



**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN MAGNETRON
SAÇTIRMA YÖNTEMİ İLE M@Pt/C (Co, Ni, Fe,
Cu) ÇOK KATMANLI ELEKTROKATALİZÖR
HAZIRLANMASI**

Sonnur KURTULUŞ

Yüksek Lisans Tezi

**Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN**

2021

Her hakkı saklıdır

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

**PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN MAGNETRON SAÇTIRMA YÖNTEMİ İLE M@Pt/C
(Co, Ni, Fe, Cu) ÇOK KATMANLI ELEKTROKATALİZÖR HAZIRLANMASI**
(Preparation of M@PT/C(Ni, Co, Cu, Fe) Multilayer PEM Fuel Cell Electrocatalyst Via
Magnetron Sputtering)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sonnur KURTULUŞ

Danışman: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Erzurum

Haziran, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Sonnur KURTULUŞ tarafından hazırlanan “PEM Yakıt Pilleri İçin Magnetron Saçtırma Yöntemi ile M@Pt/C (Co, Ni, Fe, Cu) Çok Katmanlı Elektrokatalizör Hazırlanması” başlıklı çalışması 12/07/2021 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Dr. Öğr. Üyesi R. Gültekin AKAY <i>Kocaeli Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../.... tarih ve sayılı kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı Islak İmzalıdır

Bu çalışma TÜBİTAK 1002 Hızlı Destek projesi kapsamında desteklenmiştir.
Proje No:218M698

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

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN danışmanlığında sunulan “ PEM Yakıt Pilleri İçin Magnetron Saçtırma Yöntemi İle M@Pt/C (Co, Ni, Fe, Cu) Çok Katmanlı Elektrokatalizör Hazırlanması” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	2	30
Kuramsal Temeller	9	30
Materyal ve Yöntem	8	35
Bulgular	0	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	5	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

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

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Sonnur KURTULUŞ	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN
12.7.2021	12.7.2021
İmza: Aslı Islak İmzalıdır	İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayınlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimin tez çalışması süresince 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı ile çalışmalarımı destekleyen TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmam süresince bilgi ve birikimi ile yardımını esirgemeyen, ekibine dahil olmaktan ve beraber çalışmaktan gurur duyduğum değerli hocam, danışmanım Sayın Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Aynı zamanda değerli bakış açısı ve tüm samimiyeti ile beni yönlendiren değerli hocam Sayın Dr. Öğr. Üyesi Sevda SARITAŞ'a teşekkür ederim.

Bu çalışmayı gerçekleştirdiğim süre boyunca benden sabır ve şefkati esirgemeyen, dostlukları ile her zaman yanımda olan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yüksek Lisans öğrenimim boyunca gösterdikleri sabır ve özveriden ötürü annem Emine KURTULUŞ ve babam Ruşen KURTULUŞ'a, bugünlere gelmem de sonsuz emeği olan Suna KURTULUŞ'a, hayatım boyunca beni yüreklendiren Suzan KURTULUŞ'a, her konuyu fizik kanunlarına bağlayarak ufkumu açan Saynur KURTULUŞ'a, değerlendirme yaparak her şeyi irdelememe yol açan Turgut KURTULUŞ'a desteklerini esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK 1002-Hızlı Destek Programı kapsamında yürütülen 218M698 kodlu proje tarafından desteklenmiştir

Sonnur KURTULUŞ

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN MAGNETRON SAÇTIRMA YÖNTEMİ İLE M@Pt/C (Co, Ni, Fe, Cu) ÇOK KATMANLI ELEKTROKATALİZÖR HAZIRLANMASI

Sonnur KURTULUŞ

Danışman: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Amaç: Bu çalışmada PEM yakıt pilleri için geçiş metalleri kullanılarak magnetron saçtırma yöntemi ile ince filmler ile elektro katalizörler geliştirmeye odaklanılmıştır. Yakıt pili sistemlerin en maliyetli bileşeni katalizör yüzeyi için platin kullanımının azaltılması ve daha ekonomik metal türlerinden faydalanılarak hem performans artışı hem de maliyet azaltılması amacıyla ele alınmıştır

Yöntem: Bu çalışmada magnetron saçtırma yöntemi ile hedef olarak Co, Ni, Fe, Cu gibi ucuz ve kolaylıkla elde edebileceğimiz geçiş metalleriyle ince film kaplamaları kullanılmıştır. Ticari platin/karbon Tanaka referans kaplama olarak kullanılmıştır. Beş farklı miktarda platin içeren numune yüzeyleri hazırlanmıştır. Farklı miktarlarda platin içeren numunelerin yüzeyine 60 saniye ve 300 saniye olmak üzere iki farklı sürede her bir metal ayrı ayrı saçtırma yapılarak uygulanmıştır. İnce film kaplama süresi ile numune yüzeyindeki film kalınlığı kontrol edilmiş ve Co, Ni, Fe ve Cu için her numunede bu değişkenler kullanılmıştır.

Bulgular: Farklı metal türleri ve farklı platin miktarları kullanılarak hazırlanan numunelerin fiziksel karakterizasyonları SEM, EDS, XPS ile kimyasal karakterizasyonları ise çevrimsel voltametri, elektrokimyasal empedansları ve yakıt pili testleri kullanılarak araştırılmıştır. Yakıt pili test istasyonu sonuçlarında performansı ticari katalizöre göre daha yüksek çıkan numunelerin yaşlandırma testleri uygulanmıştır.

Sonuç: Araştırmalar sonucunda her metal türü için yüzeyde 0,2mg'dan fazla platin katalizör yüklemenin direnç kaynaklı performans kaybı oluşturduğu ortaya konulmuştur. Yakıt pili performans sonuçlarının CV, EIS ve XPS verileriyle ortak değerlendirmeleri sonucunda yüzeydeki katalizör kalınlığının artışı ile eklenen metal türünün getireceği performans olumsuz yönde etkilenmektedir. Magnetron saçtırma uygulamasında 60 saniye süre ile oluşturulan ince filmlerin performanslarının ticari katalizöre göre daha yüksek olduğu görüldü. Metal türleri için; bakır metalin diğer tüm metallere göre oksidasyon yatkınlığından kaynaklanan performansı en düşük metal türü olarak belirlenmiştir. Yüzey aktifliği ile geçiş metalleri arasında kobalt ve nikel metali daha stabil sonuçlar vererek ticari kullanımlarını destekler performans sergilediler. Metal türleri arasında demir metali araştırılmaya devam edilmesi ve daha çok araştırma ile performansının stabil bir hale getirilmesi için umut vaat eden metal türü olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: PEM, elektrokatalizör, magnetron saçtırma, ince film, kobalt, demir, nikel, bakır, bimetallik

Ağustos 2021, 219 sayfa

ABSTACT

MASTER THESIS

PREPARATION of M@PT/C (Ni, Co, Cu, Fe) MULTILAYER PEM FUEL CELL ELECTROCATALYST VIA MAGNETRON SPUTTERING METHOD

Sonnur KURTULUŞ

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Purpose: In this study, thin film coatings were formed on different amounts of Pt/C surfaces by using magnetron sputtering method with different amounts of transition metals to reduce the amount of Pt/C catalysts commonly used in PEM fuel cells. It is aimed to reduce the use of platinum for the catalyst surface, which is the most costly component of fuel cell systems, and to increase performance and decrease the cost by using cheaper metals.

Method: In this study, thin film coatings of different thicknesses were obtained on the cathode electrodes containing different amounts of Pt/C catalyst with cheap and easily obtainable transition metals such as Co, Ni, Fe, Cu as target materials via magnetron sputtering method. Pt/C (Tanaka, 67%Pt) catalyst was used as commercial reference. Sample surfaces containing five different amounts of platinum were prepared. Each metal type was applied separately by sputtering, in two different time periods, 60 seconds and 300 seconds, on the surface of the samples containing different amounts of platinum. The film thickness on the sample surface was controlled with the time parameter and these variables were used in each sample for Co, Ni, Fe and Cu.

Findings: The physical characterizations of the samples prepared using different metal types and different platinum amounts were investigated by using SEM, EDS, XPS, and their electrochemical characterization was investigated by using cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and fuel cell tests. The aging test was applied to the electrodes whose performance was higher than the commercial catalyst in the fuel cell results.

Results: As a result of this research, it has been revealed that loading more than 0.2mg of platinum catalyst on the surface for each metal type causes performance loss due to resistance. As a result of joint evaluation of fuel cell performance results with CV, EIS and XPS data, it was observed that the fuel cell performance was negatively affected by the increase in the catalyst thickness on the surface. It was found that the performances of the 60 second electrodes, which formed less thin film metal coating than the preferred time periods in magnetron sputtering application, were higher than the commercial catalyst. Copper metal was determined as the metal type with the lowest performance due to oxidation susceptibility compared to all other metals. Among the transition metals as surface activity, cobalt and nickel metals showed more stable results, supporting their commercial use. Among the metal types, iron metal has been determined as a promising metal type by continuing to research and stabilizing its performance.

Keywords: : PEM fuel cell, electrocatalyst, magnetron sputtering, thin film, cobalt, iron, nickel, copper, bimetallic

August 2021, 219 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	8
Yakıt Pilleri	8
Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Pilleri	10
Hidrojen oksidasyon reaksiyonları.....	11
Oksijen indirgenme reaksiyonları	12
Yakıt pillerinde termodinamik ve polarizasyon eğrileri	13
PEM yakıt pili katalizörleri.....	15
PEM yakıt pillerinde kullanılan metaller	17
Katalizör Hazırlama Yöntemleri	26
Koloidal sentez.....	26
Mikro emülsiyon yöntemi	27
Emdirme yöntemi.....	27
Çöktürme yöntemi.....	28
Poliol yöntemi	28
Elektrokimyasal yöntem.....	28
Kimyasal buhar çöktürme yöntemi (CVD)	28
Destekli ve desteksiz katalizörler	29
Magnetron saçtırma yöntemi.....	29
MATERYAL ve YÖNTEM	35
DeneySEL Yöntem	35
Katalizörlerin Fiziksel Karakterizasyonları	36
SEM ve EDS karakterizasyon sistemleri	37
XPS sistemleri.....	38

Temas açısı ölçümleri	38
Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları	39
Çevrimsel voltametri ölçümleri.....	43
Elektrokimyasal empedans ölçümleri	45
PEM yakıt pili testleri	48
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	50
Kobalt Metali Araştırma Bulguları	50
Kobalt metali SEM ve kesit görüntüleri	50
Kobalt metali EDS sonuçları.....	52
Kobalt metali temas açısı sonuçları	55
Kobalt metali XPS sonuçları.....	56
Kobalt metali çevrimsel voltametri sonuçları	62
Kobalt metali elektrokimyasal empedans sonuçları.....	71
Kobalt Metali PEM Yakıt Pili Testleri.....	81
Demir Metali Araştırma Bulguları	84
Demir metali SEM ve kesit görüntüleri	84
Demir metali EDS sonuçları	87
Demir metali temas açısı sonuçları	89
Demir metali XPS sonuçları.....	90
Demir metali çevrimsel voltametri sonuçları.....	96
Demir metali elektrokimyasal empedans sonuçları	103
Demir metali PEM yakıt pili testleri	113
Nikel Metali Araştırma Bulguları	117
Nikel metali SEM ve kesit görüntüleri.....	117
Nikel metali EDS sonuçları.....	120
Nikel metali temas açısı sonuçları	122
Nikel metali XPS sonuçları.....	123
Nikel metali çevrimsel voltametri sonuçları	129
Nikel metali elektrokimyasal empedans sonuçları.....	136
Nikel Metali PEM Yakıt Pili Testleri.....	146
Bakır Metali Araştırma Bulguları	150
Bakır metali SEM ve kesit görüntüleri.....	150
Bakır Metali EDS Sonuçları.....	153
Bakır metali temas açısı sonuçları	155
Bakır metali XPS sonuçları.....	156

Bakır metali çevrimsel voltametri sonuçları	159
Bakır metali elektrokimyasal empedans sonuçları.....	166
Bakır metali PEM yakıt pili testleri	175
Çift Katlı Metal Araştırma Bulguları	179
Çift Katlı Metal SEM ve Kesit Görüntüleri	179
Çift katlı metal EDS sonuçları	180
Çift katlı metal temas açısı sonucu.....	181
Çift katlı metal çevrimsel voltametri sonucu	182
Çift katlı metal elektrokimyasal empedans sonucu.....	183
Çift katlı metal PEM yakıt pili testi	185
SONUÇ ve ÖNERİLER	186
KAYNAKLAR.....	191
ÖZGEÇMİŞ.....	199

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Yakıt pili çeşitleri ve kullanım alanları	9
Tablo 2. Katot yüzeyine yüklenen platin miktarı ve metal değişkenleri	35
Tablo 3. Kullanılan metal türü ve ticari katalizörler arasında akım yoğunlukları karşılaştırma	49
Tablo 4. Kobalt metali ile 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları.....	65
Tablo 5. Ticari Tanaka yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları.....	65
Tablo 6. Kobalt metali ile 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları.....	71
Tablo 7. 0,05Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Co saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri.....	77
Tablo 8. 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Co saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri.....	78
Tablo 9. 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Co saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri.....	79
Tablo 10. 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Co saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri.....	80
Tablo 11. 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Co saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri.....	80
Tablo 12. 60 ve 300 saniye süre ile kobalt kaplama yapılan MEA'ların yakıt pili performansları.....	84
Tablo 13. Demir metali ile 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları.....	99
Tablo 14. Demir metali ile 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları.....	103
Tablo 15. 0,05Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Fe saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri.....	109
Tablo 16. 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Fe saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri.....	110
Tablo 17. 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Fe saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri.....	111
Tablo 18. 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Fe saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri.....	112

Tablo 19. 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Fe saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	113
Tablo 20. 60 ve 300 saniye süre ile demir kaplama yapılan MEA'ların yakıt pili performansları.....	117
Tablo 21. Nikel metali ile 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları.....	132
Tablo 22. Nikel metali ile 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları.....	135
Tablo 23. 0,05Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Ni saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	141
Tablo 24. 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Ni saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri.....	142
Tablo 25. 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Ni saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	143
Tablo 26. 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Ni saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	144
Tablo 27. 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Ni saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	145
Tablo 28. 60 ve 300 saniye süre ile nikel kaplama yapılan MEA'ların yakıt pili performansları.....	150
Tablo 29. Bakır metali ile 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları.....	162
Tablo 30. Bakır metali ile 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları.....	165
Tablo 31. 0,05Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	171
Tablo 32. 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	172
Tablo 33. 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	173
Tablo 34. 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	174
Tablo 35. 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	175

Tablo 36. 60 ve 300 saniye süre ile bakır kaplama yapılan MEA'ların yakıt pili performansları.....	179
Tablo 37. 30 saniye süre ile Co ve Ni saçtırma yapılmış sandviç yapının numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları	183
Tablo 38. 30 saniye süre ile Co ve Ni saçtırma yapılmış sandviç yapı MEA'nın EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri	184



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Kişi başına elektrik tüketimi, Türkiye 1990-2018.	1
Şekil 2. Türkiye’de sektörlere göre CO ₂ emisyonları 1990-2018	2
Şekil 3. Enerji dönüşümü ve depolanması için Hidrojen kullanımının şematik gösterimi	3
Şekil 4. Yakıt hücresi taleplerine göre maliyet dağılımı	4
Şekil 5. Ticarileşmiş bazı yakıt pili araçları	5
Şekil 6. Platin metalinin yıllık fiyat değişimi (TL/Ons)	6
Şekil 7. Kullanılan elektrolit ve yakıt bileşenleri ile yakıt pili çeşitleri	9
Şekil 8. Yakıt pili sisteminin bileşenleri	10
Şekil 9. a) PEM yakıt pili çalışma mekanizması b) sistem görünüşü	11
Şekil 10. Oksijen bağlanma enerjisinin fonksiyonu olarak oksijen indirgenme aktivitesi	13
Şekil 11. Örnek bir yakıt pili polarizasyon eğrisi	14
Şekil 12. Teorik tahminler, sentez, karakterizasyon ve elektrokimyasal değerlendirmeler arasında yeni katalizörlerin keşif yolculuğu	16
Şekil 13. Oksijen ve OH bağlanma enerjisinin bir fonksiyonu olarak Oksijen azaltma aktivitesindeki eğilimler	17
Şekil 14. İki farklı potansiyelde ve iki farklı oksijen ortamında oksijen indirgenmesi için serbest enerji diyagramı	18
Şekil 15. PEMFC'ler için kobalt tabanlı malzemelerin gelişimi	19
Şekil 16. Epitaksiyel olarak yerleştirilmiş PtCo katmanları	19
Şekil 17. Spesifik aktivite ve <i>d</i> -bant merkez konum değerleri Pt (<i>hkl</i>) yüzeyleri arasında kıyaslama	21
Şekil 18. PtNi atomları arasındaki etkileşimleri ve PtNi alaşımlarının oksijenle bağ yapması	22
Şekil 19. Bimetalik nanopartiküllerin yapıları	23
Şekil 20. Pt ve PtFe alaşımlarının polarizasyon eğrileri	23
Şekil 21. Katotta PGM içermeyen katalizör kullanılan acil durum güç kaynağı / wifi sırt çantası	24
Şekil 22. 25°C'de pH 7'de oksitleyici türlerin üretim oranlarının geçiş metalleri arasında karşılaştırılması	25
Şekil 23. İnce film büyütme yöntemlerinin bazıları.....	30
Şekil 24. Tipik bir Magnetron Saçtırma haznesi	31
Şekil 25. İnert gazla etkileşen hedef malzemesi yüzeyi	32
Şekil 26. Elektronların manyetik akan hareketi	33

Şekil 27. MTI Magnetron saçırma cihazı.....	34
Şekil 28. GDL, Pt/C ve seçilen herhangi bir metalin elektrot yüzeyinde dağılımı	36
Şekil 29. GDL, Pt/C ve seçilen herhangi iki metalin ince film sandviç yapısı	36
Şekil 30. Membran elektrot bileşimlerinin hazırlanma süreci	36
Şekil 31. Tipik çevrimsel voltametri sinyalleri	41
Şekil 32. Yakıt pili sisteminde bir hücrenin in-situ çevrimsel voltametri ölçümü düzeneği ...	42
Şekil 33. İn-situ çevrimsel voltametri laboratuvar uygulaması.....	43
Şekil 34. Tipik bir in-situ çevrimsel voltametri uygulaması voltammogramı	44
Şekil 35. Tipik Nyquist grafiği	46
Şekil 36. Ölçülen empedans spektrumları için eşdeğer devre modeli iki yaylı empedans spektrumları	47
Şekil 37. Yakıt pili test istasyonu.....	48
Şekil 38. Kobalt metali SEM görüntüleri a) 60 saniye b)300 saniye süre ile saçırma yapılmış elektrot yüzeyleri	50
Şekil 39. Kobalt metali kesit görüntüleri a) 60 saniye b) 300 saniye süre ile saçırma yapılmış elektrot yüzeyleri	52
Şekil 40. 60 saniye süre ile saçırma yapılmış Co EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	53
Şekil 41. 300 saniye süre ile saçırma yapılmış Co EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	54
Şekil 42. Kobalt metali temas açıları a) 60 saniye b)300 saniye süre ile saçırma yapılmış elektrot yüzeyleri	55
Şekil 43. 60 saniye süre ile saçırma yapılmış Co XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt	56
Şekil 44. 300 saniye süre ile saçırma yapılmış Co XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt	59
Şekil 45. 60 saniye süre ile saçırma yapılmış Co çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	62
Şekil 46. 300 saniye süre ile saçırma yapılmış Co çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	70
Şekil 47. 60 saniye süre ile saçırma yapılmış Co Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	72
Şekil 48. 300 saniye süre ile saçırma yapılmış Co Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt.....	74

Şekil 48. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Co Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)	75
Şekil 48. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Co Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)	76
Şekil 50. Demir metali SEM görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış elektrot yüzeyleri	85
Şekil 51. Demir metali kesit görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış elektrot yüzeyleri	86
Şekil 52. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt.....	87
Şekil 53. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	89
Şekil 54. Demir metali temas açıları a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış elektrot yüzeyleri	90
Şekil 55. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt	91
Şekil 55. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt (devam).....	92
Şekil 56. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt	94
Şekil 57. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)	97
Şekil 58. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	100
Şekil 58. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)	102
Şekil 59. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	104
Şekil 60. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	106
Şekil 61. 60 ve 300 saniye süre ile demir saçıtırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	114
Şekil 62. Nikel metali SEM görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış elektrot yüzeyleri	118

Şekil 63. Nikel metali kesit görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçırtma yapılmış elektrot yüzeyleri	119
Şekil 64. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	120
Şekil 65. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	121
Şekil 66. Nikel metali temas açıları a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçırtma yapılmış elektrot yüzeyleri	122
Şekil 67. 60 saniye saçırtma yapılmış Ni XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt (devam).....	124
Şekil 67. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt	125
Şekil 68. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt	127
Şekil 69. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	129
Şekil 70. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	133
Şekil 71. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	136
Şekil 71. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam).....	137
Şekil 72. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	139
Şekil 72. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam).....	140
Şekil 72. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	141
Şekil 73. 60 ve 300 saniye süre ile nikel saçırtma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	146
Şekil 74. Bakır metali SEM görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçırtma yapılmış elektrot yüzeyleri	151
Şekil 75. Bakır metali kesit görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçırtma yapılmış elektrot yüzeyleri	152
Şekil 76. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Cu EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	153

Şekil 77. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Cu EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	154
Şekil 78. Bakır metali temas açıları a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçtırma yapılmış elektrot yüzeyleri	155
Şekil 79. 60 ve 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Cu XPS grafiği a)0,05Pt60Cu b)0,05Pt300Cu c)0,1Pt60Cu.....	157
Şekil 80. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Cu çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	160
Şekil 81. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Cu çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	163
Şekil 82. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Cu Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	167
Şekil 83. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Cu Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt.....	169
Şekil 83. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Cu Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)	170
Şekil 84. 60 ve 300 saniye süre ile bakır saçtırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt	176
Şekil 85. 30 saniye süre ile kobalt ve nikel saçtırma yapılmış elektrot yüzeyinin iki farklı büyütmedeki SEM görüntüleri	180
Şekil 86. 30 saniye süre ile kobalt ve nikel saçtırma yapılmış pil kesit SEM görüntüleri	180
Şekil 87. 30 saniye süre ile kobalt ve nikel saniye saçtırma yapılmış EDS grafiği	181
Şekil 88. 30 saniye süre ile kobalt ve nikel saniye saçtırma yapılmış numune temas açısı ...	181
Şekil 89. 30 saniye süre ile Co ve Ni saçtırma yapılmış sandviç yapı çevrimsel voltametri grafiği	182
Şekil 90. 30 saniye süre ile Co ve Ni saçtırma yapılmış sandviç yapının Nyquist diyagramı	183
Şekil 91. 30 saniye süre ile Co ve Ni saçtırma yapılmış sandviç yapı yakıt pili performans sonuçları	185

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

C	Coulomb
E	Yakıt Pilinden Ölçülen Potansiyel
E_o	Elektronların enerjisi
F	Faraday Sabiti
i	Akım
n	Reaksiyon Sonucu Oluşan Elektron Sayısı
P	Yakıt Pilinden Ölçülen Güç
RHF	Toplam Ohmik Direnç
R_{mt}	Kütle Aktarım Direnci
R_{ct}	Yük Aktarım Direnci
Z	Empedans
ΔG	Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH	Entalpi
ΔT	Termal Enerji
ΔS	Entropi

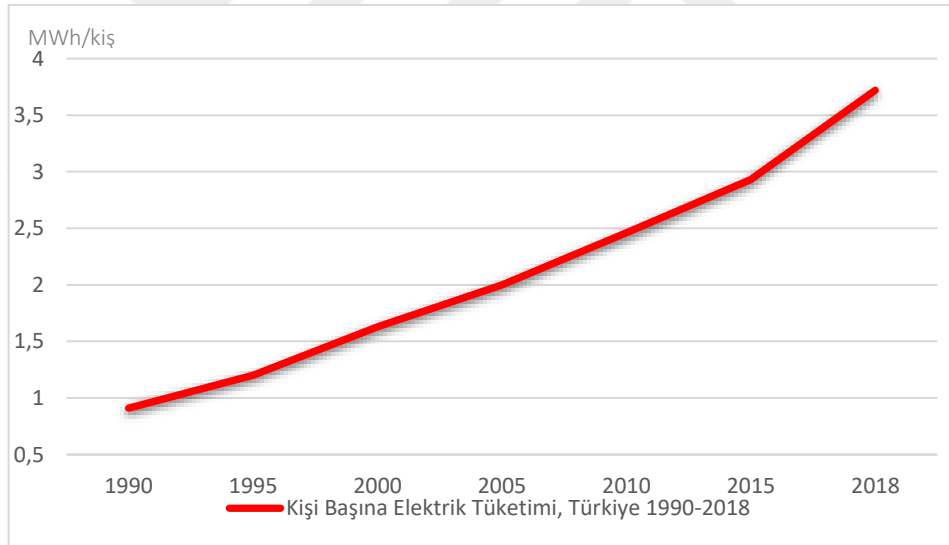
Kısaltmalar

AFC	Alkali Yakıt Pili
CV	Çevrimsel Voltametri
CVD	Kimyasal Buhar Çöktürme Yöntemi
CNT	Karbon Nanotüp
DC	Doğru Akım
DFT	Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DFAFC	Doğrudan Formik Asit Yakıt Pili
DMFC	Doğrudan Metanol Yakıt Pili
DOE	Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı
ECSA	Elektrokimyasal Yüzey Alanı
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
EMF	Elektromotor Kuvvet
FCEV	Yakıt Pili Elektrikli Araç
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
HFR	Yüksek Frekanslı Direnç

HOR	Hidrojen Oksidasyon Reaksiyonu
IEA	Uluslararası Enerji Kuruluşu
NAFION	Sülfonatlı Tetrafloroetilen Tabanlı Floropolimer Kopolimeri
NP	Nanopartiküller
NSTF	Nano Yapılı İnce Film
MCFC	Erimiş Karbonat Yakıt Pili
MEA	Membran Elektrot Birleşimi
ORR	Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
OCV	Açık Devre Potansiyeli
PAFC	Fosforik Asit Yakıt Pili
PEM	Polimer Elektrolit Membran
PEMFC	Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili
PGM	Platin Grubu Metaller
PFSA	Perfulorosulfonik Asit
SCCM	Dakikada Akan Santimetreküplük Akış Oranı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SOFC	Katı Oksit Yakıt Pili
UHV	Çok Yüksek Vakum
XPS	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
3D	Üç Boyutlu

GİRİŞ

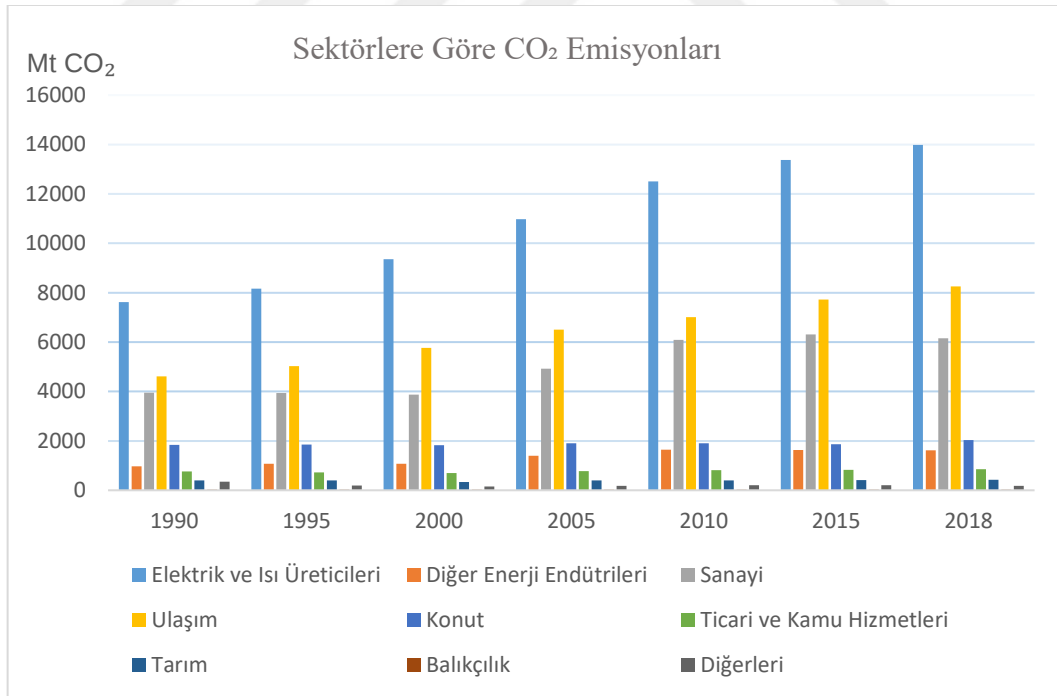
Gelişen teknoloji olanakları insanların günlük enerji taleplerine artış olarak yansımıştır. Önceki yüzyılda sadece aydınlanma ve ısınma için tüketilen enerji talebinin üzerine bu yüzyılda evlerde her odada ayrı ayrı kullanılan teknolojik aletler de yerini almıştır. Bunun yanında dünya nüfusundaki artış, enerji sektöründeki artan talep hacminin en temel nedenlerinden biri olmuştur. Her ülke geliştirdiği politikalar ile kendi vatandaşları için geresinim duyulan enerjiyi sağlamaya çalışmaktadır. Ülkelerin enerji konusunda bağımsız olmaları ve herhangi başka bir ülkeye ihtiyaç duymaması günümüz dünyasında bağımsızlık bildirgesi niteliğindedir. Enerjinin üretimi, depolanması ve talep kadarının arz edilmesi başlı başına yönetilmesi gereken politikalardır. Uluslararası enerji kuruluşu (IEA) verileri ışığında Türkiye’deki kişi başı elektrik tüketimi talebindeki artış Şekil 1’de görülmektedir. Elektrik tüketimindeki talep artışı son 1990-2018 yılları arasında hızla artmaktadır (Anonymous 2019).



Şekil 1. Kişi başına elektrik tüketimi, Türkiye 1990-2018(Anonymous 2019).

İnsanoğlu doğada zararlı izler bırakmadan gerekli enerjiyi karşılayamamaktadır. Hayattaki ihtiyaçlarımızı karşıladığımız her sektörde enerji kullanımı ve bunun sonucu olarak çevreye zararlı karbondioksit (CO₂) gazı salınımı gerçekleşmektedir. Mevcu enerji sektörü incelendiğinde; üretilen elektriğin%65’i fosil yakıtlardan karşılanmaktadır ve bu durum, mevcut küresel enerji sisteminin omurgasıdır. Seçenekler arasında yenilenebilir enerjinin çoğu %16 ile hidroelektrik tarafından üretilirken, güneş enerjisi %1,2 ve rüzgâr enerjisi %4 ile daha az katkı sağlamaktadır (Bogdanov *et al.* 2019). 20.yy’da nüfus artışı ile aynı oranda enerji talebi oluşurken 1970-2015 yılları içerisinde talep 5 katına çıkmıştır. Yenilenebilir enerjilerin toplam

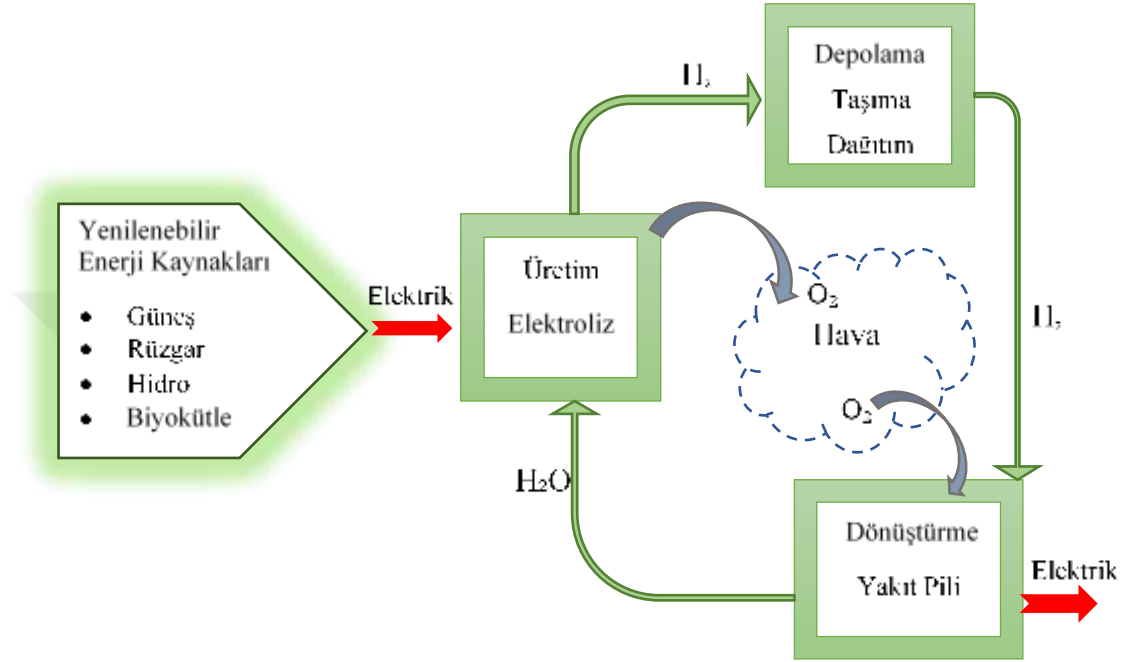
elektrik üretimine katkısı, 1970 'dekiyle aynı oranla yani 2015 yılında da %23 olmuştur ama bu dönem zarfında elektrik talebindeki artış hızlanmıştır. Ancak gelecekteki on yıllarda oluşacak gelişmelerin önemli ölçüde farklılık göstermesi beklenmektedir. Toplam enerji tüketimi geçmişe göre çok daha ılımlı bir hızla artış gösterecek ve 2060 yılına kadar talebin üçte biri kadar yenilenebilir enerji arzı sağlanması beklenmektedir. Elektrik tüketiminin ise bu dönemde ikiye katlanması beklense de bu bile 1970 ile 2015 yılları arasında görülen beş kat artışla karşılaştırıldığında yenilenebilir enerji sektörü büyümesinde önemli bir yavaşlamadır (Schiffer *et al.* 2018). Hammadde olarak kullanılan malzeme eğer geçtiğimiz yüzyıl içerisinde üretilmiş ve gelecek yüzyılda da üretilebilecekse bu hammaddelerden elde edilmiş enerjiye yenilenebilir enerji denir. Bunun yanında binlerce yıllık fosil ve kayaçlardan oluşan fosil yakıtlar yenilenemez enerji türüdür ve çevre kalitesi üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır (Khan *et al.* 2020). Şekil 2’de görüldüğü gibi CO₂ gazı emisyonunun en çok olduğu sektör elektrik ve ısı üretimidir. Dünyanın yaşanabilir bir yer olarak kalması için; çevreye verilen zararın en düşük düzeyde kalması, kullandığımız elektrik enerjisinin veya herhangi bir eşyanın minimum karbon salınımı ile oluşturulmuş olması tercih edilmelidir. Yakıt yanmasından kaynaklı CO₂ gazı ve sera gazlarının salınımının iklim değişikliklerine neden olması ve çevresel olaylar üzerindeki etkisi toplumları yenilenebilir enerji kaynaklarına yönleltmelidir.



Şekil 2. Türkiye’de sektörlere göre CO₂ emisyonları 1990-2018 (Anonymous 2020).

Dünyada enerji taleplerindeki artış her sektörde görülmektedir. Özellikle gelecek çeyrek asırda ulaşım sektöründe içten yanmalı motorların yerine elektrikli araçların geçeceğine dair bir eğilim beklenmektedir. Örneğin Avrupa’da, birçok şehir merkezine içten yanmalı motorlu

araçların giriş izni yoktur. Elektrikli otomobil tercihi son on yılda hızla büyümüş, küresel elektrikli binek otomobil stokları 2018'de bir önceki yıla göre %63 artışla 5 milyonu geçmiştir (Scott *et al.* 2020). Dünya araç filosu 2050 yılında 2,200 milyon araca çıkması ve ortalama içten yanmalı motorlu taşıtlar için %26, hibrit elektrikli taşıtlar için %53 ve akülü elektrikli taşıtlar için %19 olması beklenmektedir. Temiz bir doğa ve daha temiz bir gelecek için hidrojen enerjisi her alanda uygulanabilir en önemli seçeneklerden biridir.

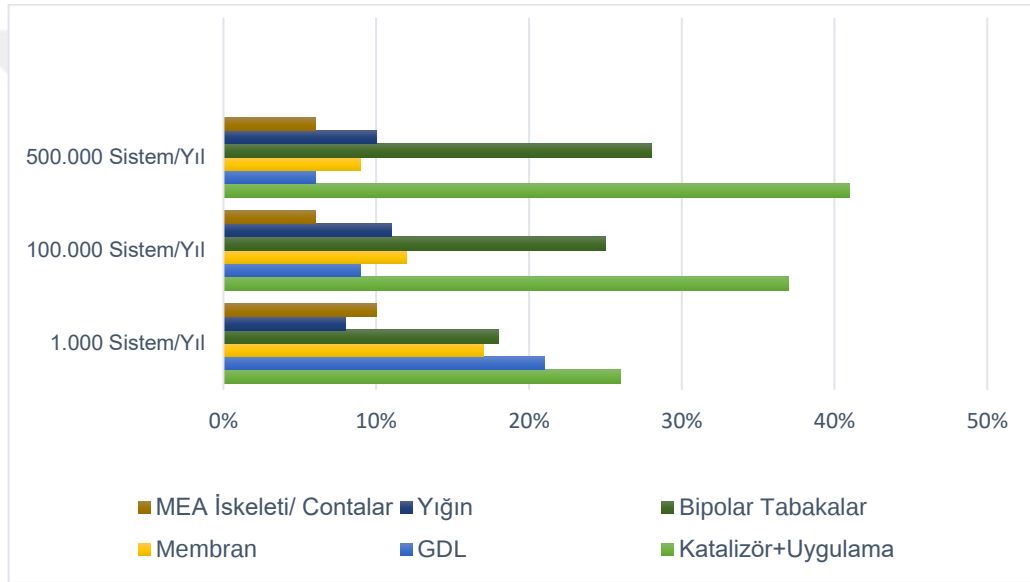


Şekil 3. Enerji dönüşümü ve depolanması için Hidrojen kullanımının şematik gösterimi

Hidrojen, yenilenebilir enerji kaynaklarından güç alarak ve su elektrolizi yöntemi ile üretilir. Şekil 3’de enerjinin dönüşümü ve depolanması için hidrojenin kullanılabilirliğine ait şematik gösterim verilmiş ve gerekli yatırımlar tamamlandığında hidrojenin yenilenebilir enerji için ne kadar önemli olduğu gösterilmiştir. Şekildeki yöntemlerle üretilen hidrojen depolanır ve gerektiğinde elektrik dağıtımı için yakıt pili hücresinde talep üzerine kullanılabilir. Yakıt pilleri teknolojisi sıfır emisyon ve yüksek verimliliği ile çevre dostu bir yenilenebilir enerji türüdür. Avantajları ise sessiz çalışma, küçük ve büyük boyutlar farkı olmadan yüksek verimliliğe sahip olmasıdır. Yakıt pilleri, içten yanmalı motorlara ve kurşun asitli akülere toplumsal bağımlılığı azaltmak için hayati bir alternatif enerji çözümü olarak ortaya çıkmıştır (Li *et al.* 2010).

Bazı uygulamalar için yakıt pillerinin ticari kullanımı günümüzde mevcuttur; ancak yakıt pillerinin çok sayıda kullanımda yaygın olarak uygulanmasına ulaşılmadan önce temel zorluklar devam etmektedir. Honda, Toyota veya BMW gibi büyük ticari kuruluşlar yakıt pili ile çalışan arabalara büyük yatırımlar yapmakta hatta Nikola adındaki bir firmanın kuruluş amacı yakıt pili ile çalışan ticari kamyonlar tasarlamak ve piyasaya sürmektir. Honda Clarity,

Toyota Mirai, General Motors ZH₂ ve Hyundai Tucson FCV diğer ticari araç örnekleridir. Özellikle Toyota 2008 yılından bu yana katalizörler ve aracın tasarımında geniş çalışmalar yaparak 2015’de seri üretime başladıkları Mirai modeli ile 1,8 kat performans artışı sağlamışlardır (Yoshida and Kojima 2015). Yapılan yatırımlara rağmen yakıt pili ile çalışan araçların maliyetleri yüksektir ve ticari pazarda tutunmakta zorluk çekmektedir. Özellikle yakın gelecekte ticari olarak daha geniş bir yelpazede arz sağlanması için yakıt pili maliyet problemi çözülmelidir. Yakıt pili maliyeti artan talep doğrultusunda artış göstermektedir. Amerika Birleşik Devleti Enerji Bakanlığı (DOE) çalışmalarında da görülmüştür (Wang *et al.* 2020). Şekil 4’de görüldüğü gibi yakıt pili teknolojisine talebin artışı maliyet yükünde artış olarak beklenmektedir. Özellikle en temel maliyet yükü grafikte de görüleceği üzere katalizör bileşenine aittir.



Şekil 4. Yakıt hücresi taleplerine göre maliyet dağılımı

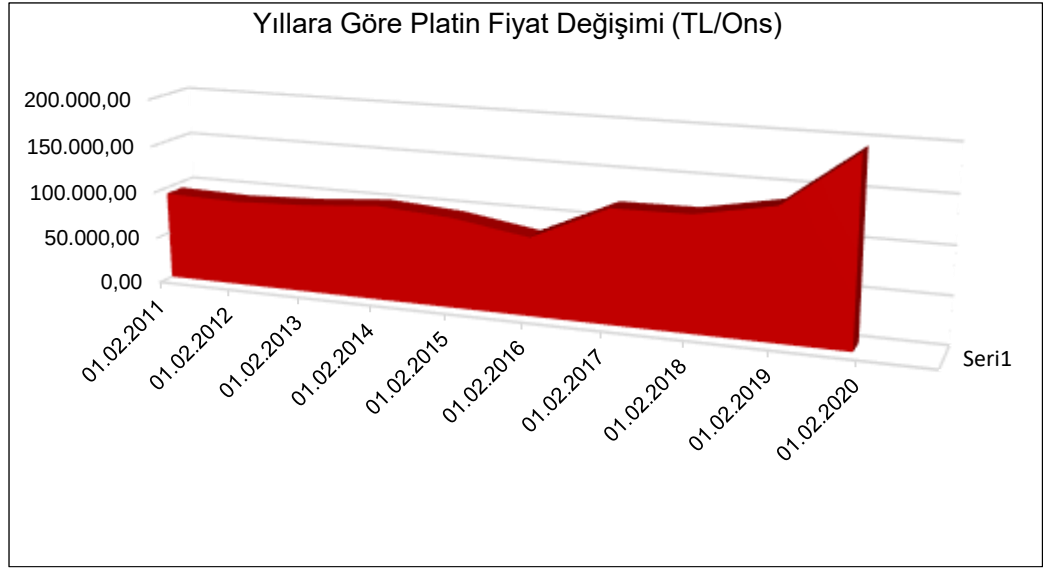
PEM yakıt pilleri önceleri sadece sabit uygulamalarda tercih edilse de son 10 yıldır yapılan yatırımlar ile yakıt pili ile çalışan araçlar ticarileşmiş, geçtiğimiz yıl 7000 adet yakıt pili elektrikli araç (FCEV) satılmıştır. Pratikte ticarileşmiş görünse de DOE tarafından belirlenen çalışma koşullarını henüz sağlayamamıştır. Hem maliyet hem de dayanım olarak belirlenen standartları yakalamakta zorlanmaktadır. (Borup *et al.* 2020). Şekil 5’de ticari bazı örnekler verilmiştir. FECV katalizörlerinin getirdiği maliyet yükünü azaltma adına son yirmi yılda Toyota Mirai’de 2002’de yaklaşık 0,37 mgPt cm⁻²’ye iken, 2016 mevcut tek hücreli laboratuvar testlerinde 0,125 mg Pt cm⁻²’ye düşüşü sağlanmıştır (Osmieri *et al.* 2020).



Şekil 5. Ticarileşmiş bazı yakıt pili araçları (Wang *et al.* 2020).

Yakıt pilleri, gaz veya sıvı halindeki reaktiflerin kimyasal "serbest enerjisini" elektrik enerjisine dönüştüren cihazlardır. Herhangi bir dönüştürücüye ihtiyaç duymadan kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine çevirmesi en önemli avantajlarından biridir. Termal işlemiden ziyade bu elektrokimyasal işlem nedeniyle, yakıt pilleri Carnot verimliliği ile sınırlı değildir, bu nedenle daha yüksek verimliliklere izin verir (Lipman *et al.* 2019). Mekanik kayıplar yaşanmadan enerji dönüşümü sağlaması ve yüksek verimi yakıt pilini gelecek vaad eden ve geliştirilmesi gereken bir teknoloji yapar. Genel olarak yakıt pili teknolojisinin kalbi elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği katalizörlerdir.

Katalizörde kullanılan pahalı metallerden biri olan platinin getirdiği mali yük yakıt pili teknolojisinin önündeki en büyük engellerden biridir. Katalizör olarak kullanılan metalin dışında, çeşitli destek malzemeleri de geliştirilebilir. Çeşitli metaller katalizörlerde aktif olarak kullanılır ve kullanılan metalin nadirliği veya maliyeti sistem için sorun teşkil edebilir. Bunlara platin grubu metalleri (PGM) örnek olarak verebiliriz. Platin (Pt), rutenyum (Ru) veya paladyum (Pd) gibi metaller PGM olarak bilinirken Platin grubu olmayan metaller ise bu çalışmada da kullandığımız kobalt (Co), nikel (Ni), bakır (Cu) ve demir (Fe) gibi maliyeti daha düşük ve tedarik sorunu olmayan metallerdir. Platinin getirdiği maliyet yükünü daha ucuz metalleri bir araya getirerek azaltmayı pek çok çalışma ile bilim insanları hedeflemektedir. Şekil 6'da görüldüğü üzere platinin artan fiyatı karşısında yakıt pili teknolojisinin maliyet sorununa çözüm aranmalıdır (Borsa İstanbul, 2020).



Şekil 6. Platin metalinin yıllık fiyat değişimi (TL/Ons) (Borsa İstanbul, 2020).

Yakıt pili sistemlerinin merkezindeki sınırlayıcı faktör katot tarafında yürüyen oksijenin indirgenmesi (ORR) mekanizmasıdır. Platin; yakıt pili sisteminde hem anot hem de katot taraflarında kullanılır ve ana maliyet nedenlerinden biridir. Çeşitli ucuz metallerle (Fe, Co, Cu, Ni vb.) çeşitli kombinasyonlardaki deneyler ORR mekanizmasının sınırlarını aşmaya ve katot tarafı için aktiviteyi arttırmaya çalışılmıştır. Özellikle ucuz metaller üzerine yapılan çalışmalar kobalt ve nikelin en önemli seçeneklerden biri olduğunu göstermektedir. Ucuz metaller kullanılarak geliştirilmeye çalışılan katalizörlerden sadece birkaç örnek bile bimetalik katalizörlerin gelecek vaad ettiğini göstermektedir. Yapılan çalışmalarda bilim insanları platinin yüzeydeki dağılımını ve yüzeye özgül aktivitesini geliştirmek için çeşitli yenilikçi yaklaşımlarda bulunmuşlardır. Brookhaven Ulusal Laboratuvarında yapılan araştırmada platini-tek tabakalı katalizör olarak geliştirilmiş ve tüm platin atomlarını partikül yüzeyine yerleştirerek nanopartikülün kütlesinde minimum platin kullanımı sağlanabilmiştir (Zhang *et al.* 2004). Bu çalışma ile platin/karbon (Pt/C) yapısına göre iki kat daha fazla aktiviteye sahip olunabildiği gözlemlenmiştir.

Argonne Ulusal Laboratuvarında yapılan bir çalışmaya göre ise sentezlenen (111) yönelimine sahip platin nikel (PtNi) iyi şekilde modüle edilmiş bir PtNi (111) tek kristalini üst üste bindirerek “Pt-yüzey” üzerinde verimli ORR aktivitesi gösterdiği belirtilmiştir. Pt₃Ni (111) yüzeyinin ORR için Pt (111) yüzeyine oranla 10 kat daha aktif olduğu gözlemlenmiştir (Stamenkovic *et al.* 2007). Son yıllarda yakıt pilleri gelişimi için dayanıklılığı ve maliyeti dengelemek adına platin katalizörü stabilitesi için geçiş metalleri ile alaşımlamadan da faydalanır. Aktif yüzey alanı kaybını önlemeye yönelik diğer yaklaşımlar arasında Pt nanopartiküllerinin bimetalik malzemelerle kümeler halinde süslenmesi, karbon desteğin grafitleştirilmesi veya farklı katalizör destek materyallerinin kullanılması gibi farklı yöntemler

incelenmiştir. Küresel ikili platin alaşımları (PtNi, PtCo) sistemleri denenmiş ve Pt kaplaması ve yüzey altı alaşımlarının kompozisyonlarındaki manipülasyonlar ORR aktivitesinde ve dayanıklılığında etkin bir iyileşmenin sağlanabileceği gösterilmiştir (Oezaslan *et al.* 2012). Katalizör nanopartiküllerinin sentezi ve platin yüklenmesinde, nanopartiküllerin şekli, partikül boyutu, dağılımı, yoğunluğu, partiküller arası mesafe, elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı (ECSA), destek etkisi gibi birçok önemli faktör dikkate alınmalıdır (Alexeeva *et al.* 2016).

Saçtırma ile biriktirme, platin veya bimetalik malzemelerin nanopartiküllerini, katalizörünün hem metal kullanımını hem de ORR aktivitesini geliştiren düşük Pt yüklemeli ve homojen partikül dağılımına sahip bir altlık üzerinde kontrollü ve muntazam dağıtımı için tercih edilir. Karbon bazlı destek, metal oksitler ve oksit karbon kompozitlerindeki Pt birikiminden bimetalik katalizörlerin ve membran elektrot bileşiminin (MEA'lar) imalatına kadar değişen, püskürtmeli biriktirme, yakıt hücresi elektrokatalizinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Çögenli *et al.* 2015). Bu çalışma kapsamında katot yüzeyinde farklı miktar platin içeren elektrotlar hazırlanmış ve ticari kullanım miktarı refrans alınmıştır. Ticarileşmiş araçlarda anot yüzeyinde 0,05 mg Pt cm⁻² ve katot yüzeyinde 0,325 mg Pt cm⁻² kullanımından kaynaklı araştırmasını yaptığımız elektrot yüzeyleri 0,05 ile 0,4 mg Pt cm⁻² arasında değişiklik göstermektedir (Wang *et al.* 2020). Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar aşağıda sıralanmıştır.

- Ticari olarak satın alınan Tanaka (Pt/C, %67) gaz difüzyon tabakalarına (GDL) Sprey yöntemiyle uygulanmış farklı platin yüklemelerine sahip elektrot zeminleri hazırlanmıştır. Platin yükleme miktarları 0,05 ile 0,4 mg Pt cm⁻² arasında artan doğrultuda değiştirilmiştir.
- Hazırlanan yüzeylere 60 ve 300 saniye süresince magnetron saçtırma yöntemiyle dört farklı metal (Co, Fe, Ni, Cu) türünde ince film kaplama yapılmıştır.
- Katot tarafı olarak kullanılacak bu elektrotlar hazırlanmış ve sadece Tanaka kullanılarak oluşturulmuş anotlar ile MEA yapıları bir araya getirilmiştir.
- MEA'ların fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları incelenmiştir.

Bu çalışmada yakıt pili katalizöründe kullanılan platin miktarını azaltmak için magnetron saçtırma yöntemi kullanılarak ucuz metaller ile ince film kaplama yapılmıştır. Hazırlanan elektrokatalizörlerle daha az platin kullanarak daha yüksek aktivite hedeflenmiş, yakıt pili teknolojisinin önündeki maliyet engeline çözüm bulmaya odaklanılmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Yakıt Pilleri

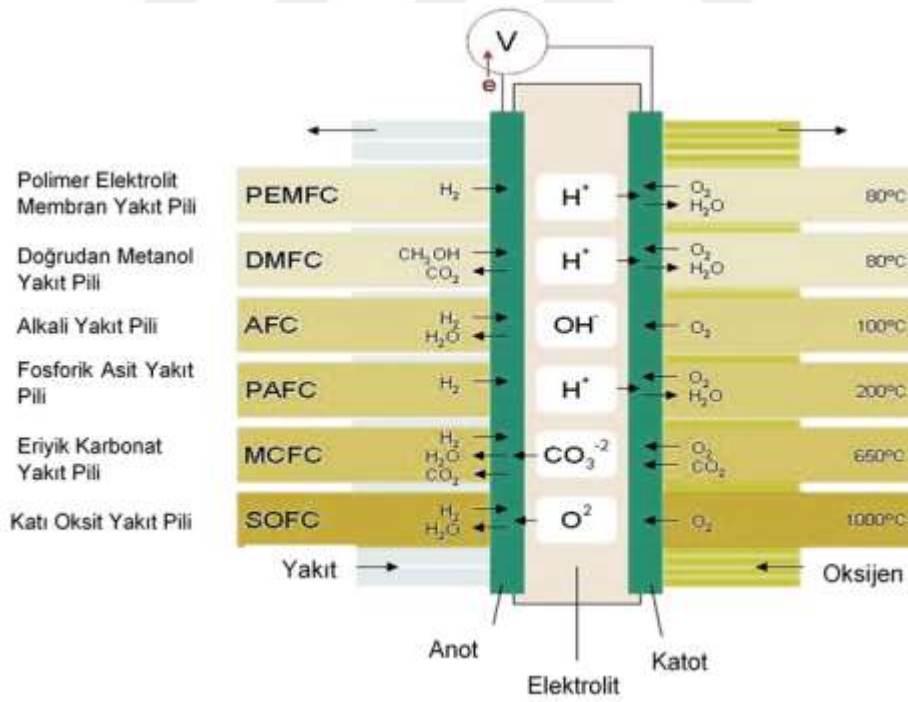
Yakıt pilleri; iki yarı reaksiyonun birbirini tamamlaması ve bu reaksiyon sonucu oluşan bağ enerjisinden faydalanılması mantığı ile çalışır. Doğrudan kimyasal enerjiyi, elektrik enerjisine çevirebilmesi diğer dönüştürücülere kıyasla daha yüksek verim ve daha düşük emisyon olarak ortaya çıkar. Yakıt pili bunların yanında çevreci olması ile dikkat çekmektedir. Enerji dönüşümü sırasında çevreye zehirli gazlar salınmaz ve mekanik bir dönüşüm olmamasından dolayı sessizdir. Diğer enerji dönüştürücülerde ise ısıtma işlemi, türbin, jeneratör, mekanik parçalar gibi ara ekipmanlar ile dolaylı bir yol söz konusudur. Yakıt pilinde herhangi başka bir ekipmana ihtiyaç duyulmadan kimyasallardan meydana gelen iyonik yük doğrudan elektronik yüke çevrilir ve elektrik enerjisini daha az kayıpla elde etmiş oluruz. Yakıt pili teknolojisinin kullanılan malzeme ve elektroda göre birçok çeşidi vardır. Proton ileten membran kullanılıyor ise **Polimer Elektrolit Membran**, Fosforik asit elektrolit kullanılıyor ise **Fosforik Asit Yakıt Pili** gibi kullanılan elektrolit ismine göre adlandırma yapılmaktadır. Pek çok yakıt pili türü ve bu türlere uygun elektrolitler ve çalışma koşulları bulunmaktadır. Bunların her birinin bileşenleri dahilinde avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Yakıt pilinin türüne göre yakıt beslemesi yapılır (Gröger *et al.* 2015). Yakıt pili çeşitleri Tablo 1’de görüldüğü gibi farklı çalışma sıcaklıklarında, kullanılan elektrolit türlerinde ve kullanım amacına göre farklılıklar göstermektedir. Kullanım alanı genişliği düşük sıcaklıklar nedeniyle polimer elektrolit yakıt pili için daha fazladır. Farklı elektrolit türlerine yakıt pili membranı üzerinde seçici geçirgenlikleri Şekil 7’de verilmiştir (Töpler and Lehmann 2016). Bütün çeşitler arasından ticarileşmiş ve en yaygın kullanıma sahip olan polimer elektrolit membran yakıt pili ile çalışacağız.

Batarya teknolojisinde şarj edilebilen ve şarj edilemeyen piller anot ve katodun kimyasal veya elektrolit bileşenleri kapalı sistem içerisinde. Yakıt pili ise açık bir sistem olup enerjisinden faydalanılacak kimyasallar sisteme beslenmelidir. Açık ve kapalı sistem olmaları ile birbirinden net farklılıkları olmasının yanında her iki türde DC elektrik çıktısı ile birbirine benzemektedir

Tablo 1. Yakıt pili çeşitleri ve kullanım alanları

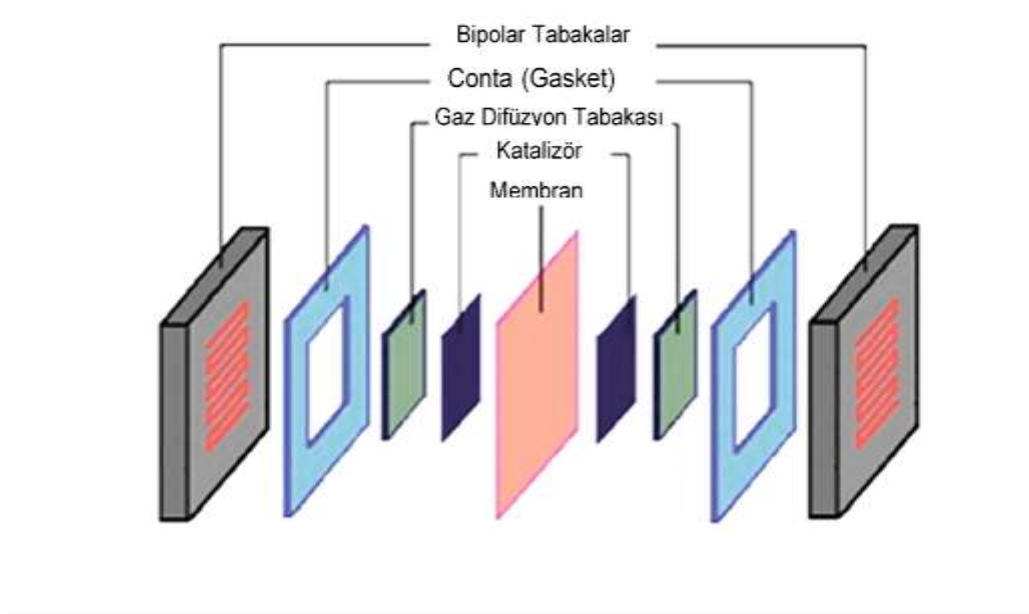
Yakıt Pili Tipi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı	Yakıt/Oksidan	Uygulama Alanları
Alkali Yakıt Pili	Potasyum Alkali	60-90°C	Saf H ₂ / Saf O ₂	Ulaşım Sektörü
Polimer Elektrolit Membran Yakıt Pili	Proton İleten Membran	50-80°C	H ₂ /O ₂ , Hava	Ulaşım Sektörü Taşınabilir Uygulamalar
Doğrudan Metanol Yakıt Pili	Proton İleten Membran	80-130°C	Metanol/O ₂ , Hava	Ulaşım Sektörü
Fosforik Asit Yakıt Pili	Fosforik Asit	160-220°C	Doğal Gaz, Biyogaz, H ₂ /O ₂ , Hava	Sabit Güç Uygulamaları
Eriyik Karbonat Yakıt Pili	Eriyik Alkali Karbonat Grupları	620-660°C	Doğal Gaz, Biyogaz, Karbon Gaz H ₂ / Saf O ₂	Sabit Güç Uygulamaları
Katı Oksit Yakıt Pili	Zirkonyum Oksit	80-1000°C	Doğal Gaz, Biyogaz, Karbon Gaz H ₂ / Saf O ₂	Sabit ve Yedek Güç Kaynağı Uygulamaları

**Şekil 7.** Kullanılan elektrolit ve yakıt bileşenleri ile yakıt pili çeşitleri (Töpler and Lehmann 2016).

Polimer Elektrolit Membran (PEM) Yakıt Pilleri

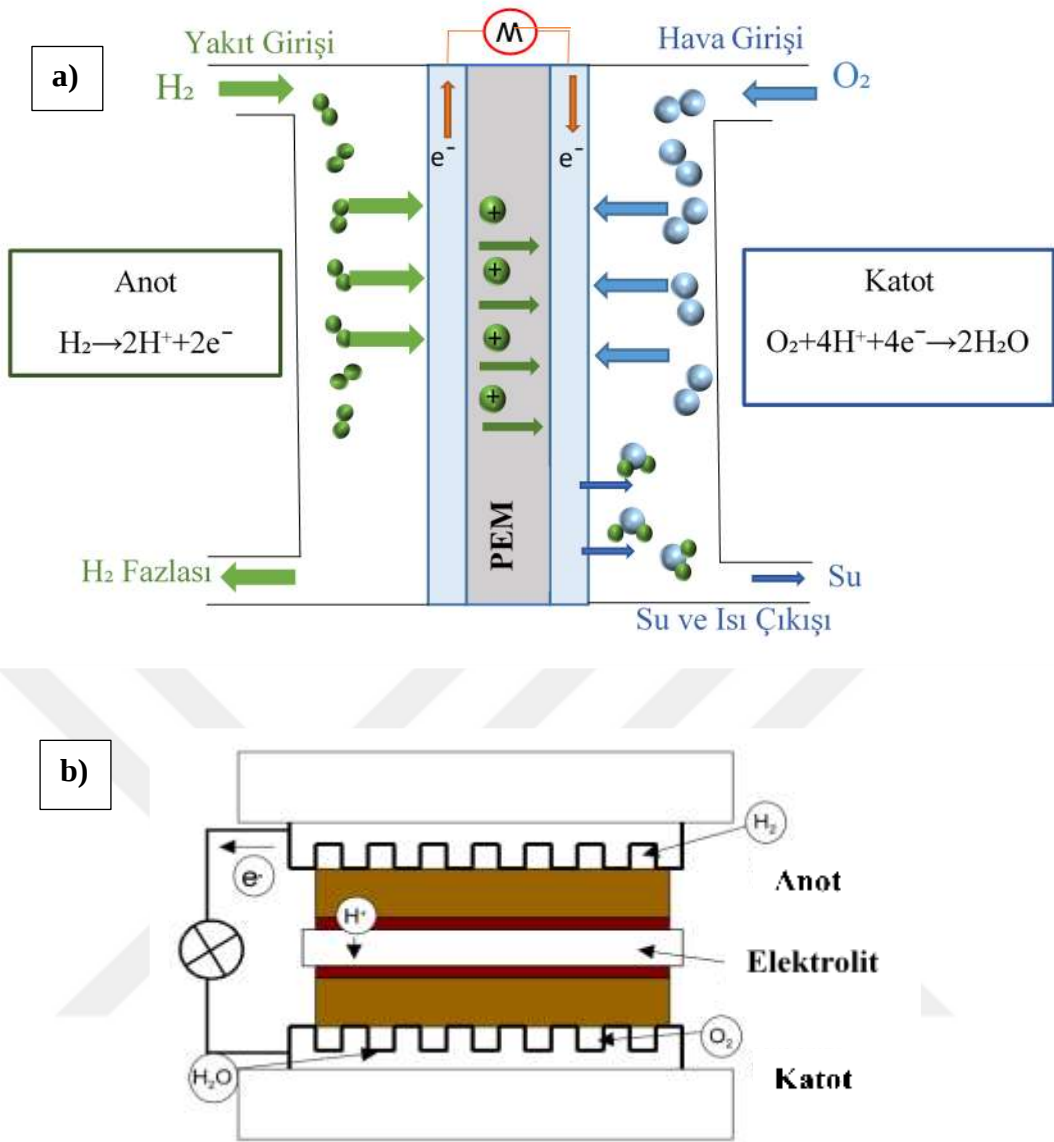
PEM tipi yakıt pilleri sessiz çalışması, yüksek güç yoğunluğuna sahip olması ve düşük sıcaklıklarda çalışmaları nedeniyle araştırmacılar tarafından giderek artan bir ilgiye sahiptir. Yakıt pili yakıt içindeki kimyasal enerjiyi sürekli ve izotermal bir süreçle doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren, basit ve statik bir cihazdır (Larminie *et al.* 2005). Yakıt pili sisteminin iskeleti membran elektrot birleşimi MEA anot ve katot yüzeylerin seçici geçirgen membran ile bir araya gelmesiyle oluşur. Nemli ortamda iyonların transferine olanak sağlayan membran anot ve katodu birbirinden ayırır (Martin *et al.* 2013).

Katalizör kimyasalı kumaş veya kâğıt olarak tercih edilen gaz difüzyon tabakasının (GDL) üzerine yerleştirilir, yakıt ve oksidan olarak kullanılan kimyasal beslemenin katalizör yüzeyine gerekli homojenlikte dağılmasına olanak sağlanır (Millington *et al.* 2011). Tercih edilen GDL yüzeylerinde kâğıt ve kumaş gibi olma özelliklerinin yanında farklı oranlarda politetrafluoroetilen (PTFE) grubu eklenir ve bu da reaksiyonlar sonucu oluşan suyun daha kolay uzaklaşabilmesi için gerekli hidrofobik yapıyı sağlamak amaçlıdır. GDL yüzeyine yerleştirilen katalizörlerde elektrokimyasal olaylar meydana gelir ve sistemin parçaları olan bipolar tabakalar sayesinde akım toplama işlemi sağlanır. Şekil 8’ de görüldüğü üzere sistemin bileşenlerinden bir diğeri olan conta (gasket) bipolar tabakalar arasındaki etkileşime engel olur (Park *et al.* 2012).



Şekil 8. Yakıt pili sisteminin bileşenleri

PEM yakıt pili düzeneğinde bütün elektrokimyasal reaksiyonlar katalizör yüzeyinde gerçekleşir. Şekil 9.a ve b’de görüldüğü gibi PEM yakıt pili sistemi anot ve katodu birbirinden ayıran membran, iyonik yükün korunması ve elektronik yüke döndürülmesi için gerekli ekipmanlardan oluşmaktadır.



Şekil 9. a) PEM yakıt pili çalışma mekanizması, b) sistem görünüşü

Hidrojen oksidasyon reaksiyonları

Anot ve katot arasında gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlarda anot tarafına hidrojen (H₂) gazı beslenirken katot tarafına oksijen (O₂) gazı beslemesi yapılır. Ürün olarak su ve ısı açığa çıkar. Anot reaksiyonlarında hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) meydana gelirken katot tarafında ise oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) meydana gelir. Anot reaksiyonlarının gerçekleştiği tarafta sisteme beslenen H₂ gazı reaksiyon sonucu 2H⁺ ve 2 e⁻ ayrılarak yükseltgenir. Seçici geçirgen membran H⁺ iyonların membrandan geçmesine izin verir.

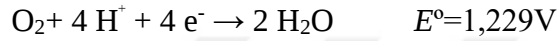


Membran iyon yükünü transfer ederken elektron yüküne karşı yalıtkan tavır sergiler. Böylece elektron yükü membran tarafına değil dış devreye doğru ilerlemek zorunda kalırlar.

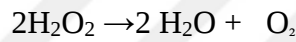
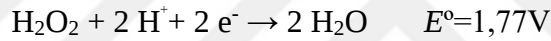
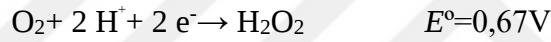
Kullanılan seçici membran perflorlanmış sülfonik asit içeren polimer Nafion yapısıdır. Yapısında bulunan SO_3^- gruplarının negatifliği katot tarafına geçmek isteyen pozitif yükler için önemli bir parametredir.

Oksijen indirgenme reaksiyonları

Katot tarafında gerçekleşen reaksiyonlar ise anoda göre daha karmaşıktır. Oksijenin indirgenmesi (ORR) ara basamaklar içeren ve farklı ilerleyebilecek reaksiyon mekanizmalarına sahiptir (Vielstic *et al.* 2003). PEM yakıt pilindeki en önemli sorunlardan biri katottaki ORR reaksiyonunun asidik ortamdaki yavaş kinetik hızıdır. Yakıt pillerinde, maksimum verimin elde edilebilmesi ve karbon destek ile diğer malzemelerin peroksit tarafından korozyona uğramaması için 4 elektronlu yolu izleyen indirgenmenin gerçekleştirilmesi istenir.

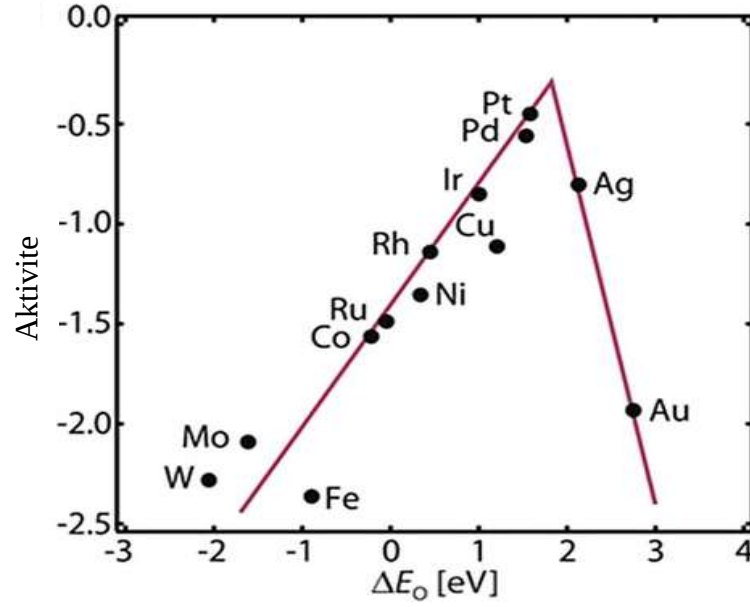


İki elektronlu yol hidrojen peroksitin oluştuğu yakıt pili için koroziv ve membran için zararlı bir reaksiyondur (Sethuraman *et al.* 2009).



Katalizörlerin aktivitesinin yüksek olması için yüzeye adsorplanan reaktanların kimyasal bağlarını koparacak kadar güçlü bir adsorpsiyon olmalı ve yüzey reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin zayıf bağlanması sonucu kolayca salıverilebilmelidirler. Bu ideal durum ‘**Sabatier İlkesi**’ olarak bilinir ve belirli bir reaksiyon için katalizör aktivitesinin bağlanma enerjisine karşı grafik edilmesi ile elde edilen volkan grafiği ile katalizörlerin aktiviteleri gösterilir.

ORR reaksiyonu için platin bilinen en iyi metal katalizördür. Platinin maliyeti ve yerküredeki sınırlı oluşundan kaynaklı katalizör olarak kullanılabilecek çeşitli metal türleri değerlendirilmektedir. Bunların en başında halen FECV ticari araçlarda da kullanılan kobalt metali gelmektedir. Son yıllarda nikel içinde iyi sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 10’ da atomik oksijenin farklı metallere bağlanma enerjilerini gösteren volkan grafiği verilmektedir ve platinin en yüksek, sonra Cu, Ni, Co ve Fe metallerinin geldiği görülmektedir.



Şekil 10. Oksijen bağlanma enerjisinin fonksiyonu olarak oksijen indirgenme aktivitesi (Wang *et al.* 2018).

Yakıt pillerinde termodinamik ve polarizasyon eğrileri

Yakıt pilleri diğer kimyasal enerji dönüştürücülerin aksine açık sistemlerdir ve sisteme yakıt ve oksidan beslendiği müddetçe enerji dönüşümü sağlanır. Beslemesi yapılan kimyasalların bağ enerjilerini katalizörler yardımıyla elektronik yüke çevirir. Katalizörlerde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar elde edilen enerjinin temel kaynağıdır. Reaksiyona girenlerin Gibbs enerjisi ile reaksiyondan çıkan ürünlerin Gibbs enerjisi farkı bize bütün reaksiyon sonucunda elde edeceğimiz enerjiyi verecektir. Gibbs serbest enerji değişimini şöyle açıklayabiliriz;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Serbest enerji değişimini veren bu denklemde G Gibbs enerjisini, H entalpiyi, T mutlak sıcaklığı ve S entropiyi temsil etmektedir. Yakıt pilleri için termodinamik eşitlik potansiyelini incelersek;

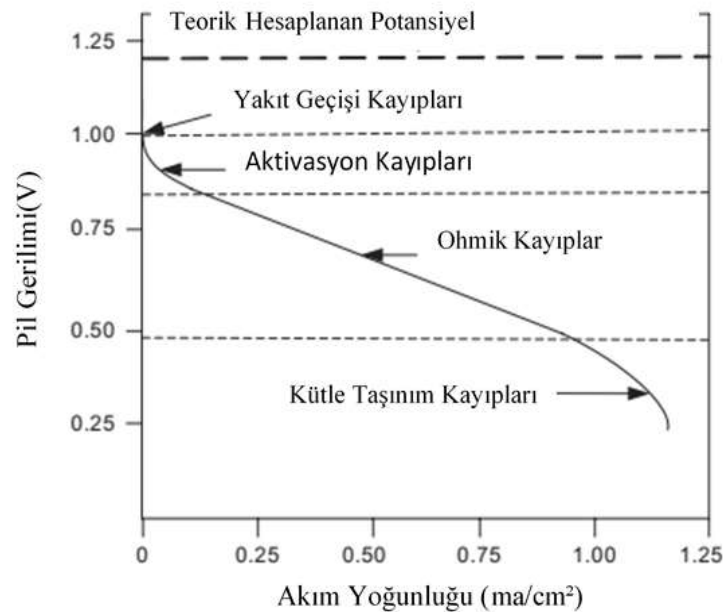
$$\Delta E = - \Delta G / nF$$

Bu denklemde pil gerilimini E, oluşan reaksiyon sonucu elde edilen elektron sayısını n ve Faraday sabitini F harfi ile gösterilmektedir. Yakıt pilleri için beslenen yakıtın değişebildiği gibi Gibbs enerjisi de beslenen veya çıkan ürünün sıvı veya gaz olmasına göre değişiklik gösterir. Sıcaklık sıvı veya gaz ürünler elde etmemiz için önemli bir parametredir ve Gibbs enerjisi hesabında da dikkat edilmesi gereken bir faktördür. Bu tez kapsamında alınan ölçülerde de olduğu gibi PEM yakıt pili 80°C çalışma sıcaklığında ve transfer edilen elektron sayısının 2 olduğunu ve oluşan suyun sıvı olduğunu göz önünde bulundurursak Gibbs enerjisi -228,2

kJ/mol olur ve teorik gerilim hesabı sonucu 1,18V olarak elde edilir. Yakıt olarak kullanılan hidrojen, çalışma sıcaklığı 25°C ve Gibbs serbest enerjisinin -236,96 kJ/mol değerinde bulunur ve elde edilen pil gerilimin teorik değeri 1,229 V olarak hesaplanmaktadır. Standart sıcaklık ve basınçta, bu bir hidrojen-oksijen yakıt hücresinden elde edilebilen en yüksek voltajdır. Çoğu yakıt hücresi reaksiyonu, 0,8 ila 1,5 V aralığında voltajlara sahiptir. Daha yüksek voltajlar elde etmek için, birkaç hücrenin seri olarak birbirine bağlanması gerekir (Spiegel 2011).

Yakıt pili anot ve katodun bir araya geldiği, membran ile oluşturulmuş MEA yapısından oluşmaktadır. İndirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları beslenen yakıtlar ile MEA'da gerçekleşmektedir. Yakıt pilleri ticari uygulamalarda yığın halinde bir araya getirilmeden önce laboratuvar koşullarında tek hücre üzerinde polarizasyon eğrileri yardımıyla performansları değerlendirilir. Polarizasyon eğrileri üzerinde çalışılan katalizörün yakıt pili performansı hakkında bize bilgi verir.

Polarizasyon eğrileri pilin potansiyeline karşı akım yoğunluklarının grafik edilmesiyle elde edilir. Şekil 11'de kayıpların detaylı olarak anlatıldığı örnek bir polarizasyon eğrisi verilmiştir. Polarizasyon eğrisi; teorik olarak hesaplanan potansiyel değerinden neden daha düşük gerilimleri elde ettiğimizi gösterir. Yakıt geçişi, aktivasyon, ohmik ve kütle taşıma kayıpları bize katalizörün davranışını belirlemede yardımcı olmaktadır. Katalizörün düşük akım yoğunluğunda ya da yüksek akım yoğunluğundaki performansı hakkında bilgi edinilebilir (Spiegel 2011).



Şekil 11. Örnek bir yakıt pili polarizasyon eğrisi (Spiegel 2011).

ORR'nin yavaş kinetiği nedeniyle aktivasyon kayıpları olur ve eğride düşüş gözlemlenir. Daha sonrasında ohmik dirençlerden kaynaklı voltaj düşüşü oluşur bu durum elektronların ve pozitif iyonların taşınmasından meydana gelir. Eğrinin kütle taşınım kayıpları bölgesinde ise reaktif gazların GDL ve katalizör yüzeyinde taşınması performans kaybına neden olur.

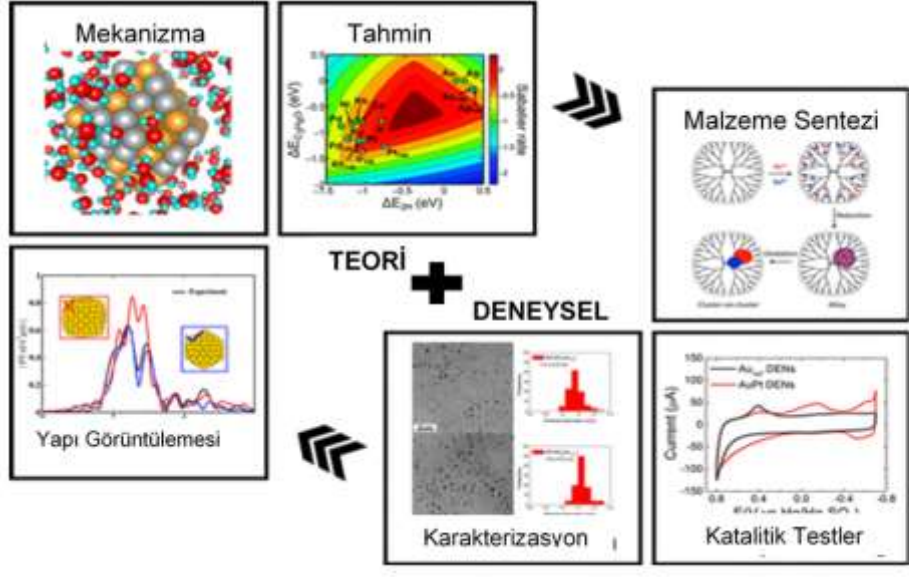
Yakıt pili polarizasyon eğrisindeki kayıpların kaynaklandığı faktörleri şöyle özetleyebiliriz;

- Oluşan elektrokimyasal reaksiyonların kinetiği dolayısıyla,
- Tercih edilen materyal veya yöntem kaynaklı elektriksel ve iyonik direnç,
- Reaksiyonların gerçekleştiği bölgelere (GDL yüzeyinin yanı sıra katalizörün iç tabakaları) reaktanların taşınması sorunu,
- İç akım kaynaklı kayıplar,
- Sızıntı veya kaçak durumu (reaksiyona giren gazların elektrolitten geçmesi).

PEM yakıt pili katalizörleri

PEM yakıt pilleri için katalizör tabakaları istenilen reaksiyonları hızlı bir şekilde gerçekleştirmek ve çıkan güç yoğunluğunu düşürmeden kullanılan katalizör miktarını minimum seviyede tutacak şekilde tasarlanmalıdır. Belirlenen bu hedeflere ulaşmak için;

- Katalizör tabakasında üç faz ara yüzeylerin yüksek miktarda olması,
- Protonların etkin bir şekilde iletilmesi,
- Yakıtların ve reaksiyon ürünlerinin reaksiyon ortamına ve hücre dışına etkin bir şekilde ulaştırılması,
- Aktif bölge ile çift kutuplu tabakaların elektrik iletkenliğinin iyi olması gibi gereksinimlere ihtiyaç duyulmaktadır.



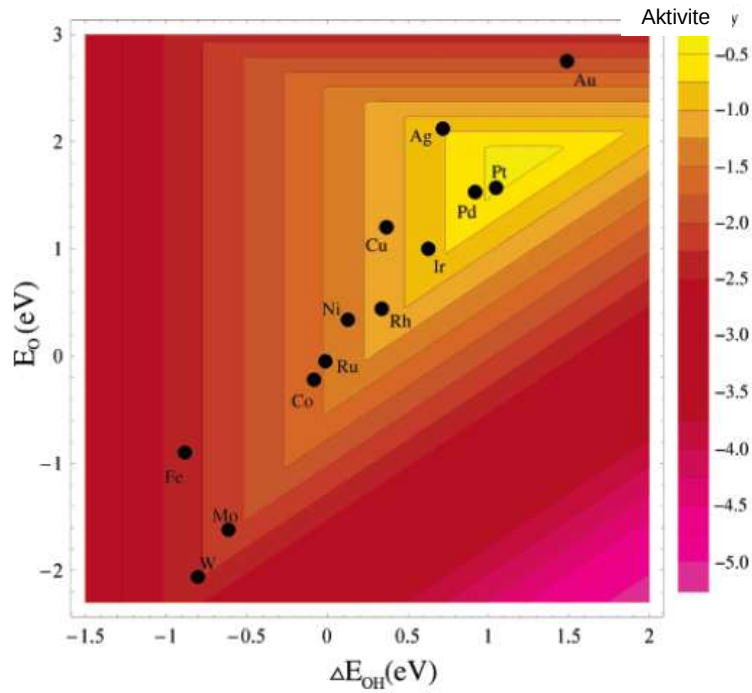
Şekil 12. Teorik tahminler, sentez, karakterizasyon ve elektrokimyasal değerlendirmeler arasında yeni katalizörlerin keşif yolculuğu (Trindell *et al.* 2020).

Bu araştırmalar kapsamında izlenen yol Şekil 12’de verildiği gibi önce tahmin ve teori sonrasında deneysel ve karakterizasyonlar ile birbirini tamamlayan bir yol izlemektedir (Trindell *et al.* 2020). Pem yakıt pillerinde katalizör nanopartiküllerinin ORR performansı üzerinde morfolojik ve boyut etkisi bilinmektedir. Bunun yanında katalitik performansı doğrudan etkileyen faktörlerden biri de atomların dizilim yönelimleri olduğu pek çok çalışmada bildirilmiştir. Nanopartikül boyutunun ayarlanması, morfolojiler üzerinde yapılan çalışmaların ümit verici olması ve aktif yüzeyin detaylıca incelenmesi katalizörlerin katalitik performanslarını anlamamıza yardımcı olmaktadır. Çeşitli araştırmalar elektrokatalitik performansın partikül boyutundaki küçülme ile doğrudan arttığı yönündedir (Chen *et al.* 2009). ORR mekanizmasını anlamak için başlangıç noktası Pt (111) yüzeyidir. Mevcut elektrokimyasalların geniş hacmi sayesinde, yapı hassasiyeti, tek kristal yapı ve spektroskopik veriler, Pt (111) teorik çalışmalarla karşılaştırmalar için ideal bir kriterdir (Hersbach *et al.* 2020). Bu tez kapsamında yapılan çalışmada da sadece platin/karbon katalizör içeren ticari numune referans alınmış ve her metal türü platinin temel koşullarıyla kıyaslanmıştır.

Platin grubu metaller (PGM) ticari olarak kullanılıyor olsa da maliyet engelini aşmak amacıyla platin grubu metal içermeyen bimetalik katalizörlerle bir araya getirildiği yapılar geniş bir yelpazede araştırma konusudur. Bimetalik katalizör malzemeleri, katalizör afinitesinin çeşitli reaksiyon ara maddelerine "ayarlanmasına" izin veren geniş elektronik yapı çeşitliliğinden dolayı büyük ilgi görmektedir. Böyle bir ayarlamaya özellikle yakıt hücrelerindeki ORR için ihtiyaç duyulan yapıyı sağlarken, platin kullanımının azaltılması ekonomik açıdan beklentileri karşılamaktadır. Geçiş metali katalizörleri için, bimetalik

etkileşimlerin etkisi, *d*-bandı merkezinin kaymasıyla rasyonelleştirilebilir (Nilsson *et al.* 2005). Bu durum, kafes genişlemesi veya sıkıştırmasıyla indüklenir ve gerinim etkisi gözlemlenir (Strasser *et al.* 2010).

İki farklı metal arasındaki yörünge etkileşimleri ligand etkisidir. D- bant kayması ve çeşitli ara maddelerin adsorpsiyon gücü arasındaki doğrusal ilişkiler nedeniyle, ORR aktivitesi, yalnızca bir ara reaksiyonda, reaksiyonun "tanımlayıcı" olarak oksijen adsorpsiyon gücü ile volkan tipi ilişkilendirmesi dikkate alınarak modellenilebilir. Şekil 13’de metal türlerinin hem oksijen hem de OH bağlanmaları bu ilişkiden hesaplanmıştır (Nørskov *et al.* 2004) Bimetalik elektrokatalizörlerinin artan aktivitesi genellikle geometrik, ligand veya topluluk etkileri ile açıklanır (Franco *et al.* 2020).



Şekil 13. Oksijen ve OH bağlanma enerjisinin bir fonksiyonu olarak Oksijen azaltma aktivitesindeki eğilimler (Nørskov *et al.* 2004).

PEM yakıt pillerinde kullanılan metaller

PEM Yakıt pillerinde üstün katalitik özelliklerinden dolayı platin kullanılmaktadır. Şekil 13’de farklı metal türlerinin oksijen ve OH bağlanma enerjileri metal türüne ve hidroksi bağ yapısına göre katalizörlerde oluşacak ara basamakların ve performansın anlaşılmasını sağlamaktadır. Referans olarak Platin katalizörü incelersek; Platin katalizörü üzerinde 1 mA cm⁻² akım yoğunluğunda ~ 0,4 V aşırı potansiyel vardır. ORR, en az üç ara ürün * O, * OH ve * OOH ("*" adsorbe edilmiş türleri belirtir) içeren çok elektronlu bir işlemdir ve bu, ara ürünlerin bağlanma enerjilerinin ölçeklendirilmesiyle ilişkilendirilir (Stephen *et al.* 2012). Platin (111)’in örnekte verildiği gibi reaksiyon ara basamaklarının serbest enerji değerleri ve

ara reaksiyonlar Şekil 14’de verilmiştir. Ortamdaki oksijen durumuna reaksiyon ara basamakları farklılık gösterir (Nørskov *et al.* 2004).

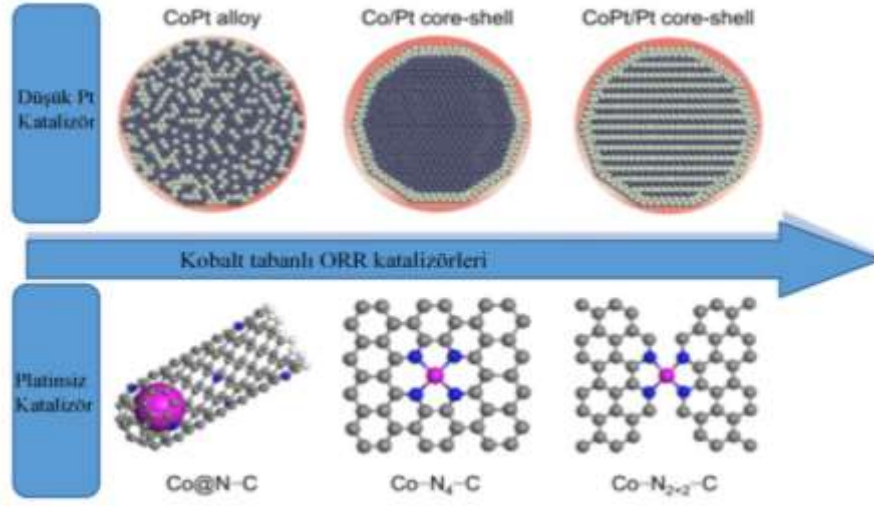


Şekil 14. İki farklı potansiyelde ve iki farklı oksijen ortamında oksijen indirgenmesi için serbest enerji diyagramı (Nørskov *et al.* 2004).

Katalizör yüklemesini en aza indirmek için, katalizörler genellikle nanopartiküller (NP'ler) veya yüksek yüzey alanlı ince filmler şeklinde uygulanır (Strasser *et al.* 2010). Katalizör hazırlamada kullanılan metal türlerinin yanında deneysel metot olarak seçilen yöntem ve nanopartiküllerin konumlandırılması sonuç üzerinde doğrudan etkilidir.

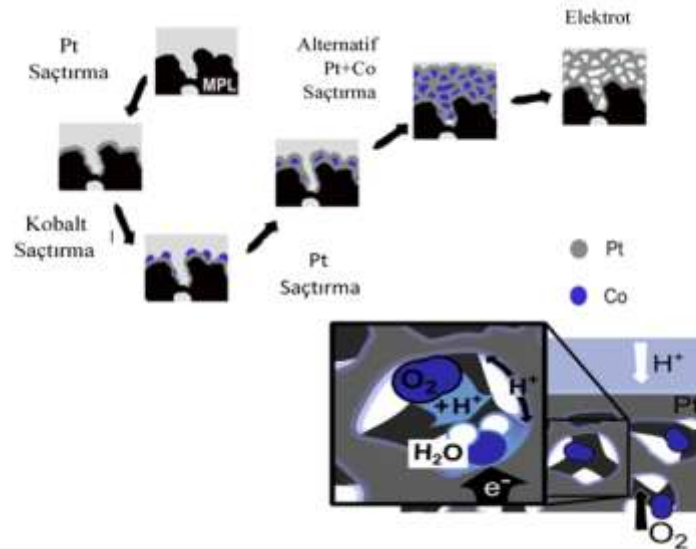
Platin-kobalt bimetalik katalizörler

Günümüz ticari uygulamalarda da kendine yer bulabilmiş kobalt metali alaşımlama veya ince film gibi pek çok yöntemle Pt ile kullanılarak üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Bunlardan alaşımlama örneklerinden birinde nano boyutlu Pt tabanlı alaşım partiküllerinin çekirdek-kabuk yapıları, içinde Pt olmayan nano boyutlu parçacıklar bir Pt tek tabakası ile kaplanarak sentezlenmiş ve saf platin parçacıklarına kıyasla üstün ORR etkinliği göstermiştir. Yapısal olarak sıralanmış intermetalik CoPt / Pt, katalitik aktiviteyi daha da iyileştirmek için çalışılmış ve asitte 0,96 V ile en iyi düşük Pt bazlı katalizörlerden biri olarak belirtilmiştir. CoPt / Pt'nin karşılık gelen kütle aktivitesi başlangıçta 0,56 A mgPt⁻¹'dir ve 0,45 A mgPt⁻¹ olarak kalmaktadır. 30,000 döngüden sonra hem aktivite (0,44 A mgPt⁻¹) hem de dayanıklılık (<%40 kayıp) için 2020 DOE hedefini karşıladığı gözlemlenmiştir (Li *et al.* 2019). Pt'siz katalizörlere gelince, farklı türlerde Co-N-C malzemeleri tasarlanmış ve geliştirilmiştir (Wang *et al.* 2019). Şekil 15’de PEMFC’ler için kobalt tabanlı malzemelerin gelişimi için izlenen yol farklılıkları verilmiştir.



Şekil 15. PEMFC'ler için kobalt tabanlı malzemelerin gelişimi.

Platini geçiş metalleri ile alaşımlayarak ORR aktivitesinin güçlendirilmesi teorik olarak *d*-bant modeli ile izah edilir (Nørskov *et al.* 2004). Bir diğer uygulama örneği ise Pt ile Co'nun dönüşümlü olarak vakum ortamında saçırlması ve ardından Co'nun elektrokimyasal hücrede çözülmesiyle bir mezo-yapılandırılmış PtCo katalizör şablonunun sentezi, oldukça aktif bir mezogözenekli Pt katalizörü ile tamamlanmıştır. Epitaksiyel olarak yetiştirilen PtCo katmanlarının incelendiği Şekil 16'daki yöntemi gördüğümüz çalışmada, elektrokimyasal aktivitenin katman kalınlığına güçlü bir şekilde bağımlı olduğunu gösterilmiş ve en yüksek Pt kütle aktivitesine ulaşılan optimum kalınlığın nominal değeri 30.5 nanometre olduğu gözlemlenmiştir (Sievers *et al.* 2014) Bu çalışmadan Pt ile bir araya getirilmiş Co yapıların kalınlığının performans üzerindeki etkisini değerlendirebiliyor. Bu tez kapsamında kullanılan metal türlerindeki kaplama kalınlığının performans sonuçlarına etkisi gözlemlenmiştir.



Şekil 16. Epitaksiyel olarak yerleştirilmiş PtCo katmanları (Sievers *et al.* 2014).

Farklı yöntemlerle düşük sıcaklık koşullarında başarı elde edilebilmiş pek çok çalışma bulunmaktadır. Magnetron saçtırma yöntemi ile çok katmanlı bileşime sahip karbon destekli elektrokatalizörler hazırlandığı bir diğer çalışmada ise yöntem olarak magnetron saçtırma yöntemi ile Pt/C elektrotlar üzerine ultra ince kobalt tabakası ile kaplanmıştır. Bu çalışmada; elektrotlar farklı kalınlıklarda üretilmiş ve bunların arasından 5 nanometre kalınlığındaki kobalt tabakalı numunenin hücre performansında gözle görünür bir artışa sebep olduğu kaydedilmiştir (Tang *et al.* 2009).

Bunun yanında büyük ölçekte üretilmesi zor olan Pt (111) ve Co₃'ün yanı sıra Pt₃Co, bimetalik PtCo'nun en yüksek spesifik aktivite artışını göstermiştir. Başlıca nedenlerinden biri ilk olarak Co asidik koşullarda süzülerek pürüzlü bir yüzey elde edilir. Kalan bazı Co'nun varlığında, daha küçük bir O bağlama enerjisi nedeniyle ORR aktivitesini artıran saf Pt'e kıyasla PtCo'nun farklı bir *d*-bant konfigürasyonu elde edilir. Alınan XRD ve voltametrik ölçümlerin sonuçları ile, geometrik yapı, kafes kısıtlamaları, parçacık boyutu, gerçek yüzey alanı, ıslama bilirlilik ve redoks tipi süreçler Co varlığından etkilendiği gözlemlenmiştir. Son olarak çeşitli geçiş metalleriyle alaşım haline getirilmiş polikristalin Pt filmleri; Pt₃-Co' nun, Pt' den 3-4 kat daha fazla spesifik aktivite ile incelenenlerin en aktif olduğu gözlemlenmiştir (Stamenkovic *et al.* 2007).

Bunların yanı sıra, Pt-Co nanotellerinin ORR aktivitesini, karbon destekli Pt nanoyapılı ince film (NSTF) katalizörleri ile 3M şirketi tarafından geliştirilmiş ve Pt nanopartiküller ile karşılaştırıldığında spesifik ORR aktivitesinde önemli gelişmeler olduğunu göstermektedir (Debe *et al.* 2006). Karbon destekli Pt nanopartiküllerden 3 kat daha fazla spesifik aktiviteye sahip PtCo alaşımların incelenmeye devam edilmiştir (Chen *et al.* 2009).

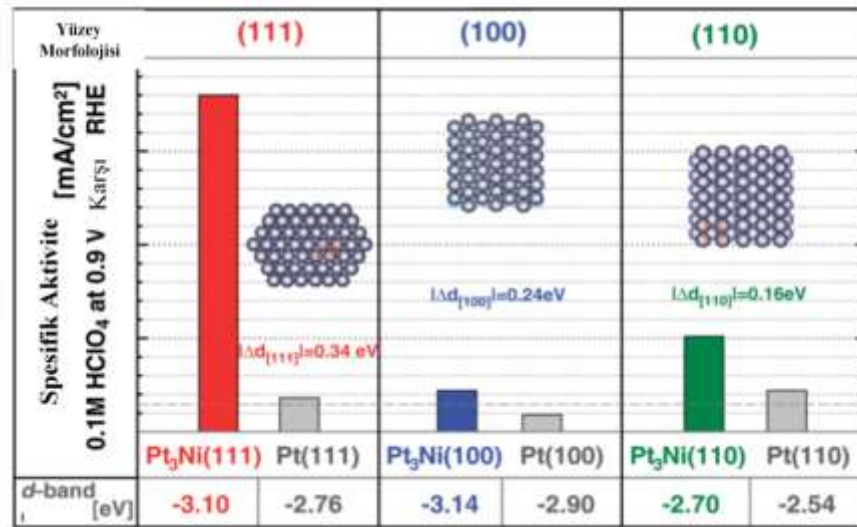
Platin- Nikel Bimetalik Katalizörler

Farklı metal kombinasyonlarının, saf metalinkilere göre daha iyi katalitik aktivite ve stabiliteye sahip olacağı umuduyla, ORR çok sayıda bimetalik veya multimetalik alaşım üzerinde uzun süredir çalışmalar yapılmaktadır (Appleby 1971)(Kinoshita 1992). İyi karakterize edilmiş yüzeyler tercih edilerek kimyasal özelliklerini nasıl değiştiğini çok yüksek vakum (UHV) ve ortama yakın koşullar altında gaz fazında incelenmiş, elektrokimyasal arayüzlerde tek kristal yüzeyler üzerindeki alaşım yüzey kimyası araştırılmıştır.

Çözücü içeren sulu ara yüzler, mutlaka çözücü ve elektronik / iyonik yük içerdiklerinden deneysel olarak daha karmaşıktır. Pt₃Ni (*hkl*) tek kristal yüzeyler üzerinde ORR'yi incelemek için ex-situ ve in situ yüzeye duyarlı problemler ile yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamalarının bir kombinasyonunu kullanarak, hangi yüzey özelliklerinin PtNi

katalizörlerinin reaktivitesindeki varyasyonları yönettiğini belirlemeye çalışmışlardır (Stamenkovic *et al.* 2007).

Şekil 17’de Pt (*hkl*) yüzeylerine kıyasla (yatay kesikli gri çizgi polikristalin Pt’nin spesifik aktivitesini gösterir) Pt₃Ni (*hkl*) yüzeylerinde dakikada 1600 devir ile 333 K’de HClO₄ (0,1 M) içindeki ORR için RRDE ölçümleri gösterilmiştir. Spesifik aktivite, RHE’ye karşı 0.9 V’de ölçülen kinetik akım yoğunluğu ve *d*-bant merkez konumu değerleri, her yüzey morfolojisi için listelenir ve karşılık gelen Pt₃Ni (*hkl*) ve Pt (*hkl*) yüzeyleri arasında karşılaştırılır. Pt₃Ni (111) yüzeyinin ORR için karşılık gelen Pt (111) yüzeyinden 10 kat daha aktif olduğunu ve PEMFC için mevcut son teknoloji Pt/C katalizörlerinden 90 kat daha aktif olduğunu gözlemlenmiştir (Stamenkovic *et al.* 2007). Yüzey morfolojisindeki bu yönelim belirlemesi hangi davranıştaki metal türünün daha aktif performans sergileyeceği konusunda bilgi sahibi olmamızı sağlar.

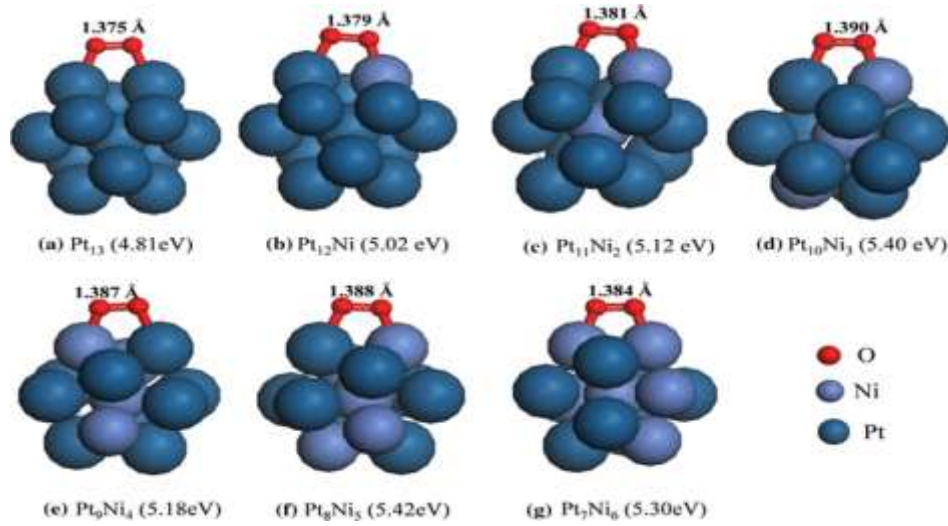


Şekil 17. Spesifik aktivite ve *d*-bant merkez konum değerleri Pt (*hkl*) yüzeyleri arasında kıyaslama (Stamenkovic *et al.* 2007).

Platini diğer geçiş metalleriyle alaşımlanmasının ve eklenen ikinci metalin neden olduğu yapısal değişiklikler için yüzey atomlarının pozitif *d*-bant merkezi ne kadar fazlaysa adsorbatların adsorpsiyon enerjilerinin de o kadar büyük olduğunu bildirmiştir (Matanovic *et al.* 2011).

Bir diğer çalışma ile PtNi kümesinin kararlılıkları üzerindeki alaşım etkisi ve oksijen indirgeme reaksiyonunun katalitik özellikleri, yoğunluk fonksiyonel teorisine dayalı olarak incelenmiştir. Şekil 18’de PtNi alaşımların farklı nikel ve platinlerin bir araya gelerek oluşturdukları yapılar ve oksijen bağlandığı zaman Pt-Pt ve Pt-Ni bağlarının ve bağ uzunluklarının nasıl değiştiği verilmiştir.

Sonuç olarak, Ni atomlarının Pt kümelerine katkılanmasının PtNi alaşım kümesinin stabilitesini artırdığını göstermektedir. Alaşımlı kümenin Ni atomu sayısının artışı ve Pt ile yavaş yavaş güçlendirilmiş olması stabilite getirmiştir. Hesaplanan tüm sonuçlar, Pt₁₀Ni₃ kümesinin, üç kümede oksijen indirgeme reaksiyonu için en yüksek katalitik aktiviteyi gösterebileceğini göstermektedir (Chi *et al.* 2017).

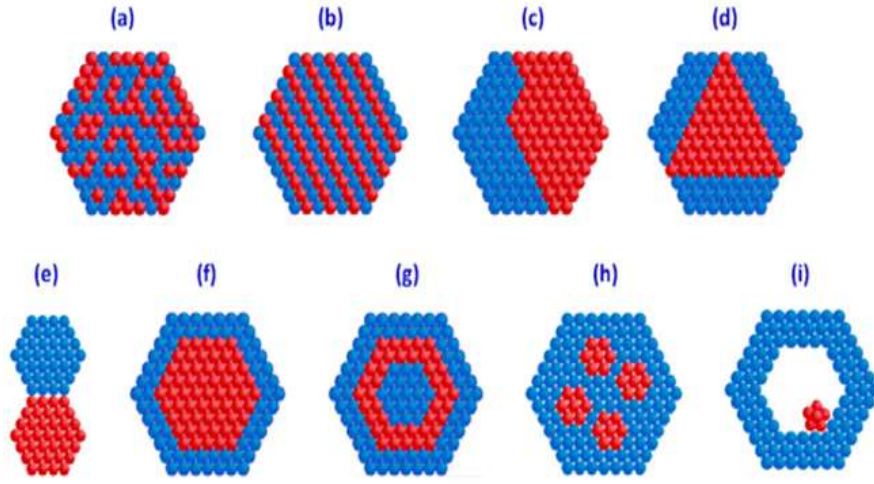


Şekil 18. PtNi atomlar arasındaki etkileşimleri ve PtNi alaşımlarının oksijenle bağ yapması (Chi *et al.* 2017).

Platin-demir bimetalik katalizörler

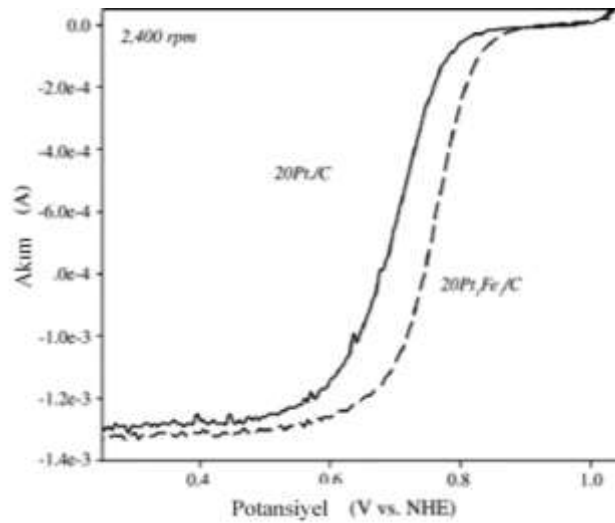
Bimetalik katalizörler çeşitli ve karmaşık yapılara sahiptir. Çekirdek-kabuk nanopartiküller, iki arayüzlü alt kümeler, heteroyapılar, alaşımlar, karışık alaşımlar ve çok hücreli çekirdek-kabuk nanopartiküller gibi oluşabilecek pek çok yapı vardır (Dang-Bao *et al.* 2017). Şekil 19’da bimetalik nanopartiküllerin yapıları; (a) karışık alaşımlar, (b) alaşımlar, (c) iki arayüzlü alt kümeler, (d) üç arayüzlü alt kümeler, (e) az sayıda A – B bağına sahip alt kümeler, (f) çekirdek-kabuk nanopartiküller, (g) çok hücreli çekirdek-kabuk nanopartiküller, (h) tek kabuklu malzeme ile kaplanmış çok sayıda küçük çekirdek malzemesi, (i) içi boş kabuk malzemesi içindeki hareketli çekirdek gibi halleri verilmiştir. Burada unutmamak gerekir ki bimetalik nanopartiküllerde metal ayrımı veya karışabilirliği esas olarak metal özelliklere bağlıdır ve istenen yapıyı hazırlama yolu ayrıca bimetalik parçacıkların yapısını da etkilemektedir (Zaleska-Medynska *et al.* 2016).

Yakıt pillerinde oksijenin azaltılması için değerlendirilen çeşitli ftalosiyeninlerden kobalt ve bakır içeren kompleksler en kararlı yapı gibi görünürken, demir ve kobalt içerenler en iyi aktivite ve stabilite kombinasyonuna sahip gibi görünmektedir. Asit çözeltilerde, ORR'nin demir ftalosiyenin kompleksleri üzerindeki ilk basamağının, oksijen molekülünün merkezi geçiş metal atomu tarafından kemisorpsiyonu olduğuna inanılmaktadır.



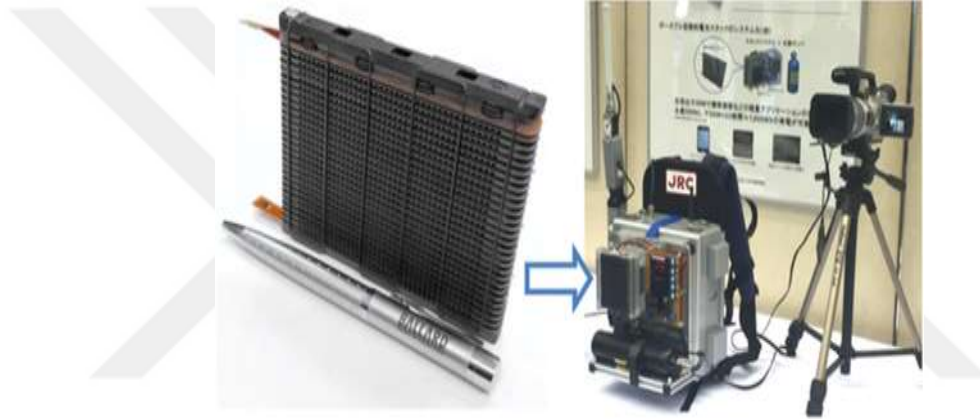
Şekil 19. Bimetalik nanopartiküllerin yapıları (Zaleska-Medynska *et al.* 2016).

Alaşımlama olarak demiri incelediğimizde ise Vulcan XC-72 ağırlıkça %20 ve 1:1 oranında PtFe alaşımı için NHE'ye karşı 0,74 ile 0,8 V arasındaki potansiyel aralığındaki farklı dönüş hızları için elde edilen grafikler Şekil 20’de Pt_1Fe_1 / C için sunulmuştur. Her potansiyelde sabit eğimli doğrusal ilişkiler gözlemlenmiş ve alaşımların ORR aktivitesinde bir artış göstermiştir. Aktivitede gözlenen artışın alaşım elementine ve platin / metal (Pt/M) atom oranına bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Fe ile alaşımlanmış Pt en yüksek aktiviteyi gösterirken saf Pt katalizörü en düşük aktiviteyi göstermiştir. Alaşım bileşimi aynı zamanda aktivite geliştirmeyi de kontrol edeceği belirlenmiştir. Oda sıcaklığında O_2 ile doyurulmuş ve 2400 rpm’de döndürülmüş 0,3 M H_2SO_4 ’te dönen disk elektrot üzerinde Pt ve Pt alaşımlarının polarizasyon eğrileri verilmiştir (Colón-Mercado *et al.* 2006). Bir araya getirilen metal türleri arasındaki oran performans üzerinde doğrudan etkilidir ve bu tez kapsamında da iki ayrı zaman parametresi ile kontrol grubu sağlanmıştır.



Şekil 20. Pt ve PtFe alaşımlarının polarizasyon eğrileri (Colón-Mercado *et al.* 2006).

PGM içermeyen demir katalizörleri incelersek aktif kimyasal yüzey alanı oluşumu, kontrolü ve seçiciliği amacıyla, azot katkılı karbon oluşumunun ve Fe dahil edilmesi ile gerçekleştirilen metal oksit çerçeve sentez yaklaşımları ümit verici aktivite göstermiştir. 2009 yılında geliştirilen mikro gözenekli karbon, fenantrolin ve demirli asetatı karıştırıp amonyak ile ısıtılarak işlem uygulayarak yüksek aktif alan yoğunluğuna sahip demir bazlı bir katalizör sentezlemiştir (Dodelet *et al.* 2009). 2011 yılında, 0.4 V olarak 700 saat dayanıklılık kadar yüksek etkinlik gösteren ve nispeten uzun vadede Fe, Co ve polianilin türetilen yeni katalizörler, geliştirilmiştir (Zelenay *et al.* 2013). Ticari olarak PGM içermeyen katalizörler ticarileşme yolunda ilerlemektedir. Ballard's FCgen-micro (NPMC) ve Japan Radio Co. (JRC) tarafından geliştirilen ticari uygulamalar Şekil 21 'de verilmiştir (Banham *et al.* 2019).



Şekil 21. Katotta PGM içermeyen katalizör kullanılan acil durum güç kaynağı / wifi sırt çantası (Banham *et al.* 2019).

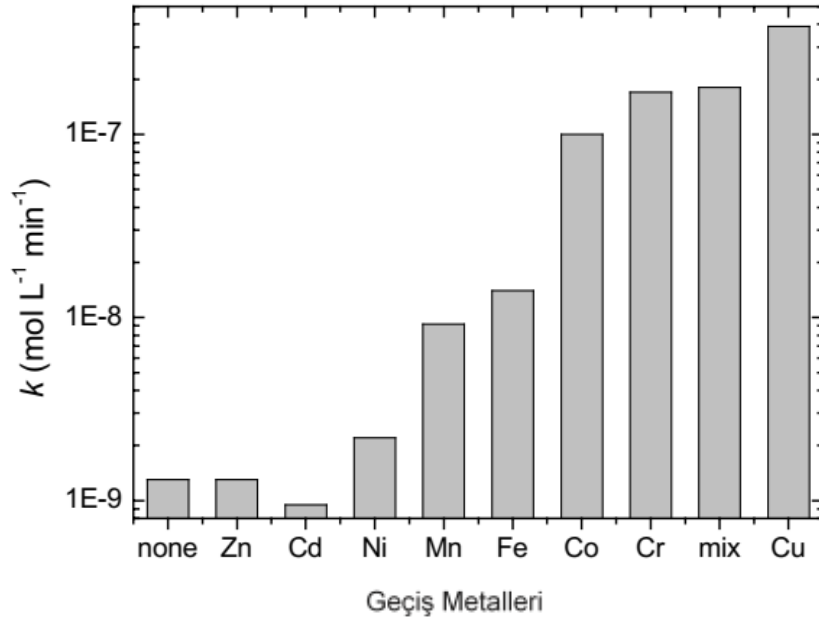
Platin-bakır bimetallik katalizörler

Platin maliyet yükünün azaltılması için diğer geçiş metalleriyle olduğu gibi bakırın da pek çok farklı yöntem ve koşulda katalizör performansı değerlendirilmiştir. Pt alaşımları söz konusu olduğunda, platine göre daha az asal olan bakır metalinin farklı yöntemlerle dışarı çıkışı bakır metalinin

- (i) Hem katot hem de anot üzerindeki aktif Pt bölgelerini bloke edebildiği veya
- (ii) Proton değişim membranı ile kimyasal olarak reaksiyona girebildiği (Fenton reaksiyonu yoluyla) her iki durumda da performansta düşüş olarak gözlemlenmiştir (Strlic *et al.* 2003)

Fenton benzeri reaksiyon sistemlerinde 25°C'de pH 7'de oksitleyici türlerin üretim oranlarının geçiş metalleri arasında karşılaştırılmasının yapıldığı Şekil 22 'de görülmektedir ki tüm aktif geçiş metalleri için pH değerine sahip oksitleyici türlerin oluşum hızının arttığı

yönünde genel bir eğilim vardır. Yakıt pili çalışma koşullarındaki pH dengesi kullanılan geçiş metalinin o koşullarda oksijenle bağ yapmaya ne kadar yatkın olduğunu anlamamıza yardımcı olur. Oksitleyici türlerin oluşumu için şöyle bir sıralama Cu (II)> Ni (II)> Mn (II)> Fe (III)> Co (II) yapılır ve bu da bu tez kapsamında kullanılan her metalin katalizör performansını doğrular niteliktedir.



Şekil 22. 25°C'de pH 7'de oksitleyici türlerin üretim oranlarının geçiş metalleri arasında karşılaştırılması (Strlic *et al.* 2003)

Daha az asal olan bakır metalin alaşımdan çıkarıldığı çalışmalarda genellikle alaşımda arındırma veya alaşım yapısından süzülmesi ile gerçekleştirilir. Bu, hem optimize edilmiş (çekirdek-kabuk veya gözenekli) yapı soy olmayan bakır metalinin önemli ölçüde uzaklaştırılmasının yanında, spesifik bir alaşımlı elektrokatalizör için ORR için önemli ölçüde geliştirilmiş bir elektrokatalitik aktivite ile sonuçlanır. Alaşımı giderilmiş PtCu katalizörleri, düşük akım yoğunluklarında saf oksijenle çalışan yakıt hücrelerinde iyi başlangıç kinetik aktiviteleri verirken, General Motors'daki testler, hava ortamında çalışırken yüksek akım yoğunluğunda hem dayanıklılık hem de performansla ilgili büyük sorunlar olduğunu göstermiştir (Yu *et al.* 2012). Bakır metalinin çoğu, MEA imalatından önce katalizör tozundan asitle süzülerek PtCu, öncüsünden çıkarılmasına rağmen, bakır yine de daha sonra geçici Cu²⁺ oluşturmak için katalizörden çözünerek elektrotların ve zarin iyonomerindeki iyonlar arasında gözlemlenmiştir. Voltametri ve AC empedans ölçümleri, bakır iyonlarının bir kısmının membrandan geçip anot üzerinde Cu metali olarak biriktiğini, hidrojen oksidasyon reaksiyonunu (HOR) zehirlediğini ve yüksek akım yoğunluklarında hücre voltajı kaybına yol açtığını göstermiştir. Çözünmüş geçiş metali iyonları da katodu etkileyebilir ve yüksek akım

yoğunluklarında, oksijen elektrotu içindeki iyonomerin içine elektron göçüne neden olabilirler veya hidrojen iyon değişim bölgelerinin çoğunu bağlayabilirler. Katyonlar için genel olan ve özellikle düşük nem koşulları altında belirgin olan bu etki, reaktan hidrojen iyonlarının oksijen indirgeme reaksiyonunu zayıflatabildikleri gözlemlenmiştir (Gasteiger *et al.* 2009). Bu tez çalışması kapsamında incelenilen bakır metali numuneleri ticari katalizöre göre çok daha kötü performans sergilemişlerdir.

Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlama yöntemleri katalizörlerin dağılımını, GDL yüzeyindeki gözenekleri ve üç fazlı ara yüzeyin miktarını belirlemektedir. Geleneksel yöntemlerin en başında sprey yöntemi gelmektedir. Sprey, boyama veya ipek baskı veya en çok kullanılan tekniklerdendir. Sprey baskı yöntemi doğrudan GDL veya membran yüzeyine uygulanabilirliğinden dolayı tercih edilir.

Katalizör hazırlama farklı metallerin farklı yöntemlerle destek malzemesi üzerine ulaşılması istenen sonuca göre tercih edilen hazırlama tekniklerdir. Metalin destek malzemesi üzerine depozisyon ile yerleştirebilmenin çeşitli yöntemleri vardır. Koloidal (colloidal), mikro emülsiyon (microemulsion), emdirme (impregnation), çöktürme (precipitation), poliol (polyol), elektrokimyasal, kimyasal buhar çöktürme yöntemi (CVD) ve magnetron saçtırma gibi yöntemler bunlardan bazılarıdır. Bunlar en yaygın kullanılan yöntemlerdir ve bu yöntemlerin dışında elektrodpozisyon veya süperkritik akışkan gibi tekniklerde mevcuttur.

Koloidal sentez

Koloidal sentezde kontrol edilebilen boyut, yapı ve şekle sahip tercih edilen destek üzerine istenilen metalin nanoparçacıklarını yerleştirilebilir. Başlangıçta katalizör öncüsü olarak bilinen içerisinde sentez için tercih ettiğimiz metalin tuz formunun bulunduğu koloidal çözelti, uygun bir çözücü içerisine alınır ve polimer, sürfaktan veya alkol gibi bir dengeleyici madde ile muamele edilerek destek malzemesinin eklenmesine hazır hale getirilir. Sürfaktan ve çözücü kullanımı katalizör partiküllerinin boyut ve şekil kontrolünü sağlamanın yanında partiküllerin topaklaşmasına da engel olur. İndirgeyici madde ve destek malzemesi eklenerek hazırlanan çözelti ile indirgenme işlemi gerçekleştirilir. Kullanılan indirgeyici madde olarak dihidrojen gazı tercih edilmişse; gaz solüsyon içerisine üflenerek eklenebilir. İndirgeyici madde olarak hızlı sonuç veren bir kimyasal tercih edilmiş ise reaksiyon 20 dakikadan kısa sürede tamamlanabilir. Dihidrojen gibi yavaş sonuç veren bir indirgeyici madde tercih edilirse reaksiyon süresi 12 saatten fazla sürebilir. Bu işlemin tamamlanması için indirgenme ve

biriktirmenin sağlandığı aşamadan sonra karışıma eklenen dengeleyici maddelerin karışımdan uzaklaştırılması gerekir.

Mikro emülsiyon yöntemi

Nano boyutlarda katalizör partikülleri oluşturmak için yaklaşık son yirmi yıldır kullanılan yöntemdir. Genellikle Pt ve Pt-Ru katalizör hazırlamada tercih edilmesinin yanında yarı iletken, metal veya alaşımlar için tercih edilen bir tekniktir. Mikro emülsiyon yönteminin temeli birbirine karışmayan sıvıların organik bir çözücü içerisinde karıştırılmasına bağlıdır. Katalizör öncüleri su içerisinde çözünebilir ama yağ içerisinde çözünemezler. Bu farktan faydalanarak düşük miktarda su kullanılırken yüksek oranlarda yağ kullanılarak yağ fazı içinde su damlacıkları oluşur. Yüzey aktif madde su damlacıklarının etrafını çevrelemiş durumdadır. Eğer yüksek oranda su ve düşük oranda yağ kullanılırsa bunun tam tersi durum oluşur. Hazırlanan çözelti mikro emülsiyondur. Tercih edilen yöntemle göre içerisinde destek materyali eklenir. Hazırlanan öncül çözelti içerisinde organik çözücü ve dengeleyici maddenin karıştırılması ve eklenen destek malzemesi ile desteğin üzerine tercih edilen metal türünün indirgenmesini sağlar. Son olarak mikro emülsiyonun yavaşça eklenmesi ve indirgenmenin tamamlanması sağlanır. Tercihe göre ister indirgeyici madde içeren mikro emülsiyon ile metal tuz içeren mikro emülsiyon karıştırılabilir veya mikro emülsiyon sistemine indirgeyici madde eklenerek metal tuz indirgenir. Diğer yöntemlerde olduğu gibi işlevini tamamlayan sürfaktanlar uygun ısı işlem ortamdan uzaklaştırılır. Bu işlem süresince oluşturulmaya çalışan katalizör boyutu kullanılan su damlacıklarının boyutu ve indirgeyici madde ile kontrol edilebilir.

Emdirme yöntemi

Hazırlama kolaylığı dolayısıyla en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir. Karbon siyahı ve tercih edilen metal tuzu sulu bir çözelti içerisinde karıştırılır karbon siyahının metal tuza emdirilmesi sağlanır. Önce destek malzemesi uygun çözelti içerisine alınır ve üzerine tercih edilen metal tuzları çok küçük miktarlarda yani damla damla ilave edilir. Yöntem dahilinde metal; tuz formundan indirgenerek metal formuna dönüştürülür. Önce emdirme işlemi ardından indirgenme işlemi gerçekleştirilir ve bu süreç boyunca destek malzemesinin özellikleri nano partiküllerin boyutu ve şekli üzerinde önemli bir etmendir. Kullanılan platin tuzuna dahil olan gruplar son ürün için çok etkilidir. Örneğin klorür tuzları kullanılıyor ise katalizör aktivasyonunu etkileyebilecek klorür kirliliği oluşabilmektedir. Metal sülfid tuzları veya metal karbonil tuzları daha çok tercih edilmektedir.

Çöktürme yöntemi

Platin ve platin bazlı katalizörlerin sentezlenmesinde kullanılan yaygın yöntemlerden biridir. Öncelikle metal tuzu istenilen oranda seyreltilir ve bir müddet karıştırmaya tabi tutulur. Tercih edilen destek malzeme ve hazırlanan metalin tuz çözeltisi birbirlerine karıştırılır. Kullanılan bir pHmetre ile kontrollü bir şekilde tutarak karışımın içerisine bir asit veya baz yavaşça eklenir. İstenilen pH değerine kadar ilave yapmaya devam edilir. Tercih edilen pH değeri metalin tuzuna göre farklılık göstermektedir.

Poliol yöntemi

Destekli katalizör hazırlama yöntemleri arasında en kolay uygulanabilirliği olanlardan biridir. Polioli; glikol ve türevlerine verilen isimdir. Destekleyici madde veya sürfaktana ihtiyaç duyulmadan gerçekleştirilebilen yöntemde polioli olarak etilen, dietilen veya trietilen gibi glikol türleri kullanılır. Destek malzemesi üzerine metallerin indirgenmesi işlemi öncelikle ısıtma işlemi ile başlar. Destek malzemesi ve metal tuzları tercih edilen bir polioli ile çözündürülür ve ısıtılır. Isıtma işleminde metaller indirgenmiş olur. Kullanılan ısıtma işlemi için farklı seçenekler mevcuttur. Fırınlama tekniği yavaş ilerleyen bir proses olmasından dolayı oluşan partiküllerin bir araya gelme eğilimine olanak sağlar. Bunun dışında mikrodalga ile ısıtma işlemi tanımlanan sentez yöntemlerinde ısıtmanın partiküllerinden iç yüzeyinden dış yüzeyine doğru olması ve çok kısa sürede tamamlanması gibi avantajlarından dolayı en çok tercih edilen ısıtma biçimidir. Mikrodalga ile indirgenmenin sağlandığı çalışmalarda en çok etilen glikol tercih edilir.

Elektrokimyasal yöntem

Farklı altlık malzemeleri üzerine çöktürme işlemi yapılarak hazırlanan katalizör hazırlama yöntemidir. Platin ve platin bazlı nanopartiküllerin tercih edilen alt malzeme üzerine çöktürülerek uygulanır. Tercih edilen metal türünü içeren elektrolit çözeltiye çöktürme yapılır. Elektronik iletken malzeme yüzeyinde gerçekleşen bu çöktürme elektrolit çözelti içerisinde meydana gelir.

Elektrokimyasal yöntemde çökme işlemi, çalışma elektrotu olarak bilinen altlık malzemesine tercih edilen metal tuzundaki metalin çökmesi için gerekli potansiyelin uygulanması ile oluşmaktadır. Bu işlem sırasında elektron transferi, çekirdeklenme ve büyüme, adsorpsiyon ile metallerin oluşumu gibi pek çok önemli ara basamak vardır.

Kimyasal buhar çöktürme yöntemi (CVD)

Kimyasal buhar çöktürme (CVD) tekniği istenilen kalınlıkta metal ince filmler oluşturmak için çok tercih edilen yöntemlerden biridir. CVD işlemi öncelikle tercih edilen

metal türünün buharlaştırılmasıyla başlar. Gaz fazına geçen metal altlık olarak tercih edilen yapıya atomik olarak tutunur ve ince film yapısı oluşur. Reaksiyonun gerçekleştiği ortamda metal ısıtılır ve buharlaştırılırken ortamdaki taşıyıcı faz işlemin tamamlanmasını sağlar. Metal türü difüzyon veya taşınım yoluyla altlık yüzeyine adsorbe olur. Bu adsorpsiyon mekanizması termal olarak çökelme olarak adlandırılabilir. İstenilen oranlarda farklı metal türlerini aynı anda CVD tekniği kullanarak farklı alaşımlı yapılar elde edilebilir. Genelde ince film oluşturmak için kullanılan CVD tekniği nano parçacık elde etmek için de kullanılabilir.

Destekli ve desteksiz katalizörler

Destekli katalizörlerin amacı; kullanılan pahalı metal platinin yüzeye en geniş alanda dağılımını sağlamaktır. Daha yüksek yüzey alanı demek daha fazla aktif site anlamına gelir. Bir malzemenin destek malzemesi olarak tercih edilebilmesi için yerine getirmesi gereken koşullar vardır. Bunlardan bazıları şöyledir;

- Yüksek derecede iletkenliğe sahip olmalıdır
- Büyük oranda yüzey alanına sahip olmalıdır
- Kimyasal yapısı kararlı ve mekanik açıdan dayanıklı olmalıdır.

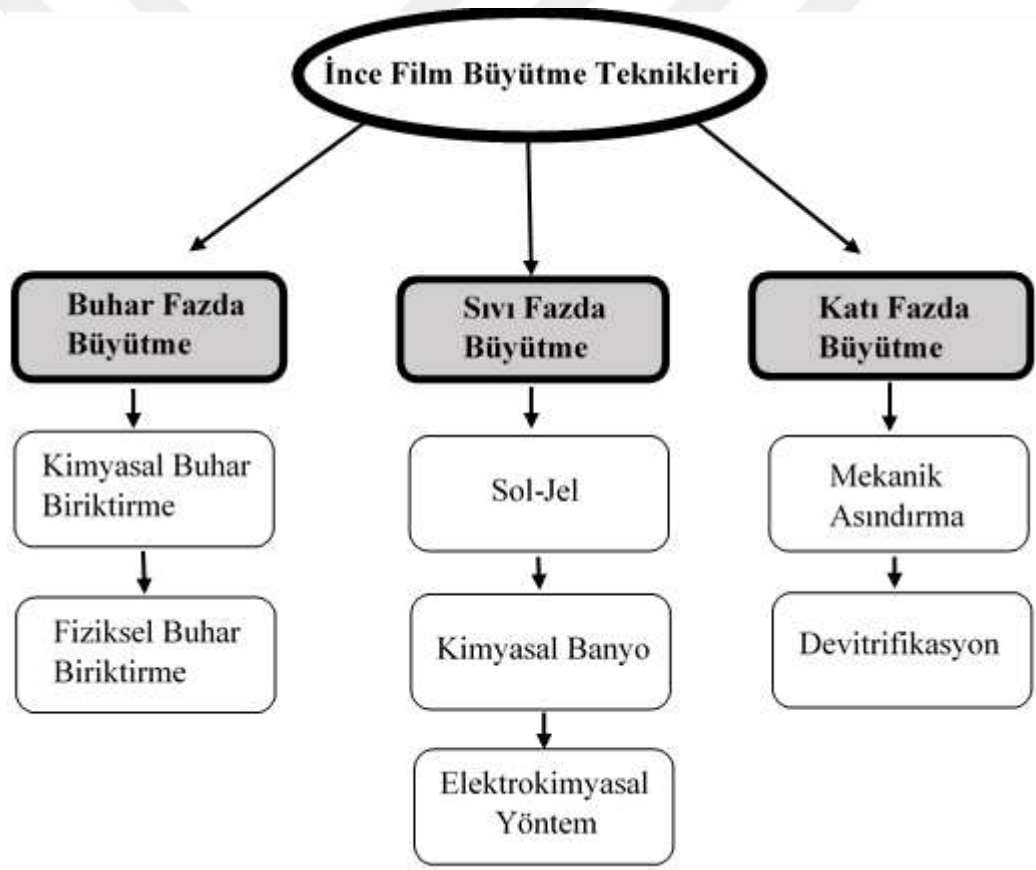
Bu koşulları sağladığı bilinen en iyi destek malzemesi karbon ve karbon bazlı malzemelerdir. Karbon siyahı, karbon nanotüpler ve karbon aerogelleri bu gruba dahil edebiliriz. Katalizör hazırlama yöntemlerinde detaylıca değineceğimiz emdirme yöntemi destekli katalizörlerin hazırlanmasında en çok tercih edilen yöntemdir. Metalin daha geniş yüzey alanına erişimine izin veren destek malzemesi uygun ortamda metal tuzunun sulu çözeltisi ile bir araya getirilerek oluşturulur. Bazı araştırmalar destek malzemesini geliştirme ve daha yüksek yüzey alanlı karbon destekleri ile Pt kullanımının azaltılabileceği yönündedir (Yoo *et al.* 2011).

Desteksiz katalizörler ise genellikle yakıt pili performansı konusunda bilgi vericidir. Katalizörün çalışma koşullarında bilgi sahibi olamasak da spesifik reaksiyona karşı tepkisi bize daha sınırlayıcı bilgiler sunar. Yaygın kullanıma sahip olmayan desteksiz katalizör türleri kaplayıcı bir madde eşliğinde oluşturulurlar. Örneğin oleilamin oleik asit karışımı gibi kaplayıcı bir malzeme ile bir araya gelen metal tuzu indirgeyici madde kullanılarak indirgenmenin sağlanması yoluyla oluşur.

Magnetron saçtırma yöntemi

Başlangıç olarak saçtırma tekniği, ilk olarak 1850'lerde gözlemlenmiş ancak saçtırmanın ticari bir kaplama işlemi olarak ilk kez önemli ölçüde kullanıldığı 1940'lara kadar

bilimsel bir merak olarak kalmıştır (Kay 1962). Geçen yüzyılın 80'lerinde ve 90'larında Platin biriktirme için geliştirilmesinden bu yana, magnetron saçtırma platin tabanlı nanokatalizörlerin üretimi için en verimli, tekrarlanabilir ve çok yönlü tekniklerden biri olarak bilinmektedir (Alexeeva *et al.* 2016). Saçtırma, malzeme atomlarının veya moleküllerinin yüksek enerjili parçacıkların bombardımanıyla bir hedeften fırlatıldığı süreçlerdir. Magnetron saçtırma tekniği ince film üretimi için diğer tekniklere göre avantaj sağladığı dolayısıyla tercih edilmiştir. Saçtırma, homojenlik konusunda diğer tekniklerle karşılaştırıldığında belirli avantajlar sağlar. Bununla birlikte, saçtırmanın ana dezavantajları, çok düşük biriktirme oranları ve yüksek maliyetle ilgilidir. Daha sonraları 1970'lerin ortalarında, magnetron saçtırma olarak bilinen, manyetik olarak geliştirilmiş bir saçtırma çeşidi ortaya çıkmıştır. Magnetron saçtırma, metalleri, alaşımları ve bileşikleri milimetre kalınlığa kadar çok çeşitli malzemeler üzerine biriktirmek için yüksek oranlı bir vakumlu kaplama tekniğidir (Cha *et al.* 1999).



Şekil 23. İnce film büyütme yöntemlerinin bazıları.

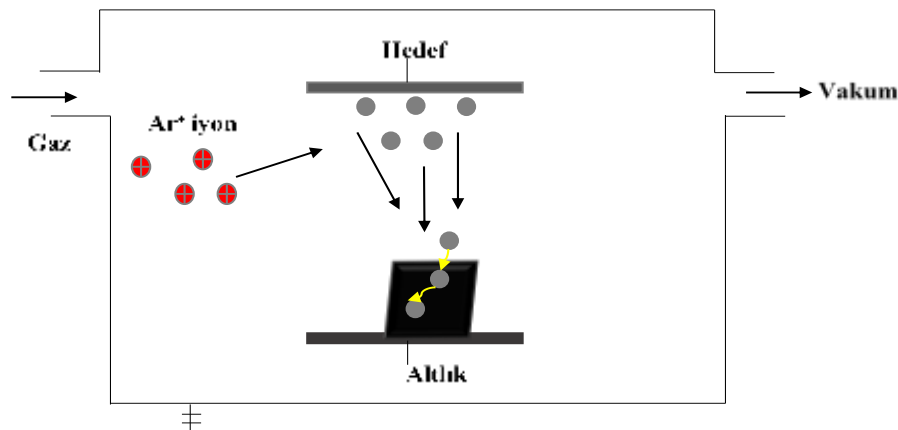
Şekil 23’de ince film büyütme yöntemlerinin bazıları verilmiştir. İnce film büyütme yöntemlerini üç ana başlıkta toplayabiliriz. Katı fazda büyütme; mekanik aşındırma ve devitrifikasyon olarak ikiye ayrılır. Sıvı fazda büyütme ise Sol-jel, kimyasal banyo ve elektrokimyasal yöntem olarak üçe ayrılır. CVD veya fiziksel buhar biriktirme(PVD) yani saçtırma olarak ikiye ayrılır. Fiziksel buhar biriktirme olarak bilinen magnetron saçtırma

tekniki bu yöntemler arasında en homojen sonuçlar elde edilen yöntemdir. Mikroelektronik imalattan basit dekoratif kaplamalara kadar çok sayıda ticari uygulamanın geliştirilmesine yol açan bir özellik olan diğer vakumlu kaplama tekniklerine göre birkaç önemli avantaja sahiptir. Magnetron saçtırmanın çeşitli avantajları şöyledir;

- Yüksek kalitede biriktirme oranları,
- Herhangi bir metal, alaşım veya bileşiği saçtırma kolaylığı,
- Yüksek saflıkta ince filmler,
- Yüksek derece film yüzeyinde tutunabilme kolaylığı,
- Basamakların ve küçük özelliklerin mükemmel bir şekilde kapsanması,
- Isıya duyarlı alt tabakaları kaplama yeteneği,
- Otomasyon kolaylığı,
- Mimari, cam gibi geniş alanlı yüzeylerde mükemmel homojenlik sağlamaktadır.

Çalışma prensibi olarak, bir magnetrona güç verildiğinde, hedefe tipik olarak 400 V veya daha yüksek bir negatif voltaj uygulanır. Bu negatif voltaj, pozitif iyonları hedef yüzeye çekerek aynı zamanda büyük kinetik enerjiyi indükler (Huang *et al.* 2006).

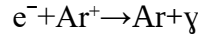
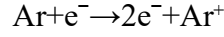
Şekil 24 'de tipik bir magnetron saçtırma haznesinin içeriği verilmiştir. Saçtırma haznesi, kirleticilerden kurtulmak için saçtırma yapmadan önce genellikle çok yüksek vakum seviyelerine turbo pompalar yardımıyla (10^{-6} ila 10^{-9} Torr gibi) tahliye edilir. İstenilen vakum seviyesine ulaşıldıktan sonra, argon gibi kimyasal olarak inert bir gaz, kontrol valfinden geçirilir ve saçtırmada tercih edilen basınç değerleri elde edilene kadar bölmeye beslenir. Saçtırma basıncı genellikle 10^{-3} ila 10^{-2} Torr arasındadır.



Şekil 24. Tipik bir Magnetron Saçtırma haznesi.

Saçtırma sisteminde katot ve anot vardır, katot çökeltilmesi istenen bir malzemeden ve anoda tutturulmuş altlıklardan yapılmıştır. Genellikle birbirlerinden belirli mesafelerde ayrılan elektrotlar arasına yüksek voltaj (400V) uygulanır ve inert gaz iyonize edildikten sonra katoda

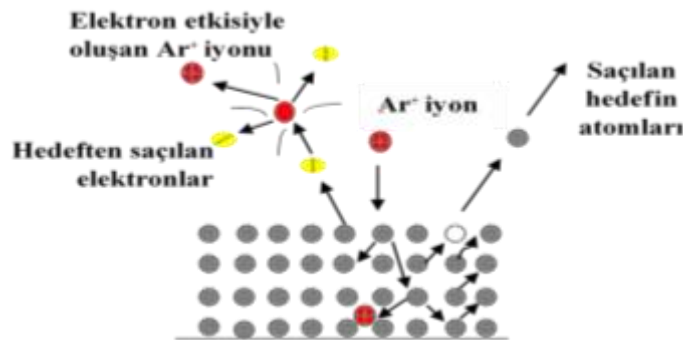
pozitif iyon hızlanır. İnert gaza uygulana gerilim ile elektronlar hızlanır ve inert gaz iyonizasyon potansiyelinden daha büyük olan enerjiyi aktardığında meydana gelir. Esnek olmayan çarpışmalar, ikinci bir serbest elektron ve aşağıda gösterilen pozitif bir iyon üretir. Aşağıdaki denklemler plazmada gözlemlenir. Plazma terimi ilk olarak 1929'da Langmuir tarafından sunulmuştur ve uygulanan elektromanyetik alanların varlığında kolektif bir davranış sergileyen zayıf iyonize gaz olarak belirlenmiştir (Tonks and Langmuir 1929).



Pozitif iyonlar, seçilen katının yüzeyindeki atomlarla çarpıştığında bir enerji transferinin meydana geldiği iyi bilinmektedir. Kafes bölgesine aktarılan enerji, bağlanma enerjisinden daha büyükse, diğer atomlarla daha fazla çarpışabilen ve enerjilerini çarpışma kademeleri yoluyla dağıtabilen birincil geri tepme atomları oluşturulabilir. Saçtırma, enerji bir yöne doğru aktarılırsa oluşmaktadır.

Bir hedef atomun saçtırılması, bir yüzeyin iyon bombardımanının olası sonuçlarından sadece biridir. Saçtırmanın yanı sıra, ikinci önemli süreç, ikincil elektronların hedef yüzeyden yayılmasıdır. Bu ikincil elektronlar, ışıma deşarjının sürdürülmesini sağlar. Saçtırma işleminin, DC gücünün kullanılabildiği saf metallere RF gücü veya darbeleri DC gerektiren yarıiletkenlere ve izolatlara kadar, hedef malzemelerin türünde neredeyse hiçbir kısıtlaması yoktur.

Saçtırma ile biriktirme, reaktif olmayan (yalnızca inert gaz) veya reaktif (inert ve reaktif gaz) deşarjlarda tekli veya çok hücreli hedeflerle gerçekleştirilebilir. Şekil 25 'de inert gazla etkileşen hedef malzemesi yüzeyi verilmiştir.



Şekil 25. İnert gazla etkileşen hedef malzemesi yüzeyi.

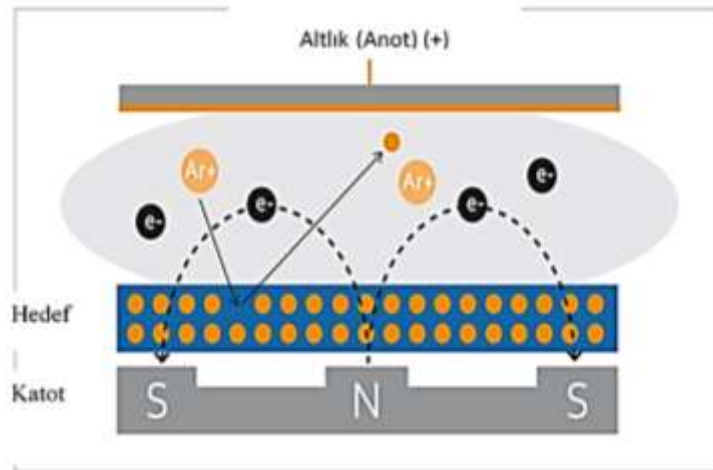
Saçtırma mekanizmasını anlamak için, bir DC diyot sistemindeki plazma deşarjlarının yapısını anlamamız gerekir. Plazma deşarjı, anot ve katot arasında birkaç bölgeye ayrılabilir. Bunların en önemlisi, üzerine uygulanan voltaj düşüşü nedeniyle Crookes veya Hittorf bölgesi

olarak bilinen katot karanlık alanıdır. Hedef, altlık ile ilgili negatif bir potansiyelde tutulur ve Crookes bölgesine giren iyonize argon gazı hedefe doğru hızlanır ve onu bombardıman eder (Muhl and Pérez 2015).

Katot; iyonlar tarafından bombardıman edildiğinde plazma üretimini sürdürmek için ikincil elektronlara ihtiyaç vardır. Bu nedenle atomların hedef yüzeyinden bu bombardımanla fırlatılmasına saçtırma denir. Hedefin yüksek enerjili iyonlarla bombardımanı, aşağıda gösterilenler gibi farklı sonuçlara sahip olabilir.

- İkincil elektronların üretilmesi,
- İyon yansıması,
- İyon implantasyonu,
- Yapısal yeniden düzenleme,
- Foton emisyonu.

Momentum transferi, hedef atomların hedef yüzeyden fırlatıldığında ve altlık yüzeyine taşındığında gerçekleşir. Saçtırma sistemindeki düşük iyonlaşma probleminin üstesinden gelmek için magnetron kaynağı kullanılır. Bu nedenle elektronlar bu manyetik alana hapsolür ve sikloidal eğrilerde hareket etmeye zorlanır ve bu manyetik alan Şekil 26'da gösterildiği gibi iyonizasyon işlemi için daha uzun bir yol sağlar (Khalakhan *et al.* 2020).



Şekil 26. Elektronların manyetik akan hareketi (Khalakhan *et al.* 2020).

Magnetron saçtırma platin veya tercih edilen metalin nanopartiküllerinin; katalizörün hem metal kullanımını hem de ORR aktivitesini geliştiren düşük platin yüklemeli ve küçük partikül boyutu dağılımına sahip bir altlık üzerinde, kontrollü ve homojen dağılımı için tercih edilir. Karbon bazlı destek, metal oksitler ve oksit-karbon kompozitleri üzerindeki platin birikiminden bimetalik katalizörlerin ve MEA'ların imalatına kadar değişen, saçtırma ile

biriktirme, yakıt hücresi elektrokatalizinde geniş bir uygulama alanı bulmuştur (Ostroverkh *et al.* 2019).

Magnetron saçtırma ile biriktirme tekniği, çok düşük seviyelerde platin katalizör yüklemesi sağlayarak hücre maliyetlerini düşürmek için MEA üretimi için yüksek bir potansiyele sahiptir (O'hayre *et al.* 2002). Bunların dışında platin veya saçtırma yapılan metalin seçici ve 3D biriktirilmesi için Magnetron saçtırma tercih edilmez. Genellikle ince filmlerin biriktirilmesi için 1 nm'den az kalınlıklarda da tercih edilir. İnce metal filmlerin yüzey morfolojisi, plazma basıncı, DC gücü, altlık sıcaklığı ve altlık ile hedef arasındaki mesafe gibi birikim parametreleri değiştirilerek değiştirilebilir (Slavcheva *et al.* 2010). Saçtırma haznesindeki plazma basıncını farklı aralıklarda değiştirerek yüzey modifikasyonu değiştirilebilir. Magnetron saçtırma ile biriktirme, nano ölçekli metal katmanların metal içeriği ve film kalınlığının daha hassas bir şekilde kontrol edilmesiyle imal edilmesine izin verdiğinden, yirmi yıldan fazla bir süredir yakıt pili elektrotu üretmek için potansiyel olarak daha etkili bir araç olarak araştırılmaktadır (Haug *et al.* 2002).

Magnetron saçtırma tekniğinin kullanımı, basit, esnek bir çalışma aralığında, kolay kontrol edilebilirlik, yüksek verimlilikte düşük maliyetli katalizör hazırlamak için istenen yönde dikkate değer başarılar elde etme yöntemidir. Bu tez kapsamında Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı bünyesindeki Şekil 27'de gösterilen MTI Magnetron saçtırma cihazı kullanılarak saçtırma yapılmıştır.



Şekil 27. MTI Magnetron saçtırma cihazı.

MATERYAL ve YÖNTEM

Deneyisel Yöntem

Bu çalışmada ticari olarak satın alınmış gaz difüzyon tabakası (Sigratech, GDL34BC) hem anot hem de katot elektrotlarda kullanılmıştır. Elektro aktif yüzey alanı $4,41 \text{ cm}^2$ 'dir. Ticari olarak satın alınan Pt/C katalizör (%67,5 Pt/C, Tanaka) spreylendiği elektrot haline getirilmiştir. Elektrot çözeltisi içeriğinde Nafion, deiyonize su ve izopropanol bulunmaktadır. Mürekkep sonikatör kullanılarak karıştırılmış ve daha sonra gaz difüzyon tabakasına spreylendiği yapılarak uygulanmıştır. Hazırlanan elektrotlardaki katot yüzeyleri için santimetrekareye düşen platin miktarı 0,05-0,1-0,2-0,3 ve 0,4 mgPt cm^{-2} olacak şekilde değiştirilmiştir. Anot yüzeylerindeki platin miktarı sabit tutularak 0,4 mgPt cm^{-2} olacak şekilde hazırlanmıştır. Ticari yakıt pillerinde anot 0,05 mgPt cm^{-2} ve katot 0,325 mgPt cm^{-2} Platin içermesi dolayısıyla çalışma kapsamında platin miktarı için bu referans değerleri aralığında ve katlı ara değerler tercih edilmiştir (Wang *et al.* 2020). Tablo 2'de katot yüzeyine yüklenen platin miktarları ve metal değişkenleri verilmiştir.

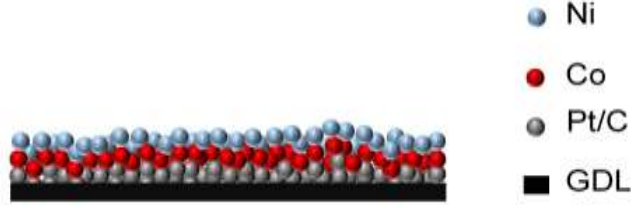
Tablo 2. Katot yüzeyine yüklenen platin miktarı ve metal değişkenleri

Platin Miktarı	Süre: 60 saniye saçtırma Geçiş Metali Türü	Süre: 300 saniye saçtırma Geçiş Metali Türü
0,05 mg Pt/ cm^2	Co, Fe, Ni, Cu	Co, Fe, Ni, Cu
0,1 mg Pt/ cm^2	Co, Fe, Ni, Cu	Co, Fe, Ni, Cu
0,2 mg Pt/ cm^2	Co, Fe, Ni, Cu	Co, Fe, Ni, Cu
0,3 mg Pt/ cm^2	Co, Fe, Ni, Cu	Co, Fe, Ni, Cu
0,4 mg Pt/ cm^2	Co, Fe, Ni, Cu	Co, Fe, Ni, Cu

Katot yüzeylerinde 0,4 mgPt cm^{-2} 'den başlayarak azaltılan platin miktarı kullanımı yakıt pili maliyet sorununa çözüm aramak için bu yönde tercih edilmiştir. Bu tez kapsamında geçiş metalleri ile oluşturulan ince film tabakalarının farklı Pt/C yüklemelerinin katalizör performansını nasıl etkilediği araştırılmıştır. Farklı geçiş metalleri (Co, Cu, Ni, Fe) ile Magnetron saçtırma yöntemine maruz bırakılmıştır. Şekil 28'de örnek olarak Magnetron saçtırma ile ticari Pt/C tanaka yüzeyinde oluşturduğu tek katlı kobalt atomlarının dağılımı ve film yapısı verilmiştir. Şekil 29'da ise ticari Pt/C yüzeyine iki katlı metal ile oluşturulmuş sandviç yapı gösterilmiştir.



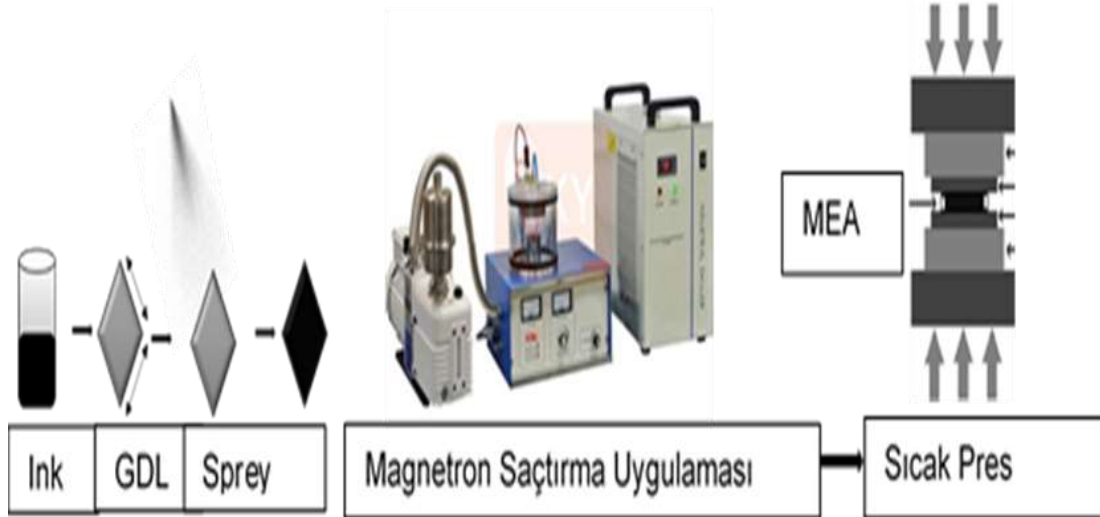
Şekil 28. GDL, Pt/C ve seçilen herhangi bir metalin elektrot yüzeyinde dağılımı.



Şekil 29. GDL, Pt/C ve seçilen herhangi iki metalin ince film sandviç yapısı.

Saştırma süreleri 60 ve 300 saniye olarak değiştirilmiştir, kaplama kalınlıklarındaki farklılıkların performanslar üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Kaplama yapılan katot yüzeyleri $4,41 \text{ cm}^2$ olacak şekilde kesilmiş artan yüzeylerden her numunenin fiziksel karakterizasyon ölçümleri alınmıştır.

Hazırlanan her katot elektrot membran elektrot bileşimini (MEA) oluşturmak için anot ve Nafion 212 membran ile bir araya getirilerek birleştirilmiştir. Birleştirme 135°C ye ayarlanmış sıcak preste yapılmıştır. MEA oluşturmak için 5 dakika süreyle 10 bar basınç uygulanmıştır. Şekil 30 'da MEA'ların hazırlanma süreci verilmiştir.



Şekil 30. Membran elektrot bileşimlerinin hazırlanma süreci.

Katalizörlerin Fiziksel Karakterizasyonları

Magnetron saçtırma yöntemiyle hazırlanan katalizörlerin elementel bileşimleri, yüzey alanı ve morfolojilerini fiziksel karakterizasyonlar ile belirleyebiliriz. Bu tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin elementel kompozisyonunu belirlemek için enerji dağılım

spektroskopi (EDS) ve yüzey morfolojilerini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır. Bunların yanında elementlerin yüzeydeki atomik veya kütlece oranlarının tanımlanması ve malzemenin kimyasının belirlenmesi için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır.

SEM ve EDS karakterizasyon sistemleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüzey karakterizasyonunu görüntüleme anlamında en önemli tekniklerden biridir. Işık ve optiğin temellerini anlamak sistemin çalışmasını anlamamıza yardımcı olur. Membran teknolojisinin gelişimindeki morfolojik incelemelerde, kaplama yapılan elektrotlarda kaplanan yüzey görüntülemesinde, yaşlandırma yapılan elektrotların yüzey dayanımlarının belirlenmesinde, elektrot yüzeyindeki katalizörlerin homojenlik ve yüzey morfolojisi hakkında bilgi içeren pek çok alanda SEM kullanılarak bilgi sahibi olunabilir. Tercih edilen büyütmelelere göre yüzey görüntülerinde nanometre boyutlarındaki yapıları ve atomik yönelimleri belirleyebiliriz.

SEM tekniğinde numune yüzeyine elektronlar göndererek taranır ve farklı büyütmelelerde görüntüler alınır. Elektronların yüzeye çarpması sonucunda malzemeden ikincil elektronlar kopar. Kopan bu pozitif yüklü elektronları dedektör toplar ve eşzamanlı olarak kaydeder. Görüntünün piksel piksel kaydedilmesi üretilen bu sinyaller sayesinde oluşur. Elektronlarının enerjisi (E_0), 0,1 keV ile 30 keV aralığında seçilmiş ve ince odaklanmış elektron demeti sistemin çalışmasının temel prensibidir (Goldstein *et al.* 2017). Taramalı elektron mikroskobunda dedektörün topladığı sinyaller ve malzeme yüzeyinden gelen elektronlar aynı alanı temsil eder. Bu çalışma kapsamında magnetron saçtırma yapılan numunelerin ince film yapılarının yüzey morfolojisini gözlemlmek için FEI marka Inspect s50 SEM cihazı kullanılmıştır. Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) elementel analiz yöntemlerinden biridir. İlgilenilen numune üzerine SEM’de bulunan EDS aracılığı ile elektron demetinin yönlendirilmesiyle yapılan işlemdir. Bu işlem numunemizden ayrılan elektronların boşalttığı yörüngelere gelen X ışınlarını yayan elektronların yaydıkları ışınları dedektör ile toplama işlemidir. Yüzeye düşürülen elektron demetinin görevi numunemizin içerisindeki elektronlara çarpmak ve onları kopmaya sürüklemektir. Boşalan yörüngedeki kopan elektronun yerine geçmek için yüksek enerjili elektronlardan yayılan X ışınlarını dedektör ile toplar ve numunenin elementel analizi hakkında bilgi sahibi olunur. Her numune için Pt/C ve saçtırma yapılan metal türü incelenerek oluşturulan elektrokatalizörlerin kompozisyonları hakkında bilgi verecektir.

XPS sistemleri

Kimyasal analiz için elektron spektroskopisi olarak da bilinen X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), bir malzemenin yüzey kimyasını analiz etmek için kullanılan bir tekniktir. XPS, bir malzeme içindeki elementlerin temel bileşimlerini, deneysel formüllerini, kimyasal durumlarını ve elektronik durumunu ölçebilir. XPS spektrumları, katı bir yüzeyin bir X-ışınları ile ışınlanmasıyla elde edilir. Aynı zamanda analiz edilen malzemenin üst 1-10 nm'den yayılan elektronların kinetik enerjisini ölçerek elde edilir. XPS, bir dizi elektronların kinetik enerji üzerinden atılan elektronların sayılmasıyla ölçülür ve spektrumda, belirli bir karakteristik enerjinin elektronlarını yayan atomlardan gelen zirve noktaları ortaya çıkar. XPS oluşan tepe noktalarının enerjileri ve yoğunlukları, tüm yüzey elemanlarının (hidrojen hariç) tanımlanmasını ve ölçülmesini sağlar. Bu çalışmada, hazırlanan katalizör yüzeylerinin atomik oranlarını ve bağlanma özelliklerini analiz etmek için SPECS marka XPS cihazı kullanılmıştır.

Temas açısı ölçümleri

Katı malzemelerin sıvılar ile olan ilişkisi hakkında fikir sahibi olmamızı sağlayan nicel analiz yöntemi temas açısı tekniğidir. Temas açısının büyüklüğü, sıvının katı yüzeyinde yayılabilmesiyle orantılıdır. Sıvının katı yüzeyde dağılması ne kadar büyükse, o kadar büyük açı oluşur. Temas açısının sıfır olduğu durum en iyi ıslatma olarak değerlendirilir. Bu durumda sıvı, katı yüzey üzerinde ince bir film halinde dağılır. Ölçüm olarak alınan açının değeri yüzeyin ıslanabilirliği olarak değerlendirilir ve eğer açı 90° 'den küçük ise sıvının yüzeyi ıslatabilir, eğer 90° 'den büyükse yüzeyini ıslatamadığı belirtilebilir. Buna göre eğer yüzey ile sıvı arasındaki açı 90° 'den daha az ise bu yüzeylere hidrofilik, 90° veya daha fazla ise bu tür yüzeylere hidrofobik yüzey adı verilir. Katı ve sıvı arasındaki açı 150° 'den büyük ise bu yüzeylere de süperhidrofobik yüzey denir. Hidrofobik yüzeylerde su damlası yüzeye dağılmaz ve tam küresel bir şekil alır. Hidrofilik yüzeylerde ise damla formunu koruyamaz ve yüzeye dağılır. Optik bir tensiyometre kullanılarak dinamik veya statik temas açısı ölçülebilir ve bu tez kapsamındaki ölçümler Attension Theta Optik tensiyometre kullanılarak alınmaktadır. Statik temas açısı 0° ile 90° arasında ise yüzey suyu çeken, 90° ile 180° arasında ise suyu iten yapıdadır. Katalizörlerin hidrofilik veya hidrofobik davranışını etkileyen faktörlerin başında yüzey pürüzlülüğü gelir (Öner *et al.* 2020). Katalizör ıslanabilirliği sadece katalitik aktiviteleri iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda benzersiz ıslanabilirliğe sahip katalizörler, ilk aşamada elde edilen ürünlerin dönüşümünü destekleyebildiği veya önleyebildiği için ürün seçicilikleri de vardır. Uygun katalizör ıslatılabilirliğinin bu avantajları, ilgilenilen alana yönelik heterojen katalizörlerin tasarlanması ve geliştirilmesi için çok önemli olacaktır (Wang and Xiao,2014).

Uygun katalizör ıslanabilirliği birkaç nedenden dolayı önemlidir:

- Katalitik aktivitenin artmasına yol açan reaktanları zenginleştirmek,
- İstenen ürünleri vererek yan reaksiyonları engellemek,
- Aktif bölgelerin zehirlenmesini ve katalizör çerçevesine verilen hasarı azaltmak, bu da katalizör stabilitesinin artmasına neden olur.

PEM yakıt pillerinde çalışma mekanizması ve membran her ne kadar nemlendirmeye bağımlı olsa da kullanılan katalizörün aktif yüzeylerinin tıkanmaması ve bu aktif merkezlerde oluşan suyun hızlı tahliye edilememesi durumunda oluşabilecek performans kayıpları veya dirençleri belirlemede temas açısı ölçümü önemli bir parametredir. Temas açısı ölçümü çalışılan malzemenin ıslanabilirliğine ait bilgi vermektedir. Önce Pt/C ve sonra tercih edilen metal ile ince film oluşturulmuş GDL yüzeylerinin su damlacıkları görüntüleri verilmiştir. GDL yüzeylerinin farklı konumlarından alınmış statik temas açısı görüntüleri verilmiştir. Farklı konumlardan alınmış açı ölçümlerinde ortalama değerler kullanılmıştır. Üzerinde metal ince film kaplı GDL yüzeyleri metal türüne göre hidrofobik ve hidrofilik davranışlar sergilemiştir.

Katalizörlerin Elektrokimyasal Karakterizasyonları

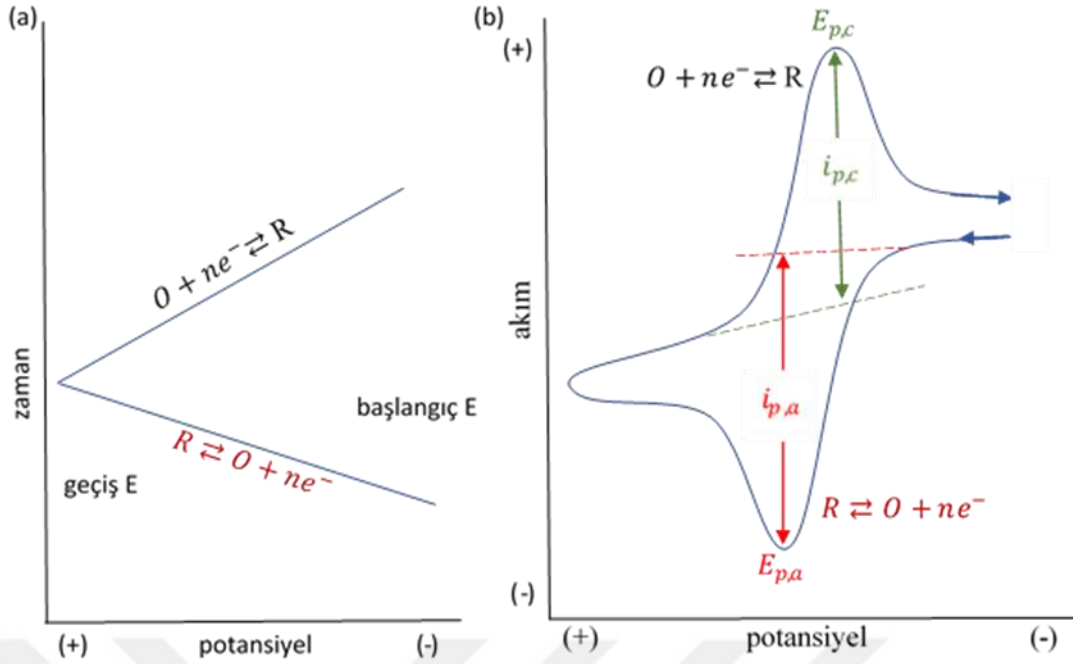
Çevrimsel voltametri, katalizör taraması için yaygın bir uygulamadır. Pek çok çalışmada sunulanlar gibi MEA performansı ile doğrudan karşılaştırılır ve nitel bir referans görünümü olarak yararlıdır. Elektrokimyasal karakterizasyonlar potansiyel, akım veya şarj gibi değerler ile ilgilenilen elektrotun konsantrasyon veya kimyasal aktivitesinin ölçülmesi işlemidir. İndirgenme veya yükseltgenmenin gerçekleştiği reaksiyonlarda uygulanan potansiyele göre elektrot tepkileri incelenir. Farklı türleri olmasına rağmen bütün elektrokimyasal teknikler aynı ortak özellikleri kapsamaktadır (Harvey 2000). Elektrokimyasal analizler elektrokimyasal hücrelerde gerçekleşir ve bir potansiyostat yardımıyla ilgilenilen parametreler kontrol edilir. Üzerinde çalışılan elektrodun davranışını ölçen ve kontrol eden potansiyostat zamanın bir fonksiyonu olarak potansiyel uygular ve çıkan akımı bu potansiyelin bir fonksiyonu olarak kaydeder. Elektrokimyasal tekniklerin çalışma prensibi iki şekildedir; potansiyeli sabit tutarak akım verisi elde etmek ya da akımı sabit tutarak potansiyel verisi elde ederek elektrotun davranışını karakterize etmektir. İlgilenilen elektroda uygulanan akım ve potansiyel bir voltammogram sonucu ortaya çıkan olaylar serisidir ve bu oksidasyon veya indirgeme reaksiyonda yer alan türler hakkında bilgi edinmemize olanak sağlar. Voltametri tekniği, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bir hücreye uygulanan birbirinden farklı potansiyel değerleri sonucunda oluşan kimyasal değişimleri ve bu değişimler nedeniyle hücreden geçen akım değerlerinin ölçüldüğü yöntemin genel adıdır. Voltametik tekniklerinin

ilk örneği, Jaroslav Heyrovsky'nin 1920'lerde geliştirdiği polarografi tekniğidir (1959 yılında Nobel Kimya Ödölü'nü almıştır).

Çevrimsel voltametri tekniği, elektroaktif türlerin ve elektrot yüzeylerinin incelenmesi için en yaygın kullanılan elektroanalitik tekniklerden biridir. Çevrimsel voltametri ise, oluşan elektrokimyasal reaksiyonlar yardımıyla elektrodun veya ortam koşullarının kalitatif ve kantitatif bilgilerini elde ettiğimiz bir tekniktir. Kalitatif analiz; ilgilenilen ve araştırılan maddenin ne olduğu yönünde bilgi aldığımız analizlerdir. Çevrimsel voltametri redox tepkimeleri sonucunda oluşan türlerin lokasyon bilgileri elde ettiğimiz ve 2,3 veya 4 elektrotlu gibi çeşitleri olan analiz yöntemidir. Yakıt pili sistemlerinde genellikle 3 elektrotlu hücre kullanılıyor olsa da bu çalışma kapsamında iki elektrotlu elektrokimyasal hücre kullanılarak analizler yapılmıştır. Çevrimsel voltametri tercih edilen tarama hızında üzerinde çalışılan elektroda ileri ve geri yönde değiştirilen potansiyel uygulanır ve her potansiyel için alınan cevap akımları toplanır. Uygulanan uyarma sinyalinin doğrusal taramalı, kare dalga, diferansiyel puls ve üçgen(çevrimsel) olmak üzere 4 tipi vardır. Yakıt pili ölçümlerinde genellikle çevrimsel voltametri tercih edilir. Aşağdaki denklem katalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzeylerini hesaplamakta kullanılır

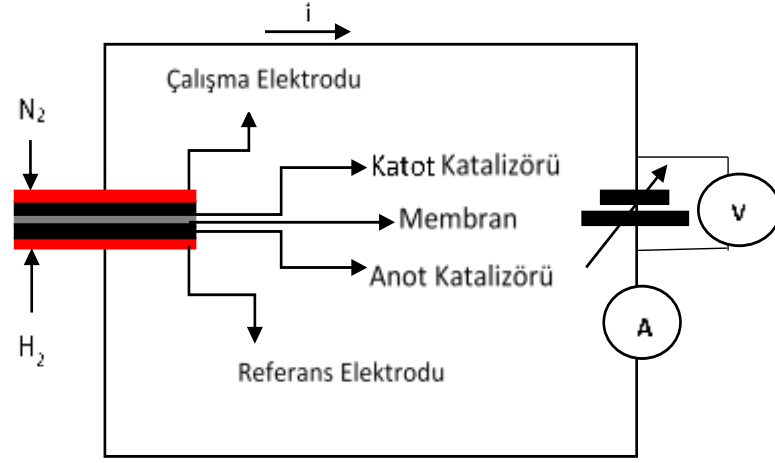
$$ECSA = \frac{\text{Ortalama Alan}}{(0,21) \cdot \text{Yüklenen Pt Miktarı} \cdot \text{Tarama Hızı}}$$

Başlangıç ve bitiş olarak belirlenen iki potansiyel aralığındaki döngü sayesinde elde edilen akım ve potansiyel verilerinden elde edilmiş grafik çevrimsel voltametri olarak adlandırılır. Başlangıç değerinden (E_1) belirlenmiş son değere (E_2) lineer olarak değişen potansiyel değerı başladığı noktaya geri döndürölür ve elde edilen akım verileri gerilime karşı grafik edilerek çevrimsel voltammogramın elde edilmesini sağlar. şekil 01 'de tipik bir çevrimsel voltammogram örneği verilmiştir.



Şekil 31. Tipik çevrimsel voltametri sinyalleri (Zhang *et al.* 2013).

Hazırlanan MEA'ların elektrokimyasal özelliklerini incelemek için voltamogramlardan faydalanılır. Hazırlanan MEA'lar ara basamaklardaki işlemler dolayısıyla (membran ile birleşme, sıcak press gibi) çalışılan katalizör yüzeyinde bozunmalar beklenir. Bu ara basamaklara maruz kalmayan Ex-situ voltametri (yakıt pili dışı) çalışmalarında incelenen katalizörde daha yüksek performanslar elde edilirken in-situ (yakıt pili içi) uygulamalarındaki zorlukların yanısıra bozunmaları belirlemek daha karmaşıktır. Şekil 32 'de tipik iki elektrotlu in-situ çevrimsel voltametri örneği verilmiştir. In-situ koşullarda çevrimsel voltametri tercih etmek; MEA'nın genel bozunma anlayışını geliştirmek, bozunmadaki zorlukları aşamalı olarak birbirinden ayırtırmak, hassas bir yaşlanma eğrisi elde etmek ve yük profilinin ve çalışma koşullarının bir fonksiyonu olarak katalizörün kullanım ömrünü belirlemede kullanılır. Katalizör tabakasının elektrokimyasal aktivitesi, reaktanların, iyonik ve elektriksel olarak iletken materyal ile aktif katalizör sahalarının yakın temas halinde olduğu üç faz sınırlarının kapsamı ve kalitesinin bir fonksiyonudur.



Şekil 32. Yakıt pili sisteminde bir hücrenin in-situ çevrimsel voltametri ölçümü düzeneği.

In-situ çevrimsel voltametri uygulamaları araştırılan katalizörün hücrede kullanımındaki tepkisini inceleyebilmek amacı ile araştırmalarda önemli bir yere sahiptir ama laboratuvar koşullarındaki zorluklardan dolayı literatürde bu alanda sınırlı çalışma bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamındaki deney basamakları ise literatürdeki her çalışmayı deneyerek oluşturulmuştur. İn-situ çevrimsel voltametri (CV) analizleri, ticari yakıt pili test hücresine potansiyostat (Gamry Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA) bağlanarak ölçülmüştür. 0,10V ile 0,70V aralığında tarama yapılmış ve tarama hızı 50 mV/s olarak belirlenmiştir (Shahgaldi *et al.* 2019).

Hazırlanan MEA'ların çevrimsel voltametri analizlerinde iki elektrotlu sistem düzeneği kullanılmıştır. İki elektrotlu voltametri ölçümlerinde; çalışma elektrotuna (katot) azot gazı beslemesi sağlanır. Referans ve karşıt elektrot temas halinde anot kutbuna bağlanır ve hidrojen beslemesi yapılarak, katodun sanal bir anot gibi davranması sağlanmıştır (Kumpulainen *et al.* 2002). Şekil 33 'de laboratuvar koşullarındaki bağlantılar örnek olarak gösterilmiştir. Yakıt pili in-situ teknikleri uygulamada ve laboratuvar koşullarında pek çok zorluk içeren yöntemlerdir. Öyle ki literatürde laboratuvar koşullarında anot ve katot arasındaki transfer edilen elektron beslemesi gerekli ölçümlerde sağlanamadığı durumlarda yüzey ölçümü 1 cm² katot ve 5 cm² anot birleşimi ile MEA'nın karakterizasyon işlemleri yapıldığı gibi örnekler bulunmaktadır (O'hayre *et al.* 2002).



Şekil 33. İn-situ çevrimsel voltametri laboratuvar uygulaması.

Çevrimsel voltametri ölçümü için; anoda Hidrojen gazı ve katoda Azot gazı beslemesi ile 20 mV/s tarama hızında ve 35°C'e sıcaklık koşullarında çalışmalar yapılmıştır (Chen *et al.* 2015). Bu çalışma kapsamında Chen ve diğerleri gibi düşük sıcaklık koşullarında çalışılmıştır. Azot ve Hidrojenin düşük debiler ve düşük sıcaklık ile kullanılması (Schneider *et al.* 2007) ortamdaki konveksiyon etkisini azaltmak ve minimumda tutmak amaçlıdır. Voltametri ölçümü esnasındaki ortamın değişken parametrelerini azaltarak katalizörün doğal tepkisini ölçme hedeflenmiştir. Ortam koşullarının değişkenleri sabit tutulmaya çalışılmıştır. Çevrimsel voltametri ölçümü esnasında hidrojen beslemesi konsantrasyonunun minimum tutulmasının ya da seyreltilerek besleme yapılması incelenmiştir (Pei *et al.* 2014). Bu tez kapsamında çevrimsel voltametri analizlerinde 0,05 slpm hidrojen ve azot beslemesi sağlanmıştır. Yaşlandırma testi olarak en iyi sonuçları vermiş olan yakıt pilleri 1000 döngü ile yaşlandırılarak CV ölçümleri öncesi ve sonrası olarak grafik edilmiştir.

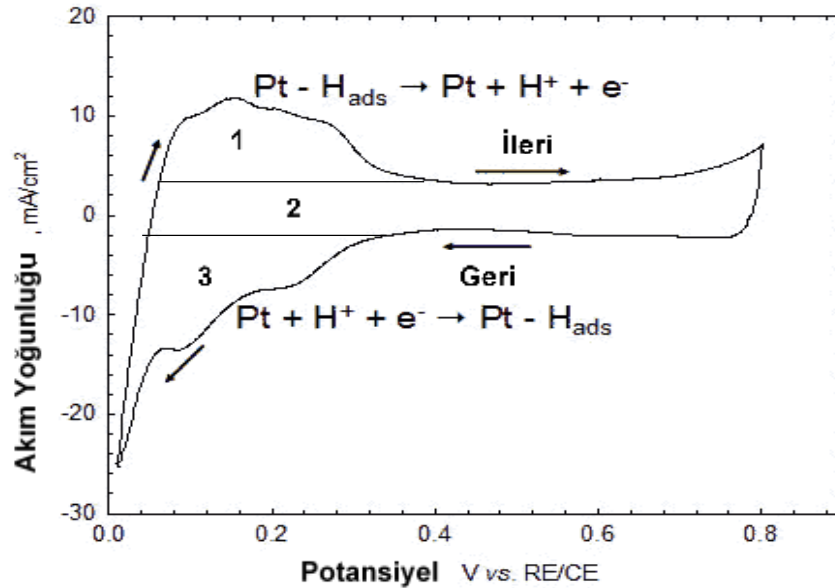
Çevrimsel voltametri ölçümleri

Bu çalışma kapsamında iki elektrotlu çevrimsel voltametri uygulaması dahilinde üçgen uyarma sinyali kullanılmıştır. Potansiyel tercih ettiğimiz başlangıç ve bitiş değerleri arasında üçgen dalga şeklinde devreder ve başlangıç noktasından bitiş noktasına kadar doğrusal şekilde artarak ilerler, bitiş noktasından geri dönerek başlangıç noktasına geri dönüş sağlanır. Bu çalışma kapsamında başlangıç 0,1 ve bitiş 0,7 olarak belirlenmiştir. Çevrimsel voltametri ölçümleri ilgilenilen çalışma elektrotu yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar hakkında bilgi verir. Bunlar, örneğin çalışma elektrotu yüzeyinde oksitlenen veya indirgenen elektrolite eklenen bileşikler olabilir. Elde edilmesi mümkün olan diğer bilgiler ise, çalışma elektrotunun

yüzey atomları ve elektrolit ile meydana gelen yüzey yapısına duyarlı gerçekleşen süreçler, örneğin bir yüzey oksit oluşumu veya bu oksidin indirgenmesi durumlarını incelemeye olanak sağlar. Çevrimsel voltametri esnasında elektrolit olarak ortama düşük debi ile beslemesi sağlanan azot ve hidrojen kullanılır. Belirlenen potansiyel aralığında meydana gelen akım değişimleri incelenir. Hazırlanan her katalizör için çalışılan potansiyel aralığında hidrojenin desorplanma ve adsorplanması incelenmiştir. İn-situ koşullarda alınan çevrimsel voltametri örneği Şekil 34'de verilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin elektrokimyasal ölçümlerinde hidrojen adsorpsiyon desorpsiyonun belirlenmesi için alınan çevrimsel voltametri grafiği bölgelerine ayırarak incelediğimizde;

- 1-Hidrojen desorpsiyon bölgesi,
- 2-Çift tabaka bölgesi,
- 3-Hidrojen adsorpsiyon bölgesi.

Hidrojen desorpsiyon bölgesi 1 ve hidrojen adsorpsiyon bölgesi 3 ile gösterilmiş, gerçekleşen reaksiyonlar belirtilmiştir. Hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgesi arasındaki bölge genellikle "çift katmanlı bölge" olarak adlandırılır ve grafikte 2 numara ile belirtilmiş, Faradaik süreçlerin gerçekleşmediği bu bölgede, yalnızca kapasitif süreçler gerçekleşir (Łukaszewski *et al.* 2016)



Şekil 34. Tipik bir in-situ çevrimsel voltametri uygulaması voltammogramı

Elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanı (ECSA), ilgili redox reaksiyonu sonucu oluşan elektron transferi için kullanılabilen yüzey alanını değerlendirebildiğimiz bir hesaplamadır. İlgilenilen farklı katalizör türleri için ölçülen akım yoğunluklarını hesaplamak ve kıyaslama için bilinmesi gereken bir ölçümdür. ECSA genellikle numunedeki aktif katalizör malzemesinin

birim kütlesi başına yüzey alanı (m^2/g) olarak belirtilir ve hazırlanan elektrotların birbirleri ile mukayese edilmelerine olanak sağlar. ECSA, grafikteki 1 ve 3 numaralı alanlarda oluşan adsorpsiyon bütünleşmiş (entegre) yük (Q_H) ile ölçülen, hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon bölgeleri ile belirlenebilmektedir. ECSA değerleri için bu alt ve üst bölgenin ortalaması alınır.

Elektrokimyasal empedans ölçümleri

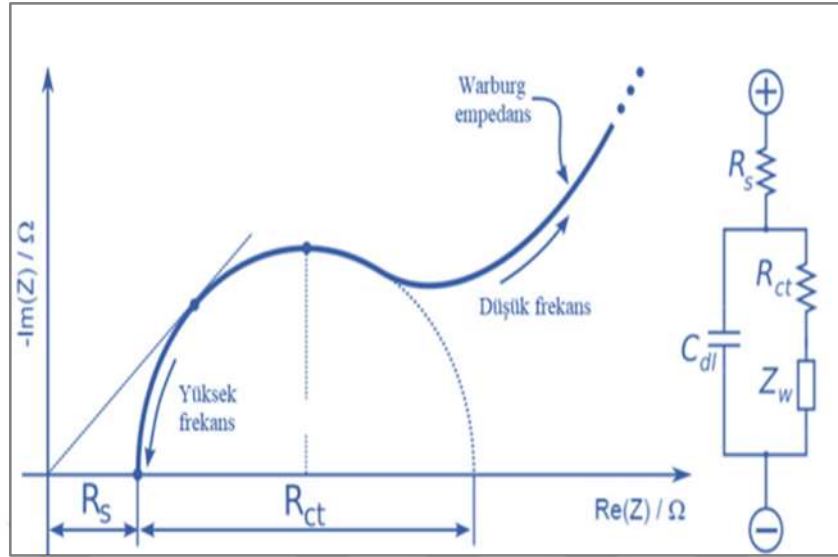
Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS), yakıt pili performansının davranışını anlamada kullanılan önemli bir tekniktir. Ohmik, aktivasyon veya kütle taşınımı gibi kayıpların nicel ölçümü için kullanılan teknikte bilinen bir genlik ve frekansdan uygulanan voltaj ve akıma karşı aynı anda genlik ve faz tepkisi kaydedilir.

Elektrokimyasal reaksiyonlar elektrot yüzeyindeki elektron transferinden oluşur ve bu reaksiyonlar esas olarak elektrolit direncini, elektroaktif türlerin adsorpsiyonunu, elektrot yüzeyindeki yük transferini ve ortamdaki çözeltiden elektrot yüzeyine olan kütle transferini içerir. Her işlem bir elektrikli bileşen veya basit bir elektrik devresi olarak düşünülebilir. Tüm elektrokimyasal reaksiyonlar, paralel veya seri olarak birleştirilen direnç, kapasitörler veya sabit faz elemanlarından oluşan bir elektrik devresi ile temsil edilebilir.

EIS nesnelerin empedansını anlayabilmek için, farklı koşullarda basit elektrik devrelerinin davranışlarını anlamak gerekir. Katot katalizör katmanının optimizasyonu kritiktir ve iyonmer içeriği ve dağılımı hücre omik kayıplarına önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Çok yüksek iyonmer içeriği oksijen taşınmasını engelleyebilirken, çok düşük veya homojen olmayan dağılım, protonlar ve omik kayıplar nedeniyle zayıf Pt erişilebilirliğine neden olabilir. Düşük veya homojen olmayan iyonmer dağılımı, katalizör tabakalarının etkili proton iletkenliği ile karakterize edilebilir. Direnç ile akım yoğunluğu arasında ters orantılı bir ilişki bulunur ve akım yoğunluğu arttıkça direnç azalmaktadır (Macdonald *et al.* 2005). Hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon reaksiyonunun kinetiği ilk olarak bir AC köprüsü kullanarak araştırılmıştır (Gerischer *at al.*1955). EIS ölçümleri ile ilgilenilen katalizörün kapasitif özellikleri incelenir. AC empedansının elektrokimyasal sistemlere uygulanması, elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında ayrıntılı bilgi edinmemizi sağlamaktadır. EIS ölçümleri çeşitli şekillerde grafik edilebilir ve en yaygın kullanılanı, $Re(Z)$ 'ye karşı $Im(Z)$ 'nin grafik edildiği Nyquist grafiğidir. Tipik bir ex-situ Nyquist grafiği Şekil 35'de verilmiştir.

İlgilenilen katalizör tabakası ile kullanılan elektrolit arasında oluşan yük aktarımı ile oluşan direnç kayıpları R_{ct} ile gösterilmektedir. Direnç elemanı olarak R_S , bağlantı kablolarının, elektrolitin ve hücre bileşenlerinin omik direncini (iyonik ve elektriksel) temsil

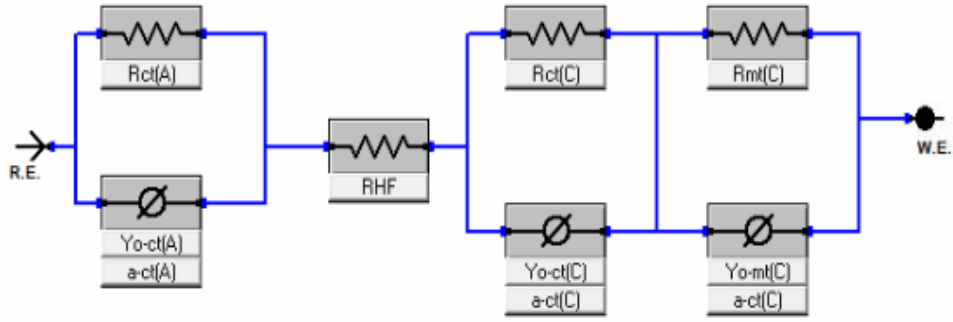
etmektedir. Uygulamanın düşük frekans bölgelerinde yaklaşık 45 derecelik açıyla Warburg empedansı gözlemlenir.



Şekil 35. Tipik Nyquist grafiği (Yuan *et al.* 2007).

Hazırlanan her MEA için EIS spektrumları gösterilmiştir. İnce film difüzyonu, çalışılan voltajda kütle taşıma üzerinde etkindir (Ciureanu and Roberge 2001). Hücrenin toplam omik direnci (RHF), kompanse edilmemiş temas dirençlerinden gelen katkıların toplamı olarak ifade edilir ve elektrolit içindeki iyon göçüne direnç, hücre bileşenleri içinde elektron taşınmasına direnç (elektrotlar, GDL ve akış alanı / akım toplayıcıları) bileşenler hakkında bilgi verir. Temelde katalizör tabakasında meydana gelen işlemlerden sorumlu olan yük transfer direncini (Rct); yüksek frekanslı ark katalizör tabakasının gözeneklerinde (aglomera difüzyon) ve Nafion katmanında Air / O₂'nin arayüzeyssel yük transferi ve kütle taşınması katalizör parçacıklarını çevrelenmesi hakkında bilgiler verir (Cooper and Smith. 2006). RHF, Rct ve Rmt'yi belirlemek için, ölçülen elektrokimyasal empedans spektrumları, reaksiyon aşamalarını temsil eden eşdeğer devreler kullanılarak değerlendirilmiştir. İki yaylı eşdeğer empedans spektrum devresi Şekil 36'da gösterilmektedir. Eşdeğer devre, paralel R/C'nin üç zaman sabitine sahip direnç serisidir. Katot, iki zamanlı sabitlerle temsil edilmiş ve biri yük aktarımı için, diğeri kütle aktarımı için, anot ise yük aktarımı için bir zaman sabiti ile temsil edilmiştir (Avcioglu *et al.* 2016).

Düşük frekanslı arkın bölgesine yönelik çeşitli yaklaşımlar vardır. Bu yaklaşımlar destek içindeki gaz fazının kütle taşıma sınırlamaları, elektrot, elektrolit ve gaz fazı arasındaki arayüzeyde kütle taşıma sınırlaması, suyun geri difüzyonu olarak sıralanabilir. Düşük frekanslı ark, Nernst empedansını (ince film difüzyonu) temsil ederken, doğrusal empedans Warburg difüzyonunu (sonsuz difüzyon) temsil etmektedir (Tang *et al.* 2020).



Şekil 36. Ölçülen empedans spektrumları için eşdeğer devre modeli iki yaylı empedans spektrumları (Avcioglu *et al.* 2016).

Katot, iki zamanlı sabitlerle temsil edilirken biri yük aktarımı için, diğeri kütle aktarımı için, anot ise yük aktarımı için bir zaman sabiti ile temsil edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında in-situ EIS ölçümleri, CV tekniğinde de olduğu gibi iki elektrotlu düzenek kullanılarak analiz edilmiştir. İki elektrotlu sistemlerdeki ölçümlerin dezavantajı, tek bir elektrot empedansının doğrudan elde edilememesidir. Ancak yakıt pili çalışması sırasında anot polarizasyonunun katot polarizasyonuna karşı ihmal edilebilir olması, anotun saf bir hidrojen elektrodu olduğu durumlarda bu dezavantajın çok az etkisi olduğu anlamına gelmektedir. Anot olarak sadece platin kullanıyor olmamız anot elektrotu için oluşan empedansın ihmal edilebilir olduğu koşulu kabul edilmektedir. Yakıt pili elektrotlarını karakterize etmek için potansiyostatik empedans ölçümleri, elektrot kinetiğinin baskın olduğu omik ve kütle taşıma katkısının minimum olduğu açık devre voltajı (OCV) etrafında yapılabilir. Hücrenin bu davranışını görebilmek için her MEA'nın 0,95V da empedans tepkisi kaydedilmiştir. Anot davranışı, simetrik bir gaz besleme modu kullanılarak veya hücreye bir referans elektrot uygulanarak elde edilebilir (Yuan *et al.* 2007).

EIS ölçümlerinde 0,25 slpm oksijen ve hidrojen besleyerek eşit gaz debisi koşullarından faydalanılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri, hücre voltajında 0,2Hz ile 20kHz frekans aralığı üzerine 10mV AC genlik uygulanarak, 0,95V-0,6V-0,4V DC gibi farklı potansiyeller kullanılarak analiz edilmiştir (Bharti *et al.* 2017) (Su *et al.* 2014). Yakıt pili çalışma sıcaklığı 35°C ve %100 nemlendirme ile ölçümler alınmıştır. Yaşlandırma yapılan MEA'ların yaşlandırma öncesi ve sonrasındaki 0,6V DC potansiyeldeki empedans verileri grafik edilmiş ve karşılaştırmaları yapılmıştır. Çalışma kapsamında incelenen numuneler arasından en düşük platin miktarı içeren örnekler ve yakıt pili performansları ticari örnekten daha yüksek olan numunelerin EIS ölçümleri alınmıştır.

PEM yakıt pili testleri

Bu tez kapsamında hazırlanan katalizörlerin hidrojen ve oksijen ile beslenen yakıt pili test istasyonunda performansları ölçülmüştür. Hazırlanan MEA'lar Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarında bulunan Şekil 37'de gösterilen Henatech™ yakıt pili test istasyonunda analiz edilmiştir. Bütün yakıt pili ölçümlerinde %100 nem ortamında çalışılmıştır.



Şekil 37. Yakıt pili test istasyonu

Yakıt pili ölçümleri anot ve katot elektrotları için aynı nemlendirme sıcaklıklarında, 70°C'de gerçekleştirilmiştir. Anot ve katot elektrotları 1 saat azot gazı beslenerek hücredeki safsızlıkların giderilmesi ve sistemin termal dengesine ulaşması beklenmiştir. Tüm yakıt pili testlerinde yakıt ve oksidant olarak saf H₂ ve O₂ kullanılmıştır. Nemlendirilmiş hidrojen ve oksijen, sisteme 0,25 slpm akış hızında beslenmiştir. Son olarak, her elektrotun performansı geri ve ileri ölçümlerle kaydedilmiştir. Yakıt pilinin şartlandırma prosesi olan 0,6 V ve 70°C de bekleme ve yarım saat aralıklarla elektrotun performansı kaydedilmiştir (Yuan *et al.* 2012).

Bu çalışma kapsamında yakıt pili performansları referans alınmış ve pil performansı ticari numuneden daha yüksek olan katalizörler için diğer karakterizasyonlar yapılmıştır. Performansı ticari numunenin üzerinde olmayanlar için yaşlandırma veya XPS gibi bazı ölçümler dikkate alınmamıştır. Akım değerlerini ticari numune ile kıyaslamak için koşullandırma gerilimindeki akım değerleri birbirleri arasında ve ticari katalizörlerin performanslarının kıyaslandığı tablo, Tablo 3 'de verilmiştir. 0.6 Volt olan koşullandırma geriliminde her bir MEA'nın akım yoğunluğu performansları kaydedilmiş ve polarizasyon eğrilerinden faydalanılarak bu değerler kıyaslanmıştır. Tabloyu araştırmalar ve bulgular bölümüne geçmeden belirtme amacımız numune sayısının fazlalığından dolayıdır. Tablo sayesinde hangi numunenin yakıt pili performansının ticari katalizörün üzerinde olduğunun daha net anlaşılması düşünülmektedir. Tabloyu incelersek örneğin 0,05 mgPtc^{m⁻²} platin yüklü

ticari numunenin akım yoğunluğu performansı 0,6Volt için 173,6 mAcm⁻² iken 0,05Pt60Co numunesinin akım yoğunluğu değeri 286,1 mAcm⁻²'dir. Sentezi yapılan her bir elektrotun performansı aynı miktar platin içeren ticari numune ile kıyaslandığında saçtırma yapmanın performansa etkisi daha kolay değerlendirilebilir. Tabloda kırmızı kutularla belirtilmiş akım yoğunlukları ticari katalizörden daha fazla performans sergileyen numunelere aittir. Kobalt metali serisinden 5 numune, demir metali serisinden 6 numune, nikel metali serisinden 4 numune, bakır metali serisinden de 1 numune ticari katalizörün akım yoğunluğunun üzerinde performans göstermiştir.

Tablo 3. Kullanılan metal türü ve ticari katalizörler arasında akım yoğunlukları karşılaştırma

0,6Volt	0,05 mgPtc ⁻² (mAcm ⁻²)	0,1 mgPtc ⁻² (mAcm ⁻²)	0,2 mgPtc ⁻² (mAcm ⁻²)	0,3 mgPtc ⁻² (mAcm ⁻²)	0,4 mgPtc ⁻² (mAcm ⁻²)
Tanaka	173,6	246,4	413,6	635,6	697,9
60Co	286,1	392,9	583,9	487,9	540,3
300Co	248,1	331,2	398,4	550,3	612,6
60Fe	178,6	466,8	708,16	645,5	593,1
300Fe	209,7	267,1	412,2	578,6	97,27
60Ni	206,1	260,5	403,8	853,5	523,5
300Ni	102,26	423,1	296,5	428,5	387,1
60Cu	159,4	271,8	304,1	411,1	451,9
300Cu	158,9	148,9	190,7	234,4	382,7

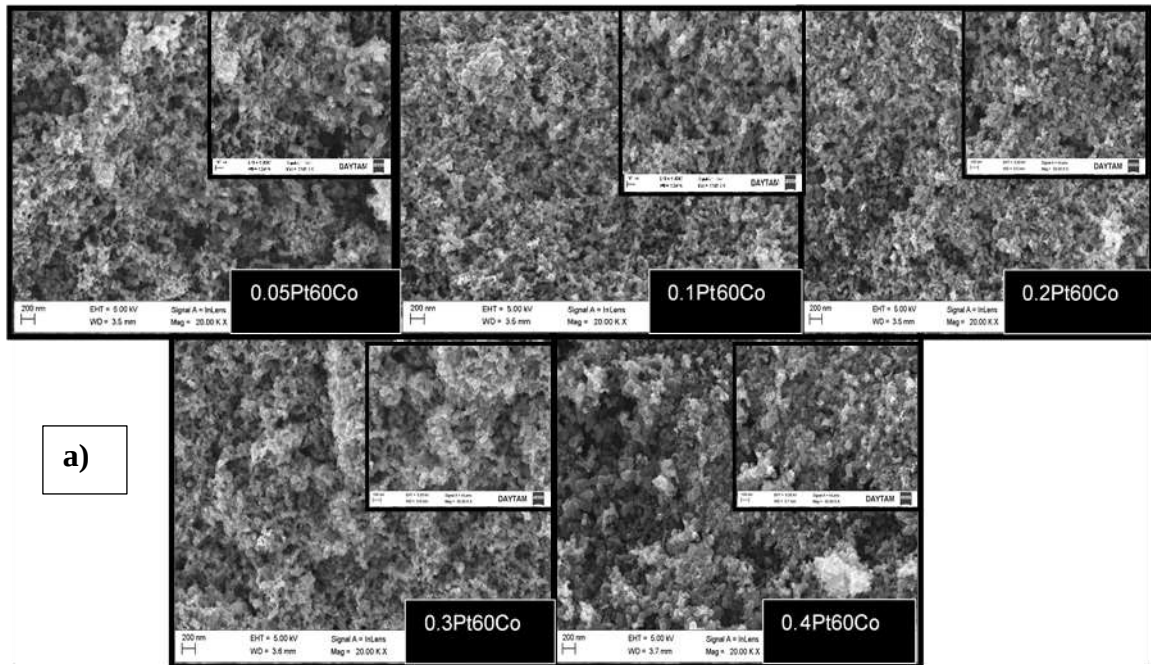
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Magnetron saçtırma yöntemiyle dört farklı geçiş metali kullanılarak farklı Pt/C miktarlarına sahip katalizörlerle hazırlanmış olan elektrotlar için fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonlar yapılmış ve bulgular üzerinde bu bölümde tartışılmıştır. Metal türlerine ait fiziksel ve kimyasal karakterizasyonlar kendi türlerine göre gruplandırılarak verilmiştir.

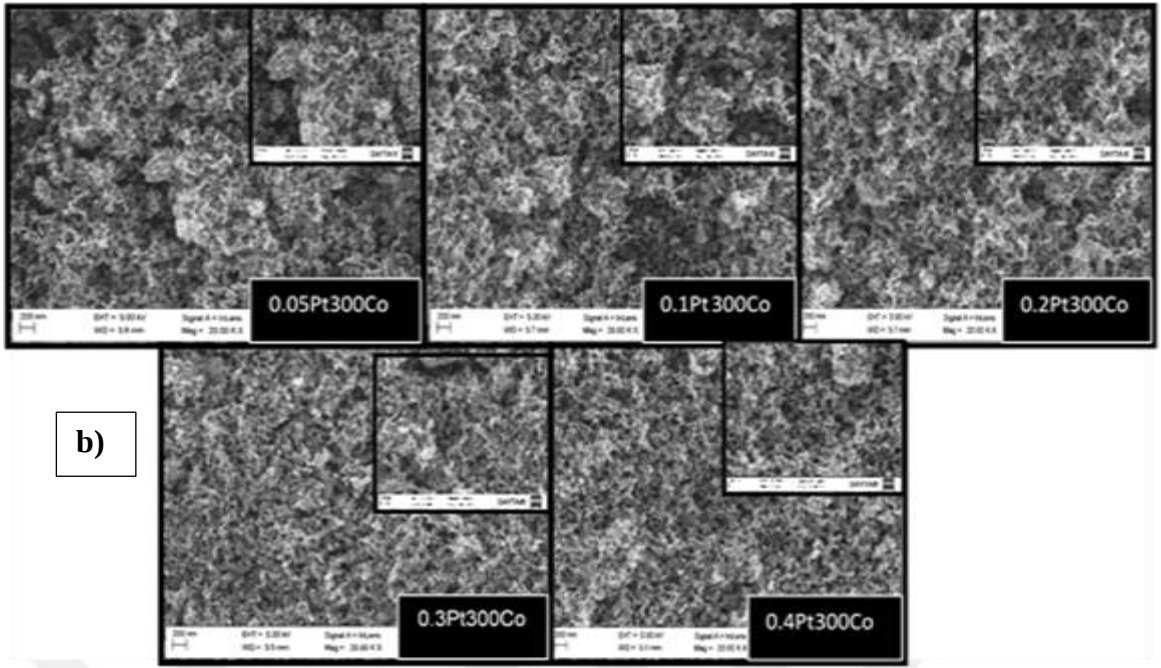
Kobalt Metali Araştırma Bulguları

Kobalt metali SEM ve kesit görüntüleri

Hazırlanan elektrotların yüzey morfolojileri Zeiss Sigma 300 model SEM ile gözlemlenmiştir. GDL yüzeyine yüklenen farklı miktarlardaki Pt/C ve Magnetron saçtırma ile oluşturulan kobalt film yapısındaki değişimler farklı büyütme ölçeklerinde incelenmiştir. Şekil 38.a'da 60 ve Şekil 38.b'de 300 saniye süre ile kobalt metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde altta 20,000 büyütme ve sol üst köşede her numunenin 50,000 büyütmedeki yüzey görüntüleri verilmiştir.



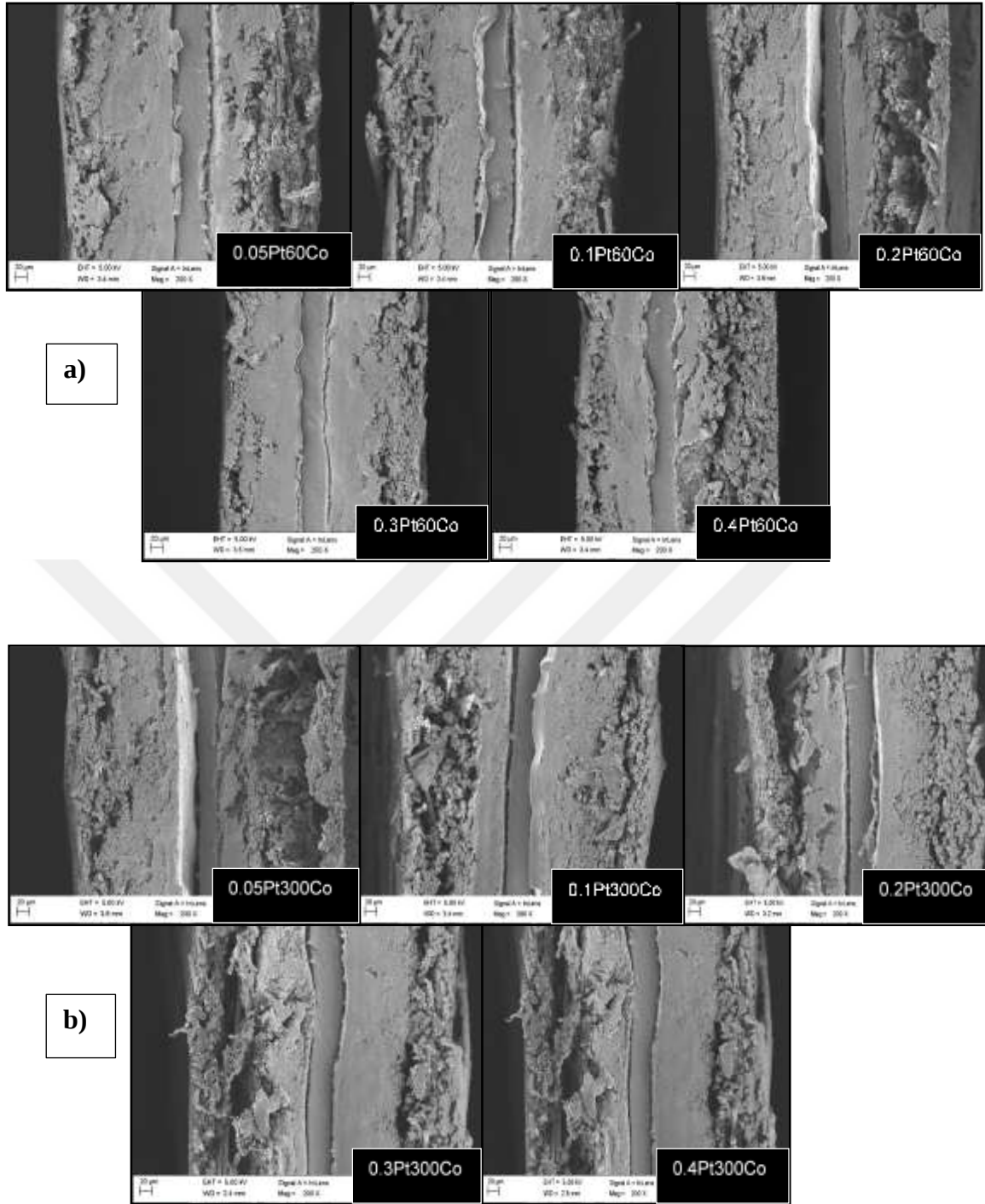
Şekil 38. Kobalt metali SEM görüntüleri a) 60 saniye b)300 saniye süre ile saçtırma yapılmış elektrot yüzeyleri



Şekil 38. Kobalt metali SEM görüntüleri a) 60 saniye b)300 saniye süre ile saçırtma yapılmış elektrot yüzeyleri (devam)

Farklı büyütmelelerdeki SEM görüntülerinden katalizör yüzeyinde artan Pt miktarına bağlı olarak GDL üzerindeki tabakanın daha belirgin hale geldiği ve daha yoğun bir yüzeyin olduğu gözlemlenmiştir. Magnetron saçırtma ile kobalt metali ile 60 saniye saçırtma yapılarak hazırlanan numunelerde bu durum daha belirgindir.300 saniye kaplama yapılan numunelere göre daha az bir oranda kobalt metalinin yüzeyin üzerinde ve gözeneklerin içine düzgün bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir. SEM analizlerinden magnetron saçırtma uygulaması ile yapılan muamelenin süresi arttıkça yüzeyde biriken metal miktarının arttığı gözlemlenmiştir. GDL yüzeyinin gözenekli yapısının hem üst yüzeyde hem de gözenekli yapının çukurlarında kaplanan metal ile dolduğu gözlemlenmiştir. Kaplama kalınlığının artması ile yüzey gözenekliliğinin ters yönde geliştiği, yüzeydeki platin miktarının artışının katalizör yüzeyinde kalınlaşmaya sebep olduğu belirlenmiştir (Lee *et al.* 2014).

SEM görüntüleme tekniği ile hazırlanan MEA yapılarının kesit görüntüleri alınarak yapılan kaplamanın anot, katot ve membrandan meydana gelen bileşimdeki değişim gözlenmiştir. Kaplama yapılan metal türü (kobalt) görüntülerde parlak yüzey olarak kendini göstermiştir. Saçırtma süresinin artmasına bağlı olarak hedef malzeme film kalınlıklarının da arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 39.a'da 60 saniye Şekil 39.b'de 300 saniye süre ile kobalt metali kullanılan MEA yapılarının kesit görüntüleri verilmiştir.

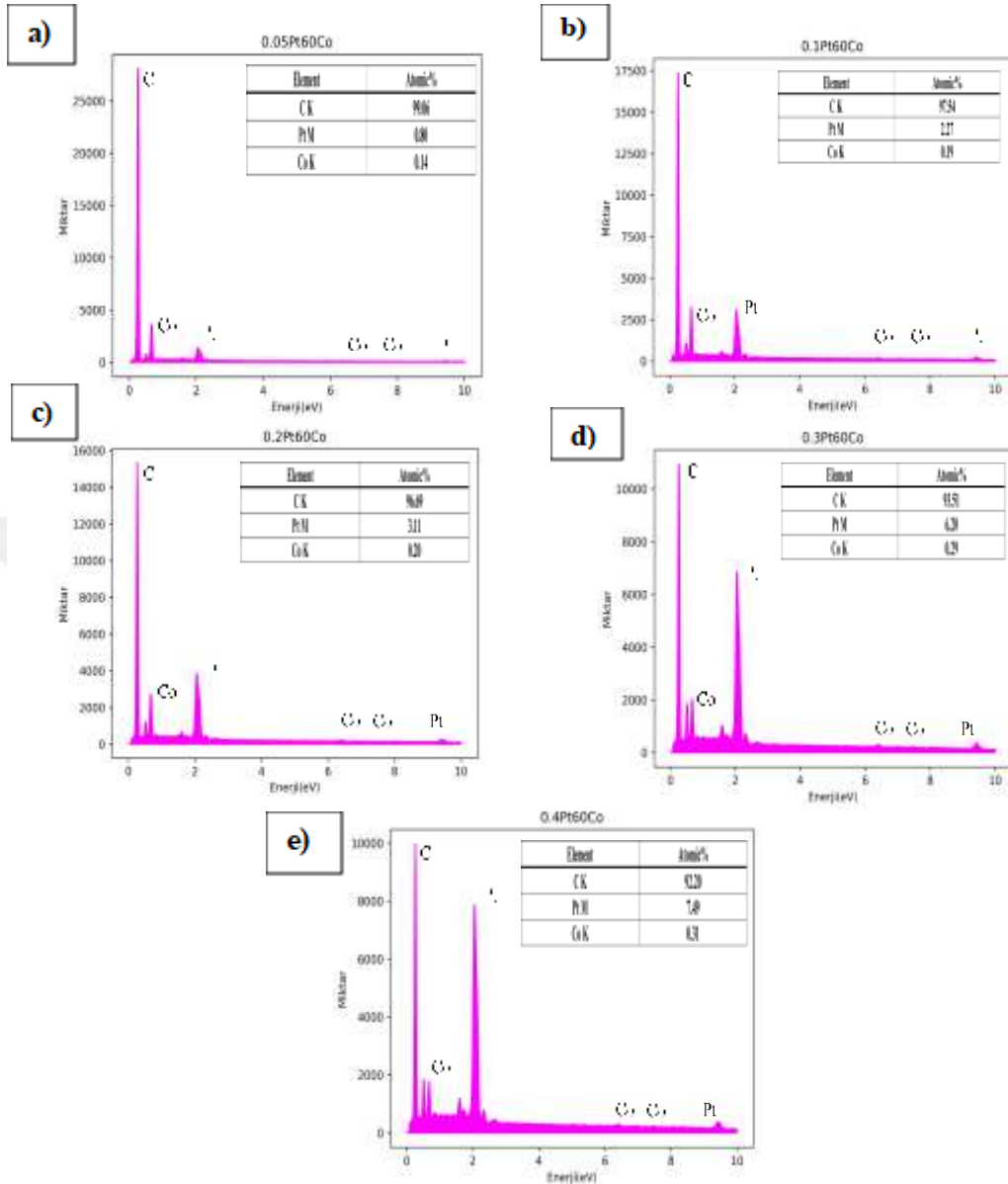


Şekil 39. Kobalt metali kesit görüntüleri a) 60 saniye b) 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış elektrot yüzeyleri

Kobalt metali EDS sonuçları

GDL yüzeyine farklı miktarlarda Pt/C yüklemesi ve üzerine kobalt metalinin kaplandığı elektrotların yüzeylerdeki elementlerin analizi SEM ile aynı cihazın enerji dağılımı X-ışını fotoelektron spektroskopisi dedektörü ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 40 'da 60 saniye süre ile kobalt metali kullanılan elektrot yüzeylerinin EDS sonuçları verilmiştir. Her iki saçırtma süresi için de artan Pt miktarına karşı Pt pikinin daha belirgin hale geldiği ve Co piklerinin varlığı

gözlemlenmiştir. Böylece yapılan elektrotlarda hedeflenen Co, Pt, C elementlerine ulaşıldığı her grafiğin içeriğindeki tablolar ile verilmiştir.

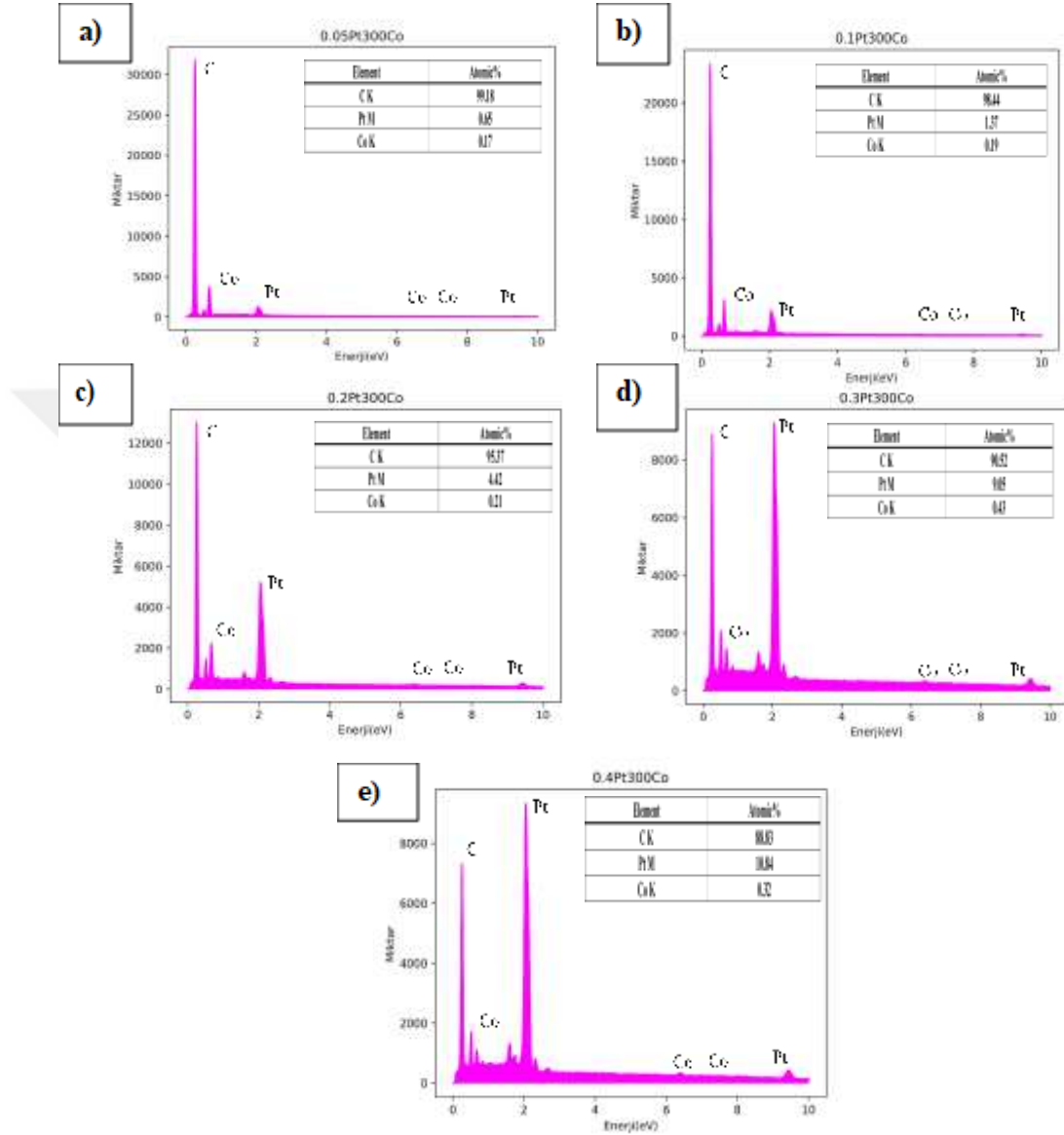


Şekil 40. 60 saniye süre ile saçırma yapılmış Co EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

Magnetron saçırma yöntemiyle 60 saniye süre ile kobalt film kaplanan numune yüzeylerindeki platin miktarındaki artış olması gereken eğilimi göstermiştir. Şekil 40'da numunelerin karbon piklerindeki artış 0,05 ile 0,4 mg arasında değişen platin miktarınında göstergesidir. Atomik olarak yüzde değerler Şekil 40.a 'da 0,05Pt60Co için 0,80 iken Şekil 40.b 'de 0,1Pt60Co için 2,27 olarak belirlenmiştir. Şekil 40.c 'de 0,2Pt60Co için 3,11 ve Şekil 40.d 'de 0,3Pt60Co için 6,20 atomik yüzde olarak verilmiştir. Şekil 40.e 'de 0,4Pt60Co numunesi için ise 7,49 atomik oran grafiklerde gösterilmiş ve her numunede artan platin miktarı EDS

sonuçları ile desteklenmiştir. Her numunenin platin, karbon ve kobalt değerleri EDS grafiklerinin içerisinde tablo halinde verilmiştir.

Şekil 41’de 300 saniye süre ile kobalt metali kullanılan elektrot yüzeylerinin EDS sonuçları verilmiştir.

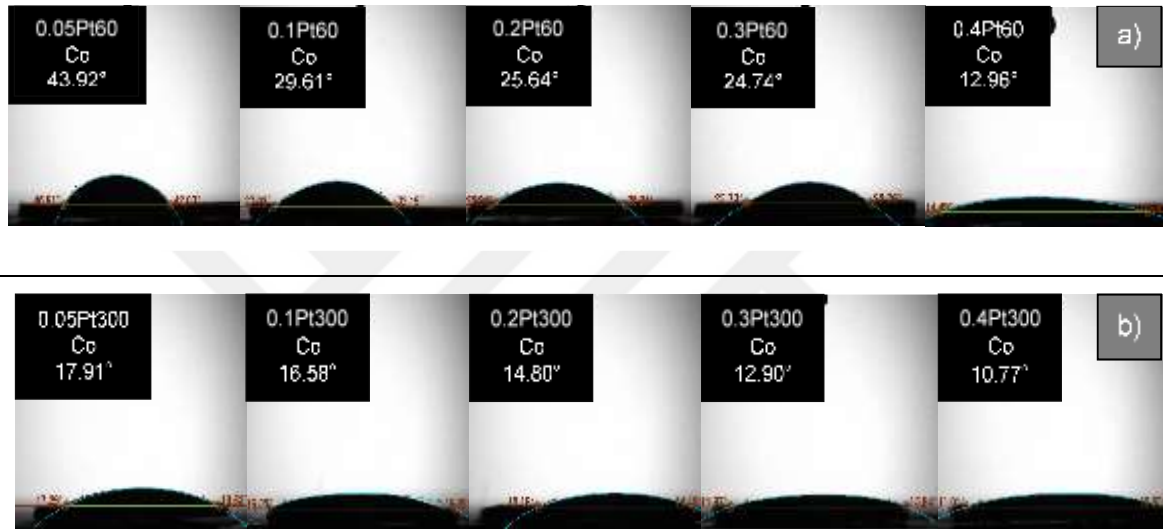


Şekil 41. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Co EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

Kobalt metali ile 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış numunelerde de platin miktarı artışı beklendiği gibi gözlenmiştir. Yüzde değerler atomik olarak Şekil 41.a ’da 0,05Pt300Co için 0,65 iken Şekil 41.b ’de 0,1Pt300Co için 1,37 olarak belirlenmiştir. Şekil 41.c ’de 0,2Pt300Co için 4,42 ve Şekil 41.d ’de 0,3Pt300Co için 9,05 atomik yüzde olarak verilmiştir. Şekil 41.e ’de 0,4Pt300Co numunesi içinse 10,84 atomik oran grafiklerde gösterilmiş ve her numunede artan platin miktarı EDS sonuçları ile desteklenmiştir.

Kobalt metali temas açısı sonuçları

Magnetron saçırma yöntemiyle GDL yüzeyine 60 ve 300 saniye saçırma yapılarak ve farklı platin miktarları içeren numunelerin hidrofilik ya da hidrofobikliğine dair bilgileri alabileceğimiz temas açısı ölçümleri yapılmıştır. Şekil 42.a'da 60 saniye ve 42.b'de 300 saniye süre ile kobalt metali ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin temas açıları verilmiştir. Hazırlanan elektrotların temas açısı yüzey ölçümleri farklı noktalardan alınmış ve yüzeye temasın iki tarafının da ortalaması alınarak her numunenin görüntüsünün sol üst tarafında verilmiştir.



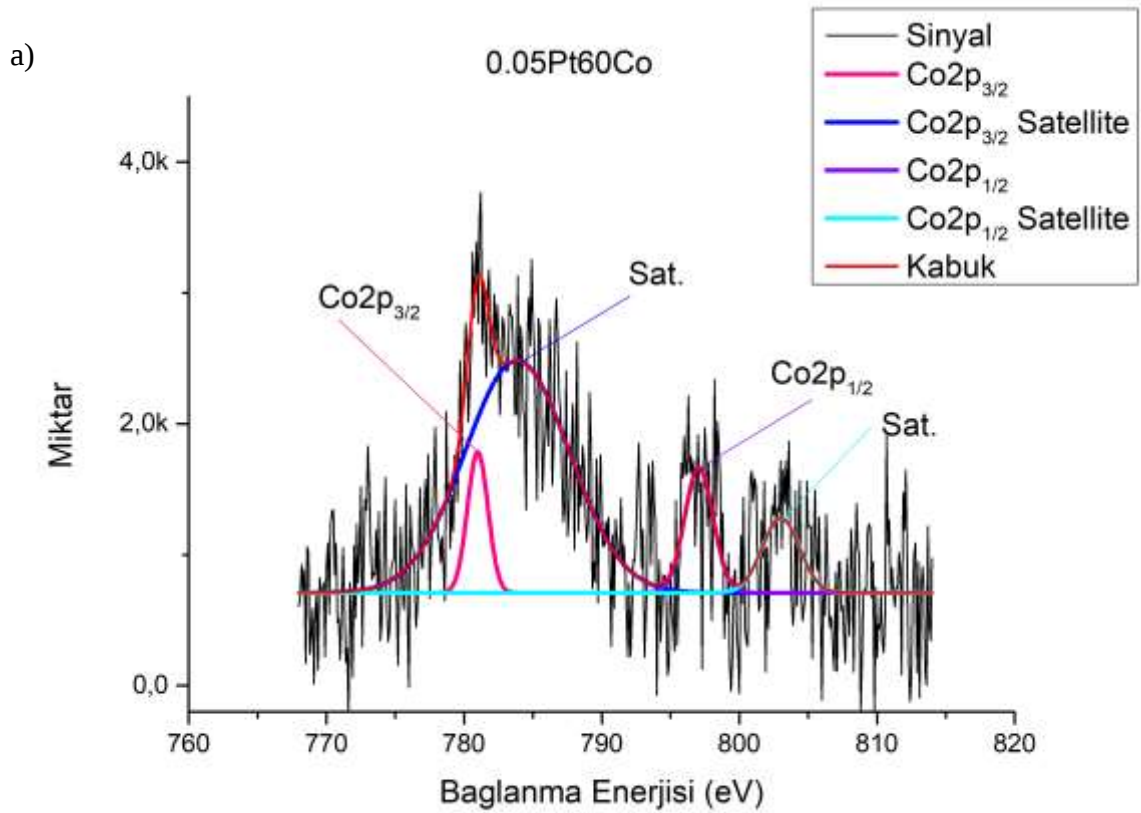
Şekil 42. Kobalt metali temas açıları a) 60 ve b)300 saniye süre ile saçırma yapılmış elektrot yüzeyleri

Temas açısı ölçümü analizlerinde kobalt 60 saniye film kaplı numuneler 90° 'nin altında sonuçlar vererek hidrofilik davranış sergiledikleri gözlemlenmiştir. En yüksek temas açısı en az platin içeren numuneye aittir ve platin miktarının artışı ile hidrofiliklik davranış artışı gözlemlenmiştir. Ticari katalizör Tanaka içeren yüzeyin temas açısı ölçümü ($0,4 \text{ mg Pt cm}^{-2}$ için) $168,40^\circ$ olarak elde edilmiştir ve yüzeye kaplama yapılan metal miktarında artış görüldükçe temas açısı değerleri düşmektedir. Kobalt metali ile 300 saniye film kaplı numuneler 90° nin altında sonuçlar vererek 60 saniye ince film kaplı numunelerden daha fazla hidrofilik davranış sergilediği, daha düşük temas açısı sonuçları ile belirlenmiştir. Daha önceki yıllarda yapılan kobalt içeren çalışmalarda darbe akım elektrodpozisyonu tekniği kullanılarak geçiş metallerinden kobalt ile yapılan çalışmada kobalt içeriği değişimi ile hidrofilik davranışa yönelim olduğu sergilenmiştir (Egetenmeyer *et al.* 2017). Literatürde polielektronik çok katlı yapılar üzerine yapılan bir çalışmada elektrodpozisyon yöntemiyle yüzeyine kobalt ince film kaplama yapılan numunelerin kaplama yapılmamış numuneye referansla temas açısı ölçümleri

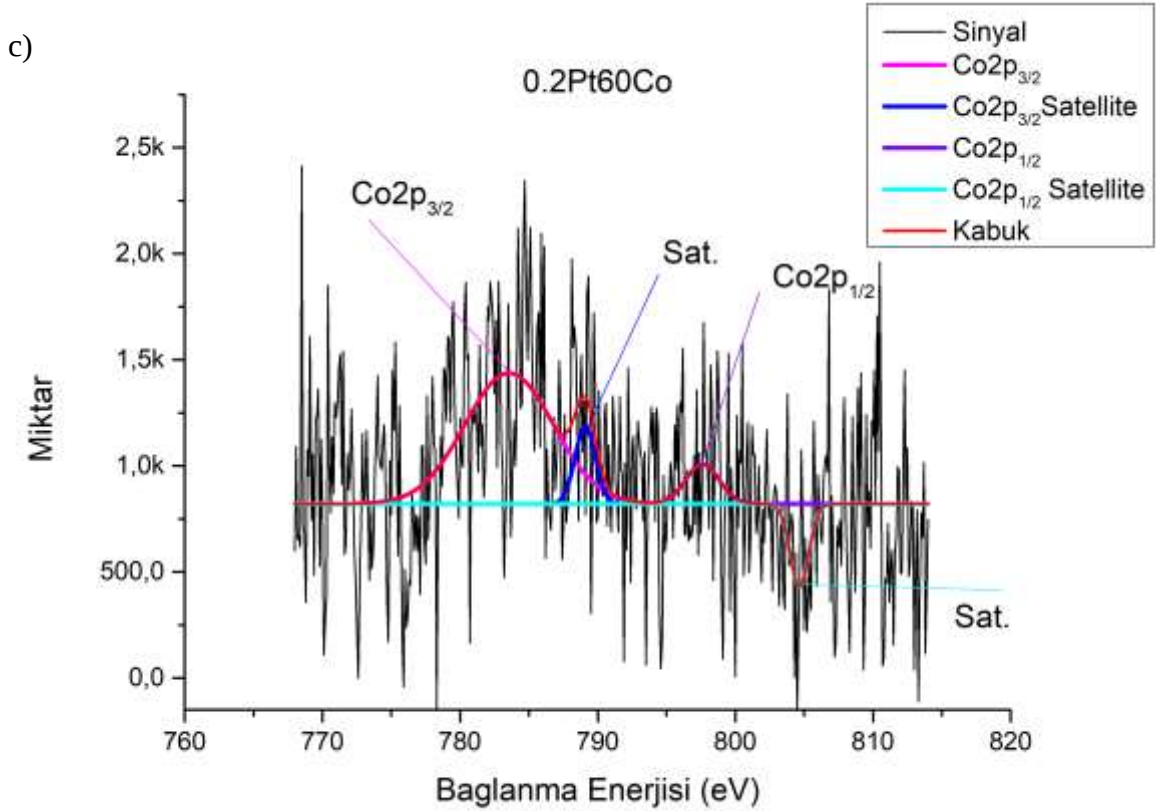
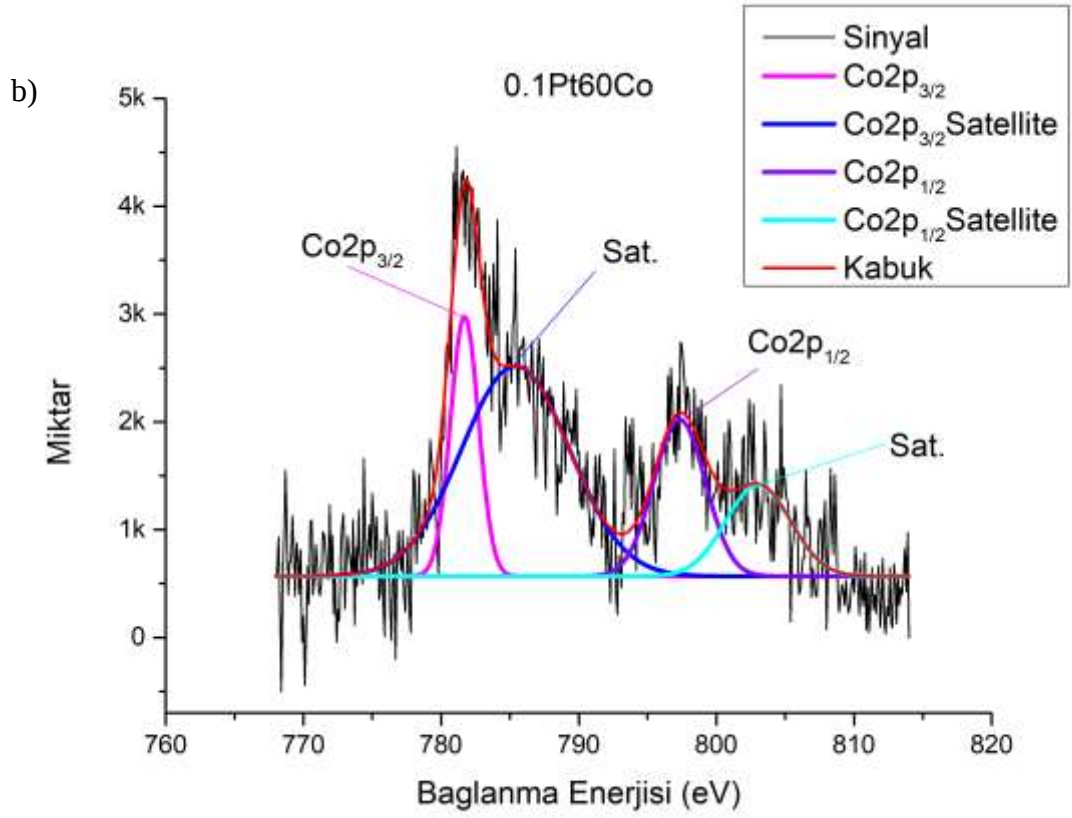
35° azalmıştır ve kobalt miktarının temas açısının azalmasına sebep olduğu ve yüzey ıslanabilirliğinde etkili rol oynadığı görülmüştür. Magnetron saçtırma yöntemiyle iki farklı zaman parametresi kullanılarak hazırlanan kobalt ince film numunelerinde de 60 saniye olan numunelerin temas açıları 300 saniye olan numunelerden daha yüksektir ve bu durum kobalt metalinin artışının hidrofilik davranışa yönlendirdiği çalışmaları destekler niteliktedir (Zhu *et al.* 2016).

Kobalt metali XPS sonuçları

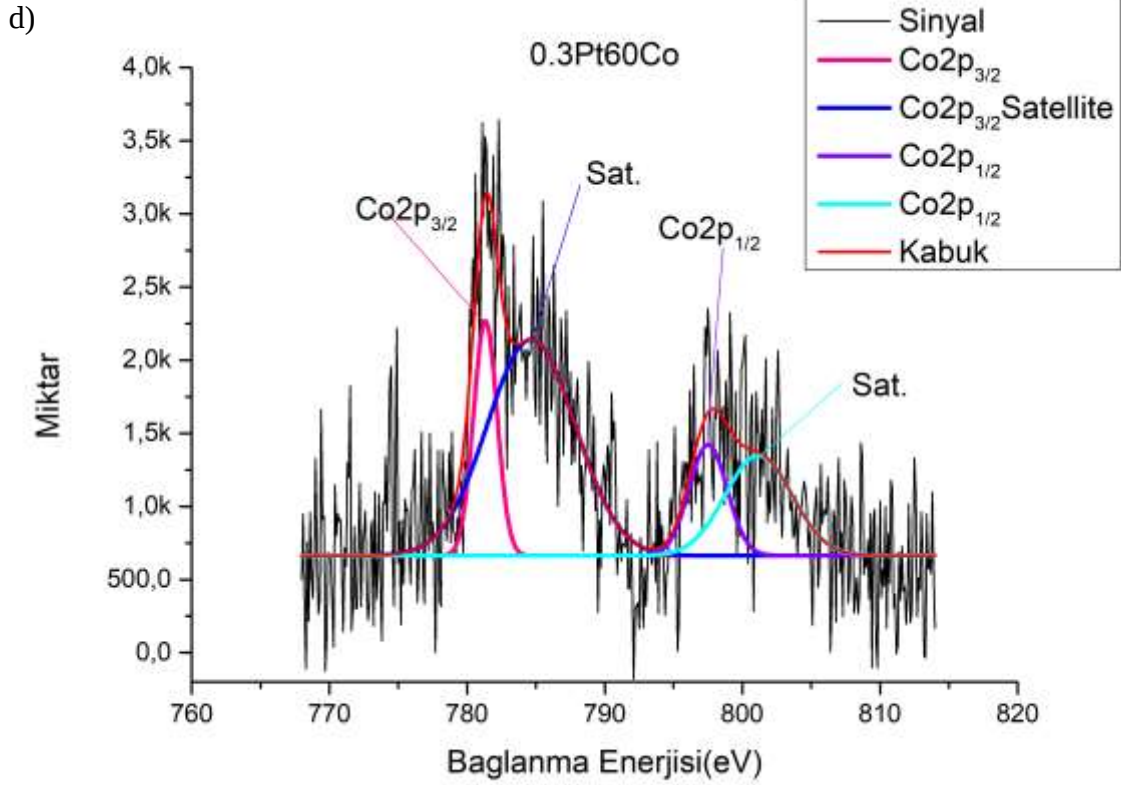
X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) hazırlanan elektrotların yüzeyleri hakkında bilgi edinebileceğimiz bir metot olarak kullanılmıştır. XPS ölçümleri ile atomların bağlanma enerjisine sahip pikler oluşurken yapılan analiz sayesinde metal miktarları ve metal atomlarının değerlikleri belirlenir. Şekil 43 'de 60 saniye saçtırma yapılmış kobalt metali numunelerinin XPS grafikleri verilmiştir. Yakıt pili performanslarında ticari numunelerin üzerinde olan örneklerin XPS ölçümleri alınmıştır ve bunlar sırasıyla a) 0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt olarak verilmiştir. Kobalt metalinin yapısı kaynaklı ilk sonuçlarda saf kobalt sonucu beklensede literatür de göstermiştir ki yüzeyde kapsamlı bir oksitlenme belirlenmiştir (Moulder *et al.* 1992).



Şekil 43. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Co XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt



Şekil 43. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Co XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt (devam)

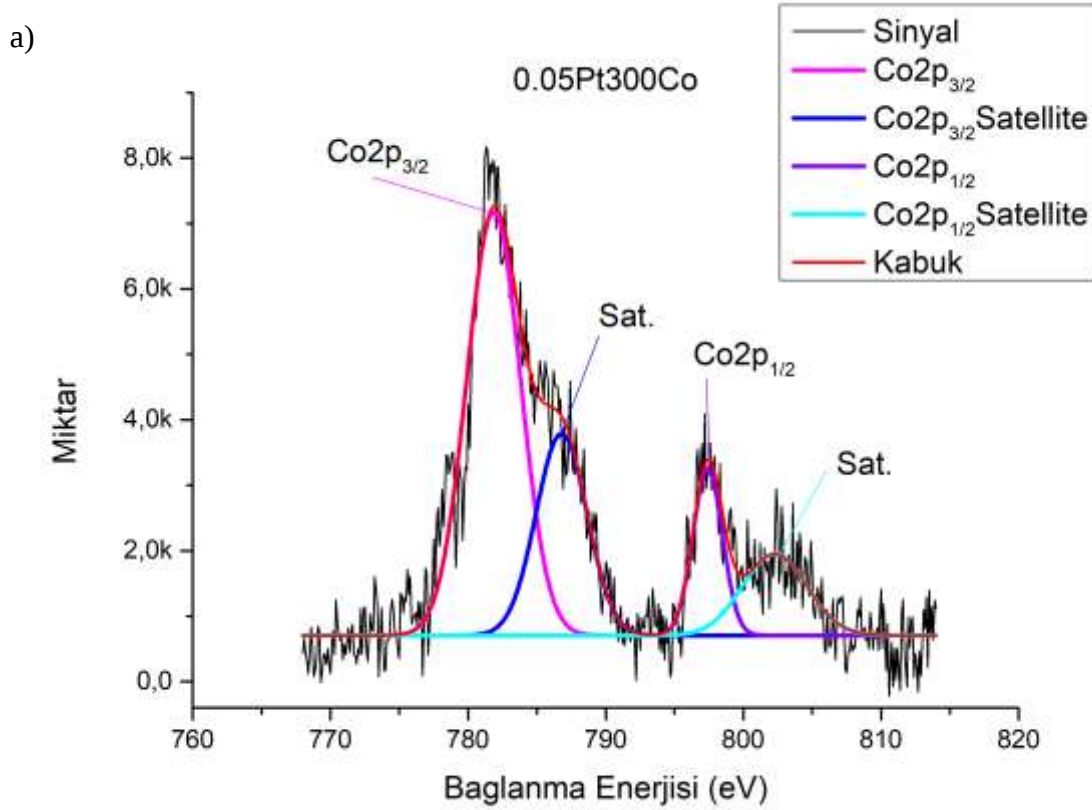


Şekil 43. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Co XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt (devam)

Yüksek çözünürlüklü Co 2p spektrumu, $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ bileşenlerine ayrılan spin-yörüngesini gösterir ve her iki bileşen de niteliksel olarak aynı kimyasal bilgiyi içerir. Co2p spektrumunun uydu(satellite) piklerinin özelliklerini kullanılarak Co oksidasyon durumlarını Şekil 43'den ayırt etmek mümkündür. XPS grafikleri 60 ve 300 saniye süre farkı ile yapılan kaplamalardaki kobalt piklerinin artan şiddeti ile metalik türlerin artışı desteklemiştir. 0,05Pt60Co numunesi için Co^{+2} bağlanma enerjileri 780,98 eV ve 797,15 eV'de pik vermektedir. İlk pik 780,98 eV literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ 'de CoOOH durumuna atfedilir. Co^{+3} pikleri ise 783,78eV'de ve 803,12eV'de gözlemlenmiştir (Tian *et al.* 2015). 0,1Pt60Co numunesinde ise Co^{+2} bağlanma enerjileri 781,7 eV ve 797,33 eV'de pikler görülmektedir. 781,7 eV ile $2p_{3/2}$ 'de CoOOH varlığı temsil edilir (Grosvenor *et al.* 2005). Co^{+3} pikleri ise 785,40 eV'de ve 803,04 eV'de belirlenmiştir. 0,2Pt60Co numunesinin Co^{+2} bağlanma enerjileri 783,55 eV ve 797,61 eV'de pikler gözlemlenmiştir. İlk pikin fiti olan 783,55 eV ile literatüre uygun $2p_{3/2}$ 'de CoOOH varlığı gözlemlenmiştir (Yang *et al.* 2010). Co^{+3} pikleri ise 789,05 eV'de ve 804,66 eV'de gözlemlenmiştir. 0,3Pt60Co numunesinde ise Co^{+2} bağlanma enerjileri 781,32 eV ve 797,51 eV'de pikler belirlenmiştir. 781,32 eV piki ile $2p_{3/2}$ 'de CoOOH varlığı gözlemlenmiştir (Biesinger *et al.* 2011). Co^{+3} ise 784,65 eV'de ve 801,18 eV'de

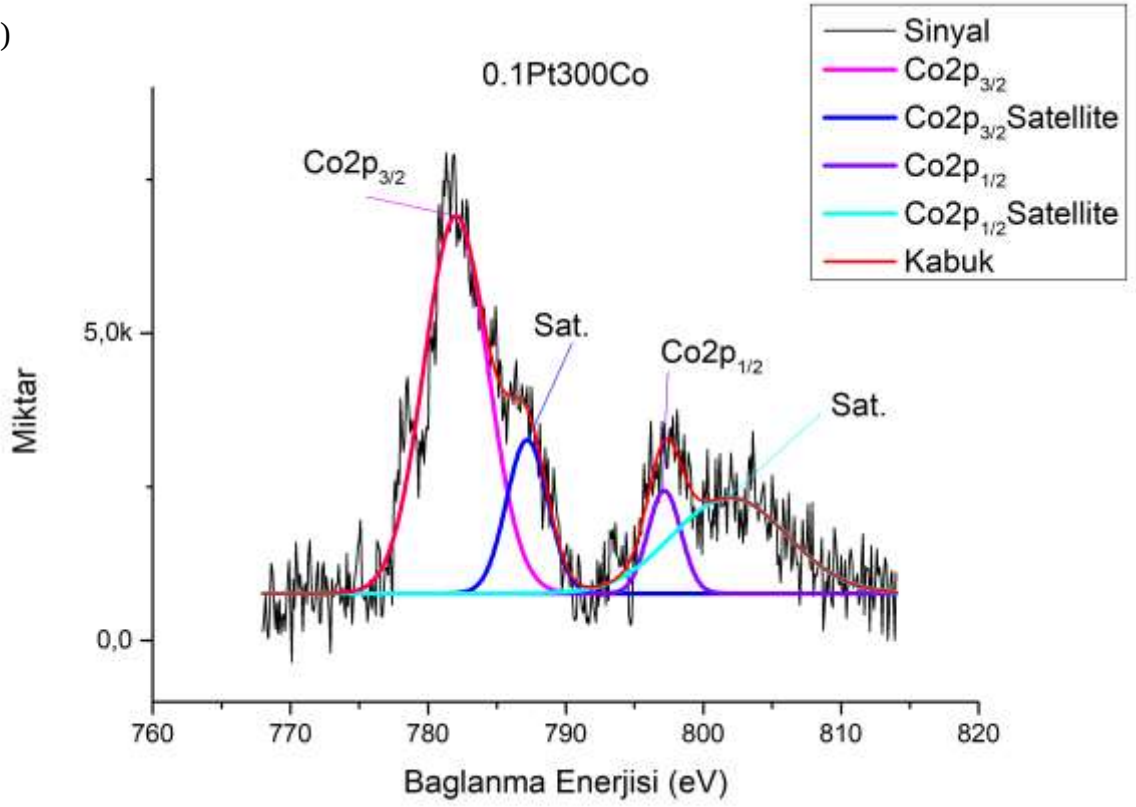
gözlemlenmiştir. XPS ölçümleri sonucunda hazırlanan grafikler bize daha az platin içeren numunelerin kristalinitesinin daha iyi olduğunu göstermektedir. 0,2Pt60Co numunesinin Co^{+2} pik şiddeti yakıt pili performansı aralarında en iyi olan 60 saniye kaplama olduğunu göstermektedir. Ticari numunenin yaklaşık iki katı performans sergileyen 0,2Pt60Co numunesinin XPS sonuçları bu durumu destekler niteliktedir (Aboelazm *et al.* 2018).

Şekil 44’de 300 saniye saçırtma yapılmış kobalt metali numunelerinin XPS grafikleri verilmiştir.

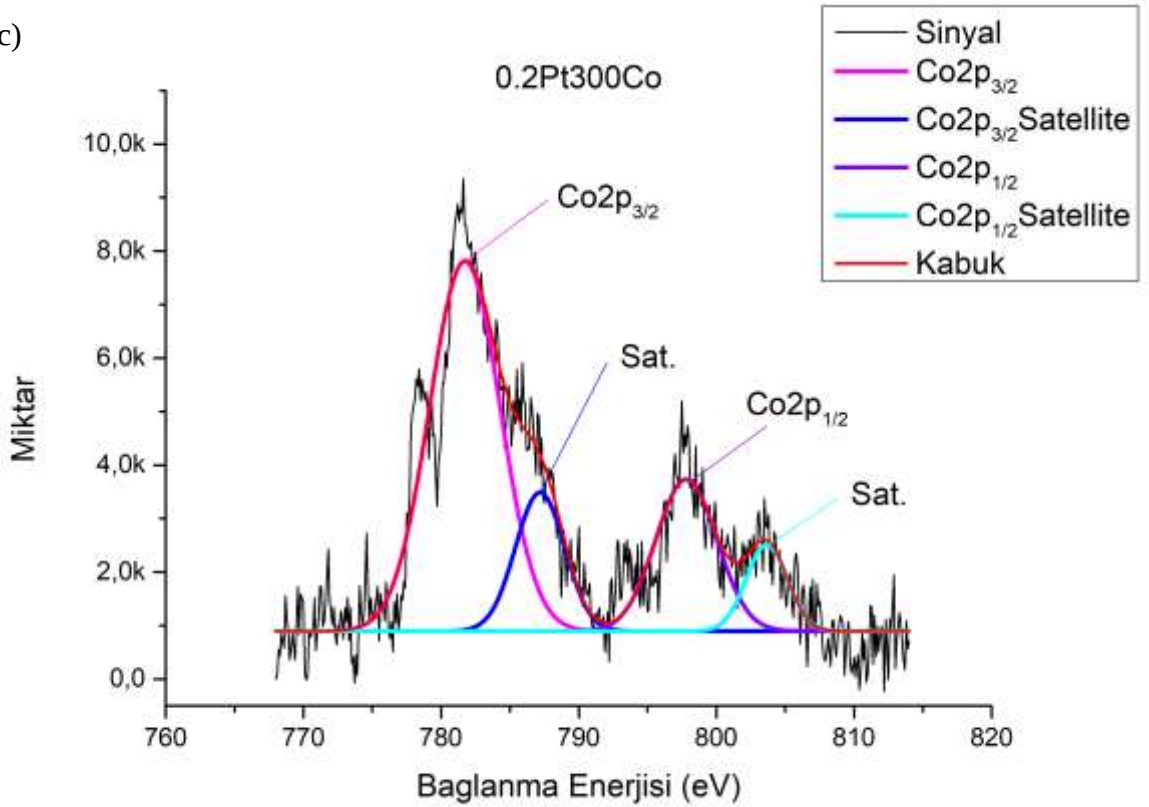


Şekil 44. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Co XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt

b)

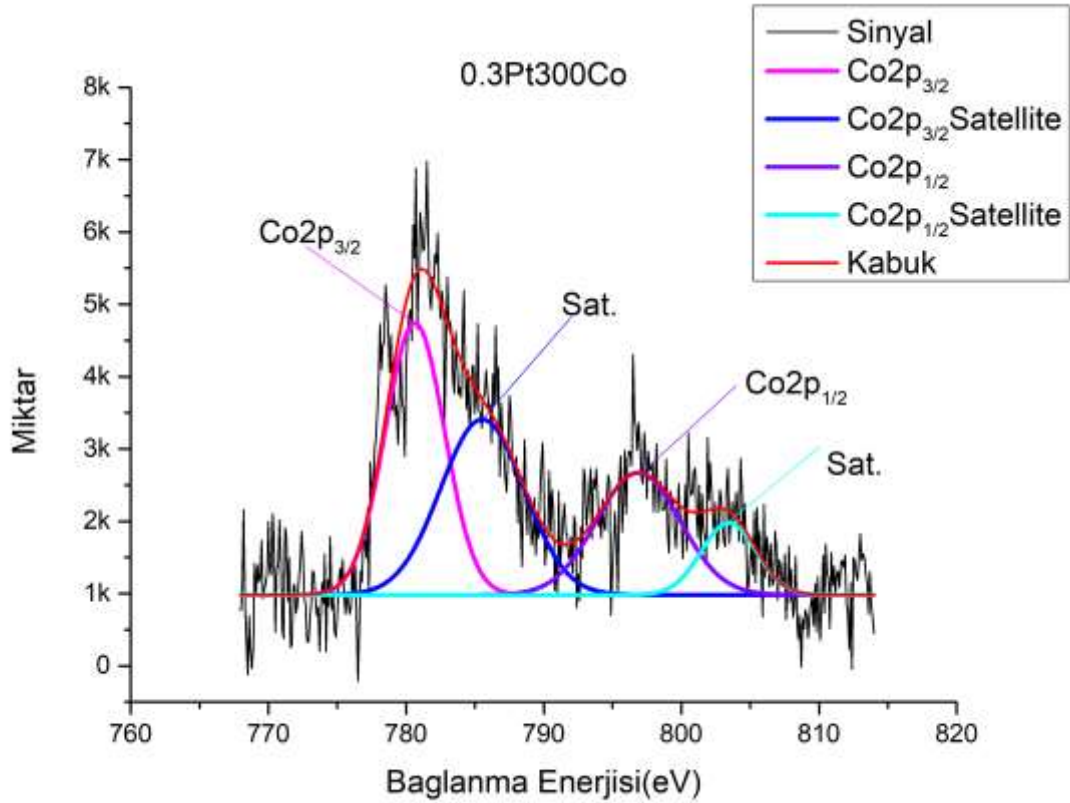


c)



Şekil 44. 300 saniye süre ile saçırma yapılmış Co XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt (devam)

d)



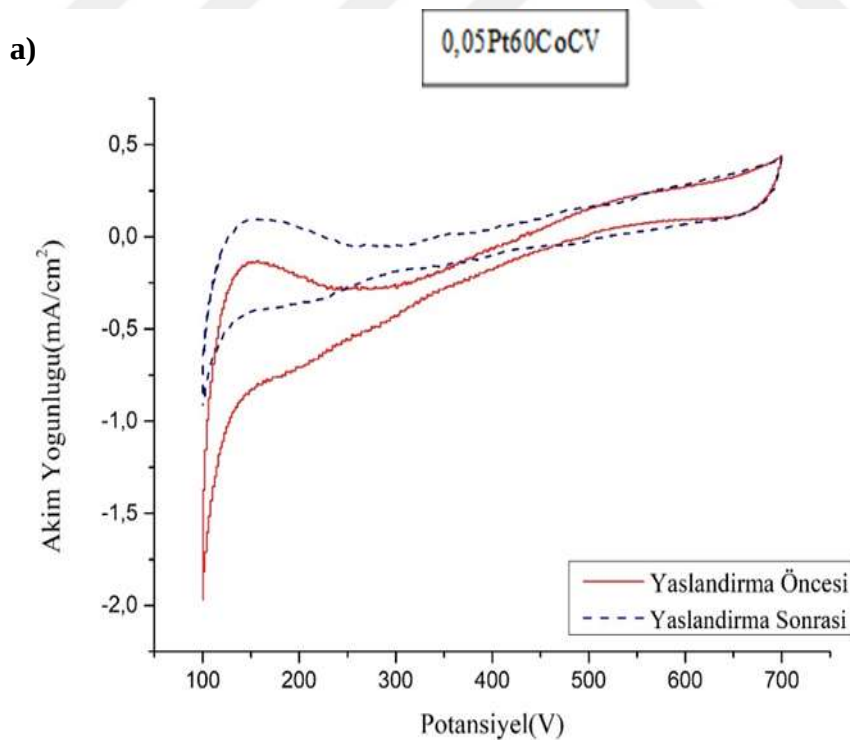
Şekil 44. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Co XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt (devam)

XPS analizi ile literatürdeki saf element eğrilerine uyan spektrumlarından ve çeşitli element kombinasyonlarından elde edilen sonuçları nicel olarak analiz edilmiştir. Elde edilen grafiklerden ve oluşturulan fit piklerinden bağlanma enerjisindeki önemli örtüşmelerle tüm kimyasal türlerin tanımlanmasını sağlamıştır. Şekil 44’de 300 saniye saçtırma yapılmış kobalt metali numunelerinin XPS grafiklerinde 60 saniye saçtırma yapılmış numunelere göre daha yüksek şiddetlerde kobalt pikleri gözlemlenmiştir. 0,05Pt300Co numunesi için Co^{+2} bağlanma enerjileri 781,85 eV ve 797,45 eV’de pik vermektedir. İlk fit piki 781,85 eV literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ ‘de CoOOH durumuna atfedilir. Co^{+3} pikleri ise 786,87eV’de ve 802,28 eV’de gözlemlenmiştir. 0,1Pt300Co numunesinde ise Co^{+2} bağlanma enerjileri 782,01 eV ve 797,17 eV’de pikler görülmektedir (Yang *et al.* 2010). 782,01 eV fit piki ise literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ ‘de CoOOH durumuna atfedilir. Co^{+3} pikleri ise 787,19 eV’de ve 803,66 eV’de belirlenmiştir. 0,2Pt300Co numunesinin Co^{+2} bağlanma enerjileri 781,75 eV ve 797,82 eV’de pikler gözlemlenmiştir. Grafikteki ilk fit 781,75 eV piki literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ ‘de CoOOH durumuna atfedilir. Co^{+3} pikleri ise 787,18 eV’de ve 803,66 eV’de gözlemlenmiştir. 0,3Pt300Co numunesinde ise Co^{+2} bağlanma enerjileri 780,67 eV ve 796,88 eV’de pikler belirlenmiştir. Co^{+3} ise 785,53 eV’de ve 803,45 eV’de literatüre uygun olarak gözlemlenmiştir (Huang *et al.* 2017). XPS sonuçları oksit tepeleri açıkça göstermektedir ki artan kobalt metali

miktarı artan oksitlenme olarak karşımıza çıkmaktadır (Fantauzzi *et al.* 2019).60 saniye ve 300 saniye saçırtma yapılan numuneler arasında 300 saniye kaplama yapılan örneklerde Co^{+2} pikleri daha baskındır bu da performansların daha düşük olmasını destekler niteliktedir. Her iki kaplama süresi arasında ise kobalt miktarındaki artış oksit forma kayma ile sonuçlanmıştır.

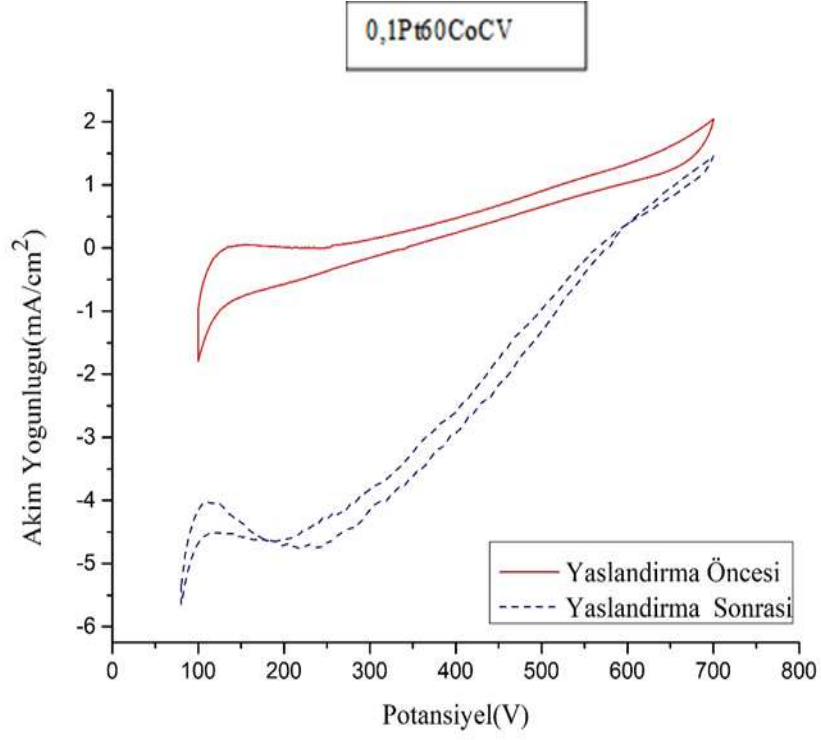
Kobalt metali çevrimsel voltametri sonuçları

Hazırlanan MEA'ların elektrokimyasal karakterizasyonu, tipik iki elektrotlu yerinde (in-situ) hücre sisteminde gerçekleştirilmiştir. MEA'ların CV analizleri Gamry Interface1010B Potentiostat-Galvanostat elektrokimyasal analiz cihazı ile elde edilmiştir. Hazırlanan MEA'nın yüzey alanı $4,41 \text{ cm}^2$ 'dir ve akım yoğunluğu eğrilerinde sistemden elde edilen veriler bu yüzey alanına bölünerek elde edilmiştir. Yaşlandırma testleri için 1000 döngü kullanılmıştır. Yaşlandırma testleri sadece yakıt pili performansları ticari katalizörü geçen numunelere yapılmıştır. Yaşlandırma yapılmış numunelerin çevrimsel voltametri verileri yaşlandırma öncesi ve sonrası olarak grafik edilmiş ve kendi aralarında kıyaslanmıştır. Şekil 45'de 60 saniye süre ile kobalt metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin çevrimsel voltametri sonuçları verilmiştir.

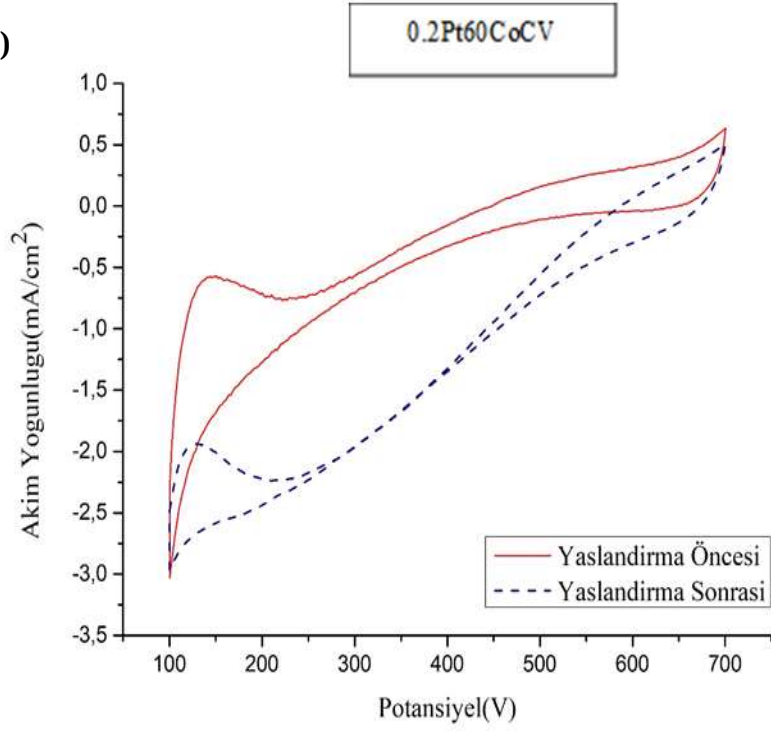


Şekil 45. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Co çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

b)

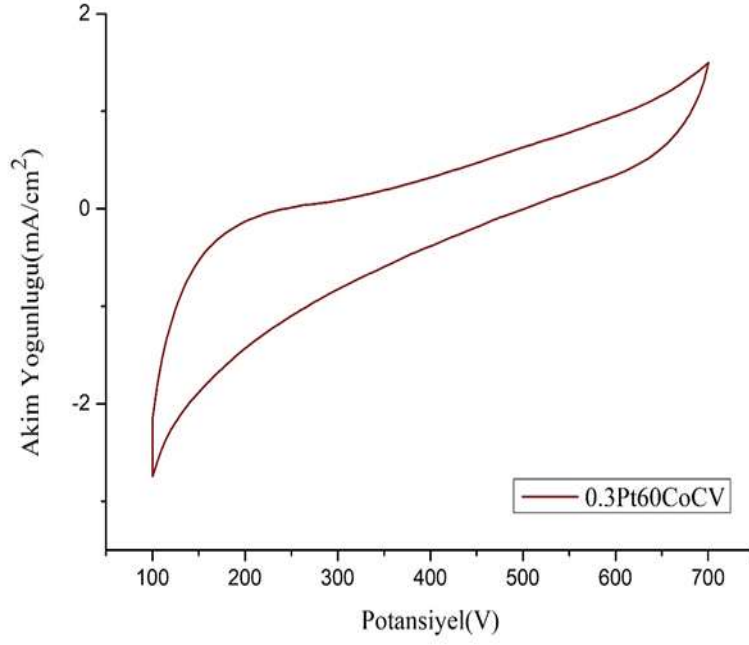


c)

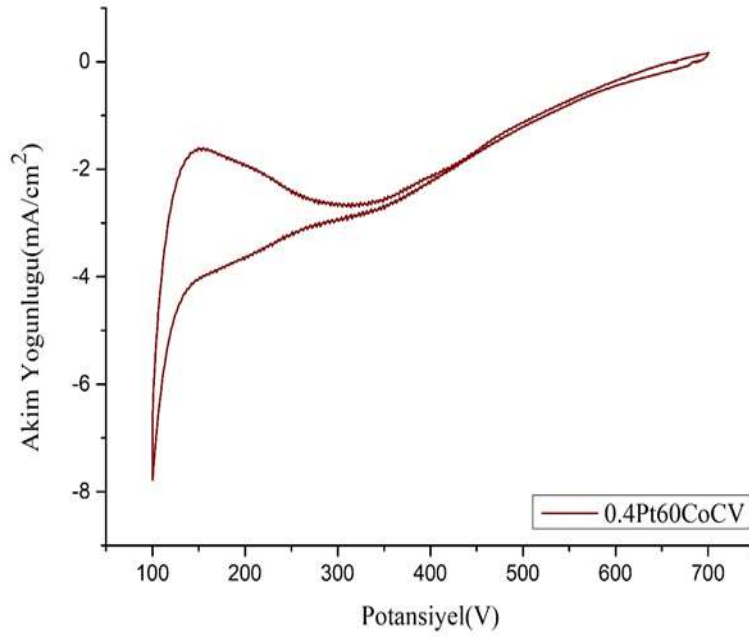


Şekil 45. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Co çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

d)



e)



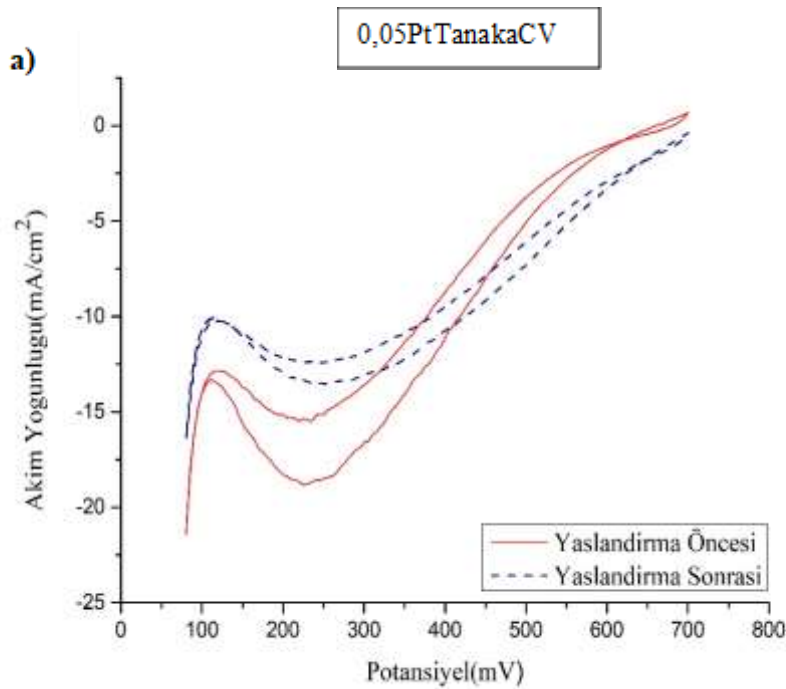
Şekil 45. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Co çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Tablo 4’de kobalt metali ile saçırtma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları hesaplanmış ve tablo halinde verilmiştir.

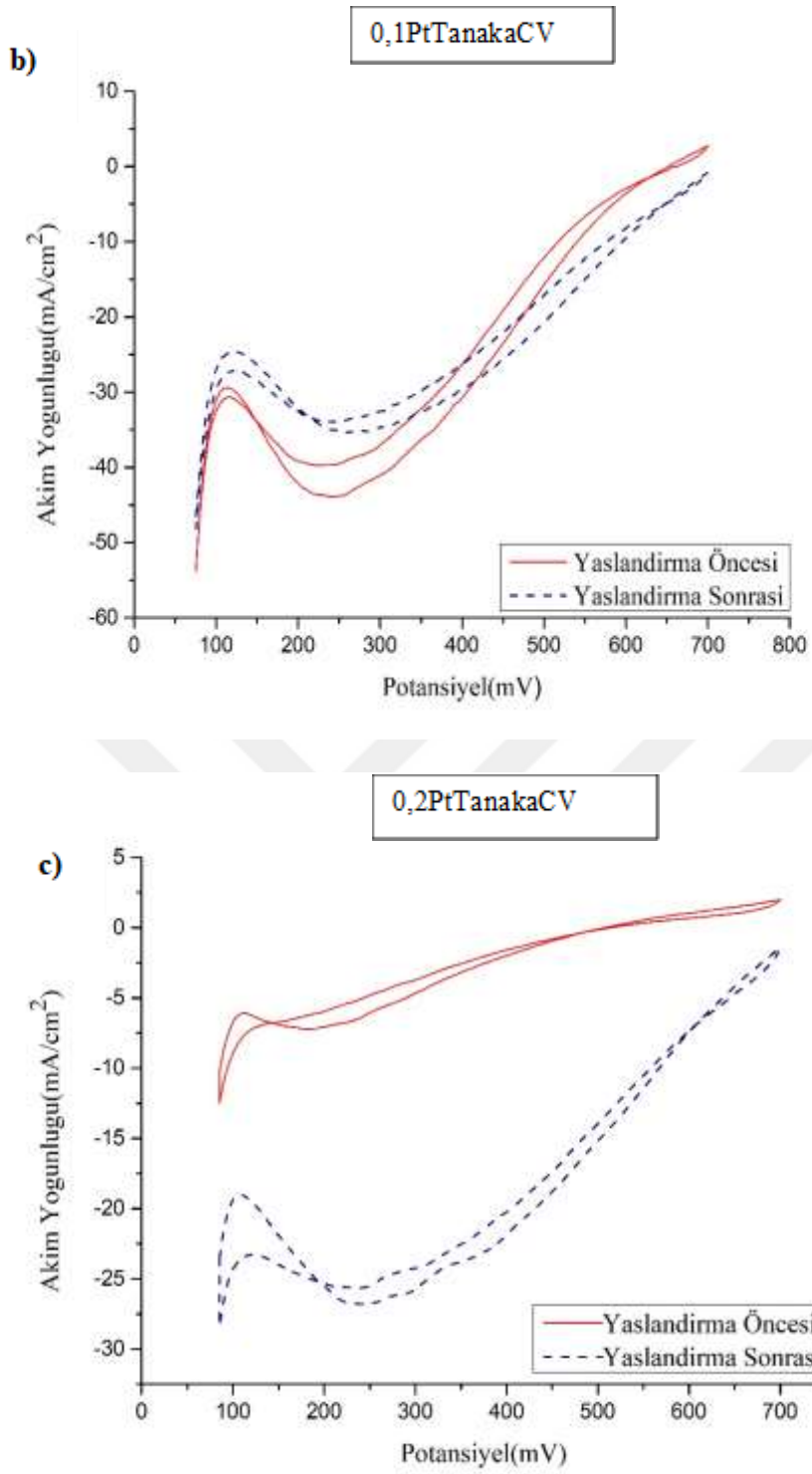
Tablo 4. Kobalt metali ile 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

Katalizör	Yaşlandırma Öncesi ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Yaşlandırma Sonrası ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
0,05Pt60Co	51,76	42,04
0,1Pt60Co	35,56	67,78
0,2Pt60Co	19,57	9,11
0,3Pt60Co	14,7	-
0,4Pt60Co	24,52	-

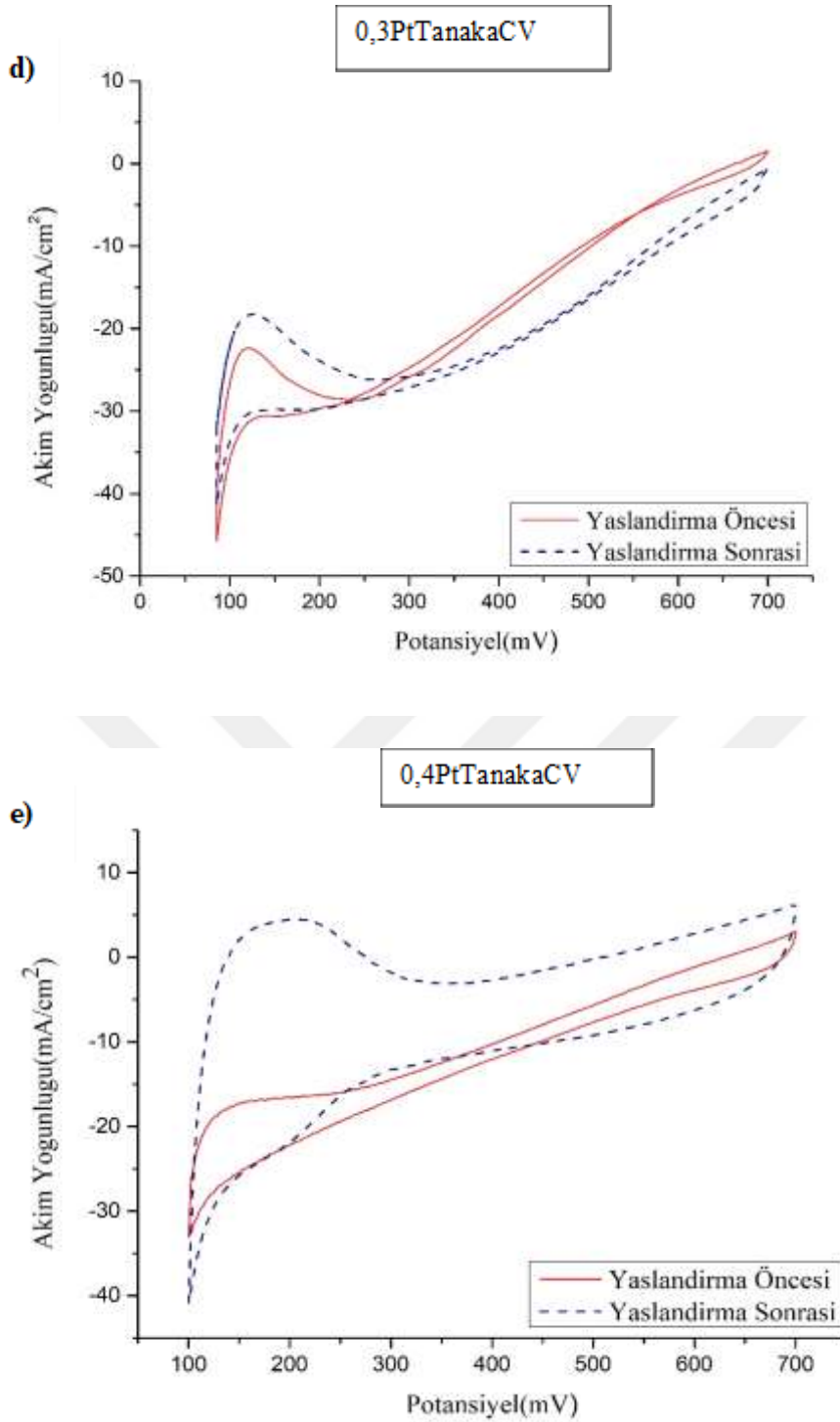
Şekil 46'da ticari katalizör yüzeylerinin çevrimsel voltametri sonuçları verilmiştir. Ticari katalizöre de 1000 döngü yaşlandırma uygulanmıştır.



Şekil 46. Ticari katalizörün çevrimsel voltametri grafikleri a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt



Şekil 46. Ticari katalizörün çevrimsel voltametri grafikleri a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)



Şekil 46. Ticari katalizörün çevrimsel voltametri grafikleri a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

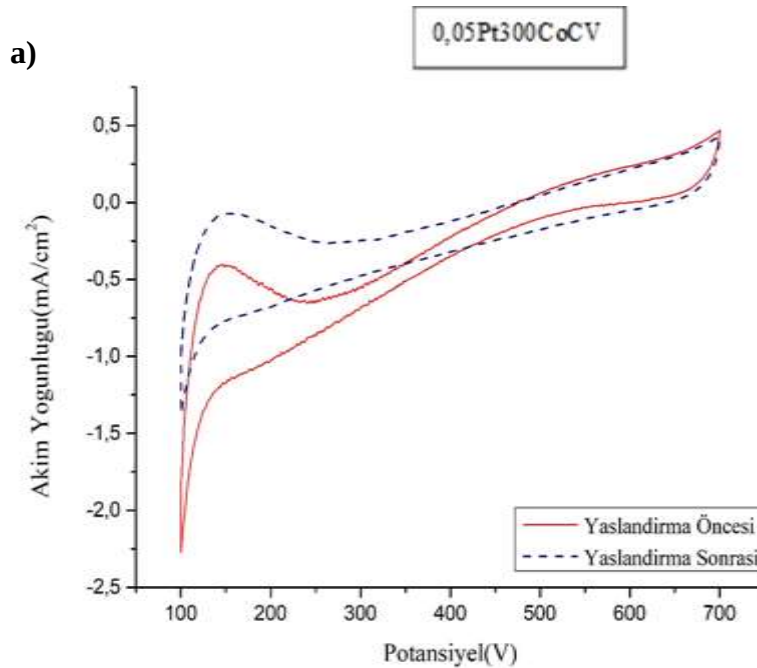
Farklı miktarlarda platin içeren numunelerin yüzeylerindeki kaplama etkisini daha doğru değerlendirebilmek adına aynı miktarlarda ticari katalizör ile hazırlanmış piller için de yaşlandırma ve empedans gibi çalışmalar yapılmış ve Şekil 46'da grafikleri verilmiştir. Metal kaplamanın etkisi yüzeye yerleştirilen katalizör kalınlığından kaynaklı oluşabilecek dirençten bağımsız bir şekilde değerlendirilmiştir.

Tablo 5. Ticari katalizörün yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

Katalizör	Yaşlandırma Öncesi (m ² g ⁻¹)	Yaşlandırma Sonrası (m ² g ⁻¹)
0,05PtTanaka	21,31	12,62
0,1PtTanaka	20,53	89,95
0,2PtTanaka	17,87	60,17
0,3PtTanaka	92,05	149,89
0,4PtTanaka	65,16	502,83

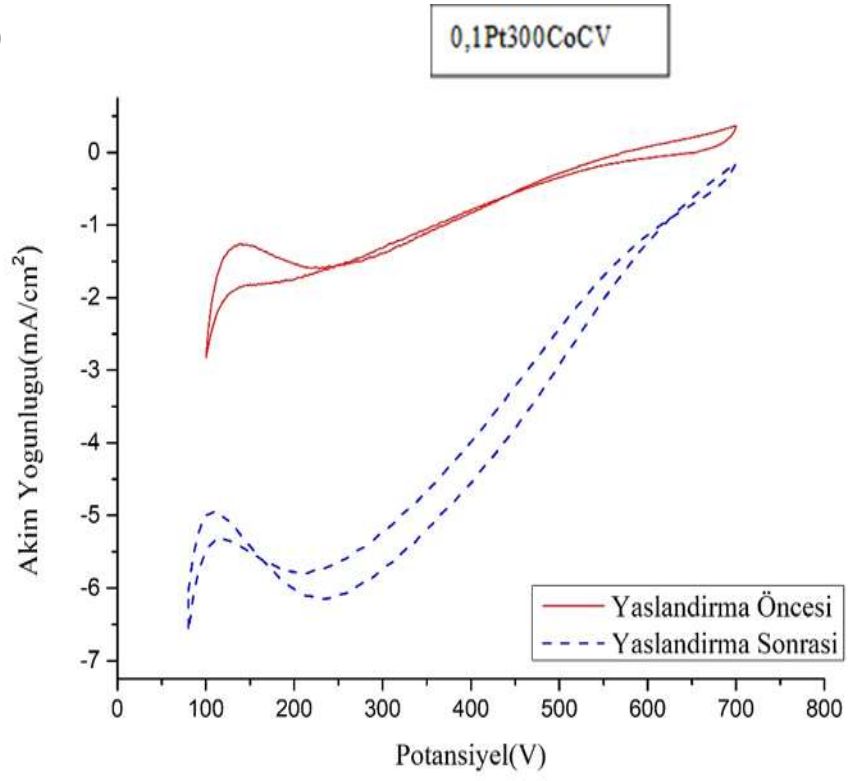
Tablo 5’de farklı miktarlarda ticari katalizör (Tanaka) içeren pillerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları verilmiş ve yüzde kayıplar hesaplanmıştır. Ticari katalizörlerin yaşlandırma yaptıktan sonra artan ECSA değerlerinden 1000 döngüde yapılan yaşlandırmanın az olduğunu ve yerinde (in situ) koşullarda yaşlandırma için daha uzun sürelerin gerekliliğini göstermiştir.

Şekil 47’de 300 saniye süre ile kobalt metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin çevrimsel voltametri sonuçları ve Tablo 6’da yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları hesaplanmış ve tablo halinde verilmiştir.

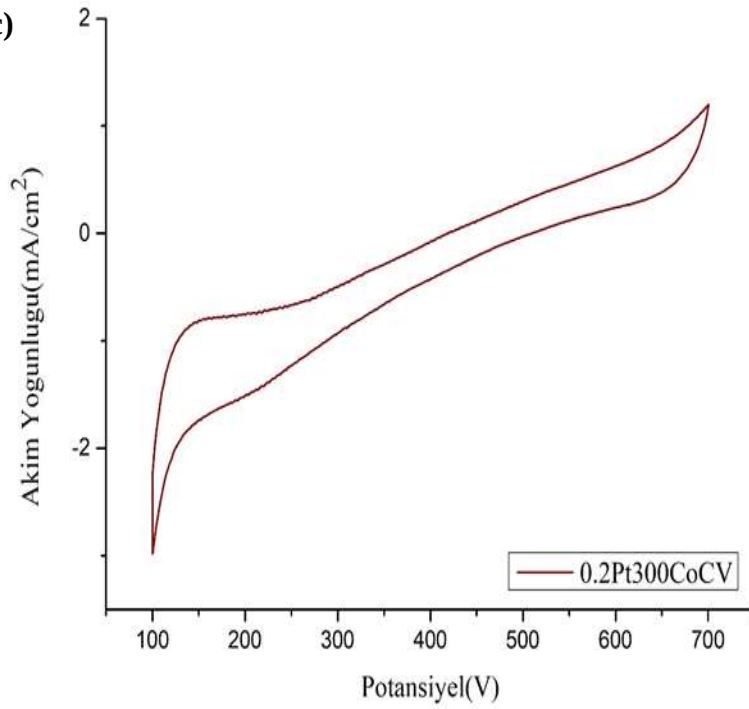


Şekil 47. 300 saniye süre ile saçırma yapılmış Co çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

b)

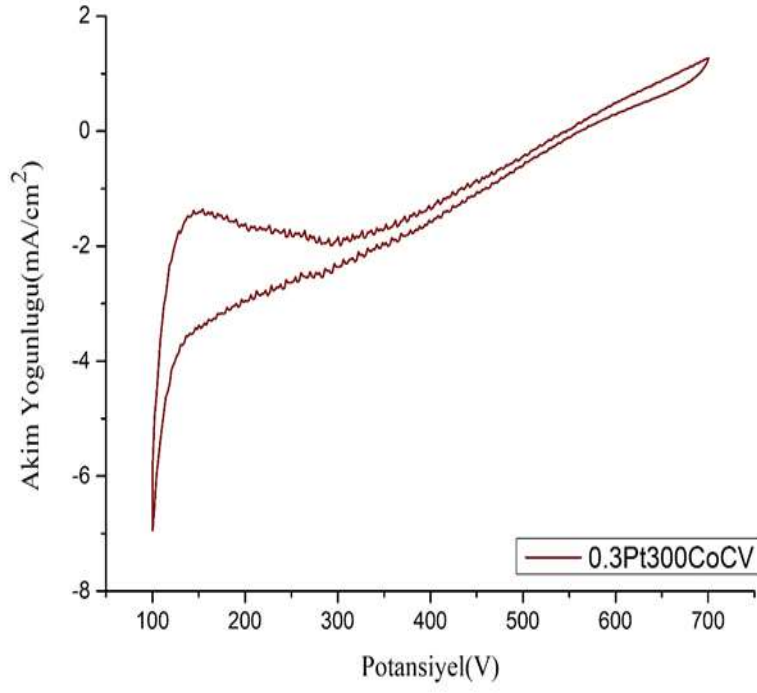


c)

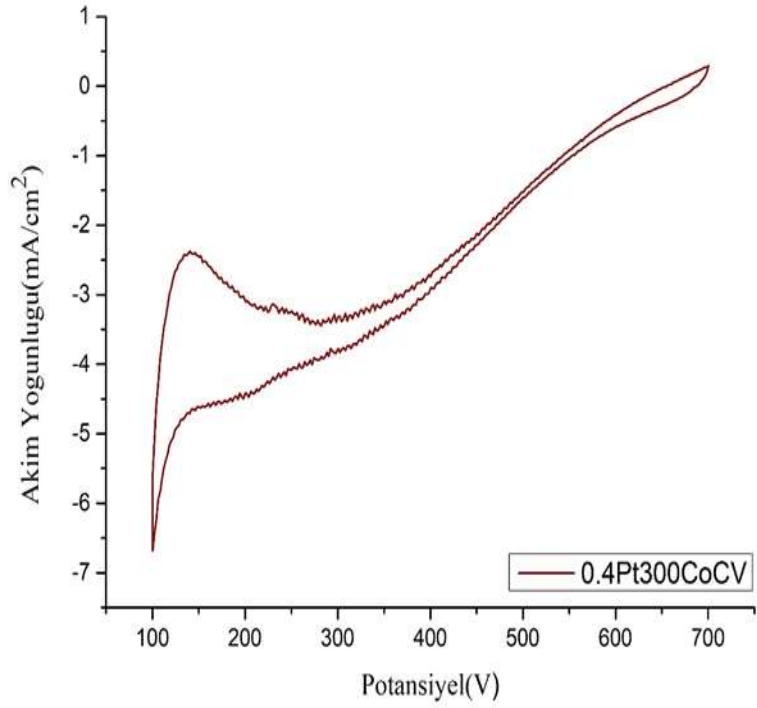


Şekil 47. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Co çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

d)



e)



Şekil 47. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Co çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Tablo 6. Kobalt metali ile 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

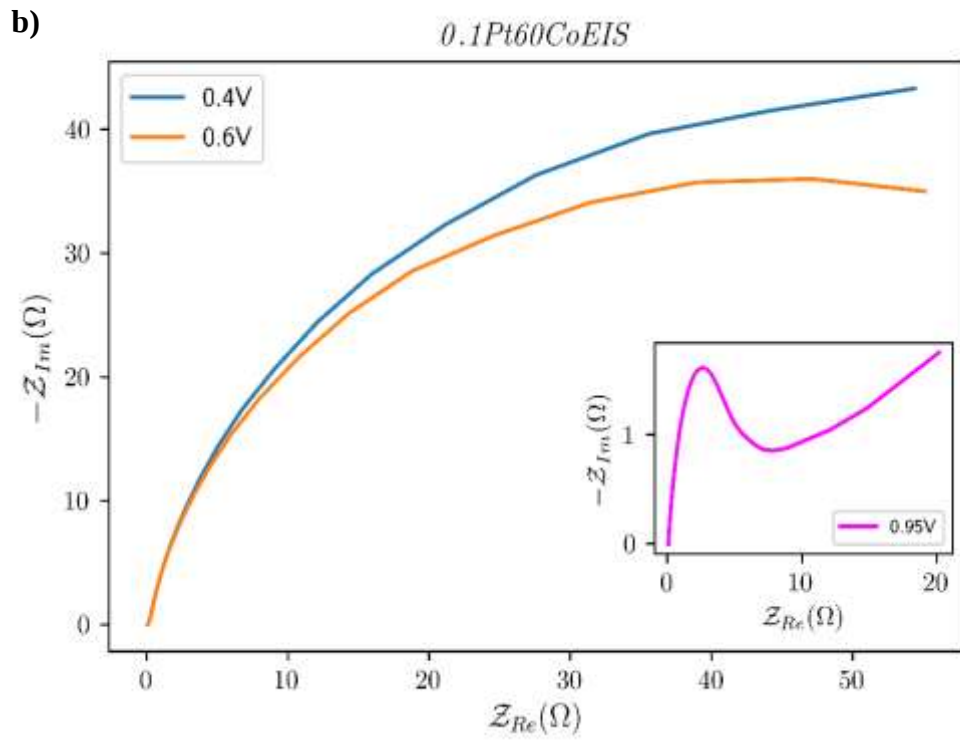
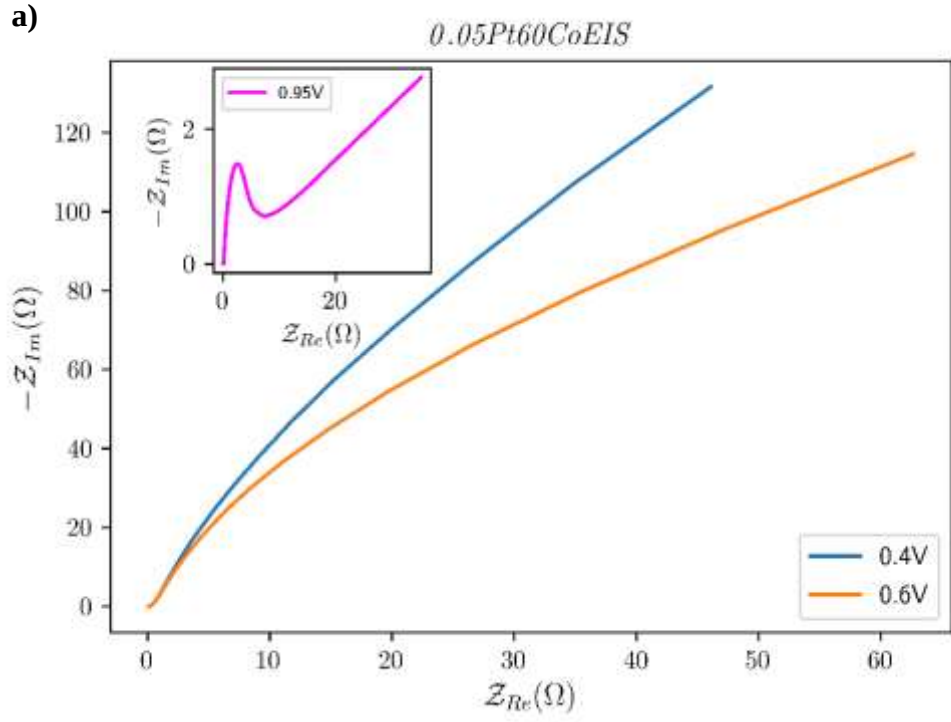
Katalizör	Yaşlandırma Öncesi (m ² g ⁻¹)	Yaşlandırma Sonrası (m ² g ⁻¹)
0,05Pt300Co	42	40,12
0,1Pt300Co	22,85	12,94
0,2Pt300Co	26,94	-
0,3Pt300Co	87,15	-
0,4Pt300Co	110,11	-

Yaşlandırma yapılan numuneler kendi aralarında ve ticari katalizör ile kıyaslanmıştır. 60 saniye süre ile ince film kaplama yapılan numunun 300 saniye süre ile ince film kaplama yapılan numuneye göre daha az kayıp yaşamıştır. Yaklaşık olarak ECSA değerleri arasında beş katından fazla kayıp söz konusudur. Diğer numunelerin performansları ticari örneğin üzerinde olmadığı için yaşlandırma testi uygulanmamıştır.

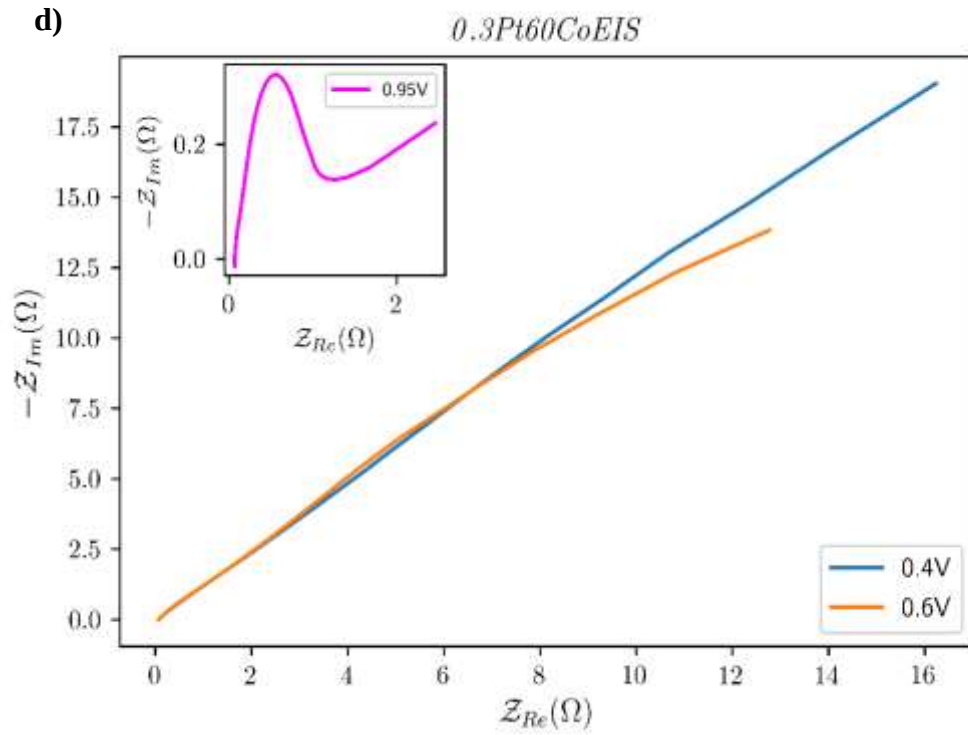
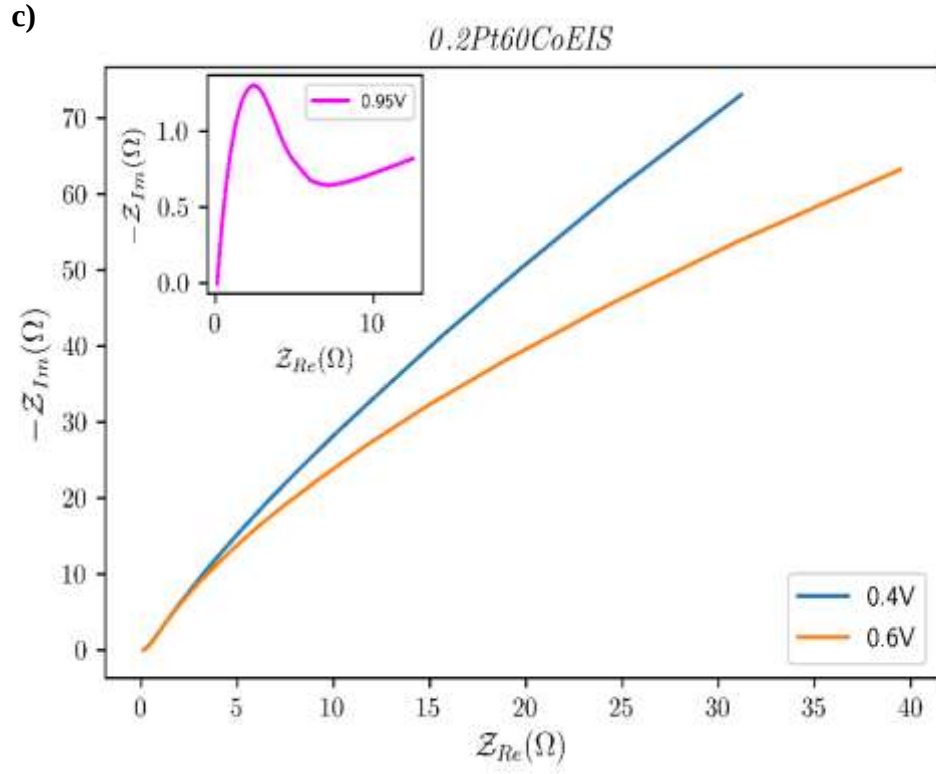
Her iki kaplama süresi içinde yaşlandırma testleri göstermiştir ki yüzeyinde platin miktarı en az numune eklenen kobalt metali ile yüzey alanı performansında artış sağlamış, platin miktarı daha fazla olan numunelerde ise yüzeye kaplanan metal aktif yüzey alanlarında kayıp olarak ortaya çıkmıştır. Bu durum en az platin içeren numunelerin daha yüksek performans sergilemesini desteklemektedir.

Kobalt metali elektrokimyasal empedans sonuçları

Hazırladığımız her bir yakıt pilindeki kayıpları belirleyebilmek adına elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Çevrimsel voltametri uygulamasındaki bağlantı, ortam koşulları ve aynı potansiyostat kullanılarak ölçümler alınmıştır. Hazırlanan MEA'ların grafiksel tepkileri birbirlerine çok benziyor olsa da kapasitif etkileri birbirinden farklı olarak bulunmuştur. MEA'yı karakterize etmek için potansiyostatik empedans ölçümlerinde hücre elektrotlarına, elektrot kinetiğinin baskın olduğu ve ohmik ve kütle taşıma katkısının minimum olduğu açık devre voltajı (OCV) etrafında gerçekleştirilmiştir. 0,95V uygulanması OCV ölçümüdür ve grafiklerde inset olarak her yakıt pili için ayrıca verilmiştir. Şekil 48'de 60 saniye kobalt metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonuçları verilmiştir.

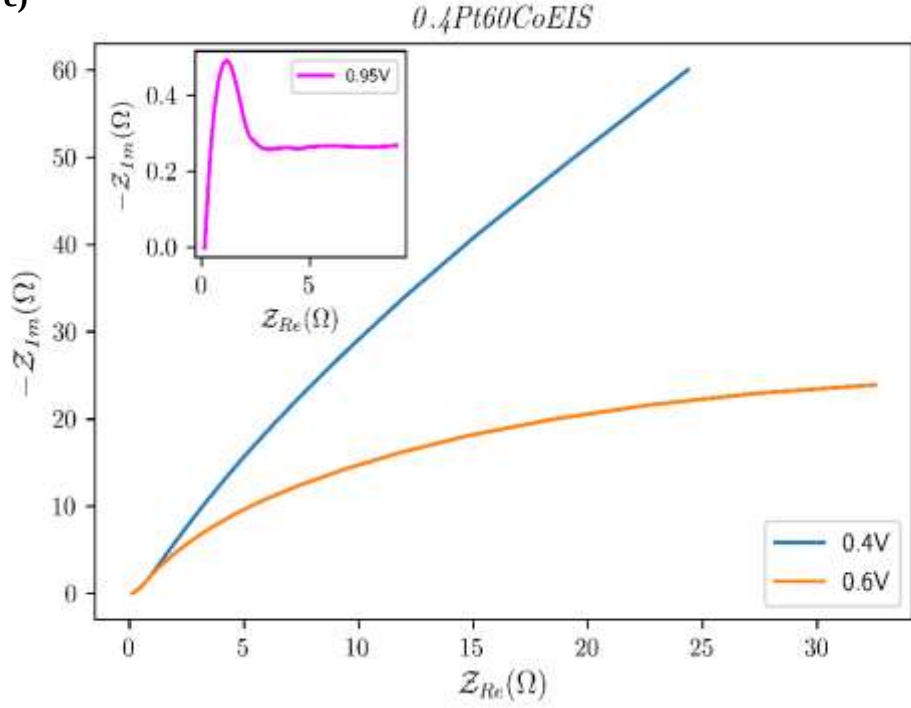


Şekil 48. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Co Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt



Şekil 48. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Co Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

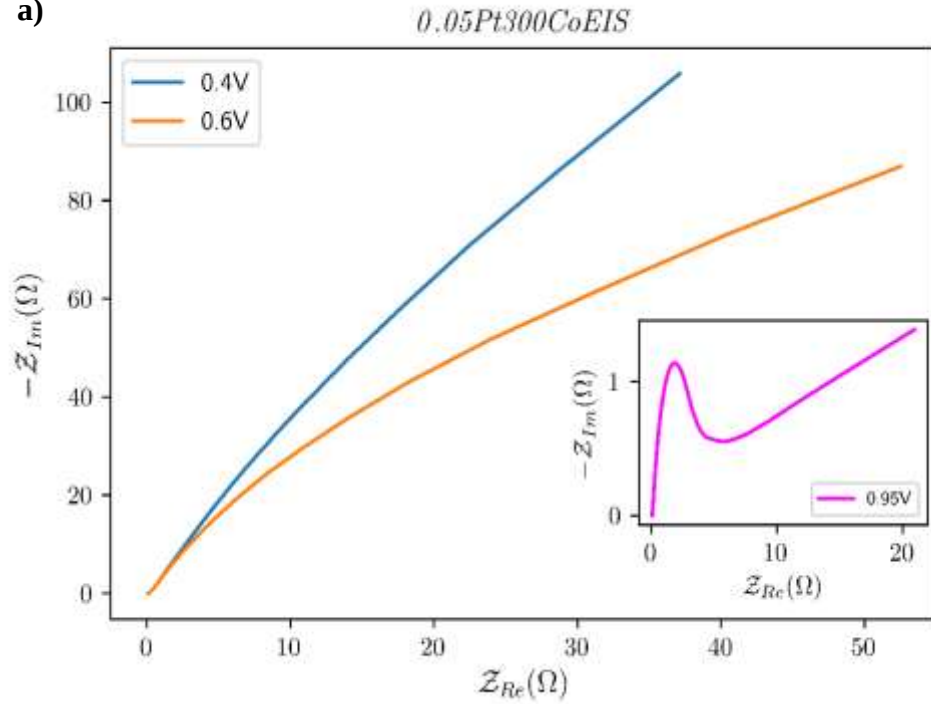
e)



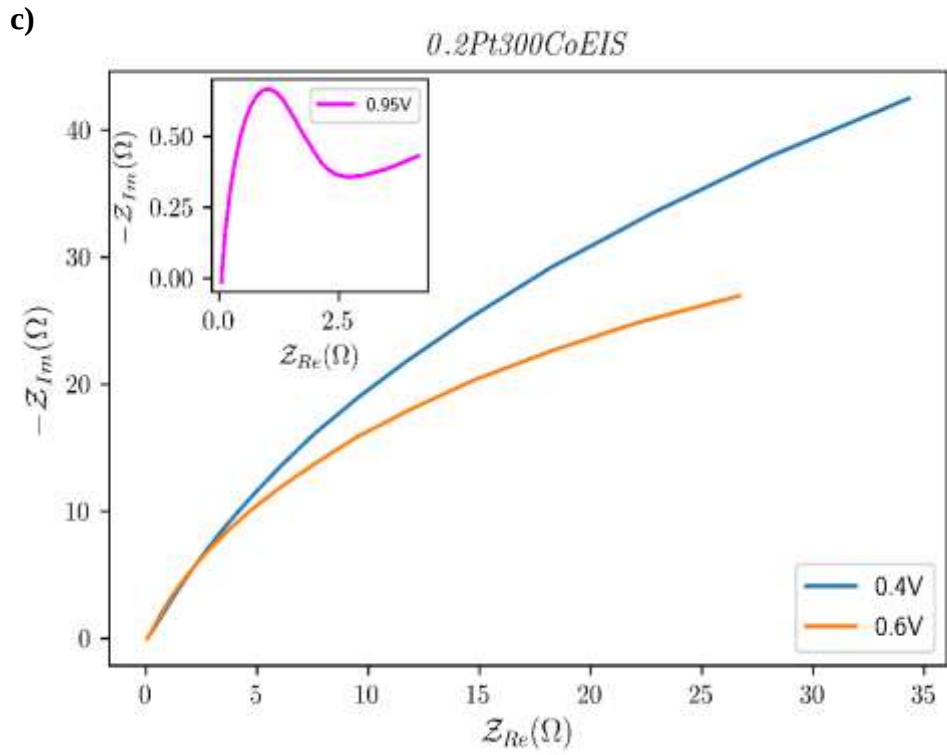
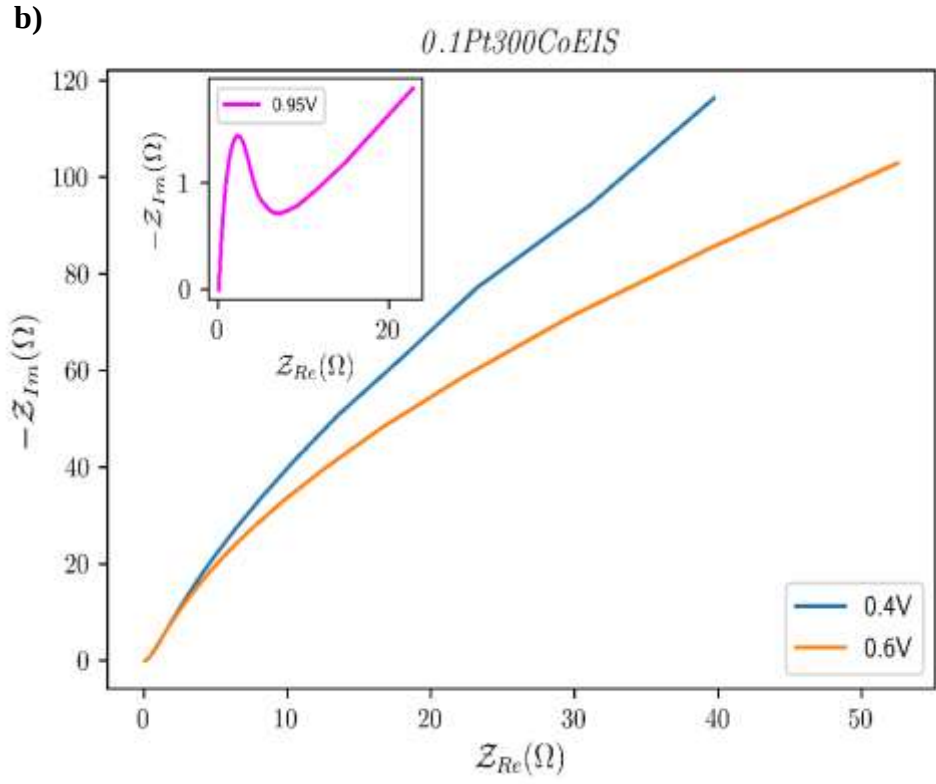
Şekil 48. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Co Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Şekil 49’da 300 saniye süre ile kobalt metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonuçları verilmiştir. Farklı metal yüklemelerine ait Nyquist diyagramları hazırlanan katalizörlerin elektriksel dirençleri hakkında bilgi vermektedir.

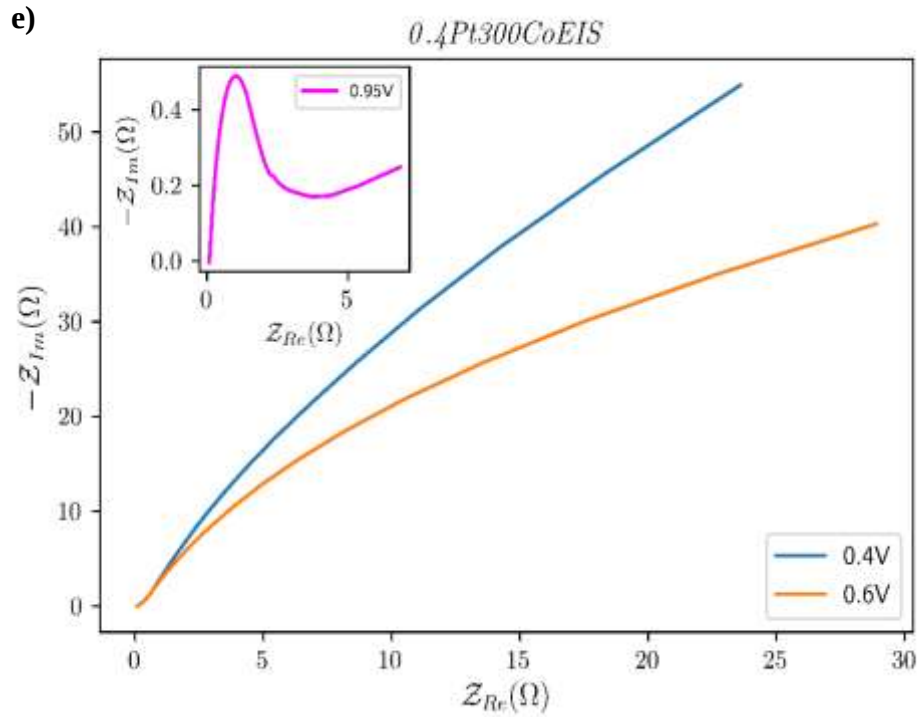
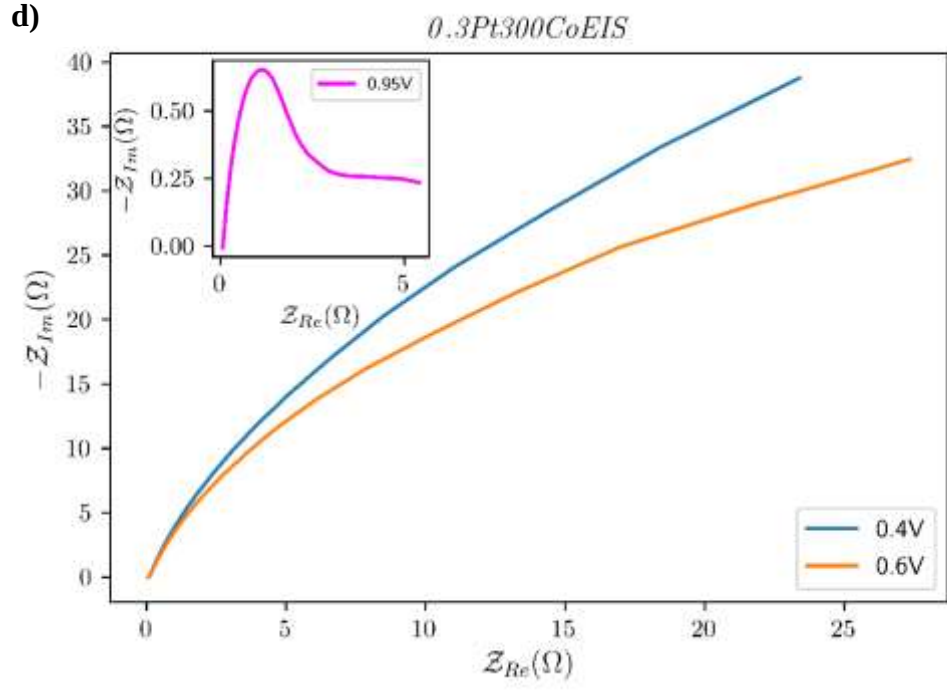
a)



Şekil 49. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Co Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt



Şekil 49. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Co Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)



Şekil 49. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Co Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Hücrenin toplam omik direnci (RHF), kompanse edilmemiş temas dirençlerinden gelen katkıların toplamı olarak ifade edilir; elektrolit içindeki iyon göçünün direnci, hücre bileşenleri

içinde elektron taşınmasına direnç gibi bileşenlerin tamamını ifade eder. Rct ara yüzey yük transfer direncini temsil eder ve anot tarafında bir tane katot tarafında bir tane olmak üzere eşdeğer devre modellemesinde iki tane kullanılmıştır. Rmt kütle aktarım direncini verir ve katot hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar (Cooper and Smith,2006). Kapasitans (C), CPE (sabit faz elemanı) ile değiştirilmiştir çünkü çift katmanlı yüklemekten kaynaklanan kapasite, gözenekli elektrottaki gözeneklerin uzunluğu boyunca dağılmaktadır (Ciureanu *et al.* 2003). Yaşlandırma işlemleinde yapıldığı gibi her numunenin EIS spektrum değerleri ticari katalizör ile kıyaslanmış ve kaplamanın etkisi araştırılmıştır. Aynı ağırlıkta ticari katalizör içeren numuneler 60 ve 300 saniye olarak gruplandırılmış ve tablolar halinde verilmiştir. Tablo 7 'de 0,05Pt platin içeren numunelerin direnç değerleri 60 ve 300 saniye kobalt kaplama yapılmış örneklerle alt alta verilmiştir. Yaşlandırma yapılan numunelerin verileri aynı numuneye ait ismin sonuna getirilen 'A' (after) harfi ile temsil edilmiştir.

Tablo 7. 0,05Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Co saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF(Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct (C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.05Tanaka	0,33	2539,28	659,3	6,09.10 ⁻⁰⁶
0.05Pt60Co	0,48	908,46	4,0.10 ⁻⁰⁹	2,99
0.05Pt300Co	0,38	670,32	1,65	0,01
0.05TanakaA	0,10	2804,76	0,35	3,17
0.05Pt60CoA	9,1.10 ⁻⁰⁵	2,32	2,01	1,19
0.05Pt300CoA	0,09	3,57	1108,68	0,42

Tablo 7 'de kobalt metali kaplaması yapılarak hazırlanan numunelerden Şekil 48.a'dan 0,05Pt60Co numunesinin toplam ohmik direnci ticari katalizöre göre cm² başına daha fazla gelmiştir. Ticari katalizörün RHF değeri 0,33 Ohmcm² iken 60 saniye kaplı numunenin 0,48 Ohmcm² ve Şekil 49.a'dan 300 saniye kaplama yapılmış numunenin 0,38 Ohmcm²'dir. Başlangıç için ticari numuneden daha yüksek değerler olarak görülsede yaşlandırma yapılmış ve çalıştırılmış pil sonrasında ticari katalizör ile aradaki farklar değişmiştir. Yaşlandırma yapılan numunelerin RHF değerleri ticari katalizör için 0,10 Ohmcm² iken 60 saniye kobalt kaplı numune için 9,1.10⁻⁰⁵ Ohmcm²'ye düşmüştür. 0,05Pt300Co numunesi içinde 0,09 Ohmcm² değeri ile her iki numunenin ticari katalizörden daha yüksek pil performansı sergilemesini desteklemektedir. Toplam direnç katalizör hakkında bilgi edinmemize olanak sağlasa da katalizör yüzeyi veya kütle taşınımından kaynaklı dirençler hazırlanan katalizörün performansı üzerinde doğrudan etkilidir. Yaşlandırma öncesi ve sonrası değerler ticari katalizör ile kıyaslandığında katot yük aktarım direnci Rct(C) ticari numune 659,3 Ohmcm² iken 0,05Pt60Co numunesinde 4,0.10⁻⁰⁹ Ohmcm² ve 0,05Pt300Co numunesinde 1,65 Ohmcm²

değeri ile kat kat daha düşüktür ama yaşlandırma sonrasındaki değerler bu durumun korunmadığını gösterir. XPS analizlerindeki yaşlandırma sonrası 0,05Pt300Co numunesinde oluşan Co (OH)₂ ile katot yüzeyindeki oksidasyon pikleri de bu farkı açıklar niteliktedir. Rmt kütle transfer direnci değerlerinde ise ticari numune 6,09.10⁻⁰⁶ Ohmcm² kobalt metali kaplama yapılan numunelerden 0,05Pt60Co 2,99 Ohmcm² ve 0,05Pt300Co 0,01 Ohmcm² değerleri ile çok daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Yaşlandırma testleri sonrasında ise ticari katalizöre ait direnç değerlerinde açık ara bir fark oluşurken kobalt metali kütle transfer dirençleri çok fazla değişmemektedir. Bu durum yüzeye kaplanan metalin oluşturduğu kütle aktarım direncinin daha kalıcı olduğunu göstermektedir. Kütle transfer dirençlerinin diğer pil türlerine göre çok daha düşük olması platin metal içeriği minimumda olmasına rağmen daha iyi yakıt pili performansı sergilenmesindeki nedenlerden biridir.

Tablo 8’de 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye Co saçtırma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 8. 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Co saçtırma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct (C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.1Tanaka	0,09	59,10	484,22	0,22
0.1Pt60Co	0,46	16047,99	5,88.10 ⁻⁰⁶	423,54
0.1Pt300Co	0,44	383,59	1,99	2,14.10 ⁻⁰⁹
0.1TanakaA	0,25	251,11	692,82	0,01
0.1Pt60CoA	0,12	104,13	0,58	367,53
0.1Pt300CoA	0,67	4824,54	2,75.10 ⁻⁰⁵	154,40

Tablo 8 ’den RHF toplam ohmik dirençler; ticari numunede 0,09 Ohmcm² iken Şekil 48.b’den 0,1Pt60Co numunesinde 0,46 Ohmcm²’dir. Şekil 49.b’den 0,1Pt300Co numunesinde ise 0,44 Ohmcm² ticari numuneden uzak ama 60 saniye kaplama yapılmış numuneye yakın bir değer gözlemlenmiştir. Yaşlandırma sonrası ise ticari numunede yaklaşık üç katı artış değişimi görülürken 60 saniye numunesinde %75 azalış ve 300 saniye numunesinde %52 artış gözlemlenmiştir. Rct katot yük aktarım dirençlerinde ise ticari katalizörün değerlerinin yükseldiği gözlemlenmiştir. 0,1Tanaka numunesi 484,22 Ohmcm² değerinde iken 0,1Pt60Co 5,88.10⁻⁰⁶ Ohmcm² gibi çok daha düşük bir değerdedir. 0,1Pt300Co numunesi ise 1,99 Ohmcm² değeri ile iki uç değer arasında bulunmaktadır. Yaşlandırma sonrası bu değerlerde ticari katalizör üç de bir oranında direnç artışı yaşarken 60 saniye kaplama olan metalin direnci ise kat kat fazlasıyla artmıştır. Bu fark XPS grafiklerindeki Co⁺² ve Co⁺³ oksit tepelerin farkından

kaynaklanmaktadır. Rmt kütle aktarım direncinde ise ticari numuneye göre kat kat daha yüksek 0,01Pt60Co gözlemlenmiştir. Ticari tanaka 0,22 Ohmcm² iken 0,1Pt60Co 423,54 Ohmcm² ve 0,1Pt300Co 2,14.10⁻⁰⁹ Ohmcm² gibi değerler gözlemlenmiştir. Yaşlandırma sonrasında ise ticari katalizör 0,01 Ohmcm² iken 0,1Pt60Co 367,53 Ohmcm² ve 0,1Pt300Co 154,40 Ohmcm² değerleri elde edilmiştir. 0,1Pt60Co yaşlandırma öncesi ve sonrası arasında %8’lik bir düşüş ile azalma göstermiştir. 300 saniye kobalt kaplamanın kütle aktarım direncinde çok etkili olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 9’de 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye Co saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir

Tablo 9. 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Co saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct (C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.2Tanaka	0,25	704,28	3,12.10 ⁻⁰⁸	26,47
0.2Pt60Co	2,7.10 ⁻⁰⁶	0,98	870,98	0,49
0.2Pt300Co	0,12	344,78	0,49	0,49
0.2TanakaA	0,15	724,57	0,16	84,06
0.2Pt60CoA	0,05	1743,72	22,7	1,24
0.2Pt300CoA	-	-	-	-

Tablo 9’den RHF toplam ohmik direnç değerleri; ticari katalizör tanakada 0,25 Ohmcm² iken 0,2Pt60Co 2,70.10⁻⁰⁶ Ohmcm² ve Şekil 49.c’den 0,2Pt300Co için 0,12 Ohmcm² değerindedir. Şekil 48.c’den 0,2Pt60Co için yaşlandırma öncesindeki değer ve yaşlandırma sonrasındaki değer arasındaki fark yüzeydeki oksitlenen metal türünün oluşturduğu direnç kaynaklıdır. Yaşlandırma sonrası bu değerler ticari için 0,15 Ohmcm² ve 0,2Pt60Co için 0,05 Ohmcm² olarak gözlemlenmiştir. Ticari örnek yaşlandırma öncesi ve sonrası %59 direnç kaybı yaşarken kobalt kaplama yapılan numuneler bu davranış tam tersi yönde kat kat fazlasıyla görülmüştür. Rct katot yük aktarımdirenci ise ticari örnek de 3,12.10⁻⁰⁸ Ohmcm², 60 saniye kobalt kaplama yapılan 0,2Pt60Co için 870,98 Ohmcm² ve 0,2Pt300Co için 0,49 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Rmt kütle aktarım direnci ise 0,2Tanaka için 26,47 Ohmcm² ve 0,2Pt60Co için 0,49 Ohmcm² iken 0,2Pt300Co için 0,49 Ohmcm² olarak gözlemlenmiştir. Yaşlandırma sonrası ticari katalizör kütle transfer direncinde üç katı kadar artış gözlemlenirken 0,2Pt60Co numunesinde 2,5 katı kadar kütle transfer direnci gözlemlenmiştir. Kütle transfer direncinin ticari katalizörden düşük olması aktif katalizör alanına sahip olmasına ve yakıt pili performansındaki yüksekliği destekler niteliktedir.

Tablo 10'da 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye Co saçırtma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 10. 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Co saçırtma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct (C)(Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.3Tanaka	0,18	452,91	20,93	0,15
0.3Pt60Co	0,30	140,95	2,68.10 ⁻⁰⁷	8,19
0.3Pt300Co	0,18	347,87	0,29	0,20
0.3TanakaA	3,73.10 ⁻⁰⁹	2,68	0,44	1585,84
0.3Pt60CoA	-	-	-	-
0.3Pt300CoA	-	-	-	-

Tablo 10'da RHF toplam ohmik direnç; 0,3Tanaka için 0,18 Ohmcm² iken Şekil 48.d'den 0,3Pt60Co için 0,30 Ohmcm² ve Şekil 49.d'den 0,3Pt300Co için 0,18 Ohmcm² değerler olarak elde edilmiştir. Rct katot yük aktarım direncinde ise ticari katalizör 20,93 Ohmcm² iken 0,3Pt60Co için 2,68.10⁻⁰⁷ Ohmcm² ve 0,3Pt300Co için 0,29 Ohmcm² olarak belirlenmiştir.

Rmt kütle aktarım direnci için ise ticari katalizör 0,15 Ohmcm² iken 0,3Pt60Co için 8,19 Ohmcm² ve 0,3Pt300Co için 0,20 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Kütle aktarım direncindeki açık ara fark yüzeyinde kobalt metali kaplama yapılmış ve 0,3mg platin içeren numunelerin yakıt pili performansındaki ticari katalizörü geçememiş olmasını açıklamaktadır.

Tablo 11'de 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye Co saçırtma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

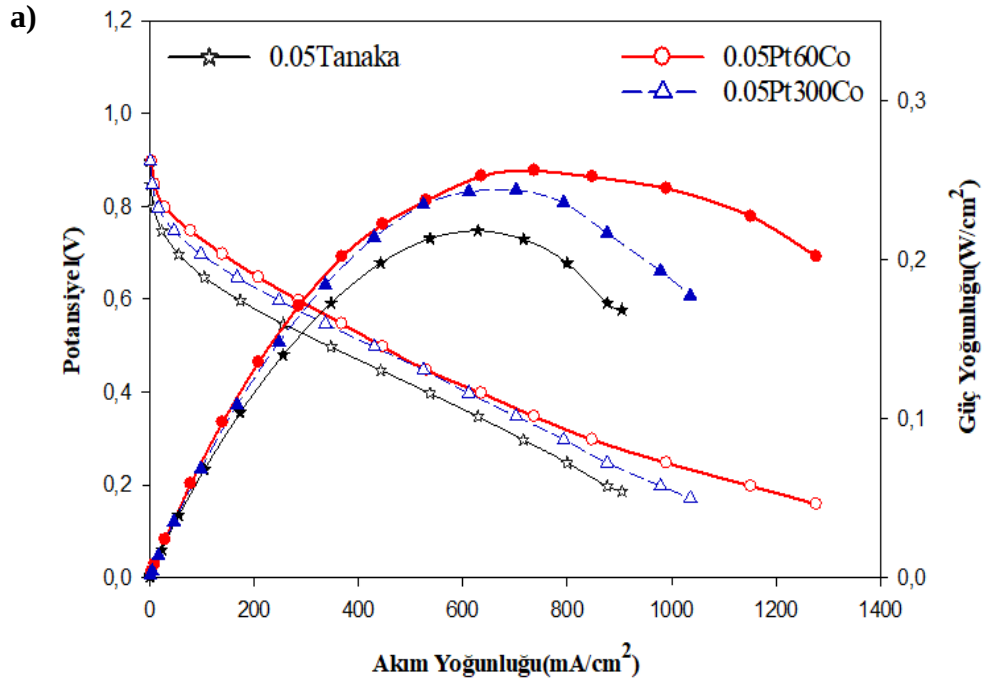
Tablo 11. 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Co saçırtma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA(e)	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct (C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.4Tanaka	0,21	1,47	281,98	0,01
0.4Pt60Co	0,51	243,83	1,27.10 ⁻¹¹	1,12
0.4Pt300Co	0,01	291,11	1,63	0,46
0.4TanakaA	0,24	96,41	0,04	47,28
0.4Pt60CoA	-	-	-	-
0.4Pt300CoA	-	-	-	-

Tablo 11’de RHF hücrenin toplam ohmik direnci; 0,4Tanaka için $0,21 \text{ Ohmcm}^2$ iken Şekil 48.e’den 0,4Pt60Co için $0,51 \text{ Ohmcm}^2$ ve Şekil 49.e’den 0,4Pt300Co için $0,01 \text{ Ohmcm}^2$ olarak belirlenmiştir. Rct katot yük aktarım direnci ticari katalizör tanaka için $281,98 \text{ Ohmcm}^2$ iken 0,4Pt60Co için $1,27 \cdot 10^{-11} \text{ Ohmcm}^2$ ve 0,4Pt300Co için $1,63 \text{ Ohmcm}^2$ olarak belirlenmiştir. Kütle transfer direnci olan Rmt değerleri için; ticari katalizör $0,01 \text{ Ohmcm}^2$ iken 0,4Pt60Co için $1,12 \text{ Ohmcm}^2$ ve 0,4Pt300Co için $0,46 \text{ Ohmcm}^2$ olarak belirlenmiştir. Yaşlandırma öncesi alınan kütle transfer dirençleri arasındaki kat kat fark kobalt kaplama yapılmış numunelerin performans kaybını destekler niteliktedir.

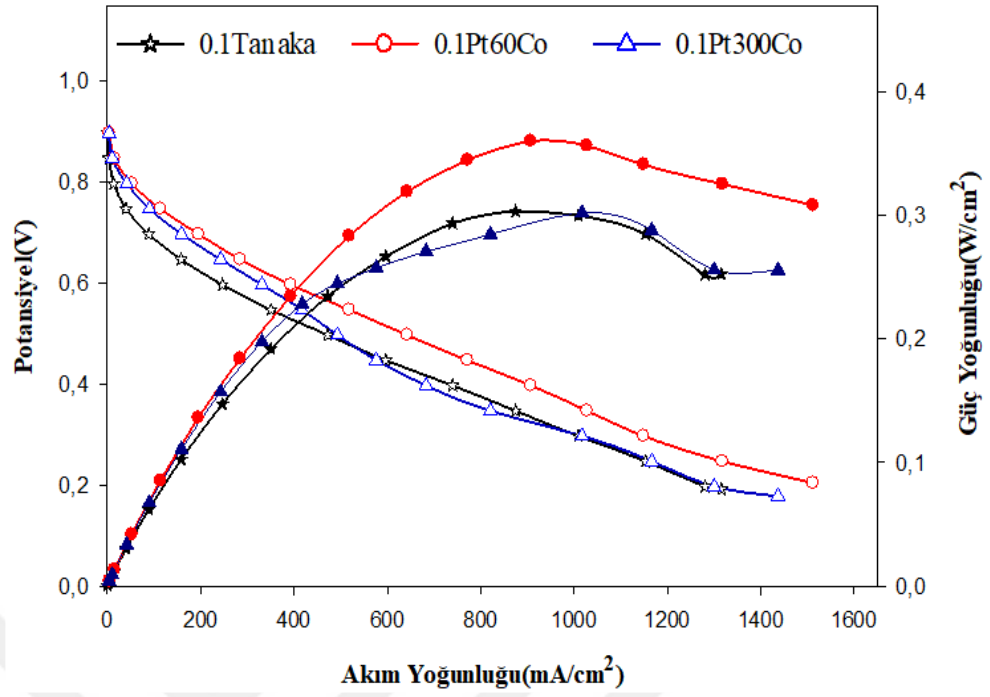
Kobalt Metali PEM Yakıt Pili Testleri

Magnetron saçtırma yöntemi ile 60 veya 300 saniye süre ile kobalt ince film kaplanarak hazırlanmış katot yüzeyleri anot ve membran ile bir araya getirilerek MEA yapıları oluşturulmuştur. Hazırlanan MEA’ların pil performanslarını incelemek için yakıt pili test istasyonu ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen polarizasyon eğrileri ticari numune ile kıyaslanmıştır. Her numune kendisiyle aynı oranda ticari Pt/C katalizör miktarı içeren piller ile kıyaslanmıştır. Şekil 50’de 60 saniye ve 300 saniye kobalt metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin PEM yakıt pili test sonuçları verilmiştir.

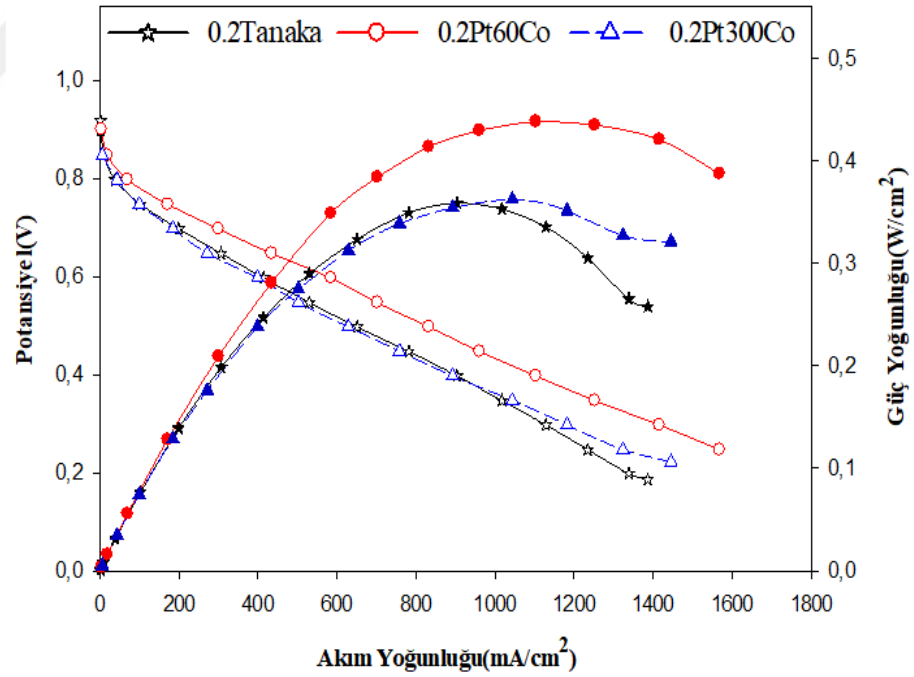


Şekil 50. 60 ve 300 saniye süre ile kobalt saçtırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

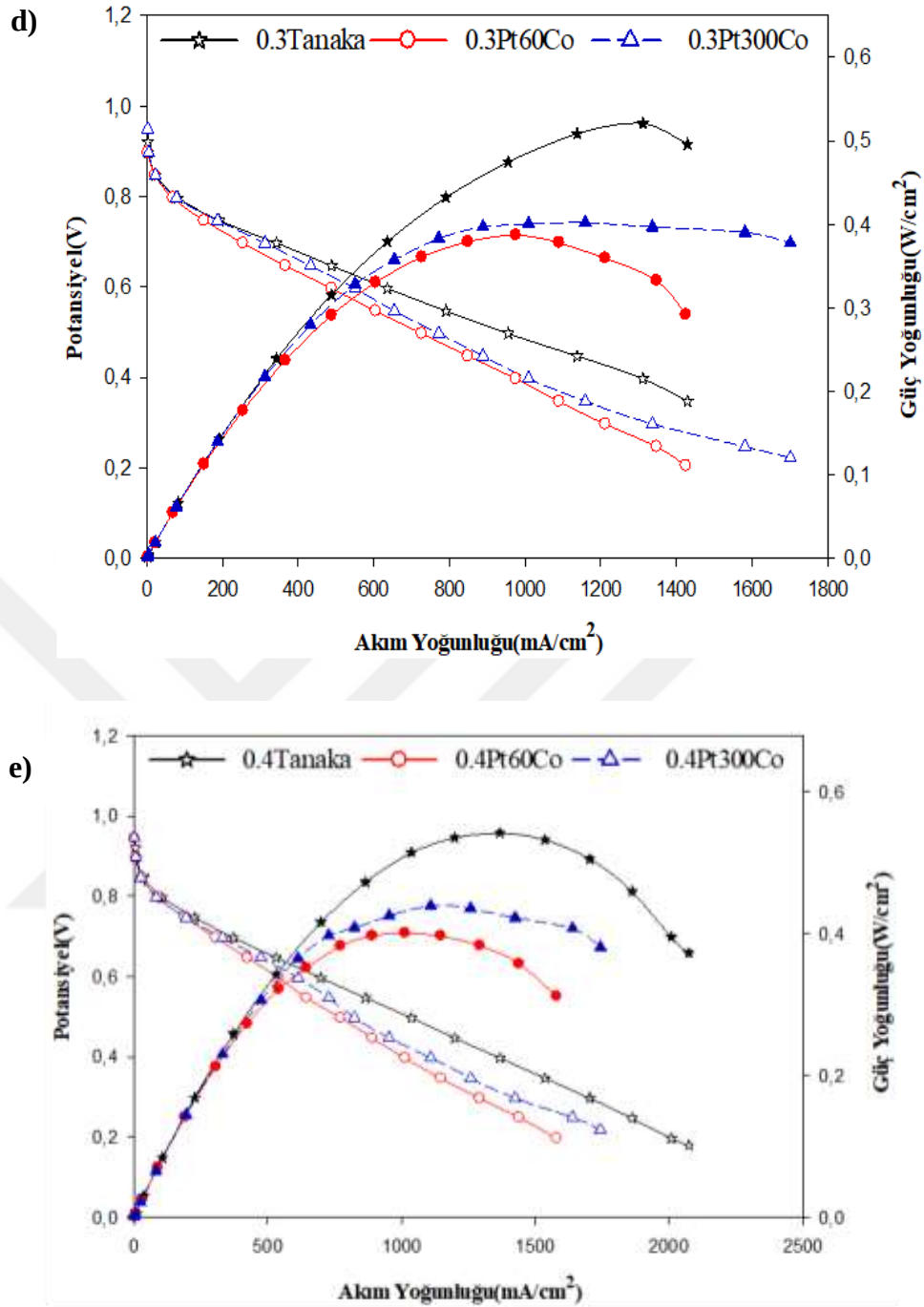
b)



c)



Şekil 50. 60 ve 300 saniye süre ile kobalt saçtırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)



Şekil 50. 60 ve 300 saniye süre ile kobalt saçıtırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Hazırlanan katalizörler arasından 0,05Pt60Co ve 0,05Pt300Co numunesi 0,05mg tanaka içeren ticari katalizörden daha yüksek pil performansı sergilemiştir. Şekil 50.a’da görüldüğü gibi güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu ticari numunenin üzerindedir. Yapılan CV ve EIS ölçümlerinde de belirtildiği gibi yüzeyde kullanılan platin katalizörü en az olduğu durumda yapılan kobalt metali katkısı performanstaki artışı sağlamış ve yapılan diğer ölçümlerle desteklenmiştir.

Şekil 50.b’de görüldüğü gibi 0,1Pt60Co ve 0,1Pt300Co numuneleri de akım ve güç yoğunluğu bakımından ticari katalizörden daha yüksek pil performansı sergilemiştir. Şekil 50.c’de görüldüğü gibi 0,2Pt60Co ticari katalizörden daha fazla akım ve güç yoğunluğu sergilediği halde 0,2Pt300Co numunesi ticari katalizörün üzerinde akım yoğunluğu gösterememiştir. 0,2Pt ticari numuneye ait EIS verilerinde kütle transfer direnci kaplama yapılmamışken artmasına rağmen daha kalın kaplama süresi olan 300 saniye kobalt kaplama sonrasında yakıt pili performansının ticari numune üzerinde olaması gerçekleşebilecek bir durumdur.

Şekil 50.d’de 0,3Pt60Co ve 0,3Pt300Co her iki numune de ticari katalizörden daha yüksek pil performansı gösterememiştir.

Şekil 50.e’de 0,4Pt60Co ve 0,4Pt300Co her iki numune de ticari katalizörün üzerinde performans sergileyememiştir. 0,2Pt numunesinden sonra artan platin miktarı olmasına rağmen performansta artış gözlenememesi artan yüzey kalınlığının oluşturduğu direnç olarak belirtilebilir ve yapılan EIS ölçüm sonuçları da bunu desteklemektedir. Tablo 12’de 0,6Volt gerilime karşı her numune için ticari katalizörle kıyaslanılan akım yoğunlukları tablosu verilmiştir. Her numune için alınan ölçümlerin daha kolay değerlendirilebilmesi adına ticari katalizör ile kıyaslamaları tablo olarak eklenmiştir. Bu yol ile kaplamanın performans üzerindeki etkisi GDL yüzeyindeki Pt/C miktarından bağımsız olarak incelenmiştir.

Tablo 12. 60 saniye 300 saniye süre ile kobalt kaplama yapılan MEA’ların yakıt pili performansları

0,6Volt	0,05 mgPtcm ⁻² (mAcm ⁻²)	0,1 mgPtcm ⁻² (mAcm ⁻²)	0,2 mgPtcm ⁻² (mAcm ⁻²)	0,3 mgPtcm ⁻² (mAcm ⁻²)	0,4 mgPtcm ⁻² (mAcm ⁻²)
Tanaka	173,6	246,4	413,6	635,6	697,9
60Co	286,1	392,9	583,9	487,9	540,3
300Co	248,1	331,2	398,4	550,3	612,6

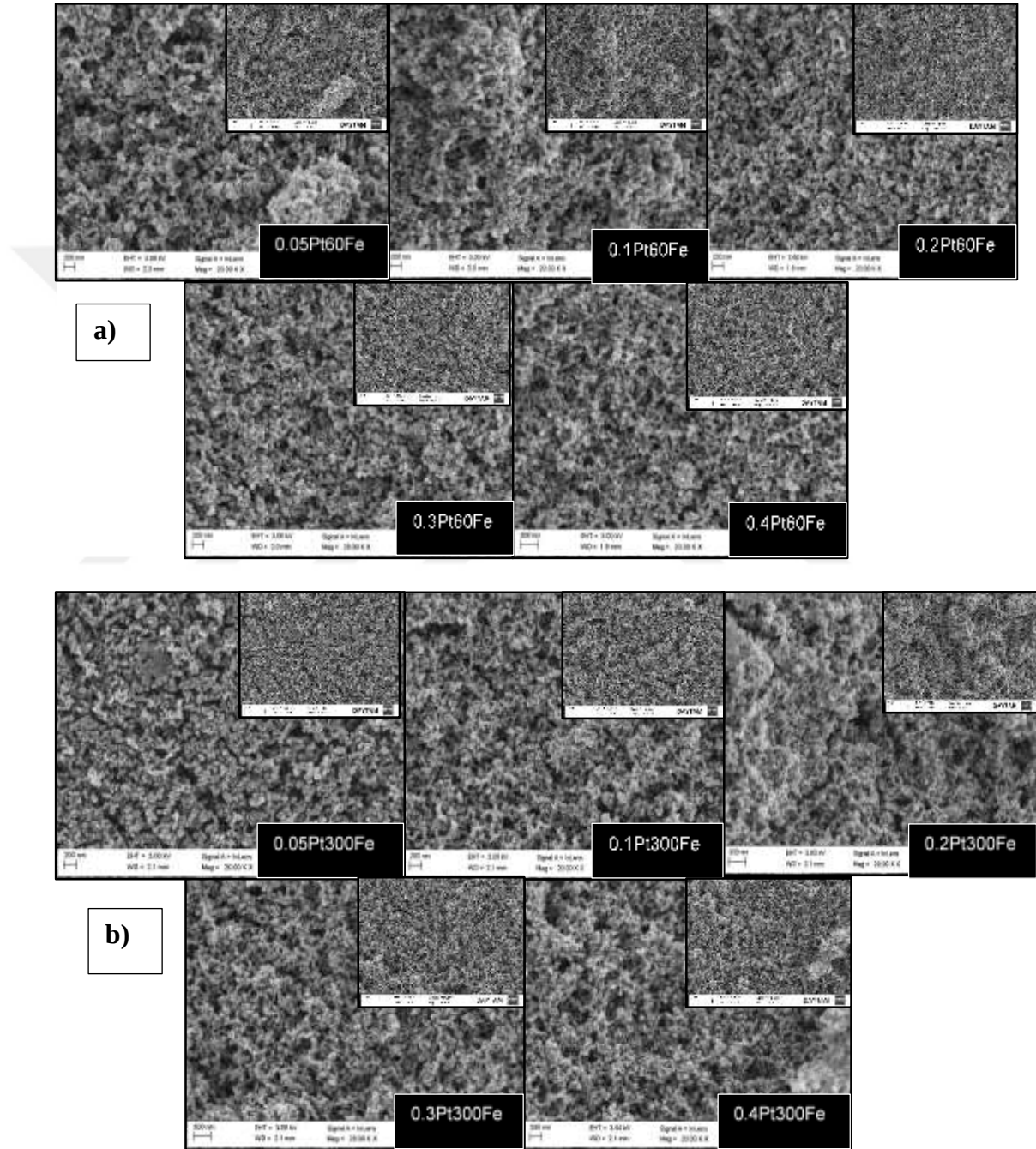
Demir Metali Araştırma Bulguları

Demir metali SEM ve kesit görüntüleri

GDL yüzeyine yüklenen Pt/C ile magnetron saçırma yöntemiyle oluşturulan demir ince film yapısındaki elektrotların yüzeyindeki morfolojik değişimler farklı büyütme ölçeklerinde incelenmiştir. Şekil 51.a’da 60 saniye ve Şekil 51.b’de 300 saniye süre ile demir metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde her numunenin iki farklı büyütmedeki görüntüleri verilmiştir. Sol üst köşede her numunenin 50,000 büyütme ki görüntüsü ve altta büyük formatta 20,000 büyütme ki yüzey görüntüleri

verilmiştir. Yüzey morfolojileri; artan metal miktarı ile görüntülerdeki kalınlaşma belirginleşmiştir.

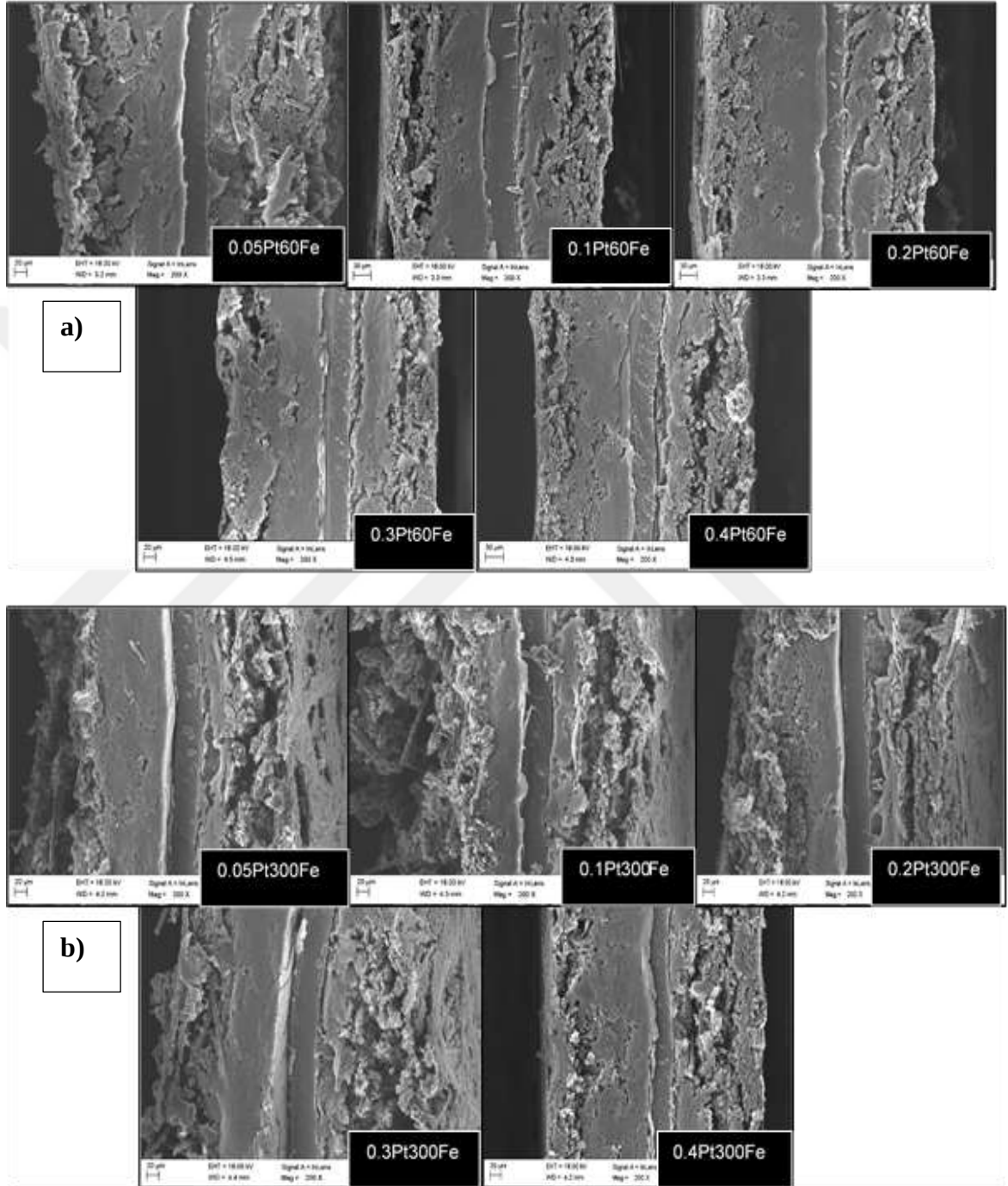
60 saniye ve 300 saniye süre ile saçırtma yapılarak hazırlanan katalizör yüzeylerinin farklı büyütmelerdeki görüntüleri verilmiştir ve görüntülerden de anlaşılacağı üzere 300 saniye kaplama yapılan numune yüzeylerindeki kalınlaşma yüzeydeki materyal birikimi açıkça görülmektedir.



Şekil 51. Demir metali SEM görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçırtma yapılmış elektrot yüzeyleri

Hazırlanan MEA yapılarının anot, katot ve membrandan meydana gelen bileşiminin gözlemlenmesi SEM görüntüleme tekniği ile sağlanmıştır. Verilen kesit görüntülerinde demir

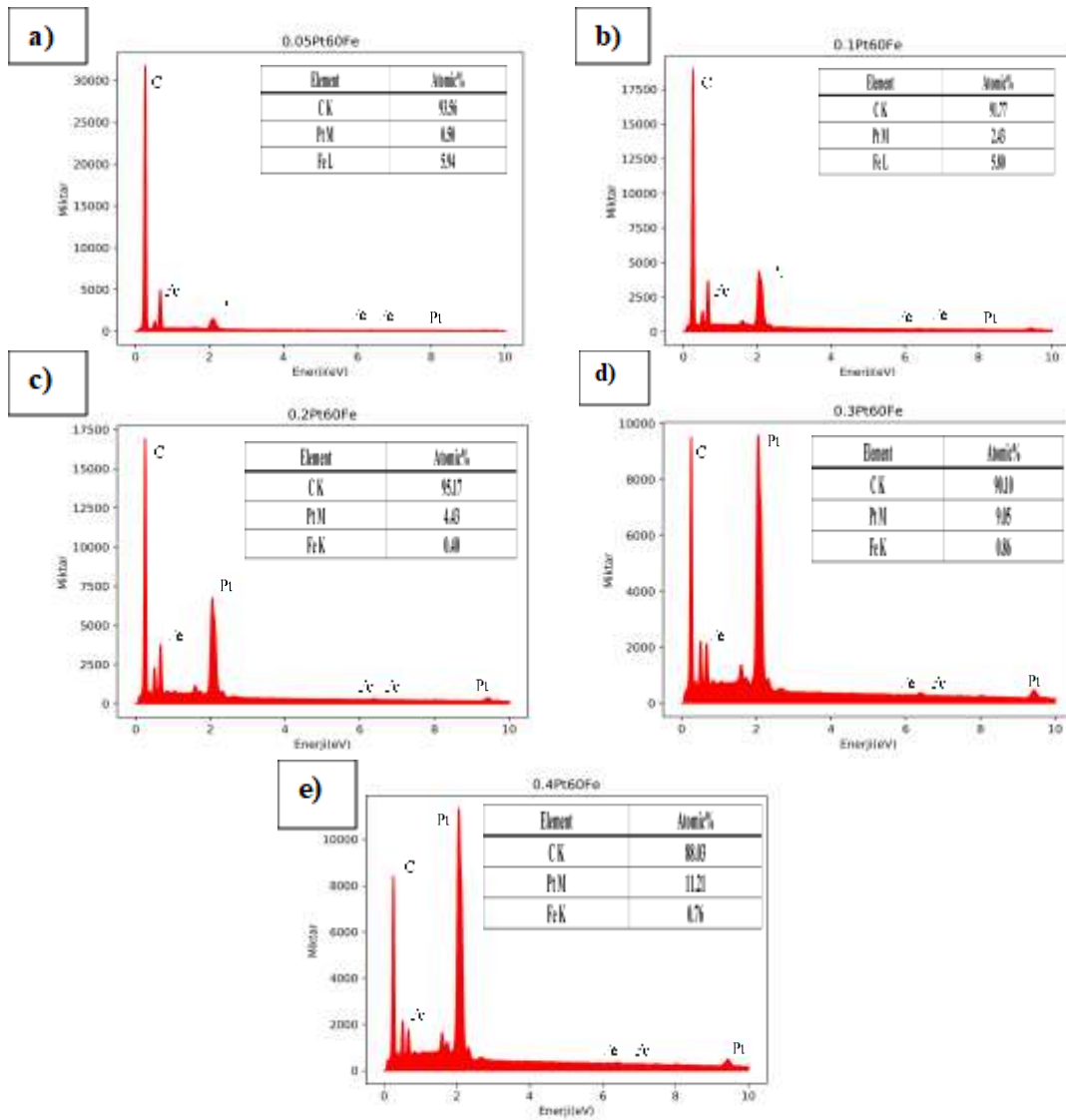
kaplama hep aynı yönde ve parlaklıkta olmalarından kaynaklı kaplama miktarlarındaki farklılıklar kolayca ayırt edilebilmektedir. Demir metali kullanılarak yapılan magnetron saçtırma yönteminde işlem süresinin artmasına bağlı olarak hedef malzeme film kalınlıklarının da arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 52.a'da 60 saniye Şekil 52.b'de 300 saniye demir metali kullanılan MEA yapılarının kesit görüntüleri verilmiştir.



Şekil 52. Demir metali kesit görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçtırma yapılmış elektrot yüzeyleri

Demir metali EDS sonuçları

Önce Pt/C ve sonra Magnetron saçtırma tekniği ile demir film kaplanan elektrot yüzeylerindeki elementlerin analizi EDS ölçümleri ile yapılmıştır. Şekil 53'de 60 saniye süre ile demir metali kullanılan elektrot yüzeylerinin EDS sonuçları verilmiştir. Değiştirilen Pt/C tanaka oranıyla orantılı olarak değişim gözlenmiştir. Her iki saçtırma süresi için de artan Pt miktarına karşı Pt pikinin daha belirgin hale geldiği ve demir piklerinin gözlemlendiği görülmüştür. Böylece yapılan elektrotlarda hedeflenen elementlere ulaşıldığı belirlenmiştir. EDS sonuçları, beklendiği gibi tüm katalizörlerde C, Fe ve Pt varlığını göstermektedir. Platin miktarlarında beklendiği gibi lineer bir artış söz konusudur.

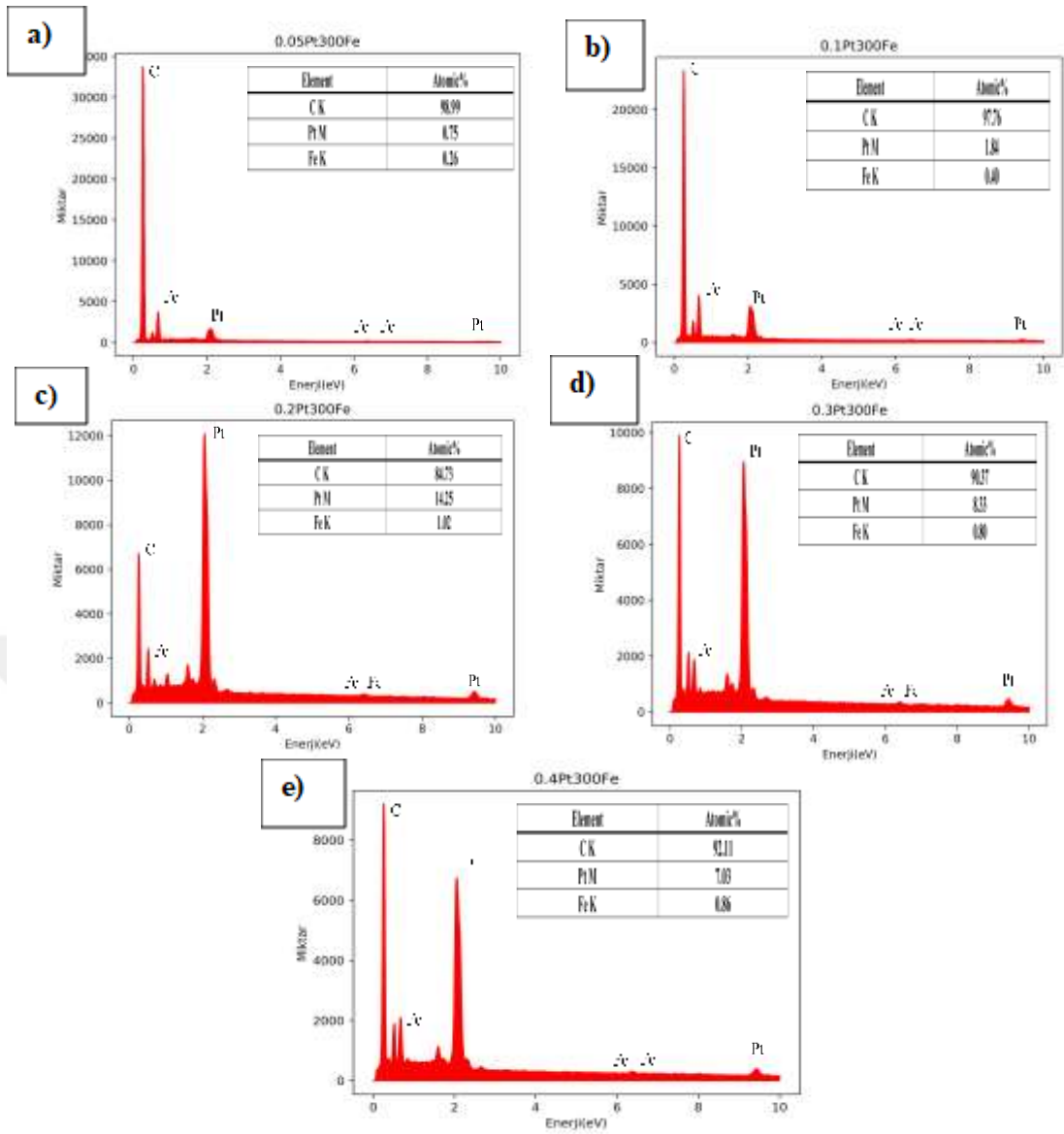


Şekil 53. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Fe EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

Magnetron saçtırma yöntemiyle 60 saniye süre ile demir film kaplanan numune yüzeylerindeki platin miktarındaki artıř olmasý gerektiđi gibi gözlemlenmiřtir. Karbon piklerindeki artıř 0,05 ile 0,4 mg arasında deđiřen platin miktarını belirtmektedir. Atomik olarak yüzde deđerler řekil 53.a 'dan 0,05Pt60Fe numene için 0,50 iken řekil 53.b 'den 0,1Pt60Fe numunesi için 2,43 olarak belirlenmiřtir. řekil 53.c 'den 0,2Pt60Fe numunesi için 4,43 ve řekil 53.d 'den 0,3Pt60Fe numunesi için 9,05 atomik yüzde olarak verilmiřtir. řekil 53.e 'den 0,4Pt60Fe numunesi içinse 11,21 atomik oran grafiklerde gösterilmiř ve her numunede artan platin miktarý EDS sonuçları ile desteklenmiřtir. Her numunenin platin, karbon ve demir deđerleri EDS grefiklerinin içerisinde tablo halinde verilmiřtir.

şekil 54'de 300 saniye demir metali kullanılan elektrot yüzeylerinin EDS sonuçları verilmiştir. 300 saniye kaplama yapılan numunelerdeki atomik yüzdede demir bileşeni fazlalığı saçtırma süresinin artışının yüzeydeki kaplama kalınlığındaki artışı desteklemektedir. Her numune için artan platin miktarý beklendiği şekildedir.

Magnetron saçtırma ile demir metali ile 300 saniye kaplama yapılmış numunelerde de platin miktarý artışı beklendiği gibi gözlenmiştir. Yüzde değerler atomik olarak şekil 54.a 'dan 0,05Pt300Fe numunesi için 0,75 iken şekil 54.b 'den 0,1Pt300Fe numunesi için 1,84 olarak belirlenmiştir. şekil 54.c 'den 0,2Pt300Fe numunesi için 4,25 ve şekil 54.d 'den 0,3Pt300Fe numunesi için 8,33 atomik yüzde olarak verilmiştir. şekil 54.e 'den 0,4Pt300Fe numunesi içinse 7,03 atomik oran grafiklerde gösterilmiş ve her numunede artan platin miktarý EDS sonuçları ile desteklenmiştir. 0,4Pt300Fe numunesi için en fazla platin içeriğine sahip katalizör olmasının yanında yüzey kalınlığındaki artış sadece belirli nanometrelerde ölçü alan EDS lm tekniğinde kalınlık katmaný farklılığından oluştuğu düşünülmektedir (Zhao *et al.* 2019).

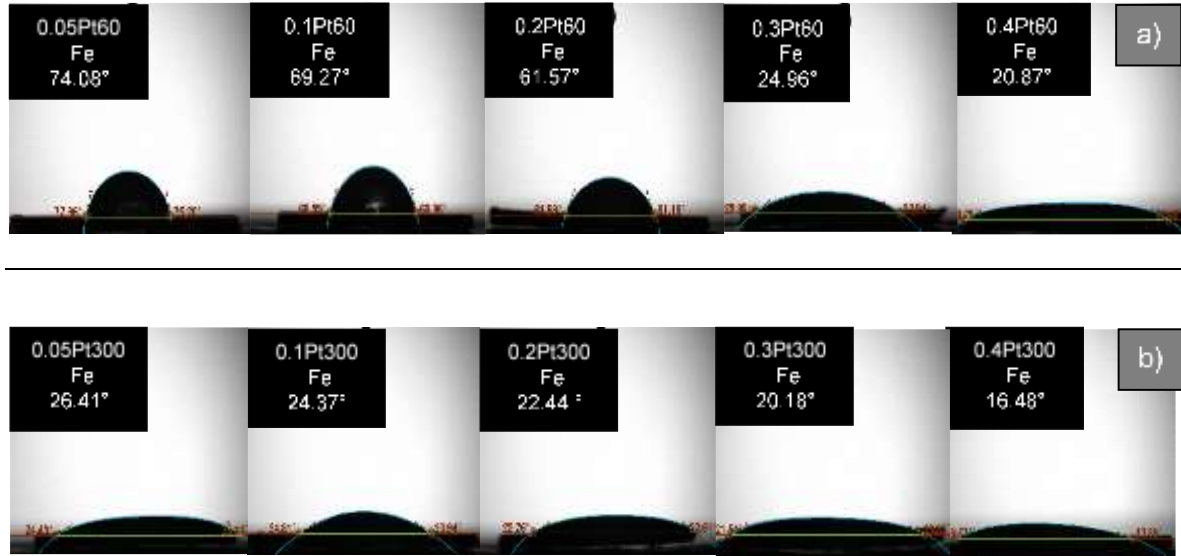


Şekil 54. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Fe EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

Demir metali temas açısı sonuçları

Farklı Pt/C yüklemeleri yapılmış GDL yüzeylerine magnetron saçırtma yöntemiyle 60 ve 300 saniye demir metali saçırtma uygulanmış ve hazırlanan numunelerin hidrofilik veya hidrofobikliğine dair bilgileri alabileceğimiz temas açısı ölçümleri alınmıştır. Şekil 55.a'da 60 saniye ve Şekil 55.b'de 300 saniye süre ile demir metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin temas açıları verilmiştir. Hazırlanan elektrotların temas açısı yüzey ölçümleri farklı noktalardan alınmış ve yüzeye temasın iki tarafının da ortalaması alınarak her numunen temas açısı değerleri sol üst köşede belirtilmiştir. Demir 60 saniye film kaplı numuneler 90°'nin altında sonuçlar vererek hidrofilik davranış sergilemişlerdir. Platin miktarı azaldıkça numune

yüzeyinden alınan temas açısı artmıştır. Şekil 55 'de demir metali saçırtma yapılmış yüzeylerin temas açısı görüntüleri verilmiştir.



Şekil 55. Demir metali temas açıları a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçırtma yapılmış elektrot yüzeyleri

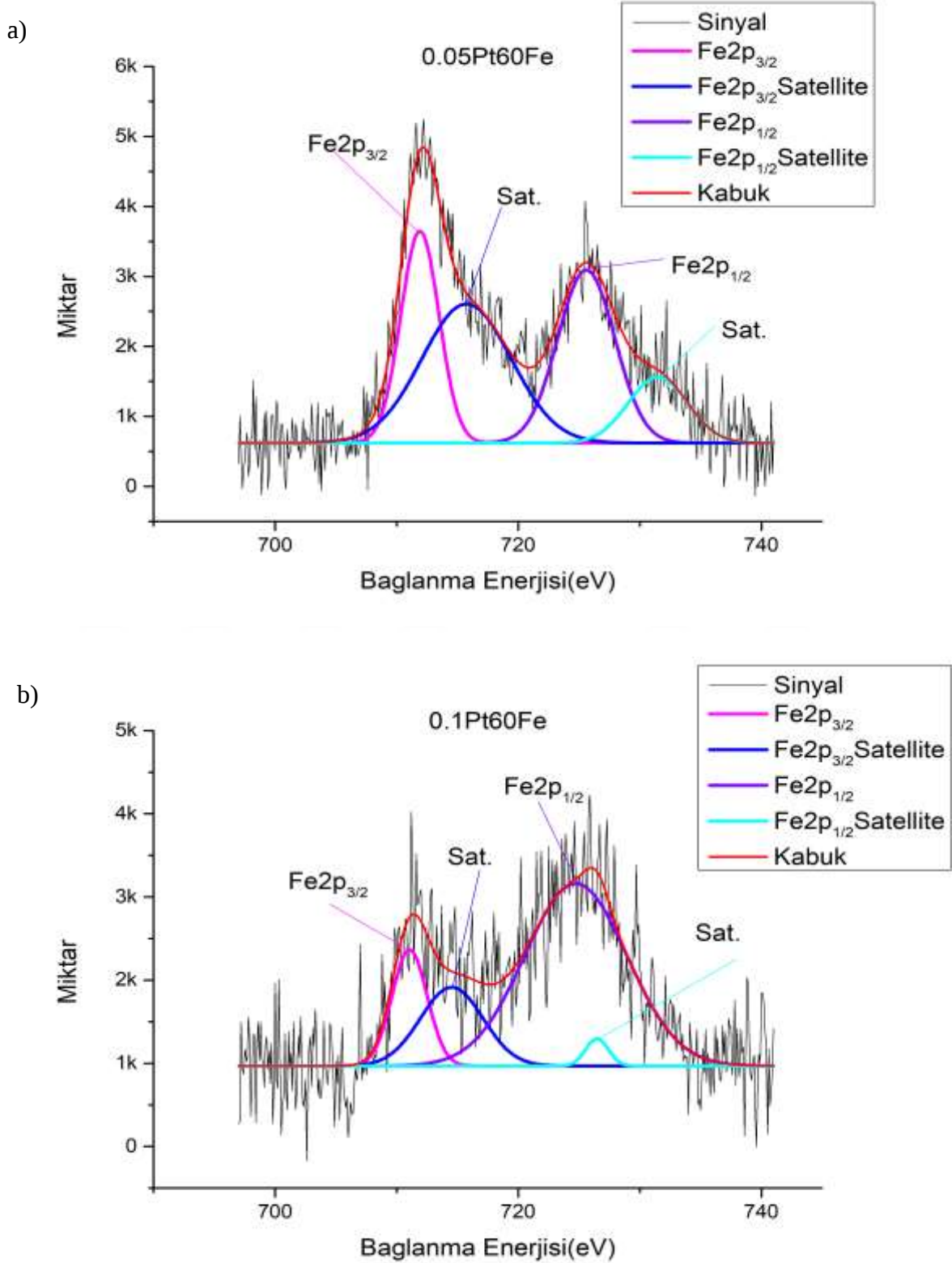
Platin miktarındaki azalma temas açısında artış göstermiştir. Demir cevher halinde veya saf haldeyken hidrofilik davranışlar sergiler, oldukça küçük temas açıları demirin su tutmaya meyilli olduğunun bir göstergesidir (Tang *et al.* 2018). Çalışmamız kapsamında yüzeydeki demir filmi düşük temas açısı değerleri ile hidrofilik yapıda davranmıştır. Demir ve nikelin alaşımlandırıldığı yapılarda ise demir bu özelliğini kaybeder ve hidrofobik davranış sergiler (Litkohl *et al.* 2017). Yüzeyde demir metali kaplamasının olması yüzeyin suyu tutma becerisinin çok yüksek olması ile sonuçlanmıştır. Bu durum EIS değerlerindeki yüksek direnç rakamlarını açıklamaktadır. Hazırlanan piller yakıt pili performansı sergilerken reaksiyon sonucu oluşan su hızlı bir şekilde tahliye sağlanmadığı durumda suya ait direnç performans kaybı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Demir metali XPS sonuçları

Demir metali Magnetron saçırtma yöntemi kullanılarak katalizör yüzeylerine 60 ve 300 saniye kaplama yapılmış ve bağlanma enerjisindeki literatüre uygun örtüşmeler ile yüzeydeki tüm kimyasal türlerin tanımlanması sağlanmıştır.

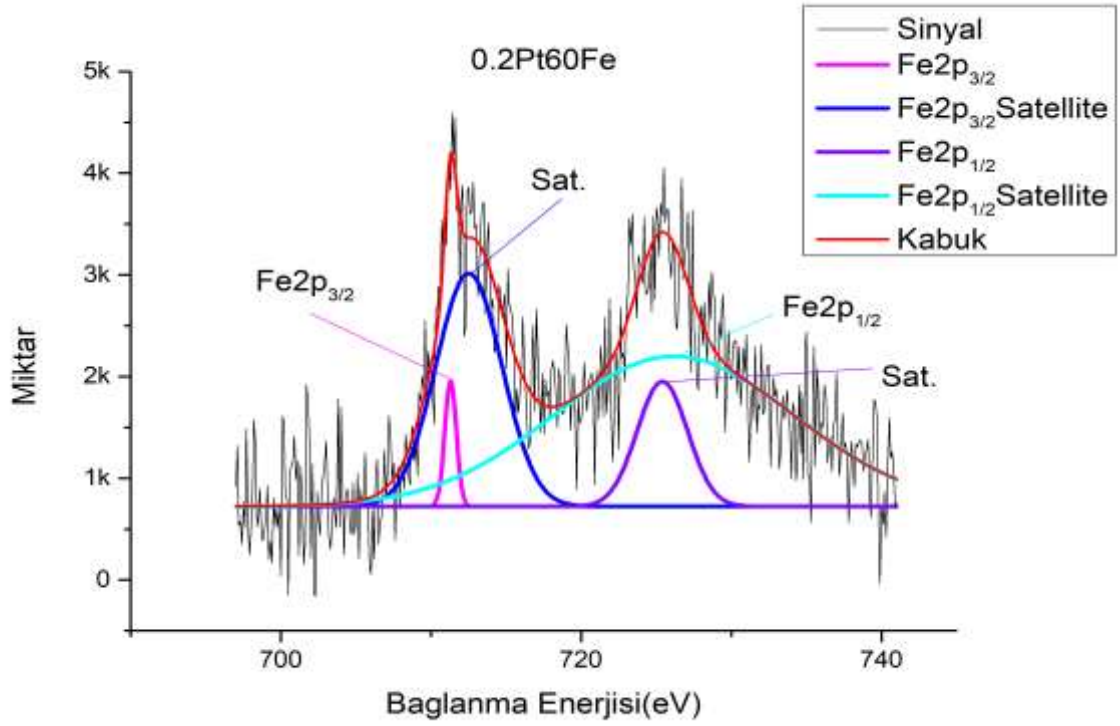
Normal çekirdek fotoelektron hatlarına ek olarak, geçiş metali bileşiklerinde uydu hattı yapısı her zaman gözlemlenebilir ve grafiklerde Satellite olarak belirtilmişlerdir. Bu ek spektral çizgiler, ya atomdaki eşleşmemiş elektronlar arasındaki bir bağlantıyla (çoklu bölme) ya da çoklu elektron uyarımıyla ilişkilidir. XPS analizi saf elementlerin literatür eğrilerine uyan spektrumlarından ve çeşitli element kombinasyonlarından elde edilen sonuçları nicel olarak

analiz etmek için uygulanmıştır (McIntyre and Cook, 1975). Şekil 56'da 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış demir metali numunelerinin XPS grafikleri verilmiştir. Yakıt pili performanslarında ticari numunelerin üzerinde olan örneklerin XPS ölçümleri alınmıştır ve bunlar sırasıyla a) 0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt olarak verilmiştir.

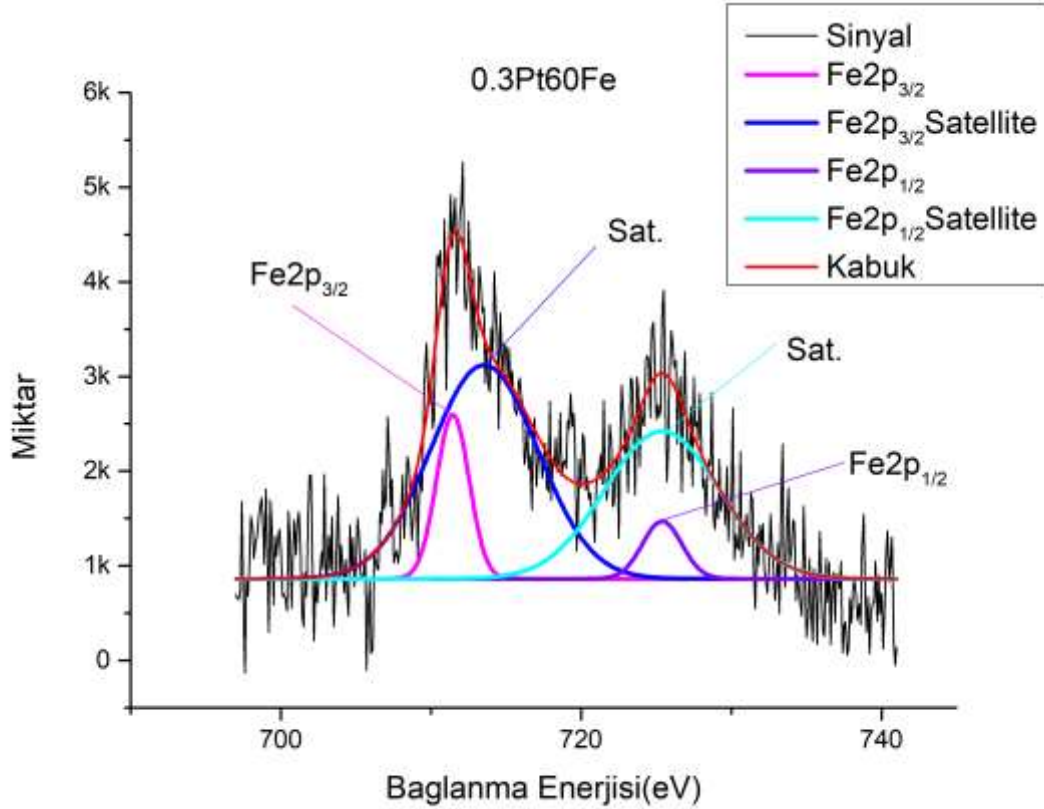


Şekil 56. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Fe XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt

c)



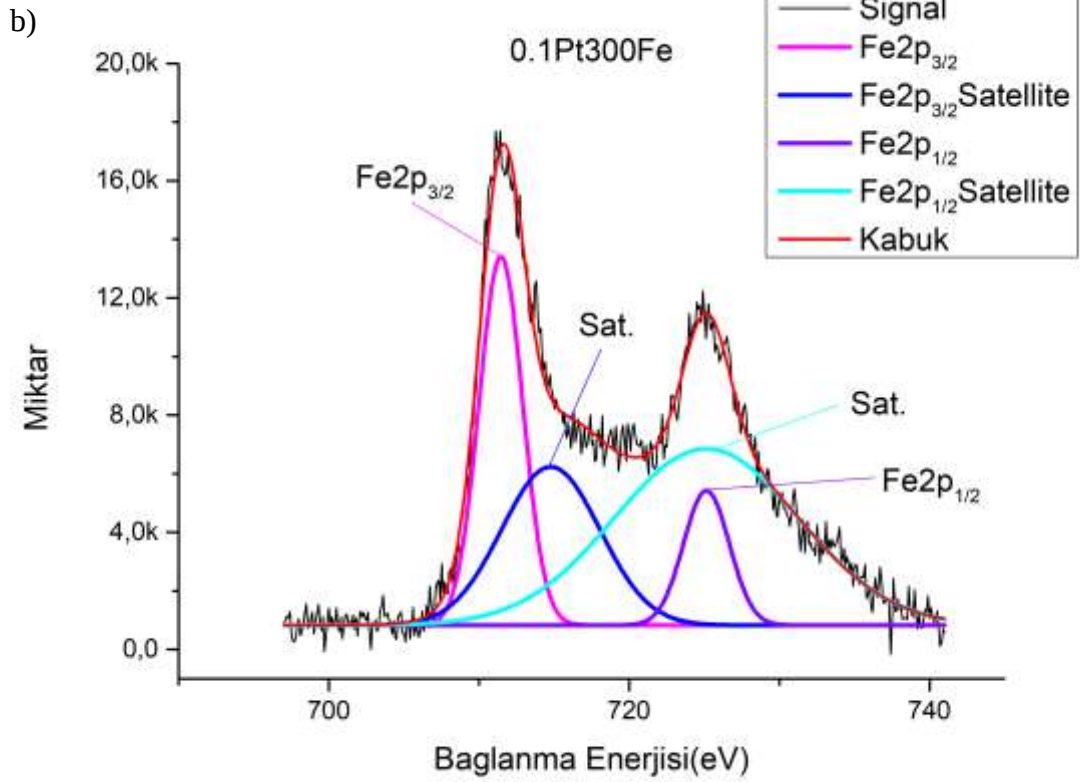
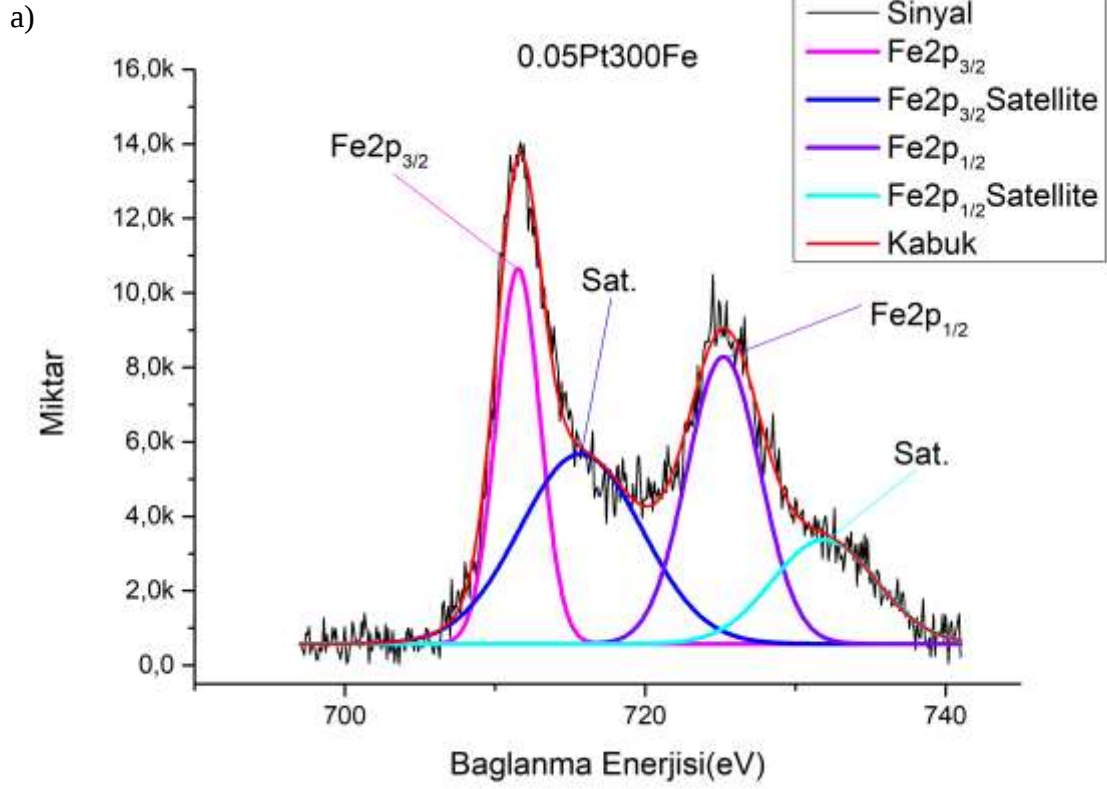
d)



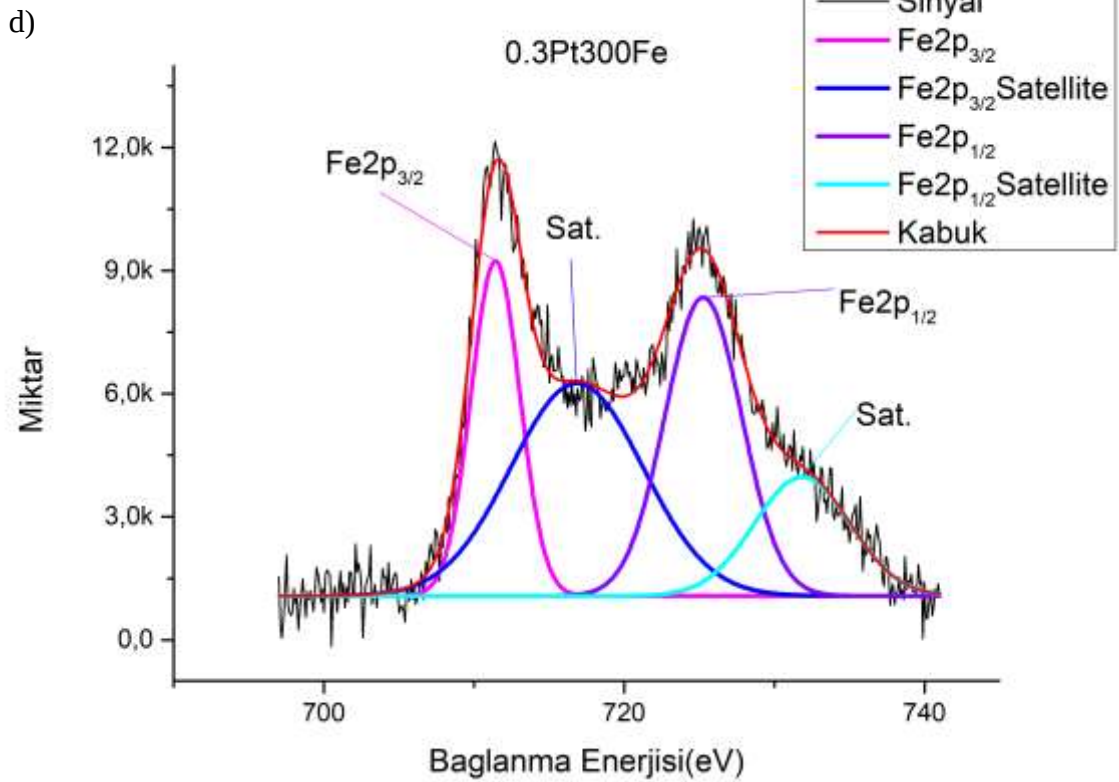
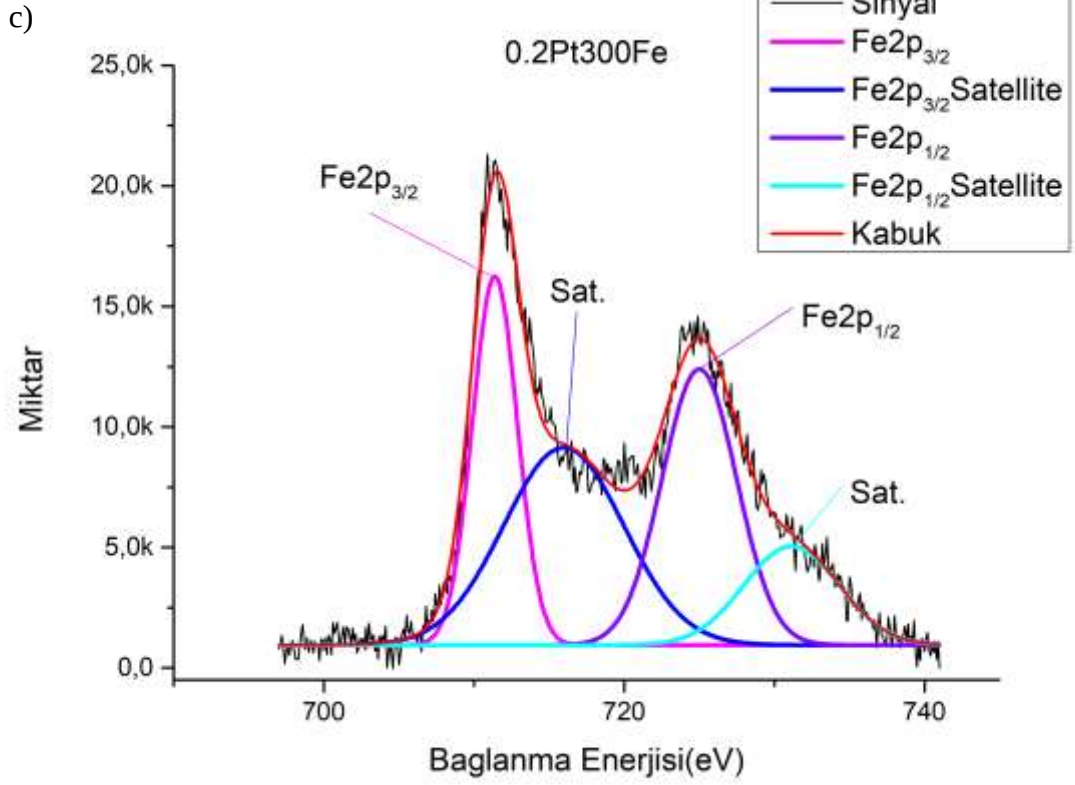
Şekil 56. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Fe XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt (devam)

Demir 2p spektrumu, $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ bileşenlerine ayrılan spin-yörüngesini gösterir ve her iki bileşen de niteliksel olarak aynı kimyasal bilgiyi içerir. Fe2p spektrumunun satellite pikleri özelliklerini kullanılarak Fe oksidasyon durumlarını ve demir atomlarının kendi aralarında yaptığı bileşikler ayırt etmek mümkündür. XPS grafikleri 60 ve 300 saniye süre farkı ile yapılan kaplamalardaki demir piklerinin artan şiddeti ile metalik türlerin artışı desteklemiştir. Şekil 56.a 'dan 0,05Pt60Fe numunesi için Fe^{+2} bağlanma enerjileri 711,90 eV ve 725,59 eV'de pik vermektedir. İlk pik 711,90 eV literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ 'de Fe (III) durumuna atfedilir. Fe^{+3} pikleri ise 715,94eV'de ve 731,48 eV'de gözlemlenmiştir(McIntyre and Zetaruk,1977). Şekil 56.b 'den 0,1Pt60Fe numunesinde ise Fe^{+2} bağlanma enerjileri 711,0 eV ve 724,73 eV'de pikler görülmektedir. 711,0 eV ile $2p_{3/2}$ 'de Fe(III) varlığı temsil edilir düşük dönüşlü Fe(II) türleri çoklu bölünme göstermezken Fe(III) türleri çoklu yapı gösterebilir. Farklı ligandlar için tepe aralığı ve yoğunluğunda değişiklik meydana gelir. Ana Fe $2p_{3/2}$ yapısının üzerindeki bağlanma enerjilerinde değişen yoğunluklarda geniş uydu zirveleri, tüm yüksek spinli bileşikler için spektrumlarında mevcuttur (Grosvenor *et al.* 2004). Fe^{+3} pikleri ise 714,5 eV'de ve 726,48 eV'de belirlenmiştir. Şekil 56.c 'den 0,2Pt60Fe numunesinin Fe^{+2} bağlanma enerjileri 711,25 eV ve 797,61 eV'de pikler gözlemlenmiştir. İlk pikin fiti olan 711,25 eV ile literatüre uygun $2p_{3/2}$ 'de FeOOH varlığı gözlemlenmiştir. Fe^{+3} pikleri ise 712,51 eV'de ve 726,14 eV'de gözlemlenmiştir (Zhang et al. 2019). Şekil 56.d 'den 0,3Pt60Fe numunesinde ise Fe^{+2} bağlanma enerjileri 711,44 eV ve 725,39 eV'de pikler belirlenmiştir. 711,44 eV piki ile $2p_{3/2}$ 'de Fe_2O_3 varlığı gözlemlenmiştir. Fe^{+3} ise 713,52 eV'de ve 725,39 eV'de gözlemlenmiştir. XPS ölçümleri sonucunda kristalinitesinin platin miktarındaki artış ile arttığı gözlemlenmiştir. 0,2Pt60Fe numunesinin Fe^{+2} pikindeki FeOOH bağ durumu yakıt pili performansı aralarında en iyi olan 60 saniye kaplama olduğunu açıklar niteliktedir (Biesinger *et al.* 2011).

Şekil 57'de 300 saniye saçıtırma yapılmış demir metali numunelerinin XPS grafikleri verilmiştir. Yakıt pili performanslarında ticari numunelerin üzerinde olan örneklerin XPS ölçümleri alınmıştır ve sırasıyla a) 0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt olarak verilmiştir.



Şekil 57. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Fe XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt



Şekil 57. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Fe XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt (devam)

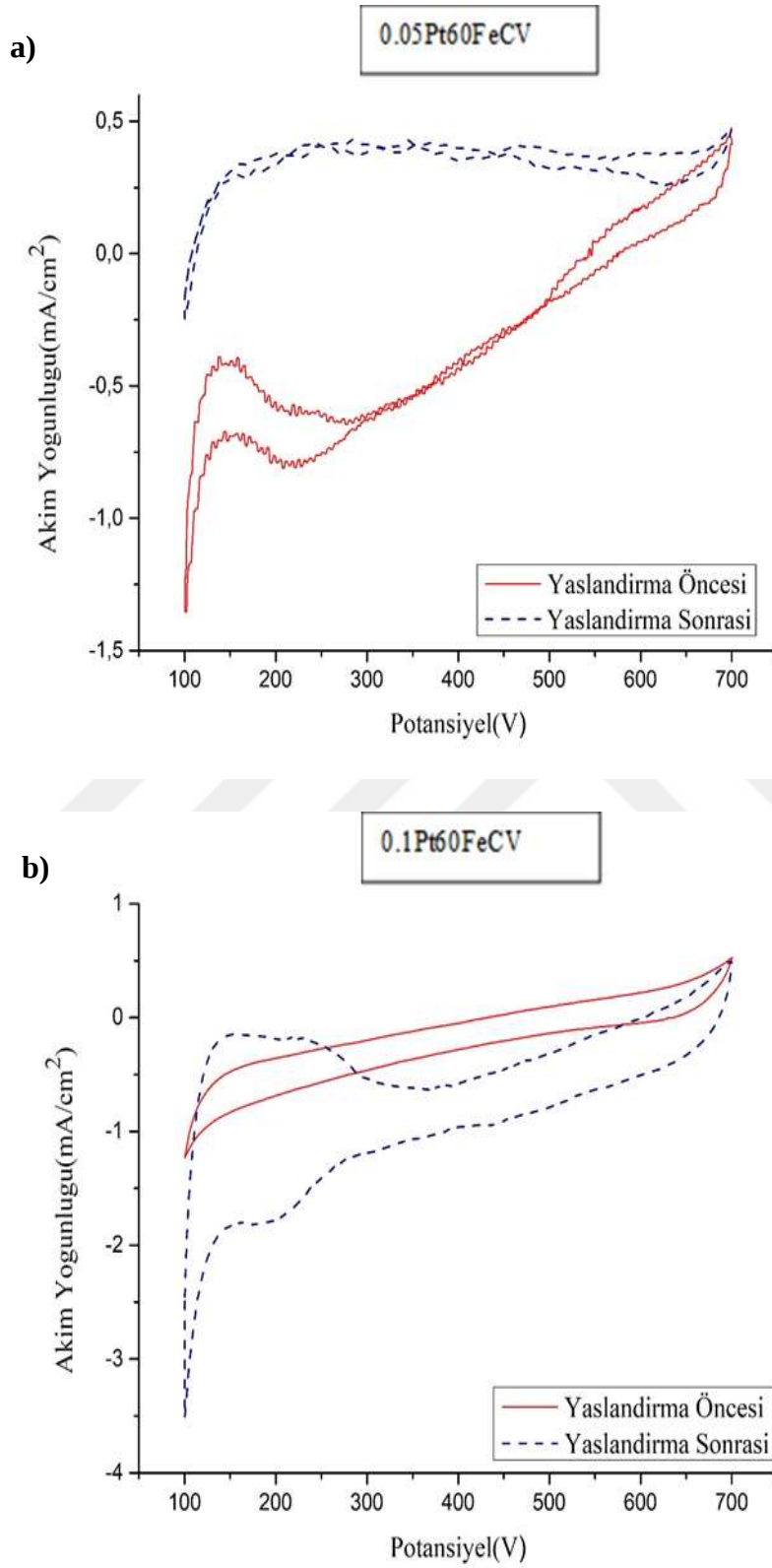
XPS analizi ile elde edilen grafiklerden ve oluşturulan fit piklerinden bağlanma enerjisindeki önemli örtüşmelerle tüm kimyasal türlerin tanımlanmasının temelini sağlamıştır.

Şekil 57’de 300 saniye saçıtırma yapılmış demir metali numunelerinin XPS grafiklerinde 60 saniye saçıtırma yapılmış numunelere göre daha yüksek şiddetlerde demir pikleri gözlemlenmiştir. Bu pikler demir metali varlığının yanında iki saçıtırma süresi arasındaki kaplama miktarı farklılığını da desteklemiştir. Şekil 57.a ’dan 0,05Pt300Fe numunesi için Fe^{+2} bağlanma enerjileri 711,53 eV ve 725,21 eV’de pik vermektedir. İlk fit piki 711,53 eV literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ ‘de Fe_2O_3 durumuna atfedilir. Fe^{+3} pikleri ise 715,70 eV’de ve 731,93 eV’de gözlemlenmiştir. Şekil 57.b ’den 0,1Pt300Fe numunesinde ise Fe^{+2} bağlanma enerjileri 711,44 eV ve 725,14 eV’de pikler görülmektedir. 711,44 eV fit piki ise literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ ‘de Fe_2O_3 durumuna atfedilir. Fe^{+3} pikleri ise 714,76 eV’de ve 725,14 eV’de belirlenmiştir(Biesinger *et al.* 2011). Şekil 57.c ’den 0,2Pt300Fe numunesinin Fe^{+2} bağlanma enerjileri 711,38 eV ve 725,0 eV’de pikler gözlemlenmiştir. Grafikteki ilk fit 711,38 eV piki literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ ‘de $FeOOH$ durumuna atfedilir. Fe^{+3} pikleri ise 715,96 eV’de ve 731,14 eV’de gözlemlenmiştir. Şekil 57.d ’den 0,3Pt300Fe numunesinde ise Fe^{+2} bağlanma enerjileri 711,41 eV ve 725,26 eV’de pikler belirlenmiştir. İlk fit piki 711,41 eV literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ ‘de Fe_2O_3 durumuna atfedilir. Fe^{+3} ise 716,84 eV’de ve 731,84 eV’de literatüre uygun olarak gözlemlenmiştir (Grosvenor *et al.* 2004). Hem kobalt hemde demir metali için XPS grafiklerinde yüzeye kaplanan metal türü arttıkça grafiğin gürültü şiddeti artmaktadır. XPS sonuçları oksit tepeleri açıkça göstermektedir ki artan demir metali miktarı artan oksitlenme ve Fe atomları için Fe_2O_3 olarak karşımıza çıkmaktadır. 60 saniye ve 300 saniye saçıtırma yapılan numuneler arasında 300 saniye kaplama yapılan örneklerde Fe^{+3} pikleri daha baskın bu da performansların daha düşük olmasını destekler niteliktedir.

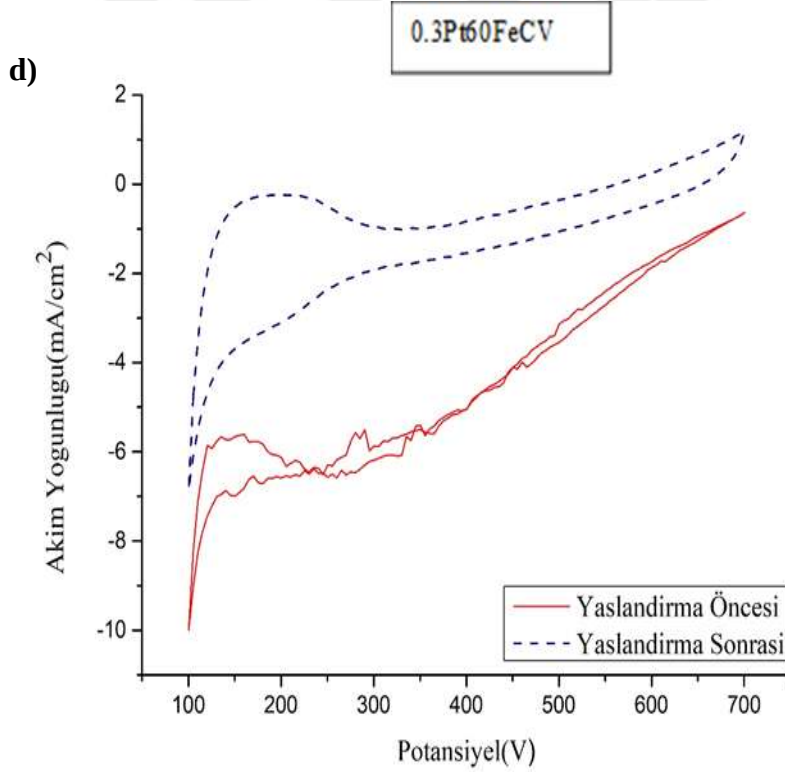
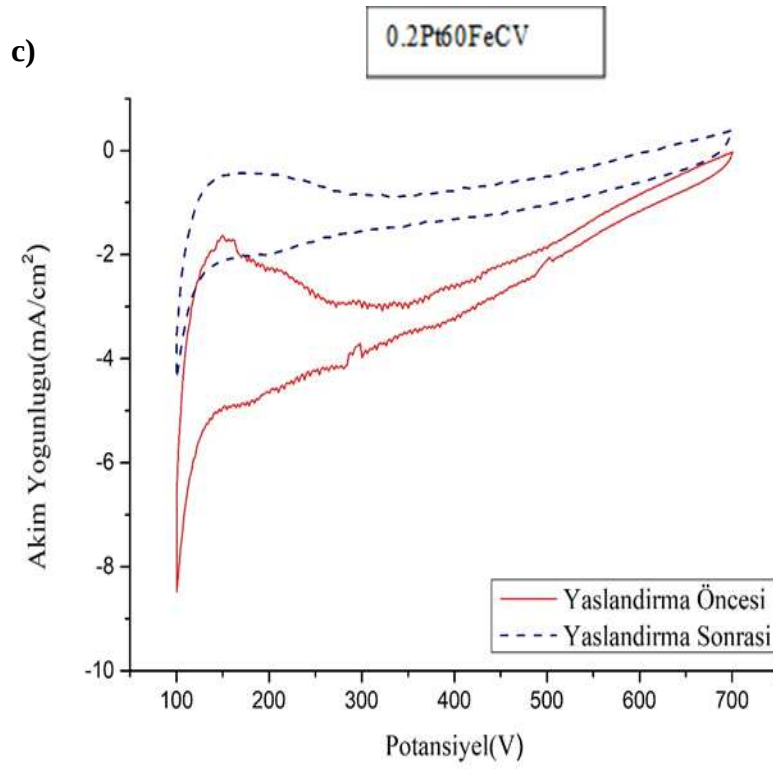
Demir metali çevrimsel voltametri sonuçları

Demir metalinin Magnetron saçıtırma yöntemiyle ince film olarak uygulandığı katot yüzeyleri anot ve membran ile bir araya getirilerek MEA yapıları oluşturulmuş ve hazırlanan MEA’ların elektrokimyasal karakterizasyonu, tipik iki elektrotlu in-situ çevrimsel voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. MEA’ların CV analizleri daha önce bahsedilen potansiyostat yardımıyla elde edilmiştir. Voltammogramlar akım yoğunluğuna karşı potansiyel olarak grafik edilmiştir. Yaşlandırma testlerinde diğer metallerde olduğu gibi 1000 döngü kullanılmıştır. Uygulanan potansiyelin 0,1-0,7 arasında ileri ve geri yönde tarama yapılarak akım farklılıkları belirlenmiştir. Grafiklerdeki yaşlandırma öncesi ve sonrası oluşan eğrilerdeki kayma hazırlanan katalizörlerdeki oksitlenmenin varlığını desteklemektedir. Yaşlandırma yapılmış numunelerin çevrimsel voltametri verileri yaşlandırma öncesi ve sonrası olarak grafik edilmiş ve kendi aralarında kıyaslanmıştır. Şekil 58’de 60 saniye süre ile demir metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin çevrimsel voltametri sonuçları verilmiştir.

Tablo 13’de demir metali ile saçtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları hesaplanmış ve tablo halinde verilmiştir.

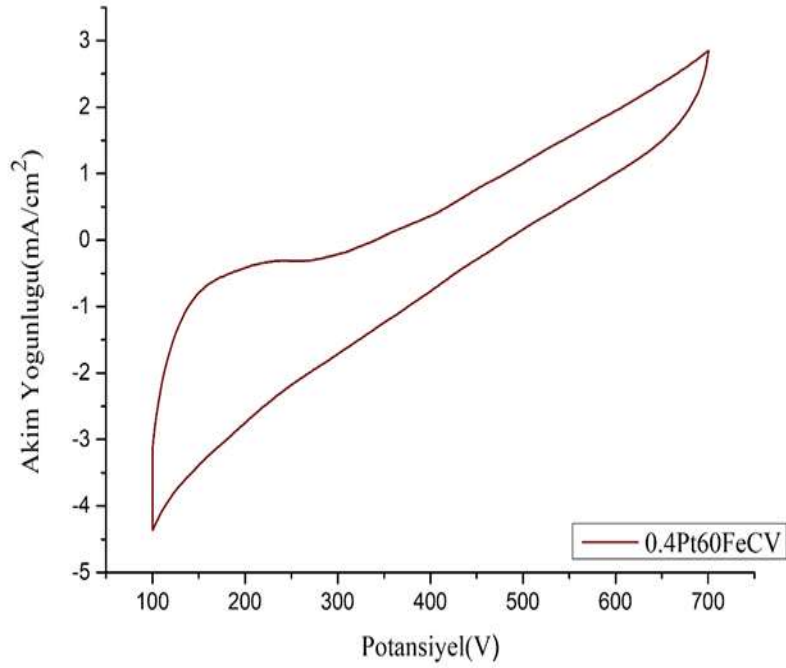


şekil 58. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Fe çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt



Şekil 58. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

e)



Şekil 58. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Fe çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

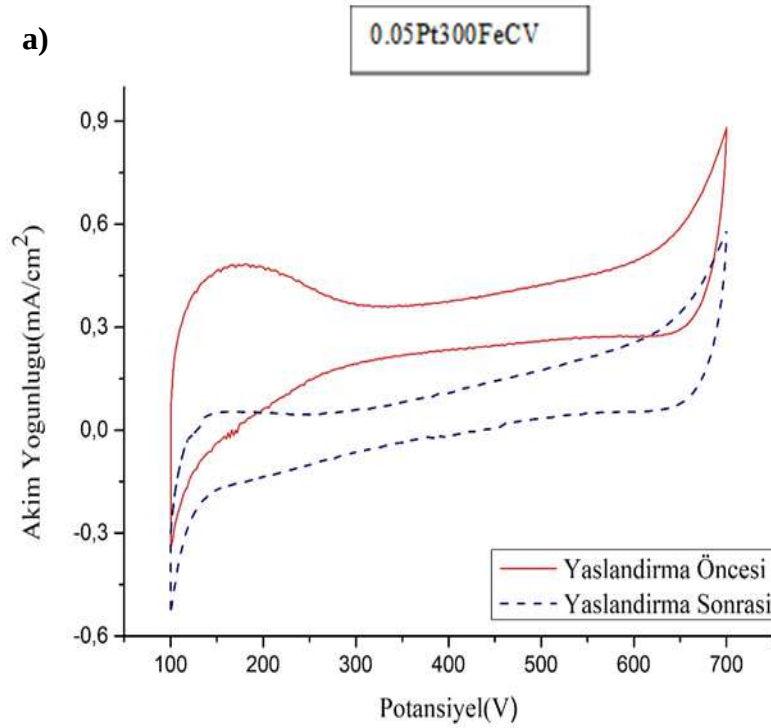
Tablo 13. Demir metali ile 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

Katalizör	Yaşlandırma Öncesi ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Yaşlandırma Sonrası ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
0,05Pt60Fe	18,92	4,20
0,1Pt60Fe	3,13	88,91
0,2Pt60Fe	54,99	51,44
0,3Pt60Fe	10,88	55,59
0,4Pt60Fe	20,60	-

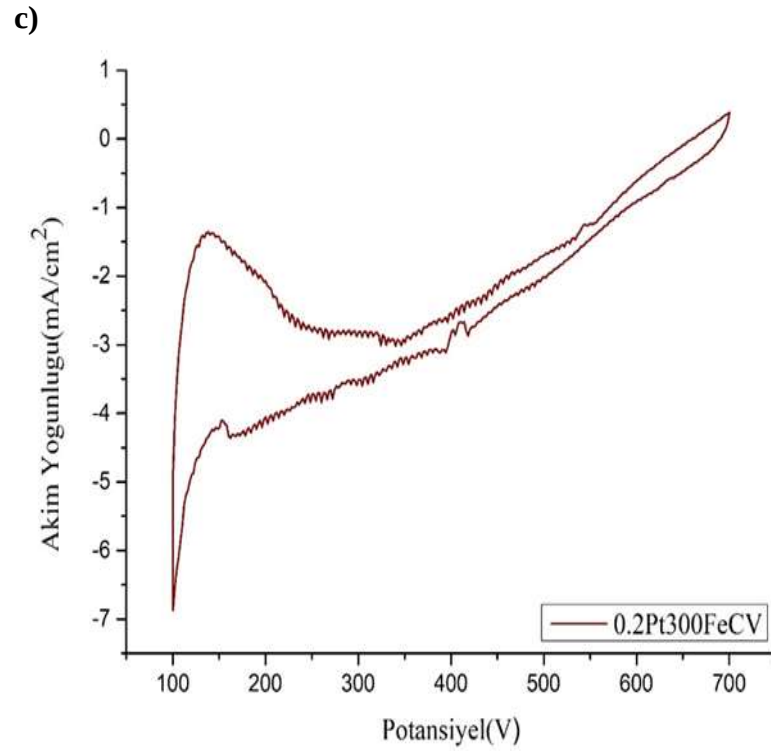
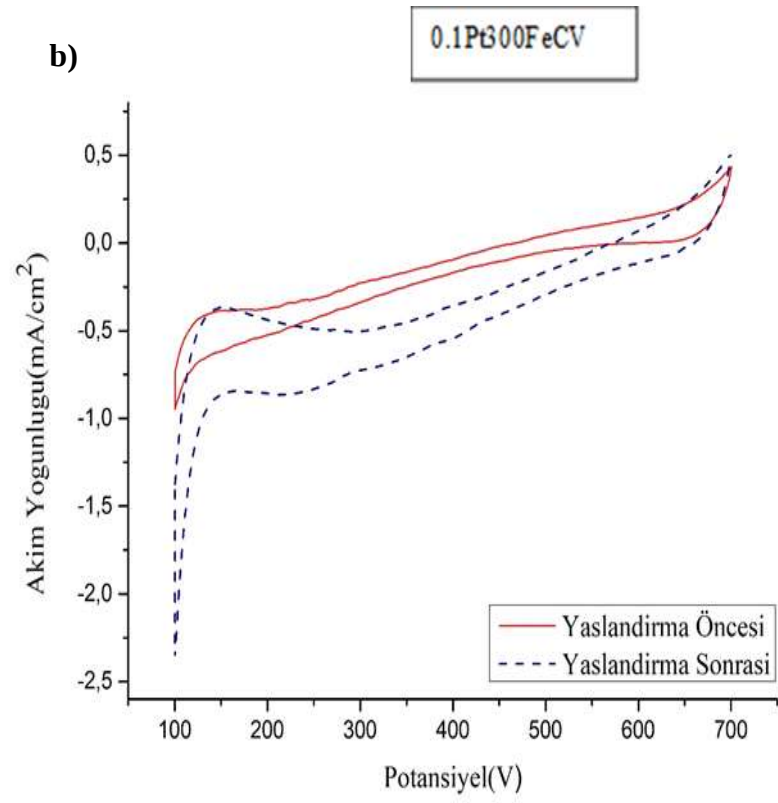
Farklı miktarlarda platin içeren numunelerin yüzeylerindeki kaplama etkisini daha doğru değerlendirebilmek adına aynı miktarlarda ticari katalizör ile hazırlanmış piller için de yaşlandırma ve empedans gibi çalışmalar yapılmış, demir metali ile hazırlanan numuneler ile kıyaslanmıştır. Tablo 5’de farklı miktarlarda ticari katalizör içeren pillerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları verilmiş ve yüzde kayıplar hesaplanmıştır. Tablo 13’de ise demir metali ince film uygulanmış pillerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları tablo halinde verilmiştir. Ticari katalizörlerin yaşlandırma yaptıktan sonra artan ECSA değerleri bize 1000 döngü yaşlandırmanın ne kadar az olduğunu daha önce belirtilmiştir. 0,3Pt60Fe numunesinin yakıt pili performansının ticari katalizörün

neredeyse iki katı oluğu ECSA değerleri arasındaki yaklaşık iki kat fark ile kendini göstermektedir.

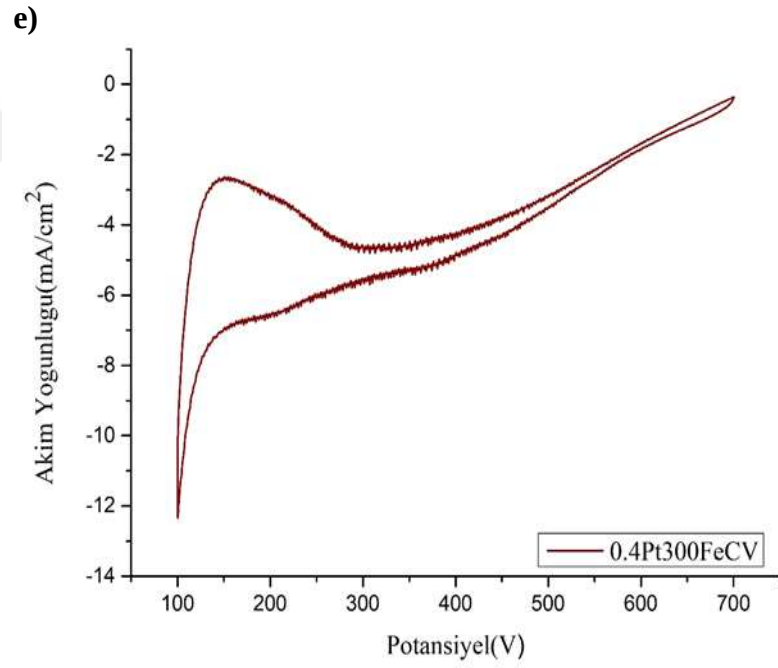
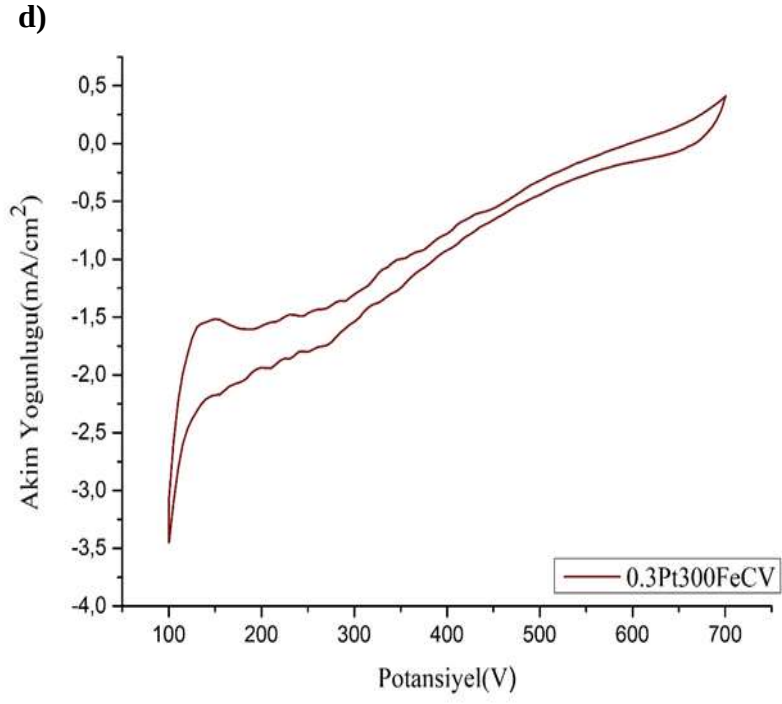
Şekil 59’da 300 saniye demir metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin çevrimsel voltametri sonuçları verilmiştir. Tablo 14’de 300 saniye demir metali ile saçtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları hesaplanmış ve tablo halinde verilmiştir.



Şekil 59. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Fe çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt



Şekil 59. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)



Şekil 59. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

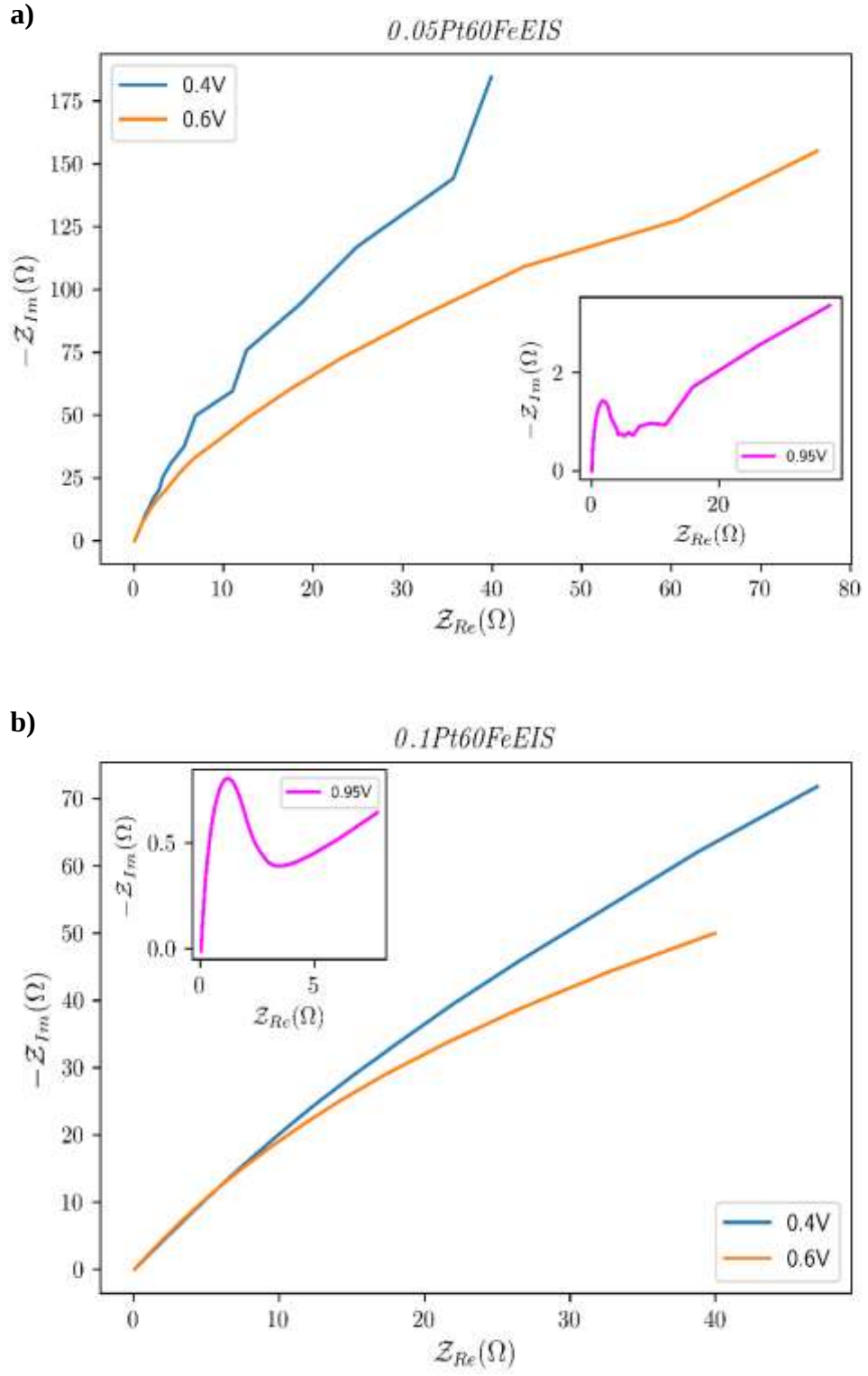
Tablo 14. Demir metali ile 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

Katalizör	Yaşlandırma Öncesi (m ² g ⁻¹)	Yaşlandırma Sonrası (m ² g ⁻¹)
0,05Pt300Fe	40,07	11,92
0,1Pt300Fe	3,58	22,35
0,2Pt300Fe	59,00	-
0,3Pt300Fe	5,18	-
0,4Pt300Fe	47,51	-

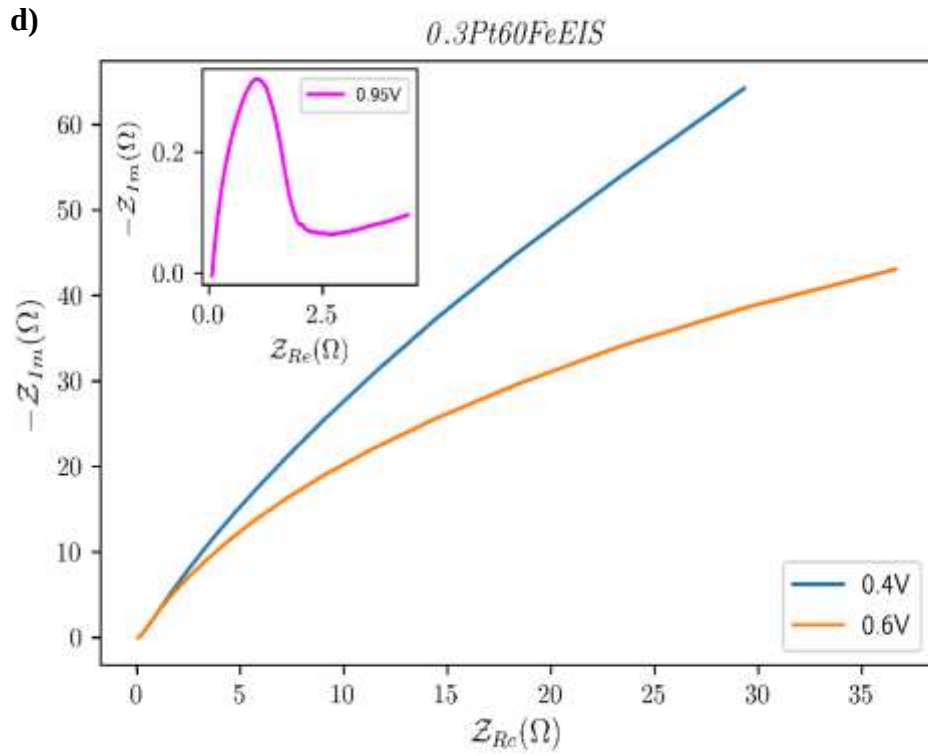
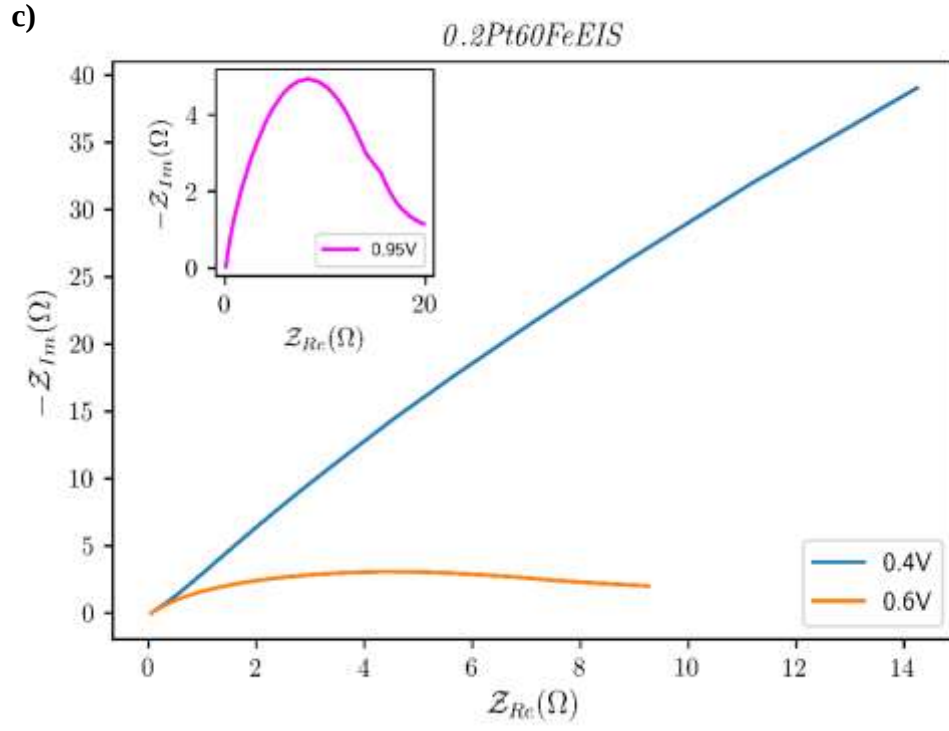
Tablo 5’de farklı miktarlarda ticari katalizör içeren pillerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları ile Tablo 14’deki 300 saniye demir metali kaplama yapılmış numunelerin ECSA değerleri kıyaslanmıştır. Şekil 59.c’den 0,2Pt300Fe, Şekil 59.d’den 0,3Pt300Fe ve Şekil 59.e’den 0,4Pt300Fe numunelerinin yakıt pili performansları ticari katalizör üzerinde olmadığı için yaşlandırma testi uygulanmamıştır.

Demir metali elektrokimyasal empedans sonuçları

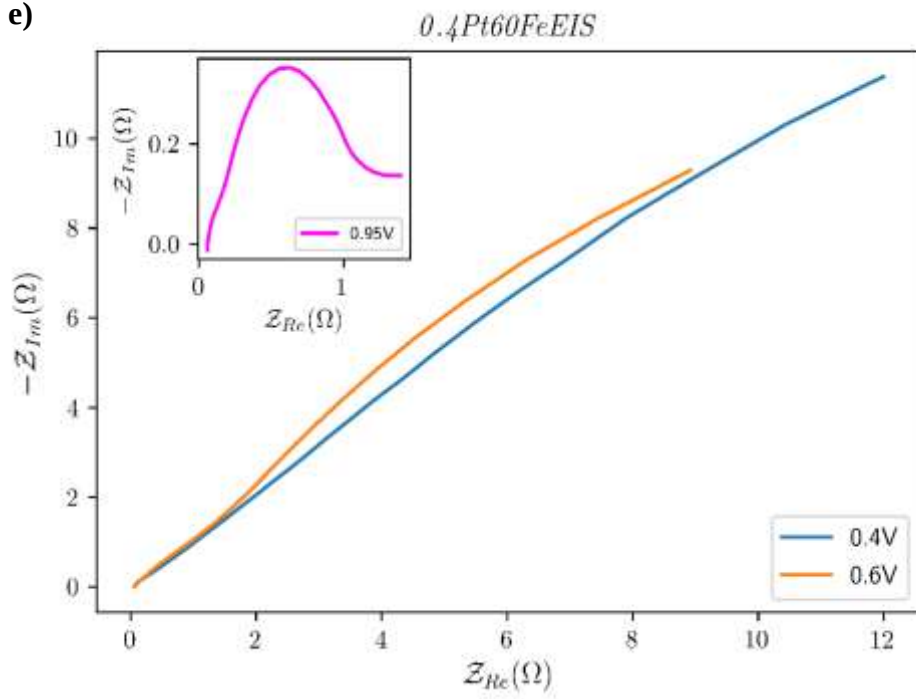
Demir metali kullanılarak hazırlanan elektrotların yakıt pilindeki kayıplarını belirleyebilmek adına elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Çevrimsel voltametri uygulamasındaki bağlantı, ortam koşulları ve aynı potansiyostat kullanılarak ölçümler alınmıştır. Ölçümlerde sıcaklık 35°C ve %100 nemlendirme ortamında 0,2 Hz 20 kHz frekans aralığının da 10mV AC genlik uygulanarak 0,95V-0,6V-0,4V DC gerilimleri kullanılmıştır. 0,95V uygulanması OCV ölçümüdür ve grafiklerde inset olarak her yakıt pili için ayrıca verilmiştir. Şekil 60’da 60 saniye süre ile demir metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonuçları verilmiştir.



Şekil 60. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Fe Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

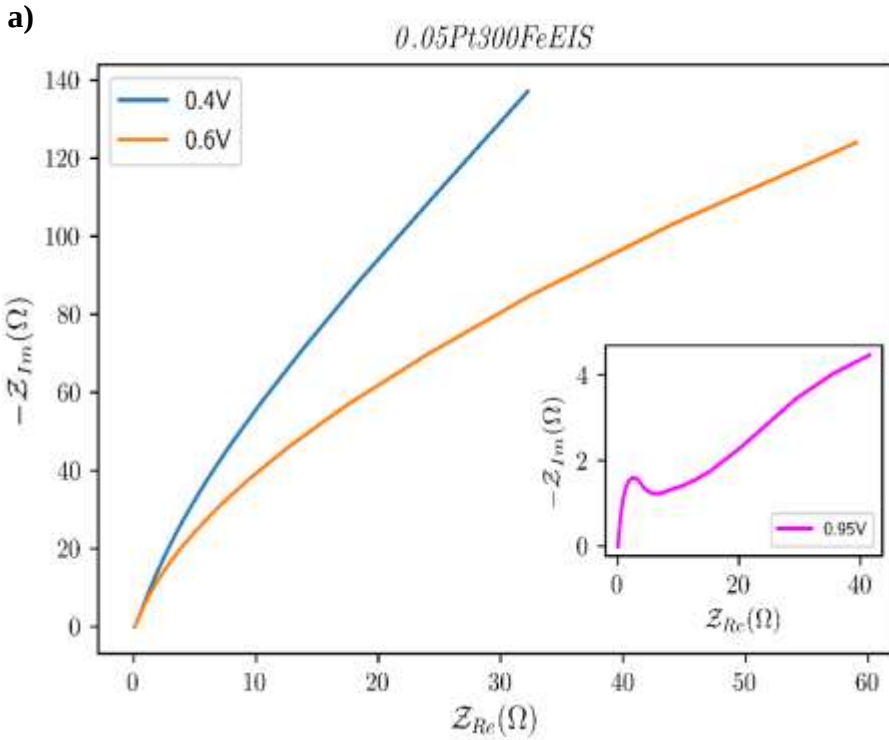


Şekil 60. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Fe Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)



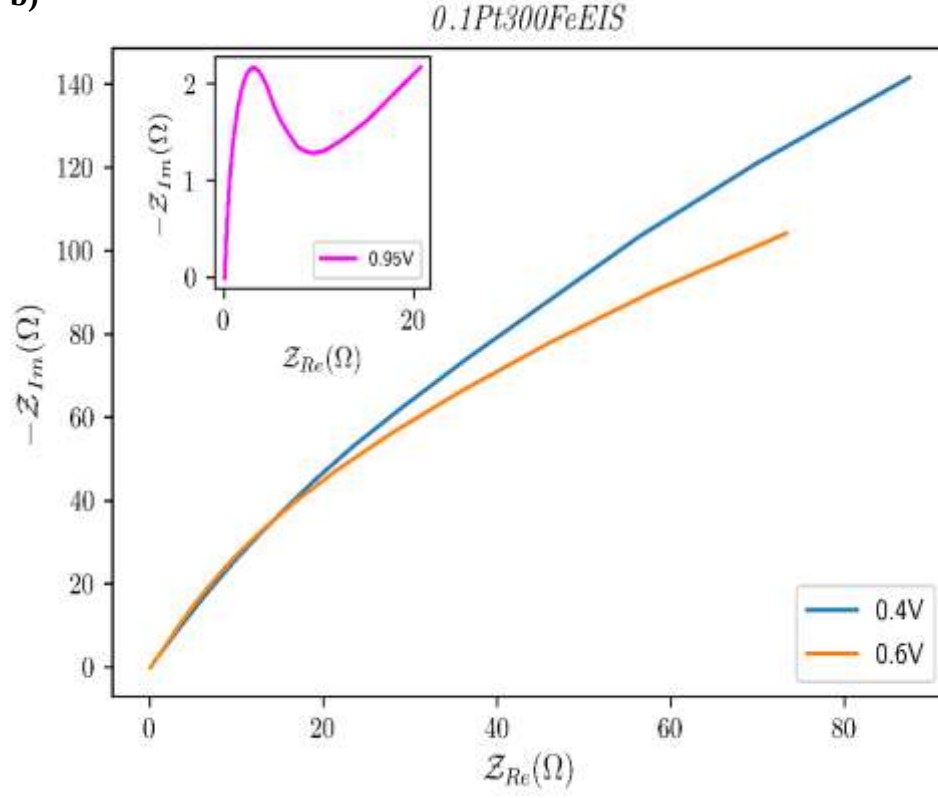
Şekil 60. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Fe Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Şekil 61’de 300 saniye süre ile demir metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonuçları verilmiştir. Farklı miktarlarda Pt/C katalizör ve demir metali yüklemelerine ait Nyquist diyagramları hazırlanan katalizörlerin elektriksel dirençleri hakkında bilgi vermektedir.

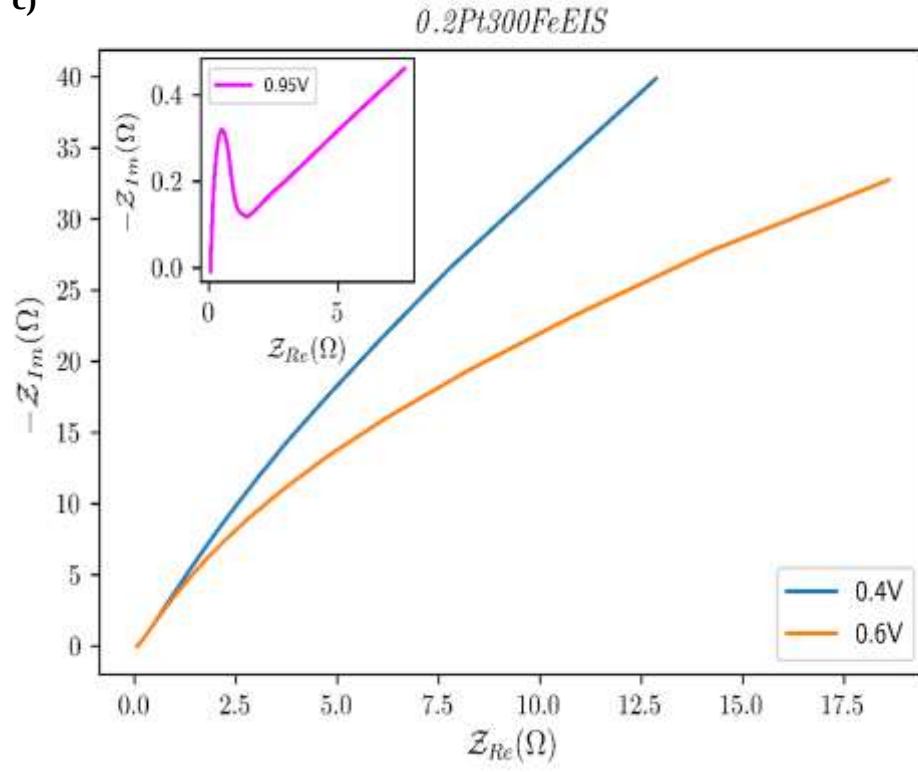


Şekil 61. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Fe Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

b)

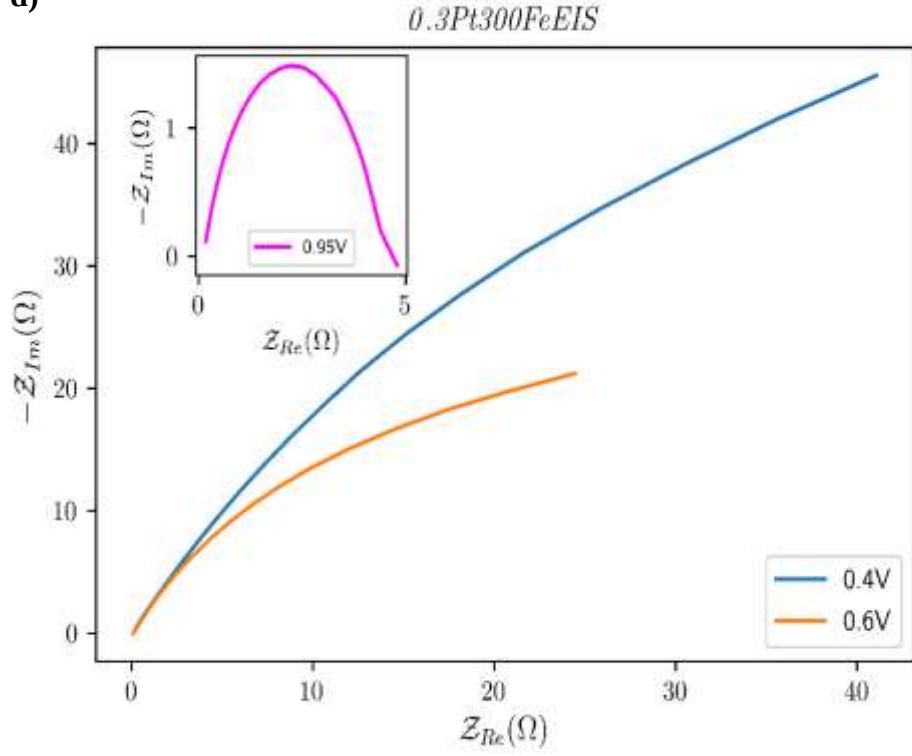


c)

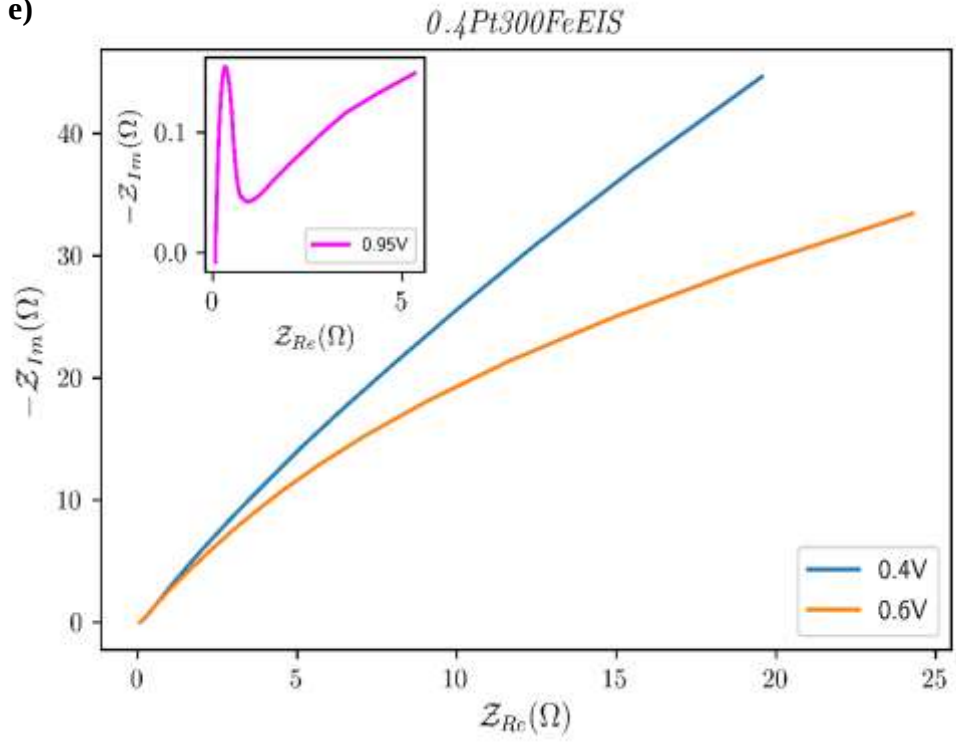


Şekil 61. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Fe Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

d)



e)



Şekil 61. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Fe Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Tablo 15. 0,05Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Fe saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.05Tanaka	0,33	2539,28	659,30	6,09.10 ⁻⁰⁶
0.05Pt60Fe	0,27	1066,78	1,22.10 ⁻⁰⁹	0,56
0.05Pt300Fe	0,27	0,39	1523,66	4,04.10 ⁻¹⁰
0.05TanakaA	0,10	2804,76	0,35	3,17
0.05Pt60FeA	0,26	1278,02	1,84.10 ⁻⁰⁶	0,18
0.05Pt300FeA	0,01	1,33	1523,22	0,36

Tablo 15’de demir metali kaplaması yapılarak hazırlanan numunelerden Şekil 60.a’daki 0,05Pt60Fe numunesinin toplam ohmik direnci ticari katalizöre göre cm² başına daha az gelmiştir. Ticari katalizörün RHF değeri 0,33 Ohmcm² iken 60 saniye demir kaplı numunenin 0,27 Ohmcm² ve 300 saniye demir kaplama yapılmış numunenin 0,27 Ohmcm²’dir. Başlangıç için ticari numuneden daha küçük değerler olarak görülsede yaşlandırma yapılmış ve çalıştırılmış pil sonrasında ticari katalizör ile aradaki farklar farklı oranlarda değişmiştir. Yaşlandırma yapılan numunelerin RHF değerleri tanaka için 0,10 Ohmcm² iken 60 saniye demir kaplı numune için 0,26 Ohmcm² ile açık bir fark oluşturmamıştır. Şekil 61.a’daki 0,05Pt300Fe numunesi içinde 0,01 Ohmcm² değeri ile bu numunenin yakıt pili performansının hem ticari katalizörden hem de 60 saniye demir kaplama yapılmış numuneden fazla olmasını desteklemektedir. Yaşlandırma öncesi ve sonrası değerler ticari katalizör ile kıyaslandığında katot yük aktarım direnci Rct(C) ticari numune 659,30 Ohmcm² iken 0,05Pt60Fe numunesinde 1,22.10⁻⁰⁹ Ohmcm² ve 0,05Pt300Fe numunesinde 1523,66 Ohmcm² değeri ile kat kat daha yüksektir. Yaşlandırma sonrasındaki değerler bu durumun korunamadığını XPS grafiklerindeki oksitlenme faktörünün katot direnci üzerindeki baskın etkisini göstermektedir. Rmt kütle transfer direnci değerlerinde ise ticari numune 6,09.10⁻⁰⁶ Ohmcm² demir metali kaplama yapılan numunelerden 0,05Pt60Fe 0,56 Ohmcm² ve 0,05Pt300Fe 4,04.10⁻¹⁰ Ohmcm² değerleri ile kat kat daha düşük sonuçlar elde edilmiştir. Kütle transfer dirençlerinin diğer pil türlerine göre çok daha düşük olması XPS sonuçlarındaki Fe (III) pikine sahip 0,05Pt60Fe numunesinin spin oluşturmada Fe (II) türlerinde göre daha zor olduğunu belirttiğimiz literatüre uygundur.

Tablo 16’da 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye Fe saçıtırma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 16. 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Fe saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.1Tanaka	0,09	59,10	484,22	0,22
0.1Pt60Fe	9,98.10 ⁻⁰⁵	822,03	0,34	0,89
0.1Pt300Fe	0,10	1480,88	0,27	0,91
0.1TanakaA	0,25	251,11	692,82	0,01
0.1Pt60FeA	0,01	288,55	1,76	0,42
0.1Pt300FeA	0,27	907,14	0,99	0,09

Tablo 16'dan RHF toplam ohmik direnç ticari numunede 0,09 Ohmcm² iken Şekil 60.b'den 0,1Pt60Fe numunesinde 9,98.10⁻⁰⁵ Ohmcm²'dir. 0,1Pt300Fe numunesinde ise 0,10 Ohmcm² ile ticari numuneye yakın ama 60 saniye demir kaplama yapılmış numuneden uzak bir değer gözlemlenmiştir. Toplam ohmik dirençteki bu fark yakıt pili performansları incelendiğinde Şekil 61.b'den 0,1Pt300Fe ticari örneğe yakın bir değer sergilerken 0,1Pt60Fe numunesi yaklaşık olarak ticari örneğin iki katı kadar performans sergilemekte ve gözlemlenen düşük toplam direnç verileri bunu desteklemektedir. Yaşlandırma sonrası ise ticari numune yaklaşık üç katı kadar artış değişimi görülürken 60 saniye kaplama yapılan numunesinde 0,01 Ohmcm² ve 300 saniye kaplama yapılan numune 0,27 Ohmcm² değerine artış göstermiştir. Yaşlandırma sonrası alınan veriler ışığında 60 saniye kaplama yapılan numunenin farkının çok daha büyük olması XPS sonuçlarındaki Fe(II) pikinin oksidasyon eğilimini destekler niteliktedir. Rct yük aktarım dirençlerinde ise 0,1Tanaka numunesi 484,22 Ohmcm² değerinde iken 0,1Pt60Fe 0,3364 Ohmcm² gibi çok daha düşük bir değerdedir. 0,1Pt300Fe numunesi ise 0,27 Ohmcm² değeri ile iki numunenin katot dirençleri yaklaşık olarak değerlendirilebilmektedir. Yaşlandırma testleri sonucunda ticari katalizörün katot direnci yarısı kadar daha yükselirken 60 saniye kaplama yapılmış numune de kendinin beş katı kadar artmış olmasına rağmen ticari katalizörün çok çok altında veriler sergilemiştir. 300 saniye demir metali kaplama yapılan numune ise yaklaşık üç katı kadar bir artış sergilese bile ticari numune ile arasındaki geniş fark yakıt pili performansını açıklamaktadır. Rmt kütle aktarım direncinde ise ticari numuneye göre birkaç kat daha yüksek 0,01Pt60Fe gözlemlenmiştir. Ticari tanaka 0,22 Ohmcm² iken 0,1Pt60Fe 0,89 Ohmcm² ve 0,1Pt300Fe 0,91 Ohmcm² gibi değerler gözlemlenmiştir. Rmt değerlerinin ticari katalizörden yüksek olması beklenen bir durumdur ve kütle transferine zorluk çıkartan yüzeydeki metal kaplamanın varlığının göstergesidir. Yaşlandırma sonrasında ise ticari katalizör 0,01 Ohmcm² 0,1Pt60Fe 0,42 Ohmcm² ve 0,1Pt300Fe 0,09 Ohmcm² değerleri elde edilmiştir.

Tablo 17’de 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye Fe saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir

Tablo 17. 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Fe saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.2Tanaka	0,25	704,28	3,12.10 ⁻⁰⁸	26,47
0.2Pt60Fe	0,03	32,69	0,20	8,51
0.2Pt300Fe	0,26	344,56	0,89	4,75.10 ⁻⁰⁵
0.2TanakaA	0,15	724,57	0,16	84,06
0.2Pt60FeA	1,41.10 ⁻⁰⁶	170,23	0,43	0,71
0.2Pt300FeA	-	-	-	-

Tablo 17’den RHF toplam ohmik direnç ticari katalizör 0,2 Tanakada 0,25 Ohmcm² iken Şekil 60.c’den 0,2Pt60Fe 0,03 Ohmcm² ve Şekil 61.c’den 0,2Pt300Fe için 0,26 Ohmcm² değerindedir. 0,2Pt60Fe için yaşlandırma öncesindeki değer ve yaşlandırma sonrasındaki değer arasındaki fark yüzeydeki metal türünün aktifliğinin göstergesidir. Yaşlandırma sonrası bu değerler ticari için 0,15 Ohmcm² ve 0,2Pt60Fe için 1,41.10⁻⁰⁶ Ohmcm² olarak gözlemlenmiştir. Ticari örnek yaşlandırma öncesi ve sonrası %59 direnç kaybı yaşarken demir kaplama yapılan numuneler kat kat fazlasıyla azaldığı görülmüştür. Yaşlandırma süresinin daha uzun süreler olarak denenmesi toplam ohmik dirençteki bu farkın korunması konusunda daha spesifik bilgiler edinebiliriz. Rct katot yük aktarımdirenci ise ticari örnek de 3,12.10⁻⁰⁸ Ohmcm², 60 saniye demir kaplama yapılan 0,2Pt60Fe için 0,20 Ohmcm² ve 0,2Pt300Fe için 0,89 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Katot direncinin kaplama kalınlığının artması ile artışı beklenen bir durumdur. Uygulanan süreyle orantılı olarak yüzeydeki kalınlaşan metal kaplama ile katot direncindeki artış olağandır. Rmt kütle aktarım direnci ise 0,2Tanaka için 26,47 Ohmcm² ve 0,2Pt60Fe için 8,51 Ohmcm² iken 0,2Pt300Fe için 4,75.10⁻⁰⁵ Ohmcm² olarak gözlemlenmiştir. Yaşlandırma sonrası ticari katalizör kütle transfer direncinde üç katı kadar artış gözlemlenirken 0,2Pt60Fe numunesinde 12 katı kadar kütle transfer direnci azaldığı gözlemlenmiştir. Bu veriler kütle transfer direncindeki direncin düşüklüğünün toplam ohmik direnç rakamlarındaki farkları destekler niteliktedir. Kütle transfer direncinin ticari katalizörden çok daha düşük olması yakıt pili performansındaki yüksekliği destekler niteliktedir.

Tablo 18’de 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye Fe saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 18. 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Fe saçırtma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.3Tanaka	0,18	452,91	20,93	0,15
0.3Pt60Fe	0,29	519,50	4,79.10 ⁻⁰⁵	0,42
0.3Pt300Fe	0,27	260,42	1,11.10 ⁻⁰⁹	0,68
0.3TanakaA	3,73.10 ⁻⁰⁹	2,68	0,44	1585,84
0.3Pt60FeA	0,25	2,91	0,12	289,21
0.3Pt300FeA	0,32	170,80	0,34	0,01

Tablo 18 'den RHF toplam ohmik direnç 0,3Tanaka için 0,18 Ohmcm² iken Şekil 60.d'den 0,3Pt60Fe için 0,29 Ohmcm² ve Şekil 61.d'den 0,3Pt300Fe için 0,27 Ohmcm² değerler olarak elde edilmiştir. Yaşlandırma yapılan numunenin toplam direnci azalırken demir kaplama yapılan numunelerin direnç değerleri arasında kayda değer bir değişim olmamıştır. Rct katot yük aktarım direncinde ise ticari katalizör 20,93 Ohmcm² iken 0,3Pt60Fe için 4,77.10⁻⁰⁵ Ohmcm² ve 0,3Pt300Fe için 1,11.10⁻⁰⁹ Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Katot yüzeyindeki direnç verileri kontrol edildiğinde 0,3Pt60Fe ve 0,3Pt300Fe numunelerinin ticari katalizörden daha yüksek performans sergilemesi olası ve beklenen bir durumdur.

Rmt kütle aktarım direnci için ise ticari katalizör 0,15 Ohmcm² iken 0,3Pt60Fe için 0,42 Ohmcm² ve 0,3Pt300Fe için 0,68 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Yaşlandırma sonrasında ise bu değerler ticari katalizör için 1585,84 Ohmcm² iken 0,3Pt60Fe için 289,21 Ohmcm² ve 0,3Pt300Fe için 0,01 Ohmcm² olarak gözlemlenmiştir. Bu veriler toplam direnç değerleri birbirine yakın olsada bu numnelerdeki direnç davranışının aynı olmadığını ticari numune daha çok kütle aktarım direnci davranışı sergilerken demir metali kaplama yapılmış numune daha az kütle aktarım direnci davranışı sergilediğini göstermektedir. Kütle aktarım direnci davranışlarındaki bu farklılık aynı miktar ticari katalizör yüzeyine demir metali kaplama yapılmış numunelerin yüzey aktifliklerinin daha fazla oluşunu ve duruma bağlı olarak daha yüksek yakıt pili performansı sergilemelerini açıklar niteliktedir.

Tablo 19'da 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye Fe saçırtma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 19. 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Fe saçırtma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

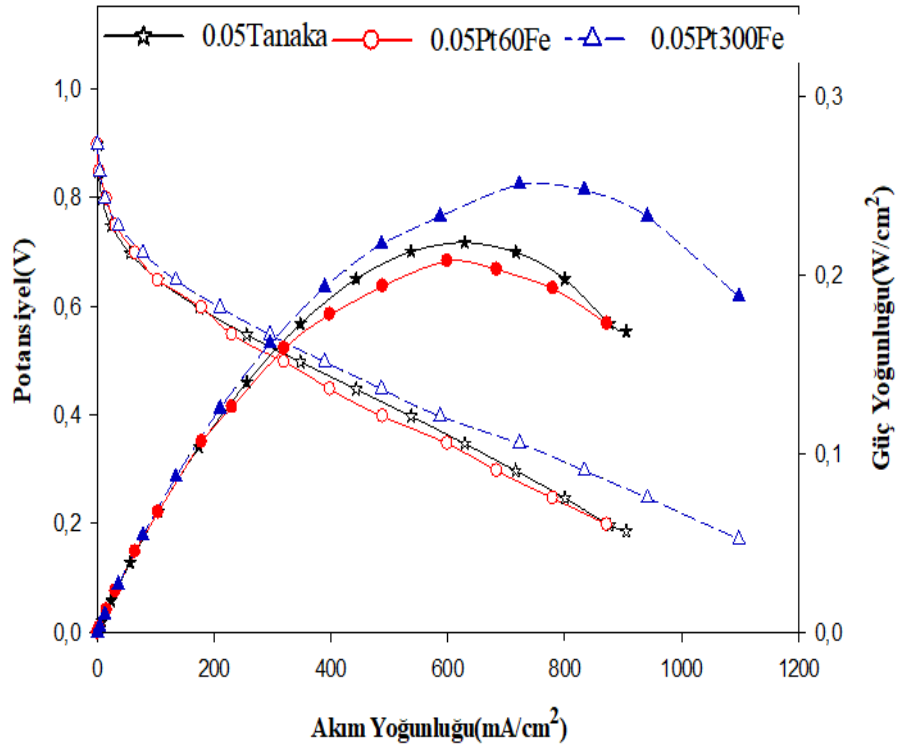
MEA(e)	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.4Tanaka	0,21	1,47	281,98	0,01
0.4Pt60Fe	6,31.10 ⁻⁰⁷	140,15	0,25	9,02
0.4Pt300Fe	0,01	435,36	0,62	0,61
0.4TanakaA	0,24	96,41	0,04	47,28
0.4Pt60FeA	-	-	-	-
0.4Pt300FeA	-	-	-	-

Tablo 19'dan RHF hücrenin toplam ohmik direnci 0,4Tanaka için 0,21 Ohmcm² iken Şekil 60.e'den 0,4Pt60Fe için 6,31.10⁻⁰⁷ Ohmcm² ve Şekil 61.e'den 0,4Pt300Fe için 0,01 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Rct katot yük aktarım direnci ticari katalizöre tanaka için 281,98 Ohmcm² iken 0,4Pt60Fe için 0,25 Ohmcm² ve 0,4Pt300Fe için 0,62 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Toplam direnç ve katot direnç değerleri ticari katalizörden çok daha düşük olsa da yüzeydeki demir metali kaplama sayesinde kütle aktarım direnci sayıları arasındaki fark 0,4Pt içeren numunelerin yakıt pili performansının ticari katalizörün üzerine geçememesini sağlamaktadır. Kütle transfer direnci olan Rmt değerleri için; ticari katalizör 0,01 Ohmcm² iken 0,4Pt60Fe için 9,02 Ohmcm² ve 0,4Pt300Fe için 0,61 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Bu veriler yakıt pili performansı için kütle aktarım direncinin düşük olmasının önemini ve yüzeydeki katalizör miktarındaki artışın performansda artış yerine aktif alanda kısıtlama ile performans kaybı getirdiğini göstermiştir.

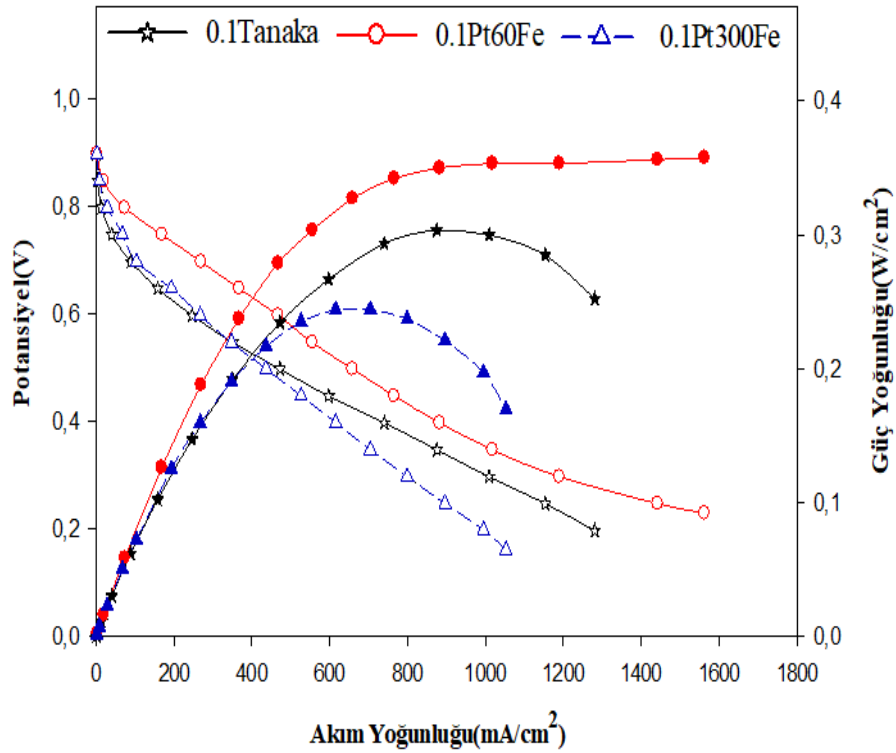
Demir metali PEM yakıt pili testleri

Demir metali kullanılarak hazırlanmış katot yüzeyleri anot ve membran ile bir araya getirilerek MEA yapıları oluşturulmuştur. Hazırlanan MEA'ların pil performanslarını incelemek için yakıt pili test istasyonu ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen polarizasyon eğrileri her numune için kendisiyle aynı oranda ticari Pt/C miktarı içeren piller ile kıyaslanmıştır. 60 ve 300 saniye yapılan kaplamalar kendi aralarında kıyaslanmıştır. Bu yöntem doğrultusunda demir metali ile kaplamanın performans üzerindeki etkisi GDL yüzeyindeki Pt/C miktarından bağımsız olarak incelenmiştir. Şekil 62'de 60 saniye ve 300 saniye süre ile demir metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin PEM yakıt pili test sonuçları verilmiştir.

a)

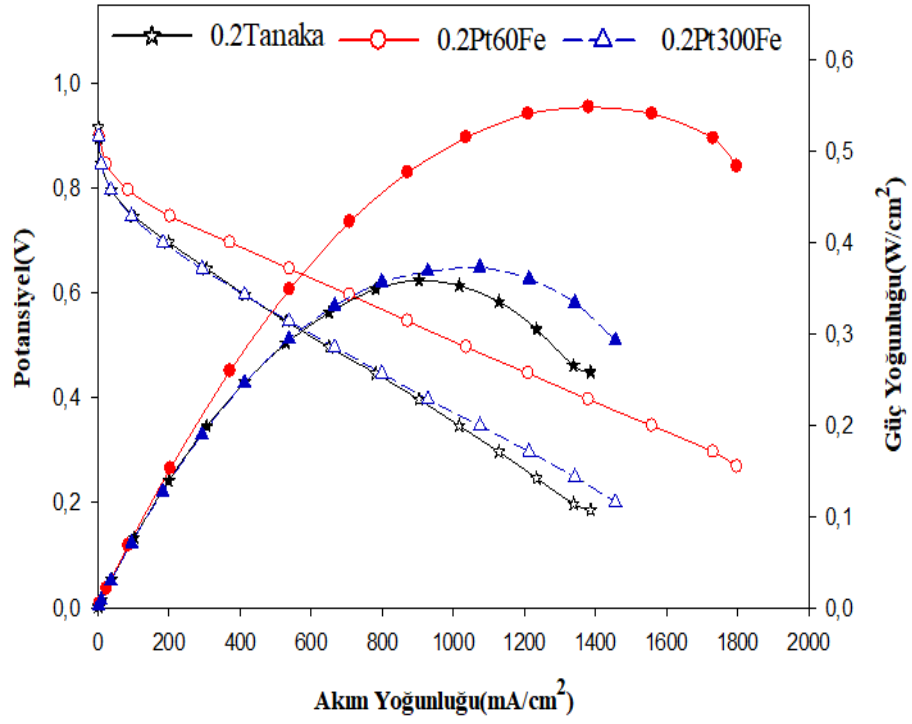


b)

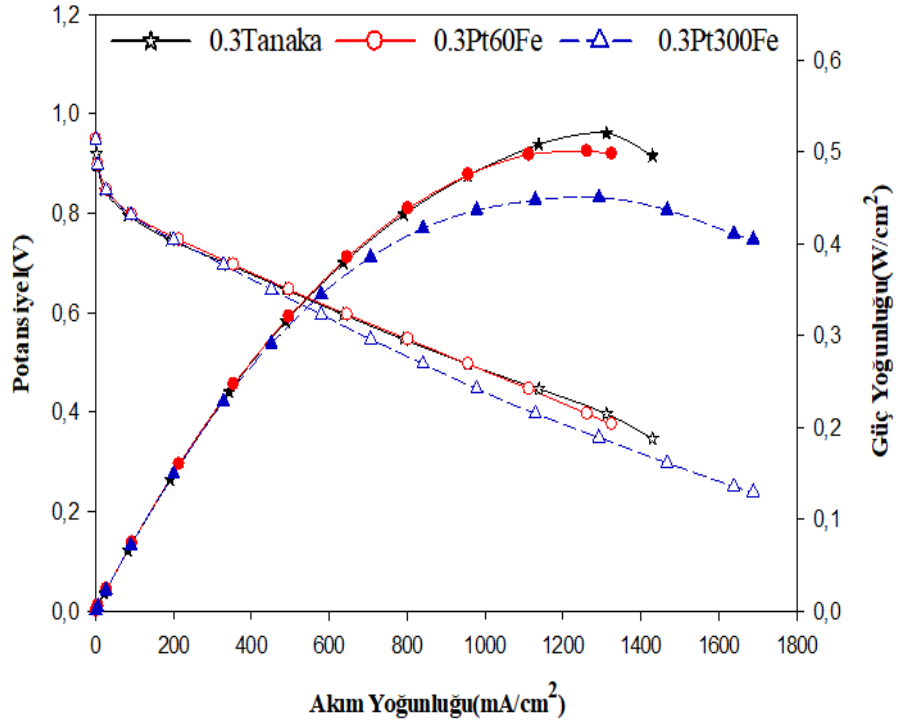


Şekil 62. 60 ve 300 saniye süre ile demir saçırmaya yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

c)

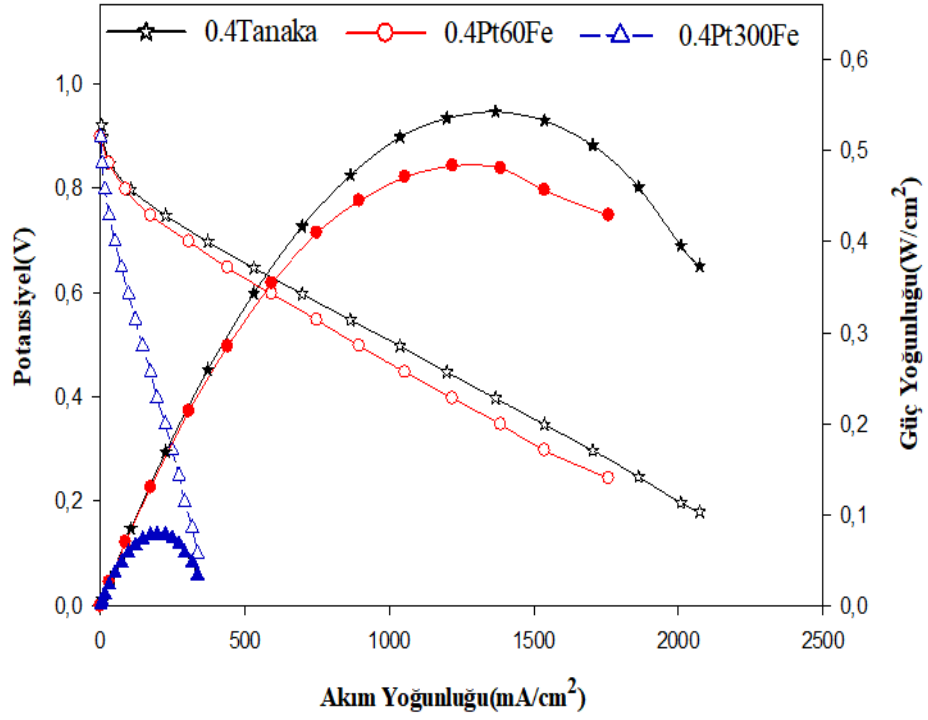


d)



Şekil 62. 60 ve 300 saniye süre ile demir saçırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

e)



Şekil 62. 60 ve 300 saniye süre ile demir saçtırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Demir matali kaplama yapılarak hazırlanan katalizörler arasından 0,05Pt60Fe ve 0,05Pt300Fe numunesi 0,05mg tanaka içeren ticari katalizörden daha yüksek pil performansı sergilemiştir. Şekil 62.a’de görüldüğü gibi güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu ticari katalizörün üzerindedir. Yapılan CV ve EIS ölçümlerinde de belirtildiği gibi yüzeyde kullanılan platin katalizörü en az olduğu durumda özellikle numunenin direnç davranışının daha az olmasından kaynaklı uygulanan demir metali katkısı performanstaki artışı sağlamış ve yapılan diğer ölçümlerle de desteklenmiştir.

Şekil 62.b’de görüldüğü gibi 0,1Pt60Fe ve 0,1Pt300Fe numuneleri de akım ve güç yoğunluğu bakımından ticari katalizörden daha yüksek pil performansı sergilemiştir. EIS sonuçları da değerlendirildiğinde bu numunelerin katot yüzey direçleri daha düşük verilerdir ve aktif katalizör yüzeyi ile ticari numuneden daha yüksek yakıt pili performansı sergilemesi olağandır.

Şekil 62.c’de görüldüğü gibi 0,2Pt60Fe ticari katalizörden daha fazla akım ve güç yoğunluğu sergilediği halde 0,2Pt300Fe numunesi ticari katalizörün üzerinde akım yoğunluğu gösterememiştir. RHF toplam direnç verileri arasında on kata kadar bir fark olması bu durumu açıklar niteliktedir ve 0,2Pt60Fe numunesinin daha düşük direnç değerleri ile pil performansının yüksek olması olağandır.

Şekil 62.d’de 0,3Pt60Fe numunesi ticari katalizörden daha yüksek pil performansı sergilemiştir. 0,3Pt300Fe numunesi ise ticari katalizörden daha düşük performans sergilemiştir. 0,3Pt numuneleri incelendiğinde ise toplam direnç değerleri bir yana etken kısmın katot yüzeyi direnci olduğu gözlemlenmiştir. Katalizör yüzeyindeki kalınlık arttıkça performans üzerindeki etken parametreler değişmektedir.

Şekil 62.e’de 0,4Pt60Fe ve 0,4Pt300Fe her iki numune de ticari katalizörün üzerinde performans sergileyememiştir. 0,3Pt numunesinden sonra artan platin miktarı olmasına rağmen performansta artış gözlenememesi artan yüzey kalınlığının oluşturduğu direnç olarak belirtilebilir. EIS ölçüm sonuçları da bunu desteklemektedir. 0,4Pt yüklemelerde ticari numuneye göre kat kat fazla kütle transfer direnci davranışı sergilemiştir ve bu durum yüzey kalınlığının artışının performansı olumsuz yönde etkilemesini açıklar niteliktedir.

Tablo 20’de 0,6Volt gerilime karşı her numune için ticari katalizörle kıyaslanılan akım yoğunlukları tablosu verilmiştir.

Tablo 20. 60 saniye 300 saniye süre ile demir kaplama yapılan MEA’ların yakıt pili performansları

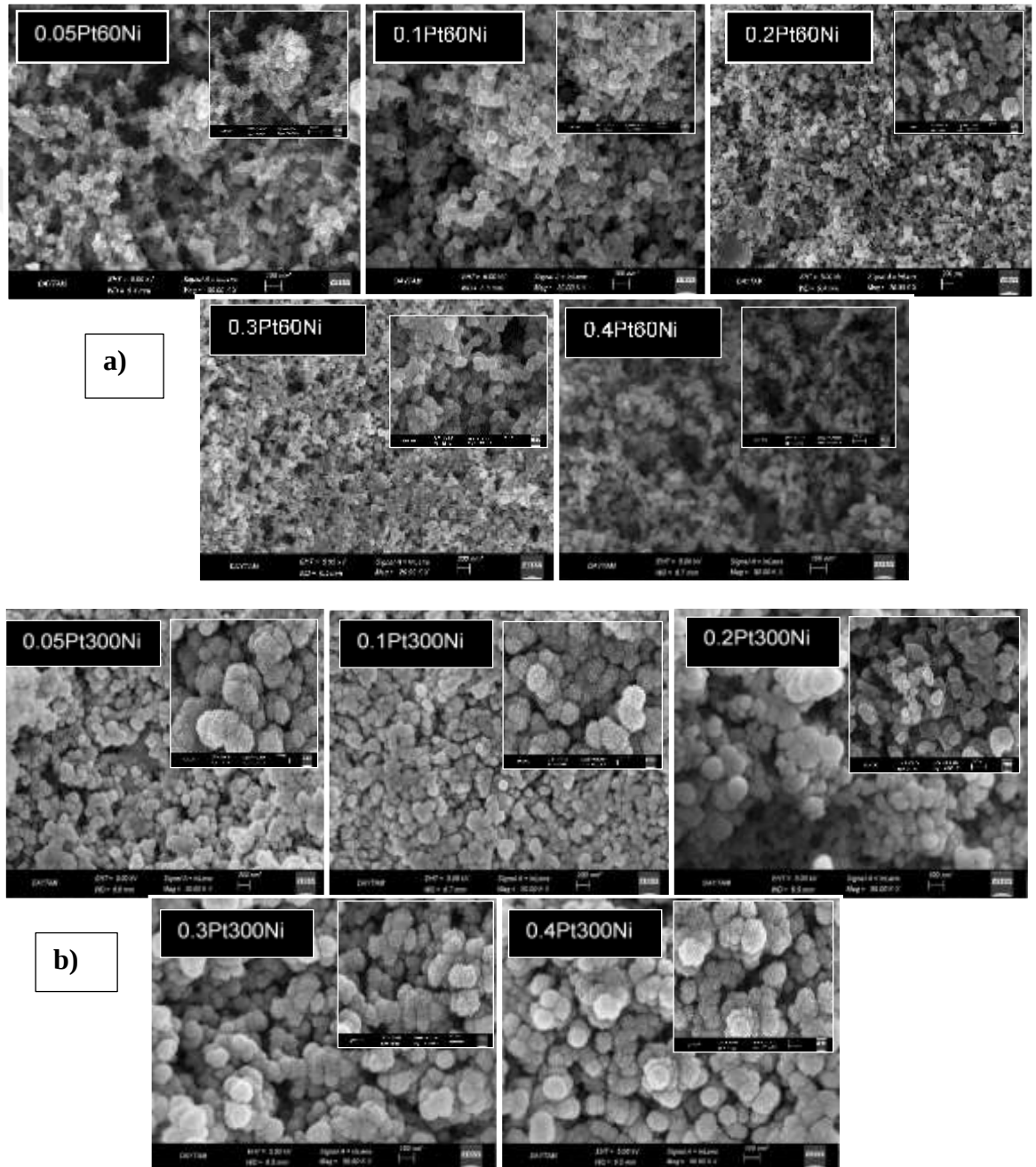
0,6Volt	0,05 mgPtc ^{m⁻²} (mAcm ⁻²)	0,1 mgPtc ^{m⁻²} (mAcm ⁻²)	0,2 mgPtc ^{m⁻²} (mAcm ⁻²)	0,3 mgPtc ^{m⁻²} (mAcm ⁻²)	0,4 mgPtc ^{m⁻²} (mAcm ⁻²)
Tanaka	<u>173,6</u>	<u>246,4</u>	<u>413,6</u>	<u>635,6</u>	<u>697,9</u>
60Fe	178,6	466,8	708,16	645,5	593,1
300Fe	209,7	267,1	412,2	578,6	97,27

Nikel Metali Araştırma Bulguları

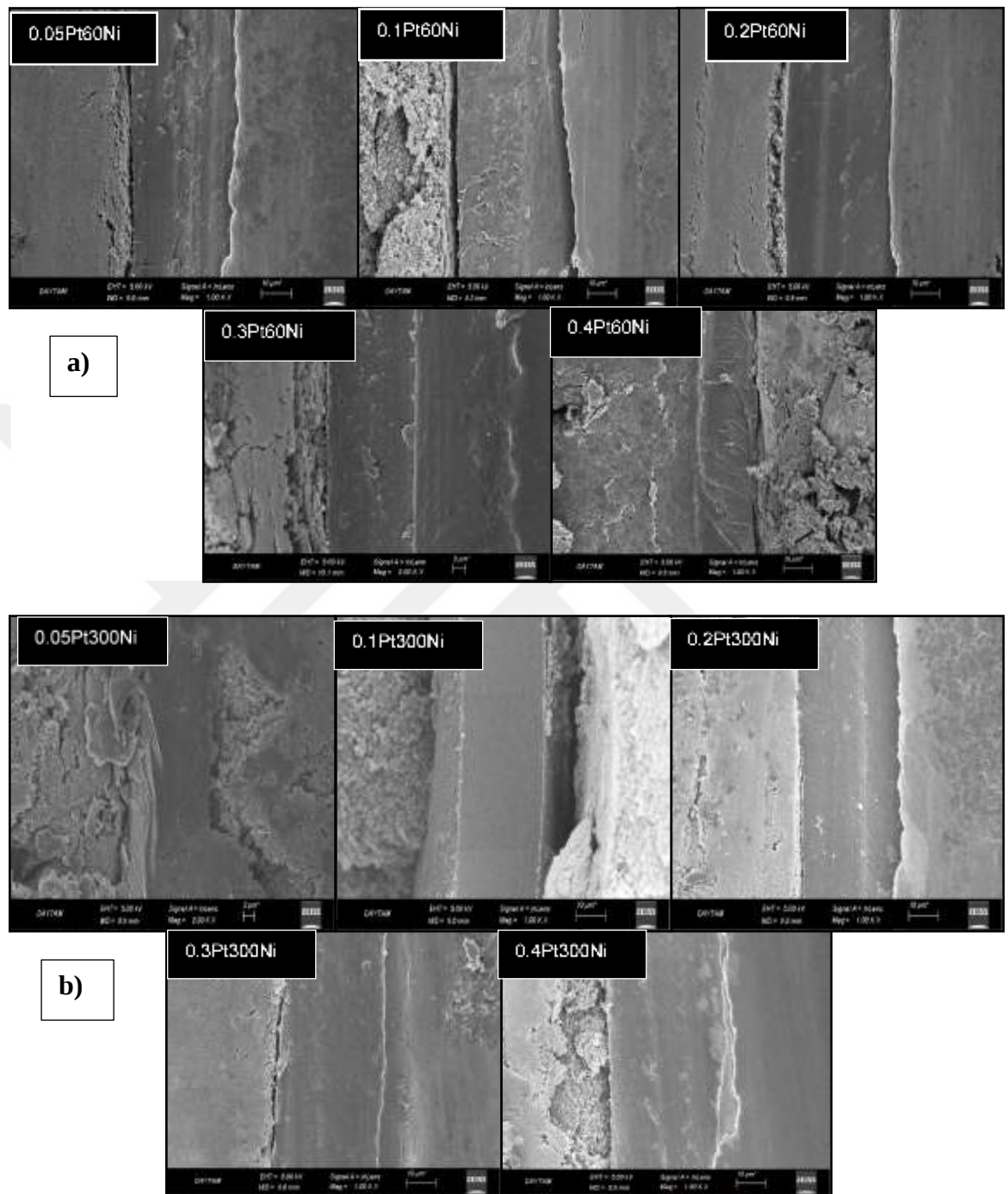
Nikel metali SEM ve kesit görüntüleri

Farklı Pt/C miktarlarının spreyleme yöntemi ile GDL yüzeylerinin morfolojik yüzey karakterizasyonları Zeiss Sigma 300 model SEM ile gözlemlenmiştir. SEM görüntülemesi nikel kaplama ve yüzeydeki homojenizasyonu hakkında bilgi verir. Yapılan görüntülemeler farklı büyüklüklerde verilmiş yüzeyin iki farklı açıda morfolojisi incelenmiştir. Şekil 63.a’da 60 saniye ve Şekil 63.b’de 300 saniye nikel metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülemelerinde iç içe 20,000 ve 50,000 büyütmedeki yüzey görüntüleri verilmiştir. Görüntülerden görülebileceği gibi artan Pt miktarına bağlı olarak GDL üzerindeki tabakanın daha belirgin hale geldiği ve daha yoğun bir yüzeyin olduğu gözlemlenmiştir.

Kaplama kalınlığının değişimler ile yüzey gözenekliliğinde önemli bir faktördür ve yüzeydeki platin miktarının artışının katalizör yüzeyinde kalınlaşmaya sebep olduğu belirlenmiştir. SEM görüntüleri detaylıca incelendiğinde GDL'nin gözenekli yapısında ince çubuk tipi yapılar gözlemlenmiştir. Bunlar saçtırılan Nikel metalinin yüzeyde büyüme yönelimine dair bize fikir vermektedir. Magnetron saçtırma tekniği ile nikel ince film kaplama yapılarak GDL yüzeyleri MEA haline getirildikten sonra yan kesit görüntüleri SEM görüntüleme tekniği ile incelenmiştir. Uygulanan nikel ince film yapısı görüntülerde parlak yüzey olarak kendini göstermiştir.

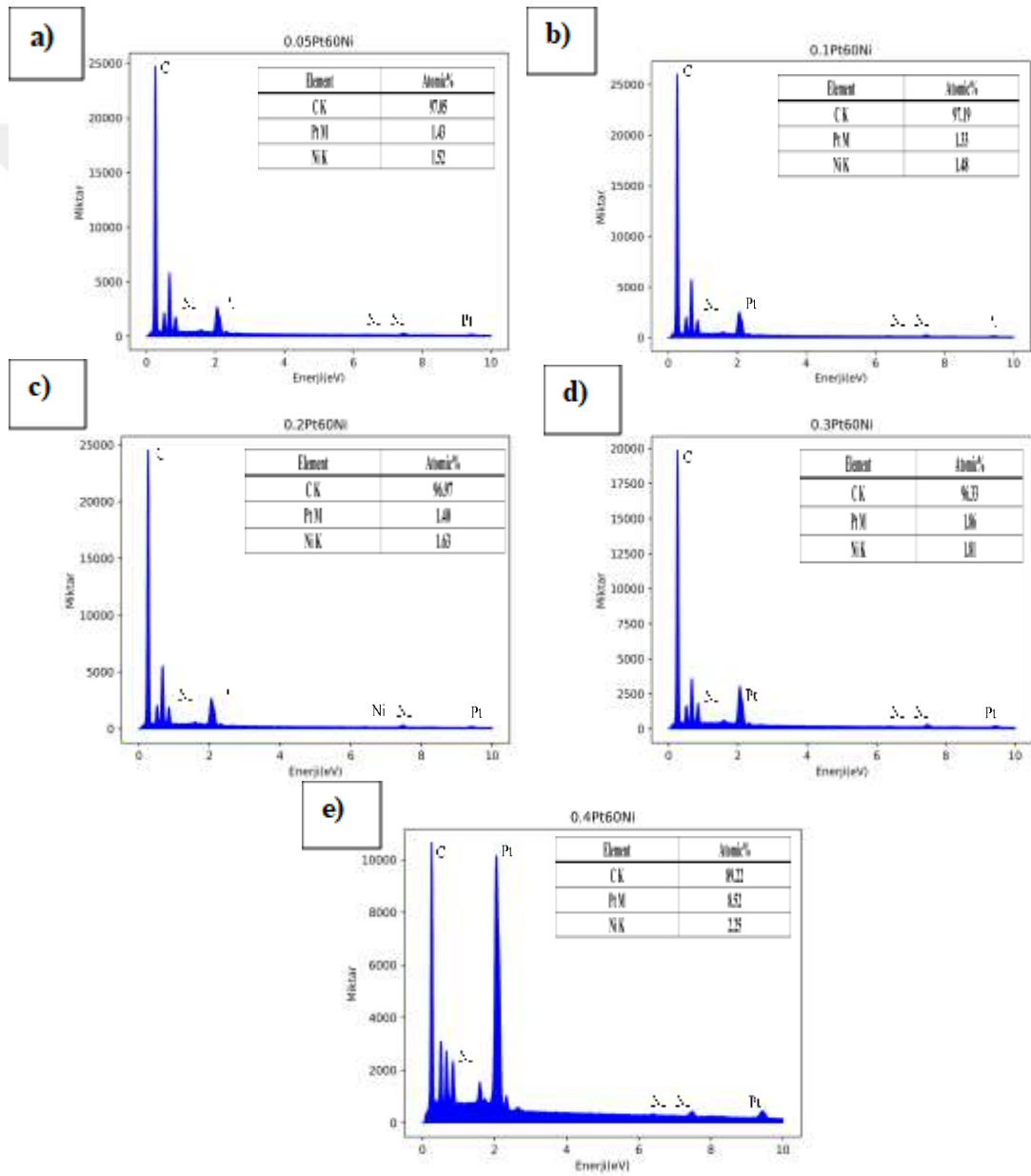


Şekil 63. Nikel metali SEM görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçtırma yapılmış elektrot yüzeyleri



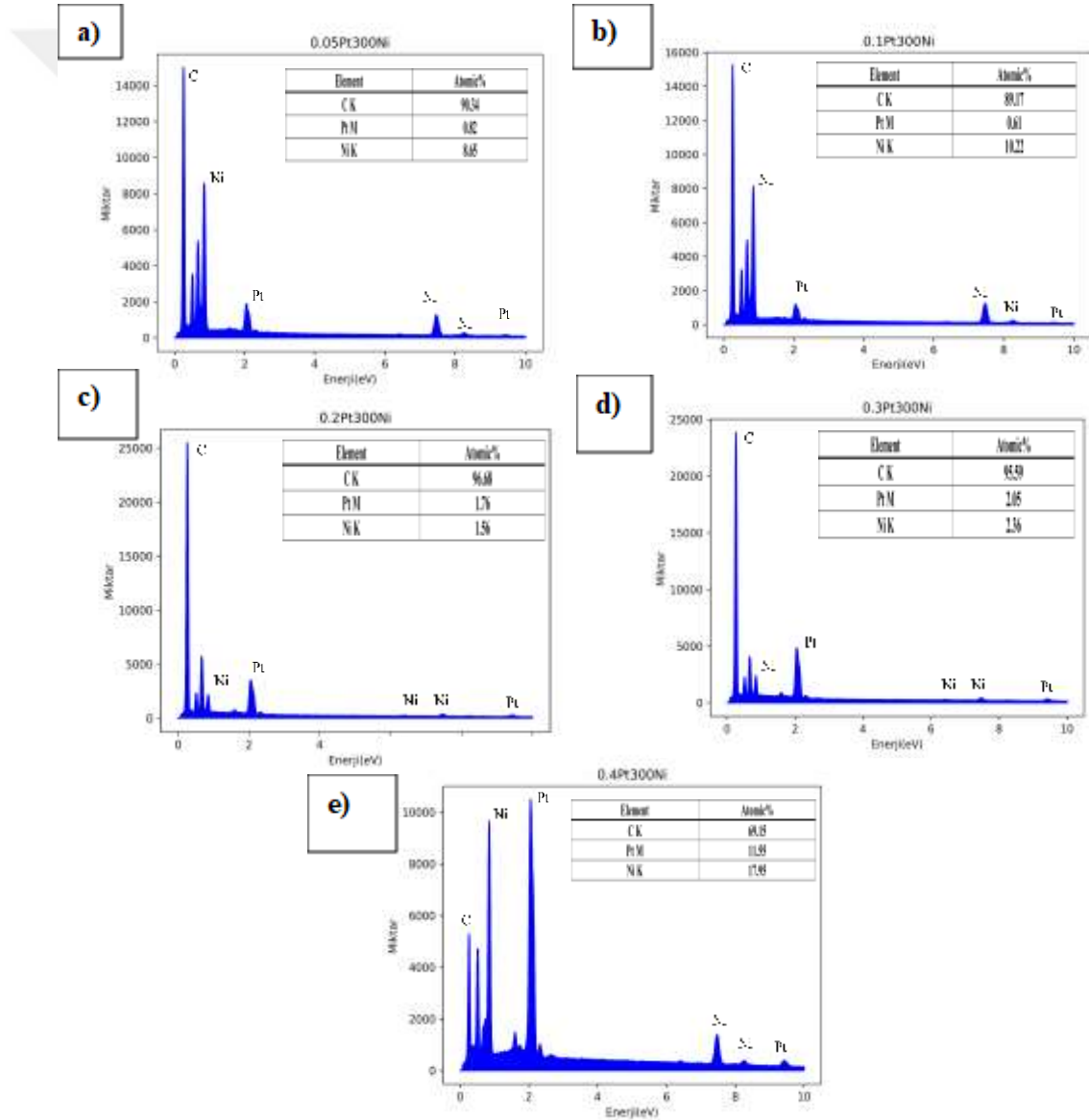
Nikel metali EDS sonuçları

Magnetron saçtırma yöntemiyle 60 ve 300 saniye süre ile nikel ince film kaplama yapılmış GDL yüzeylerinin elementel analizleri EDS ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 65.a’da 60 saniye ve Şekil 65.b’de 300 saniye süre ile nikel metali kullanılan elektrot yüzeylerinin elementel analiz sonuçları verilmiştir. İki farklı sürede gerçekleştirilen ince film kaplamalarının yüzeyde artan Pt miktarına karşı Pt pikinin daha belirgin hale geldiği ve nikel pikleri açıkça görülmektedir. Böylece yapılan elektrotlarda hedeflenen elementlere ulaşıldığı belirlenmiştir. EDS grafikleri ile hazırlanan katalizör yüzeylerinde karbon, platin ve nikel varlığı belirlenmiştir.



Şekil 65. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Ni EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

Şekil 65’de numunelerin karbon piklerindeki artış 0,05 ile 0,4 mg arasında değişen platin miktarında göstergesidir. Atomik olarak yüzde değerler Şekil 65.a ’dan 0,05Pt60Ni için 1,43 iken Şekil 65.b ’den 0,1Pt60Ni için 1,33 olarak belirlenmiştir. Şekil 65.c’den 0,2Pt60Ni için 1,40 ve Şekil 65.d ’den 0,3Pt60Ni için 1,86 atomik yüzde olarak verilmiştir. Şekil 65.e ’den 0,4Pt60Ni numunesi içinse 8,52 atomik oran grafiklerde gösterilmiş ve her numunede artan platin miktarı EDS sonuçları ile desteklenmiştir. Daha az platin içeren numunelerde yüzeydeki platin miktarında lineer bir artışın söz konusu olmama nedeni nikelin saçılımı ve kaplama süresinden kaynaklıdır(Salhi *et al.* 2017). Alınan EDS ölçümleri yüzeye çok yakın ve belirli nanometre boyutlarında alınması ve nikelin saçılma parametreleri değerlendirildiğinde daha az platin içeren yüzeylerdeki saçılım tutunmasının lineer olmaması olabilecek durumlardan biridir.

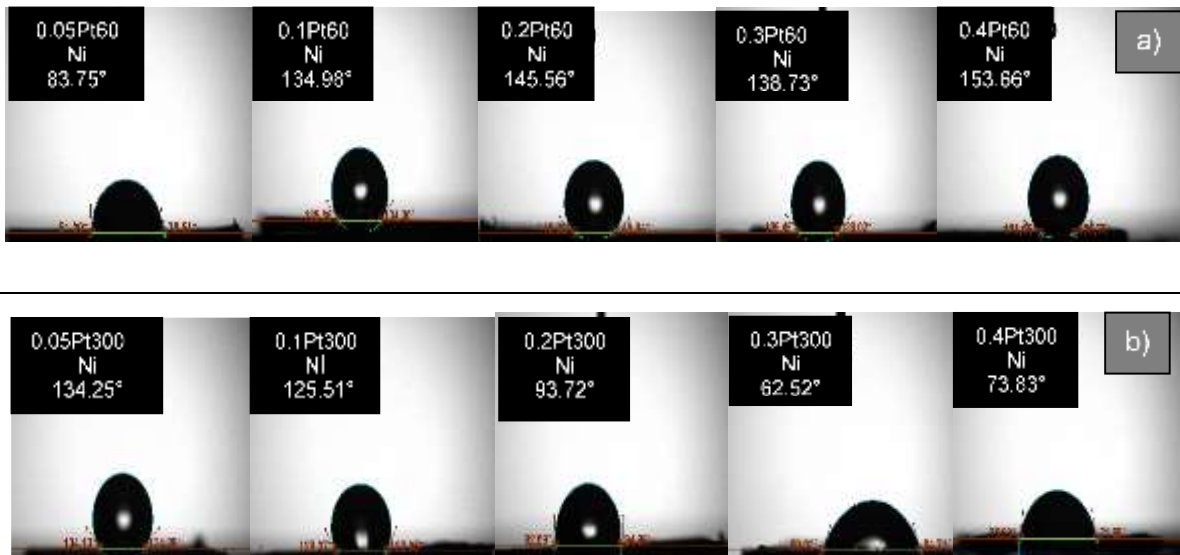


Şekil 66. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Ni EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

Magnetron saçtırma yöntemiyle 300 saniye nikel film kaplanan numune yüzeylerindeki platin miktarları EDS analizi ile belirlenmiştir. Şekil 66 'da numunelerin karbon piklerindeki artış 0,05 ile 0,4 mg arasında değişen platin miktarında göstergesidir. Atomik olarak yüzde değerler Şekil 66.a 'dan 0,05Pt300Ni için 0,82 iken Şekil 66.b 'den 0,1Pt300Ni için 0,61 olarak belirlenmiştir. Şekil 66.c 'den 0,2Pt300Ni için 1,76 ve Şekil 66.d 'den 0,3Pt300Ni için 2,05 atomik yüzde olarak verilmiştir. Şekil 66.e 'den 0,4Pt300Ni numunesi içinse 11,55 atomik oran grafiklerde gösterilmiş ve her numunede artan platin miktarı EDS sonuçları ile desteklenmiştir. Her numunenin platin, karbon ve nikel değerleri atomik olarak EDS grafiklerinin içerisinde tablo halinde verilmiştir. Alınan EDS ölçümleri yüzeye çok yakın ve belirli nanometre boyutlarında alınmasının yanında daha kalın numunelerde gerekli olan trend eğilimi gözlemlenmiştir.

Nikel metali temas açısı sonuçları

Magnetron saçtırma yöntemiyle 60 ve 300 saniye süre ile nikel metali saçtırma uygulanmış numunelerin sıvı ile temas yüzeylerini kontrol etmek için temas açısı ölçümleri alınmıştır. Şekil 67.a'da 60 saniye ve Şekil 67.b'de 300 saniye nikel metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin temas açıları verilmiştir. Hazırlanan elektrotların temas açısı yüzey ölçümleri farklı noktalardan alınmış ve yüzeye temasın iki tarafının da ortalaması alınarak her numunen temas açısı değerleri belirtilmiştir.



Şekil 67. Nikel metali temas açıları a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçtırma yapılmış elektrot yüzeyleri

Nikel 60 saniye süre ile film kaplı numuneler 90°'nin üzerinde sonuçlar vererek çoğunlukla hidrofobik davranış sergilemişlerdir. 60 saniye saçtırma yapılan numuneler için Platin miktarı azaldıkça numune yüzeyinden alınan temas açısı azalmıştır. Sadece 0,05Pt60Ni numunesi hidrofilik davranış sergilemiştir. Literatürde karbon kâğıdı üzerine Ni/NiO kaplama yapılarak katalizör aktivitesi incelenen yapılarında hidrofilik davranış sergilediği ve çalışılan numunelerin literatüre uygun sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir (Chen *et al.* 2020).

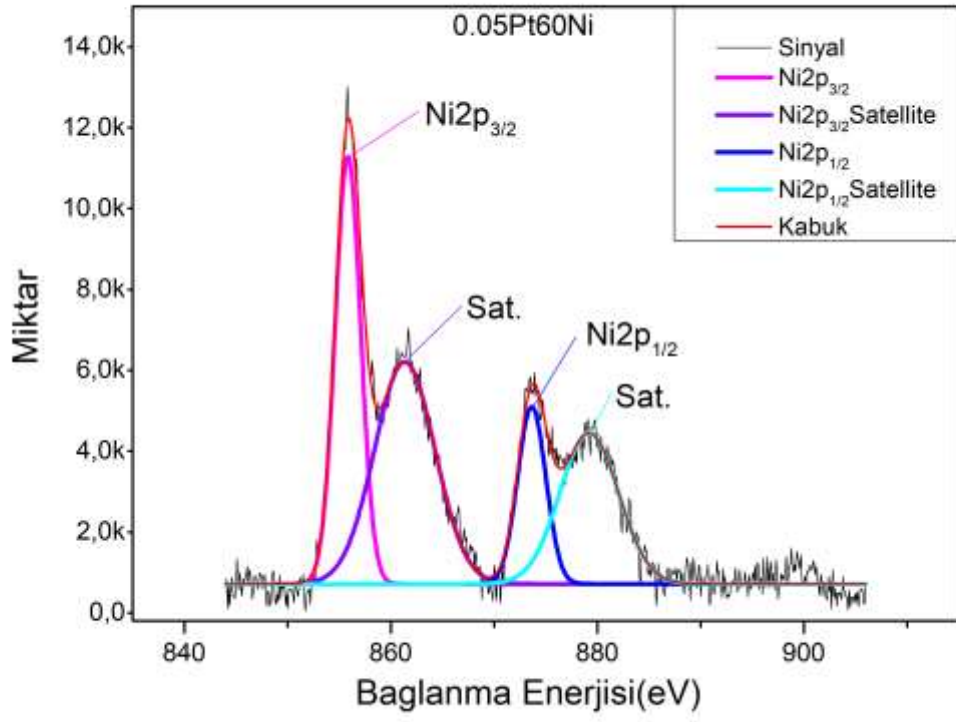
Nikel 300 saniye film kaplı numuneler 90°'nin üzerinde sonuçlar vererek hidrofobik davranış sergilemişlerdir. Platin miktarı arttıkça numune yüzeyinden alınan temas açısı azalmıştır. 0,3Pt300Ni ve 0,4Pt300Ni numuneleri hidrofilik davranış sergilemiştir. Nikel ile çalışılmış elektrodpozisyon ve elektriksiz çökeltme ile kimyasal modifikasyonlar olmadan hazırlanan nikel ince film çalışmalarında da filmlerin yüzeyi üzerindeki temas açısı ölçümleri ile hidrofilik yapıdan hidrofobik yapıya doğru değişimi belirtmişlerdir (Tian *et al.* 2011)

XPS ölçümleri ile değerlendirildiğinde numune yüzeyindeki beta NiOOH grupları literatüre uygun olarak düşük temas açısı değerleriyle hidrofilik davranışlar sergilemektedir (Eslamibidgoli *et al.* 2017).

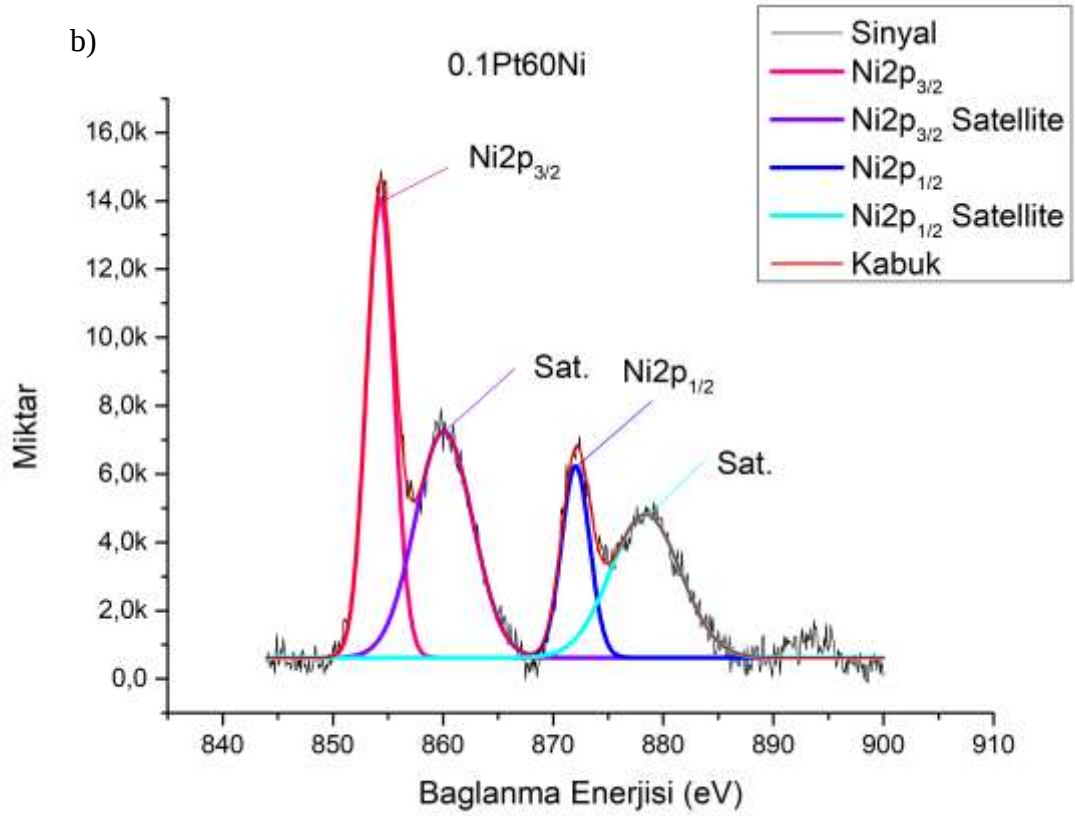
Nikel metali XPS sonuçları

Hazırlanan katalizörlerin yüzeyleri X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri ile incelenmiştir. XPS ölçümleri ile atomların bağlanma enerjisine sahip pikler oluşurken yapılan analiz sayesinde metal bileşikleri ve metal atomların değerlikleri belirlenir. Şekil 68.a'da 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış nikel metali numunelerinin XPS grafikleri verilmiştir. Yakıt pili performanslarında ticari katalizörün üzerinde olan numunelerin XPS ölçümleri alınmıştır ve bunlar sırasıyla a) 0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt olarak verilmiştir. Katalizörlerin ince film nikel metali kaplaması kaynaklı ilk sonuçlarda saf nikel sonucu beklensede sonuçlar daha çok literatürdeki NiO içeren piklerle uyushmaktadır ve detaylıca incelenmiştir (Robert and Smart, 1984).

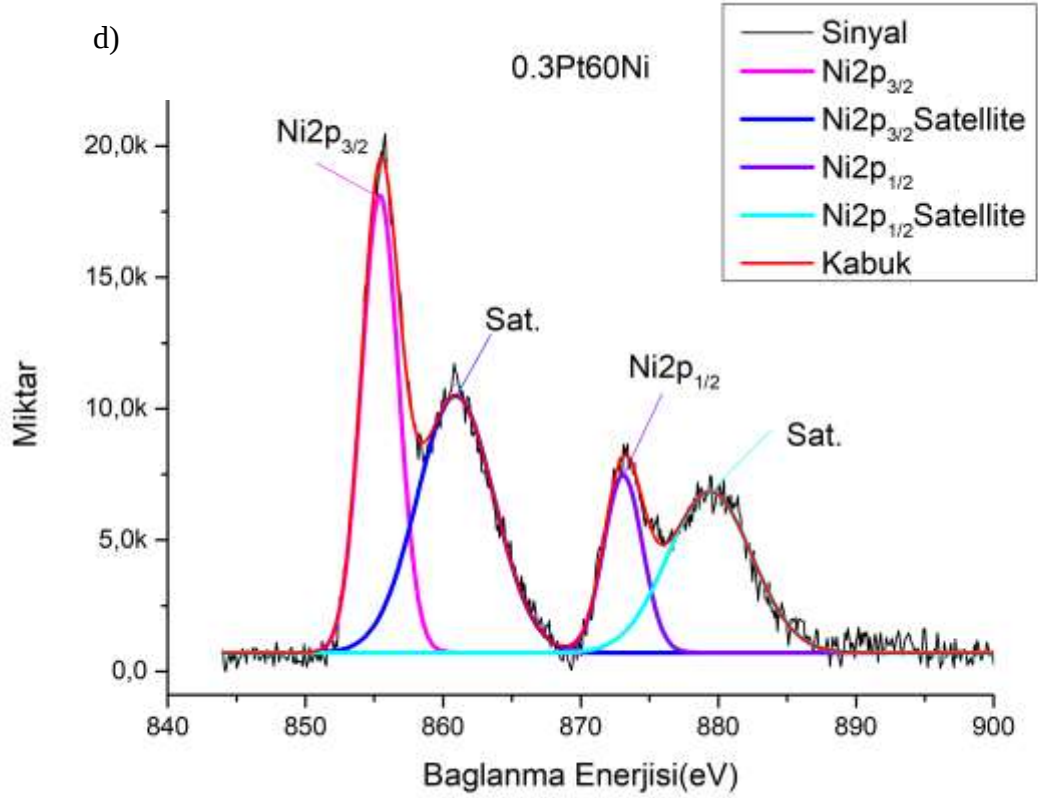
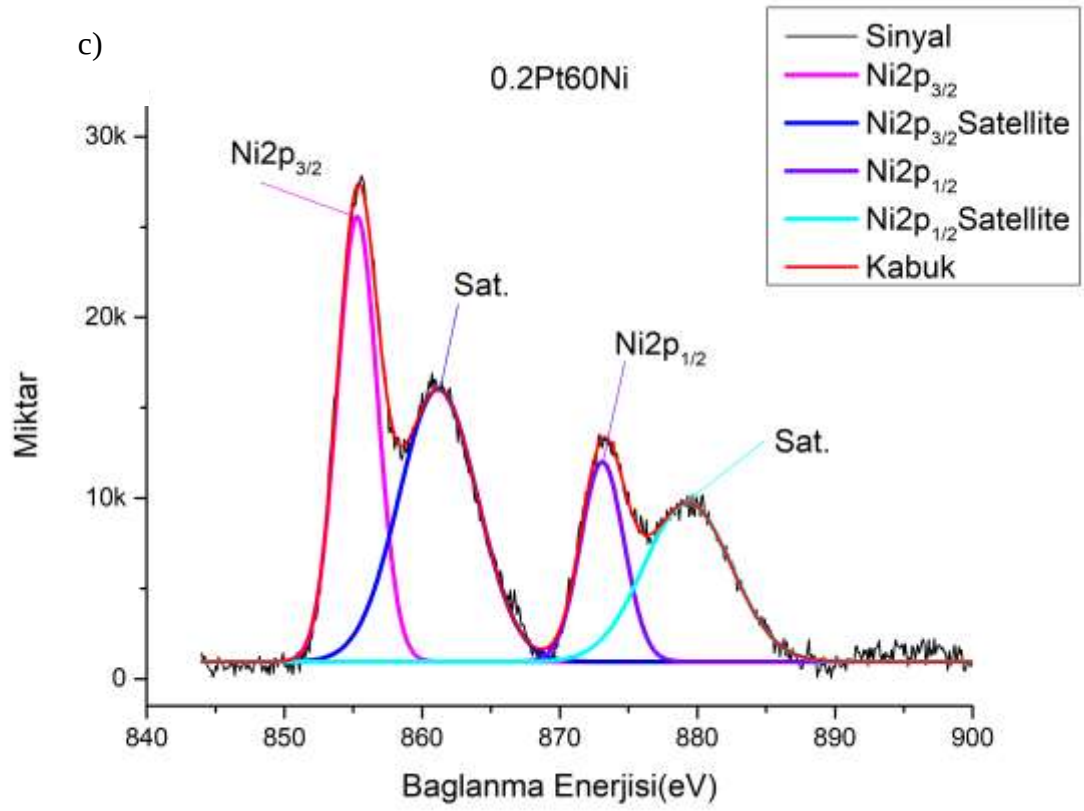
a)



b)



Şekil 68. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Ni XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt

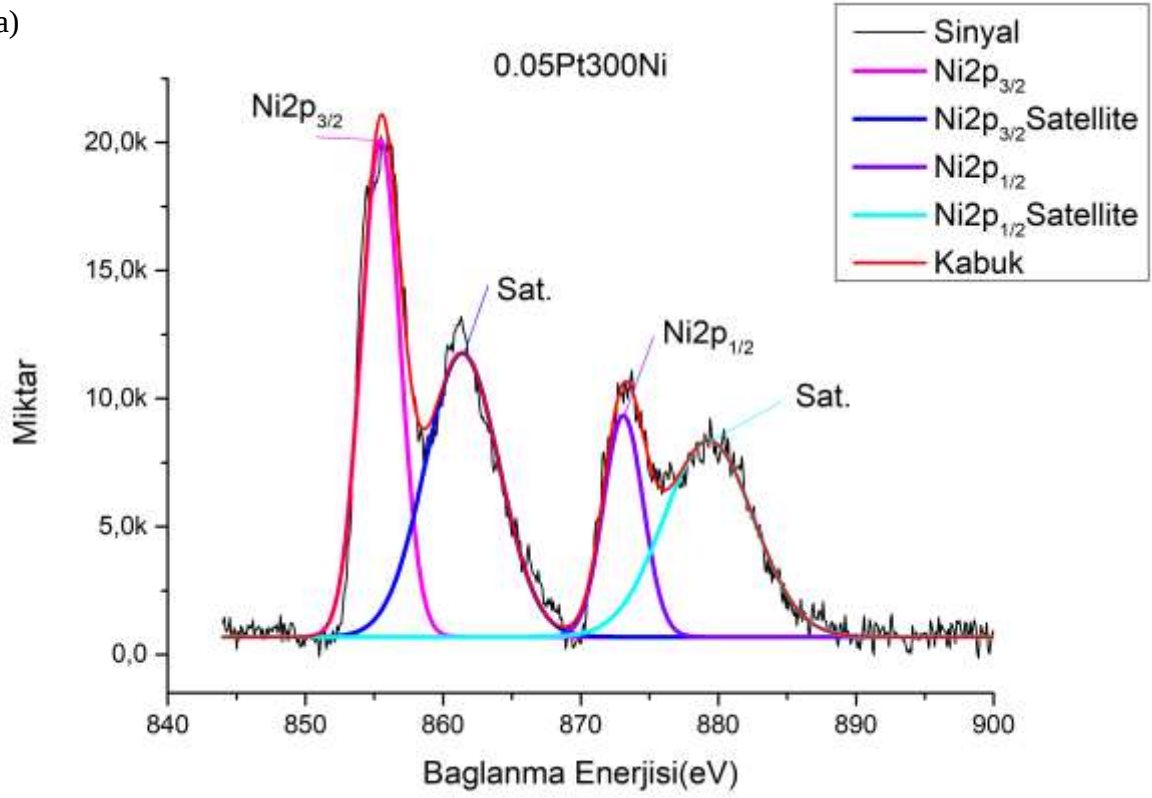


Şekil 68. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Ni XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt (devam)

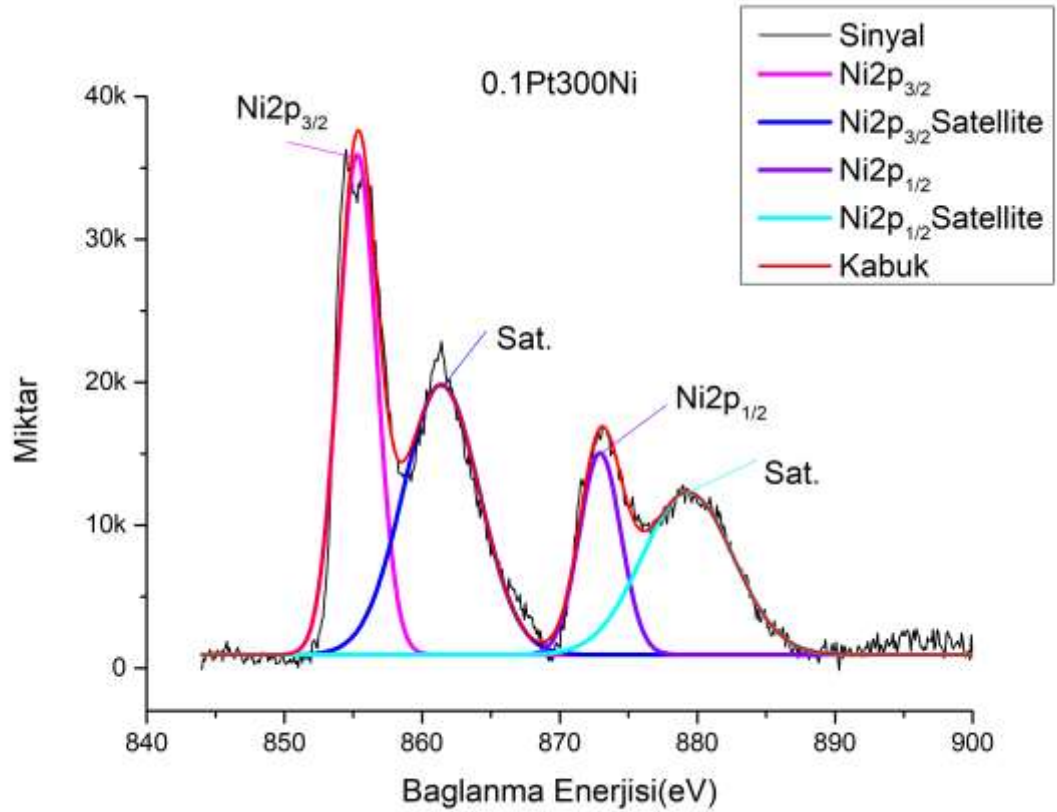
Yüzeyine nikel metali ince film kaplama yapılmış numunelerin nikel 2p spektrumu, $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ bileşenlerine ayrılan spin-yörüngesini gösterir ve her iki bileşen de niteliksel olarak aynı kimyasal bilgiyi içerir. Ni2p spektrumunun satellite pikleri özelliklerini kullanılarak Ni oksidasyon kontaminasyonlarını ayırt etmek mümkündür. XPS grafikleri 60 ve 300 saniye süre farkı ile yapılan kaplamalardaki nikel piklerinin artan şiddeti ile metalik türlerin artışının zamanla değişen kaplama süresi ile değiştiği desteklemiştir. Şekil 68.a' dan 0,05Pt60Ni numunesi için Ni^{+2} bağlanma enerjileri 855,7 eV ve 873,6 eV'de pik vermektedir. İlk pik 855,7 eV literatüre uygun olarak Ni $2p_{3/2}$ 'de beta NiOOH durumuna atfedilir. Beta NiOOH, 2 :1 oranında Ni (III): Ni (II) değerliğine sahiptir ve beta NiOOH (+2 pozisyonu) toplam %100 için 3+ ve 2+ değerlikleri için tepe yüzdeleri oranlarıdır (Biesinger *et al.* 2011). NiOOH zirvesinin 854.3 eV'de gözlemlenmesinin nedeni, atmosferik maruziyet nedeniyle numune yüzeyinin hidroksillenmiş olmasıdır. Satellite yani uydu pikleri ise 861,3 eV'de ve 879,2 eV'de gözlemlenmiştir (Robert and Smart,1984). Şekil 68.b' den 0,1Pt60Ni numunesinde ise Ni $2p_{3/2}$ bağlanma enerjileri 854,2 eV ve 872,0 eV'de pikler görülmektedir. 854,2 eV ile $2p_{3/2}$ 'de Ni^{+2} varlığı temsil edilir (Chen *et al.* 2020). Ni^{+3} pikleri ise 872,0 eV'de ve 878,4 eV'de belirlenmiştir. Şekil 68.c' den 0,2Pt60Ni numunesinin $2p_{3/2}$ de Ni^{+2} bağlanma enerjileri 855,3 eV ve 873,0 eV'de pikler gözlemlenmiştir. İlk pikin fiti olan 855,3 eV ile literatüre uygun $2p_{3/2}$ 'de beta NiOOH (+3 pozisyonu) varlığına (Biesinger *et al.* 2011) ve nikel $2p_{1/2}$ pikleri ise 861,1 eV'de ve 879,3 eV'de gözlemlenmiştir. Şekil 68.d' den 0,3Pt60Ni numunesinde ise Ni^{+2} bağlanma enerjileri 855,4 eV ve 873,0 eV'de pikler belirlenmiştir. 855,4 eV piki ile $2p_{3/2}$ 'de NiO varlığı gözlemlenmiştir (Biesinger *et al.* 2011). Ni^{+3} ise 860,9 eV'de ve 879,3 eV'de gözlemlenmiştir. XPS ölçümleri sonucunda hazırlanan grafiklerde fit pikleri oldukça nettir ve bu da oluşturulan nikel filminin homojen olduğunu ancak hava ile temas halinden kaynaklı oksitlenme kontaminasyonunun nikel ile yaptığı bağları pik bölgeleri ile değiştiği açıkça gözlemlenmiş, literatüre uygun olarak değerlendirilmiştir. 0,2Pt60Ni numunesinin +3 pozisyonuna uygun davranışı yakıt pili performansının daha düşük olmasını destekler niteliktedir. Hazırlanan katalizörler arasından en iyi performansa sahip olan 0,3Pt60Ni numunesinin NiO yönelimli davranışı bağ yapma yetkinliğini yüzay aktif olma durumunu niteler (Chen *et al.* 2020).

Şekil 69'da 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış nikel metali numunelerinin XPS grafikleri verilmiştir.

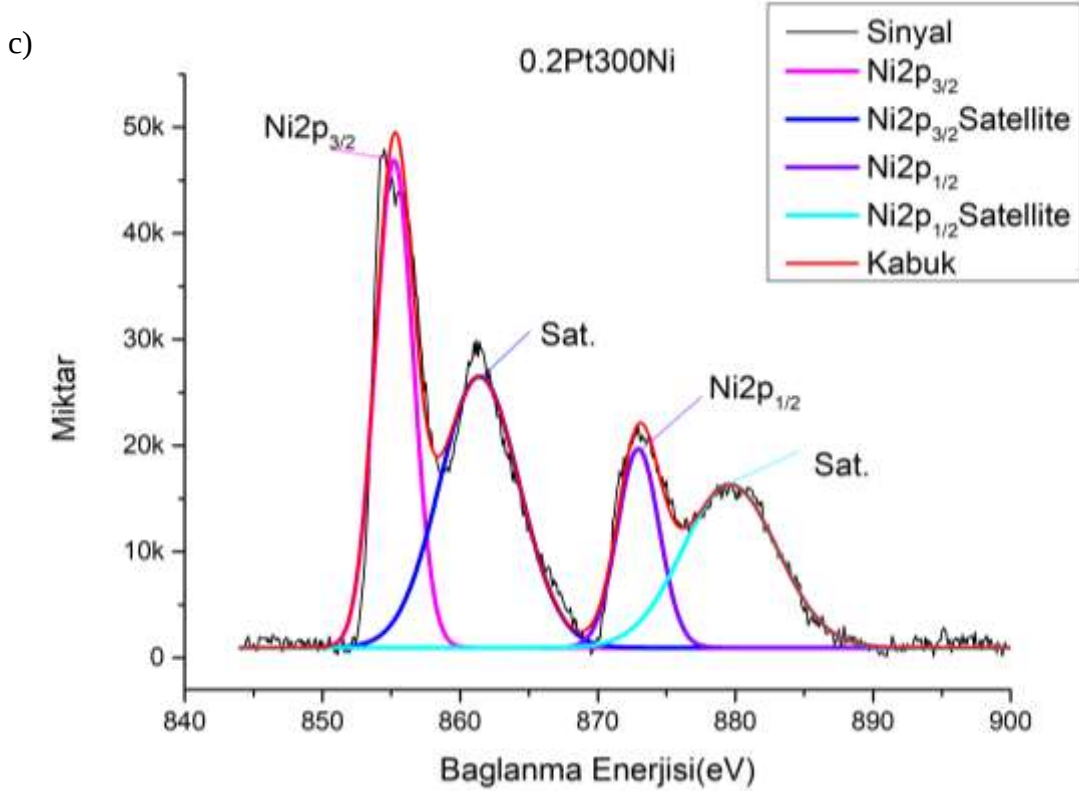
a)



b)



Şekil 69. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Ni XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt



Şekil 69. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Ni XPS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt (devam)

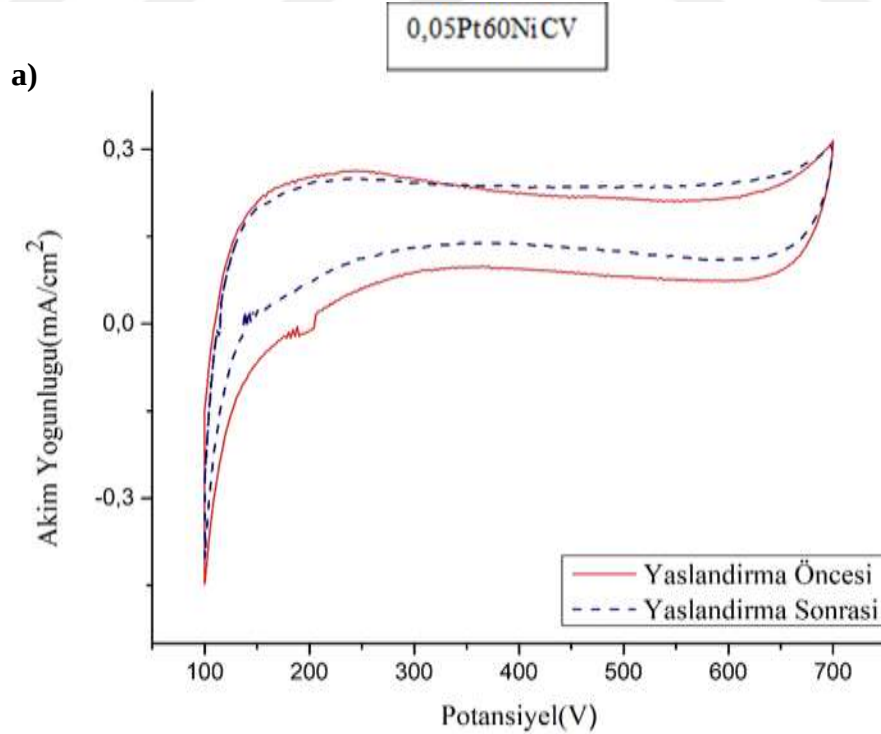
XPS analizi ile 300 saniye süre ile nikel metali ile kaplama yapılmış numunelerin yüzey kimyası incelenmiş ve 60 saniye kaplama yapılan numunelerle kıyaslanarak pik fitleri incelenmiştir. Şekil 69'da 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış nikel metali numunelerinin XPS grafiklerinde 60 saniye saçtırma yapılmış numunelere göre daha yüksek şiddetlerde nikel pikleri gözlemlenmiştir. Bu pikler nikel metali varlığının yanında iki saçtırma süresi arasındaki kaplama miktarı farklılığını da desteklemiştir. Şekil 69.a'dan 0,05Pt300Ni numunesi için Ni^{+2} $2p_{3/2}$ bağlanma enerjileri 855,4 eV ve 873,1 eV'de pik vermektedir. İlk fit piki 855,4 eV literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ 'de NiO durumuna atfedilir. Ni^{+3} pikleri ise 861,3 eV'de ve 879,2 eV'de gözlemlenmiştir (Biesinger *et al.* 2011). Şekil 69.b'den 0,1Pt300Ni numunesinde ise $2p_{3/2}$ de Ni^{+2} bağlanma enerjileri 855,3 eV ve 872,9 eV'de pikler görülmektedir. 855,3 eV fit piki ise literatüre uygun NiOOH durumuna atfedilir ve $2p_{3/2}$ 'de güçlü bir Ni^{+2} pikine ve nikel metalinin oksidasyonundan NiO oluşumuna atfedilir.

Ni^{+3} pikleri ise 861,3 eV'de ve 879,3 eV'de belirlenmiştir (Biesinger *et al.* 2011). Şekil 69.c'den 0,2Pt300Ni numunesinin $2p_{3/2}$ de Ni^{+2} bağlanma enerjileri 855,2 eV ve 872,9 eV'de pikler gözlemlenmiştir (Liu *et al.* 2015). XPS ölçümleri sırasında hava atmosferine maruz kalan nikel metali ince film kaplanmış numuneler, 855,2 eV ile NiO zirvesinin artışı olarak gözlemlenir. Yapılan XPS çalışmalarında Ni^{+2} tepelerinin kristalitesinin sonucu atomlar arası, yerel elektronik eşleşme veya tarama etkisi ile Ni^{+2} tepelerinin birbirinden ayrık ve literatüre

uygun olmasıdır. XPS ölçümleri alınan numuneler arasında 0,2Pt300Ni numunesi bağlanma durumunun NiOOH yapısı kaynaklı en 60 saniye nikel metali kaplı numuneye göre daha yüksek pil performansı sergilemiş olması yüzey kimyası ile açıklanabilmektedir. Diğer numunelerin yakıt pili performansları ticari katalizörün üzerine çıkmadığı için XPS analizi uygulaması yapılmamıştır. XPS sonuçları oksit tepeleri açıkça göstermektedir ki artan nikel metali miktarı artan oksitlenme ve Ni atomları için farklı bağlanma yapıları olarak karşımıza çıkmıştır.

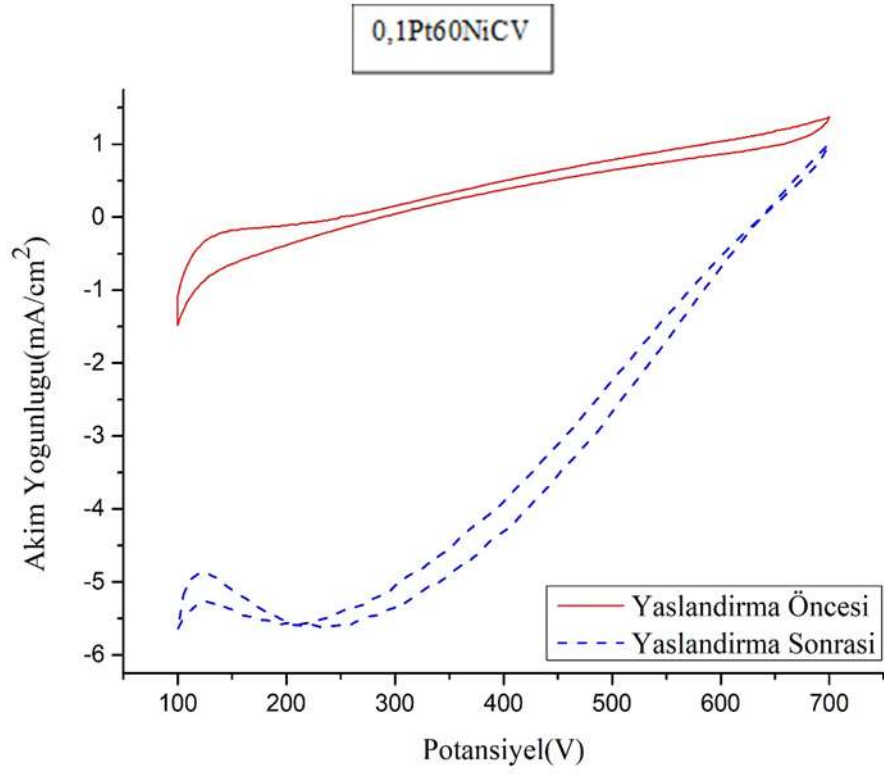
Nikel metali çevrimsel voltametri sonuçları

Nikel metalinin magnetron saçırma yöntemiyle ince film olarak kaplandığı farklı miktarlarda Pt/C katalizör içeren elektrotlar anot ve membran ile bir araya getirilerek MEA yapıları oluşturulmuştur. Hazırlanan MEA'ların elektrokimyasal karakterizasyonu, tipik iki elektrotlu in-situ çevrimsel voltametri yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. MEA'ların CV analizleri yakıt pili istasyonu ve daha önce bahsedilen yakıt pili sistemlerinde yapılmıştır. Yüzey alanının $4,41 \text{ cm}^2$ olarak alınmış, ECSA ve akım yoğunluğu eğrileri de bu alan üzerinden hesaplanmıştır. Yaşlandırma yapılmış numunelerin çevrimsel voltametri değerleri yaşlandırma öncesi ve sonrası olarak grafik edilmiş ve kendi aralarında kıyaslanmıştır. Şekil 70'de 60 saniye süre ile kobalt metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin çevrimsel voltametri sonuçları verilmiştir.

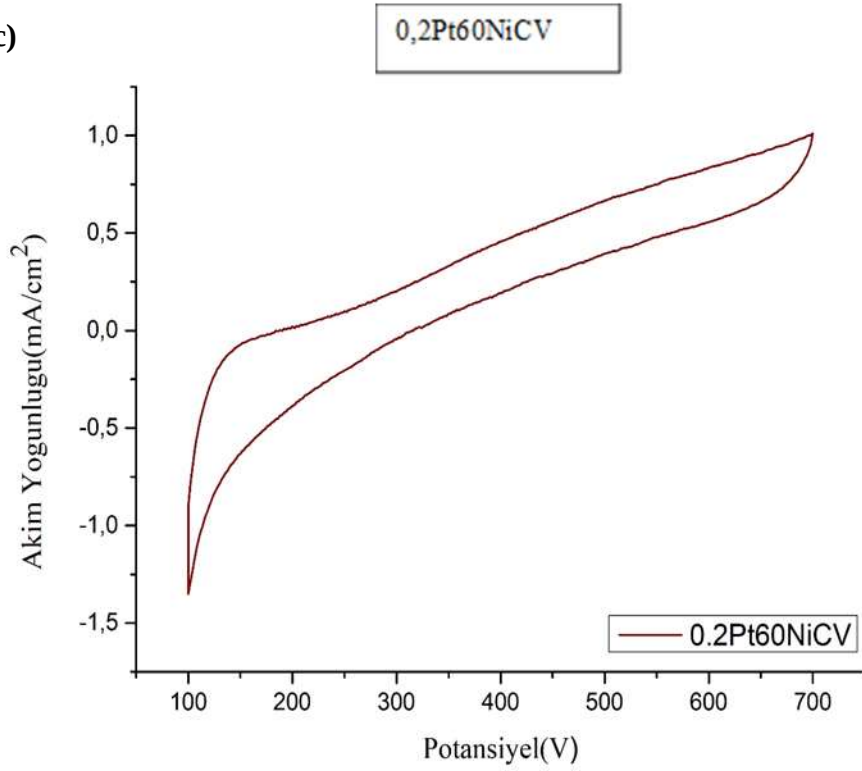


Şekil 70. 60 saniye süre ile saçırma yapılmış Ni çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

b)

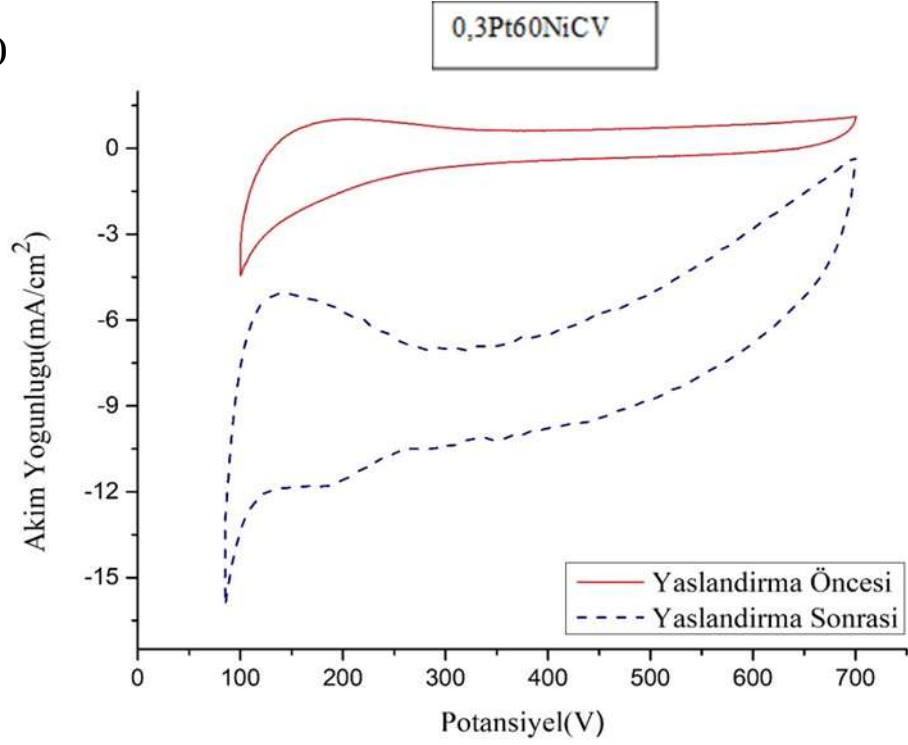


c)

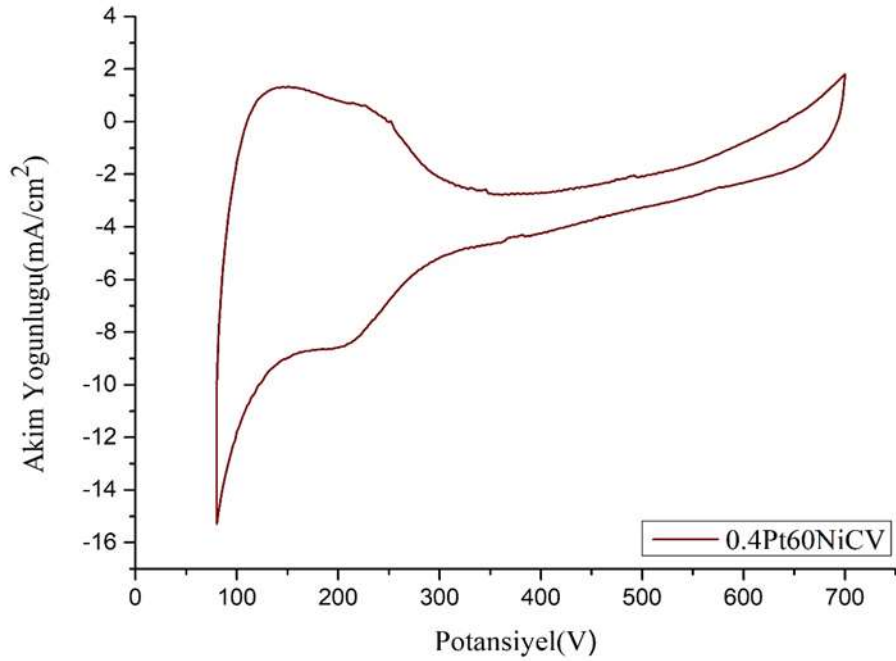


Şekil 70. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

d)



e)



Şekil 70. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Ni çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

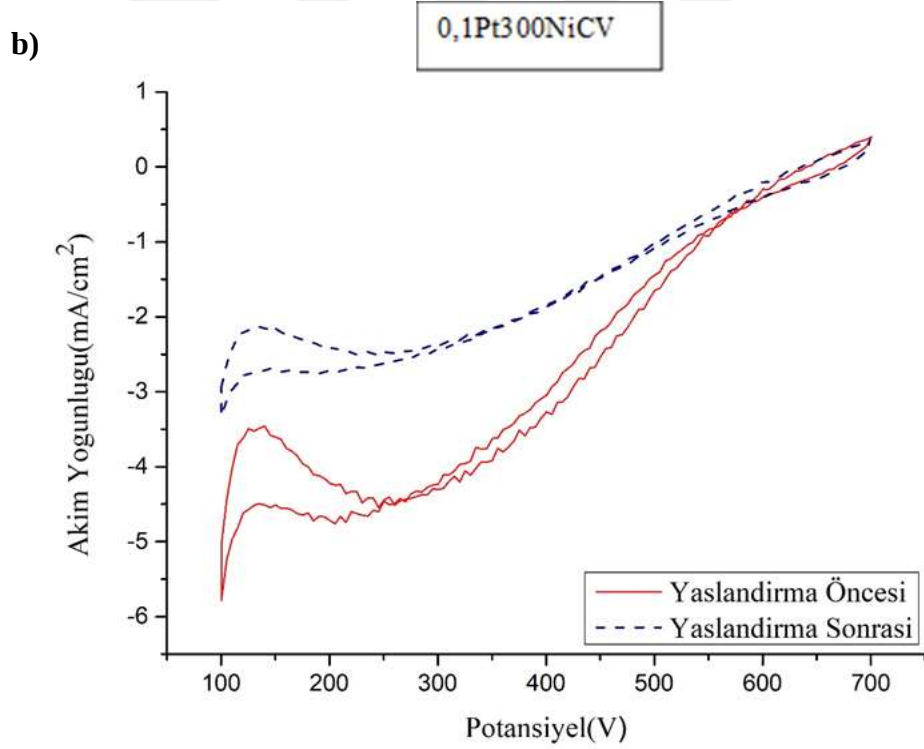
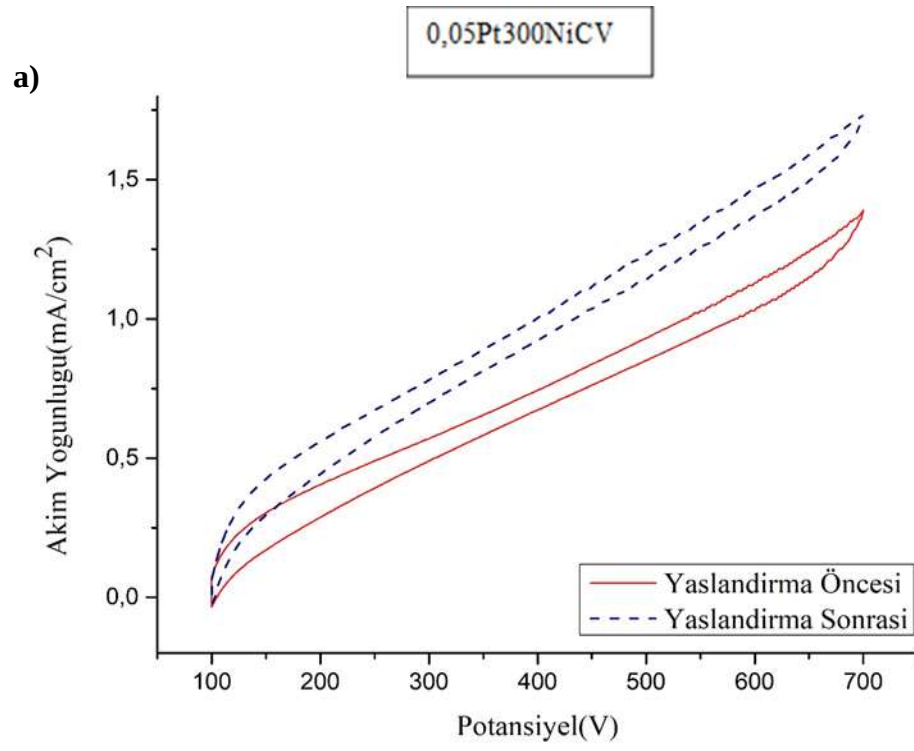
Tablo 21’de 60 saniye nikel metali ile saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları hesaplanmış ve tablo halinde verilmiştir.

Tablo 21. Nikel metali ile 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

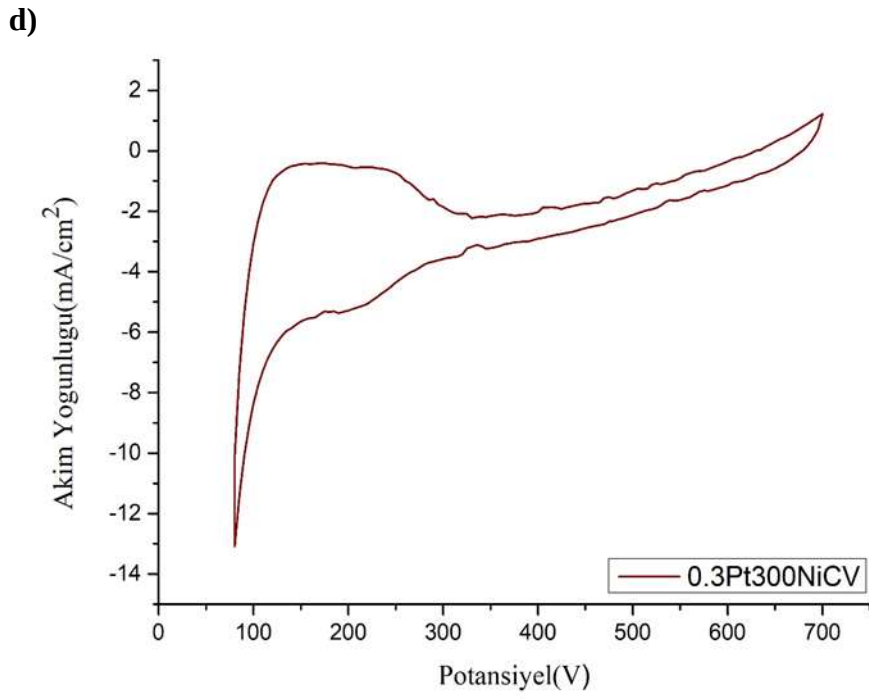
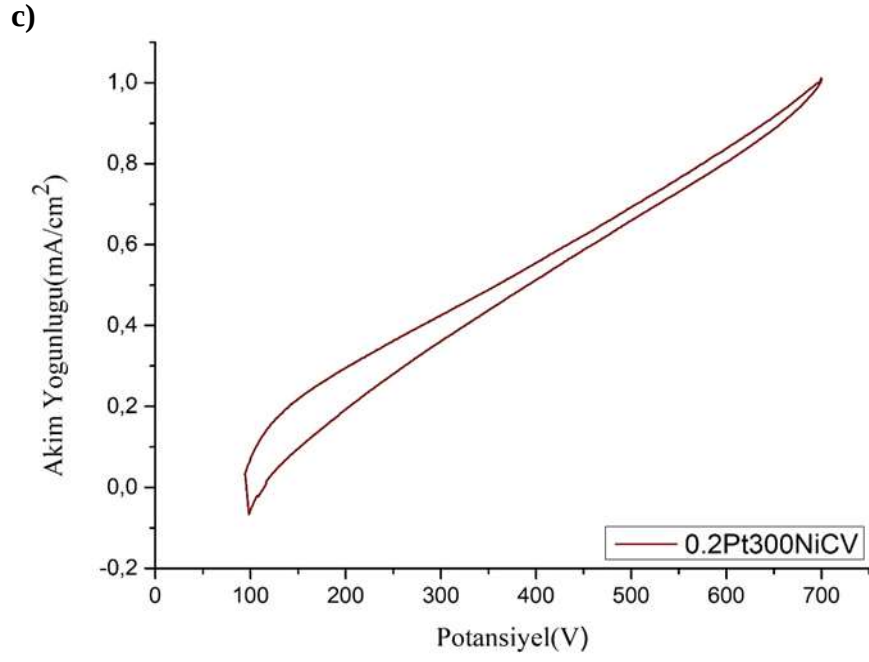
Katalizör	Yaşlandırma Öncesi ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Yaşlandırma Sonrası ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
0,05Pt60Ni	19,2	12,63
0,1Pt60Ni	15,36	6,62
0,2Pt60Ni	5,97	-
0,3Pt60Ni	27,73	111,62
0,4Pt60Ni	124,67	-

Diğer metal türlerinde olduğu gibi nikel metali içinde yaşlandırma ve empedans verileri hem kendi aralarında hem de aynı miktar ticari katalizör ile kıyaslanmış uygulanan ince film metalinin etkisi yüzeydeki katalizör kalınlığından bağımsız olarak incelenmiştir. Tablo 5’de farklı miktarlarda ticari katalizör tanaka içeren pillerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları verilmiş, yüzde kayıplar hesaplanmış ve Tablo 21 ‘de nikel metali için de bu veriler referans alınmıştır. Voltametri diyagramındaki yaşlandırma öncesi ve sonrası eğrinin bölgesel değişimi anodik reaksiyon sonucu oluşan negatif kaymadır. Nikel metali yaşlandırma sonrasında negatif bölgelerden akım cevabı verebilmektedir. Katalizör yüzeyindeki oksitlenme durumu CV diyagramında karşımıza eğrilerin anodik yönde kayması olarak çıkmaktadır. Ticari katalizörlerin yaşlandırma yaptıktan sonra artan ECSA değerleri göstermektedir ki 1000 döngü yaşlandırmanın yerinde (in situ) koşullar için az olduğunu vurgulamıştır. 0,3Pt60Ni numunesinin yakıt pili performansının ticari katalizörün neredeyse iki katı oluşu ECSA değerleri arasındaki kat kat fark ile kendini göstermektedir. XPS ölçümleri ile de yüzey kimyası en güçlü NiO şeklinde çıkan 0,3Pt60Ni numunesinin ECSA değerleri de bu performans farkını açıklar niteliktedir.

Şekil 71’de 300 saniye süre ile nikel metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin çevrimsel voltametri sonuçları verilmiştir.

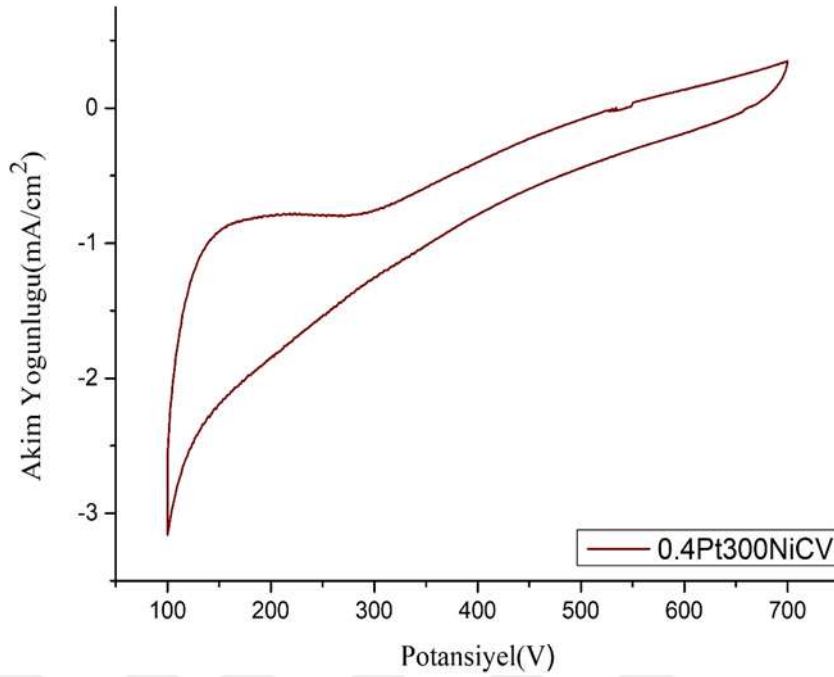


Şekil 71. 300 saniye süre ile saçırma yapılmış Ni çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt



Şekil 71. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Ni çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

e)



Şekil 71. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Tablo 22 'de 300 saniye nikel metali ile saçırtma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları hesaplanmış ve tablo halinde verilmiştir.

Tablo 22. Nikel metali ile 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

Katalizör	Yaşlandırma Öncesi ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Yaşlandırma Sonrası ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
0,05Pt300Ni	4,65	5,79
0,1Pt300Ni	32,79	18,14
0,2Pt300Ni	0,53	-
0,3Pt300Ni	141,24	-
0,4Pt300Ni	8,08	-

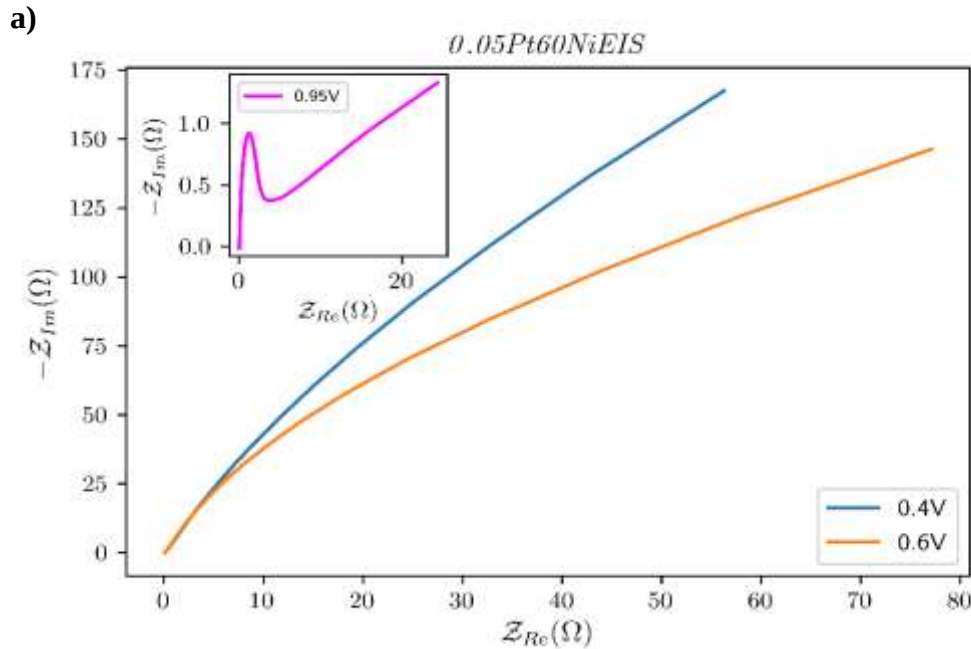
Yaşlandırma yapılan 300 saniye nikel metali kaplaması yapılmış numuneler kendi aralarında ve ticari katalizör ile Tablo 22'de kıyaslanmıştır. Ticari numune ile 0,1Pt300Ni numunesi ECSA değerleri arasında beş katından fazla kayıp söz konusudur. Nikel metali kaplanmış diğer 300 saniye numunelerinin performansları ticari örneğin üzerinde olmadığı için yaşlandırma testi uygulanmamıştır.

Diğer metal türlerinde her iki kaplama süresi içinde yaşlandırma testleri yüzeyinde platin miktarı en az numuneler daha iyi sonuçlar gösterirken nikel metali 300 saniye kaplama yapılan numune ticari katalizörün yarısı kadar bir performans sergilemiştir.

Nikel metali elektrokimyasal empedans sonuçları

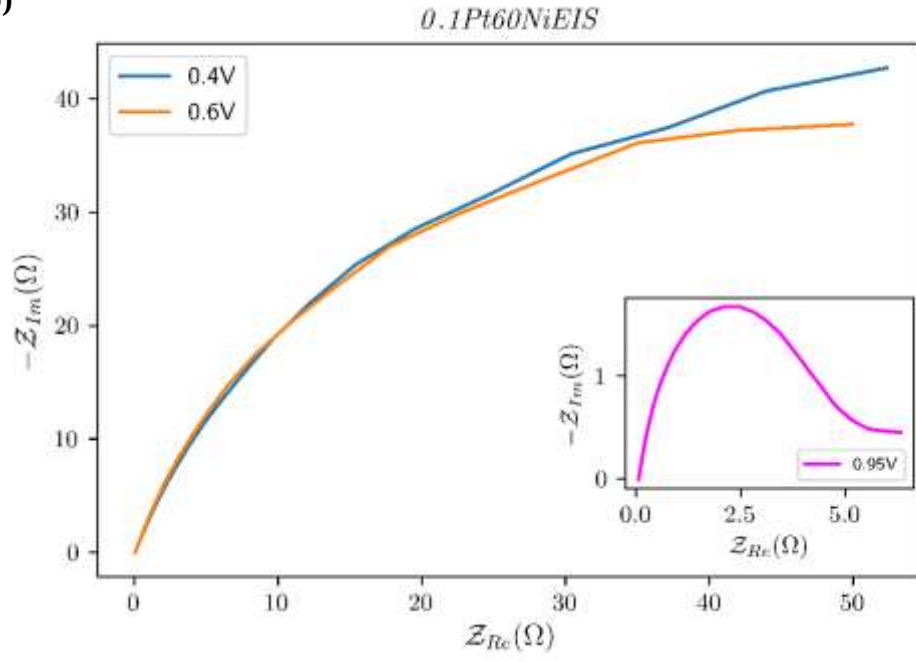
Katot katalizör yüzeyine nikel metali kaplaması yapılan numuneler anot ile bir araya getirilerek MEA'lar oluşturulmuş ve MEA haline getirdiğimiz elektrotların yakıt pilindeki kayıplarını belirleyebilmek adına elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Çevrimsel voltametri uygulamasındaki bağlantı, ortam koşulları ve aynı potansiyostat kullanılarak ölçümler alınmıştır. Yakıt pili test istasyonuna daha önceki empedans ölçülerinde olduğu gibi hidrojen ve oksijen gazı beslemesi yapılmıştır. MEA'yı karakterize etmek için potansiyostatik empedans ölçümlerinde hücre elektrotlarına, elektrot kinetiğinin baskın olduğu, ohmik ve kütle taşıma katkısının minimum olduğu açık devre voltajı (OCV) etrafında da gerçekleştirilmiştir. 0,95V uygulanması OCV ölçümüdür ve grafiklerde inset olarak her yakıt pili için ayrıca verilmiştir.

Şekil 72'de 60 saniye süre ile nikel metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonuçları verilmiştir.

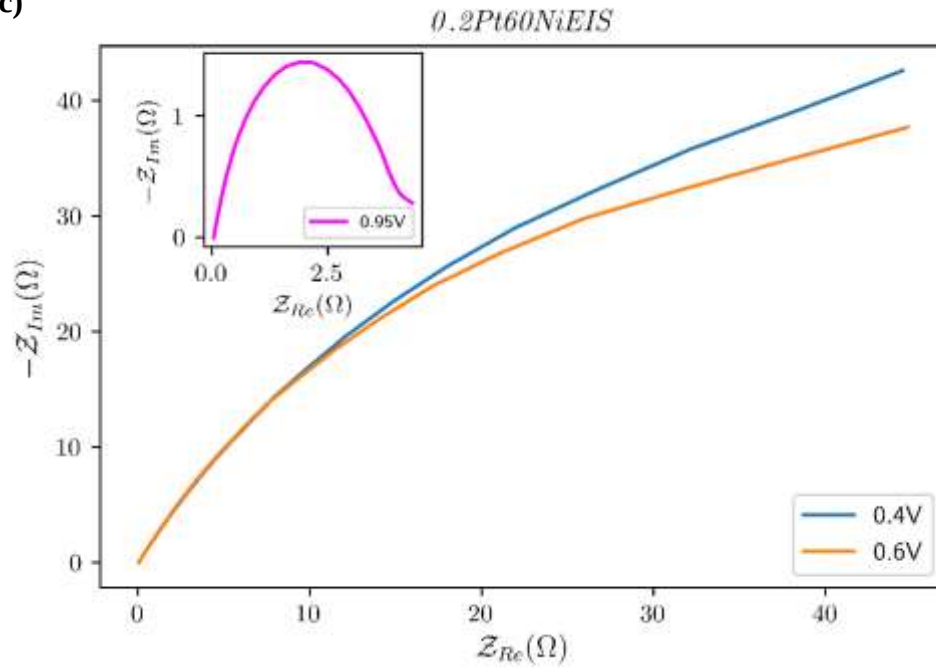


Şekil 72. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

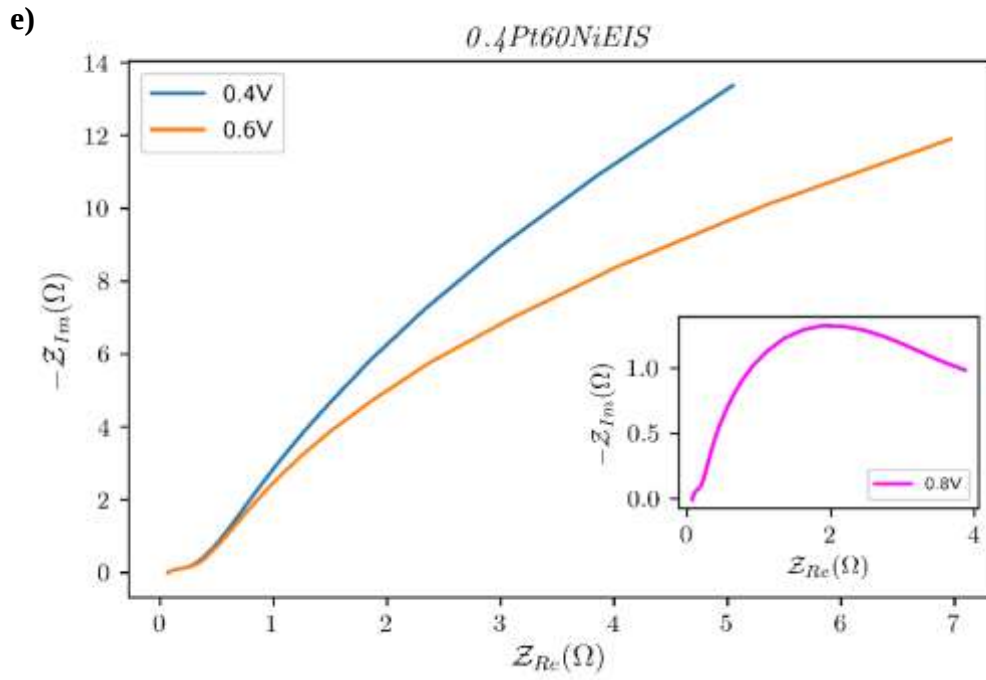
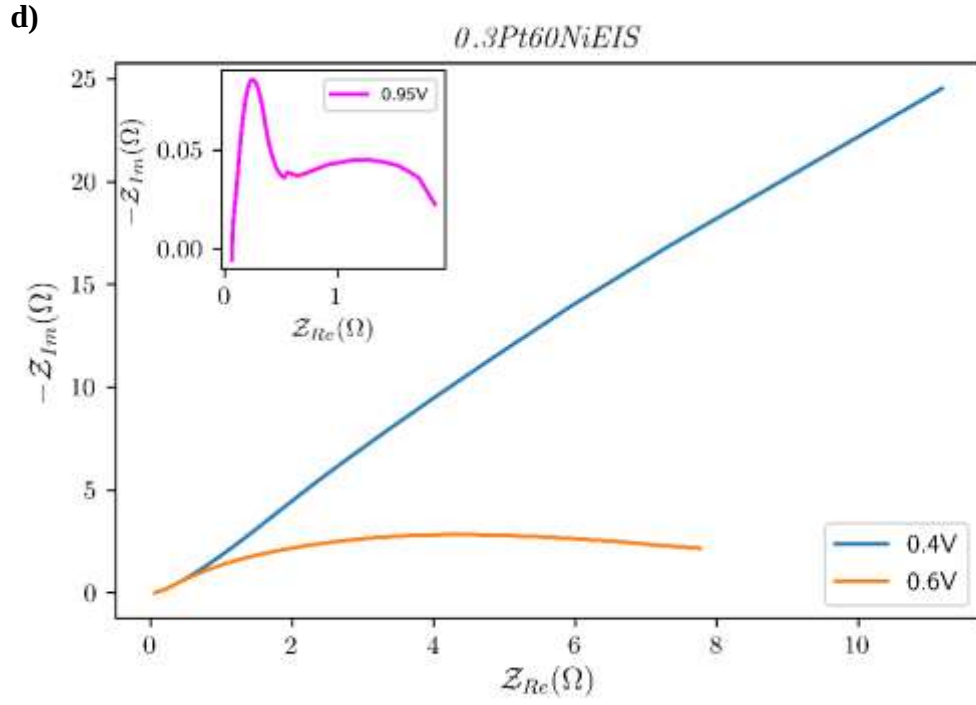
b)



c)



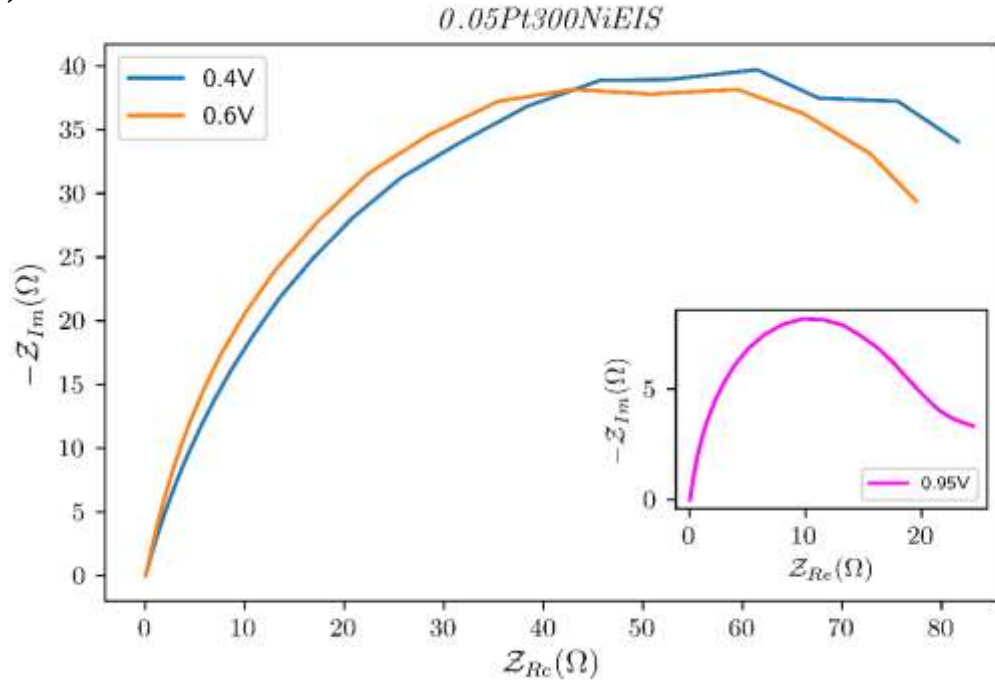
Şekil 72. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)



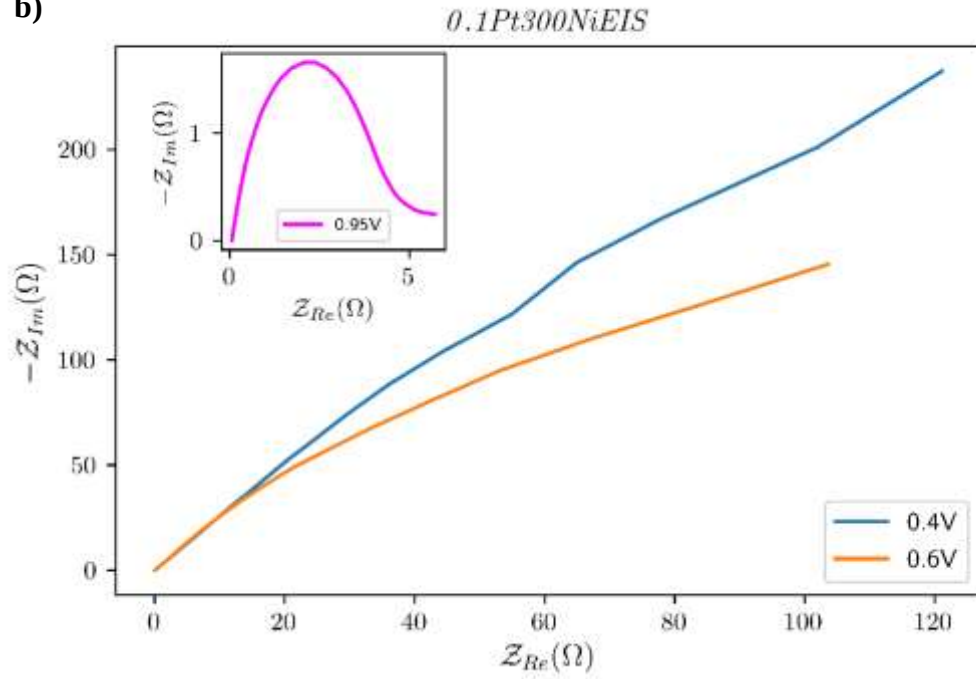
Şekil 72. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Şekil 73’de 300 saniye süre ile nikel metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonuçları verilmiştir. Farklı miktarlarda Pt/C katalizör ve nikel metali yüklemelerine ait Nyquist diyagramları hazırlanan katalizörlerin elektriksel dirençleri hakkında bilgi vermektedir.

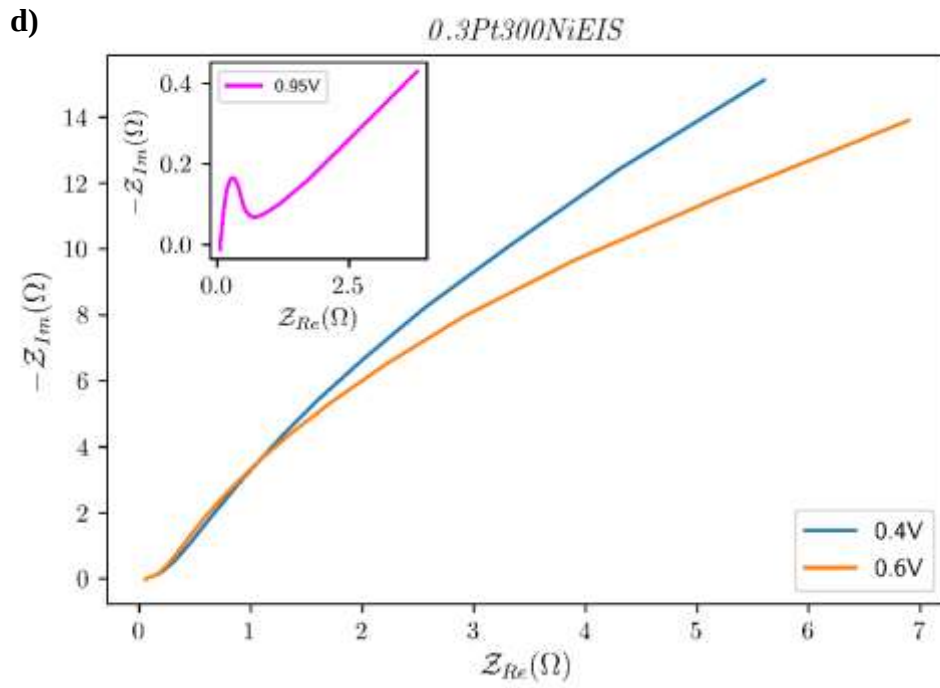
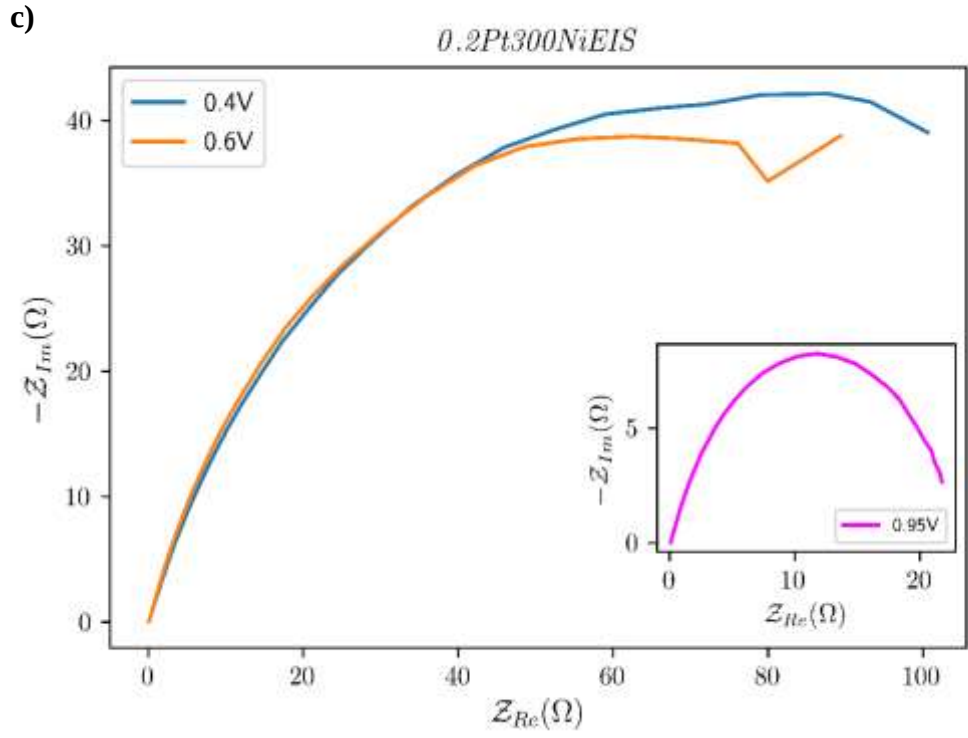
a)



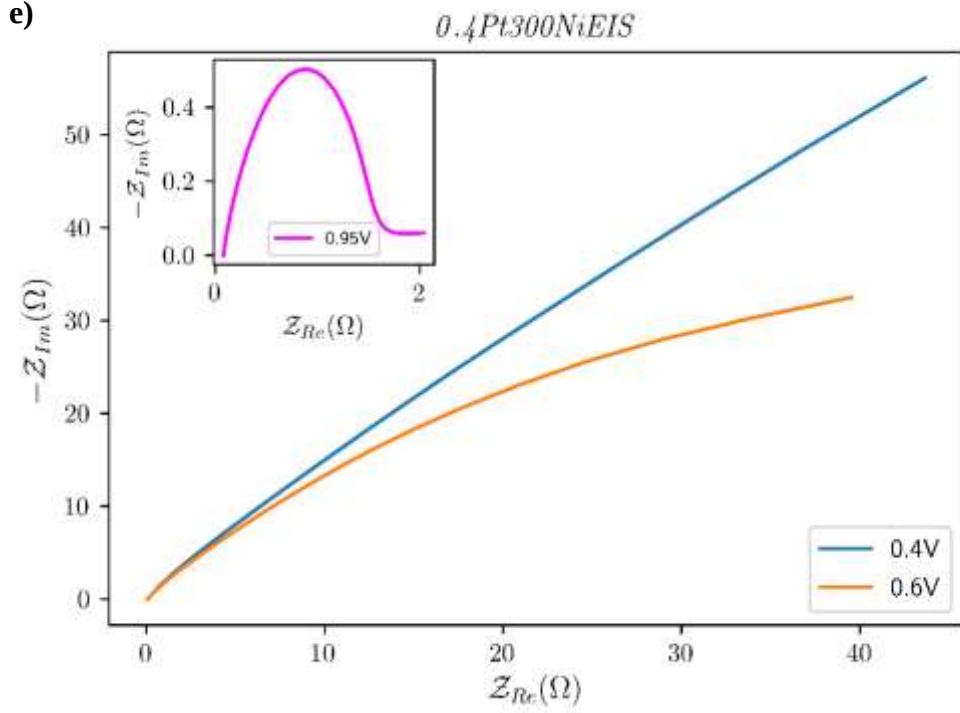
b)



Şekil 73. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt



Şekil 73. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)



Şekil 73. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Ni Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Tablo 23’de 0,05Pt içeren 60 ve 300 saniye Ni saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir

Tablo 23. 0,05Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Ni saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.05Tanaka	0,33	2539,28	659,30	6,09.10 ⁻⁰⁶
0.05Pt60Ni	0,25	1957,60	0,01	0,38
0.05Pt300Ni	0,01	426,23	0,55	0,49
0.05TanakaA	0,10	2804,76	0,35	3,17
0.05Pt60NiA	0,16	1369,31	0,24	0,35
0.05Pt300NiA	0,30	345,70	1,41.10 ⁻⁰⁶	0,24

Tablo 23’de nikel metali kaplaması yapılarak hazırlanan numunelerden Şekil 72.a ‘dan 0,05Pt60Ni numunesinin toplam ohmik direnci ticari katalizöre göre cm² başına daha az gelmiştir. Ticari katalizörün RHF değeri 0,33 Ohmcm² iken 60 saniye nikel kaplı numunenin 0,25 Ohmcm² ve Şekil 73.a ‘dan 300 saniye nikel kaplama yapılmış numunenin 0,01 Ohmcm²’dir.Başlangıç için ticari numuneden daha küçük değerler olarak görülsede yaşlandırma yapılmış ve çalıştırılmış pil sonrasında ticari katalizör ile aradaki farklar farklı

oranlarda değişmiştir. Yaşlandırma yapılan numunelerin RHF değerleri tanaka için 0,10 Ohmcm² iken 60 saniye nikel kaplı numune için 0,16 Ohmcm² ile ilk değerine göre yaklaşık yarıya düşmüştür. 0,05Pt300Ni numunesi içinde 0,30 Ohmcm² değerine yükselmiştir. 300 saniye nikel kaplama numunenin toplam direncin yaşlandırma öncesinde ve sonrasında kat kat fark etmesi yakıt pili performansındaki düşüşü desteklemektedir. Yüzey kimyasında bozulmalar 300 saniye nikel metali kaplama yapılmış numune için toplam direnç farkı olarak karşımıza çıkmıştır. Yaşlandırma öncesi ve sonrası değerler ticari katalizör ile kıyaslandığında katot yük aktarım direnci Rct(C) ticari numune 659,30 Ohmcm² iken 0,05Pt60Ni numunesinde 0,01 Ohmcm² ve 0,05Pt300Ni numunesinde 0,55 Ohmcm² değeri ile kat kat daha yüksektir. Yaşlandırma sonrasındaki değerler ticari katalizör için 0,35 Ohmcm² ve 60 saniye nikel metali numunesi için 0,24 Ohmcm², 300 saniye nikel metali numunesi için ise 1,40.10⁻⁰⁶ Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Rmt kütle transfer direnci değerlerinde ise ticari numune 6,09.10⁻⁰⁶ Ohmcm² nikel metali kaplama yapılan numunelerden 0,05Pt60Ni 0,38 Ohmcm² ve 0,05Pt300Ni 0,49 Ohmcm² değerleri ile ticari numuneden kat kat daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Yaşlandırma sonrası ticari numune değerlerinde büyük farklar gözlemlensede nikel kaplama yapılan numunelerdeki kütle transfer dirençlerinde büyük değişimler olmamıştır. Kütle transfer dirençlerinin daha yüksek olması yüzeye kaplanan metalin ortamdaki transfere engel olduğunun destekçisidir.

Tablo 24’de 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Ni saçtırma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 24. 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Ni saçtırma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF(Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.1Tanaka	0,09	59,10	484,22	0,22
0.1Pt60Ni	1,59.10 ⁻¹¹	227,74	185,14	0,25
0.1Pt300Ni	2,32.10 ⁻⁰⁶	2403,45	0,79	0,40
0.1TanakaA	0,25	251,11	692,82	0,01
0.1Pt60NiA	6,33.10 ⁻⁰⁸	25,10	0,46	256,36
0.1Pt300NiA	3,15.10 ⁻⁰⁸	6509,16	0,94	2,65

Tablo 24 ‘den RHF toplam ohmik direnç ticari numunede 0,09 Ohmcm² iken Şekil 72.b ‘den 0,1Pt60Ni numunesinin de 1,59.10⁻¹¹ Ohmcm²’dir. Şekil 73.b ‘dan 0,1Pt300Ni numunesinde ise 2,32.10⁻⁰⁶ Ohmcm² ile ticari numuneden çok daha düşük direnç değerleri gözlemlenmiştir. Yaşlandırma sonrası ise ticari numunde yaklaşık üç katı artış yönünde değişim

görülürken 60 saniye numunesinde $6,33 \cdot 10^{-08}$ Ohmcm² ve 300 saniye nikel metali numunesinde $3,15 \cdot 10^{-08}$ Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Yaşlandırma sonrası alınan bu değerler ticari numuneye göre çok daha düşük olan toplam direnç, iki farklı zaman içinde hazırlanan numunelerin ticari katalizörden daha fazla yakıt pili performans sergilemesine olanak sağlamaktadır. Rct yük aktarım dirençlerinde ise 300 saniye kaplamam yapılmış numunede ticari katalizörün direnç değerlerinin kat kat düştüğü gözlemlenmiştir. 0,1Tanaka numunesi 484,22 Ohmcm² değerinde iken 0,1Pt60Ni 185,14 Ohmcm² gibi daha düşük bir değerdedir. 0,1Pt300Ni numunesi ise 0,79 Ohmcm² değeri ile iki değerden de oldukça küçüktür. Yaşlandırma sonrası bu değerlerde ticari katalizör %43 oranında direnç artışı gözlemlenirken 60 saniye nikel kaplama yapılan numunenin dirençi yüzde çok büyük oranda azalmıştır. 300 saniye nikel kaplama yapılan katalizörde ise direnç artışı gözlemlenmiştir. Bu fark XPS grafiklerindeki 0,1Pt300Ni numunesi için güçlü Ni⁺² varlığı ile desteklenmektedir. Rmt kütle aktarım direncinde ise ticari numune 0,22 Ohmcm² iken 0,1Pt60Ni 0,25 Ohmcm² ve 0,1Pt300Ni 0,40 Ohmcm² gibi değerler gözlemlenmiştir. Diğer metal türlerinde ticari numuneye göre kütle aktarım dirençleri arasında çok büyük farklar gözlemlense de nikel metali için durum bundan farklıdır ve veriler yaşlandırma öncesi birbirine yakındır. Yaşlandırma sonrasında ise ticari katalizör 0,01 Ohmcm² 0,1Pt60Ni 256,36 Ohmcm² ve 0,1Pt300Ni 2,65 Ohmcm² değerleri elde edilmiştir. 0,1Pt300Ni numunesi yaşlandırma sonrası veriler ile de daha fazla yüzey aktif bir numune davranışı sergilediği gözlemlenmiştir.

Tablo 25’de 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye Ni saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir

Tablo 25. 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Ni saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct (C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.2Tanaka	0,25	704,28	$3,12 \cdot 10^{-08}$	26,47
0.2Pt60Ni	$2,92 \cdot 10^{-09}$	369,61	0,22	2,58
0.2Pt300Ni	0,32	117,18	493,92	$1,63 \cdot 10^{-06}$
0.2TanakaA	0,15	724,57	0,16	84,06
0.2Pt60NiA	-	-	-	-
0.2Pt300NiA	-	-	-	-

Tablo 25 ‘den RHF toplam ohmik direnç ticari katalizör tanakada 0,25 Ohmcm² iken Şekil 72.c ‘dan 0,2Pt60Ni $2,92 \cdot 10^{-09}$ Ohmcm² ve Şekil 73.c ‘den 0,2Pt300Ni için 0,32 Ohmcm² değerindedir. Yakıt pili performansları göz önüne alınarak hem 60 saniye hem de 300 saniye

nikel metali kaplanan numuneler ticari katalizörden daha fazla performans sergileyememiştir. Bu yüzden her iki numuneninde yaşlandırma testleri yapılmamıştır. Rct katot yük aktarım direnci ise ticari örnek de $3,12 \cdot 10^{-08} \text{ Ohmcm}^2$, 60 saniye nikel kaplama yapılan 0,2Pt60Ni için $0,22 \text{ Ohmcm}^2$ ve 0,2Pt300Ni için $493,92 \text{ Ohmcm}^2$ olarak belirlenmiştir. Yüklenen platin miktarı arttıkça yüzeye yapılan kaplama süresindeki artış ile katot yüzeyindeki direnç artışı gözlemlenmiştir. Rmt kütle aktarım direnci ise 0,2Tanaka için $26,47 \text{ Ohmcm}^2$ ve 0,2Pt60Ni için $2,58 \text{ Ohmcm}^2$ iken 0,2Pt300Ni için $1,63 \cdot 10^{-06} \text{ Ohmcm}^2$ olarak gözlemlenmiştir. Ticari katalizörün katot yüzeyi direncinin çok düşük olması nikel metalli numunelerin yakıt pili performansında ticari katalizörden daha fazla performans sergileyememesinin destekçisidir.

Tablo 26 'da 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Ni saçırtma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 26. 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye Ni saçırtma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm^2)	Rct(A) (Ohmcm^2)	Rct(C) (Ohmcm^2)	Rmt (Ohmcm^2)
0.3Tanaka	0,18	452,91	20,93	0,15
0.3Pt60Ni	$6,42 \cdot 10^{-13}$	0,37	0,29	39,21
0.3Pt300Ni	-	-	-	-
0.3TanakaA	$3,73 \cdot 10^{-09}$	2,68	0,44	1585,84
0.3Pt60NiA	0,55	2,44	1,20	1992,44
0.3Pt300NiA	-	-	-	-

Tablo 26 'dan RHF toplam ohmik direnç 0,3Tanaka için $0,18 \text{ Ohmcm}^2$ iken Şekil 72.d 'dan 0,3Pt60Ni için $6,42 \cdot 10^{-13} \text{ Ohmcm}^2$ olarak elde edilmiştir. Şekil 73.d 'dan 0,3Pt300Ni numunesinin yakıt pili performansı ticari katalizörün üzerine çıkmadığı için yaşlandırma testine tabi tutulmamıştır. Yaşlandırma testi sonrası direnç 0,3Tanaka için $3,73 \cdot 10^{-09} \text{ Ohmcm}^2$ iken 0,3Pt60Ni için $0,55 \text{ Ohmcm}^2$ olarak yaşlandırma öncesi verilerden çok farklı veriler elde edilmiştir. Ticari katalizörün toplam direnci pil çalıştırıldıkça azalma gösterirken yüzeyine 60 saniye nikel metali kaplama yapılmış numunenin toplam direnci yaşlanma uygulamasından sonra artmıştır. Toplam ohmik direnç değerleri 60 saniye nikel kaplama yapılan numunenin ticari katalizörden çok daha düşük olması yüksek performans verilerini destekler niteliktedir. Rct katot yük aktarım direncinde ise ticari katalizör $20,93 \text{ Ohmcm}^2$ iken 0,3Pt60Ni için $0,29 \text{ Ohmcm}^2$ olarak belirlenmiştir. Katot yük aktarım direnci de ticari katalizörden çok daha düşüktür. Yaşlanma testlerinden sonra ticari numunenin katot direnci önemli ölçüde azalırken nikel kaplama yapılmış numunenin direnci dört katı kadar artmıştır. Rmt kütle aktarım direnci

için ise ticari katalizör 0,15 Ohmcm² iken 0,3Pt60Ni için 39,21 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Yaşlanma testi sonrasında her iki numuneninde kütle aktarım direnci verileri yüksek oranda artmıştır. Diğer metal türlerinde de belirttiğimiz gibi katalizör destek yüzeyine uygulanan metal veya katalizör miktarındaki artış performans üzerinde negatif etkiler gösterebiliyor ve kütle aktarım direnci verilerinin yüksek olması bunun en temel sebeplerinden biridir.

Tablo 27 'de 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye Ni saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 27. 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye Ni saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

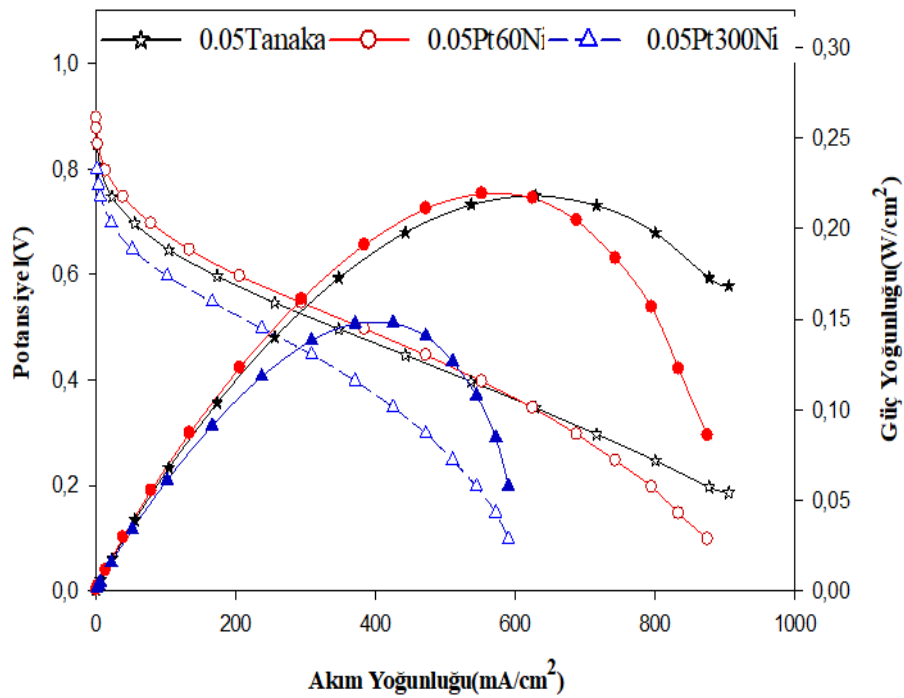
MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.4Tanaka	0,21	1,47	281,98	0,01
0.4Pt60Ni	0,33	46,05	1,46	5,25.10 ⁻⁰⁶
0.4Pt300Ni	0,21	353,82	38,82	0,15
0.4TanakaA	0,24	96,41	0,04	47,28
0.4Pt60NiA	-	-	-	-
0.4Pt300NiA	-	-	-	-

Tablo 27 'den RHF hücrenin toplam ohmik direnci 0,4Tanaka için 0,21 Ohmcm² iken Şekil 72.e 'den 0,4Pt60Ni için 0,33 Ohmcm² ve Şekil 73.e 'den 0,4Pt300Ni için 0,21 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Yaşlandırma testi sonrasında yüzeyinde nikel metali kaplanmamış yani sadece Pt/C içeren numunenin toplam ohmik direnci 0,24 Ohmcm² olarak gözlenmiştir. Sadece ticari katalizör kullanılan diğer katalizör miktarlarında yaşlandırma sonrasında toplam ohmik kayıp azalırken 0,4Pt için yine sadece ticari katalizör kullanılmış olsa bile direnç artmaktadır. Bu durum daha önce bahsettiğimiz gibi yüzeydeki kimyasal yüklemesinin fazlalığından kaynaklandığını kütle transfer direnci rakamları ile desteklemektedir. Rct katot yük aktarım direnci ticari katalizör tanaka için 281,98 Ohmcm² iken 0,4Pt60Ni için 1,46 Ohmcm² ve 0,4Pt300Ni için 38,82 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Katot yüzeyi direnci çok daha düşük olsa bile nikel metali ince film uygulaması yapılan numunelerin yakıt pili performansları ticari numunenin üzerinde değildir. Kütle transfer direnci olan Rmt değerleri için; ticari katalizör 0,01 Ohmcm² iken 0,4Pt60Ni için 5,25.10⁻⁰⁶ Ohmcm² ve 0,4Pt300Ni için 0,15 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Yaşlandırma öncesi alınan kütle transfer dirençleri arasındaki kat kat fark nikel kaplama yapılmış numunelerin performans kaybını destekler niteliktedir

Nikel Metali PEM Yakıt Pili Testleri

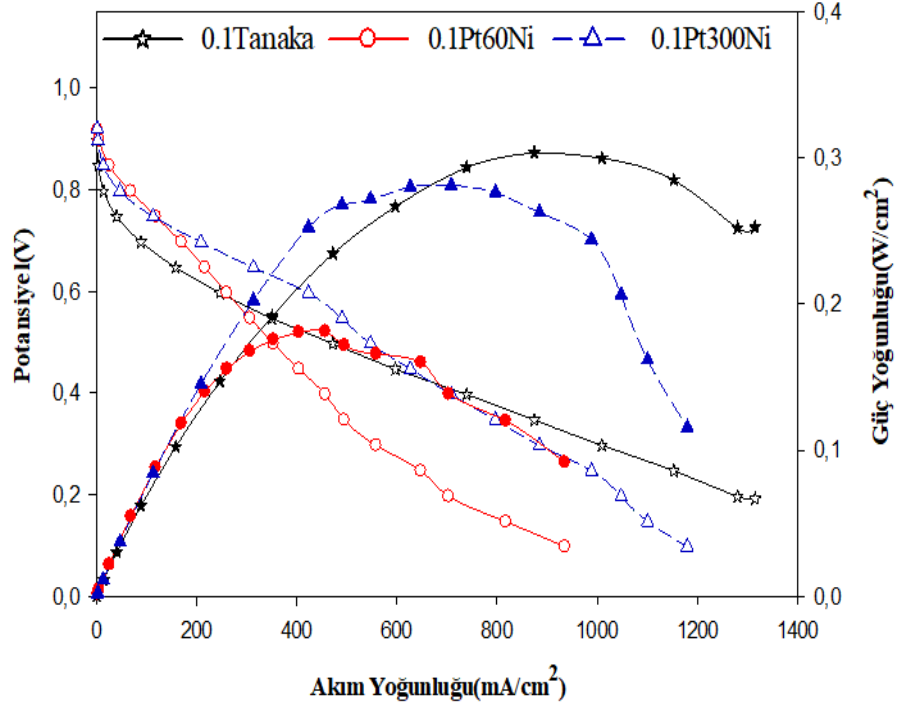
Nikel metali kullanılarak hazırlanan katot yüzeyleri anot ve membran ile bir araya getirilmiş ve MEA yapıları oluşturulmuştur. Hazırlanan MEA'ların pil performanslarını incelemek ticari referansla kıyaslamak için yakıt pili test istasyonu ölçümleri yapılmıştır. 60 ve 300 saniye yapılan saçırmalar kendileri ile aynı oranda Pt/C içeren yüzeyler ile kıyaslanmıştır ve bu durum kaplamanın performans üzerindeki etkisi GDL yüzeyindeki Pt/C miktarından bağımsız olarak incelenmiştir. Şekil 74'de 60 ve 300 saniye süre ile nikel metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin PEM yakıt pili test sonuçları verilmiştir.

a)

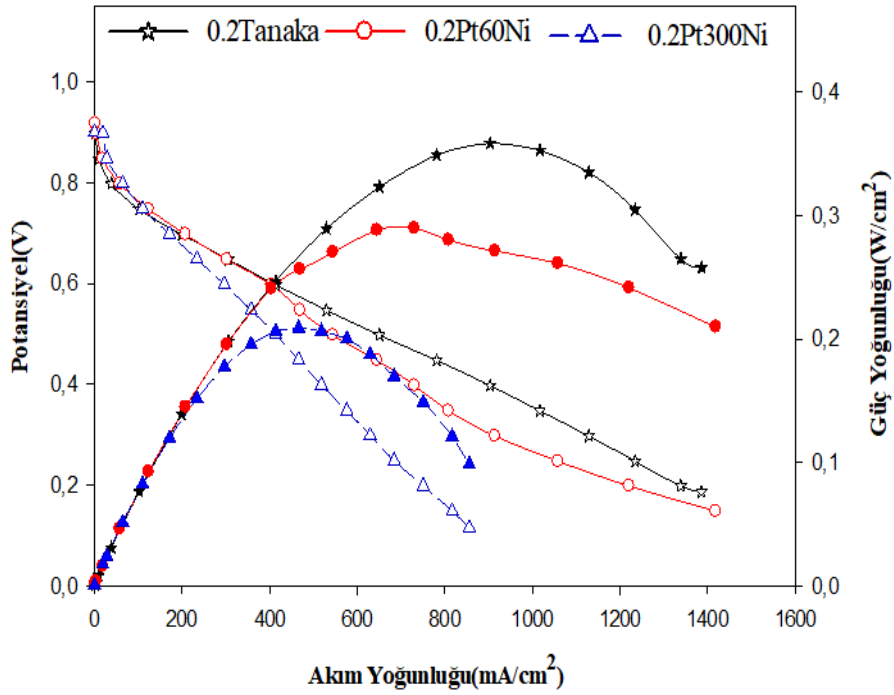


Şekil 74. 60 ve 300 saniye süre ile nikel saçırmaya yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

b)

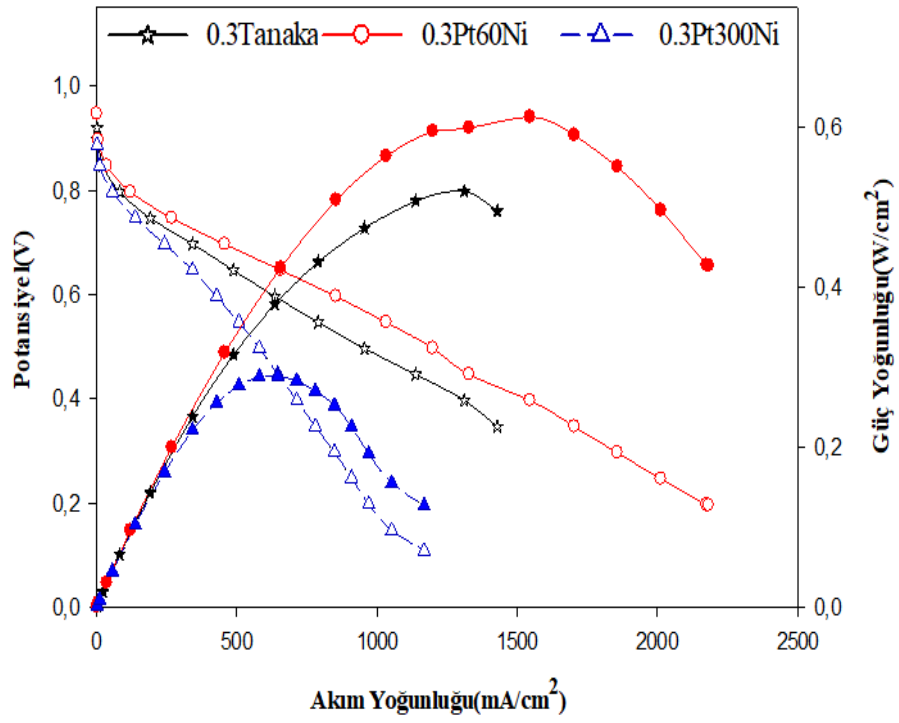


c)

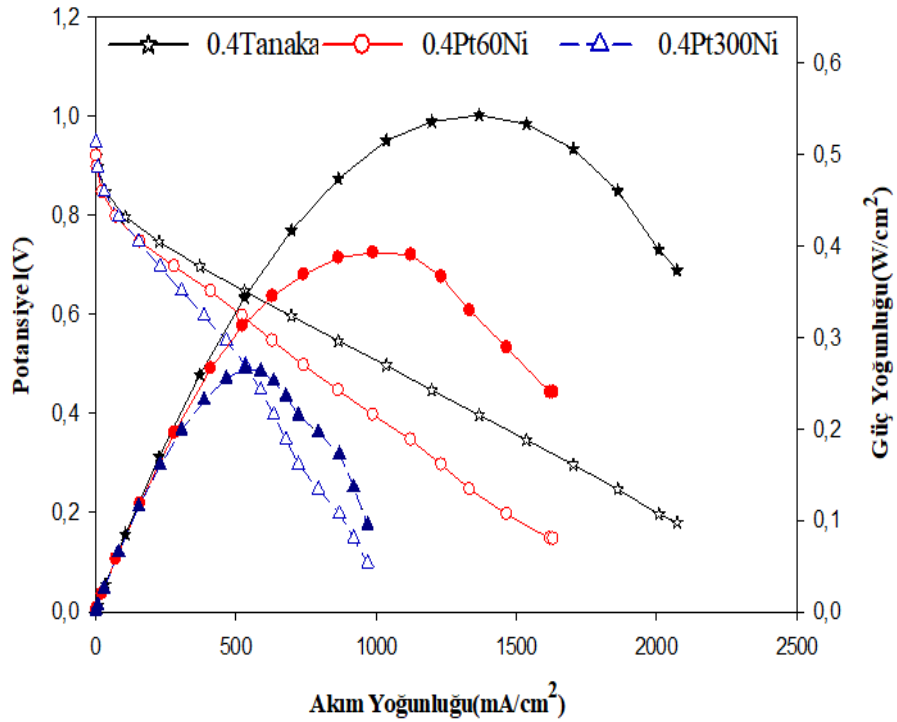


Şekil 74. 60 ve 300 saniye süre ile nikel saçtırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

d)



e)



Şekil 74. 60 ve 300 saniye süre ile nikel saçırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Magnetron saçırma yönremi ile nikel matali kaplama yapılarak hazırlanan katalizörler arasından 0,05Pt60Ni numunesi yüzeyinde 0,05mg tanaka içeren ticari katalizörden daha

yüksek pil performansı sergilemiştir. 0,05Pt300Ni numunesi yakıt pili performansı olarak ticari katalizörün üzerinde bir davranış sergilememiştir. 0,05Pt60Ni numunesinin Şekil 74.a'da görüldüğü gibi güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu ticari katalizörün üzerindedir. Yapılan EIS ölçümlerinde katot yük aktarım direnci ve toplam ohmik dirençin ticari katalizöre göre çok daha düşük olması bu verileri destekler niteliktedir. Yüzey kimyasının incelendiği XPS ölçümlerinde ise 0,05Pt300Ni numunesinin NiO pikleri yüzeydeki aktivite kaybını açıklamakta ve ticari katalizörden daha az yakıt pili performansı sergilemesini desteklemektedir.

Şekil 74.b'de görüldüğü gibi 0,1Pt60Ni ve 0,1Pt300Ni numuneleri de akım ve güç yoğunluğu bakımından ticari katalizörden daha yüksek pil performansı sergilemiştir. EIS sonuçları da değerlendirildiğinde bu numunelerin katot yüzeyi yük aktarım dirençleri ve toplam ohmik direnç verileri ticari katalizörden kat kat daha düşük verilerdir ve aktif katalizör yüzeyi ile ticari numuneden daha yüksek yakıt pili performansı sergilemesi olağandır.

Şekil 74.c'de görüldüğü gibi 0,2Pt60Ni ve 0,2Pt300Ni numunelerinin her ikisinde ticari katalizörden daha az akım ve güç yoğunluğu göstermiştir. 0,2Pt300Ni için RHF toplam direnç verileri ticari katalizörden daha düşük olsada katot yüzeyindeki yük aktarım direncinin büyüklüğü yakıt pili performansını olumsuz yönde etkilemiştir. 0,2Pt60Ni numunesi yüzey kimyası performans kaybında etkilemiştir.

Şekil 74.d'de 0,3Pt60Ni numunesi ticari katalizörden daha yüksek pil performansı sergilemiştir. 0,3Pt300Ni numunesi ise ticari katalizörden daha düşük performans sergilemiştir. 0,3Pt numuneleri incelendiğinde ise hem toplam direnç değerleri hemde katot yüzeyi direnci performans üzerinde etkili olduğu gözlemlenmiştir. 0,3Pt60Ni numunesinin RHF ve katot yük aktarım dirençleri ticari katalizöre göre kat kat düşüktür ve bu performans farkını doğrular niteliktedir. Katalizör yüzeyinde uygulanan metalin kalınlığı arttıkça performans üzerindeki etken parametreler değişmektedir. Bunun yanı sıra daha uzun süre kaplama yapılan numunelerin daha fazla su tutma eğilimi yani hidrofilik davranışları katalizör yüzeyinde tıkanmalara ve böylelikle performans kaybına mahal vermektedir. 0,3Pt300Ni numunesi 60 saniye ince film kaplama yapılan numuneye göre çok daha fazla su tutma eğilimindedir bu da performans farkının direnç kaynaklı olduğunu açıklar. Diğer metal türlerinin performans değerlendirmesinde temas açısı etmeninden faydalanamamızın nedeni neredeyse bütün numunelerin hidrofilik davranış göstermesi ve ayırıcı etmen olarak referans olamayışından kaynaklıdır.

Şekil 74.e'de 0,4Pt60Ni ve 0,4Pt300Ni her iki numune de ticari katalizörün üzerinde performans sergileyememiştir. Bunun yanı sıra 0,4Pt60Ni numunesi 0,4Pt300Ni numunesinde daha yüksek yakıt pili performansı sergilemiştir ki bu noktada birbiri arasında 300 saniye nikel

kaplama yapılan numunenin daha su tutmaya meyilli oluşunun performans üzerindeki olumsuz etkisinden bahsedilebilmektedir.

0,3Pt numunesinden sonra artan platin miktarı olmasına rağmen performansta artış gözlenememesi, reaksiyonların kolaylıkla gerçekleşebilmesi için aktif alan azlığından ve artan yüzey kalınlığının oluşturduğu direnç olarak belirtilebilir. EIS ölçüm sonuçlarında artan katalizör miktarı ile kütle aktarım direnç değerlerinde artışlar göstererek bunu desteklemektedir. 0,4Pt yüklemelerde ticari numuneye göre kat kat fazla kütle transfer direnci davranışı sergilemiştir ve bu durum yüzey kalınlığının artışının performansı olumsuz yönde etkilemesini açıklar niteliktedir (Zhao *et al.* 2019). Tüm metal yüklemelerindeki performans farklarının daha kolay anlaşılabilmesi için veriler tablo halinde eklenmiştir.

Tablo 28’ de 0,6Volt gerilime karşı her numune için ticari katalizörle kıyaslanılan akım yoğunlukları tablosu verilmiştir.

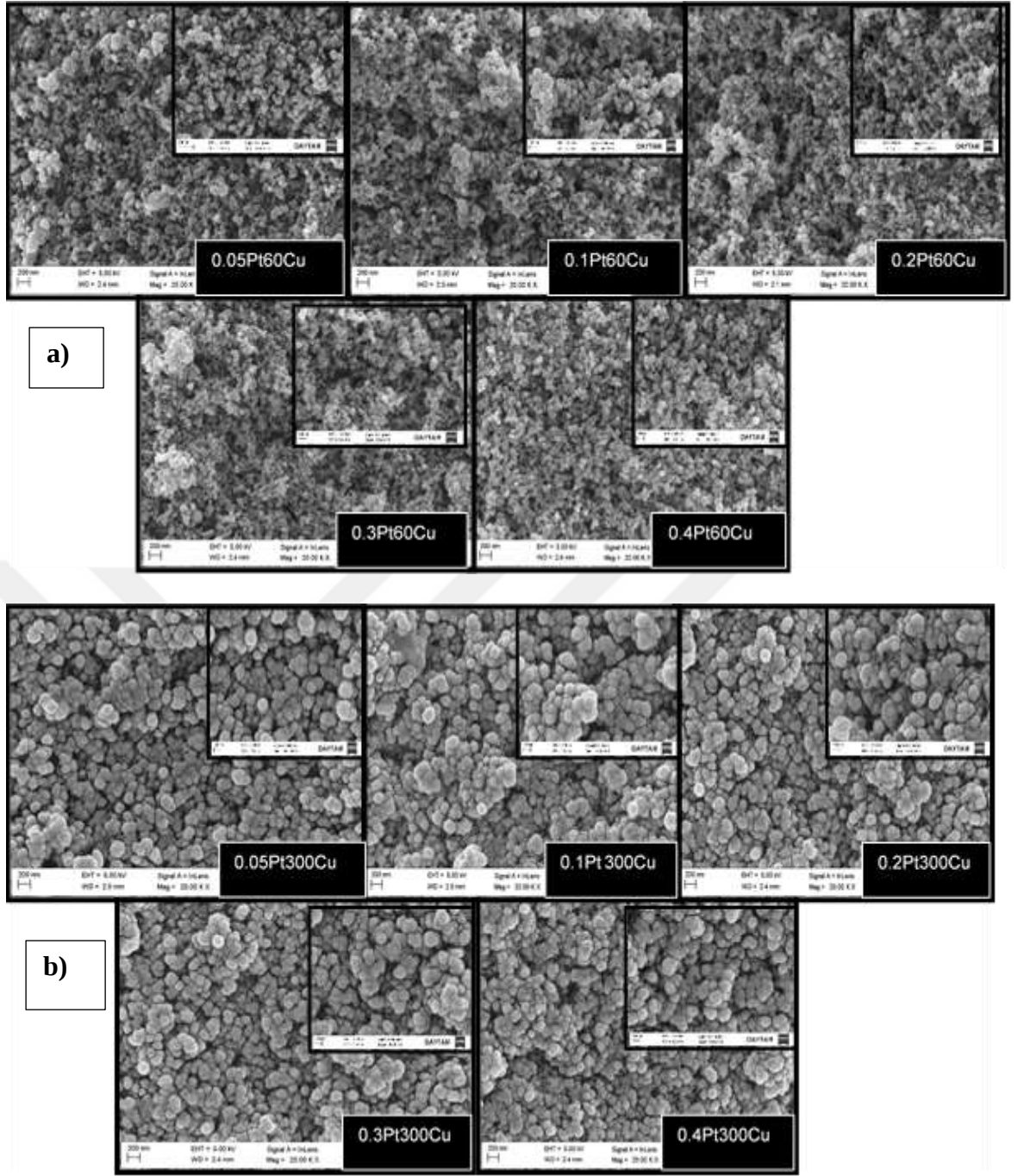
Tablo 28. 60 saniye 300 saniye nikel kaplama yapılan MEA’ların yakıt pili performansları

0,6Volt	0,05 mgPtc ^{m-2} (mAcm ⁻²)	0,1 mgPtc ^{m-2} (mAcm ⁻²)	0,2 mgPtc ^{m-2} (mAcm ⁻²)	0,3 mgPtc ^{m-2} (mAcm ⁻²)	0,4 mgPtc ^{m-2} (mAcm ⁻²)
Tanaka	<u>173,6</u>	<u>246,4</u>	<u>413,6</u>	<u>635,6</u>	<u>697,9</u>
60Ni	206,1	260,5	403,8	853,5	523,5
300Ni	102,26	423,1	296,5	428,5	387,1

Bakır Metali Araştırma Bulguları

Bakır metali SEM ve kesit görüntüleri

Magnetron saçtırma ile bakır metali kaplanmış GDL yüzeylerinin morfolojik yapıları SEM ile gözlemlenmiştir. SEM görüntüleme tekniği ile farklı saçtırma sürelerine maruz bırakılmış yüzeylerin yapısındaki değişimler farklı büyütme ölçeklerinde incelenmiştir. Şekil 75.a’da 60 saniye ve Şekil 75.b’de 300 saniye bakır metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde altta 20,000 büyütme ve sol üst köşede her numunenin 50,000 büyütmedeki yüzey görüntüleri verilmiştir.

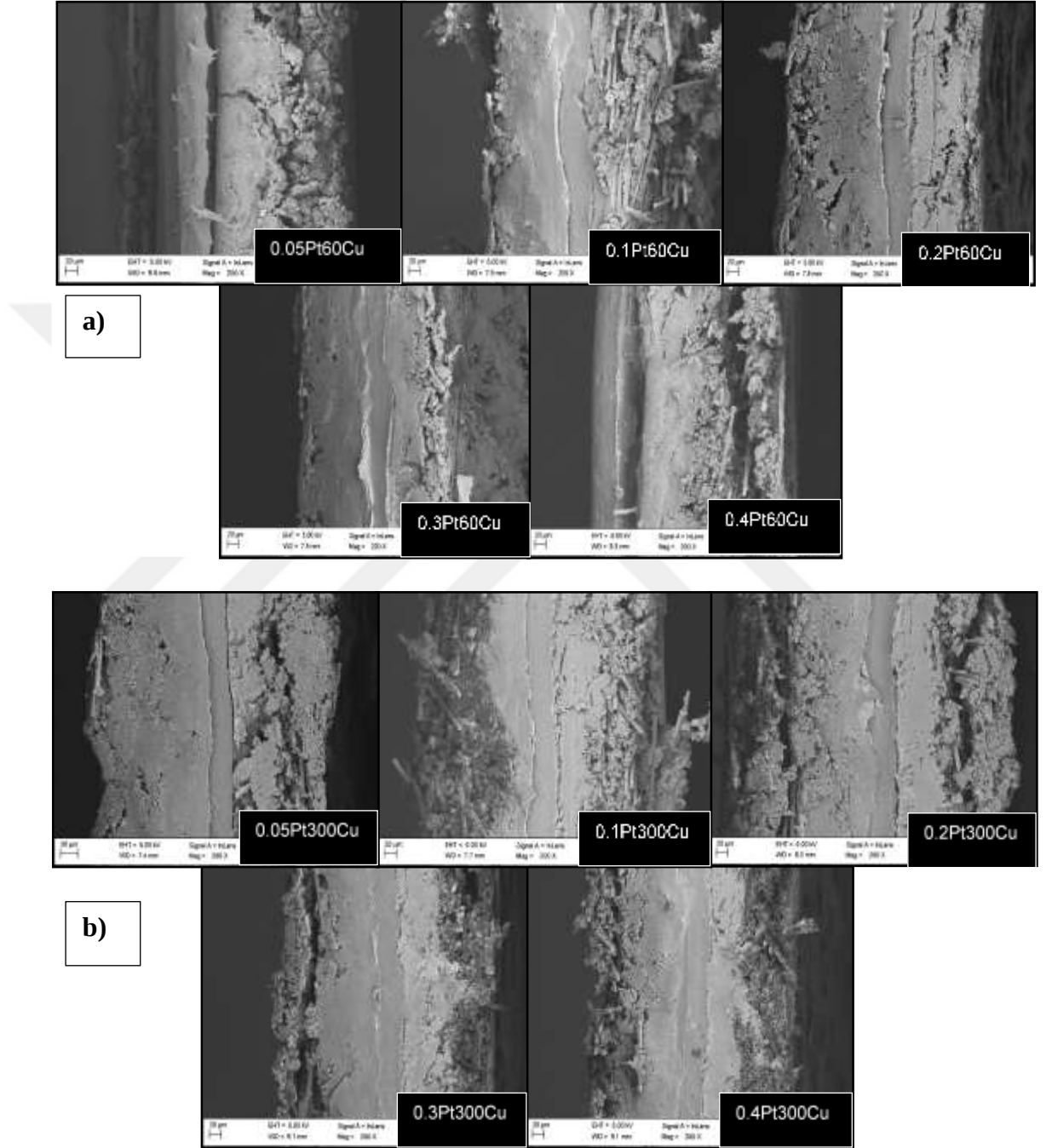


Şekil 75. Bakır metali SEM görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçırtma yapılmış elektrot yüzeyleri

Magnetron saçırtma yöntemiyle bakır metali ile 300 saniye saçırtma yapılarak hazırlanan numunelerde platin miktarı arttıkça yüzeydeki gözeneklilik azalmış ve birikmeler gözlemlenmiştir. Farklı büyütmelelerdeki SEM görüntülerinde artan kaplama süresinin yüzeydeki metal birikiminde de artışa yol açtığı açıkça gözlenmiştir. Kaplama kalınlığının artması ile yüzey gözenekliliğinin ters yönde etkilendiğini, yüzeydeki platin miktarının artışının katalizör yüzeyinde kalınlaşmaya sebep olduğu belirlenmiştir. Bu veriler daha önceki metal türlerinin artan platin miktarı ile artan direç değerlerini doğrular niteliktedir.

Hazırlanan MEA yapılarının kesit görüntüleri alınmış ve yapılan bakır kaplama anot,

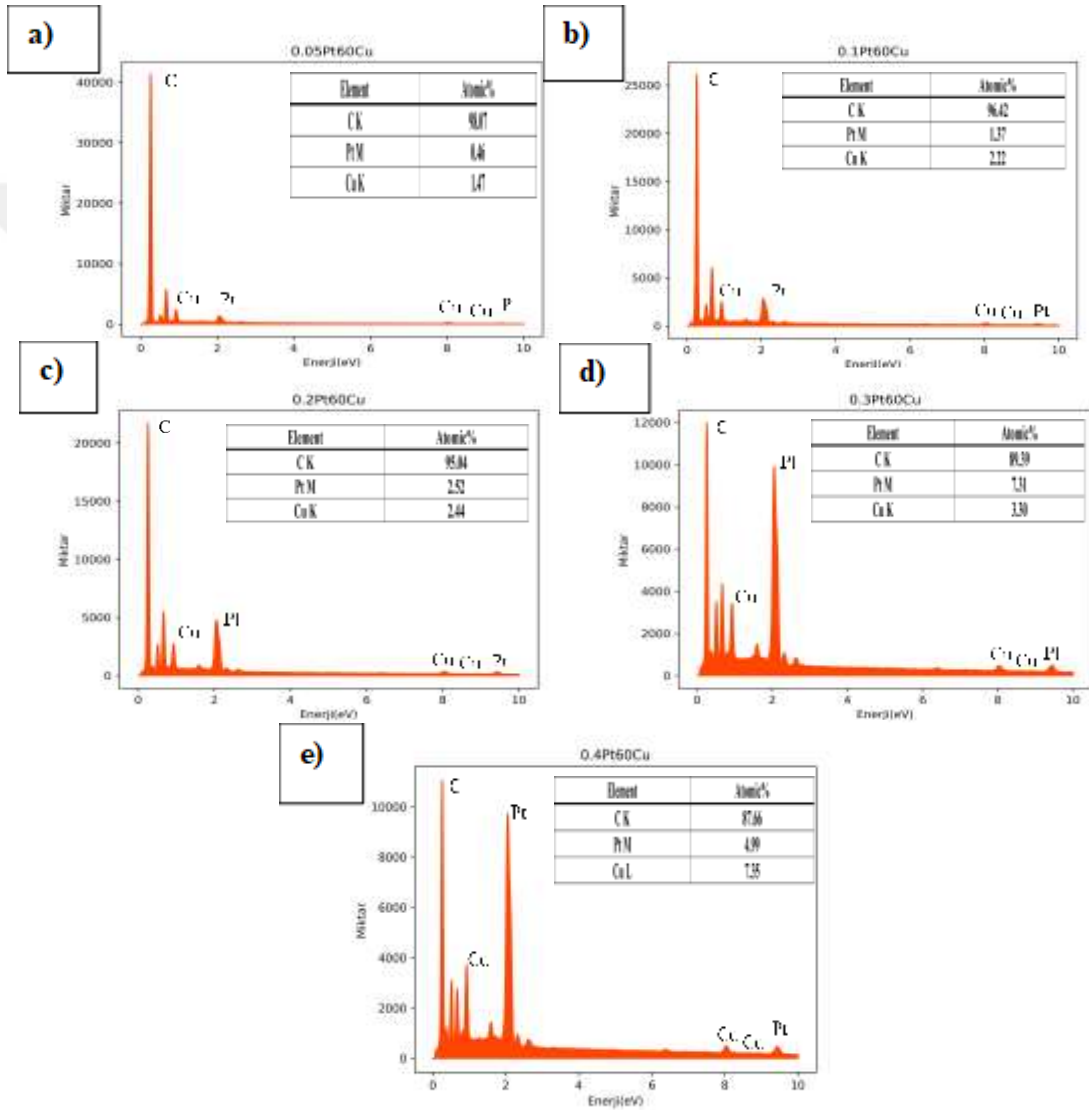
katot ve membrandan meydana gelen bileşimde gözlemlenmiştir. Bakır kaplama alınan görüntülemelerde parlak yüzey olarak kendini göstermiştir. Saçtırma süresinin artmasına bağlı olarak hedef malzeme film kalınlıklarının da arttığı gözlemlenmiştir. Şekil 76.a’da 60 saniye 76.b’de 300 saniye süre ile bakır metali kullanılan MEA yapılarının kesit görüntüleri verilmiştir.



Şekil 76. Bakır metali kesit görüntüleri a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçtırma yapılmış elektrot yüzeyleri

Bakır Metali EDS Sonuçları

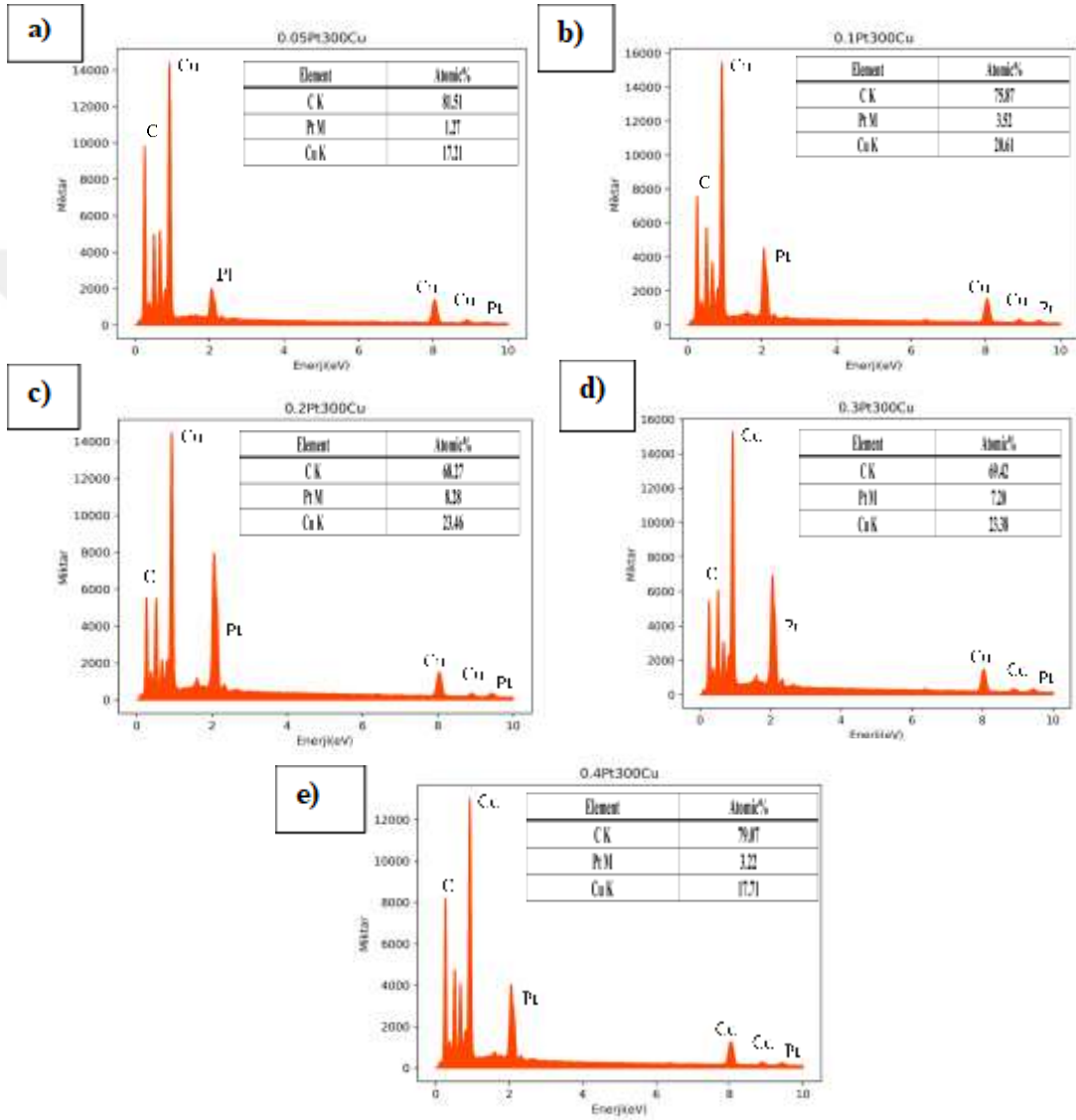
Magnetron saçırma yöntemiyle bakır metalinin kaplandığı elektrot yüzeylerindeki elementlerin analizi SEM ile aynı cihazın enerji dağılımı x-ışını spektroskopisi dedektörü ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 77’de 60 saniye ve Şekil 78’de 300 saniye süre ile bakır metali kullanılan elektrot yüzeylerinin EDS sonuçları verilmiştir. Her iki saçırma süresi için de artan Pt miktarına karşı Pt pikinin daha belirgin hale geldiği ve bakır piklerinin gözlemlendiği görülmüştür. Böylece yapılan elektrotlarda hedeflenen bakır, karbon ve platin elementlerine ulaşıldığı gözlenmiştir.



Şekil 77. 60 saniye süre ile saçırma yapılmış Cu EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

Magnetron saçırma yöntemiyle 60 saniye süre ile bakır film kaplanan numune yüzeylerindeki platin miktarındaki artış olması gereken trend eğilimini sağlamaktadır. Şekil 76 'da numunelerin karbon ve platin piklerindeki artış 0,05 ile 0,4 mg arasında değişen platin

miktarınında göstergesidir. Atomik olarak yüzde değerler Şekil 77.a 'dan 0,05Pt60Cu için 0,46 iken Şekil 77.b 'den 0,1Pt60Cu için 1,37 olarak belirlenmiştir. Şekil 77.c 'den 0,2Pt60Cu için 2,52 ve Şekil 77.d 'den 0,3Pt60Cu için 7,31 atomik yüzde olarak verilmiştir. Şekil 77.e 'den 0,4Pt60Cu numunesi içinse 4,99 atomik oran grafiklerde gösterilmiş ve her numunede Pt, C ve Cu pikleri EDS sonuçları ile desteklenmiştir. Olması gereken bileşenlerin atomik oranları grafiklerin içlerinde tablo halinde verilmiştir. Şekil 78'de 300 saniye bakır metali kullanılarak hazırlanmış elektrot yüzeylerinin EDS sonuçları verilmiştir.



Şekil 78. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Cu EDS grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

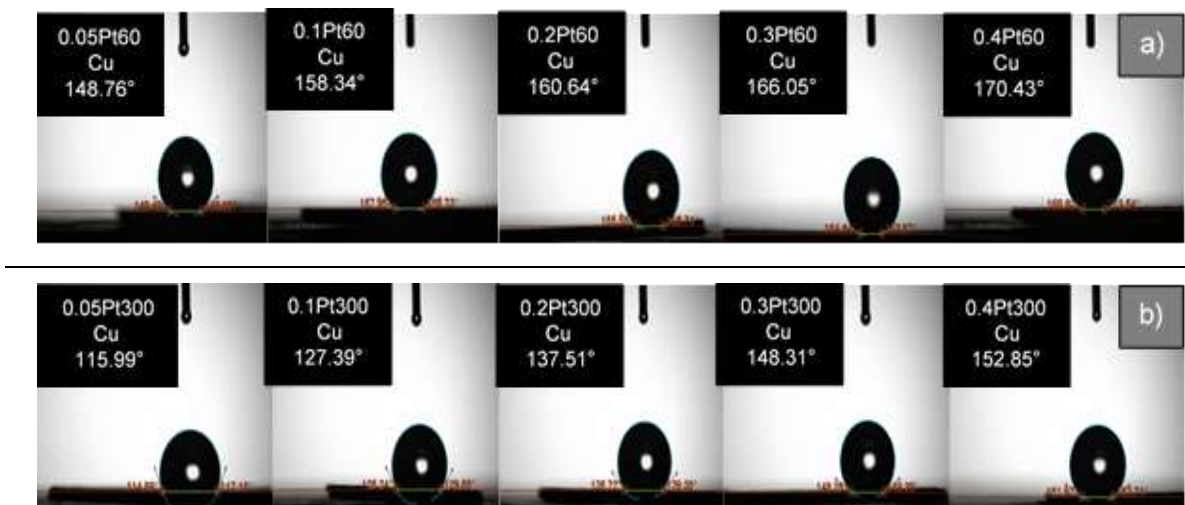
Magnetron saçırtma yöntemi ile 300 saniye süre ile bakır metali saçırtma yapılmış numunelerde de platin miktarı artışı beklendiği gibi gözlenmiştir. Şekil 78'de verildiği gibi her numunenin içerisinde o numuneye ait bileşenlerin yüzde oranları verilmiştir. Yüzde değerler atomik olarak Şekil 78.a 'dan 0,05Pt300Cu için 1,27 iken Şekil 78.b 'den 0,1Pt300Cu için 3,52

olarak belirlenmiştir. Şekil 78.c 'den 0,2Pt300Cu için 8,28 ve Şekil 78.d 'den 0,3Pt300Cu için 7,20 atomik yüzde olarak verilmiştir. Şekil 78.e'den 0,4Pt300Cu numunesi içinse 3,22 atomik oran grafiklerde gösterilmiş ve her numunede beklendiği gibi platin bakır ve karbon pikleri gözlemlenmiştir. Platin miktarı en fazla olan numuneye doğru yüzeye tutunan bakır metali miktarı azalma göstermiş bu durum saçtırma termodinamiğinden kaynaklanmakta ve belirli bir kalınlıktan sonra lineer bir artış olmaması ince film kaplama yönteminin doğasına uygundur.

Bakır metali temas açısı sonuçları

Bakır metali ile farklı sürelerde kaplama yapılmış numunelerin sıvı ile temas özelliklerini incelemek için temas açısı ölçümleri alınmıştır. Şekil 79.a'da 60 saniye ve Şekil 79.b'de 300 saniye süre ile bakır metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin temas açıları verilmiştir. Hazırlanan elektrotların temas açısı yüzey ölçümleri farklı noktalardan alınmış ve yüzeye temasın iki tarafının da ortalaması alınarak her numunen temas açısı değerleri belirtilmiştir. Litertür de bakır hidrofobik yüzeyler elde edilmek istenildiğinde özellikle kendini temizleyen nano malzemeler için CuO formunda yüzey kaplaması olarak tercih edilir. Bunun yanında çok ilgi çeken malzeme türlerinden biri olan grafen ile yapılan bakır ıslanabilirliğine dair çalışmada Bakır – grafenin sıvı temas açısının, havaya maruz kaldıkça zamanla arttığı belirtilmiş ve bu çalışma da da numuneler hidrofobik davranış sergilemiştir (Parobek and Liu.2015).

Bakır 60 ve 300 saniye süre ile film kaplı numuneler 90°'nin çok üzerinde sonuçlar vererek hidrofobik davranış sergilemişlerdir. Platin miktarı arttıkça numune yüzeyinden alınan temas açısı artmıştır.

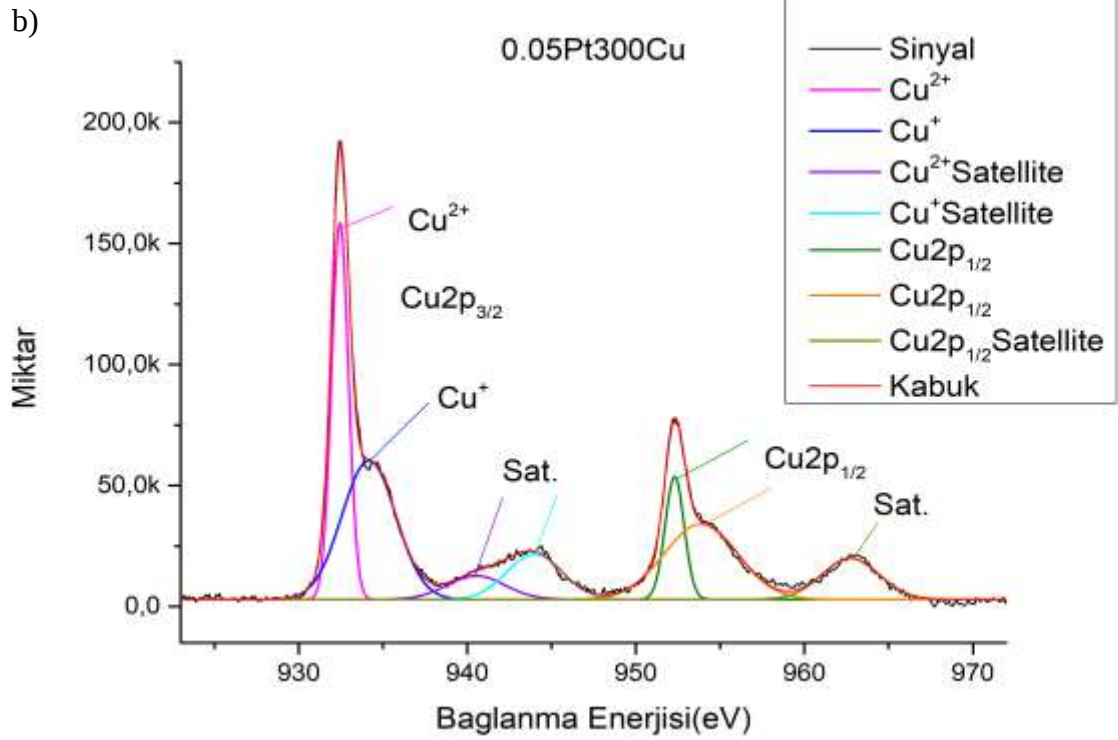
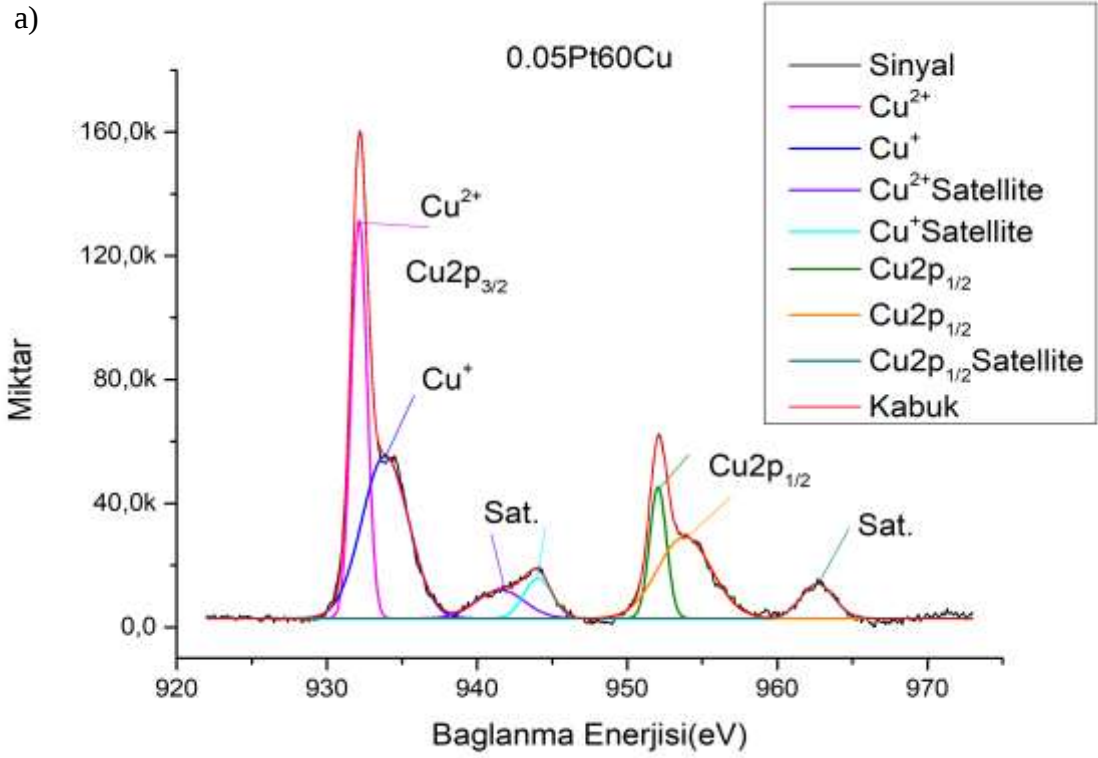


Şekil 79. Bakır metali temas açıları a)60 saniye b)300 saniye süre ile saçtırma yapılmış elektrot yüzeyleri

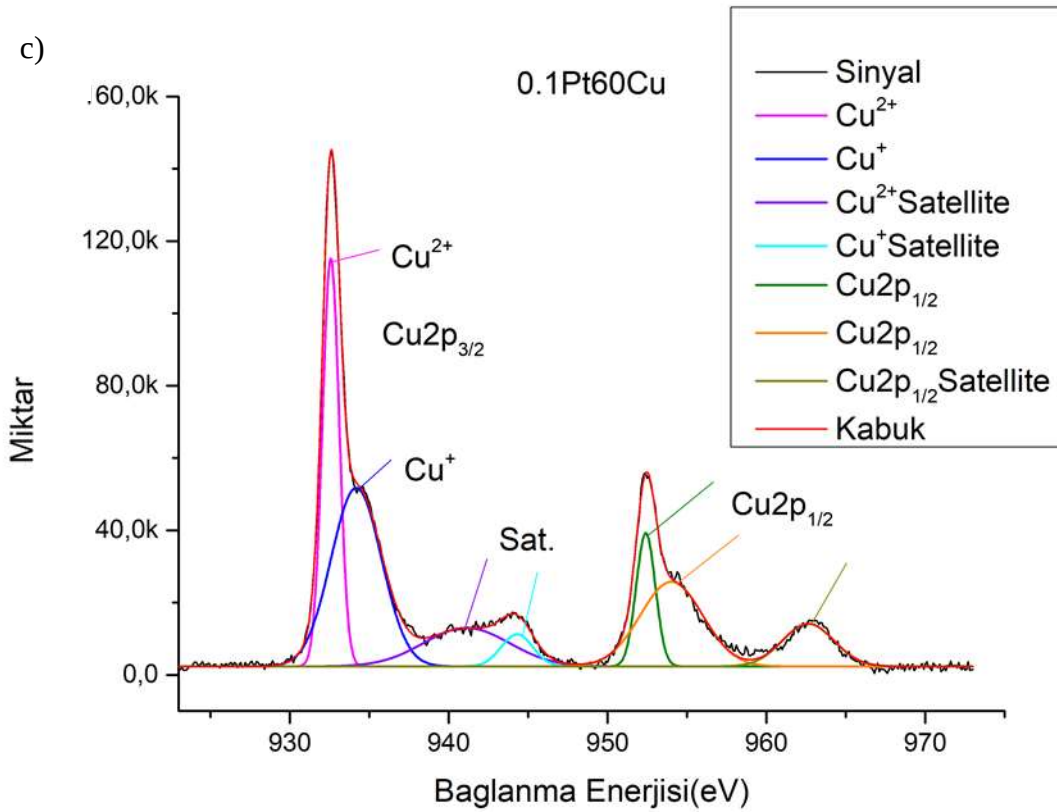
Mühendislikte kullanılan farklı malzemeler arasında bakır, birçok endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek termal iletkenliği, orta maliyeti ve iyi termal teması nedeniyle bakır, elektronik soğutma için termal yönetim bileşenleri yapmak için önemli bir adaydır. Üretim aşamasında bakırlı yapılar süperhidrofilik davranış sergilese de ortam olarak oda koşullarında oda havasına maruz kaldıktan sonra yavaş yavaş süperhidrofilik özelliklerini kaybederler ve sonunda hidrofobik yüzeyler haline gelirler (Shirazy *et al.* 2012). Magnetron saçtırma ile ince film kaplanan numunelerimizin temas açısı ölçümü öncesinde oda koşullarında bulunan numunelerin hidrofobik davranış sergilemesi olağandır. PEM yakıt pili teknolojisinin gelişim süreçlerinde Bakır çoğunlukla metalik bipolar tabakalar üzerinde yapılan araştırmalar dahilinde incelenmiştir. Yakıt pilinin yüksek akım yoğunluğunda çalışırken hem nemlendirme hem de reaksiyonların ürünü olan suyun giderilmesine yardımcı olabilecek hidrofobik yapılar amaçlanan numunelere bakır katkılanarak bakırın hidrofobik yapısından faydalanılmıştır (Tang *et al.* 2010). Bakırdan gelen hidrofobik özellik Magnetron saçtırma ile hazırlanmış elektrot yüzeylerimizde temas açısı ile belirlenmiştir.

Bakır metali XPS sonuçları

Magnetron saçtırma yöntemi ile yüzeyine bakır metali kaplanan numunelerin yüzey morfolojileri hakkında detaylı bilgi edinebilmek için XPS ölçümleri alınmıştır. XPS ölçümleri ile atomların bağlanma enerjisine sahip pikler oluşurken yapılan analiz sayesinde metal bağları ve metal atomların değerlikleri belirlenir. Şekil 80 'de 60 ve 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış numunelerden bazılarının XPS grafikleri a)0,05Pt60Cu b)0,05Pt300Cu c)0,1Pt60Cu olarak verilmiştir. Yakıt pili performanslarının ticari katalizöre göre çok düşük olmasından dolayı diğer numunelere XPS analizi uygulanmamıştır. XPS, lokalize değerlik d orbitallerine sahip geçiş metali bileşiklerinin incelenmesi için güçlü bir tekniktir. CuO'da bakır, esas olarak d orbitali karakterine sahip iki değerli durumda bulunur. Bununla birlikte, Cu₂O, esas itibarıyla tam bir Cu 3d kabuk yapıya sahip olması beklenmektedir (Zhang *et al.* 2017).



Şekil 80. 60 ve 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Cu XPS grafiği a)0,05Pt60Cu b)0,05Pt300Cu c)0,1Pt60Cu



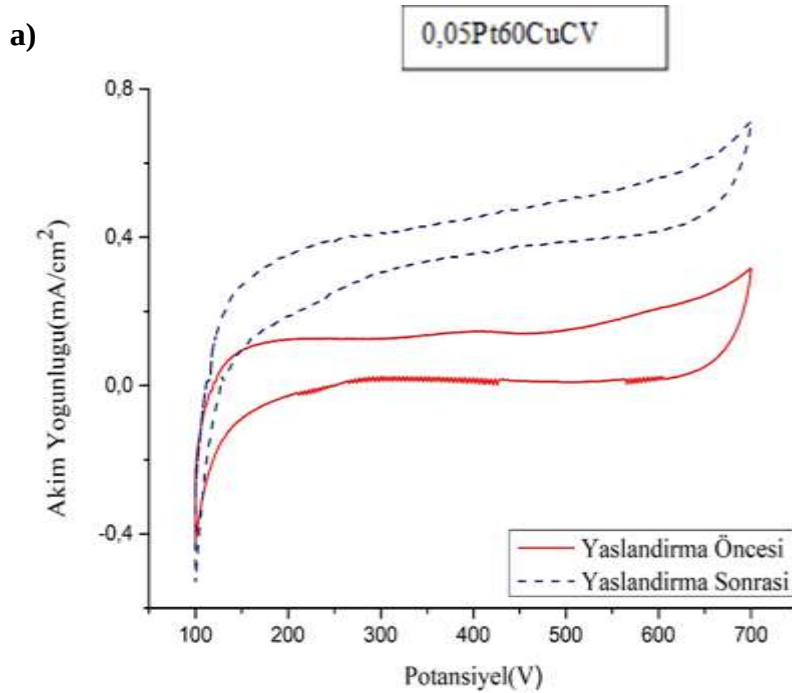
Şekil 80. 60 ve 300 saniye süre ile saçırma yapılmış Cu XPS grafiği a)0,05Pt60Cu b)0,05Pt300Cu c)0,1Pt60Cu (devam)

XPS analizi ile bileşen elementlerin tam oksidasyon durumunu bulmak için inceleme yapılmış ve bakır 2p spektrumu, $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ bileşenlerine ayrılan spin-yörüngesini göstermektedir. Cu2p spektrumunun satellite pikleri özelliklerini kullanılarak Cu oksidasyon durumlarını ayırt etmek mümkündür. XPS grafikleri 60 ve 300 saniye süre farkı ile yapılan kaplamalardaki bakır piklerinin artan şiddeti ile metalik türlerin artışını desteklemiştir. 60 saniye bakır kaplama yapılan numunelerdeki bakır pik şiddetleri çok yakinken beklenildiği gibi 300 saniye kaplama yapılan numunedeki pik şiddeti daha fazladır. Metalik Cu $2p_{3/2}$ elektronlarının bağlanma enerjisi 932,5 eV iken CuO için $933,5 \pm 0,2$ eV ve Cu (OH) $_2$ 'de içinde $934,5 \pm 0,2$ eV' dir. Bakır oksit için, XPS spektrumları, $\pm 0,4$ eV içinde bakır metalinkilerle aynıdır. Bağlanma enerjisindeki kayma ve ayrıca tepe genişlemesi, CuO veya muhtemelen Cu (OH) $_2$ 'nin varlığını göstermektedir. (McIntyre *et al.* 1981). Şekil 80.a 'dan 0,05Pt60Cu numunesi için bağlanma enerjisi 932,1 eV'de pik vermektedir. İlk pik 932,1 eV literatüre uygun olarak $2p_{3/2}$ 'de bakır(I) durumuna atfedilir. Cu $^{+2}$ piki ise 953,8 eV'de daha zayıf yapılar olarak gözlemlenmiştir. Cu $2p_{1/2}$ ise 952,0 eV'de belirlenmiştir (Kumar *et al.* 2017). CuO için, temel Cu $2p_{3/2}$ maksimum pik değeri, Cu $_2$ O'nunkine kıyasla $1,5 \pm 0,2$ eV kaydırılır ve bu pik, muhtemelen çoklu bölünme ile ilişkilidir 933,87 eV 'de gözlemlenmektedir. Cu (OH) $_2$ için Cu $2p_{3/2}$ tepe noktası, Cu $_2$ O için olandan $2,6 \pm 0,2$ eV üzerine kaydırılır.

Şekil 80.b 'den 0,05Pt300Cu numunesinde $2p_{3/2}$ 'de Cu^+ bağlanma enerjileri 932,5 eV'de pikler görülmektedir. 934,1 eV ile Cu^+ varlığı temsil edilir. 300 saniye bakır kaplama yapılmış numune için $2p_{1/2}$ 'de Cu^{+2} piki ise 954,0 eV'de belirlenmiştir. Şekil 80.c 'den 0,1Pt60Cu numunesinin $2p_{3/2}$ 'de Cu^+ bağlanma enerjisi 932,5 eV'de pik gözlemlenmiştir. Cu $2p_{1/2}$ ise 952,4 eV'de belirlenmiştir. XPS ölçümleri sonucunda hazırlanan grafikler ile 60 saniye bakır metali kaplama yapılmış numuneye göre 300 saniye kaplama yapılmış numunenin yüzeyin de daha şiddetli CuO piki gözlemlenmiştir. 60 saniye ve iki farklı miktarda platin içeren numunelerin arasında ise 1,0Pt60Cu numunesinin $Cu(OH)_2$ pikinin kristalinitesi daha fazladır.

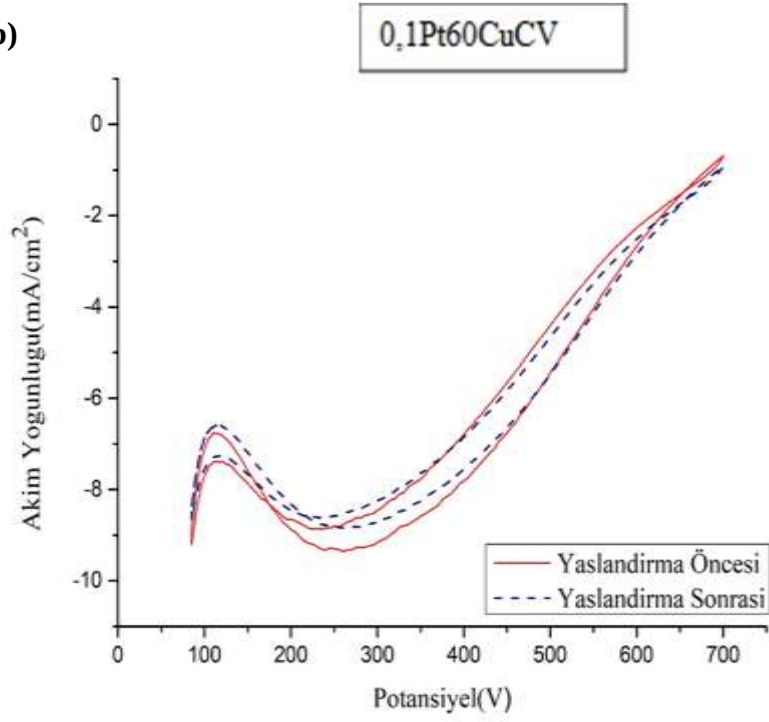
Bakır metali çevrimsel voltametri sonuçları

Bakır metalinin kullanıldığı MEA'ların elektrokimyasal karakterizasyonu, tipik iki elektrotlu in-situ çevrimsel voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. MEA'ların CV analizleri daha önce bahsedilen potansiyostat yardımıyla elde edilmiştir. Voltammogramlar akım yoğunluğuna karşı potansiyel olarak daha önceki voltammogramlar gibi grafik edilmiştir. Yaşlandırma testlerinde diğer metallerde olduğu gibi 1000 döngü kullanılmıştır. Uygulanan potansiyelin 0,1-0,7 arasında ileri ve geri yönde tarama yapılarak akım farklılıkları belirlenmiştir. Yaşlandırma yapılmış numunelerin çevrimsel voltametri verileri yaşlandırma öncesi ve sonrası olarak grafik edilmiş, kendi aralarında ve ticari katalizörler ile kıyaslanmıştır. Şekil 81'de 60 saniye süre ile bakır metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin çevrimsel voltametri sonuçları verilmiştir.

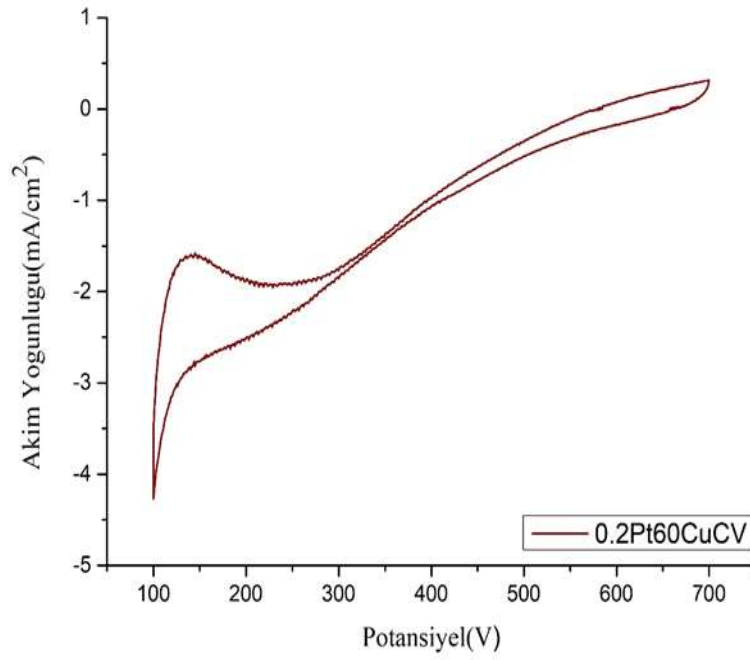


Şekil 81. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Cu çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

b)

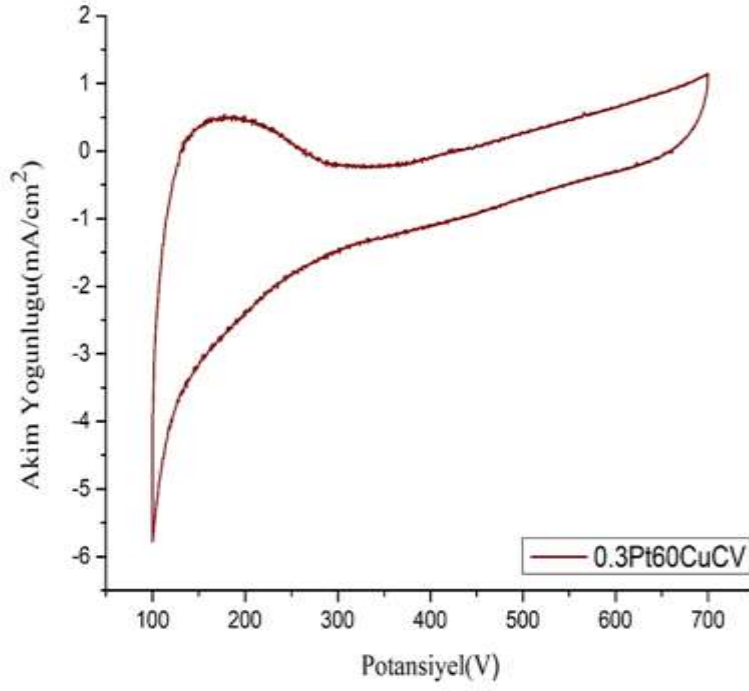


c)

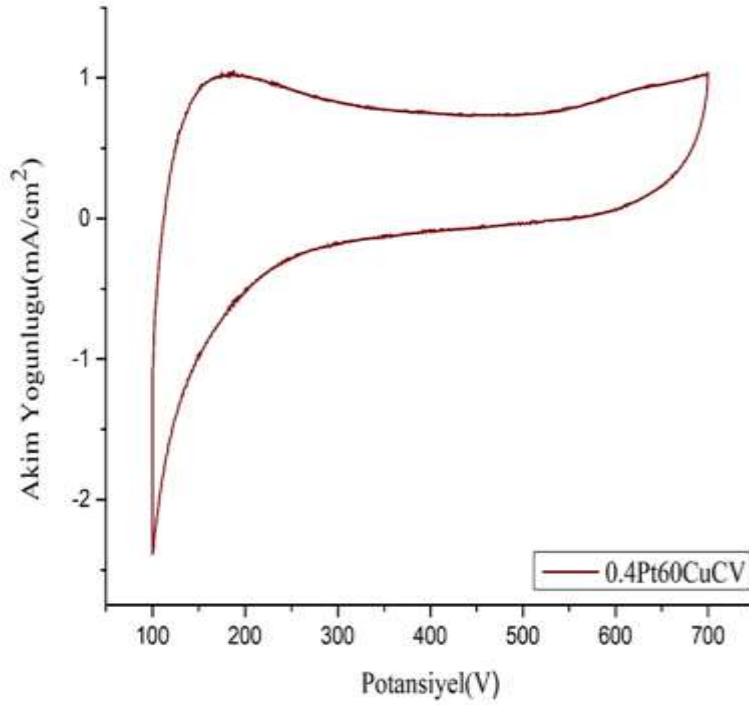


Şekil 81. 60 saniye süre ile saçtırma yapılmış Cu çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt(devam)

d)



e)



Şekil 81. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Cu çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Tablo 29 'da bakır metali ile saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları hesaplanmış ve tablo halinde verilmiştir.

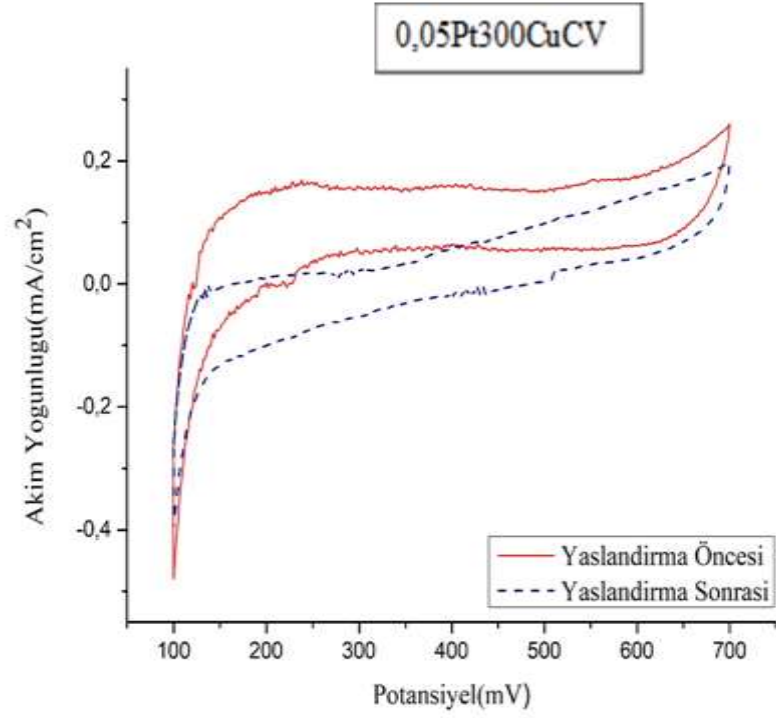
Tablo 29. Bakır metali ile 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

Katalizör	Yaşlandırma Öncesi (m ² g ⁻¹)	Yaşlandırma Sonrası (m ² g ⁻¹)
0,05Pt60Cu	8,63	9,54
0,1Pt60Cu	20,63	12,77
0,2Pt60Cu	23,62	-
0,3Pt60Cu	43,9	-
0,4Pt60Cu	18,44	-

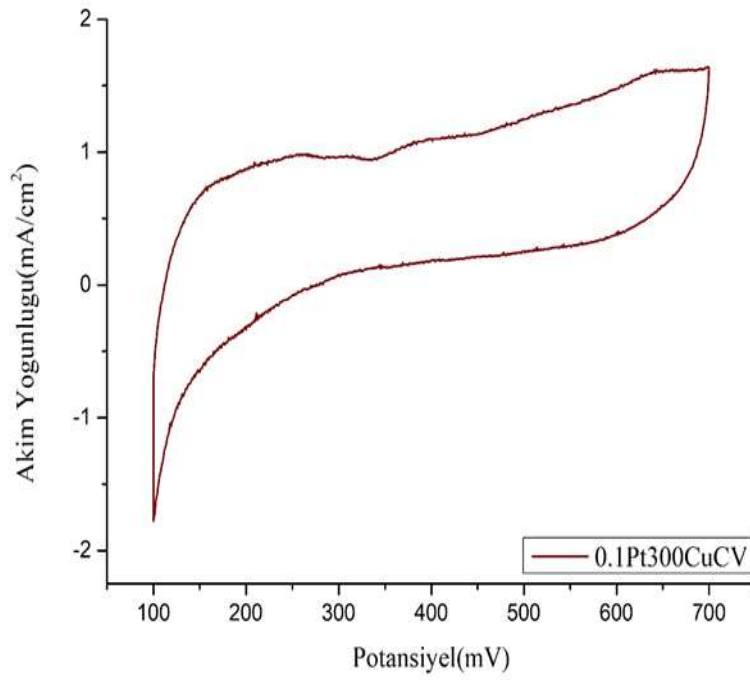
Farklı miktarlarda platin içeren iki numunenin yüzeylerindeki kaplama etkisini değerlendirebilmek adına yaşlandırma testi uygulanmıştır. Katalizör yüzey kalınlığının getirdiği farklılıkların önüne geçilmesi adına her numune kendi ile aynı miktarda platin içeren ticari katalizör referans alınarak kıyaslanmıştır. Tablo 5’de farklı miktarlarda ticari katalizör içeren pillerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları verilmiş ve yüzde kayıplar hesaplanmıştır. Tablo 29 ’da ise bakır metali ince film uygulanmış pillerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları tablo halinde verilmiştir. 0,2Pt,0,3Pt ve 0,4 Pt içeren numunelerin de ECSA değerli verilmiş ve bu değerler ticari numuneden daha düşüktür. Yaşlandırma testi uygulanmamış olmasına rağmen başlangıç değerleri ile aradaki fark yakıt pili performanslarının çok düşük olmasını destekler niteliktedir. Bütün numuneler arasından sadece 0,1Pt60Cu numunesi ticari katalizörün üzerinde yakıt pili performansı sergilemiştir.

Şekil 82’de 300 saniye bakır metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin çevrimsel voltametri sonuçları verilmiştir. Tablo 30’da bakır metali ile saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları hesaplanmış ve tablo halinde verilmiştir.

a)

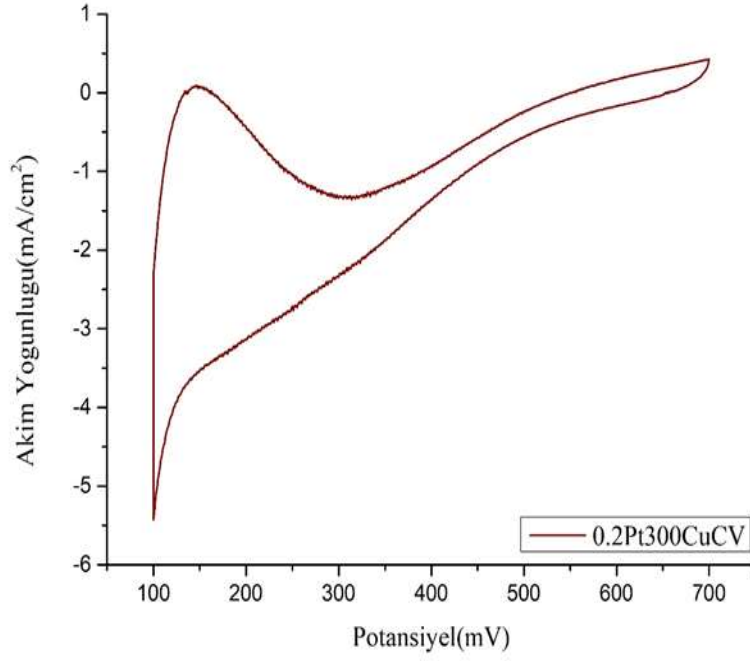


b)

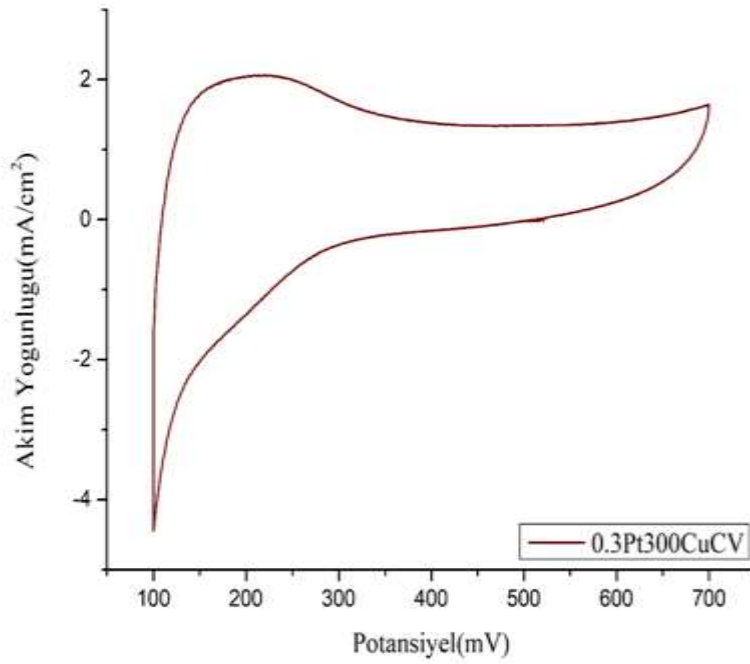


Şekil 82. 300 saniye süre ile saçırtma yapılmış Cu çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

c)

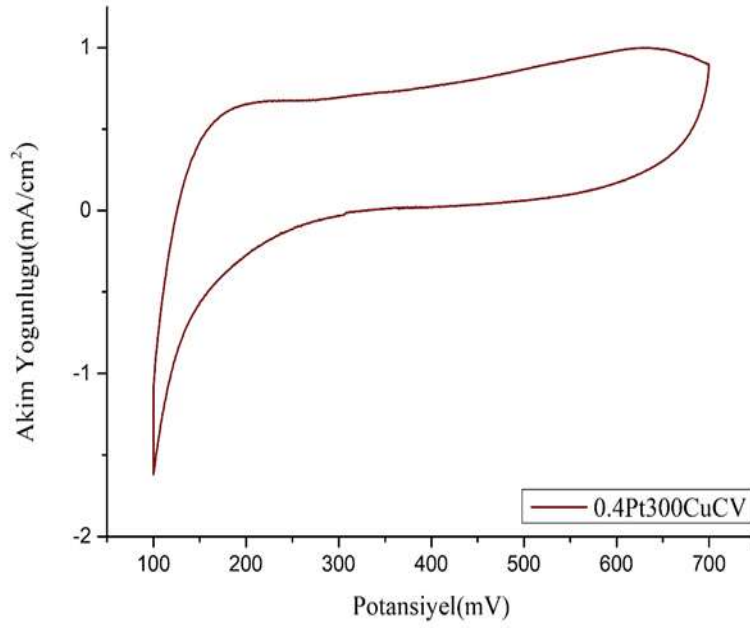


d)



Şekil 82. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Cu çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

e)



Şekil 82. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Cu çevrimsel voltametri grafiği a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Tablo 30. Bakır metali ile 300 saniye saçıtırma yapılmış numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

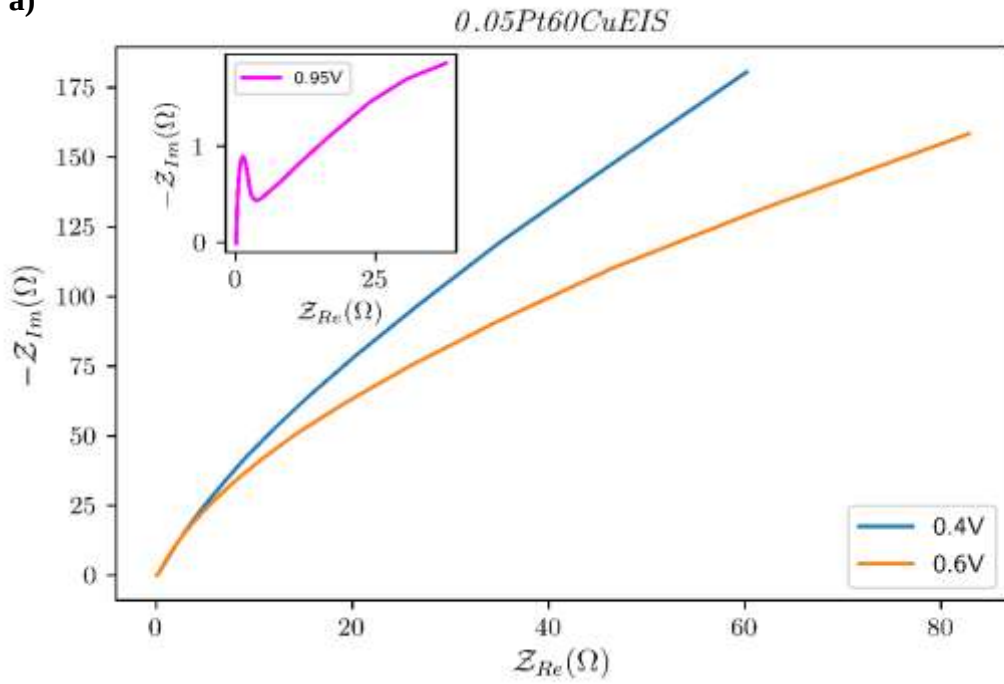
Katalizör	Yaşlandırma Öncesi ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Yaşlandırma Sonrası ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
0,05Pt300Cu	12,48	5,65
0,1Pt300Cu	41,89	-
0,2Pt300Cu	59,7	-
0,3Pt300Cu	48,57	-
0,4Pt300Cu	7,32	-

Bakır metali ile 300 saniye ince film kaplama yapılan numunelerin yaşlandırma testleri yapılmış ve ECSA değerleri kendi aralarında ve ticari katalizör ile kıyaslanmıştır. Bakır kaplama yapılan numunenin yakıt pili performansı ticari numuneye göre daha azdır. Yaşlandırma öncesi ECSA değerlerini kıyaslayacak olursak yüzeyinde çok daha fazla platin içeren numunelerin ECSA değerleri ticari katalizöre göre daha düşüktür. Bu durum yakıt pili performansındaki çok düşük olan sonuçları desteklemektedir. Diğer numunelerin performansları ticari örneğin üzerinde olmadığı için yaşlandırma testi uygulanmamıştır.

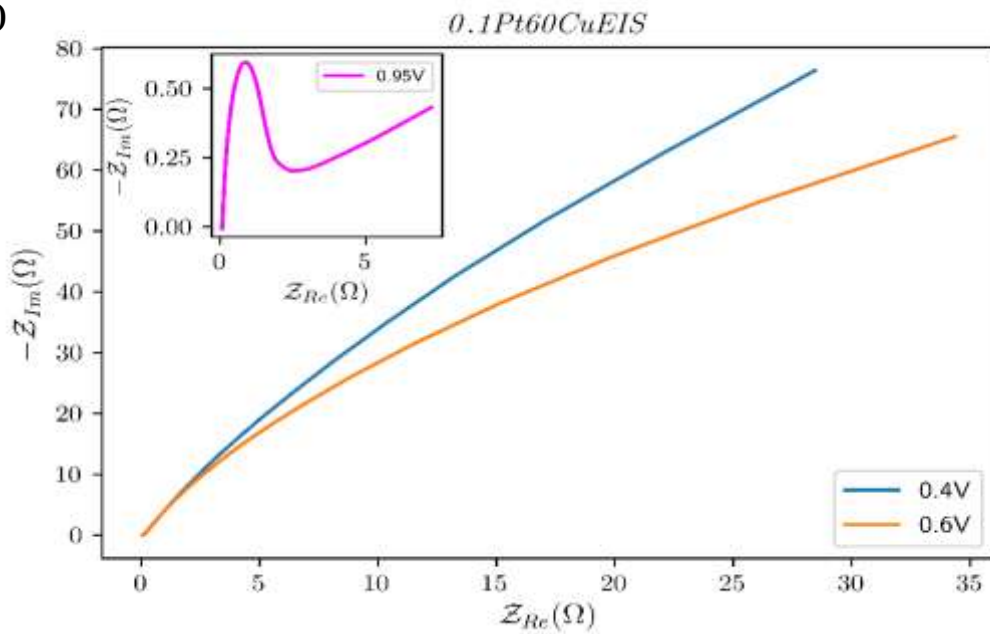
Bakır metali elektrokimyasal empedans sonuçları

Magnetron saçırma yöntemiyle yüzeylerine bakır ince film kaplanan elektrotların performans kayıplarını belirleyebilmek adına elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Diğer metallere uygulanan bağlantı, ortam koşulları ve aynı potansiyostat kullanılarak ölçümler alınmıştır. Şekil 83'de 60 saniye süre ile bakır metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonuçları verilmiştir. Her numune için 0,95V DC grafikleri inset olarak verilmiştir.

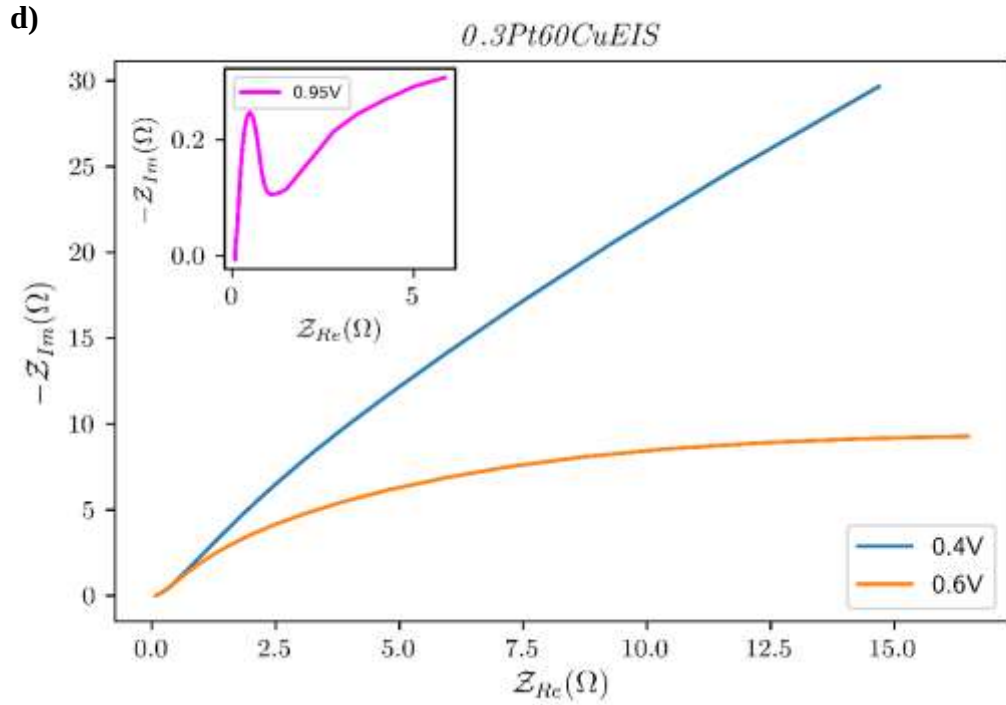
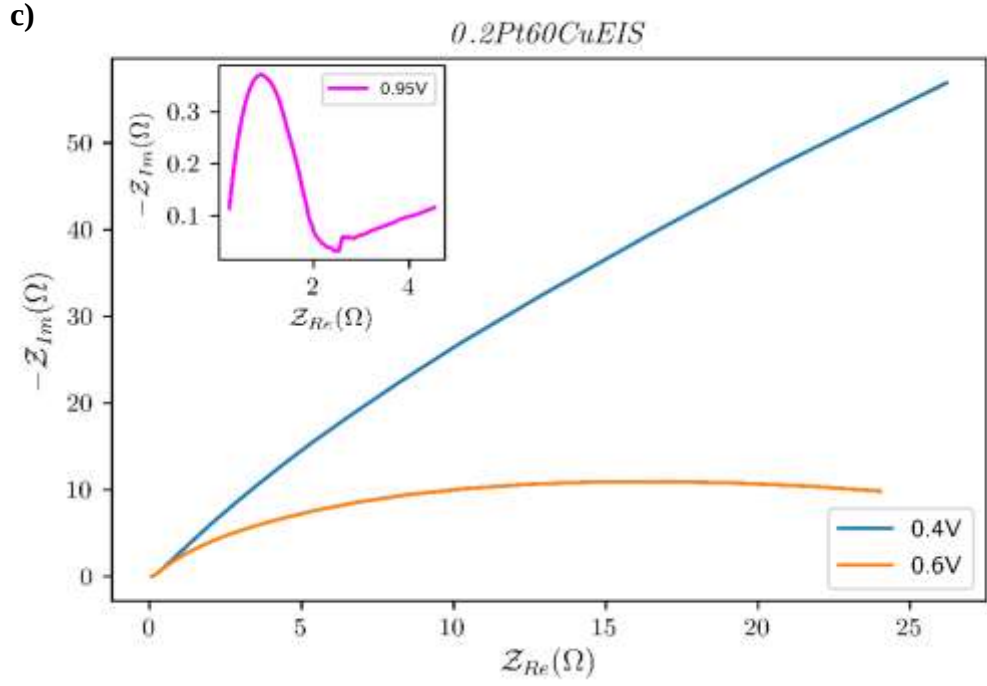
a)



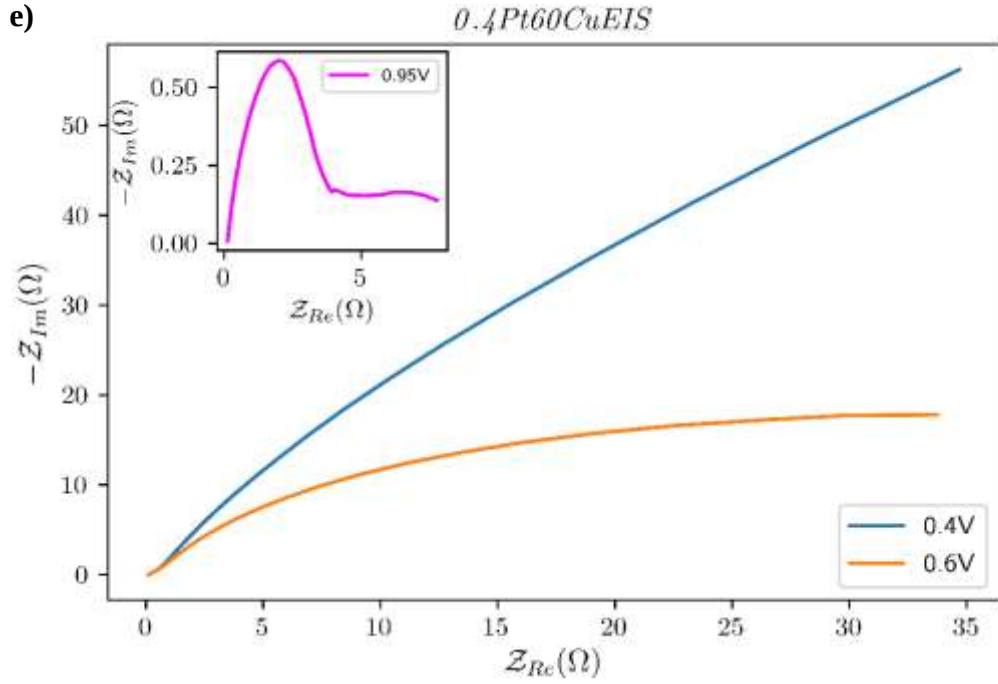
b)



Şekil 83. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Cu Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

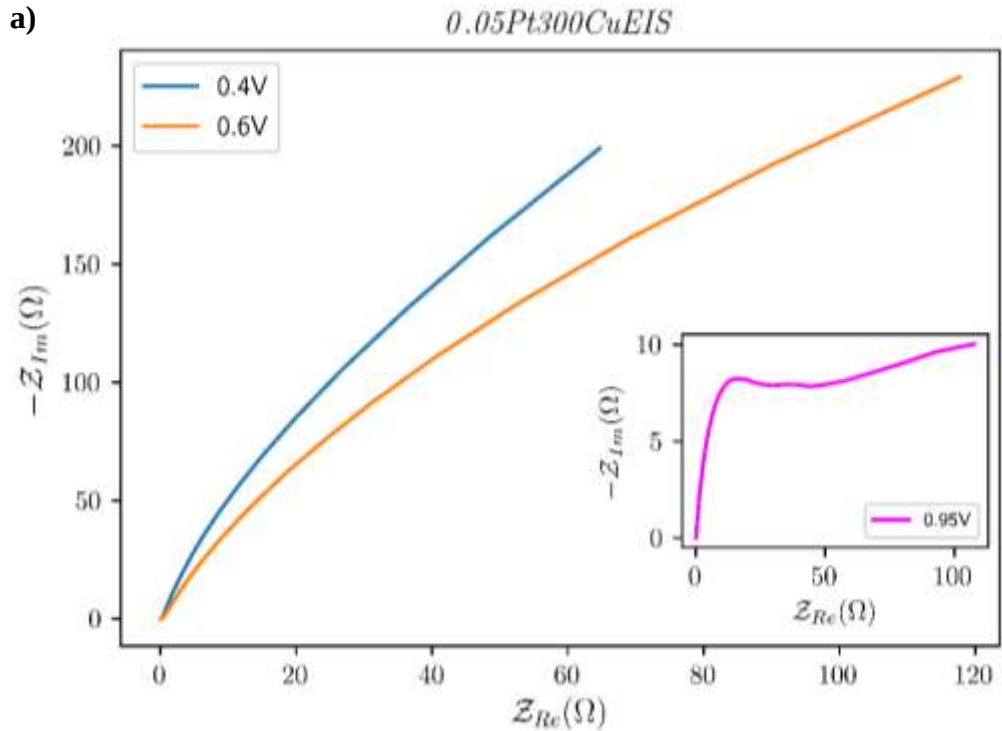


Şekil 83. 60 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Cu Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

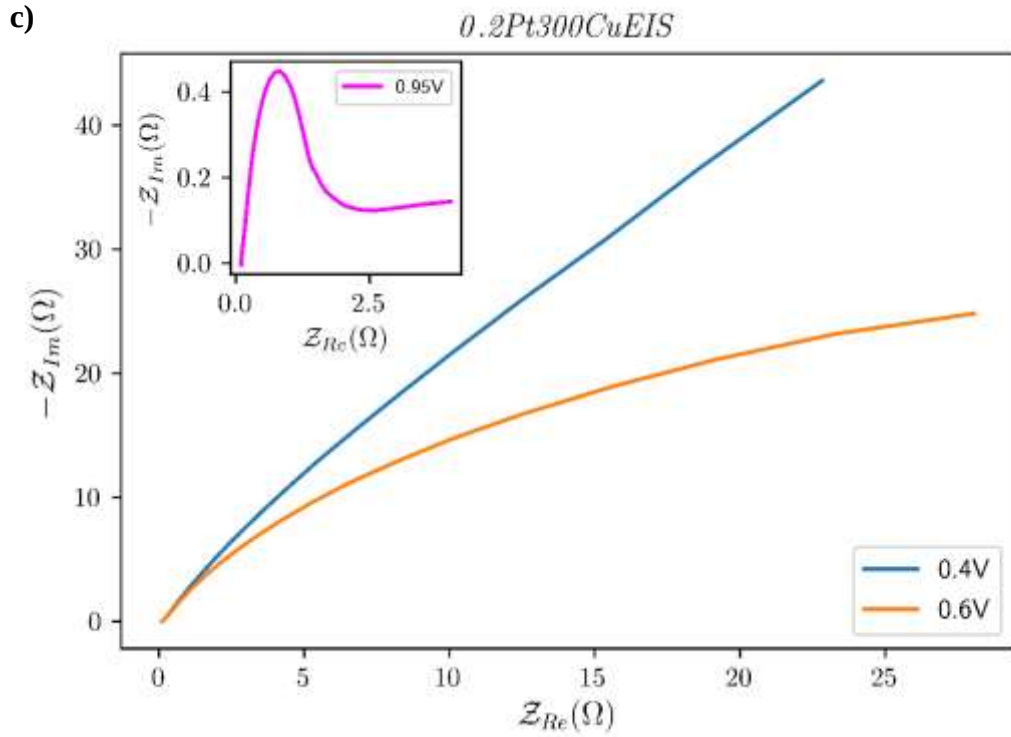
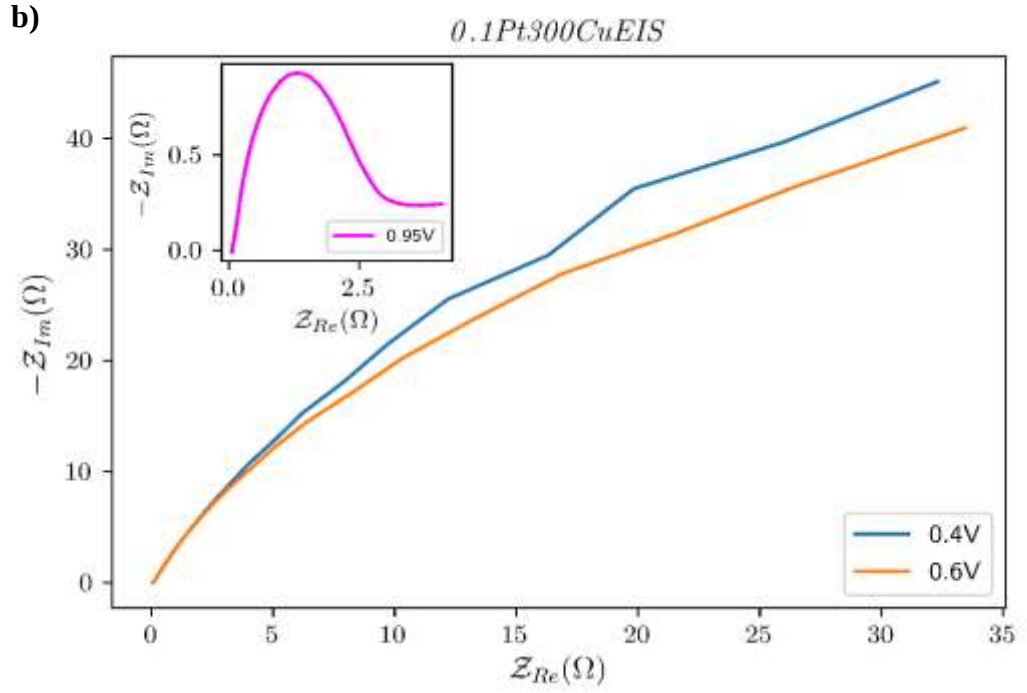


Şekil 83. 60 saniye süre ile saçırtma yapılmış Cu Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

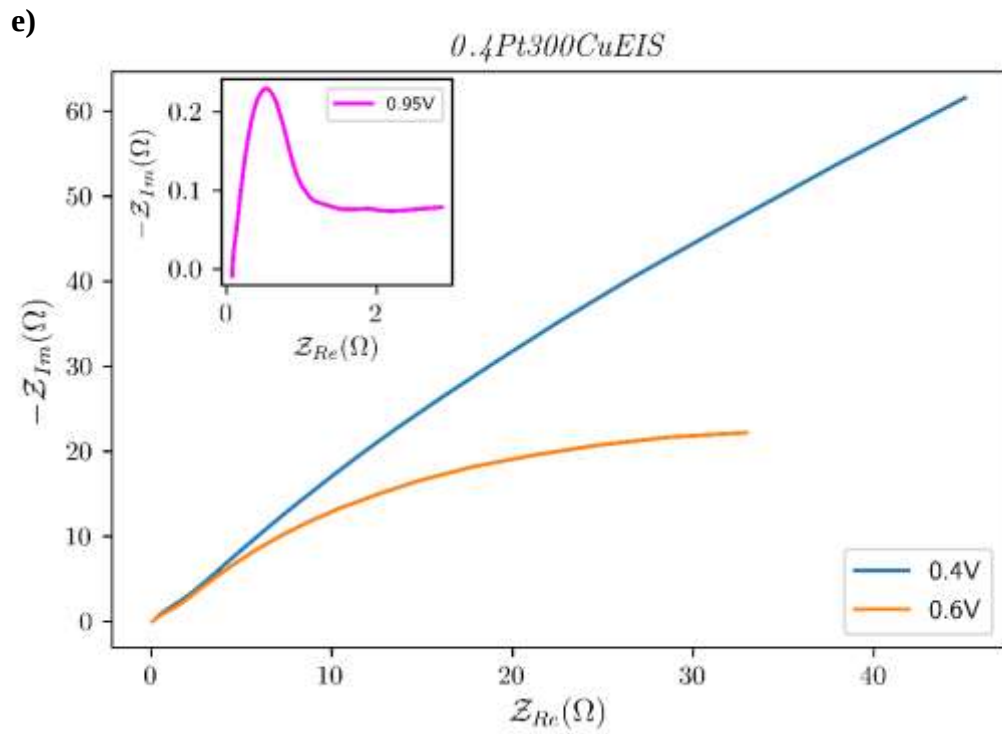
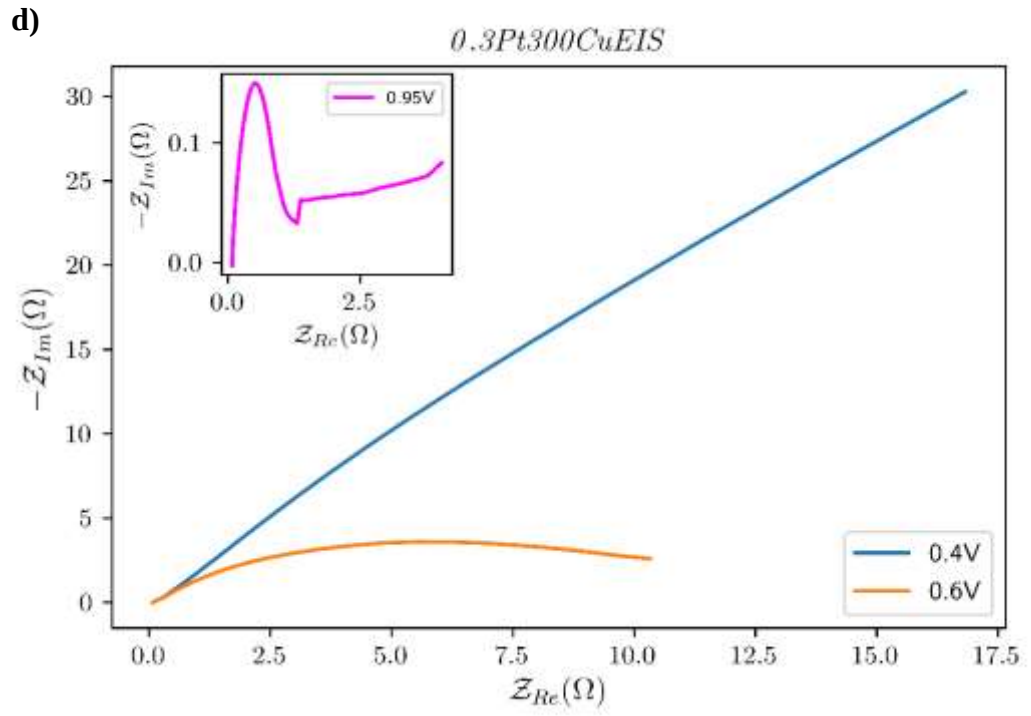
Şekil 84’de 300 saniye süre ile bakır metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonuçları verilmiştir. Farklı metal yüklemelerine ait Nyquist diyagramları hazırlanan katalizörlerin elektriksel dirençleri hakkında bilgi vermektedir.



Şekil 84. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Cu Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt



Şekil 84. 300 saniye süre ile saçıtırma yapılmış Cu Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)



Şekil 84. 300 saniye süre ile saçtırma yapılmış Cu Nyquist diyagramı a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Tablo 31. 0,05Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.05Tanaka	0,33	2539,28	659,30	6,09.10 ⁻⁰⁶
0.05Pt60Cu	0,28	1627,74	0,02	0,38
0.05Pt300Cu	0,01	2537,08	0,47	3,02
0.05TanakaA	0,10	2804,76	0,35	3,17
0.05Pt60CuA	6,69.10 ⁻⁰⁵	0,37	773,52	0,29
0.05Pt300CuA	0,01	2349,21	1,02	0,48

Tablo 31’de bakır metali kaplaması yapılarak hazırlanan numunelerden Şekil 83.a’ dan 0,05Pt60Cu numunesinin toplam ohmik direnci ticari katalizöre göre cm² başına daha az gelmiştir. Ticari katalizörün RHF değeri 0,33 Ohmcm² iken 60 saniye bakır kaplı numunenin 0,28 Ohmcm² ve Şekil 84.a’ dan 300 saniye bakır kaplama yapılmış numunenin ise 0,01 Ohmcm²’dir. Başlangıç için ticari numuneden daha düşük değerler olarak görülsede yaşlandırma yapılmış ve çalıştırılmış pil sonrasında ticari katalizör ile aradaki farklar oldukça değişmiştir. Yaşlandırma yapılan numunelerin RHF değerleri 0,05Tanaka için 0,10 Ohmcm² iken 60 saniye bakır kaplı numune için 6,69.10⁻⁰⁵ Ohmcm²’ye düşmüştür. 0,05Pt300Cu numunesi içinde 0,01 Ohmcm² değeri ile her iki numunenin ticari katalizörden daha düşük ohmik dirence sahiptir. Yaşlandırma öncesi ve sonrası değerler ticari katalizör ile kıyaslandığında katot yük aktarım direnci Rct(C) ticari numune için 659,30 Ohmcm² iken 0,05Pt60Cu numunesinde 0,02 Ohmcm² ve 0,05Pt300Cu numunesinde 0,47 Ohmcm² değeri ile ticari numuneden kat kat daha düşüktür ama yaşlandırma sonrasındaki değerler bu durumun korunmadığını gösterir. Rmt kütle transfer direnci değerlerinde ise ticari numune 6,09.10⁻⁰⁶ Ohmcm² bakır metali kaplama yapılan numunelerden 0,05Pt60Cu için 0,3763 Ohmcm² ve 0,05Pt300Cu için 3,02 Ohmcm² değerleri ile çok daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Kütle transfer dirençlerinin ticari pile göre çok daha yüksek olması platin metal içeriği minimumda olmasına rağmen yüzeydeki kolay oksitlenebilen bakır metalinin oluşturduğu direncin yakıt pili performanslarındaki düşüşünü açıklar niteliktedir.

Tablo 32 ’de 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye Cu saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 32. 0,1Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct (C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.1Tanaka	0,09	59,10	484,22	0,22
0.1Pt60Cu	0,01	281,01	0,30	0,69
0.1Pt300Cu	0,16	0,14	0,12	487,31
0.1TanakaA	0,25	251,11	692,82	0,01
0.1Pt60CuA	0,07	535,38	0,33	1,34
0.1Pt300CuA	-	-	-	-

Tablo 32'den RHF toplam ohmik direnç ticari numunede 0,0828 Ohmcm² iken Şekil 83.b'den 0,1Pt60Cu numunesinde 0,01 Ohmcm²'dir. Şekil 84.b'den 0,1Pt300Cu numunesinde ise 0,16 Ohmcm² ile ticari numuneye yakın ama 60 saniye kaplama yapılmış numuneye uzak bir değer gözlemlenmiştir. Yaşlandırma sonrası ise ticari numunde yaklaşık üç katı artış değişimi görülürken 60 saniye numunesinde yaşlandırma öncesindeki değer neredeyse 120 katı bir artış gözlemlenmiştir. 300 saniye bakır metali kaplaması yapılan numunenin yakıt pili performansı ticari katalizörün üzerine çıkamadığı için yaşlandırma testlerine tabi tutulmamıştır. Rct yük aktarım dirençlerinde ise ticari katalizörün değerlerinin kat kat düştüğü gözlemlenmiştir. 0,1Tanaka numunesi 484,22 Ohmcm² değerinde iken 0,1Pt60Cu 0,30 Ohmcm² gibi çok daha düşük bir değerdedir. 0,1Pt300Cu numunesi ise yaşlandırma öncesi katot yük aktarım direnci 0,12 Ohmcm² olarak gözlemlenmiştir. Yaşlandırma sonrası bu değerlerde ticari katalizör üç de bir oranında direnç artışı yaşarken 60 saniye bakır kaplama olan katalizörün direnci ise %9 artmıştır. Bu oran ticari katalizöre göre oldukça düşük ve performans farkını destekler niteliktedir. 0,01Pt60Cu numunesi için Rmt kütle aktarım direnci ise ticari numuneye göre daha yüksek gözlemlenmiştir. Ticari tanaka 0,22 Ohmcm² iken 0,1Pt60Cu 0,69 Ohmcm² ve 0,1Pt300Cu için 487,31 Ohmcm² gibi değerler gözlemlenmiştir. CV ölçümleri sonuçlarında da belirtildiği gibi ECSA değerleri farklılık gösterse bile 0,1Pt300Cu numunesinin yüzeyindeki metal kaplamanın oluşturduğu direnç yakıt pili performansındaki düşüklüğü destekler niteliktedir. Yaşlandırma sonrasında ise ticari katalizör 0,01 Ohmcm² gibi çok düşük bir değer göstermişken ona göre daha yüksek olan 0,1Pt60Cu için 1,34 Ohmcm² değerleri elde edilmiştir. 0,1Pt60Cu yaşlandırma öncesi ve sonrası arasında %97'lik bir artış göstermiştir.

Tablo 33’de 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 33. 0,2Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.2Tanaka	0,25	704,28	3,12.10 ⁻⁰⁸	26,47
0.2Pt60Cu	0,02	0,86	0,28	125,20
0.2Pt300Cu	1,41	282,38	0,65	1,37
0.2TanakaA	0,15	724,57	0,16	84,06
0.2Pt60CuA	-	-	-	-
0.2Pt300CuA	-	-	-	-

Tablo 33’den RHF toplam ohmik direnç ticari katalizör tanakada 0,25 Ohmcm² iken Şekil 83.c’den 0,2Pt60Cu 0,02 Ohmcm² ve Şekil 84.c ’den 0,2Pt300Cu için 1,41 Ohmcm² değerindedir. Yaşlandırma sonrası bu değerler ticari için 0,1471 Ohmcm² azalırken bakır ince film kaplı her iki numunenin de yakıt pili performansı düşüklüğünden dolayı yaşlandırma işlemi uygulanmamıştır. Ticari örnek yaşlandırma öncesi ve sonrası %59 direnç kaybı sergilemiştir. 300 saniye bakır kaplama yapılan numunenin toplam direnci ticari örneğe göre fazladır. Rct katot yük aktarımdirenci ise ticari örnek de 3,12.10⁻⁰⁸ Ohmcm², 60 saniye bakır kaplama yapılan 0,2Pt60Cu için 0,28 Ohmcm² ve 0,2Pt300Cu için 0,65 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. İnce film uygulaması yapılan her iki zaman dilimi içinde katalizör yüzeyine yerleştirilen bakır metali katot yüzeyi aktifliğine olumsuz yönde etkileyecek direnç davranışı sergilemişlerdir. Rmt kütle aktarım direnci ise 0,2Tanaka için 26,47 Ohmcm² ve 0,2Pt60Cu için 125,20 Ohmcm² iken 0,2Pt300Cu için 1,37 Ohmcm² olarak gözlemlenmiştir. Yaşlandırma sonrası ticari katalizör kütle transfer direncinde üç katı kadar artış gözlemlenirken sadece ticari katalizör ile hazırlanan yüzeyler de optimum değer üzerinde katalizör yüklemesinin kütle transfer direncinde artışa neden olabileceği gözlemlenmiştir.

Tablo 34’de 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçırtma yapılmış MEA’ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 34. 0,3Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.3Tanaka	0,18	452,91	20,93	0,15
0.3Pt60Cu	0,02	7,95	0,32	88,69
0.3Pt300Cu	0,33	47,99	0,73	1,41.10 ⁻⁰⁵
0.3TanakaA	3,73.10 ⁻⁰⁹	2,68	0,44	1585,84
0.3Pt60CuA	-	-	-	-
0.3Pt300CuA	-	-	-	-

Tablo 34'de RHF toplam ohmik direnç 0,3Tanaka için 0,18 Ohmcm² iken Şekil 83.d'den 0,3Pt60Cu için 0,02 Ohmcm² ve Şekil 84.d'den 0,3Pt300Cu için 0,33 Ohmcm² değerler olarak elde edilmiştir. Yaşlandırma deneyleri sonrasında ticari katalizörün toplam ohmik direncin 3,73.10⁻⁰⁹ Ohmcm² 'ye kadar düştüğü gözlemlenmiştir. Elektrot yüzeyinde kullanılan katalizör miktarı arttıkça toplam direnç düşüyor olarak düşünülse de kütle transfer direnci yüzeydeki madde miktarına bağlı olarak artmaktadır. Rct katot yük aktarım direncinde ise ticari katalizör 20,93 Ohmcm² iken 0,3Pt60Cu için 0,32 Ohmcm² ve 0,3Pt300Cu için 0,72 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Katot yüzey direnci ticari numuneden daha düşük veriler olarak karşımıza çıksa da kütle transfer direncindeki yüksek rakamlar performans kaybı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Rmt kütle aktarım direnci için ise ticari katalizör 0,15 Ohmcm² iken 0,3Pt60Cu için 88,69 Ohmcm² ve 0,3Pt300Cu için 1,41.10⁻⁰⁵ Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Yaşlandırma uygulaması sonrasında ticari katalizörün kütle aktarım direnci önceki değerlere göre çok yükselmiştir.

Tablo 35'de 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçıtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir.

Tablo 35. 0,4Pt içeren 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçtırma yapılmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

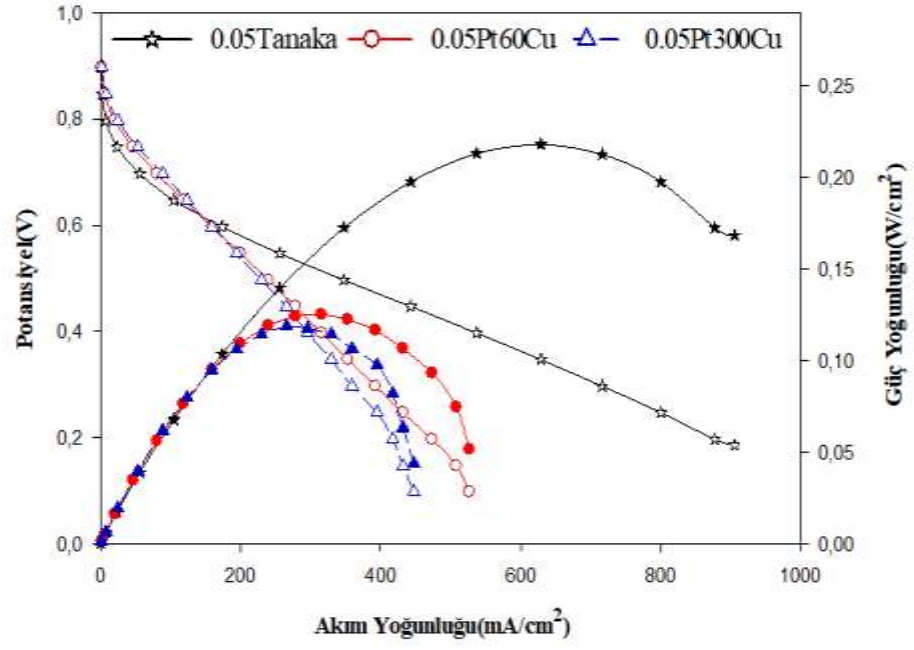
MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.4Tanaka	0,21	1,47	281,98	0,01
0.4Pt60Cu	0,19	1,14	0,30	213,63
0.4Pt300Cu	0,01	4,65	288,95	0,36
0.4TanakaA	0,24	96,41	0,04	47,28
0.4Pt60CuA	-	-	-	-
0.4Pt300CuA	-	-	-	-

Tablo 35 'den RHF hücrenin toplam ohmik direnci 0,4Tanaka için 0,21 Ohmcm² iken Şekil 83.e 'den 0,4Pt60Cu için 0,19 Ohmcm² ve Şekil 84.e'den 0,4Pt300Cu için 0,01 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. 0,4Pt içeren numunelerin çoğunda metal türüne bakılmaksızın toplam direnç değerleri düşük olmasına rağmen yakıt pili performansları çok düşüktür. Bu durum yüzey kimyasından yani metal türü fazlalığından oluşan oksidasyon yatkınlığından veya katalizör kalınlığından oluşan direnç kaynaklı olabilir. Bu ayrımı bize farklı süre kaplama yapılan numunelerin yüzey morfolojisi kaynaklı 300 saniye bakır kaplama yapılan numunede katot direnci oluşmakta ve katot direnci kaynaklı performans kaybı yaşanmaktadır. 60 saniye bakır kaplama yapılan numune içinse kütle aktarım direnci kaynaklı performans kaybı yaşandığı veriler doğrultusunda belirlenmiştir. Rct katot yük aktarım direnci ticari katalizör tanaka için 281,98 Ohmcm² iken 0,4Pt60Cu için 0,30 Ohmcm² ve 0,4Pt300Cu için 288,95 Ohmcm² olarak belirlenmiştir. Kütle transfer direnci olan Rmt değerleri için; ticari katalizör 0,01 Ohmcm² iken 0,4Pt60Cu için 213,63 Ohmcm² ve 0,4Pt300Cu için 0,36 Ohmcm² olarak belirlenmiştir.

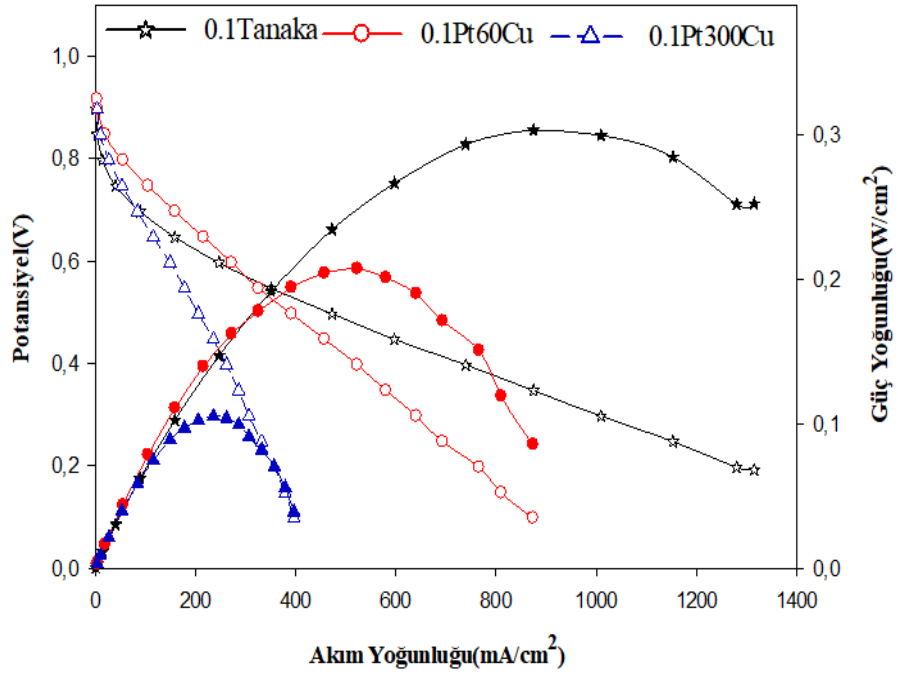
Bakır metali PEM yakıt pili testleri

Bakır metali kullanılarak hazırlanmış katot yüzeyleri anot ve membran ile bir araya getirilerek MEA yapıları oluşturulmuştur. Hazırlanan MEA'ların pil performanslarını incelemek için yakıt pili test istasyonu ölçümleri yapılmıştır. %100 Nemlendirme ve 70° hücre sıcaklığında alınan polarizasyon eğrileri iki farklı süre bakır metali ve ticari referans aralarında kıyaslama yapılmıştır. Bu bakış açısıyla bakır metali ile kaplamanın performans üzerindeki etkisi GDL yüzeyindeki Pt/C miktarından bağımsız olarak incelenmiştir. Şekil 85 'de 60 saniye ve 300 saniye bakır metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeylerinin PEM yakıt pili test sonuçları verilmiştir.

a)

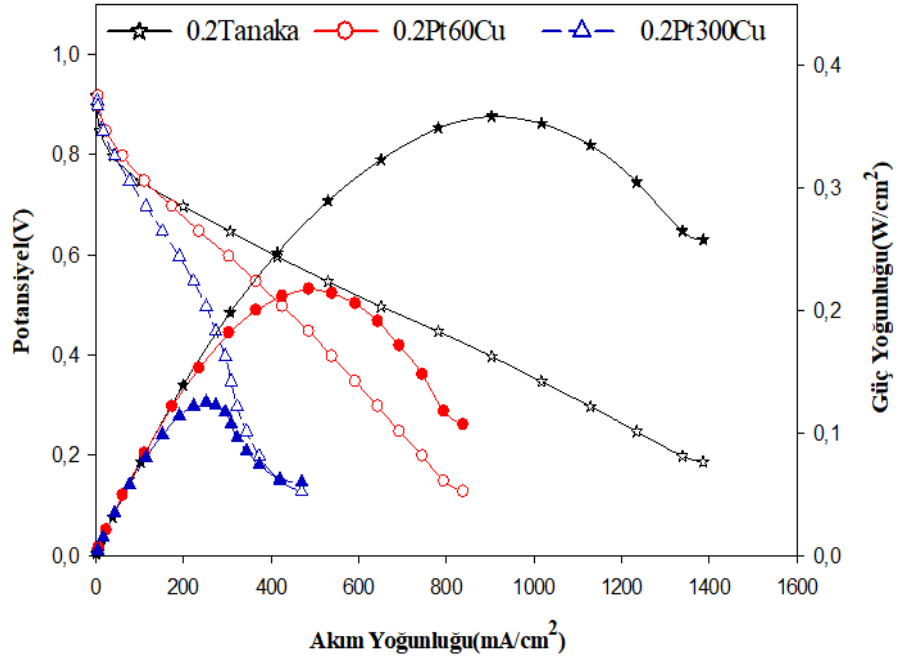


b)

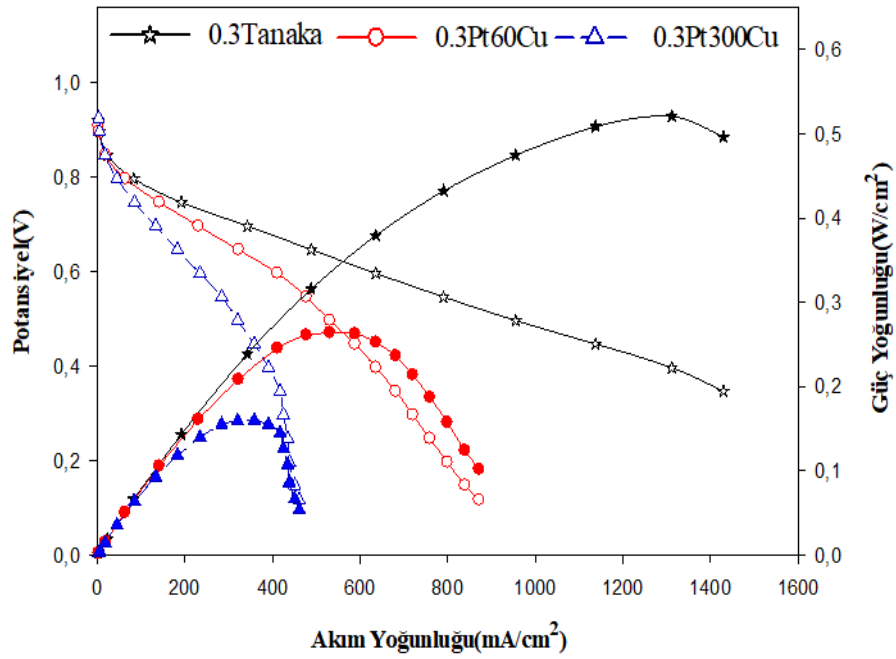


Şekil 85. 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt

c)

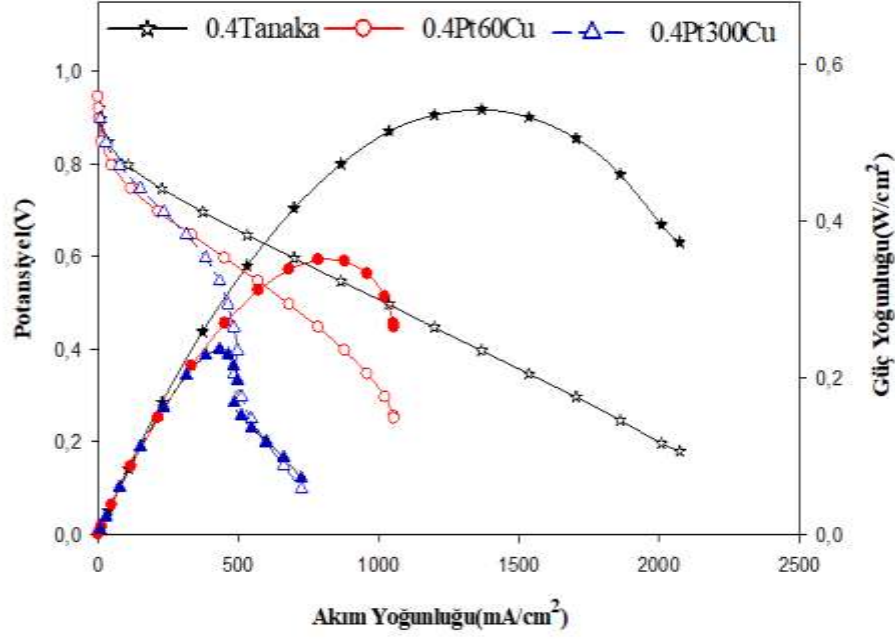


d)



Şekil 85. 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

e)



Şekil 85. 60 ve 300 saniye süre ile Cu saçırma yapılmış ve farklı platin miktarlarının yakıt pili performans sonuçları a)0,05Pt b)0,1 Pt c)0,2Pt d)0,3Pt e)0,4Pt (devam)

Magnetron saçırma yöntemi ile bakır metal kaplama yapılarak hazırlanan katalizörler arasından 0,05Pt60Cu ve 0,05Pt300Cu numunesi 0,05Pt tanaka içeren ticari katalizörden daha düşük pil performansı sergilemiştir. Şekil 85.a'da görüldüğü gibi güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu ticari katalizörün çıkamamıştır. Yapılan XPS ölçümleri sonucunda her iki numuneninde yüzeyindeki CuO yapıları yakıt pili performansını olumsuz yönde etkilemiştir. EIS ölçümlerinde de elde edilen toplam direnç verileri ile ticari numune arasında çok bir fark olmaması bu durumu etkileyen diğer parametrelerden biridir

Şekil 85.b'de görüldüğü gibi 0,1Pt60Cu numunesi yakıt pili performansı olarak ticari katalizörden daha yüksek performans sergilemiştir. 0,1Pt300Cu numunesi ise ticari katalizörün üzerinde bir davranış sergileyememiştir. 0,1Pt60Cu numunesi bakır ile hazırlanmış bütün numuneler arasında en düşük toplam ohmik direnç değerlerine sahip numunedir. Bu durum yakıt pili performansının ticari katalizörden daha iyi olmasını destekler niteliktedir. 300 saniye bakır metal kaplaması yapılan 0,1Pt300Cu numunesi çok yüksek kütle aktarım dirençlerine sahip olmasından kaynaklı yüzeydeki bakır kaplamanın oluşturduğu direnç ile ticari katalizörden daha düşük yakıt pili performansı sergilediği belirlenmiştir.

Şekil 85.c'de görüldüğü gibi 0,2Pt60Cu ve 0,2Pt300Cu numunelerinin her ikisinde yakıt pili performansı konusunda ticari katalizörün üzerine çıkamamışlardır. EIS ölçümleri

verilerinde de gözlemlendiği üzere yüzeydeki madde miktarının artışı yakıt pili performansını olumsuz etkilemiştir.

Şekil 85.d’de 0,3Pt60Cu numunesi ticari katalizörden daha yüksek pil performansı sergileyememiştir. 0,3Pt300Cu numunesi de ticari katalizörden daha düşük performans sergilemiştir.

Şekil 85.e’de 0,4Pt60Cu ve 0,4Pt300Cu her iki numune de ticari katalizörün üzerinde performans sergileyememiştir. EIS ölçümleri ile anlaşılmaktadır ki; 300 saniye bakır metali kaplaması yapılan numunede katot yüzeyi direnci ,60 saniye bakır metali kaplaması yapılan yüzeyde ise kütle aktarım direnci etkin parametreler olarak yakıt pili performansı üzerinde olumsuz rol oynamışlardır. 300 saniye ve 60 saniye bakır metali ince film uygulanan numunelerin yakıt pili performanslarının daha kolay değerlendirilebilmesi adına Tablo 36’da 0,6Volt gerilime karşı her numune için ticari katalizörle kıyaslanılan akım yoğunlukları tablosu verilmiştir.

Tablo 36. 60 saniye 300 saniye süre ile bakır kaplama yapılan MEA’ların yakıt pili performansları

0,6Volt	0,05 mgPtc ^{m-2} (mAcm ⁻²)	0,1 mgPtc ^{m-2} (mAcm ⁻²)	0,2 mgPtc ^{m-2} (mAcm ⁻²)	0,3 mgPtc ^{m-2} (mAcm ⁻²)	0,4 mgPtc ^{m-2} (mAcm ⁻²)
Tanaka	173,6	246,4	413,6	635,6	697,9
60Cu	159,4	271,8	304,1	411,1	451,9
300Cu	158,9	148,9	190,7	234,4	382,7

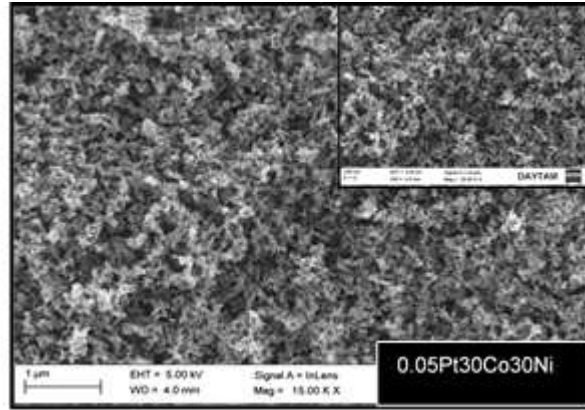
Çift Katlı Metal Araştırma Bulguları

Magnetron saçırtma yöntemiyle hazırlanan tüm metallerin performansları kıyaslanmış aralarından en iyi performansa sahip iki metal türü seçilmiştir. Kobalt ve nikel metallerinden toplamda 60 saniye olacak şekilde, 30 saniye süre ile kobalt ve nikel üst üste saçırtma yapılarak 0,05mgPt cm⁻² içeren GDL yüzeyinde sandviç yapısı oluşturulmuştur.

Çift Katlı Metal SEM ve Kesit Görüntüleri

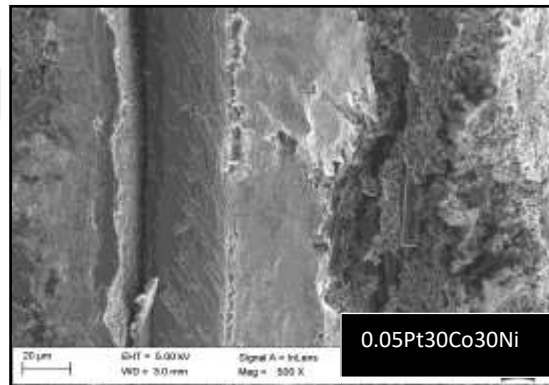
Magnetron saçırtma yöntemi ile 0,05mgPt cm⁻² platin içeren GDL yüzeyine önce kobalt metali daha sonra nikel metali ince film kaplanmış ve yüzey morfolojisi SEM görüntüleme tekniği ile incelenmiştir. Şekil 86’de kobalt ve nikel metali saçırtılmış elektrot yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde altta 20,000 büyütme ve sol üst köşede her numunenin 50,000 büyütmedeki yüzey görüntüleri verilmiştir. Değerlendirilen metal türleri ve saçırtma süreleri göz önüne alındığında SEM görüntülerinde yüzeyde kalın bir dolgunluk, gözenek yapısının morfolojisine negatif yönde etkileyecek bir kaplama gözlemlenmemiştir. En

az metal miktarına en az saçırma oranıyla en iyi sonuç veren metal türleri ile optimum sonuçlar elde edilmesi beklenmiştir.



Şekil 86. 30 saniye süre ile kobalt ve nikel saçırma yapılmış elektrot yüzeyinin iki farklı büyütmedeki SEM görüntüleri

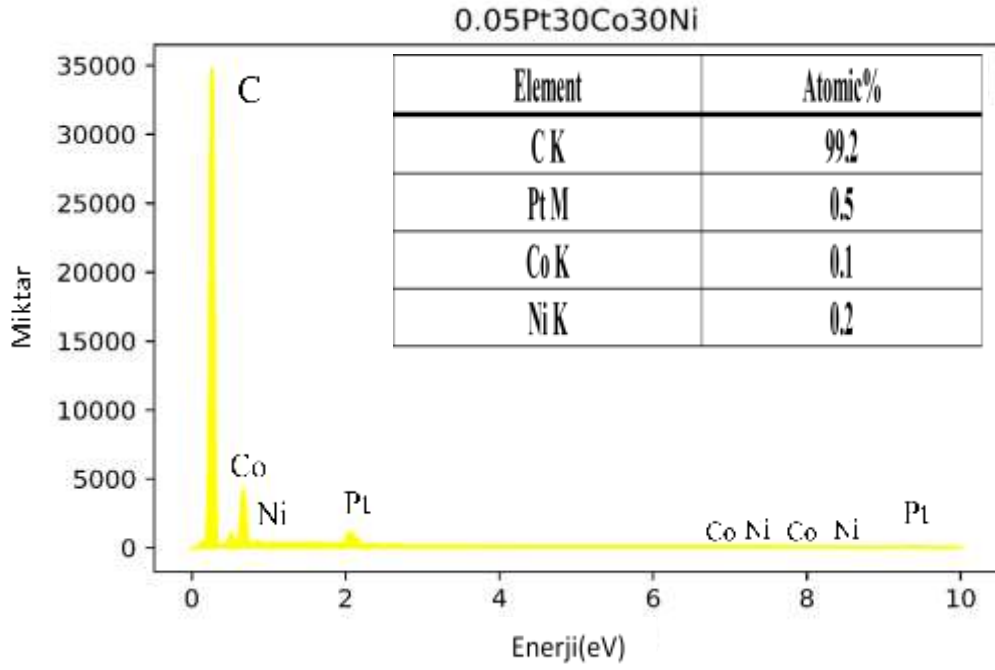
Şekil 87’ de 0,05 Pt yüzeyine 30 saniye Co ve 30 saniye Ni hedef ile saçırma yapılmış ait MEA yapısının SEM kesit alanı görüntüsü verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi metal miktarlarının az olmasından dolayı film kalınlıkları oldukça düşük olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 87. 30 saniye süre ile kobalt ve nikel saçırma yapılmış pil kesit SEM görüntüleri

Çift katlı metal EDS sonuçları

Magnetron saçırma yöntemiyle önce 30 saniye kobalt daha sonra aynı koşullar altında 30 saniye nikel kaplama yapılan GDL yüzeyinin elementel analizi SEM ile aynı cihazın enerji dağılımı x-ışını spektroskopisi dedektörü ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 88 ’de hazırlanan çift katlı metal saçırılmış elektrot yüzeyinin EDS sonuçları verilmiştir. EDS sonuçlarında hem kobalt hem de nikel metali gözlemlenmiştir. Böylece yapılan elektrotta hedeflenen elementlere ulaşıldığı gözlenmiştir.



Şekil 88. 30 saniye süre ile kobalt ve nikel saçıtırma yapılmış EDS grafiği

Şekil 87’deki EDS karakterizasyonu sonucunda yüzeyde atomik olarak 0,5 platin, ilk kaplanan yüzey olan kobalt metali 0,1 ve en üst katman nikel metali 0,2 atomik oranlarında belirlenmiştir. Aynı süreler kaplama yapılmış olsada her metalin kendine ait saçılma oranı kaynaklı nikel ve kobalt verileri arasındaki fark olağandır.

Çift katlı metal temas açısı sonucu

0,05mg Pt/C yüklemeleri yapılmış GDL yüzeylerine magnetron saçıtırma yöntemiyle önce 30 saniye kobalt daha sonra 30 saniye nikel metali saçıtırma uygulanmış ve hazırlanan numunenin hidrofilik veya hidrofobikliğine dair bilgileri alabileceğimiz temas açısı ölçümü alınmıştır. Şekil 89 ’da çift katlı metal yüzeyinin temas açısı verilmiştir.



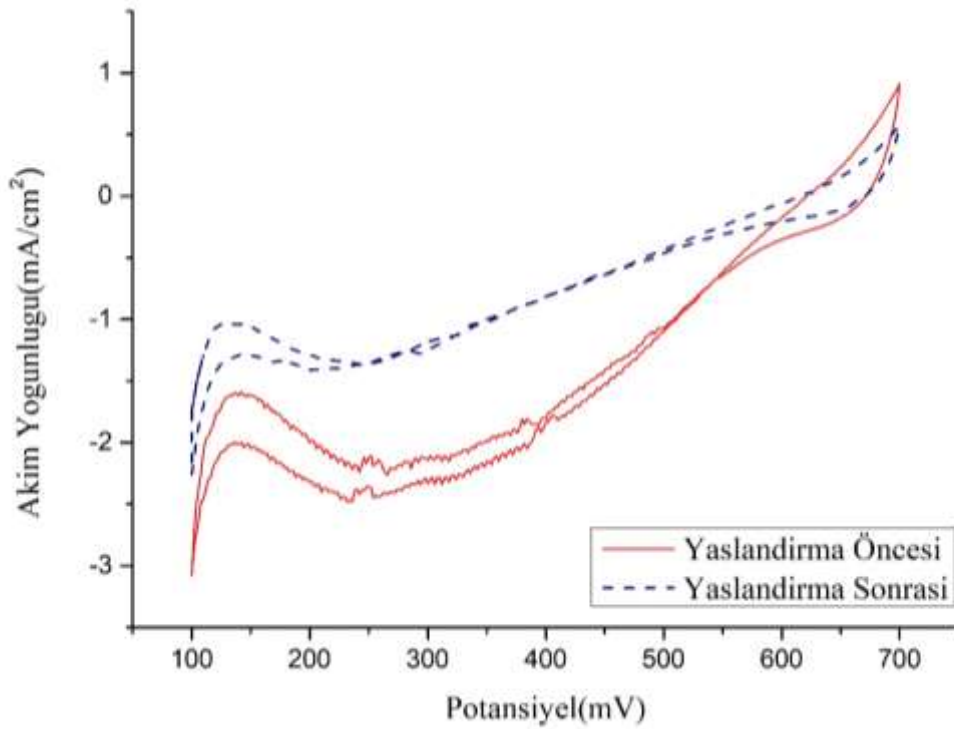
Şekil 89. 30 saniye süre ile kobalt ve nikel saçıtırma yapılmış numune temas açısı

Şekil 89 ’da görüldüğü gibi ve daha önceki bölümlerde çalışılan kobalt ve nikel metali hidrofilik davranışlar sergilemişlerdi ve bu numunede iki metalin bir araya gelmesi ile temas

açısı $10,24^\circ$ belirlenmiştir. Nikel metali ince film kaplama en üst yüzeyde olduğu için uygulanan ince film yapısının hidrofilik davranış sergilemesi olağandır (Eslamibidgoli et al. 2017).

Çift katlı metal çevrimsel voltametri sonucu

Magnetron saçtırma yöntemi ile önce kobalt daha sonra nikel metali saçtırma yapılarak hazırlanan katot yüzeyleri anot ile birleştirilip MEA 'lar oluşturulmuştur. MEA'ların elektrokimyasal karakterizasyonu, tipik iki elektrotlu in-situ çevrimsel voltametri tekniği ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan MEA'nın CV analizi daha önceki numunelerde de kullanılan potansiyostat yardımıyla elde edilmiştir. CV ölçümü ile elde ettiğimiz voltammogram akım yoğunluğuna karşı potansiyel olarak grafik edilmiştir. Yaşlandırma testlerinde diğer metallerde olduğu gibi 1000 döngü kullanılmıştır. Uygulanan potansiyelin 0,1-0,7 arasında ileri ve geri yönde tarama yapılarak akım farklılıkları belirlenmiştir. Yaşlandırması yapılan numunenin çevrimsel voltametri verileri yaşlandırma öncesi ve sonrası olarak grafik edilmiş ve aynı miktarda ticari katalizör içeren MEA ile kıyaslanmıştır. Şekil 90'da 30 saniye Co ve Ni metali ile ince film kaplama yapılmış elektrot yüzeyinin çevrimsel voltametri sonucu verilmiştir.



Şekil 90. 30 saniye süre ile Co ve Ni saçtırma yapılmış sandviç yapı çevrimsel voltametri grafiği

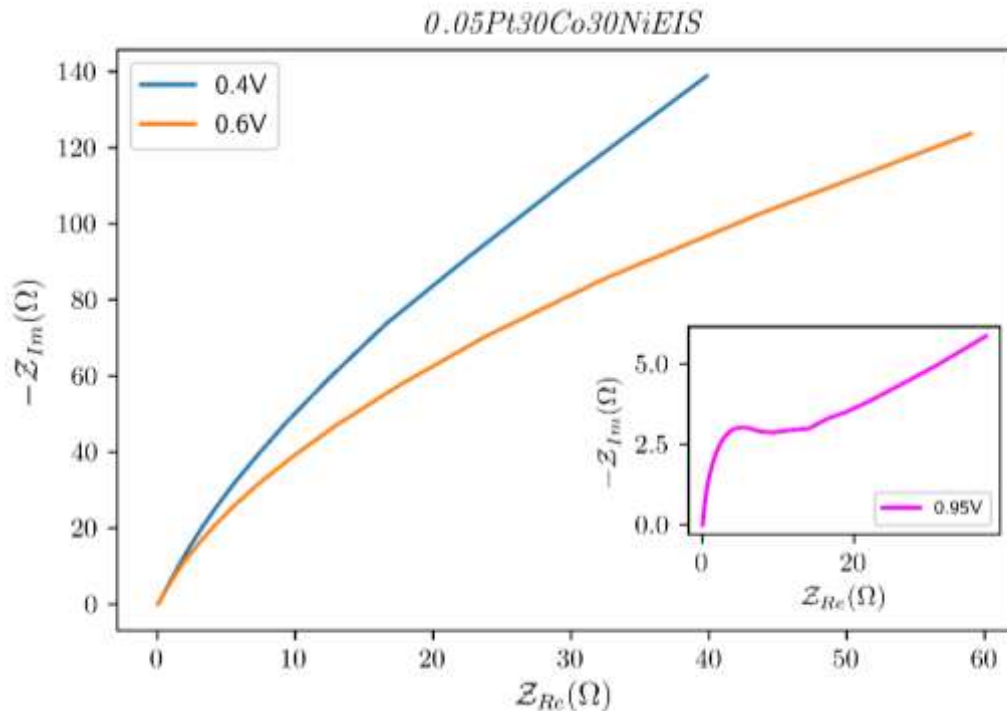
Tablo 37. 30 saniye süre ile Co ve Ni saçırtma yapılmış sandviç yapının numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları

Katalizör	Yaşlandırma Öncesi ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Yaşlandırma Sonrası ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
0,05Pt30Co30Ni	24,12	26,14

Tablo 5’de farklı miktarlarda ticari katalizör içeren pillerin yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları verilmiş ve yüzde kayıplar hesaplanmıştır. Tablo 37 ’de ise 30 saniye süre ile Co ve Ni saçırtma yapılmış sandviç yapının yaşlandırma öncesi ve sonrası elektrokimyasal yüzey alanları tablo halinde verilmiştir. Aynı miktar Pt/C içeren ticari katalizöre göre daha yüksek ECSA değerleri elde etmemiz yakıt pili performansının ticari katalizörden daha yüksek olmasını açıklar niteliktedir.

Çift katlı metal elektrokimyasal empedans sonucu

Magnetron saçırtma yöntemi ile önce kobalt daha sonra nikel metali saçırtma yapılarak hazırlanan katot yüzeyleri için EIS ölçümleri yapılmıştır. EIS ölçümleri ile hazırlanan katot yüzeyinin direncini ve toplam dirençleri belirleyerek çalışılan katalizör yapısının performans kayıpları hakkında daha detaylı fikir sahibi olabilmekteyiz. Diğer metallere uygulanan bağlantı, ortam koşulları ve aynı potansiyostat kullanılarak ölçümler alınmıştır. Şekil 91’de 30 saniye süre ile Co ve Ni saçırtma yapılmış elektrot yüzeyinin Nyquist diyagramı, elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri sonuçları verilmiştir.



Şekil 91. 30 saniye süre ile Co ve Ni saçırtma yapılmış sandviç yapının Nyquist diyagramı

Tablo 38 'de 0,05Pt içeren 30 saniye Co ve Ni saçırtma yapılmış sandviç yapı MEA'nın EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri ticari katalizör ile kıyaslanabilecek şekilde verilmiştir

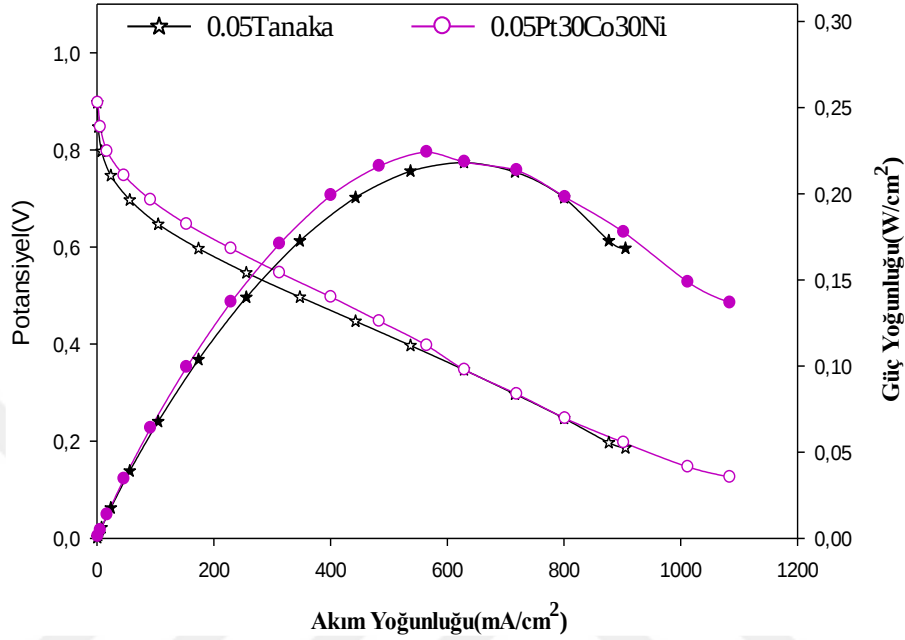
Tablo 38. 30 saniye süre ile Co ve Ni saçırtma yapılmış sandviç yapı MEA'nın EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri

MEA	RHF (Ohmcm ²)	Rct(A) (Ohmcm ²)	Rct(C) (Ohmcm ²)	Rmt (Ohmcm ²)
0.05Tanaka	0,33	2539,28	659,30	6,09.10 ⁻⁰⁶
0.05Pt30Co30Ni	0,01	0,11	1682,42	0,21
0.05TanakaA	0,10	2804,76	0,35	3,17
0.05Pt30Co30NiA	0,11	1486,17	0,50	0,28

Tablo 38'de Magnetron saçırtma yöntemiyle 30 saniye kobalt üzerine 30 saniye nikel metali saçırtma yapılarak hazırlanan numunenin ticari katalizör tanaka ile kıyaslanabilecek şekilde eşdeğer devre modellemesi parametreleri verilmiştir. Ticari katalizörün RHF değeri 0,3283 Ohmcm² iken Şekil 91'deki 0,05Pt30Co30Ni numunesinin 0,01 Ohmcm²'dir ve ticari katalizörden çok daha düşük toplam ohmik dirence sahiptir. Başlangıç için ticari numuneden daha küçük değerler olarak görülsede yaşlandırma yapıldıktan sonra ticari katalizörün toplam ohmik direnci azalırken 0,05Pt30Co30Ni numunesinin direnç değeri ilk değere göre çok çok artmıştır. Yaşlandırma yapılan numunelerin RHF değerleri tanaka için 0,09 Ohmcm² iken 0,05Pt30Co30Ni için 0,11 Ohmcm² ile açık bir fark oluşmuştur. Yaşlandırma öncesi ve sonrası değerler ticari katalizör ile kıyaslandığında katot yük aktarım direnci Rct(C) ticari numune için 659,30 Ohmcm² iken 0,05Pt30Co30Ni numunesinde 1682,42 Ohmcm² 'dir ve ticari katalizörden birkaç kat fazladır. Yaşlandırma sonrasındaki değerler bu durumun korunamadığını ticari katalizörün direncindeki düşüşten daha büyük bir katot aktarım direnci düşüşü gözlemlenir ve bu durum sandviç yapının yüzey aktif yapısını işaret eder. Yaşlanma sonrasında Rct(C) ticari numune için 0,35 Ohmcm² iken 0,05Pt30Co30Ni numunesinde 0,50 Ohmcm² olarak elde edilmiştir. Rmt kütle transfer direnci değerlerinde ise ticari numune 6,09.10⁻⁰⁶ Ohmcm² ve 0,05Pt30Co30Ni numunesi 0,21 Ohmcm² olarak belirlenir. Diğer bütün numunelerde olduğu gibi elektrot yüzeyine kaplanan ince metal film kütle transferine engel olmada ve kütle transferi direnç değerlerine bu durum yansımaktadır. Yaşlanma sonrasında Rmt kütle transfer dirençleri ise ticari numune için 3,17 Ohmcm² iken 0,05Pt30Co30Ni numunesinde 0,28 Ohmcm² olarak elde edilmiştir. 0,05Pt30Co30Ni numunesinin yüzey aktifliği ticari katalizörden daha yüksek olması yaşlandırma öncesi ve sonrası değerler arasında büyük farklar olmamasını sağlamıştır. EIS ölçümleri 0,05Pt30Co30Ni numunesinin ticari katalizörden daha yüksek yakıt pili performansı sergilemesini destekler niteliktedir.

Çift katlı metal PEM yakıt pili testi

Magnetron saçtırma yöntemiyle 30 saniye kobalt üzerine 30 saniye nikel metali saçtırma yapılarak hazırlanan numunenin yakıt pili performans deneyleri yapılmıştır. Şekil 92’de 30 saniye Co ve Ni saçtırma yapılmış sandviç yapı yakıt pili performans test sonuçları verilmiştir.



Şekil 92. 30 saniye süre ile Co ve Ni saçtırma yapılmış sandviç yapı yakıt pili performans sonuçları

Şekil 92’deki 0,05Pt30Co30Ni numunesinin yakıt pili performansı 0,05Pt tanaka içeren ticari katalizör ile kıyaslanmıştır. 0,05Pt30Co30Ni numunesi ticari katalizörden daha yüksek pil performansı sergilemiştir. Şekilde de görüldüğü gibi güç yoğunluğu ve akım yoğunluğu ticari katalizörün üzerindedir.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu yüzyılda gelişen teknolojiler ve artan dünya nüfusu karşısında insanoğlunun enerji talebi günden güne artış göstermektedir. Sürdürülebilir enerji kaynakları kullanmak dünyanın geleceğinin yaşanabilir olarak kalması için vazgeçilmez konumdadır. Artan talepler karşısında enerji sektörü gerekli arzı oluşturmak için çeşitli enerji alanlarına yatırımlar yapılmakta ve yenilenebilir enerji türleri bu yatırımlar arasında yerini almaktadır. Hidrojen enerjisi yenilenebilir enerji arayışları için en temiz ve gelecek vaad eden bir çözümdür. Yakıt pili hidrojen ve oksijeni herhangi bir ara basamağa ihtiyaç duymadan doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren en önemli enerji dönüştürücülerdendir. Yakıt pili teknolojisine son 10 yılda ciddi oranda yatırımlar yapılmış ve ticarileşmiş olmasına rağmen gereken piyasa değerine ulaşamamıştır. Yakıt pili teknolojisini hayatımızda daha çok alanda kullanabileceğimiz araçlar sıfır emisyon ile bilinen en çevreci araçlardır.

Yakıt pili teknolojisinin en önemli bileşeni bütün reaksiyonların gerçekleştiği katalizördür. Katalizör olarak kullanılan platin metali yakıt pili maliyetinin temel nedenidir. Katalizörün getirdiği maliyeti azaltmak ve yakıt pili performansını arttırmak için çeşitli ucuz metallerle katalizörler oluşturma çabalarına girilmiştir. Geçiş metalleri ile ve çeşitli yöntemler denenerek katalizördeki platin miktarını azaltmaya ve dolayısıyla maliyeti azaltmaya çalışılmaktadır. Bu tez kapsamında dünyada kolayca bulabileceğimiz ve ucuz olan geçiş metalleri (Co, Fe, Ni, Cu) kullanılarak magnetron saçtırma yöntemi ile ince film yapıları oluşturulmuştur. İnce film kaplama yapılan katalizör yüzeyindeki metalin serbest metal davranışını inceleyebilmek adına hazırlanan numuneler tavlama işlemine tabi tutulmamıştır ve ilgilenilen amorf yapılar oluşturulmuştur.

Magnetron saçtırma yöntemi esnek çalışma koşullarına sahip ve kolay kontrol edilebilir homojen katalizör hazırlama uygulamaları arasında son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir. Çeşitli ucuz metaller kullanılarak ticari katalizör yüzeyine ince film yapıları oluşturulacaktır. Önce farklı miktarlarda ticari Pt/C Tanaka katalizörünün yüklemesi yapılan GDL yüzeyleri üzerine eşit şartlar altında ucuz metallerle Magnetron saçtırma yöntemiyle ince filmler oluşturulmuştur. Aynı tür metal için saçtırma koşulları eşit iken zaman parametresi değiştirilerek yüzeydeki ucuz metal kalınlığı kontrol edilmiştir. 60 ve 300 saniye gibi iki farklı süre kullanılarak ince film kaplamaları yapılmıştır. GDL üzerine yüklenen platin miktarı 0,05 mgPt/cm² den başlayarak 0,1, 0,2, 0,3 ve 0,4 mgPt cm⁻² olarak arttırılmış ve her numunenin

artan platin miktarının ucuz metallerle olan etkileşimi incelenmiştir. Elektrot yüzeyindeki katalizör miktarı her iki zaman dilimi ve beş farklı ağırlıktaki Pt/C için denenmiştir. Hazırlanan katalizörler için performans değerlendirmesi yapılmış ve en iyi sonucu veren iki metal türü üst üste saçırtma yapılarak sandviç yapı oluşturulmuştur. En iyi sonuçları kobalt ve nikel metalleri verdiği için toplamda 60 saniye olacak şekilde bir zaman ayırımı yapılarak önce 30 saniye kobalt daha sonra da 30 saniye nikel ile çift katlı metal ince film kaplaması yapılmıştır.

SEM görüntüleri incelendiğinde metal türü farketmeksizin 60 saniye ince film kaplaması yapılan GDL yüzeylerinde film kalınlığının daha az olduğu ve katalizör yüzeyindeki gözenekli yapının 300 saniye ye göre daha az etkilendiği gözlemlenmiştir. Her metal türünün kendine ait saçılma hızı olmasına rağmen iki zaman dilimde hazırlanan numuneleri kendi aralarında kıyaslamak hata oranımızı minimuma indirmektedir. Magnetron saçırtma ile 300 saniye ince film kaplaması yapılan numunelerin yüzey gözenekliliğinin oldukça düştüğü ve GDL'den gelen gözenekli yapıdaki çukurlu görünümün saçırtılan metal türü ile daha fazla dolduğu gözlemlenmiştir. Bu durum yakıt pili performanslarını etkilemiş ve daha kalın yüzeyli numunelerde performans kaybı yaşanmıştır. Diğer metal türlerinde olduğu gibi çift katlı metal ince film numunesinde SEM görüntülemesi alınmış ve yüzeydeki gözenekli yapıda aşırı metal yığılması olmadığı gözlemlenmiştir.

Hazırlanan her numune anot ve membranla bir araya getirilerek MEA yapıları oluşturulmuştur. SEM görüntüleme tekniği ile her MEA'nın kesit görüntüsü verilmiş ve uygulanan metal filmin membranın hemen önünde oluşu teyit edilmiştir. Kesit görüntülerinde anot ve membranlar sabit bir görüntü verirken katot tarafında değişen metal kaplama süresi ve Pt/C yüküne göre uygulanan ince film yapılarındaki belirginlikler açıkça gözlemlenmiştir. Çift katlı metal ince film ile hazırlanan numunenin kesit görüntüsü alınmıştır.

Magnetron saçırtma yöntemiyle ince film kaplama yapılan katalizör yüzeylerindeki metallerin varlığı EDS ölçümleri ile belirlenmiştir. Her numunede artan platin miktarı tablolar ile verilmiş ve beklendiği gibi 300 saniye kaplama yapılan numunelerin metal şiddet pikleri daha yüksek olmuştur. Her numune için yapılan EDS ölçümleri ile yüzeylerde hedeflenen metal türlerinin varlığı desteklenmiştir. Çift katlı metal ince film uygulanan numunede her iki metal türü ve olması gerektiği kadar platin miktarı EDS verileri ile belirlenmiştir.

Hazırlanan her katalizör yüzeyinin temas açısı ölçümleri alınmış ve metalik kaplamanın katalizör yüzeyindeki hidrofilik veya hidrofobik etkisi incelenmiştir. Kobalt metali için 60 saniye ve 300 saniye ince film kaplanan numuneler 90°'nin altında sonuçlar vererek hidrofilik davranış sergilemişlerdir. Demir metali içinse yüzeydeki demir metali arttıkça hidrofilik davranış artmıştır. Hem 60 saniye hemde 300 saniye ince film kaplama yapılan numuneler

hidrofilik davranış sergilemiştir. Nikel metali için 60 saniye ince film kaplanan numunelerde yüzeydeki platin içeriği arttıkça hidrofobik davranış sergilenmiştir. 300 saniye ince film kaplama yapılan numunelerde ise platin içeriğinin artışı hidrofilik davranışa eğilim olarak karşımıza çıkmıştır. Bakır metali ile hem 60 saniye hemde 300 saniye ince film kaplanan numuneler hidrofobik davranış sergilemişlerdir. Temas açıları düşük olan numunelerde kütle transfer direnci daha yüksek olarak gözlemlenmiş ve reaksiyon sonucu oluşan suyun katalizör yüzeyinden gerekli hızda tahliye olmaması direnç olarak yansımış ve performans kaybına neden olmuştur. XPS sonuçlarında yüzeyde hidroksit yapıları belirlenen numunelerde düşük temas açıları literatüre uygun ve beklendiği gibi gözlemlenmiştir. Çift katlı metal ince film kaplama yapılan numune ise uygulama yapılan metal türlerine benzer tepkiler vererek hidrofilik davranış sergilemiştir.

Magnetron saçtırma yöntemi ile farklı metaller kullanılarak oluşturulan katot yüzeylerinin XPS ölçümleri alınmış ve yüzeydeki metalin bağ durumları incelenmiştir. Kobalt metali için yüzeydeki bağ piki CoOOH 'ı temsil eden numunelerde Co(OH)_2 piki gözlemlenenlere göre daha yüksek performans sergilemiştir ve bu hidroksit gruplarının suya gden yoldaki reaksiyonu tamamlamaları için daha düşük bir enerjiye ihtiyaç duymalarından kaynaklanır. Demir metali numunelerinde ise Fe(II) ve Fe(III) piklerinin yanında FeOOH varlığı performansı pozitif yönde etkilese de Fe_2O_3 piki gözlemlendiğimiz numuneler reaksiyon ara basamaklarından kaynaklı performans kaybı yaşamıştır. Nikel metali ince film kaplama yapılmış numunelerde kobalt metali gibi yüzeyinde NiOOH bağlanmaları performans üzerinde olumlu yönde etki ederken NiO bağ yapısı performansı olumsuz yönde etkilemiştir. Bakır metali ince film kaplanan numunelerde ise bakır metalinin pasivizasyonu yakıt pili performansına da yansımış ve sadece Cu^+ pikine sahip olan 0,1Pt numunesi ticari katalizörden daha yüksek bir performans sergilemiştir.

Çevrimsel voltametri tekniği ile her numunenin ECSA değerleri hesaplanmıştır. Yaşlandırma yapılan numunelerin yaşlandırma öncesi ve sonrası ECSA değerlerindeki farklar belirlenmiş ve ince film kaplama yapılmamış ticari katalizör ile tablolar halinde verilerek kıyaslanmıştır. Kobalt metali ECSA değerleri ticari katalizöre göre daha düşük olarak görülse de voltamogram eğrilerindeki kaymalardan da görülebileceği üzere bu durum yüzeydeki oksitlenmenin bir sonucudur. Demir metali ince film kaplama yapılan numuneler de ticari katalizöre göre çok daha fazla ECSA değeri elde ettiğimiz numuneler için yakıt pili performanslarının daha yüksek olması bu durumu desteklemiştir. Demir metali için 60 ve 300 saniye ince film kaplama yapılan numunelerin çoğunun ECSA değerleri ticari katalizörün üzerindedir. Nikel metali için 0,1Pt platin içeren numunenin hem 60 saniye hemde 300 saniye

uygulamasında ECSA değerleri ticari katalizöre göre çok daha yüksektir. Yakıt pili performansı yüksek olan numunelerin ECSA değerlerinin ticari katalizörden daha yüksek olduğu ve voltamogram eğrilerinde çok fazla kayma gözlemlenmediği belirtilmiştir. Bakır metalinde ise ECSA değerleri ticari katalizörden daha fazla olan 0,1Pt numunesinin performansı daha yüksek olarak belirtilmiştir. Çift katlı metal ile ince film kaplama yapılan numuneninde davranış biçimi ticari katalizörden daha yüksek ECSA değerleri olarak belirtilmiştir.

Geçiş metalleriyle ince film kaplama yapılan numunelerin EIS ölçümleri alınmış ve hazırlanmış MEA'ların EIS spektrumlarının eşdeğer devre modellemesinin parametreleri tablolar halinde ticari katalizör ile kıyaslama yapılacak biçimde verilmiştir. Farklı miktarlarda ticari katalizör içeren yüzeyler için de eşdeğer devre modellemesi yapılmış ve aynı parametreler kıyaslanmıştır. RHF toplam ohmik direnç, $R_{ct}(C)$ katot yüzeyi yük aktarım direnci ve R_{mt} kütle aktarım direnci değerleri elde edilmiştir. Yüzeydeki platin miktarı arttıkça artan kütle aktarım direnci gözlemlenmiştir. 0,05Pt 0,1Pt ve 0,2Pt Tanaka içeren numunelerin kütle aktarım dirençleri çok daha düşüktür. Daha fazla platin içeren numunelerin katot yüzeyi dirençleri daha düşük olabiliyor ama yüzey kalınlığına bağlı olarak oluşan kütle aktarım direnci ve toplam ohmik direnç de olumsuz etki göstermiştir. Bunun yanında iki farklı kalınlıkta uygulanan metal filmler göstermiştir ki uygulanan metalin türünden bağımsız bir şekilde artan metal miktarı katot yüzeyinde ve kütle aktarım direncinde olumsuz tepkiler vererek düşük olan yakıt pili performanslarını destekler niteliktedir

Magnetron saçtırma yöntemiyle çeşitli geçiş metalleri kullanılarak hazırlanan MEA'ların yakıt pili performansları alınmış ve kullanılan metal türüne ve yüzeydeki bağ yapılarına göre değerlendirilmiştir. Aynı miktar platin içeren numuneler birlikte grafik edilmiş ve yapılan metal kaplamanın etkisi kontrol edilmiştir. Kobalt metali için en az platin miktarı içeren beş numunenin yakıt pili performansı ticari katalizörün üzerindedir. GDL yüzeyindeki katalizör miktarının etkilediği durum EIS verileriyle desteklenmiştir. Demir metalinin uygulandığı numunelerde ise 6 numune yakıt pili performansı konusunda ticari katalizörün üzerine çıkmıştır. Demir daha aktif bir bileşen olarak davranmış ama yine de 300 saniye demir ince film kaplı numunelerin yüksek dirençleri yakıt pili performanslarını etkilemiştir. Nikel metali için 300 saniye nikel metali kullanılan numunelerden sadece 0,1Pt tanaka içeren MEA ticari katalizörün performansını geçmişken , 60 saniye kaplama yapılan numunelerden ise 0,2Pt Tanaka içeren numune ticari katalizörün performansının altındadır. Bakır metali ince film numunelerinde ise sadece 0,1Pt Tanaka 60 saniye saçtırma yapılan numune ticari katalizörden daha yüksek sonuç elde edilmiştir. Çift katlı metal ile ince film uygulaması yapılmış MEA'da ticari katalizörden daha yüksek pil performansı seğılemiştir.

Araştırmaların devamına yön verme amacıyla eğer bir geçiş metali araştırması yapılacaksa GDL yüzeyine yüklenecek katalizör miktarının optimizasyonu incelenen metalin aktif alanı için ve sonuçların yüzey dirençlerinden bağımsız değerlendirilmesi için önemlidir. Geçiş metalleri araştırmalarında bakır metali fazlasıyla olumsuz sonuçlar vermiştir. En yaygın araştırılan geçiş metalleri kobalt ve nikel olsa da demir de değerlendirilebilir.

Bu tez kapsamında Magnetron saçtırma yöntemiyle iki farklı süre dört farklı geçiş metali ve beş farklı platin miktarı içeren numuneler incelenmiştir. Geçiş metalleri ile daha az platin kullanılarak daha yüksek yakıt pili performansı elde edilebileceği ortaya koyulmuştur. Geçiş metallerinin yakıt pili teknolojisi için gelecek vaad edecek alternatifler olduğu belirlenmiştir. Kullanılan metallerin üzerine yapılacak çalışmalara zemin hazırlanmış bir sonraki araştırma düzeyinde üç ve dört farklı metalin bir arada kullanılarak araştırmaların devamı sağlanacaktır.

KAYNAKLAR

- Aboelazm, E. A., Ali, G. A., & Chong, K. F. (2018). Cobalt oxide supercapacitor electrode recovered from spent lithium-ion battery. *Chem Adv Mater*, 3, 67-74.
- Alexeeva, O. K., & Fateev, V. N. (2016). Application of the magnetron sputtering for nanostructured electrocatalysts synthesis. *International journal of hydrogen energy*, 41(5), 3373-3386.
- Anonymous, 2019. U.S. energy information administration, World Energy Balances Documentation, [https://www.iea.org/subscribe-to-data-services/world-energy-balances-and-statistics/\(01.03.2019\)](https://www.iea.org/subscribe-to-data-services/world-energy-balances-and-statistics/(01.03.2019))
- Anonymous, 2020. U.S. energy information administration, CO2 Emissions from Fuel Combustion Documentation, [https://www.iea.org/subscribe-to-data-services/co2-emissions-statistics/\(8.12.2020\)](https://www.iea.org/subscribe-to-data-services/co2-emissions-statistics/(8.12.2020)).
- Avcioglu, G. S., Ficicilar, B., & Eroglu, I. (2016). Effect of PTFE nanoparticles in catalyst layer with high Pt loading on PEM fuel cell performance. *International journal of hydrogen energy*, 41(23), 10010-10020.
- Banham, D., Choi, J. Y., Kishimoto, T., & Ye, S. (2019). Integrating PGM-Free Catalysts into Catalyst Layers and Proton Exchange Membrane Fuel Cell Devices. *Advanced Materials*, 31(31), 1804846.
- Bharti, A., & Cheruvally, G. (2017). V-doped TiO₂ supported Pt as a promising oxygen reduction reaction catalyst: Synthesis, characterization and in-situ evaluation in proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 363, 413-421.
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717-2730.
- Bogdanov, D., Farfan, J., Sadovskaia, K., Aghahosseini, A., Child, M., Gulagi, A., ... & Breyer, C. (2019). Radical transformation pathway towards sustainable electricity via evolutionary steps. *Nature communications*, 10(1), 1-16.
- Borup, R. L., Kusoglu, A., Neyerlin, K. C., Mukundan, R., Ahluwalia, R. K., Cullen, D. A., ... & Myers, D. J. (2020). Recent developments in catalyst-related PEM fuel cell durability. *Current Opinion in Electrochemistry*, 21, 192-200.
- Cha, S. Y., & Lee, W. M. (1999). Performance of proton exchange membrane fuel cell electrodes prepared by direct deposition of ultrathin platinum on the membrane surface. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(11), 4055.
- Chen, B., Ke, W., Luo, M., Wang, J., Tu, Z., Pan, M., ... & Liu, W. (2015). Operation characteristics and carbon corrosion of PEMFC (Proton exchange membrane fuel cell) with dead-ended anode for high hydrogen utilization. *Energy*, 91, 799-806.
- Chen, H., Ge, D., Chen, J., Li, R., Zhang, X., Yu, T., ... & Song, S. (2020). In situ surface reconstruction synthesis of a nickel oxide/nickel heterostructural film for efficient hydrogen evolution reaction. *Chemical Communications*, 56(72), 10529-10532.
- Chen, W., & Chen, S. (2009). Oxygen electroreduction catalyzed by gold nanoclusters: strong core size effects. *Angewandte Chemie*, 121(24), 4450-4453.

- Chi, Y., Zhao, L., Zhu, H., & Guo, W. (2017). Effect of alloying on the catalytic properties of Pt–Ni bimetallic subnanoclusters: a theoretical investigation. *Theoretical Chemistry Accounts*, 136(9), 111.
- Ciureanu, M., & Roberge, R. (2001). Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostics and modeling of air cathodes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(17), 3531-3539.
- Cooper, K. R., & Smith, M. (2006). Electrical test methods for on-line fuel cell ohmic resistance measurement. *Journal of Power Sources*, 160(2), 1088-1095
- Çögenli, M. S., Mukerjee, S., & Yurtcan, A. B. (2015). Membrane electrode assembly with ultra low platinum loading for cathode electrode of PEM fuel cell by using sputter deposition. *Fuel Cells*, 15(2), 288-297.
- Dang-Bao, T., Pla, D., Favier, I., & Gómez, M. (2017). Bimetallic nanoparticles in alternative solvents for catalytic purposes. *Catalysts*, 7(7), 207.
- Debe, M. K., Schmoeckel, A. K., Vernstrom, G. D., & Atanasoski, R. (2006). High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 161(2), 1002-1011.
- Egetenmeyer, A., Radev, I., Durneata, D., Baumgärtner, M., Peinecke, V., Natter, H., & Hempelmann, R. (2017). Pulse electrodeposited cathode catalyst layers for PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(19), 13649-13660.
- Eslamibidgoli, M. J., Groß, A., & Eikerling, M. (2017). Surface configuration and wettability of nickel (oxy) hydroxides: a first-principles investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(34), 22659-22669.
- Fantauzzi, M., Secci, F., Angotzi, M. S., Passiu, C., Cannas, C., & Rossi, A. (2019). Nanostructured spinel cobalt ferrites: Fe and Co chemical state, cation distribution and size effects by X-ray photoelectron spectroscopy. *RSC advances*, 9(33), 19171-19179.
- Franco, F., Rettenmaier, C., Jeon, H. S., & Cuenya, B. R. (2020). Transition metal-based catalysts for the electrochemical CO₂ reduction: from atoms and molecules to nanostructured materials. *Chemical Society Reviews*, 49(19), 6884-6946.)
- Gasteiger, H. A., Vielstich, W., & Yokokawa, H. (2009). *Handbook of fuel cells*. Part, 3, 593-610.
- Gerischer, H., & Mehl, W. (1955). Zum mechanismus der kathodischen wasserstoffabscheidung an quecksilber, silber und kupfer. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 59(10), 1049-1059.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer.
- Grosvenor, A. P., Kobe, B. A., Biesinger, M. C., & McIntyre, N. S. (2004). Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. *Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films*, 36(12), 1564-1574
- Grosvenor, A. P., Wik, S. D., Cavell, R. G., & Mar, A. (2005). Examination of the bonding in binary transition-metal monophosphides MP (M= Cr, Mn, Fe, Co) by X-ray photoelectron spectroscopy. *Inorganic chemistry*, 44(24), 8988-8998.
- Gröger, O., Gasteiger, H. A., & Suchsland, J. P. (2015). Electromobility: Batteries or fuel cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14), A2605.

- Harvey, D. (2000). *Modern analytical chemistry* (Vol. 1). New York: McGraw-Hill.
- Haug, A. T., White, R. E., Weidner, J. W., Huang, W., Shi, S., Stoner, T., & Rana, N. (2002). Increasing proton exchange membrane fuel cell catalyst effectiveness through sputter deposition. *Journal of the Electrochemical Society*, 149(3), A280.
- Hersbach, T. J., Ye, C., Garcia, A. C., & Koper, M. T. (2020). Tailoring the Electrocatalytic Activity and Selectivity of Pt (111) through Cathodic Corrosion. *ACS Catalysis*, 10, 15104-15113.
- Huang, J., Qian, W., Ma, H., Zhang, H., & Ying, W. (2017). Highly selective production of heavy hydrocarbons over cobalt–graphene–silica nanocomposite catalysts. *RSC advances*, 7(53), 33441-33449.
- Huang, K. L., Lai, Y. C., & Tsai, C. H. (2006). Effects of sputtering parameters on the performance of electrodes fabricated for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of power sources*, 156(2), 224-231.
- Kay, E. (1963). Impact evaporation and thin film growth in a glow discharge. In *Advances in Electronics and Electron Physics* (Vol. 17, pp. 245-322). Academic Press.
- Khalakhan, I., Supik, L., Vorokhta, M., Yakovlev, Y., Dopita, M., Sandbeck, D. J. S., ... & Matolínová, I. (2020). Compositionally tuned magnetron co-sputtered Pt_xNi_{100-x} alloy as a cathode catalyst for proton exchange membrane fuel cells. *Applied Surface Science*, 511, 145486.
- Khan, I., Hou, F., and Le, H. P. (2020). The impact of natural resources, energy consumption, and population growth on environmental quality: Fresh evidence from the United States of America. *Science of The Total Environment*, 754, 142222.
- Kumar, M., Bhatt, V., Nayal, O. S., Sharma, S., Kumar, V., Thakur, M. S., ... & Sharma, U. (2017). CuI nanoparticles as recyclable heterogeneous catalysts for C–N bond formation reactions. *Catalysis Science & Technology*, 7(13), 2857-2864.
- Kumpulainen, H., Peltonen, T., Koponen, U., Bergelin, M., Valkiainen, M., & Wasberg, M. (2002). In situ voltammetric characterization of PEM fuel cell catalyst layers. Technical Research Centre of Finland. *Research Notes*, (2137), 28.
- Langmuir, I., & Tonks, L. (1929). A General Theory of the Plasma of an Arc. *Phys Rev*, 33.
- Larminie, J., Dicks, A. 2005. "Fuel cell systems explained", Chichester England: John Wiley and Sons
- Lee, K. K., Chin, W. S., & Sow, C. H. (2014). Cobalt-based compounds and composites as electrode materials for high-performance electrochemical capacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(41), 17212-17248.
- Lefèvre, M., Proietti, E., Jaouen, F., & Dodelet, J. P. (2009). Iron-based catalysts with improved oxygen reduction activity in polymer electrolyte fuel cells. *Science*, 324(5923), 71-74.
- Li, H., Knights, S., Shi, Z., Van Zee, J. W., & Zhang, J. (Eds.). (2010). *Proton exchange membrane fuel cells: contamination and mitigation strategies*. CRC Press, 25p, Florida, USA.
- Li, J., Sharma, S., Liu, X., Pan, Y. T., Spendelow, J. S., Chi, M., ... & Sun, S. (2019). Hard-magnet L10-CoPt nanoparticles advance fuel cell catalysis. *Joule*, 3(1), 124-135.
- Lipman, T. E., & Weber, A. Z. (Eds.). (2019). *Fuel cells and hydrogen production: A volume in the Encyclopedia of sustainability science and technology*. Springer, 32 p, New York.

- Litkahi, H. R., Bahari, A., & Ojani, R. (2017). Synthesis of Pt-Ni-Fe/CNT/CP nanocomposite as an electrocatalytic electrode for PEM fuel cell cathode. *Journal of Nanoparticle Research*, 19(8), 278.
- Liu, X., Liu, W., Ko, M., Park, M., Kim, M. G., Oh, P., ... & Cho, J. (2015). Metal (Ni, Co) - metal oxides/graphene nanocomposites as multifunctional electrocatalysts. *Advanced Functional Materials*, 25(36), 5799-5808.
- Łukaszewski, M., Soszko, M., & Czerwiński, A. (2016). Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes—an overview. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11(6), 4442-4469.
- Macdonald, J. R., & Barsoukov, E. (2005). Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. *History*, 1(8), 1-13.
- Martin, S., Martinez-Vazquez, B., Garcia-Ybarra, P. L., & Castillo, J. L. (2013). Peak utilization of catalyst with ultra-low Pt loaded PEM fuel cell electrodes prepared by the electrospray method. *Journal of Power Sources*, 229, 179-184.
- Matanovic, I., Garzon, FH ve Henson, NJ (2011). Pt-Ni alaşımları üzerindeki elektrokimyasal süreçlerin teorik çalışması. *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (21), 10640-10650.
- McIntyre, N. S., & Cook, M. G. (1975). X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. *Analytical chemistry*, 47(13), 2208-2213.
- McIntyre, N. S., & Zetaruk, D. G. (1977). X-ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides. *Analytical Chemistry*, 49(11), 1521-1529.
- McIntyre, N. S., Sunder, S., Shoesmith, D. W., & Stanchell, F. W. (1981). Chemical information from XPS—applications to the analysis of electrode surfaces. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 18(3), 714-721.
- Millington, B., Whipple, V., & Pollet, B. G. (2011). A novel method for preparing proton exchange membrane fuel cell electrodes by the ultrasonic-spray technique. *Journal of Power Sources*, 196(20), 8500-8508.
- Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E., & Bomben, K. D. (1992). *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*; Chastain, J. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN.
- Muhl, S., & Pérez, A. (2015). The use of hollow cathodes in deposition processes: A critical review. *Thin Solid Films*, 579, 174-198.
- Nilsson, A., Pettersson, L. G. M., Hammer, B., Bligaard, T., Christensen, C. H., & Nørskov, J. K. (2005). The electronic structure effect in heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*, 100(3-4), 111-114.
- Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L. R. K. J., Kitchin, J. R., Bligaard, T., & Jonsson, H. (2004). Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 17886-17892.
- Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L. R. K. J., Kitchin, J. R., Bligaard, T., & Jonsson, H. (2004). Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(46), 17886-17892.
- O'hayre, R., Lee, S. J., Cha, S. W., & Prinz, F. B. (2002). A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading. *Journal of Power Sources*, 109(2), 483-493.
- O'hayre, R., Lee, S. J., Cha, S. W., & Prinz, F. B. (2002). A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading. *Journal of Power Sources*, 109(2), 483-493.

- Oezaslan, M., Heggen, M., & Strasser, P. (2012). Size-dependent morphology of dealloyed bimetallic catalysts: linking the nano to the macro scale. *Journal of the American Chemical Society*, 134(1), 514-524.
- Osmieri, L., Park, J., Cullen, D. A., Zelenay, P., Myers, D. J., & Neyerlin, K. C. (2020). Status and Challenges for the application of platinum group metal-free catalysts in proton exchange membrane fuel cells. *Current Opinion in Electrochemistry*.
- Ostroverkh, A., Johánek, V., Dubau, M., Kúš, P., Khalakhan, I., Šmíd, B., ... & Matolín, V. (2019). Optimization of ionomer-free ultra-low loading Pt catalyst for anode/cathode of PEMFC via magnetron sputtering. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(35), 19344-19356.
- Öner, E., Öztürk, A., & Yurtcan, A. B. (2020). Utilization of the graphene aerogel as PEM fuel cell catalyst support: Effect of polypyrrole (PPy) and polydimethylsiloxane (PDMS) addition. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Park, S., Lee, J. W., & Popov, B. N. (2012). A review of gas diffusion layer in PEM fuel cells: Materials and designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(7), 5850-5865.
- Parobek, D., & Liu, H. (2015). Wettability of graphene. *2D Materials*, 2(3), 032001.
- Pei, P., Xu, H., Zeng, X., Zha, H., & Song, M. (2014). Use of galvanostatic charge method as a membrane electrode assembly diagnostic tool in a fuel cell stack. *Journal of Power Sources*, 245, 175-182.
- Pérez-Salcedo, K. Y., Shi, X., Kannan, A. M., Barbosa, R., Quintana, P., & Escobar, B. (2019). N-doped porous carbon from *Sargassum* spp. As efficient metal-free electrocatalysts for O₂ reduction in alkaline fuel cells. *Energies*, 12(3), 346.
- Roberts, M. W., & Smart, R. S. C. (1984). The defect structure of nickel oxide surfaces as revealed by photoelectron spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 80(11), 2957-2968.
- Salhi, M., Abaidia, S. E. K., Mammeri, S., & Bouaouina, B. (2017). Sputter deposition of Titanium and Nickel thin films in radio frequency magnetron discharge characterized by optical emission spectroscopy and by Rutherford backscattering spectrometry. *Thin Solid Films*, 629, 22-27.
- Schiffer, H. W., Kober, T., & Panos, E. (2018). World energy council's global energy scenarios to 2060. *Zeitschrift für Energiewirtschaft*, 42(2), 91-102.
- Schneider, I. A., Kramer, D., Wokaun, A., & Scherer, G. G. (2007). Effect of inert gas flow on hydrogen underpotential deposition measurements in polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry communications*, 9(7), 1607-1612.
- Scott, S., & Ireland, R. (2020). Lithium-Ion Battery Materials for Electric Vehicles and their Global Value Chains.
- Sethuraman, V. A., Weidner, J. W., Haug, A. T., Pemberton, M., & Protsailo, L. V. (2009). Importance of catalyst stability vis-à-vis hydrogen peroxide formation rates in PEM fuel cell electrodes. *Electrochimica Acta*, 54(23), 5571-5582.
- Shahgaldi, S., Ozden, A., Li, X., & Hamdullahpur, F. (2019). A novel membrane electrode assembly design for proton exchange membrane fuel cells: Characterization and performance evaluation. *Electrochimica Acta*, 299, 809-819.
- Shirazy, M. R., Blais, S., & Fréchet, L. G. (2012). Mechanism of wettability transition in copper metal foams: From superhydrophilic to hydrophobic. *Applied Surface Science*, 258(17), 6416-6424.

- Sievers, G., Mueller, S., Quade, A., Steffen, F., Jakubith, S., Kruth, A., & Brueser, V. (2014). Mesoporous Pt–Co oxygen reduction reaction (ORR) catalysts for low temperature proton exchange membrane fuel cell synthesized by alternating sputtering. *Journal of Power Sources*, 268, 255-260.
- Slavcheva, E., Topalov, G., Ganske, G., Radev, I., Lefterova, E., & Schnakenberg, U. (2010). Influence of sputtering pressure on surface structure and oxygen reduction reaction catalytic activity of thin platinum films. *Electrochimica acta*, 55(28), 8992-8997.
- Spiegel, C. (2011). *PEM fuel cell modeling and simulation using MATLAB*. Elsevier.
- Stamenkovic, V. R., Fowler, B., Mun, B. S., Wang, G., Ross, P. N., Lucas, C. A., & Marković, N. M. (2007). Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni (111) via increased surface site availability. *Science*, 315(5811), 493-497.
- Stephens, I. E., Bondarenko, A. S., Grønbjerg, U., Rossmeisl, J., & Chorkendorff, I. (2012). Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy & Environmental Science*, 5(5), 6744-6762.
- Strasser, P., Koh, S., Anniyev, T., Greeley, J., More, K., Yu, C., ... & Toney, M. F. (2010). Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts. *Nature chemistry*, 2(6), 454-460.
- Strasser, P., Koh, S., Anniyev, T., Greeley, J., More, K., Yu, C., ... & Toney, M. F. (2010). Lattice-strain control of the activity in dealloyed core–shell fuel cell catalysts. *Nature chemistry*, 2(6), 454-460.
- Strlic, M., Kolar, J., Selih, V. S., Kocar, D., & Pihlar, B. (2003). A comparative study of several transition metals in Fenton-like reaction systems at circum-neutral pH. *Acta Chimica Slovenica*, 50(4), 619-632.
- Su, K., Yao, X., Sui, S., Wei, Z., Zhang, J., & Du, S. (2014). Ionomer content effects on the electrocatalyst layer with in-situ grown Pt nanowires in PEMFCs. *International journal of hydrogen energy*, 39(7), 3219-3225.
- Tang, K., Lv, X., Wu, S., Xuan, S., Huang, X., & Bai, C. (2018). Measurement for Contact Angle of Iron Ore Particles and Water. *ISIJ International*, 58(3), 379-400.
- Tang, Z., Huang, Q. A., Wang, Y. J., Zhang, F., Li, W., Li, A., ... & Zhang, J. (2020). Recent progress in the use of electrochemical impedance spectroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 468, 228361.
- Tang, Z., Poh, C. K., Chin, K. C., Chua, D. H., Lin, J., & Wee, A. T. (2009). Cobalt coated electrodes for high efficiency PEM fuel cells by plasma sputtering deposition. *Journal of applied electrochemistry*, 39(10), 1821.
- Tian, Z. Y., Kouotou, P. M., El Kasmi, A., Ngamou, P. H. T., Kohse-Höinghaus, K., Vieker, H., ... & Götzhäuser, A. (2015). Low-temperature deep oxidation of olefins and DME over cobalt ferrite. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(2), 2207-2214.
- Töpler, J., & Lehmann, J. (2016). *Hydrogen and Fuel Cell*. Springer: Berlin/Heidelberg, Germany.
- Trindell, J. A., Duan, Z., Henkelman, G., & Crooks, R. M. (2019). Well-Defined Nanoparticle Electrocatalysts for the Refinement of Theory. *Chemical Reviews*, 120(2), 814-850.
- Vielstic, W., Lamm, A., Gasteiger, H. A. 2003. "Handbook of Fuel Cells, Vol.2", John Wiley and Sons, 3.

- Wang, L., & Xiao, F. S. (2014). The importance of catalyst wettability. *ChemCatChem*, 6(11), 3048-3052.
- Wang, R., Chen, Z., Hu, N., Xu, C., Shen, Z., Liu, J., 2018. "Nanocarbon-based electrocatalysts for rechargeable aqueous Li/Znair batteries", *ChemElectroChem*, 5, 1745-1763.
- Wang, Y., Diaz, D. F. R., Chen, K. S., Wang, Z., & Adroher, X. C. (2020). Materials, technological status, and fundamentals of PEM fuel cells—a review. *Materials Today*, 32, 178-203.
- Wang, Z., Yao, X., Kang, Y., Miao, L., Xia, D., & Gan, L. (2019). Structurally Ordered Low-Pt Intermetallic Electrocatalysts toward Durably High Oxygen Reduction Reaction Activity. *Advanced Functional Materials*, 29(35), 1902987.
- Yang, J., Liu, H., Martens, W. N., & Frost, R. L. (2010). Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(1), 111-119.
- Yoo, E., Okada, T., Akita, T., Kohyama, M., Honma, I., & Nakamura, J. (2011). Sub-nano-Pt cluster supported on graphene nanosheets for CO tolerant catalysts in polymer electrolyte fuel cells. *Journal of power sources*, 196(1), 110-115.
- Yoshida, T., & Kojima, K. (2015). Toyota MIRAI fuel cell vehicle and progress toward a future hydrogen society. *Electrochemical Society Interface*, 24(2), 45.
- Yu, Z., Zhang, J., Liu, Z., Ziegelbauer, J. M., Xin, H., Dutta, I., ... & Wagner, F. T. (2012). Comparison between dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(37), 19877-19885.
- Yuan, X., Wang, H., Sun, J. C., & Zhang, J. (2007). AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(17), 4365-4380.
- Zaleska-Medynska, A., Marchelek, M., Diak, M., & Grabowska, E. (2016). Noble metal-based bimetallic nanoparticles: the effect of the structure on the optical, catalytic and photocatalytic properties. *Advances in colloid and interface science*, 229, 80-107.
- Zelenay, P. (2013). High-Performance Electrocatalysts for Oxygen Reduction Derived from Polyaniline, Iron, and Cobalt. *APS*, 2013, A38-002.
- Zhang, C., Zhang, C., Xie, Y., Su, J. W., He, X., Demaree, J. D., ... & Lin, J. (2019). A Supramolecular Coordination-Polymer-Derived Electrocatalyst for the Oxygen Evolution Reaction. *Chemistry—A European Journal*, 25(16), 4036-4039.
- Zhang, J., Mo, Y., Vukmirovic, M. B., Klie, R., Sasaki, K., & Adzic, R. R. (2004). Platinum monolayer electrocatalysts for O₂ reduction: Pt monolayer on Pd (111) and on carbon-supported Pd nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(30), 10955-10964.
- Zhang, J., Wu, J., & Zhang, H. (2013). PEM fuel cell testing and diagnosis. *Newnes*.
- Zhang, Q., Huang, L., Kang, S., Yin, C., Ma, Z., Cui, L., & Wang, Y. (2017). CuO/Cu₂O nanowire arrays grafted by reduced graphene oxide: synthesis, characterization, and application in photocatalytic reduction of CO₂. *Rsc Advances*, 7(69), 43642-43647.
- Zhao, J., Li, X., & Liu, Z. S. (2019). The effect of ink dilution and evaporation on the microstructures of catalyst layers in polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 43(13), 6799-6811.
- Zhao, J., Li, X., & Liu, Z. S. (2019). The effect of ink dilution and evaporation on the microstructures of catalyst layers in polymer electrolyte membrane fuel cells. *International Journal of Energy Research*, 43(13), 6799-6811.

Zhu, Y., Xuan, H., Ren, J., Liu, X., Zhao, B., Zhang, J., & Ge, L. (2016). Humidity responsive self-healing based on intermolecular hydrogen bonding and metal–ligand coordination. *RSC advances*, 6(92), 89757-89763.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı	: Sonnur KURTULUŞ
Doğum tarihi	:
Doğum Yeri	:
Uyruğu	:
Adres	:
Tel	:
E-mail	:
Eğitim	
Lise	: Rize Anadolu Lisesi
Lisans	: Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği
Yüksek lisans	: Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Bölümü
Doktora	: -
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce	: İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	Kimya Mühendisleri Odası
Tezden Üretilmiş Yayınlar	