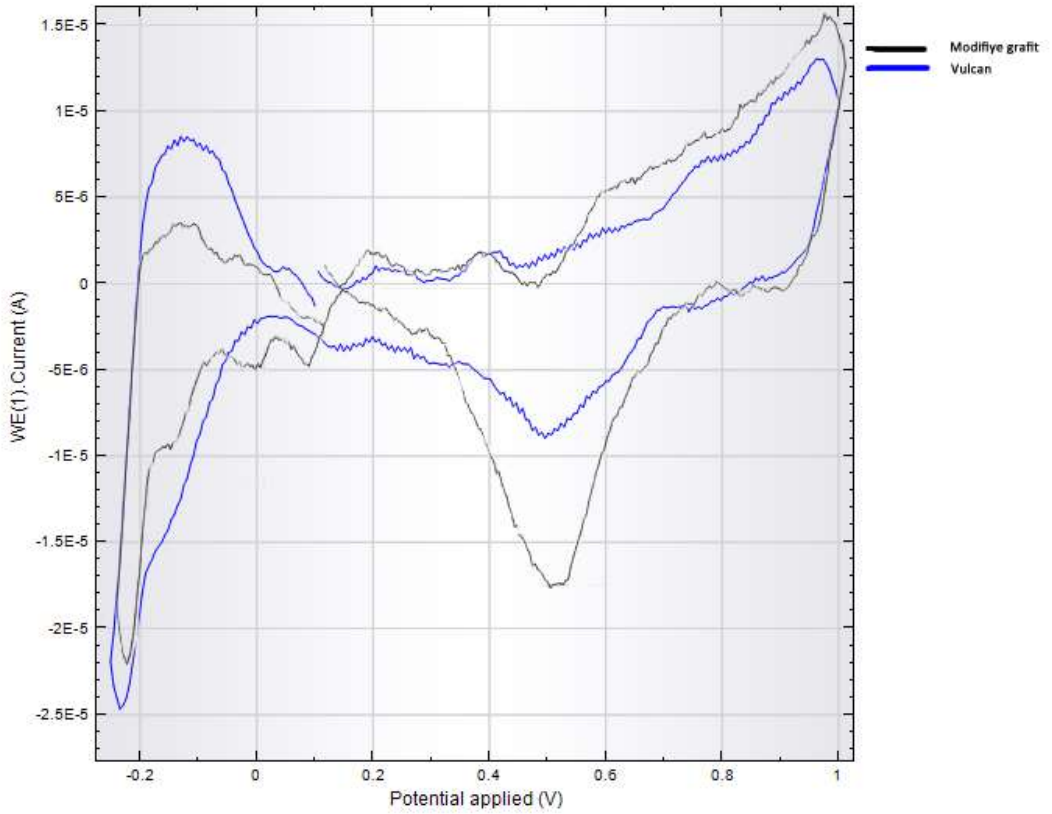
Şekil 6.2 Sırasıyla 1000x ve 1500x büyütmede elde edilmiş Pt/C SEM görüntüleri




Şekil 6.3 Yalın modifiye grafit SEM görüntüsü (250x)

## 6.2 Döngüsel Voltametri Analiz Sonuçları

Farklı sentez yöntemlerinin elektrokatalizörlerin hidrojen yükseltgeme reaksiyonu üzerine katkısını belirlemek için gerçekleştirilen döngüsel voltametri analizleri sonucu akım-potansiyel eğrileri elde edildi. Analizlerde ticari karbon destek malzemesi olan Vulcan XC 72 ile karşılaştırma yapıldı (Şekil 6.4) Analiz sonuçlarına göre denklem 5.1 kullanılarak EASA değerleri belirlendi (Çizelge 6.1).




Şekil 6.4 Vulcan XC 72 karbon destek malzemesi ile modifiye grafitin karşılaştırılması

Pt/C yapılarının EASA analizleri, -0.2 ile 0 V arasında görülen hidrojen adsorpsiyon-desorpsiyon pik alanlarından hesaplandı. Analiz ekranı incelendiğinde, modifiye grafitin karbon destek malzemesi olarak Vulcan XC 72'den EASA açısından daha kötü sonuç verdiği görülmektedir. Katodik taramada, 0.5 V civarında, tüm katalizörlerde oksijen indirgenme piki gözlemlendi. Kütle aktivitesi katodik yönde 0.7 V potansiyelinde hücreden çekilen akıma göre hesaplandı [152]. Buna göre her iki tip karbon destek malzemesinin kütle aktivitesi birbirine yakın hesaplandı.

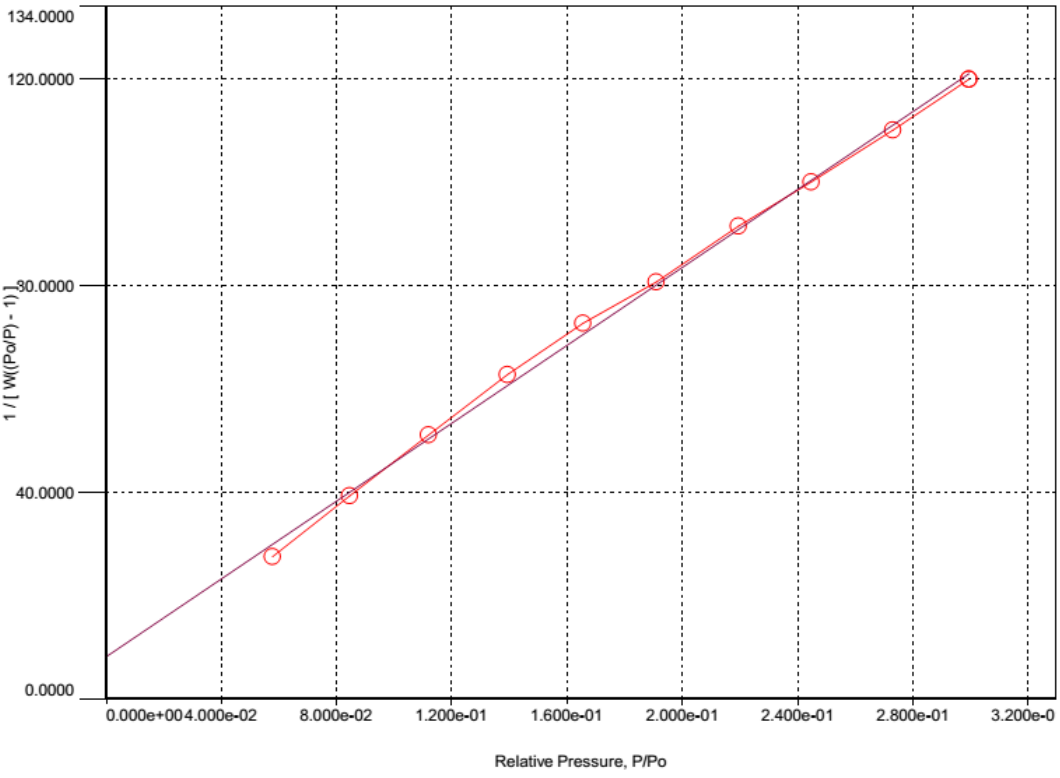
Çizelge 6.1 EASA değerleri

| Karbon tipi | Pt indirgeme yöntemi | Yükleme ($\mu g_{Pt}/cm^2$) | EASA ($cm^2/mg_{Pt}$) |
|---|---|---|---|
| Modifiye grafit | Elektrokimyasal | 17 | 217,42 |
| Modifiye grafit | Emdirme | 17 | 241,79 |
| Modifiye grafit | Mikrodalga destekli poliol | 17 | 315,67 |
| Vulcan XC 72 | Mikrodalga destekli poliol | 17 | 750,33 |

Modifiye grafitin EASA değerleri Vulcan XC 72'den daha düşük çıkmasının temel nedeni olarak yüzey alanı özelliklerinin daha düşük olması düşünülmektedir. Bu bağlamda malzemenin BET analizi gerçekleştirildi.

### 6.3 BET Yüzey Alanı Analiz Sonuçları

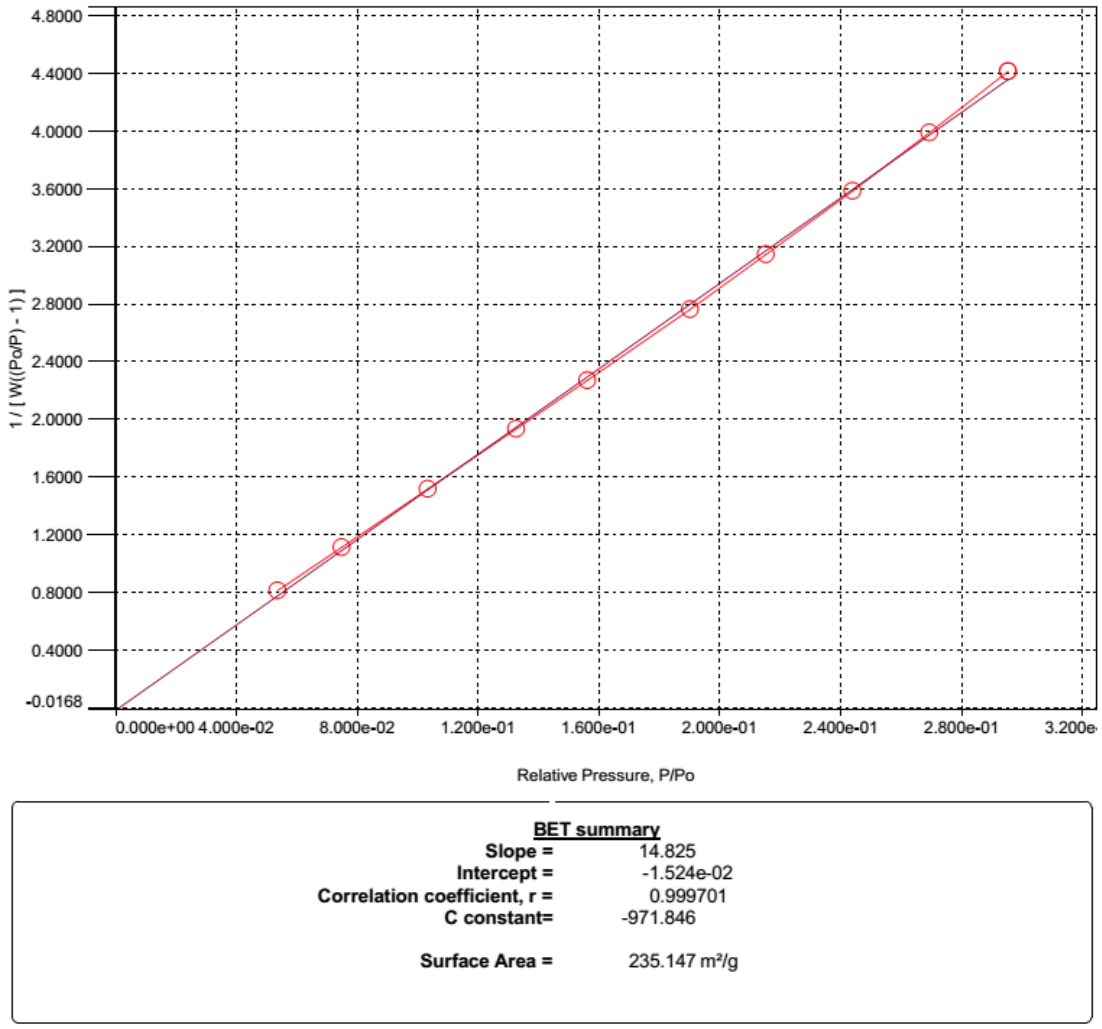
Çok noktalı BET analizinde azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizi 77.3 K'de gerçekleştirildi. Modifiye grafitin BET yüzey alanının 9.046 $m^2/g$ olarak bulundu (Şekil 6.5). Vulcan XC 72 karbon destek malzemesinin ise 235.147 $m^2/g$ olarak belirlendi (Şekil 6.6).




**BET summary**

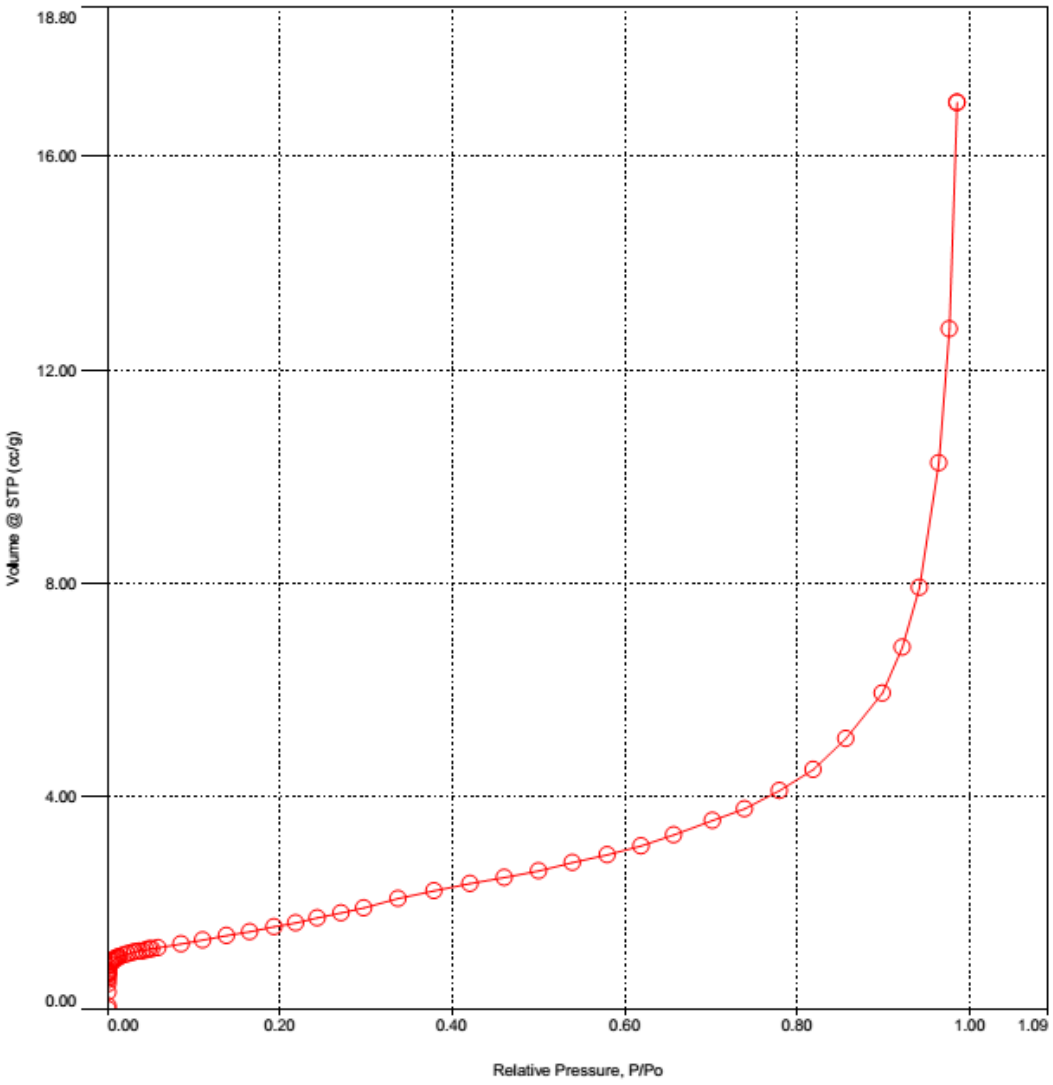
| | |
|---|---|
| **Slope =** | 376.690 |
| **Intercept =** | 8.269e+00 |
| **Correlation coefficient, r =** | 0.998843 |
| **C constant=** | 46.554 |
| **Surface Area =** | 9.046 m²/g |

Şekil 6.5 Modifiye grafitin çok noktalı BET diyagramı



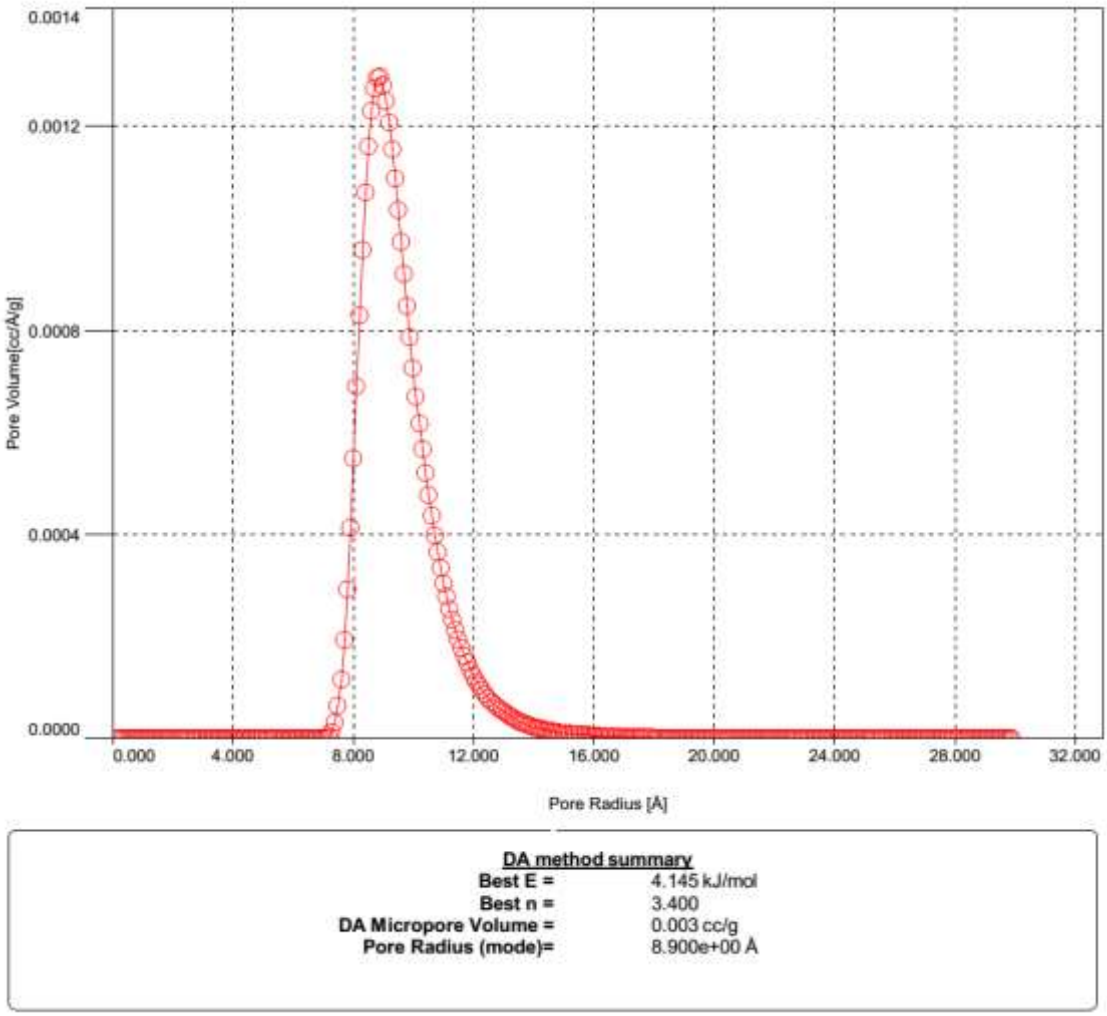

Şekil 6.6 Vulcan XC 72'nin çok noktalı BET diyagramı

IUPAC'ın (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği) adsorpsiyon izotermlerine göre modifiye grafitin BET grafiğinin II. tip olduğu görüldü. Bu durum, modifiye grafit malzemenin mikrogözeneklerden daha büyük çapa sahip gözeneklere sahip olduğunu göstermektedir [151].




Şekil 6.7 Modifiye grafitin tip II adsorpsiyon izotermi

Toplam gözenek hacmi ve boyut dağılımı analizinde, modifiye grafit malzemenin az hacimde mikrogözeneklere sahip olduğu gözlemlendi (Şekil 6.8). $P/P_0$ 0.98511 değerinde 65.46 nm gözenek çapında daha küçük gözeneklerin toplam hacmi 0.02632 $cm^3/g$ olarak hesaplandı.




Şekil 6.8 Dubinin-Astakhov (DA) metot diyagramı ve özeti

Modifiye grafitin düşük BET yüzey alanına sahip olması, döngüsel voltametrik analizlerinde görülen düşük EASA değerinin bir açıklaması olabilir.

Elektrokimyasal ve emdirme yöntemiyle sentezlenen Pt/C yapılarında görülen düşük EASA değerinin nedeni, indirgeme sonucu oluşan klorür iyonlarının Pt aktif bölgelerine bağlanarak kısmi inhibe etmesi olabilir [154]. Bunun dışında elektrokimyasal yöntemde gönderilen akımın tipi, süresi Pt'nin hem boyutunu hem de indirgenmesini etkilemektedir. Bu parametrelerin optimize edilmesi gerekmektedir. Ayrıca çözeltinin iyi karışması için ultrasonikatör kullanılması faydalı görülmektedir.

Emdirme yönteminde kullanılan indirgeyici ajanlarının miktarları ve oranları kontrol edilerek optimum EASA elde edilebilir. İndirgeme prosesi azot gazı altında biraz ısıtma yardımıyla sağlanabilir. Böylece Pt indirgenmesi daha başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilir.

CV ölçüm hücresiyle PEM yakıt pili çalışma koşulları birbirinden farklı olduğundan katalizörlerin PEM yakıt pillerinde katalitik özellikleri hakkında bilgi edinmek üzere MEA sentezlenip yakıt hücresinde analiz edilmesi gerekir. Katalitik özellikleri dışında elektrotların dayanıklılık testleri de yapılabilir.

## KAYNAKLAR


[1] OECD/IEA, (2012). World Energy Outlook 2012 Türkçe, Paris.

[2] DOE/EIA, (2013). International Energy Outlook 2013, Washington.

[3] Kirubakaran, A., Jain, S. ve Nema, R., (2009). "A review on fuel cell technologies and power electronic interface", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13(9): 2430-2440.

[4] Spiegel, C., (2007). Designing and Building Fuel Cells, First Edition, McGraw-Hill, New York.

[5] Sharaf, O. ve Orhan, M., (2014). "An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 32: 810-853.

[6] Barbir, F., (2013). PEM Fuel Cells, Second Edition, Elsevier/Academic Press, Amsterdam.

[7] Peighambardoust, S., Rowshanzamir, S. ve Amjadi, M., (2010). "Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications", International Journal of Hydrogen Energy, 35(17): 9349-9384.

[8] Ho, J., Saw, E., Lu, L. ve Liu, J., (2014). "Technological barriers and research trends in fuel cell technologies: A citation network analysis", Technological Forecasting and Social Change, 82: 66-79.

[9] Silva, R.A., Hashimoto, T., Thompson, G.E. ve Rangel, C.M., (2012). "Characterization of MEA degradation for an open air cathode PEM fuel cell", International Journal of Hydrogen Energy, 37: 7299-7308.

[10] Dündar, F., (2006). PEM Tipi Yakıt Hücrelerinde Kullanılan Katalizörlerde Farklı Karbon Desteği Kullanılarak Yüzey Alanının Arttırılması ve Kinetik Özelliklerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, GYTE Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.

[11] US/DOE, (2012). Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, Washington.

[12] Gasteiger, H., Kocha, S., Sompalli, B. ve Wagner, F., (2005). "Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs", Applied Catalysis B: Environmental, 56(1-2): 9-35.

[13] Antolini, E., (2009). “Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts”, Applied Catalysis B: Environmental, 88(1-2): 1-24.

[14] Trogadas, P., Fuller, T. ve Strasser, P., (2014). “Carbon as catalyst and support for electrochemical energy conversion”, Carbon, 75: 5-42.

[15] Wee, J., (2007). “Applications of proton exchange membrane fuel cell systems”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 11(8): 1720-1738.

[16] Zaidi, S. ve Matsuura, T., (2009). Polymer membranes for fuel cells, First Edition, Springer Verlag, New York.

[17] Zhang, L., Chae, S.R., Hendren, Z., Park, J.S. ve Wiesner, M.R., (2012). “Recent advances in proton exchange membranes for fuel cell applications”, Chemical Engineering Journal, 204-206: 87-97.

[18] Smitha, B., Sridhar, S. ve Khan, A., (2005). “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications—a review”, Journal of Membrane Science, 259(1-2): 10-26.

[19] Yee, R., Rozendal, R., Zhang, K. ve Ladewig, B., (2012). “Cost effective cation exchange membranes: A review”, Chemical Engineering Research and Design, 90(7): 950-959.

[20] Chen, Z. ve Hsu, R., (2009). “Nafion/Acid Functionalized Mesoporous Silica Nanocomposite Membrane for High Temperature PEMFCs”, ECS Transactions, 25(1): 1151-1157.

[21] Li, L., Zhang, J. ve Wang, Y., (2003). “Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell”, Journal of Membrane Science, 226(1-2): 159-167.

[22] Bae, C., (2009). “Development of novel proton-conductive polymers for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) technology, US Patent 7,615,300.

[23] Devanathan, R., (2008). “Recent developments in proton exchange membranes for fuel cells”, Energy & Environmental Science, 1(1): 101-119.

[24] Merlo, L., Ghielmi, A., Cirillo, L., Gebert, M. ve Arcella, V., (2007). “Membrane Electrode Assemblies Based on HYFLON ® Ion for an Evolving Fuel Cell Technology”, Separation Science and Technology, 42(13): 2891-2908.

[25] Arcella, V., Troglia, C. ve Ghielmi, A., (2005). “Hyflon Ion Membranes for Fuel Cells”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 44(20): 7646-7651.

[26] Paddison, S. ve Elliott, J., (2005). “Molecular Modeling of the Short-Side-Chain Perfluorosulfonic Acid Membrane”, The Journal of Physical Chemistry A, 109(33): 7583-7593.

[27] Roy, A., Lee, H. ve McGrath, J., (2008). “Hydrophilic–hydrophobic multiblock copolymers based on poly(arylene ether sulfone)s as novel proton exchange membranes – Part B”, Polymer, 49(23): 5037-5044.

[28] Liang, C., Maruyama, T., Ohmukai, Y., Sotani, T. ve Matsuyama, H., (2009). “Characterization of random and multiblock copolymers of highly sulfonated

poly(arylene ether sulfone) for a proton-exchange membrane", Journal of Applied Polymer Science, 114(3): 1793-1802.

[29] Kim, Y., Wang, F., Hickner, M., Mccartney, S., Hong, Y., Harrison, W., Zawodzinski, T. ve Mcgrath, J., (2003). "Effect of acidification treatment and morphological stability of sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer proton-exchange membranes for fuel-cell use above 100 °C", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 41(22): 2816-2828.

[30] Nasef, M. ve Hegazy, E., (2004). "Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films", Progress in Polymer Science, 29(6): 499-561.

[31] Mikhailenko, S., Zaidi, S. ve Kaliaguine, S., (2001). "Sulfonated polyether ether ketone based composite polymer electrolyte membranes", Catalysis Today, 67(1): 225-236.

[32] Zaidi, S., Mikhailenko, S., Robertson, G., Guiver, M. ve Kaliaguine, S., (2000). "Proton conducting composite membranes from polyether ether ketone and heteropolyacids for fuel cell applications", Journal of Membrane Science, 173(1): 17-34.

[33] Iulianelli, A., Clarizia, G., Gugliuzza, A., Ebrasu, D., Bevilacqua, A., Trotta, F. ve Basile, A., (2010). "Sulfonation of PEEK-WC polymer via chloro-sulfonic acid for potential PEM fuel cell applications", International Journal of Hydrogen Energy, 35(22): 12688-12695.

[34] Hickner, M., Ghassemi, H., Kim, Y., Einsla, B. ve McGrath, J., (2004). "Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs)", Chemical Reviews, 104(10): 4587-4612.

[35] Qingfeng, L., Hjuler, H. ve Bjerrum, N., (2001). "Phosphoric acid doped polybenzimidazole membranes: physiochemical characterization and fuel cell applications", Journal of Applied Electrochemistry, 31(7): 773-779.

[36] Vichi, F., Tejedor-Tejedor, M. ve Anderson, M., (2000). "Effect of pore-wall chemistry on proton conductivity in mesoporous titanium dioxide", Chemistry of materials, 12(6): 1762-1770.

[37] Tsui, E., Cortalezzi, M. ve Wiesner, M., (2007). "Proton conductivity and methanol rejection by ceramic membranes derived from ferroxane and alumoxane precursors", Journal of Membrane Science, 306(1): 8-15.

[38] Sankir, M., Bhanu, V., Harrison, W., Ghassemi, H., Wiles, K., Glass, T., Brink, A., Brink, M. ve McGrath, J., (2006). "Synthesis and characterization of 3,3'-disulfonated-4,4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer for proton exchange membranes (PEM) in fuel cell applications", Journal of Applied Polymer Science, 100(6): 4595-4602.

[39] Jalani, N., Dunn, K. ve Datta, R., (2005). "Synthesis and characterization of Nafion®-MO2 (M=Zr, Si, Ti) nanocomposite membranes for higher temperature PEM fuel cells", Electrochimica Acta, 51(3): 553-560.

[40] Thampan, T., Jalani, N., Choi, P. ve Datta, R., (2005). "Systematic approach to design higher temperature composite PEMs", Journal of The Electrochemical Society, 152(2): 316-325.

[41] Shao, Z., Joghee, P. ve Hsing, I., (2004). "Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells", Journal of Membrane Science, 229(1-2): 43-51.

[42] Yu, P., Pemberton, M. ve Plasse, P., (2005). "PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs", Journal of Power Sources, 144(1): 11-20.

[43] Ismagilov, Z., Kerzhentsev, M., Shikina, N., Lisitsyn, A., Okhlopkova, L., Barnakov, C., Sakashita, M., Iijima, T. ve Tadokoro, K., (2005). "Development of active catalysts for low Pt loading cathodes of PEMFC by surface tailoring of nanocarbon materials", Catalysis Today, 102: 58-66.

[44] Fernandez, J., Walsh, D. ve Bard, A., (2005). "Thermodynamic guidelines for the design of bimetallic catalysts for oxygen electroreduction and rapid screening by scanning electrochemical microscopy. M-Co (M: Pd, Ag, Au)", Journal of the American Chemical Society, 127(1): 357-365.

[45] Gonzalez-Huerta, R., Chavez-Carvayar, J. ve Solorza-Feria, O., (2006). "Electrocatalysis of oxygen reduction on carbon supported Ru-based catalysts in a polymer electrolyte fuel cell", Journal of Power Sources, 153(1): 11-17.

[46] Rao, C. ve Trivedi, D., (2005). "Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications", Coordination Chemistry Reviews, 249(5): 613-631.

[47] Pharkya, P., Alfantazi, A. ve Farhat, Z., (2005). "Fabrication Using High-Energy Ball-Milling Technique and Characterization of Pt-Co Electrocatalysts for Oxygen Reduction in Polymer Electrolyte Fuel Cells", Journal of Fuel Cell Science and Technology, 2(3): 171-178.

[48] Xie, J., Wood, D., Wayne, D., Zawodzinski, T., Atanassov, P. ve Borup, R., (2005). "Durability of PEFCs at High Humidity Conditions", Journal of The Electrochemical Society, 152(1): A104-A113.

[49] Wang, Y., Chen, K., Mishler, J., Cho, S. ve Adroher, X., (2011). "A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications, and needs on fundamental research", Applied Energy, 88(4): 981-1007.

[50] Vante, N. ve Tributsch, H., (1986). "Energy conversion catalysis using semiconducting transition metal cluster compounds", Nature, 323: 431-432.

[51] Fernandez, J.L., Raghuveer, V., Manthiram, A. ve Bard, A.J., (2005). "Pd-Ti and Pd-Co-Au electrocatalysts as a replacement for platinum for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells", Journal of the American Chemical Society, 127(38): 13100-13101.

[52] Wang, B., (2005). "Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction", Journal of Power Sources, 152: 1-15.

[53] Zelenay, P., (2010), Advanced Cathode Materials, http://hydrogendoedev.nrel.gov/pdfs/review09/fc_21_zelenay.pdf, 06 Temmuz 2014.

[54] Gottesfeld, S. ve Pafford, J., (1988). "A new approach to the problem of carbon monoxide poisoning in fuel cells operating at low temperatures", Journal of the Electrochemical Society, 135(10): 2651-2652.

[55] Basu, S., (2007). Recent trends in fuel cell science and technology, First Edition, Springer, New York.

[56] Ferreira, P., Shao-Horn, Y., Morgan, D., Makharia, R., Kocha, S. ve Gasteiger, H., (2005). "Instability of Pt/ C electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells a mechanistic investigation", Journal of The Electrochemical Society, 152(11): 2256-2271.

[57] Wang, G., Mukherjee, P. ve Wang, C., (2006). "Direct numerical simulation (DNS) modeling of PEFC electrodes: Part I. Regular microstructure", Electrochimica Acta, 51(15): 3139-3150.

[58] Wang, G., Mukherjee, P. ve Wang, C., (2006). "Direct numerical simulation (DNS) modeling of PEFC electrodes: Part II. Random microstructure", Electrochimica acta, 51(15): 3151-3160.

[59] Park, S., Lee, J. ve Popov, B., (2012). "A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: materials and designs", International Journal of Hydrogen Energy, 37(7): 5850-5865.

[60] Bock, C., MacDougall, B. ve LePage, Y., (2004). "Dependence of CH3OH Oxidation Activity for a Wide Range of PtRu Alloys", Journal of The Electrochemical Society, 151(8): A1269-A1278.

[61] Zhang, J., (2008). PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, First Edition, Springer, London.

[62] Machida, K., Fukuoka, A., Ichikawa, M. ve Enyo, M., (1991). "Preparation of Platinum Cluster-Derived Electrodes from Metal Carbonyl Complexes and Their Electrocatalytic Properties for Anodic Oxidation of Methanol", Journal of The Electrochemical Society, 138(7): 1958-1965.

[63] Dickinson, A., Carrette, L., Collins, J., Friedrich, K. ve Stimming, U., (2002). "Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications", Electrochimica Acta, 47(22): 3733-3739.

[64] Teranishi, T., Hosoe, M., Tanaka, T. ve Miyake, M., (1999). "Size control of monodispersed Pt nanoparticles and their 2D organization by electrophoretic deposition", The Journal of Physical Chemistry B, 103(19): 3818-3827.

[65] McLeod, E. ve Birss, V., (2005). "Sol–gel derived WOx and WOx/Pt films for direct methanol fuel cell catalyst applications", Electrochimica Acta, 51(4): 684-693.

[66] Cherstiouk, O., Simonov, P., Zaikovskii, V. ve Savinova, E., (2003). "CO monolayer oxidation at Pt nanoparticles supported on glassy carbon electrodes", Journal of Electroanalytical Chemistry, 554: 241-251.

[67] Maillard, F., Eikerling, M., Cherstiouk, O., Schreier, S., Savinova, E. ve Stimming, U., (2004). "Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility", Faraday discussions, 125: 357-377.

[68] Liu, H., Song, C., Zhang, L., Zhang, J., Wang, H. ve Wilkinson, D., (2006). "A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell", Journal of Power Sources, 155(2): 95-110.

[69] Rodriguez, F., Sebastian, P., Solorza, O. ve Perez, R., (1998). "Mo-Ru-W chalcogenide electrodes prepared by chemical synthesis and screen printing for fuel cell applications", International Journal of Hydrogen Energy, 23(11): 1031-1035.

[70] Zhang, Y. ve Erkey, C., (2006). "Preparation of supported metallic nanoparticles using supercritical fluids: a review", The Journal of Supercritical Fluids, 38(2): 252-267.

[71] Eriksson, S., Nylen, U., Rojas, S. ve Boutonnet, M., (2004). "Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis", Applied Catalysis A: General, 265(2): 207-219.

[72] Shimazu, K., Weisshaar, D. ve Kuwana, T., (1987). "Electrochemical dispersion of Pt microparticles on glassy carbon electrodes", Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 223(1): 223-234.

[73] Zoval, J., Lee, J., Gorer, S. ve Penner, R., (1998). "Electrochemical preparation of platinum nanocrystallites with size selectivity on basal plane oriented graphite surfaces", The Journal of Physical Chemistry B, 102(7): 1166-1175.

[74] Lu, G. ve Zangari, G., (2005). "Electrodeposition of platinum on highly oriented pyrolytic graphite. Part I: electrochemical characterization", The Journal of Physical Chemistry B, 109(16): 7998-8007.

[75] Antoine, O. ve Durand, R., (2001). "In situ electrochemical deposition of Pt nanoparticles on carbon and inside Nafion", Electrochemical and Solid-State Letters, 4(5): 55-58.

[76] He, Z., Chen, J., Liu, D., Tang, H., Deng, W. ve Kuang, Y., (2004). "Deposition and electrocatalytic properties of platinum nanoparticals on carbon nanotubes for methanol electrooxidation", Materials Chemistry and Physics, 85(2): 396-401.

[77] Georgolios, N., Jannakoudakis, D. ve Karabinas, P., (1989). "Pt electrodeposition on PAN-based carbon fibres", Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 264(1-2): 235-245.

[78] Xue, X., Liu, C., Xing, W. ve Lu, T., (2006). "Physical and Electrochemical Characterizations of PtRu/ C Catalysts by Spray Pyrolysis for Electrocatalytic Oxidation of Methanol", Journal of The Electrochemical Society, 153(5): 79-84.

[79] Patil, P., (1999). "Versatility of chemical spray pyrolysis technique", Materials Chemistry and Physics, 59(3): 185-198.

[80] Mueller, R., Madler, L. ve Pratsinis, S., (2003). “Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis”, Chemical Engineering Science, 58(10): 1969-1976.

[81] Kodas, T. ve Hampden-Smith, M., (1994). The chemistry of metal CVD, First Edition, VCH, Weinheim.

[82] Sivakumar, P., Ishak, R. ve Tricoli, V., (2005). “Novel Pt--Ru nanoparticles formed by vapour deposition as efficient electrocatalyst for methanol oxidation: Part I. Preparation and physical characterization”, Electrochimica Acta, 50(16): 3312-3319.

[83] Watanabe, M., Uchida, M. ve Motoo, S., (1987). “Preparation of highly dispersed Pt + Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol”, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 229(1-2): 395-406.

[84] Tsuji, M., Hashimoto, M., Nishizawa, Y. ve Tsuji, T., (2004). “Synthesis of gold nanorods and nanowires by a microwave--polyol method”, Materials Letters, 58(17): 2326-2330.

[85] Zhu, Y. ve Hu, X., (2004). “Preparation of powders of selenium nanorods and nanowires by microwave-polyol method”, Materials Letters, 58(7): 1234-1236.

[86] Zhu, Y. ve Hu, X., (2004). “Tellurium nanorods and nanowires prepared by the microwave-polyol method”, Chemistry Letters, 33(6): 760-761.

[87] Bock, C., Paquet, C., Couillard, M., Botton, G. ve MacDougall, B., (2004). “Size-selected synthesis of PtRu nano-catalysts: reaction and size control mechanism”, Journal of the American Chemical Society, 126(25): 8028-8037.

[88] Atılan-Arıkan, T., (2010). Metanolle Çalışan Yakıt Pilleri için Nano Boyutta Anot Katalizörlerinin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[89] Lebegue, E., Baranton, S. ve Coutanceau, C., (2011). “Polyol synthesis of nanosized Pt/C electrocatalysts assisted by pulse microwave activation”, Journal of Power sources, 196(3): 920-927.

[90] Tsuji, M., Hashimoto, M., Nishizawa, Y., Kubokawa, M. ve Tsuji, T., (2005). “Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution”, Chemistry - A European Journal, 11(2): 440-452.

[91] Harish, S., Baranton, S., Coutanceau, C. ve Joseph, J., (2012). “Microwave assisted polyol method for the preparation of Pt/C, Ru/C and PtRu/C nanoparticles and its application in electrooxidation of methanol”, Journal of Power Surces, 214: 33-39.

[92] Esmaeilifar, A., Rowshanzamir, S., Eikani, M. ve Ghazanfari, E., (2010). “Synthesis methods of low-Pt-loading electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell systems”, Energy, 35(9): 3941-3957.

[93] Li, X., Chen, W., Zhao, J., Xing, W. ve Xu, Z., (2005). “Microwave polyol synthesis of Pt/CNTs catalysts: Effects of pH on particle size and

electrocatalytic activity for methanol electrooxidization", Carbon, 43(10): 2168-2174.

[94] Maringa, A., (2011). The effect of addition of ceria on platinum supported on carbon materials in the hydrogenation of ethylene, Yüksek Lisans Tezi, University of the Witwatersrand Faculty of Science, Johannesburg.

[95] Spinace, E., Oliveira Neto, A., Franco, E., Linardi, M. ve Gonzalez, E., (2004). "Methods of preparation of metal nanoparticles supported on high surface area carbon as electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cells", Quimica Nova, 27(4): 648-654.

[96] Hua, G., Zhang, Q., McManus, D., Slawin, A. ve Woollins, J., (2007). "Improvement of the Fe-NTA sulfur recovery system by the addition of a hydroxyl radical scavenger", Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 182(1): 181-198.

[97] Wang, Y., Zhang, J., Wang, X., Ren, J., Zuo, B. ve Tang, Y., (2005). "Metal nanoclusters stabilized with simple ions and solvents—promising building blocks for future catalysts", Topics in Catalysis, 35(1-2): 35-41.

[98] Wee, J., Lee, K. ve Kim, S., (2007). "Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems", Journal of Power Sources, 165(2): 667-677.

[99] Yaldagard, M., Jahanshahi, M. ve Seghatoleslami, N., (2013). "Carbonaceous Nanostructured Support Materials for Low Temperature Fuel Cell Electrocatalysts—A Review", World Journal of Nano Science and Engineering, 3: 121-153.

[100] Sharma, S. ve Pollet, B., (2012). "Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—a review", Journal of Power Sources, 208: 96-119.

[101] Jha, N., Leela Mohana Reddy, A., Shaijumon, M., Rajalakshmi, N. ve Ramaprabhu, S., (2008). "Pt-Ru/multi-walled carbon nanotubes as electrocatalysts for direct methanol fuel cell", International Journal of Hydrogen Energy, 33(1): 427-433.

[102] Yang, C., (2009). "An impending platinum crisis and its implications for the future of the automobile", Energy Policy, 37(5): 1805-1808.

[103] Liu, Z., Lin, X., Lee, J., Zhang, W., Han, M. ve Gan, L., (2002). "Preparation and Characterization of Platinum-Based Electrocatalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells", Langmuir, 18(10): 4054-4060.

[104] Wang, C., Waje, M., Wang, X., Tang, J., Haddon, R. ve Yan, Y., (2004). "Proton Exchange Membrane Fuel Cells with Carbon Nanotube Based Electrodes", Nano Letters, 4(2): 345-348.

[105] Wang, C., Du, H., Tsai, Y., Chen, C., Huang, C., Chen, L., Chen, K. ve Shih, H., (2007). "High performance of low electrocatalysts loading on CNT directly grown on carbon cloth for DMFC", Journal of Power Sources, 171(1): 55-62.

[106] Hsin, Y., Hwang, K. ve Yeh, C., (2007). "Poly (vinylpyrrolidone)-modified graphite carbon nanofibers as promising supports for PtRu catalysts in direct

methanol fuel cells", Journal of the American Chemical Society, 129(32): 9999-10010.

[107] Maiyalagan, T., (2009). "Pt--Ru nanoparticles supported PAMAM dendrimer functionalized carbon nanofiber composite catalysts and their application to methanol oxidation", Journal of Solid State Electrochemistry, 13(10): 1561-1566.

[108] Viva, F., Bruno, M., Franceschini, E., Thomas, Y., Ramos Sanchez, G., Solorza-Feria, O. ve Corti, H., (2014). "Mesoporous carbon as Pt support for PEM fuel cell", International Journal of Hydrogen Energy, 39(16): 8821-8826.

[109] Honda, K., Yoshimura, M., Rao, T., Tryk, D., Fujishima, A., Yasui, K., Sakamoto, Y., Nishio, K. ve Masuda, H., (2001). "Electrochemical properties of Pt-modified nano-honeycomb diamond electrodes", Journal of Electroanalytical Chemistry, 514(1): 35-50.

[110] Montilla, F., Morallon, E., Duo, I., Comninellis, C. e Vazquez, J., (2003). "Platinum particles deposited on synthetic boron-doped diamond surfaces. Application to methanol oxidation", Electrochimica Acta, 48(25): 3891-3897.

[111] Spuataru, N., Zhang, X., Spuataru, T., Tryk, D. ve Fujishima, A., (2008). "Platinum electrodeposition on conductive diamond powder and its application to methanol oxidation in acidic media", Journal of The Electrochemical Society, 155(3): B264-B269.

[112] Antolini, E. ve Gonzalez, E., (2009). "Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts", Solid State Ionics, 180(9): 746-763.

[113] Roen, L., Paik, C. ve Jarvi, T., (2004). "Electrocatalytic corrosion of carbon support in PEMFC cathodes", Electrochemical and Solid-State Letters, 7(1): 19-22.

[114] Antolini, E., (2010). "Composite materials: an emerging class of fuel cell catalyst supports", Applied Catalysis B: Environmental, 100(3): 413-426.

[115] Che, G., Lakshmi, B., Fisher, E. ve Martin, C., (1998). "Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production", Nature, 393: 346-349.

[116] Maass, S., Finsterwalder, F., Frank, G., Hartmann, R. ve Merten, C., (2008). "Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes", Journal of Power Sources, 176(2): 444-451.

[117] Mawhinney, D., Naumenko, V., Kuznetsova, A., Yates, J., Liu, J. ve Smalley, R., (2000). "Infrared Spectral Evidence for the Etching of Carbon Nanotubes: Ozone Oxidation at 298 K", Journal of the American Chemical Society, 122(10): 2383-2384.

[118] Matsumoto, T., Komatsu, T., Arai, K., Yamazaki, T., Kijima, M., Shimizu, H., Takasawa, Y. ve Nakamura, J., (2004). "Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes", Chemical Communications, 7: 840-841.

[119] Yang, C., Hu, X., Wang, D., Dai, C., Zhang, L., Jin, H. ve Agathopoulos, S., (2006). "Ultrasonically treated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as PtRu catalyst supports for methanol electrooxidation", Journal of Power Sources, 160(1): 187-193.

[120] Knupp, S., Li, W., Paschos, O., Murray, T., Snyder, J. ve Haldar, P., (2008). "The effect of experimental parameters on the synthesis of carbon nanotube/nanofiber supported platinum by polyol processing techniques", Carbon, 46(10): 1276-1284.

[121] Lee, J., Kim, J. ve Hyeon, T., (2006). "Recent progress in the synthesis of porous carbon materials", Advanced Materials, 18(16): 2073-2094.

[122] Guo, L., Zhang, L., Zhang, J., Zhou, J., He, Q., Zeng, S., Cui, X. ve Shi, J., (2009). "Hollow mesoporous carbon spheres—an excellent bilirubin adsorbent", Chemical Communications, 40: 6071-6073.

[123] Yasuda, K. ve Nishimura, Y., (2003). "The deposition of ultrafine platinum particles on carbon black by surface ion exchange—increase in loading amount", Materials Chemistry and Physics, 82(3): 921-928.

[124] Day, T., Unwin, P., Wilson, N. ve Macpherson, J., (2005). "Electrochemical templating of metal nanoparticles and nanowires on single-walled carbon nanotube networks", Journal of the American Chemical Society, 127(30): 10639-10647.

[125] Bessel, C., Laubernds, K., Rodriguez, N. ve Baker, R., (2001). "Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications", The Journal of Physical Chemistry B, 105(6): 1115-1118.

[126] Chang, H., Joo, S. ve Pak, C., (2007). "Synthesis and characterization of mesoporous carbon for fuel cell applications", Journal of Materials Chemistry, 17(30): 3078-3088.

[127] Xu, J. ve Zhao, T., (2013). "Mesoporous carbon with uniquely combined electrochemical and mass transport characteristics for polymer electrolyte membrane fuel cells", RSC Advances, 3(1): 16-24.

[128] Ding, J., Chan, K., Ren, J. ve Xiao, F., (2005). "Platinum and platinum--ruthenium nanoparticles supported on ordered mesoporous carbon and their electrocatalytic performance for fuel cell reactions", Electrochimica Acta, 50(15): 3131-3141.

[129] Su, F., Zeng, J., Bao, X., Yu, Y., Lee, J. ve Zhao, X., (2005). "Preparation and characterization of highly ordered graphitic mesoporous carbon as a Pt catalyst support for direct methanol fuel cells", Chemistry of Materials, 17(15): 3960-3967.

[130] Hayashi, A., Kimijima, K., Miyamoto, J. ve Yagi, I., (2009). "Oxygen Transfer and Storage Processes inside the Mesopores of Platinum-Deposited Mesoporous Carbon Catalyst Thin-Layer Electrode", The Journal of Physical Chemistry C, 113(28): 12149-12153.

[131] Hayashi, A., Notsu, H., Kimijima, K., Miyamoto, J. ve Yagi, I., (2008). “Preparation of Pt/mesoporous carbon (MC) electrode catalyst and its reactivity toward oxygen reduction”, Electrochimica Acta, 53(21): 6117-6125.

[132] Kimijima, K., Hayashi, A., Umemura, S., Miyamoto, J., Sekizawa, K., Yoshida, T. ve Yagi, I., (2010). “Oxygen Reduction Reactivity of Precisely Controlled Nanostructured Model Catalysts”, The Journal of Physical Chemistry C, 114(35): 14675-14683.

[133] Zeng, J., Francia, C., Dumitrescu, M., Monteverde Videla, A., Ijeri, V., Specchia, S. ve Spinelli, P., (2011). “Electrochemical performance of Pt-based catalysts supported on different ordered mesoporous carbons (Pt/OMCs) for oxygen reduction reaction”, Industrial \& Engineering Chemistry Research, 51(22): 7500-7509.

[134] Ahn, C., Cheon, J., Joo, S. ve Kim, J., (2013). “Effects of ionomer content on Pt catalyst/ordered mesoporous carbon support in polymer electrolyte membrane fuel cells”, Journal of Power Sources, 222: 477-482.

[135] Song, S., Liang, Y., Li, Z., Wang, Y., Fu, R., Wu, D. ve Tsiakaras, P., (2010). “Effect of pore morphology of mesoporous carbons on the electrocatalytic activity of Pt nanoparticles for fuel cell reactions”, Applied Catalysis B: Environmental, 98(3): 132-137.

[136] Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Grigorieva, M., Dubonos, S. ve Firsov, A., (2005). “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene”, Nature, 438: 197-200.

[137] Cao, Y., Xu, C., Wu, X., Wang, X., Xing, L. ve Scott, K., (2011). “A poly (ethylene oxide)/graphene oxide electrolyte membrane for low temperature polymer fuel cells”, Journal of Power Sources, 196(20): 8377-8382.

[138] Liu, S., Wang, J., Zeng, J., Ou, J., Li, Z., Liu, X. ve Yang, S., (2010). ““Green” electrochemical synthesis of Pt/graphene sheet nanocomposite film and its electrocatalytic property”, Journal of Power Sources, 195(15): 4628-4633.

[139] Qu, L., Liu, Y., Baek, J. ve Dai, L., (2010). “Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells”, ACS Nano, 4(3): 1321-1326.

[140] Soin, N., Roy, S., Lim, T. ve McLaughlin, J., (2011). “Microstructural and electrochemical properties of vertically aligned few layered graphene (FLG) nanoflakes and their application in methanol oxidation”, Materials Chemistry and Physics, 129(3): 1051-1057.

[141] Guo, S., Dong, S. ve Wang, E., (2009). “Three-dimensional Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation”, ACS Nano, 4(1): 547-555.

[142] Scire, S., Crisafulli, C., Giuffrida, S., Ventimiglia, G., Bongiorno, C. ve Spinella, C., (2010). “Preparation of ceria and titania supported Pt catalysts through liquid phase photo-deposition”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 333(1): 100-108.

[143] Jha, N., Jafri, R., Rajalakshmi, N. ve Ramaprabhu, S., (2011). “Graphene-multi walled carbon nanotube hybrid electrocatalyst support material for direct methanol fuel cell”, International Journal of Hydrogen Energy, 36(12): 7284-7290.

[144] Jafri, R., Rajalakshmi, N. ve Ramaprabhu, S., (2010). “Nitrogen doped graphene nanoplatelets as catalyst support for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell”, Journal of Materials Chemistry, 20(34): 7114-7117.

[145] Dikin, D., Stankovich, S., Zimney, E., Piner, R., Dommett, G., Evmenenko, G., Nguyen, S. ve Ruoff, R., (2007). “Preparation and characterization of graphene oxide paper”, Nature, 448: 457-460.

[146] Gomez-Navarro, C., Weitz, R., Bittner, A., Scolari, M., Mews, A., Burghard, M. ve Kern, K., (2007). “Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets”, Nano Letters, 7(11): 3499-3503.

[147] Eda, G., Fanchini, G. ve Chhowalla, M., (2008). “Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material”, Nature Nanotechnology, 3(5): 270-274.

[148] Williams, G., Seger, B. ve Kamat, P., (2008). “$TiO_2$-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide”, ACS Nano, 2(7): 1487-1491.

[149] Ha, H., Kim, I., Hwang, S. ve Ruoff, R., (2011). “One-pot synthesis of platinum nanoparticles embedded on reduced graphene oxide for oxygen reduction in methanol fuel cells”, Electrochemical and Solid-State Letters, 14(7): B70-B73.

[150] Chen, X., Wu, G., Chen, J., Chen, X., Xie, Z. ve Wang, X., (2011). “Synthesis of “clean” and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide”, Journal of the American Chemical Society, 133(11): 3693-3695.

[151] Güvenatam, B., (2010). Development of Different Carbon Supports for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Electrocatalysts, Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[152] Aras, N., (2010). PEM Yakıt Hücresi Katotunda Kullanılmak Üzere Platinin İkili Alaşımlarının Farklı Yöntemlerle Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[153] Haile, S.M., (2003). “Fuel cell materials and components”, Acta Materialia, 51(19): 5981-6000.

[154] Job, N., Chatenet, M., Berthon-Fabry, S., Hermans, S. ve Maillard, F., (2013). “Efficient Pt/carbon electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cells: Avoid chloride-based Pt salts!”, Journal of Power Sources, 240: 294-305.

# ÖZGEÇMİŞ

## KİŞİSEL BİLGİLER


Adı Soyadı : Rıdvan YILDIRIM

Doğum Tarihi ve Yeri : 24.06.1989 / Fatih

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : ridvany@yildiz.edu.tr


## ÖĞRENİM DURUMU

| Derece | Alan | Okul/Üniversite | Mezuniyet Yılı |
|---|---|---|---|
| Y. Lisans | Biyomühendislik | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2014 |
| Lisans | Biyomühendislik | Yıldız Teknik Üniversitesi | 2012 |
| Lise | Fen Bilimleri | Özel Bostancı Doğa Lisesi | 2007 |

## İŞ TECRÜBESİ

| Yıl | Firma/Kurum | Görevi |
|---|---|---|
| 2012 | Yıldız Teknik Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |

**YAYINLARI**

**Bildiri**

1. Development of a Microbial Fuel Cell For Efficient Wastewater Treatment, I. Uluslararası Katılımlı Elektrokimya Çalıştayı, 2013.

2. Development of a Potassium-Selective Sensor for Hydroponic Nutrient Solution Monitoring, 10th International Electrochemistry Meeting in Turkey, 2013.

3. Development of Potassium-, Nitrate- and Phosphate-Selective Sensors for Hydroponic Nutrient Solution Monitoring, 5th International Symposium on Sustainable Development, 2014.

**Proje**

1. Biyoteknolojik Serada Biyosensörler Kullanılarak Hidroponik Sistemde Lale Üretimi, İSTKA, 2013-2014.

2. Propofol Tayini İçin Elektrokimyasal Biyosensör Hazırlanması ve Karakterizasyonu, YTÜ-BAP, 2013-2015.

3. Mikrobiyal Yakıt Pilinde Eş Zamanlı Bitki Besin Elementleri ve Elektrik Enerjisi Üretimi, YTÜ-BAP, 2013-2015.

4. Farklı Atık Su Kaynakları Kullanılarak Yeni ve Etkin Mikroalg Yetiştirme Sistemi Tasarımı ve Biyoyakıt Üretimi, İSTKA, 2014-2015.

5. Farklı Nanopartiküllerin Yeşil Sentezi ve Bitkilere Etkileri, TAGEM, 2014-2016.

6. Seralarda Bitki Hastalıklarının Erken Tespiti için Kalsiyum ve Salisilik Asit Seçici Sensörlerin Geliştirilmesi ve Uygulanması, TAGEM, 2014-2016.