



**AZOT KATKILI KARBON YAPILARININ PEM YAKIT
PİLİ KATALİZÖR DESTEK MALZEMESİ OLARAK
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Merve HURŞİT

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı

Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

2019

Her Hakkı Saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AZOT KATKILI KARBON YAPILARININ PEM YAKIT PİLİ
KATALİZÖR DESTEK MALZEMESİ OLARAK SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Merve HURŞİT

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı

ERZURUM
2019

Her Hakkı Saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**AZOT KATKILI KARBON YAPILARININ PEM YAKIT PİLİ KATALİZÖR
DESTEK MALZEMESİ OLARAK SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN danışmanlığında, Merve HURŞİT tarafından hazırlanan bu çalışma 20.02.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı – Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak ~~oybirliği/oy çokluğu~~ (.../...) ile kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Soner KUŞLU

İmza:

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Berke FİGİLCİ

İmza:

Üye: Doç. Dr. Ayşe Bayrakçeken Yurtcan

İmza:

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 14.03.2019 tarih ve 12.33 nolu kararı
ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AZOT KATKILI KARBON YAPILARININ PEM YAKIT PİLİ KATALİZÖR DESTEK MALZEMESİ OLARAK SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Merve HURŞİT

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

Yakıt pili, uygun bir yakıt ve oksitleyicinin elektrokimyasal reaksiyonu ile yakıtın kimyasal enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren bir sistemdir. Proton değişim membranlı (PEM) yakıt pili, tasarım ve işletim bakımından oldukça kullanışlı bir yakıt pilidir. Diğer yakıt pillerine göre daha fazla güç yoğunluğu, düşük hacim ve düşük ağırlığa sahiptir. Fakat uzun süreli çalışma sonrasında dayanıklılığın azalması ve katalizör olarak kullanılan Pt'nin yüksek maliyeti PEM yakıt pillerinin ticarileşmemesinin önünde engel oluşturmaktadır. Bu çalışmada PEM yakıt pili katalizörleri için karbon destek malzemesi olarak azot katkılı karbon yapıları sentezlenmiştir. Bu yapılar Karbon siyahı (Vulcan XC72) üzerine azot kaynağı olarak pirol eklenmesi ile farklı C/N oranları ve farklı piroliz sıcaklıkları için elde edilmiştir. Azot katkılı karbon desteklerinin üzerine mikrodalga ısıtma yöntemi ile Pt nanoparçacıkları yüklenmiştir. Sonuçlara göre C/N 1:1 ve 700°C piroliz sıcaklığında sentezlenen yapı en yüksek BET yüzey alanına sahiptir. Elementel analize göre C/N 1:2 600°C 'de sentezlenen yapı en yüksek azot miktarına sahiptir ve sıcaklık arttıkça azot miktarının azaldığı gözlenmiştir. XPS analizine göre sentezlenen yapılarda en çok Piridinik-N azot türünün varlığı bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça Piridinik-N miktarının azaldığı gözlenmiştir. Elde edilen katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyonları yapılarak azot katkılamanın yapılardaki özellikler üzerine etkilerinin ortaya konması hedeflenmiştir.

2019, 103 sayfa

Anahtar Kelimeler: PEM yakıt pili, Karbon, Azot katkılama, Mikrodalga ısıtma, Pirol

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NITROGEN DOPED CARBON STRUCTURES AS A PEM FUEL CELL CATALYST SUPPORT MATERIAL

Merve HURŞİT

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Process and Reactor Designs
Process and Reactor Designs

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN

The fuel cell is a system that converts the chemical energy of the fuel into electrical energy by means of a suitable fuel and electrochemical reaction of the oxidizer. The proton exchange membrane (PEM) fuel cell is a very useful fuel cell for design and operation. It has more power density, lower volume and lower weight than other fuel cells. However, after a long period of operation, the decrease in durability and the high cost of Pt, which is used as a catalyst, prevent the commercialization of PEM fuel cells. In this study, nitrogen doped carbon materials are synthesized as carbon support material for PEM fuel cell catalysts. These structures were obtained for different C/N ratios and different pyrolysis temperatures by addition of pyrrole as a nitrogen source on Carbon black (Vulcan XC72). Pt nanoparticles were loaded with microwave irradiation method on the nitrogen doped supports. According to the results, the structure synthesized at C/N 1: 1 and 700°C pyrolysis temperature has the highest BET surface area. According to the elemental analysis, the structure synthesized at C/N 1:2 600°C had the highest nitrogen content and it was observed that the amount of nitrogen decreased as the temperature increased. According to XPS analysis, the presence of Pyridinic-N nitrogen species was found. Pyridinic-N content decreased with increasing temperature. It is aimed to reveal the effects of nitrogen doping on the properties of the structure by making physicochemical characterization of the obtained catalysts.

2019, 103 pages

Keywords: PEM fuel cell, Carbon, Nitrogen doping, Microwave irradiation, Pyrrole

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans çalışmamda danışmanlığımı yapan, tezimin planlanmasında ve yürütülmesinde kıymetli bilgi ve tecrübelerini paylaşarak, güler yüzü ve samimiyeti ile bana her zaman destek olan, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim ve çalışmalarım süresince kıymetli zamanından bana ayırarak her daim yardımcı olan, ilgi ve desteğini esirgemeyen Arş. Gör. Ayşenur ÖZTÜRK'e çok teşekkür ederim.

Hoşgörülü ve içten tavırları ile bana yol gösteren Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hatice BAYRAKÇEKEN'e TGA analizleri için çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim sırasında tanıdığım, takıldığım her an çekinmeden arayıp fikir danıştığım ve tanımaktan mutluluk duyduğum çok kıymetli Meryem SAMANCI'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bilgileri ve tavsiyeleri ile beni aydınlatan Arş. Gör. Elif DAŞ ve Arş. Gör. M. Selim ÇÖGENLİ'ye çok teşekkür ederim.

Sevgi, ilgi ve destekleri ile beni bugünlere getiren, her daim yanımda olan anne ve babama, çalışmam boyunca tüm zorlukları benimle birlikte göğüsleyen ve beni her zaman yüreklendiren biricik kardeşim Tansu HURŞİT'e sonsuz teşekkür ederim.

Merve HURŞİT

Şubat, 2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	9
2.1. PEM Yakıt Pilleri	9
2.1.1. PEM yakıt pili bileşenleri.....	10
2.2. PEM Yakıt Pillerinde Kullanılan Katalizörler	14
2.2.1. Etkili PEM yakıt pili katalizörünün gerekli özellikleri	16
2.2.2. Pt bazlı (Destekli) katalizörler.....	17
2.2.3. Pt alaşımlı katalizörler.....	18
2.2.4. Pt bazlı olmayan katalizörler	18
2.2.5. Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR)	18
2.2.6. Oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR)	19
2.3. PEM Yakıt Pillerinde Kullanılan Katalizör Destek Malzemeleri	20
2.3.1. Karbon siyahı	22
2.3.2. Karbon nanotüp	23
2.3.3. Karbon jeller.....	24
2.3.4. Aktif karbonlar	25
2.3.5. Karbon nanofiberler	26
2.3.6. Grafen.....	26
2.3.7. Grafen arojel	27
2.3.8. İletken elmaslar	28
2.3.9. Mezogözenekli karbon	28
2.3.10. Hibrit destek malzemeleri	29
2.3.11. Diğer alternatif yapılar	29

2.4. Heteroatom Katkılı Katalizör Destek Malzemeleri.....	31
2.4.1 Bor katkılı karbon yapıları	33
2.4.2. Kükürt katkılı karbon yapıları	34
2.4.3. Fosfor katkılı karbon yapıları	34
2.4.4. Azot katkılı karbon yapıları.....	35
2.5. Azot Katkılı Karbon Yapıların PEM Yakıt Pili Uygulamaları	39
2.6. Azot Katkılı Karbon Yapılarının Fizikokimyasal Karakterizasyonu	40
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	43
3.1. Deneysel Yöntem	43
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	43
3.2. Karbon Siyahının Azot Katkılanması.....	44
3.3. Azot Katkılı Karbon Siyahının Karakterizasyonu.....	45
3.3.1. Elementel analiz çalışmaları.....	45
3.3.2. XRD çalışmaları	46
3.3.3. SEM çalışmaları	46
3.3.4. BET çalışmaları	46
3.3.5. Raman çalışmaları	46
3.3.6. FTIR çalışmaları.....	46
3.3.7. XPS çalışmaları	47
3.3.8. TGA çalışmaları	47
3.4. Mikrodalga Isıtma Yöntemi İle Pt Bazlı Katalizörlerin Hazırlanması.....	47
3.5. Sentezlenen Katalizörlerin Fizikokimyasal Karakterizasyonu.....	48
3.5.1. XRD çalışmaları	48
3.5.2. TEM çalışmaları	49
3.5.3. Raman çalışmaları	49
3.5.4. XPS çalışmaları	49
3.5.5. ICP-MS çalışmaları	49
3.5.6. TGA çalışmaları	49
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	50
4.1. Elementel Analiz Sonuçları.....	50
4.2. ICP-MS Sonuçları	51
4.3. XRD Sonuçları	51

4.3.1. Azot katkılı karbon kompozitlerin XRD sonuçları	51
4.3.2. Pt bazlı azot katkılı karbon yapılarının XRD sonuçları	53
4.4. Raman Sonuçları	56
4.4.1. Azot katkılı karbon yapılarının Raman sonuçları.....	56
4.4.2. Pt bazlı azot katkılı karbon yapılarının Raman sonuçları.....	58
4.5. FTIR Sonuçları	60
4.5.1. Azot katkılı karbon yapılarının FTIR sonuçları	60
4.6. SEM Görüntüleri	63
4.7. TEM Görüntüleri	68
4.8. XPS Sonuçları	73
4.9. BET Sonuçları	81
4.10. TGA Sonuçları	87
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	91
KAYNAKLAR	94
EKLER.....	102
EK 1.....	102
ÖZGEÇMİŞ	104

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrad Derece
Å	Angstrom
B	Genişlik
cm	Santimetre
eV	Elektrovolt
g	Gram
I	Şiddet
K	Scherrer sabiti
kg	Kilo gram
m	Metre
mA	Miliamper
ml	Mililitre
mV	Milivolt
nm	Nanometre
Psi	Basınç
p _x	Orbital
S	Siemens
sp ²	Hibrit orbital
sp ³	Hibrit orbital
t	Parçacık Boyutu
V	Volt
W	Watt
θ	Düzlem İle X-Işınları Arasındaki Aç
λ	Dalga Boyu
π	Pi sayısı
π*	Enerji seviyesi

Kısaltmalar

APS	Amonyum Persülfat
BET	Brunauner-Emmet-Teller
BJH	Barrett, Joyner, ve Halenda
CB	Karbon Siyahı
CL	Katalizör Tabakası
CNF	Karbon Nanofiber
CNT	Karbon Nanotüp
CP	Konjuge Polimer
DOMC	Düzensiz Mezo Gözenekli Karbon
DR	Dubinin-Radushkevich
FTIR	Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi
GDL	Gaz Difüzyon Tabakası
GO	Grafen Oksit
HOR	Hidrojen Yükseltgenme Reaksiyonu
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi
MEA	Membran Elektrot
NAFION	Sülfonatlı Tetrafloroetilen Tabanlı Floropolimer Kopolimeri
OMC	Düzenli Mezo Gözenekli Karbon
ORR	Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
PANI	Polianilin
P-CHS	Fosfor Katkılı Karbon Oyuk Küreler
PEDOT	Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)
PEM	Proton Dönüşüm Membranlı Yakıt Pili
PPy	Polipirol
Pt	Platin
PTFE	Poly (1,1,2,2-tetrafluoroethylene)
PTh	Politiyofen
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Transmisyon Elektron Mikrokobu

TGA	Termogravimetrik Analiz
TiN	Titanyum Nitrür
WC	Tungsten Karbür
XRD	X-ray Kırınım



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. William Robert Grove tarafından geliştirilen yakıt pili.....	2
Şekil 1.2. Modern yakıt pili teknolojisinin önemli aşamalarının kronolojik seyri.	3
Şekil 1.3. Volkan grafiği.....	7
Şekil 2.1. PEM yakıt pili.....	9
Şekil 2.2. PEM yakıt pili bileşenleri	11
Şekil 2.3. Nafionun yapısı.....	12
Şekil 2.4. PEM yakıt pilinde kullanılan akış alanı örnekleri	13
Şekil 2.5. PEM yakıt pili katalizör taşınım mekanizması.....	14
Şekil 2.6. Karbon elementinin allotropları.....	22
Şekil 2.7. Karbon siyahı.....	22
Şekil 2.8. Tek duvarlı ve Çift duvarlı karbon nanotüp yapıları	24
Şekil 2.9. Karbon aeorojel yapısı	25
Şekil 2.10. Aktif karbon yapısı	25
Şekil 2.11. Karbon nanofiber yapısı	26
Şekil 2.12. Grafenin yapısı	27
Şekil 2.13. Grafen aeorojel	28
Şekil 2.14. Heteroatom katkılı karbon yapısı.....	33
Şekil 2.15. Azot elementinin sp^2 karbon ağındaki farklı bağlanma konfigürasyonları	35
Şekil 2.16. sp^2 karbon ağına farklı şekillerde bağlanmış azot elementinin elektronik durumlarının gösterildiği bir moleküler orbital diyagram.....	36
Şekil 2.17. Grafende oluşan azot yapıları	38
Şekil 2.18. (a) Azotun fonksiyonel grupları (b) N1s için bağlanma konfigürasyonlarını gösteren XPS grafiği örneği.....	42
Şekil 3.1. Azot katkılı karbon yapılarının sentez aşamaları	45
Şekil 3.2. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile katalizör hazırlanması	48
Şekil 4.1. Azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait XRD grafikleri	53

Şekil 4.2. Pt indirgenmiş azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait XRD grafikleri	55
Şekil 4.3. Azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait Raman grafikleri	58
Şekil 4.4. Pt indirgenmiş azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait Raman grafikleri	60
Şekil 4.5. Azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait FTIR grafikleri	63
Şekil 4.6. Sade Vulcan SEM görüntüsü.....	64
Şekil 4.7. Farklı sıcaklık ve oranlarda sentezlenen azot katkılı karbon yapılarının SEM görüntüleri.....	68
Şekil 4.8. Farklı sıcaklık ve oranlara göre sentezlenen numunelere ait TEM görüntüleri ve Parçacık boyut histogramları	73
Şekil 4.9. Sade vulcanın XPS genel spektrumu.....	75
Şekil 4.10. Azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait XPS genel spektrumları	76
Şekil 4.11. Pt indirgenmiş azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait XPS genel spektrumları	78
Şekil 4.12. Azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait N1s XPS spektrumları.....	80
Şekil 4.13. Azot katkılı karbon yapılarının azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve por boyut dağılım grafikleri.....	86
Şekil 4.14. Azot katkılı numunelerin ve Pt indirgenmiş hallerinin TGA grafikleri	89

ÇİZELGELER DİZİNİ

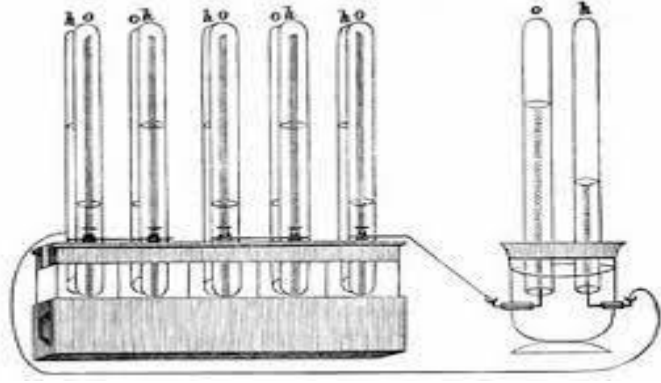
Çizelge 1.1. Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları	4
Çizelge 1.2. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri	5
Çizelge 2.1. Çeşitli karbon malzemeleri ve fiziksel özellikleri	21
Çizelge 2.2. Karbon siyahı türleri için yüzey alanı ve parçacık boyutları	23
Çizelge 2.3. PEM yakıt pilleri için elektrokatalizör destekleri	31
Çizelge 3.1. Azot katkılı karbon yapıları sentezinde kullanılan reaktan miktarları	44
Çizelge 4.1. Elementel analiz verileri	50
Çizelge 4.2. ICP-MS verileri	51
Çizelge 4.3. Scherrer denklemi ve TEM görüntülerinden hesaplanan parçacık boyutları	69
Çizelge 4.4. Hazırlanan azot katkılı numunelerdeki elementlerin atomik oranları	78
Çizelge 4.5. N1s spektrumundaki azot türleri ve oranları	81

1. GİRİŞ

Son yıllarda, fosil yakıtların tükenmesi, küresel ısınma ve sera etkisi gibi dünya üzerindeki olumsuz etkiler nedeniyle yeni alternatif enerji kaynaklarına ve ekserji analizine daha fazla önem verilmiştir. Bu etkileri olabildiğince ortadan kaldırmak ya da azaltmak için yeni enerji üretim sistemleri geliştirilmiştir. Böylece fosil yakıt bazlı sistemler yerine neredeyse sıfır emisyon seviyesine sahip yeni alternatif enerji sistemleri hayata geçirilmiştir (Özgür ve Yakaryılmaz 2018). Yakıt pili teknolojisi, elektrikli taşıtlar, bina kojenerasyonu ve güç kaynağı gibi ticari uygulamaların çoğunda kullanılabilecek olması nedeniyle yenilenebilir enerji sistemleri altında en umut verici, emisyon içermeyen enerji dönüşüm teknolojilerinden biridir (Chavan *et al.* 2017).

Yakıt pili, yakıt ve oksitleyici beslendiği sürece kimyasal enerjiyi sürekli olarak elektrik enerjisine (ve ısıya) dönüştüren elektrokimyasal bir “cihazdır”. Bu nedenle yakıt pilleri, hem elektrik üretme sürecinin elektrokimyasal doğasını paylaştıkları pillerle hem de sürekli olarak bir tür yakıt tüketen motorlarla benzerlik gösterirler. Sessiz ve verimli çalışırlar ve hidrojen yakıt olarak kullanıldığında sadece güç ile emisyon olarak su üretirler (Daud *et al.* 2017).

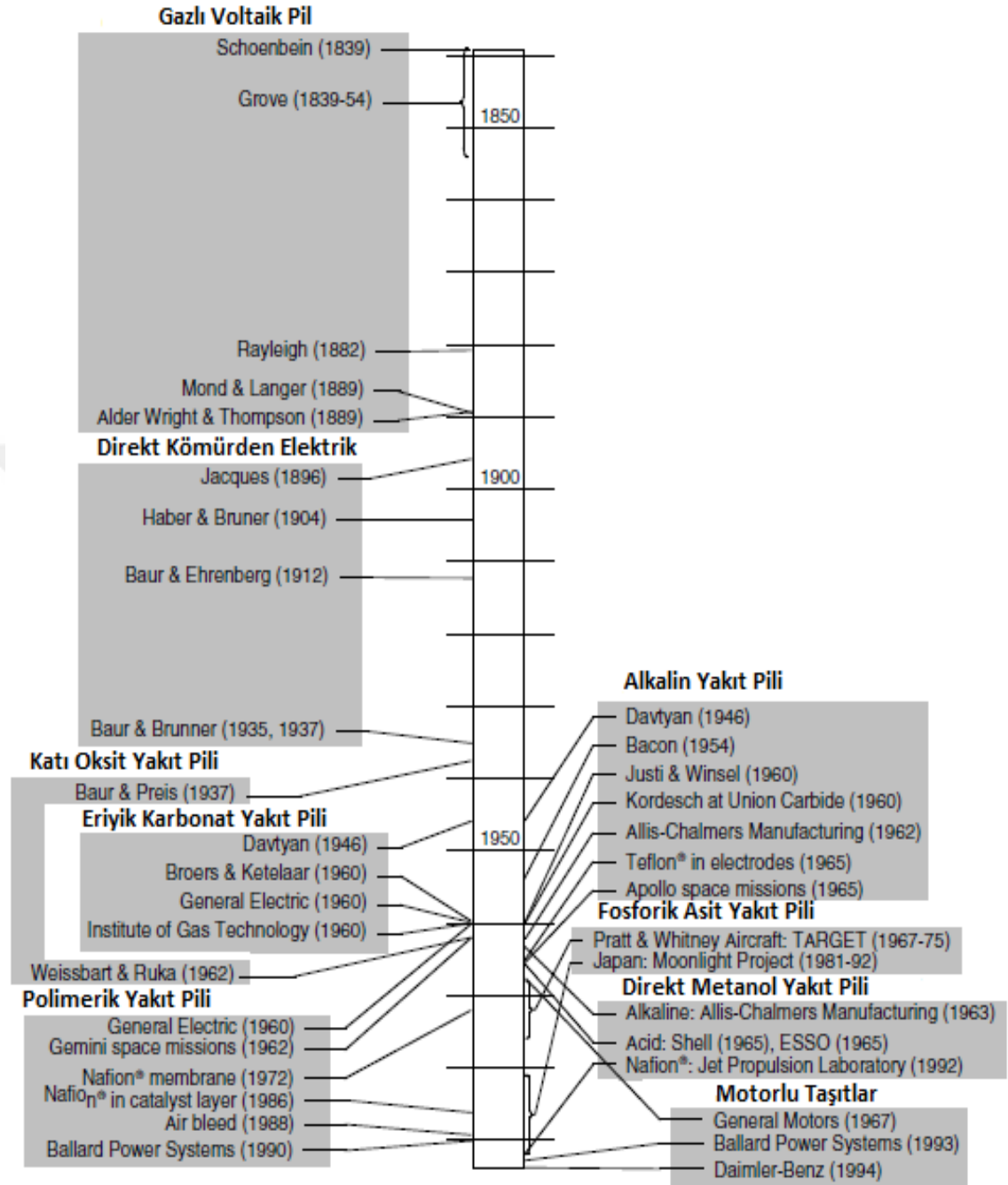
Yakıt pili ilk defa 1839 yılında kendisi bir hakim, aynı zamanda bir bilim adamı olan William R. Grove tarafından bulunmuştur. Grove seyreltik sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistemde hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda Grove, önceki çalışmasında kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek daha fazla elektrik akımı üretmeyi başarmıştır. William R. Grove tarafından geliştirilen yakıt pili Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. William Robert Grove tarafından geliştirilen yakıt pili

Aynı uygulama 1802 yılında N.Gutherot tarafından da düşünülmüş ancak uygulama sonunda başarısız olmuştur. Yakıt pili terimini ise 1889 yılında bu alanda çalışma yürüten Mond ve Longer tarafından adlandırılmıştır (Alkaya vd 2008).

1893 yılında Friedrich Wilhelm Ostwald, yakıt pili içindeki her elemanın yakıt pili çalışmasındaki görevini ve etkisini araştırmıştır. 1896'da William W. Jacques, eriyik elektrolitli yakıt pillerinin temelini atmış ve kömürün elektrokimyasal enerjisinden doğrudan elektrik üretmeyi amaçlamıştır. 1937 yılında Emil Baur, Nernst'in başlattığı katı oksit elektrolit ile çalışan yakıt pili projesini başarıya ulaştırmıştır. Yakıt pillerini günümüzdeki konumuna getiren ve daha sonra NASA programında kullanılan çalışma 1939 yılında Thomas Bacon tarafından alkali yakıt pilleri üzerinde yapılmıştır (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2003). 1955'te General Electric Şirketi için çalışan bir kimyager olan Thomas Grubb, yakıt pilinin orijinal tasarımını değiştirdi. Bunun için elektrolit olarak sülfatlanmış iyon değiştirici polistirenden yapılmış bir membran kullandı. 1950-1960 yılları arasında NASA tarafından Apollo Uzay Gemisi ve Space Shuttle gibi, uzay araçlarında kullanılmıştır (Andujar and Segura 2009). Yakıt pili teknolojisinin kronolojik seyri Şekil 1.2'de verilmiştir. Günümüzde bu sistemlerin maliyetlerinin düşürülmesi ve kullanımlarının yaygın hale getirilmesi için çalışmalar sürmektedir.



Şekil 1.2. Modern yakıt pili teknolojisinin önemli aşamalarının kronolojik seyri (Kaya 2012).

Yakıt pilleri diğer enerji kaynaklarına göre oldukça üstün özelliklere sahiptir. Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Yakıt pillerinin avantaj ve dezavantajları (Daş 2014).

Yakıt Pillerinin Avantajları	Yakıt Pillerinin Dezavantajları
Sessiz çalışırlar.	Üretimleri ve araştırmaları pahalıdır.
Çevresel kirlilik oranı düşüktür.	
Enerji üretim verimi oldukça yüksektir.	Seri üretimleri tam olarak gerçekleştirilememiştir
Farklı yakıtlarla çalışılabilir.	
Egzoz ısısı yeniden kazanılabilir.	Güç üretim endüstrisi için tanıdık olmayan bir teknoloji olması
Geleceğe yönelik olarak gelişme potansiyeli	
İşletim karakteristiği uygulamada kolaylıklar	Ömürlerinin içindeki maddelere bağlı oluşu ve tam zamanının belirlenememesi
Çok yüksek miktarda soğutma suyu gerektirmez.	
Güvenilir bir sistemdir.	Bazı yakıt türleri için (hidrojen,metanol) bir dağıtım altyapısı bulunmamaktadır.
Montaj süresi kısadır.	
Modüler yapıdadır.	Gelişimleri için yüksek teknolojiye ihtiyaç vardır.
Katı atık ve gürültü problemi yoktur.	
Düşük emisyon değerine sahiptir.	H ₂ üretimi pahalıdır ve üretim yöntemleri sınırlıdır.
Uzun ömürlüdür.	
Hareketli parçaları yoktur.	Emniyet açısından üretim ve dağıtım sorunları vardır.
Ölçü/boyut esnekliğine sahiptir.	

Bir yakıt pili temel olarak anot, katot ve bunlarla temas halinde olan elektrolitten oluşmaktadır. Elektrotlar, yüksek gaz geçirgenliğine sahip gözenekli yapıdadır. Tipik bir yakıt pilinde, yakıt anoda (negatif elektrot), oksitleyici (oksijen/hava) ise katoda (pozitif elektrot) sürekli olarak beslenmektedir. Yakıt ile oksijen arasında indirgenme/yükseltgenme reaksiyonu olurken elektrik akımı oluşmaktadır (San *et al.* 2001). Yakıt pilleri, yakıt ve oksitleyicinin bileşimine, yakıtın dolaylı veya doğrudan beslenmesine, kullanılan elektrot ve elektrolit cinsine, işlem sıcaklığına bağlı olarak çeşitli kombinasyonlarda oluşturularak sınıflandırılabilir (Çetinkaya ve Karaosmanoğlu 2003). Genellikle kullanılan elektrolit çeşidine göre sınıflandırılmaktadır. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Yakıt pili çeşitleri ve özellikleri (Memioğlu 2012).

	Fosforik Asit Y.P.	Katı Oksit Y.P.	Erimiş Karbonat Y.P.	Polimer Elektrolit Y.P.	Alkali Y.P.	Doğrudan Metanol Y.P
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yttria (YSZ)	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit	Sülfürik asit veya polimer
Elektrolitteki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ⁻²	CO ₃ ⁻²	H ⁺	OH ⁻	H ⁺
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslanmaz Çelik vb.	Karbon	Karbon	Karbon
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105	40
Yakıt Türü	H ₂ , Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂ , Hidrokarbonlar	H ₂	Metanol
Sıcaklık	200°C	1000°C	600-700°C	80°C	80°C	50-120°C
Güç Üretim Verimi	%37-42	%60-70	%45-60	%60	%42-73	%30-40
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs.)	Ticari Uyg. Sanayi Uyg. Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları	Taşıma, Bilgisayar, Cep telefonu
Geliştiriciler	Inter. Fuel Cells	Westinghouse ZTEK	M.C. Power, Inter. Corp.	DOW Chem., H-Power	International Fuel Cells	Ballard Power Systems, Cinerger

PEM yakıt pili basit yapısı, hızlı başlangıç, yüksek güç yoğunluğu, düşük sıcaklık ve göz ardı edilebilir çevresel etkilere sahip olduğu için çok popüler bir yakıt pili çeşididir (Chavan *et al.* 2017). Dünyada PEM yakıt pilinin ticarileşmemesinin önündeki en büyük iki engel maliyet ve dayanıklılıktır. Membran elektrot yapısı (MEA) gibi yakıt pili bileşenleri, uzun süreli işlemler sırasında bozulmaya uğramaktadır. Ayrıca, elektrot malzemesi olarak kullanılan platin katalizör fiyatının yüksek olmasından ötürü katalizör, MEA bileşenleri ve bipolar plakalardaki iyileştirme iki ana ticari engelin (yani, dayanıklılık ve maliyetin) üstesinden gelmek için önemlidir.

PEM yakıt pilinin dayanıklılığını çeşitli faktörler etkilemektedir. Bu faktörler arasında katalizör tabakası (CL) bozulması en kritik faktörlerden biridir. Bu faktörler Pt

sinterlemesi veya karbon destek korozyonu ve gaz difüzyon tabakası (GDL) degradasyonu nedeniyle CL'de meydana gelen bozulmalardır. Gittikçe daha fazla sayıda deneysel çalışmalar, hem otomotiv hem de sabit uygulamalarda ciddi katalizör bozunmalarının olduğunu göstermiştir. CL dayanıklılığının artırılması PEM yakıt pili dayanıklılık çalışmalarının odağı haline gelmiştir (Zhang *et al.* 2009). PEM yakıt pillerinin performansı, katot katalizör tabakasının performansından önemli ölçüde etkilenmektedir (Khajeh-Hosseini-Dalasm *et al.* 2012).

PEM yakıt pili sistemindeki bileşenlerden en önemlisi yarı reaksiyonların meydana geldiği ve proton iletiminin olduğu MEA yapılarıdır. PEM yakıt pillerinde anot ve katot indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları için Pt bazlı katalizörler kullanılmaktadır (Gloaguen 1997). Pt şu an yüksek aktivitesinden dolayı elektrokimyasal bir katalizör olarak kullanılmaktadır fakat pahalıdır.

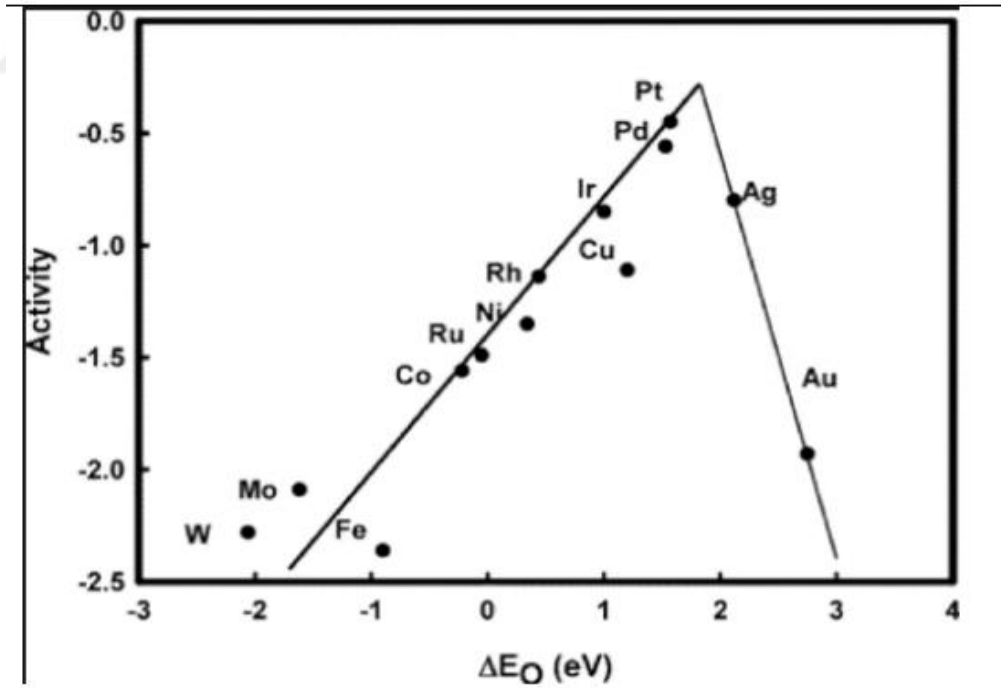
Her ne kadar çeşitli platin alaşımları ve platin olmayan katalizörler geliştirilme aşamasında olsalar da, özellikle oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) açısından stabiliteleri ve katalitik aktiviteleri, onları pratik kullanım için uygun hale getirmektedir (Kim *et al.* 2010).

Pt nanoparçacıklarının yüzey alanını artırmak için yüksek elektriksel iletkenliğe ve yüzey alanına sahip karbon destek malzemeleri kullanılmaktadır (Qi 1998). Yakıt pili performansını artırmak ve maliyetini azaltmak için Pt'nin çok aktif olarak kullanılması gerekmektedir. Karbon destek malzemeleri yüksek yüzey alanları ile Pt nanoparçacıklarının dağılımı için iyi bir ortam sağlamaktadırlar.

Platin yüzeyinde, hidrojen yükseltgenme reaksiyonu (HOR) ve oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) kıyaslandığında ORR'nin çok yavaş olduğu gözlenmiştir. Katottaki bu yavaş kinetikten dolayı katot katalizörleri üzerine yapılan çalışmalar genel olarak reaksiyon kinetiğini artırmaya yoğunlaşmıştır. Katottaki yavaş reaksiyon kaynaklı voltaj kayıplarını bertaraf etmek için izlenen bir yol da bu elektrotta daha fazla katalizör

miktarı kullanılmasıdır. PEM yakıt pilinin maliyetinin önemli bir kısmını Pt bazlı elektrotlar oluşturduğundan bu miktarın azaltılması gerekmektedir.

Peki yüksek maliyete rağmen neden Pt'den vazgeçilemiyor? Çünkü Pt aktivite, seçicilik ve dayanıklılık anlamında yakıt pili reaksiyonları için önemli karakteristiklere sahiptir. Bir katalizörün aktif olabilmesi için yüzeye tutunan reaktanların kimyasal bağlarını koparacak kadar güçlü bir adsorpsiyon olmalı ve yüzey reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin zayıf bağlanması sonucu kolayca salıverilmelerine imkan sağlamalıdır. Katalizör ve reaktan arasında sağlanan bu ideal durum Sabatier İlkesi olarak bilinmektedir ve belirli bir reaksiyon için katalizör aktivitesinin bağlanma enerjisine karşı grafik edilmesi ile elde edilen volkan grafiği ile gösterilir. Şekil 1.3'de atomik oksijenin farklı metallere bağlanma enerjilerini gösteren volkan grafiği verilmektedir ve Pt nin optimum aktivite seviyesinde olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 1.3. Volkan grafiği

Sabatier İlkesine göre optimum katalizörün diyagramın pik yaptığı kısımda olması gerekmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi yakıt pilinde en yüksek performansı yine

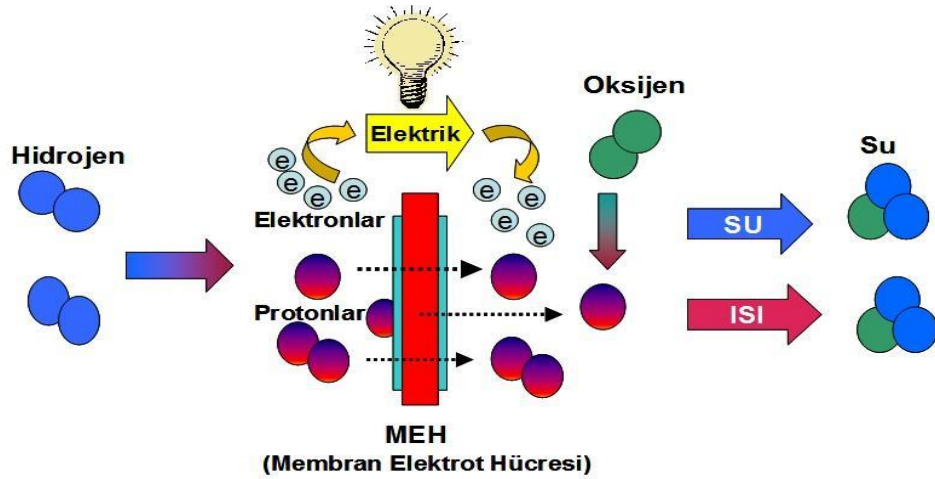
Pt katalizörü vermektedir. Görüldüğü üzere yakıt pilinde vazgeçilemez olan karbon destekli Pt katalizörlerin hem destek malzemelerinin geliştirilmesi hem katalizör hazırlama yöntemi ile destek malzeme üzerindeki dağılımının iyileştirilmesi hem de kullanılan Pt miktarının azaltılması ve aktivitesinin artırılması yakıt pili performansının iyileştirilmesi ve maliyetin azaltılması açısından çok büyük önem taşımaktadır.

Bu çalışmada, PEM yakıt pillerinde yüksek yüzey alanı ve yüksek elektriksel iletkenliği sayesinde karbon destek olarak yaygın şekilde kullanılan karbon siyahına (Vulcan XC72) azot katkılanması yapılmıştır. Azot kaynağı olarak pirol kullanılmıştır. Azot katkılanması ile bu yapıların PEM yakıt pilinde muhtemel katalizör destek malzemesi olarak kullanımında hem Pt aktivitesinin artırılmasıyla ORR nin hızlanmasını sağlayarak pil performansını artırmak hem de Pt miktarını azaltarak maliyetin düşmesi ile PEM yakıt pillerinin ticarileşememesinin önündeki engel kaldırılmak istenmiştir. Azot katkılanan karbon desteklerine mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak Pt nanoparçacıkları yüklenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin fizikokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. PEM Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. PEM yakıt pillerinde proton değişim membran elektrolit kullanılmaktadır. PEM yakıt pilleri yakıt olarak hidrojen kullanırken oksitleyici olarak da havadaki oksijeni kullanır. Daha sonra bu reaktifleri su ve elektriğe ürün olarak dönüştürürler. PEM yakıt pillerinin anot, katot ve elektrolit olarak adlandırılan üç ana bölümü vardır. PEM yakıt pili Şekil 2.1.de verilmiştir. Anot ve katot, elektrokimyasal reaksiyonların meydana geldiği elektrotlardır ve çoğunlukla karbon destekli Pt katalizör içeriklidirler. Elektrolit olarak polimer kullanılır. Elektrolit sadece H^+ iyonlarının geçişine izin verir. Elektronlar ise dış devre yardımıyla toplanır (Özgür vd 2018).



Şekil 2.1. PEM yakıt pili

Şekil 2.1'de verilmiş olan PEM yakıt pili şemasında anoda hidrojen gazı katoda ise oksijen gazı beslenmektedir. Proton iletken membrandan geçen hidrojenden ayrılmış protonlar katotta oksijen ile reaksiyona girerek su ve ısı, elektronlar ise dış devrenin etrafından geçerek elektrik enerjisini açığa çıkarırlar.

PEM yakıt pilinde meydana gelen reaksiyonlar ise aşağıda verilmektedir.

Anot reaksiyonu : $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

Katot reaksiyonu : $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

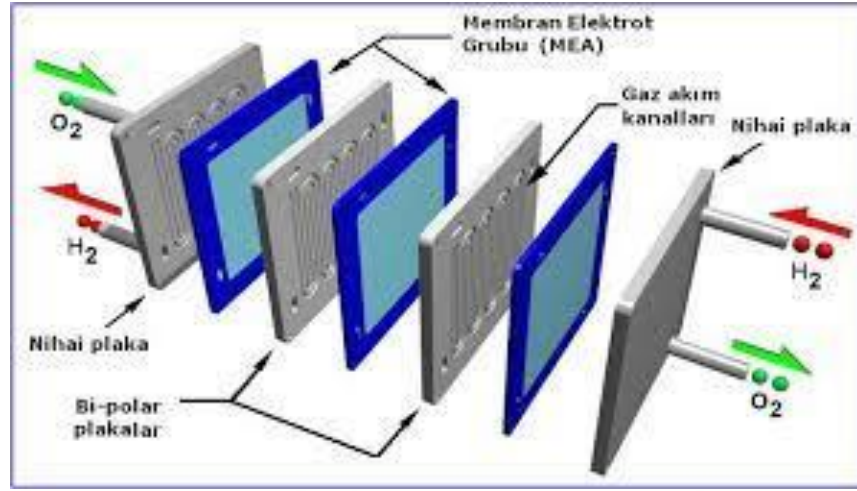
Toplam reaksiyon: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

PEM yakıt pillerindeki ana elektrokimyasal reaksiyonlar oksijen ve hidrojenin bir araya getirildiği katot katalizör tabakasında (CL) meydana gelir. Elektrik akımı elektrokimyasal reaksiyonla orantılı bir oranda üretilir. Bu reaksiyonun oranı doğrudan CL yapısına ve işlem parametrelerine bağlıdır (Heidary *et al.* 2016).

PEM yakıt pilleri, $\sim 80^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda çalışabilir ve teorik olarak bir yakıt pili açık devrede iken 1,23 V elektrik potansiyeli üretir, ancak hücreden akım çekilirken meydana gelen voltaj kayıplarından dolayı normal çalışma voltajı azalarak 0,6 ila 0,7 V arasında değişir (Daud *et al.* 2017). PEM yakıt pilleri, neredeyse sıfır emisyon seviyesi ve daha yüksek verimlilik ile öne çıkmaktadır. Verimlilik elektrik enerjisi dönüşümünde %60'a varan oranda ve termal ile elektrik enerjilerinin kojenerasyonunda %80'e kadar ulaşabilir (Wang *et al.* 2011). İstenilen elektriksel güç miktarını karşılamak için yakıt pilleri seri ya da paralel olarak birleştirilmektedir. Bu şekilde birleştirme ile oluşan sistem literatürde “Yakıt Pili Yığını, Yakıt Hücre Grubu, Yakıt Pili Stağı (Fuel Cell Stack)” olarak adlandırılmaktadır (Çelik 2018).

2.1.1. PEM yakıt pili bileşenleri

Bir yakıt pili elektrotlar, membran (elektrolit), bipolar plakalar, gaz difüzyon plakalarından oluşmaktadır. PEM yakıt pili bileşenleri Şekil 2.2’de verilmiştir.

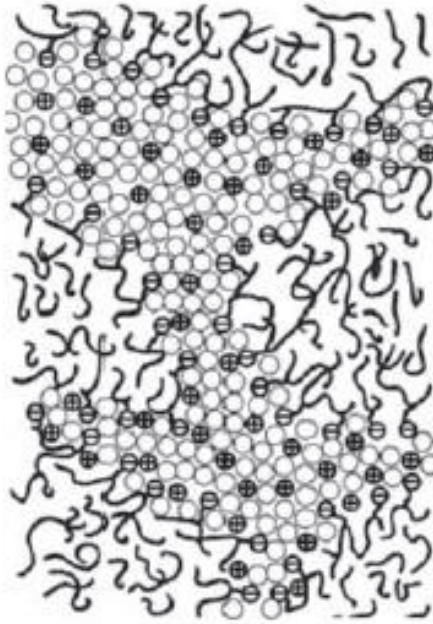
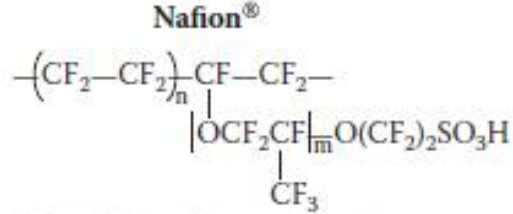


Şekil 2.2. PEM yakıt pili bileşenleri

Yakıt pili performansında işletme şartları önemli olsa da, bu performansta temel faktörler olarak yakıt pilinin her bir biriminde kullanılan elemanların yapısı, malzemesi ve bunlara bağlı olarak performansları sayılabilir. Bu nedenle yakıt pilinde kullanılan malzemeler ve ekipmanlarla ilgili olarak yapılan çalışmalar da büyük önem taşımaktadır. Membranın temel fonksiyonu anot ve katot arasındaki iyonik etkileşimi gerçekleştirmektir. Aynı zamanda reaksiyona giren iki gazı (hidrojen ve hava) birbirinden ayırmaktadır. PEM yakıt pilinde kullanılan membranın kuruması ile proton ya da hidrojen iyonu iletimi azalmaktadır. Su miktarının fazlalığı ise elektrotlarda su taşması ve geri basınç oluşumuna neden olmaktadır. Bunlar ise yakıt pili performansını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu yüzden membranda iyi bir su yönetiminin yapılması gereklidir (Yıldırım 2011).

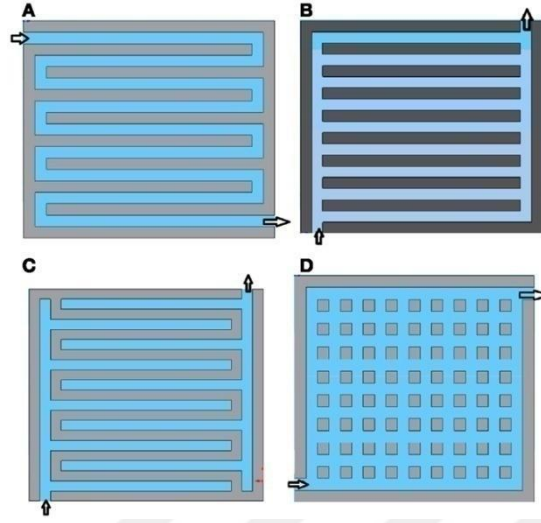
PEM yakıt pili için geliştirilmiş en iyi polimer membranlardan biri Nafion ticari adıyla bilinen poli perflorosülfonik asittir. Nafionun yapısı Şekil 2.3’de verilmiştir. Nafion, teflon olarak da bilinen PTFE zincirlerinin oluşturduğu bir iskelete bağlı sülfonik asit (HSO_3) içeren yan gruplardan oluşur. Ana zinciri oluşturan moleküller su sevmeyen karakterde iken, sülfonat iyonları su seven karakterdedir ve su çekmektedir. Membranın protonları verimli bir şekilde iletebilmesi için sülfonat yan zincirlerinin doygun hale gelecek şekilde su absorplaması gerekir. Suya doymuş bu bölgelerde, sülfonik asit gruplarının hidrojen iyonları, membranın hidrojen iyonlarını hidronyum iyonları

şeklinde bir uçtan diğer uca taşıyabilmesini olanaklı kılacak şekilde serbest kalır (Güneş 2008).



Şekil 2.3. Nafionun yapısı

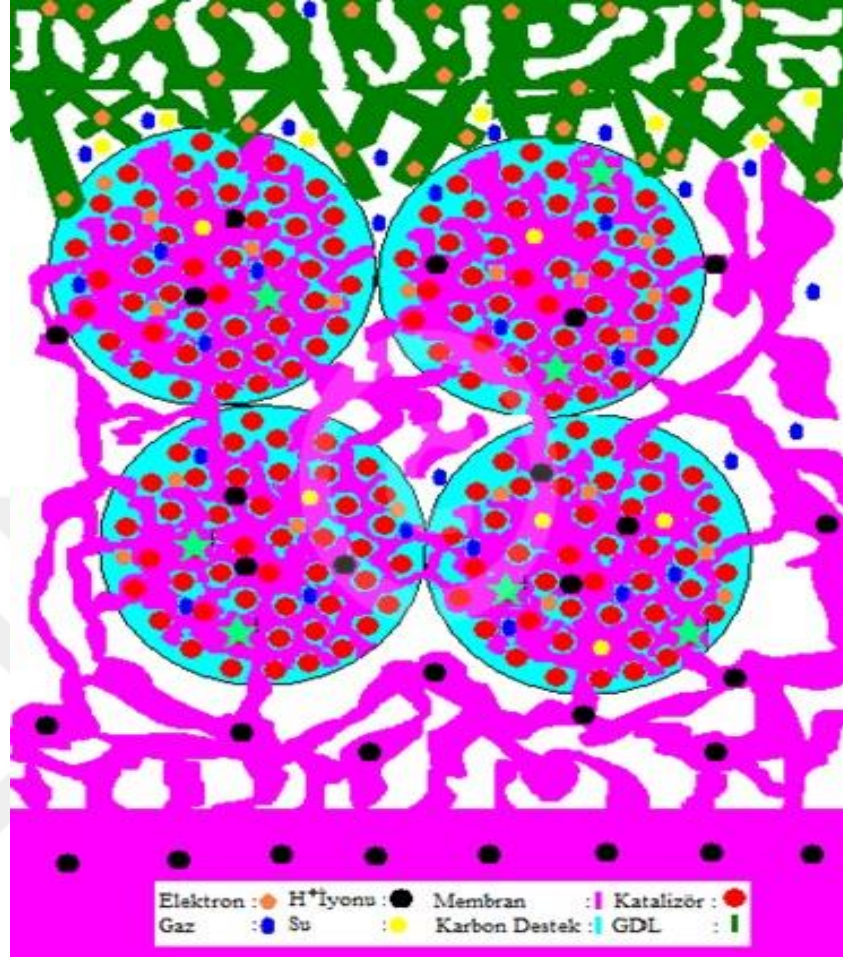
Bipolar plakalar PEM yakıt pili yığınının önemli bir kısmıdır. Toplam ağırlığının yaklaşık %80'ini ve yığın maliyetinin %45'ini oluşturur. Bunlar reaktifleri aktif alanlar üzerinde homojen olarak dağıtmak aktif bölgelerden ısıyı uzaklaştırmak, hücreden hücreye akımı taşımak ve reaktiflerin ve soğutucu akışkanların sızmasını önlemek gibi birçok işlevi yerine getirmek üzere tasarlanmıştır. Ayrıca plakalar ucuz, hafif malzemelerden olmalı, kolayca ve ucuz olarak üretilmelidir. Bu talepleri karşılayan malzemeleri geliştirmek için çalışmalar devam etmektedir. Bugüne kadar çalışılan ana malzemeler arasında grafit, sac (kaplanmış veya kaplanmamış) ve grafit polimer kompozitleri bulunmaktadır (Herman *et al.* 2005). PEM yakıt pilinde kullanılan akış alanı örnekleri Şekil 2.4'de verilmiştir.



Şekil 2.4. PEM yakıt pilinde kullanılan akış alanı örnekleri

Gaz difüzyon tabakası, reaktan ve oksitleyicinin katalizör yüzeyine eşit bir şekilde dağılımını sağlamak için genellikle karbondan oluşan gözenekli bir yapıdır. Katalizör tabakaları elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bölgeler olup üçlü faz sınırından oluşur. Üçlü faz sınırı içerisinde bulunan karbon yapı üzerinde bulunan Pt nanoparçacıkları reaksiyonun başlamasını ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlamaktadır (Çelik 2017).

Elektrotlar karbon bezi veya karbon kağıdıdır (Praneeth *et al.* 2012). Her elektrot çok küçük platin parçacıkları ile bağlanmış olan gözenekli geçirgen karbon içermektedir. Elektrot oldukça gözenekli bir yapıda olup gazlar her elektrottan difüzyon ile katalizöre ulaşır. Pt ve karbonun her ikisi elektronları iyi iletir, böylece elektronlar elektrot boyunca serbestçe hareket edebilir. Pt parçacıklarının boyutlarının küçük (yaklaşık 2 nm çapında) olmasından dolayı platinin toplam yüzey alanı oldukça geniştir. Pt'nin toplam kütlelerinin küçük olduğu durumda bile, küçük parçacık sayısının oldukça fazla olduğundan toplam yüzey alanı çok geniştir. Bu geniş Pt yüzey alanı elektrot reaksiyonlarına müsade eder. Katalizördeki bu yüksek dağılım bir yakıt pilinde elektron akışının (akım) sağlanmasında önemlidir (Şenol vd 2006).



Şekil 2.5. PEM yakıt pili katalizör taşınım mekanizması

2.2. PEM Yakıt Pillerinde Kullanılan Katalizörler

Maliyet PEM yakıt pillerinin ticarileşmesinin önünde büyük bir engeldir. Bunun haricinde, dayanıklılık PEM yakıt pillerinin ticarileşmesi için bir başka önemli sorundur (Zhang *et al.* 2009). Yakıt pilinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonları hızlandıran Pt katalizörü az miktarda ve etkin bir şekilde kullanmak amacıyla çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Pt katalizörün etkili kullanımı, akım yoğunluğunun artmasıyla azalır, bu nedenle platinin daha düşük yükleri hücre performansına ters etki göstermeden pratik akımın yüksek akım yoğunlukları için uygundur (Marr *et al.* 1999). Çoğunlukla Pt yüzey alanını artırmak için yüksek yüzey alanına ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip karbon malzemeler kullanılmaktadır.

Pt, hem anotta meydana gelen HOR reaksiyonu hem de katotta meydana gelen ORR için katalizör olarak kullanılır. Genellikle, Pt katalizörü, destek malzemesi olarak kullanılan biraz daha büyük karbon parçacıklarının yüzeyinde küçük parçacıklardır (Holton *et al.* 2013).

PEM yakıt pili gibi düşük sıcaklıkta çalışan yakıt pilleri, hem anodda hem de katotta oksijen indirgenme reaksiyonu aktivitesinin artırılması için yüksek derecede aktif katalizörlerin kullanılmasını gerektirmektedir. ORR reaksiyonu hücre içindeki büyük voltaj kayıplarından sorumlu olduğundan özellikle dikkat edilmektedir. Gerekli aktiviteyi sağlamak için katot katalizörü için değerli metal katalizörleri (Pt içeren) kullanılmaya devam edilmektedir. Pt katalizörlerin elektrokatalitik aktivitesi katalitik aktif yüzey alanına yani dispersiyon derecesine ve Pt parçacık boyutlarına bağlıdır. ORR için tipik optimum Pt partikül büyüklüğünün kütle aktivitesi açısından 2 ile 4 nm arasında olduğu bildirilmektedir. Ayrıca değerli olmayan metal alternatiflerinin tanımlanması ve geliştirilmesi ile Pt katot katalizör ile ilişkili maliyetleri azaltmak için çok fazla araştırma yürütülmektedir (Othman *et al.* 2012).

Bu çalışmalara örnek alternatifler olarak Pt aktivitesini geliştirmek için kullanılan yaklaşımlar şunlardır;

- Bir veya daha fazla başka metal ile alaşımlama yapılarak soy metalin aktivitesi artırılır ve böylece kullanılan katalizör miktarı da azaltılabilir.
- Başka bir metalin yüzeyinde veya hemen altında Pt katmanlanması.
- Daha ucuz bir metalin çekirdeğinin Pt ile kaplandığı bir çekirdek-kabuk yaklaşımı.
- Dealloying yaklaşımı ile asil metal bimetaliklerden asil olmayan bileşenlerin seçici elektrokimyasal çözünmesinin yüzey elektrokatalitik özelliklerinin ayarlanmasına yönelik genel bir strateji olarak kullanılabilir. Bu yaklaşım, çekirdek-kabuk katalizörlerinin daha da geliştirilmesi olarak düşünülebilir (Holton *et al.* 2013)

PEM yakıt pili katalizör tabakasında katalizörler aktif bileşene göre üç gruba ayrılabilir;

- 1) Pt bazlı katalizör (Pt, karbon veya diğer destekler üzerine desteklenir).
- 2) Cr, Cu, Co ve Ru gibi başka metaller tarafından modifiye edilen veya alaşımlaştırılan Pt bazlı katalizörler.
- 3) Soy olmayan metaller ve organometalik kompleksler gibi Pt bazlı olmayan katalizörler (Zhang *et al.* 2009).

Her ne kadar şimdiye kadar çeşitli katalizörler araştırılmış olsa da, Pt/C ve Pt ile modifiye edilmiş veya alaşımlı katalizörler, HOR ve ORR için düşük aşırı potansiyel ve yüksek katalitik aktiviteleri nedeniyle kullanımda olan en popüler katalizördür (Zhang *et al.* 2009).

2.2.1. Etkili PEM yakıt pili katalizörünün gerekli özellikleri

Etkili bir PEM yakıt pili katalizörü için gerekli olan dört ana özellik vardır.

- 1) Aktivite: Metal bir yüzey üzerinde heterojen kataliz için katalizör, kimyasal bağların kırılmasına izin vermek için yeterli mukavemete sahip türleri adsorbe etmeli, ancak reaksiyon meydana geldiğinde ürünü serbest bırakmak için yeterince zayıf olmalıdır. Bağlanma etkileşimi çok zayıfsa substrat katalizör üzerinde iyi bir şekilde adsorbe olmayacaktır ve reaksiyon yavaş olacaktır ya da gerçekleşmeyecektir. Bağlanma etkileşimi çok güçlü ise, katalitik yüzey hızla bağlı substrat ara ürün veya ürün tarafından bloke edilecek ve reaksiyon duracaktır (Sabatier ilkesi). Bu iki uç nokta arasındaki bir denge olarak substrat ve katalizör arasındaki ideal etkileşimi tanımlamaktadır (Knözinger *et al.* 2003).
- 2) Seçicilik: Katalizör, arzu edilmeyen ürün ve yan ürünlerin üretimini en aza indirirken istenen ürünü yapmak için reaksiyonu ilerletmelidir.
- 3) Kararlılık: Herhangi bir metalin bir yakıt pili elektrokatalizörü olarak uygun olması için, sadece uygun katalitik aktiviteye ve seçiciliğe sahip olmamalı, aynı zamanda bir yakıt pilindeki sert kimyasal ortama da dayanabilmelidir.

Güçlü oksitleyicilerin, reaktif radikallerin, düşük pH'ın yüksek sıcaklıkların ve özellikle

katottaki hızlı potansiyel dalgalanmaların varlığı çoğu geçiş metalinin saf formlarında kullanılmasını engellemektedir. Asıl sorun düşük pH'larda çözünmeyi ve yakıt pili katotunda yüksek elektrot potansiyellerini önlemek için çok az asil metalin bulunmasıdır. Kararlı olanlar, çözünmeyi engelleyen oksit filmleri ile kaplanmaya eğilimlidirler, fakat aynı zamanda ORR'yi de engellerler. Kısa süreli kararlılığın olmaması çoğu zaman kinetik aktivitede bir kayıp olarak görülür ancak katalizörün uzun süreli kararlılığı genel sistem dayanıklılığının anahtarıdır (Holton *et al.* 2013).

4) Zehirlenme Direnci: İyi bir katalizör, yakıt pilinde ve besleme gazlarında bulunabilecek olan yabancı maddelerle zehirlenmeye karşı dirençli olmalıdır. Hem hidrojen hem de hava akımındaki safsızlıklar bir PEM yakıt pilinin çalışması üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilir. Tüm katalizörler zehirlenmeye yatkındır ancak çok farklı zehirler ve zehirlenme mekanizmaları vardır ki, herhangi bir anlamlı mutlak sıralama yapmak çok zordur (Bartholomew 2001).

2.2.2. Pt bazlı (Destekli) katalizörler

Pt bazlı elektrokatalizörler genellikle nispeten düşük sıcaklıkta oksijen indirgeme reaksiyonları için katot elektrokatalizörleri olarak PEM ve doğrudan metanol yakıt pillerinde kullanılır. Metalin katalitik aktivitesinin partikül şekline, büyüklüğüne ve boyut dağılımına güçlü bir şekilde bağlı olduğu iyi bilinmektedir (Liu *et al.* 2005).

Karbon siyahı gibi yüksek bir yüzey alanına sahip iletken bir destek üzerinde yüksek oranda dağılmış platin parçacıkları, hidrojen yükseltgenme ve oksijen indirgeme reaksiyonları için elektrokatalizör olarak kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanlı karbon parçacıkları üzerinde yüksek oranda dağılmış parçacıkların kullanılması, hem aktif yüzey alanını hem de katalizörün elektrokatalitik aktivitesini artırır. Düzgün hidrojenle çalıştırıldığında anodun aşırı potansiyeli, onlarca mikrovolt düzeyindedir. Bununla birlikte katotta daha yavaş kinetiğin neden olduğu aşırı-potansiyel, saf Pt kullanıldığında bile oksijen indirgeme reaksiyonları (ORR) için termodinamik potansiyelden 300 mV fazladır (Ralph *et al.* 2002; Antolini 2002).

2.2.3. Pt alaşımlı katalizörler

Pt bazlı katalizörlerden daha iyi kararlılığa sahip daha aktif ve daha ucuz ORR katalizörlerinin araştırılması, ikili ve üçlü Pt alaşımlarının gelişmesine yol açmıştır. Fosforik asit yakıt pilleri ve PEM yakıt pilleri için karbon siyahı üzerinde desteklenen Pt alaşımları üzerine ORR çalışmaları alaşımlama ile en yakın komşuya olan mesafenin kısılması sonucu aktivitede artış olduğunu göstermiştir (Jalan *et al.* 1983; Mukerjee *et al.* 1993; Min *et al.* 2000).

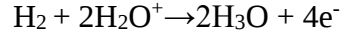
2.2.4. Pt bazlı olmayan katalizörler

Pt maliyetinin yüksek olması değerli olmayan metal bazlı elektrokatalizör malzemelerin geliştirilmesine sebep olmuştur. Desteklenmeyen veya çok sayıda önemli karbon türü ORR için desteklenmemiş metal elektrokatalizörler, piroliz edilmemiş ve piroliz edilmiş geçiş metali azot içeren kompleksler, iletken polimer bazlı katalizörler, geçiş metali kalkojenidler, metal oksitler /karbürler/nitrürler /oksinitridler/ karbonitridler ve enzimatik bileşikler katalizör adayı olarak gözden geçirilmektedirler. Bu adayların arasında karbon malzemeleri ($M-N_x/C$) ($M= Co, Fe, Ni, Mn, vs.$) üzerinde desteklenen piroliz geçiş metali azot içeren kompleksler en uygun ORR katalizörleri olarak kabul edilir. Çünkü ticari olarak temin edilebilen Pt/C katalizörlerinininkine yakın bir ORR aktivitesi ve kararlılığı sergilemektedirler (Chen *et al.* 2011).

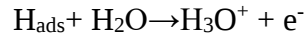
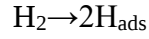
2.2.5. Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR)

Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR), yakıt pilinin anot kısmında meydana gelmektedir. HOR net reaksiyonu için literatürde Tafel-Volmer veya Heyrovsky-Volmer mekanizmaları önerilmektedir (Larminie *et al.* 2003).

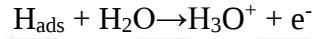
Tüm yarı hücre reaksiyonu



Tafel-Volmer mekanizması



Heyrovsky-Volmer mekanizması

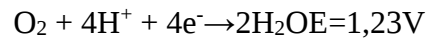


Anot tarafında reaksiyon çok hızlıdır ve anot tarafındaki katalizör miktarı katot tarafından daha düşük olabilir. Özellikle karbonmonoksit içeren bazı gazların zehirli etkilerini önlemek için yakıt pilinin anot kısmı önemlidir (Bayrakçeken 2008).

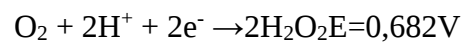
2.2.6. Oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR)

Oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR), yakıt pilinin katot tarafında meydana gelmektedir. ORR için elektrolitin pH değerine bağlı olarak iki reaksiyon mekanizması önerilmektedir (Hamann *et al.* 1998).

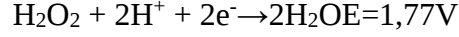
Doğrudan indirgeme



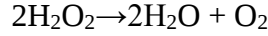
İndirekt indirgeme



ileri bir indirgeme ile



ve kimyasal bozunma ile



Katotta hedef reaksiyon doğrudan indirgenmedir. İndirekt indirgenmede oluşan hidrojen peroksit katalizörün yardımıyla radikal oluşumuna sebep olabilir ve bu da membran için korozyon bir ortam oluşturduğundan pil performansını düşürmektedir (Kunimoto *et al.* 2006). Dolayısıyla pilde kullanılacak katalizörlerin doğrudan indirgemeyi sağlayacak özelliklere sahip olmasını gerektirmektedir.

2.3. PEM Yakıt Pillerinde Kullanılan Katalizör Destek Malzemeleri

Katalizörler elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanlarını artırmak için yüksek yüzey alanlı malzemeler üzerinde desteklenmektedirler. Genellikle karbonlar, düşük sıcaklıklı yakıt pillerinde yaygın destek olarak kullanılmaktadır. Son çalışmalar karbon desteğinin fiziksel özelliklerinin, yakıt pili katalizörünün elektrokimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkilediğini ortaya çıkarmıştır. Hem yüksek yüzey alanına hem de iyi kristallığe sahip karbon malzemelerin sadece Pt nanopartiküllerin yüksek bir dağılımını sağlamakla kalmayıp aynı zamanda elektron transferini kolaylaştırarak daha iyi cihaz performansına yol açtığı bildirilmektedir. Yakıt pili ortamında katalizör desteğinin kararlılığı yeni substratların geliştirilmesinde büyük önem taşımaktadır. Yüksek yüzey alanına, gözenekliliğe ve elektrik iletkenliğine ek olarak, korozyon direnci de iyi bir katalizör desteği seçiminde önemli bir faktördür (Antolini 2009).

Katalizör desteği çeşitli işlevlere sahiptir;

- Küçük metalik parçacıkların dağıtılabildiği ve kararlı hale getirilebileceği yüksek yüzey alanı sağlamak.

- Reaktiflerin ve ürünlerin aktif bölgelere ve buralardan gelen kütle taşınmasına izin vermek.
- Katalizör tabakasında elektronik iletkenlik sağlamak.
- Katalizör tabakasında termal iletkenlik sağlamak (Chhinna *et al.* 2006).

Katalizör destek malzemeleri PEM yakıt pillerinin maliyeti, performansı ve dayanıklılığı üzerinde büyük bir etki gösterir. Bu destek malzemelerine örnek olarak, nanoyapılı karbon malzemeler (karbon nanotüpler, karbon nanofiberler, mezo-gözenekli karbon), iletken katkılı elmaslar ve nanoelmaslar, iletken oksitler (SnO_2/ITO , TiO_2) ve karbürler (WC) verilmektedir.

Bu destek malzemeleri kabaca iki kategoriye ayrılabilir;

- 1) Yeni nanoyapılı karbonlar ve iletken elmaslar gibi birincil destekler
- 2) Temel destekleri değiştirmek ve desteklemek için kullanılan oksitler gibi ikincil destekler. Ayrıca bunlar bağımsız destek olarak da kullanılabilirler (Shao *et al.* 2009).

Çeşitli karbon malzemeleri ve fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi çok farklı karbon malzemelerinin fiziksel özellikleri yapısal özelliklerine göre oldukça fazla değişkenlik göstermektedir. Karbon elementinin allotropları Şekil 2.6’da verilmektedir.

Çizelge 2.1. Çeşitli karbon malzemeleri ve fiziksel özellikleri

Malzemenin Adı	Gözeneklilik Doğası	Spesifik Yüzey Alanı (m^2/g)	Elektriksel İletkenlik (S/cm)
Vulcan karbonu	Mikro gözenekli	254	4.0
Karbon siyahı	Mikro gözenekli	475	1.4
Tek duvarlı karbon nanotüp	Mikro gözenekli	400-900	10^2 - 10^6
Çok duvarlı karbon nanotüp	Mezo gözenekli	200-400	10^3 - 10^5
Grafit	Mezo/mikro gözenekli	10-20	$2\text{-}3 \times 10^4$
Grafen	Mezo/mikro gözenekli	1500	~ 2000



Şekil 2.6. Karbon elementinin allotropları

2.3.1. Karbon siyahı

Bir karbon siyahı türü olan Vulcan XC72, düşük maliyetli ve yüksek aktivitesi nedeniyle yakıt pillerindeki Pt katalizörlerinin en popüler ticari karbon destek malzemelerinden biridir (Nguyen *et al.* 2015). Karbon siyahı (CB); fırın siyahı, asetilen siyahı, kanal siyahı ve termal siyahı adlarıyla üretim prosesine atıfta bulunabilen isimlerle bilinmektedir. Hidrokarbonların pirolizi gibi yöntemler ile üretilirler ve üretim koşullarına bağlı olarak parçacık boyutları ve yapısal özellikleri değişmektedir. Çizelge 2.2’de karbon siyahı türleri için yüzey alan ve parçacık boyutları verilmiştir. Karbon siyahı türleri arasında yakıt pili araştırmalarında en yaygın kullanılanı Vulcan XC72’dir ve elektriksel iletkenlikleri 0.1-10 S/cm aralığında değişmektedir (Walker 1981). Şekil 2.7’de karbon siyahı gösterilmiştir.



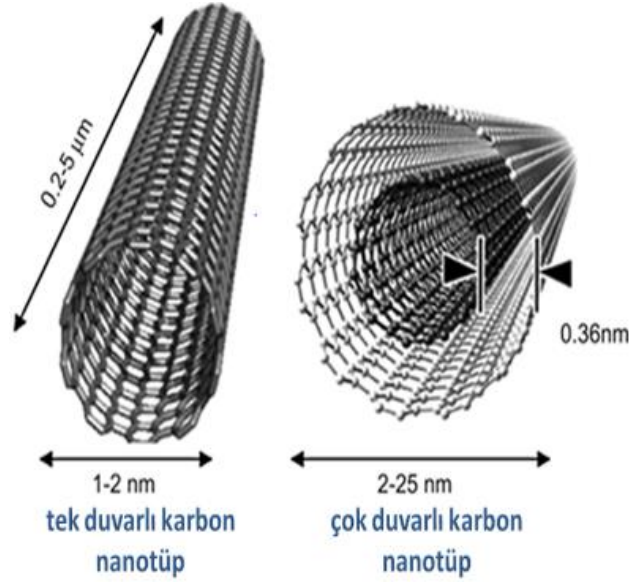
Şekil 2.7. Karbon siyahı

Çizelge 2.2. Karbon siyahı türleri için yüzey alanı ve parçacık boyutları

Karbon Siyahı	BET Yüzey Alanı (m²/g)	Parçacık Boyutu (nm)
Vulcan XC72	254	30
Black Pearl 2000	1475	15
Ketjenblack DJ-600	1300	40
Acetylene Black	64	42

2.3.2. Karbon nanotüp

Karbon nanotüpler (CNT'ler) benzersiz mekanik ve elektronik özelliklerinden dolayı güncel araştırmaların ilgi odağı malzemelerdir (Iijima 1991). Karbon nanotüpler 1991 yılında Nec çalışanı Sumio İijima tarafından ark buharlaştırma tekniği ile fullerenlerin sentezinde katot üzerinde biriken maddeler üzerinde çalışırken ilk defa keşfedilmiştir. Bu sentezde argon ortamında iki karbon elektrotu üzerine yüksek bir akım uygulanmıştır. Iijima, katodik kalıntının merkez çekirdeğinde nanoparçacıklar ve nanotüpler halinde kapalı grafit yapıların olduğunu bulmuştur. Kısa bir süre sonra, İijima laboratuvarında farklı ark buharlaştırma şartlarında nanotüplerin büyük miktarlarda nasıl üretilceğini göstermiştir (Ebbesen *et al.* 1991). Karbon nanotüpler duvar sayılarına göre tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) ve çok duvarlı karbon nanotüp (DWNT) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Tek duvarlı ve Çift duvarlı karbon nanotüp yapıları Şekil 2.8'de verilmiştir.



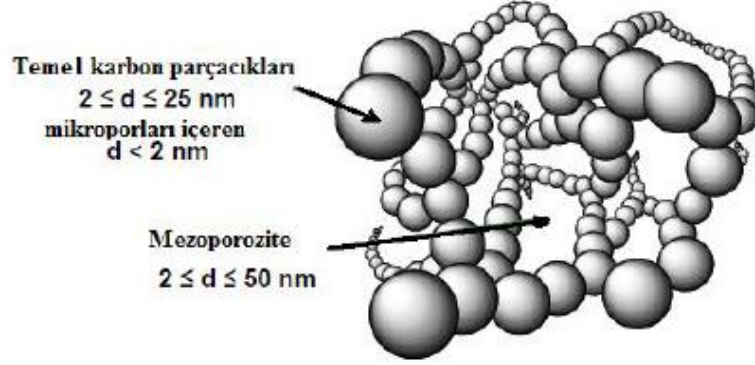
Şekil 2.8. Tek duvarlı ve Çift duvarlı karbon nanotüp yapıları

Tek duvarlı nanotüp tek bir grafen tabakasının silindir oluşturacak şekilde kıvrılmasıyla oluşan silindirik yapıya benzer, çok duvarlı nanotüp ise şekil olarak eş merkezli olacak şekilde belirli aralıklarla iç içe geçmiş nanotüplerin oluşturduğu şekle benzemektedir (Reijenga 2003). Hem fullerenlerin hem de karbon nanotüplerin ilginç bir özelliği, moleküler yapı içindeki diğer elementlerin atomlarını yakalayabilmeleridir. Bu bağlamda karbon nanotüplerdeki hidrojen depolaması yakıt pili geliştiricileri için önemlidir (Dicks 2006).

2.3.3. Karbon jeller

Karbon arojeller, resorsinol ve formaldehitin poli-yoğunlaştırma reaksiyonu ile sol-jel metoduyla hazırlanmaktadır. İnert atmosfer altında bir piroliz işlemi yapılarak, kontrollü ve düzgün bir mezogözenekli yapıya (2 ve 50 nm arasında gözenek boyutu) ve yüksek elektriksel iletkenliğe (birkaç $S\ cm^{-1}$) sahip gözenekli bir karbon arojel elde edilir. Karbon arojel yapısı Şekil 2.9’da verilmiştir. Yüzey alanları aktif karbondan daha düşüktür ve $400-900\ m^2\ g^{-1}$ aralığındadır. Düzenli ve birbirine bağlı gözenek yapısı sayesinde karbon-arojel bazlı elektrotların güç yetenekleri genellikle yüksektir (Pandolfo and Hollenkamp 2006). Karbon arojellerin süperkritik kurutma yerine

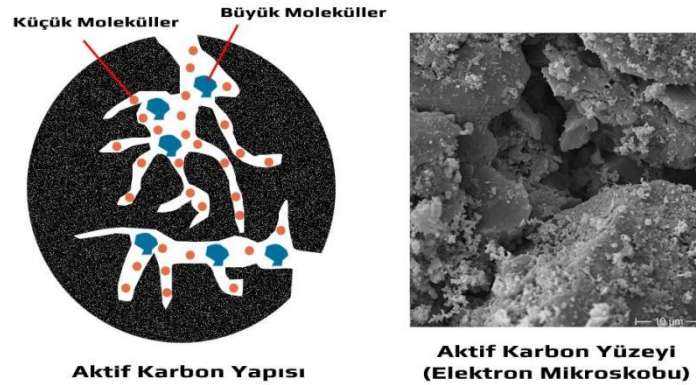
atmosferik koşullarda kurutulması ile de karbon kserojeller oluşmaktadır. Bu yapıların yüzey alanları karbon aerojellere göre daha az olmaktadır.



Şekil 2.9. Karbon aerojel yapısı

2.3.4. Aktif karbonlar

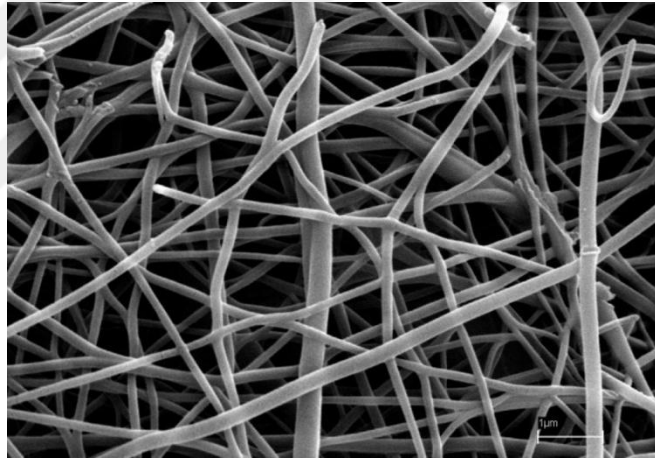
Karbon siyahı ve aktif karbon gibi amorf karbonlar, heterojen katalizde kullanılan geleneksel destek malzemeleridir. Aktif karbonlar gözenekli topoloji, birim ağırlık başına büyük iç yüzey alanlarına sahiptirler (Knishota 1988). Bu yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar, potansiyel olarak, diğer karbon çeşitlerinden daha fazla katalizör biriktirme alanı sunmaktadır (Guha *et al.* 2007). Aktif karbon yapısı Şekil 2.10'da verilmiştir.



Şekil 2.10. Aktif karbon yapısı

2.3.5. Karbon nanofiberler

Her ne kadar allotrop olmasa da, karbon lifleri organik karbon bakımından zengin polimerlerin kontrollü ayrışması ve grafitizasyonu ile uzun yıllardan beri üretilen endüstriyel olarak önemli bir karbon türüdür. Çoğu karbon fiber türünün filaman çapı 5–15 mikrometredir. Lifler çok yüksek gerilme ve basınç dayanımı sergiler ve korozyona, sünme (malzeme deformasyonu) ve yorgunluğa karşı yüksek bir dirence sahiptir (Dicks 2006). Karbon nanofiberler ve nanotüpler, geleneksel desteklere göre kirlilik içermeyen bir yüzey (sülfür gibi katalizör zehirlerinden yoksun) ve korozyona karşı direnç gibi önemli avantajlar sunmaktadırlar (Serp *et al.* 2008). Karbon nanofiber yapısı Şekil 2.11’de verilmiştir.

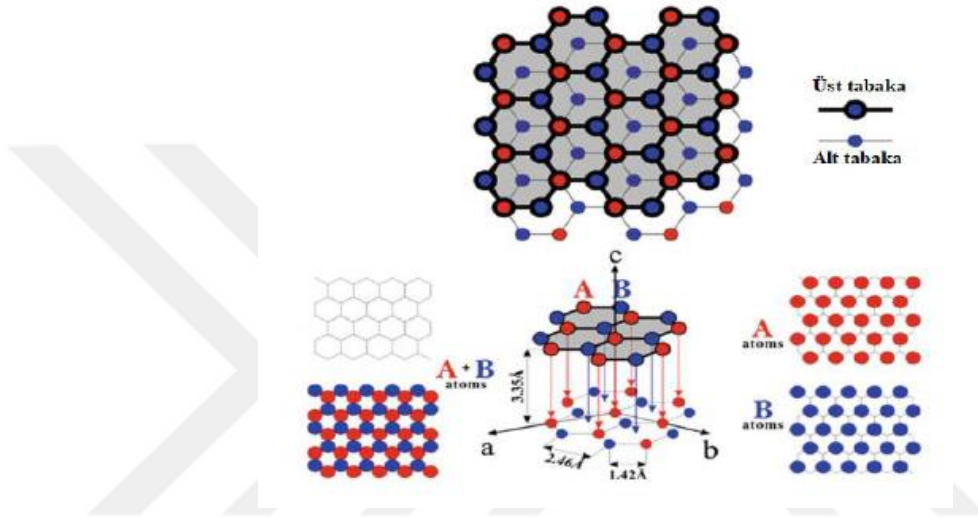


Şekil 2.11. Karbon nanofiber yapısı

2.3.6. Grafen

Grafen, karbon atomlarının oluşturduğu altıgen yapıların bal peteği şeklinde düzenlenmesiyle elde edilen iki boyutlu bir yapıdır ve yapısında yer alan karbon-karbon bağ uzaklığı yaklaşık olarak 1.42 Å iken grafen tabakalarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3.35 Å dur. Grafendeki güçlü karbon bağları ona yeryüzündeki bilinen en sağlam malzemelerden biri olma özelliğini kazandırmıştır. Grafendeki bu karbon bağlarının kuvvetinin çelikten

yaklaşık 100-300 kat daha güçlü olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte grafitteki grafen katmanları arasındaki Van der Waals bağları oldukça zayıftır (Akbudak 2012; Doğan 2014). Yüksek iletkenlik, kararlılık ve yüksek yüzey alanı gibi benzersiz özellikleriyle iyi bir destek malzemesi örneğidir. Grafenin yapısı Şekil 2.12’de verilmiştir.



Şekil 2.12. Grafenin yapısı

2.3.7. Grafen arojel

Grafen benzersiz elektronik, kimyasal ve mekanik özelliklere sahip karbon atomlarının iki boyutlu yapısıdır. Üstün özelliklerinden dolayı özellikle enerji malzemesi olarak oldukça önemli bir yere sahiptir. Aynı zamanda böyle bir malzemenin üç boyutlu olarak geliştirilmesi uygulama alanlarını daha da genişletecektir. Kendiliğinden montaj, tabaka tabaka biriktirme, kimyasal buhar biriktirme, elektrokimyasal veya hidrotermal redüksiyon ile üç boyutlu malzemeler sentezlenebilmektedir (Zhou *et al.* 2017).



Şekil 2.13. Grafen aerojel

2.3.8. İletken elmaslar

Son zamanlarda, PEM yakıt pilleri için dayanıklı bileşen malzemeleri bulmak için dayanıklılık konularına daha fazla dikkat edilmiştir. İletken katkılı elmas elektrokimyasal alanda çok düşük bir arka plan akımı ve özellikle yüksek kimyasal ve boyutsal kararlılık özelliklerinden dolayı dayanıklı bir katalizör desteği olmak için caziptir. Bor katkılı elmas buna örnek olarak verilebilir (Panizza and Cerisola 2005). Ayrıca tüm Pt nanoparçacıklarının genellikle mikrogözeneklerin içine değil, dış yüzeyine biriktirilmesi de katalizör destekleri için avantajlıdır (Hupert *et al.* 2003).

2.3.9. Mezogözenekli karbon

Yakıt pilleri kullanımı için yaygın olarak araştırılmaya başlanan alternatif bir karbontürü 2 ila 50 nm gözenek boyutları ile ayarlanabilir mezogözenekli karbonlardır. Yapılarına ve morfolojilerine göre düzenli mezogözenekli karbon (OMC) ve düzensiz mezogözenekli karbon (DOMC) olarak iki kategoride sınıflandırılabilir.

Mezoporoz karbon destekli Pt ve Pt alaşımı katalizörler ve hatta değerli olmayan metal katalizörler PEM yakıt pili elektrodunda mükemmel performans göstermiştir (Shao *et al.* 2007).

2.3.10. Hibrit destek malzemeleri

Hibrit yapılar çok farklı uygulamalar için kullanılmaktadır. Hibrit yapmaktaki amaç en az iki farklı malzemeyi bir araya getirerek bu malzemelerin iyi özelliklerini alarak yeni bir yapı oluşturmaktır. İncelediğimiz yapılar gözönüne alındığında örneğin indirgenmiş grafen oksitte istenilen elektriksel iletkenliğe ulaşamadığından karbon siyahı gibi yüksek iletkenliğe sahip bir malzeme ile hibrit destek oluşturulduğunda daha iyi bir destek malzemesi oluşturulabilecektir. Hibrit malzemelerde dikkat edilmesi gereken en önemli husus ise hibritteki malzemelerin birbirlerine oranlarıdır. En iyi özelliklere sahip hibrite ulaşmak için bu oranların çerçevesinde değiştirilerek hedef özelliklere ulaşmaya çalışmak gerekmektedir.

2.3.11. Diğer alternatif yapılar

Yakıt pili katalizörleri için karbon olmayan destek malzemelerinin araştırılması ile ilgili olarak geçmiş yıllarda önemli çalışmalar yapılmıştır. Geliştirilen malzemeler arasında metal, nitrür, karbür, mezoföz silis, iletken polimerler ve ayrıca metal oksitler bulunmaktadır. Karbonik olmayan desteklerin kullanımı sadece Pt gibi soy metal miktarını azaltmakla kalmaz aynı zamanda katalitik aktiviteyi ve kararlılığı da artırır. Katalitik aktiviteyi daha da geliştirmek için, yeni elektrokatalizörlerin tasarımında ve sentezinde ümit vaat eden karbon olmayan katalizör desteklerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Wang *et al.* 2011).

Bazı oksitler düşük sıcaklıkta önemli elektronik iletkenliğe sahiptir ve yakıt pili katalizör destekleri olarak çalışılmaktadır (Örneğin TiO_2 , SnO_x /ITO) (Wang *et al.* 2011). Nitritlere örnek olarak farklı metal nitritler arasında en çok çalışılan titanyum nitrit (TfN) görülmektedir. İletken polimerlere örnek olarak Polipirol (PPy), mekanik ve

kimyasal olarak kararlı bir iletken polimerdir ve hazırlanması kolaydır. Gazlar ve su için geçirgen ve hem elektronik hem de iyonik iletkenliği sergiler. PPy, yüksek elektronik iletkenliği, gözenekli yapısı, yüksek kararlılık ve ortam koşulları altında işlenebilirliği nedeniyle yüksek oranda dağınık platin parçacıklarını destekleyen en çekici iletken polimerlerden biri olarak kabul edilmektedir. Polipirrol haricinde polianilin (PANI) ve polietilendioksitiyofen (PEDOT) iletken polimer desteklere örnektir.

Geniş ticari kullanılabilirliği ve en düşük elektrik direnci nedeniyle karbürde alternatif destek olarak çalışılmaktadır. 1970'lerden beri geçiş metallerinin özellikle de tungsten karbürlerin fermi seviyesine yakın olduğu için Pt-benzeri katalitik özellikler sergilediği görülmüştür ve tungsten karbürlerin durumlarının elektronik yoğunluğu asil metal platininkine benzemektedir (Hwu *et al.* 2003). Bu karbürlerin sinerjistik etkiler yoluyla katalitik aktiviteyi artırabilecekleri veya katalizör destekleri olarak kendileri tarafından elektrokatalizörleri olarak kullanılması anlamına gelmektedir (Nagai *et al.* 2007).

Chhina, Campbell ve Kesler çalışmalarında (2006) tungsten karbürün (WC), biriktirilmiş Pt içeren ve içermeyen termal ve elektrokimyasal kararlılığı ve PEM yakıt pilleri için korozyona dayanıklı bir destek olarak uygunluğunu değerlendirmişlerdir (Wang *et al.* 2011). Karbürler daha fazla kimyasal esnekliğe sahiptir, bu da onları elektrokatalizde daha ilginç hale getirir. Bunun nedeni yüzeylerinde kimyasal bileşim ve katalitik özelliklerin sentez sırasında kolaylıkla modifiye edilebilmesidir (Keller *et al.* 2006).

Katalizörler ve destek malzemeleri maliyeti, performans ve dayanıklılık üzerinde büyük etki sergileyen PEM yakıt pillerinde geçtiğimiz on yıl içinde çok önemli bir araştırma konusu olmuştur. PEM yakıt pili katalizör destek malzemelerinin özellikle ümit verici performanslar sergileyen birkaç yeni nanoyapılı malzemenin son araştırması ve geliştirilmesi gözden geçirilmiştir. Bu malzemeler arasında, CNT'ler, CNF'ler, mezo gözenekli karbon, iletken katkılı elmaslar ve nanoelmaslar, iletken oksitler (kalay oksit / indiyum kalay oksit, titanyum oksit, tungsten oksit) ve karbürler (tungsten karbürler)

yer alır. Bunlar arasında karbon malzemeleri genellikle birincil katalizör olarak ve diğer malzemeler ise destek ve ikincil destek olarak kullanılmaktadırlar. Bu katalitik aktiviteyi ve dayanıklılığı arttırmak için birincil karbon desteğini destekler (aynı zamanda kendileri tarafından katalizör destekleri olarak da kullanılabilirler). Bu malzemelerin yakıt pillerinde uygulanmasının hala daha fazla iyileştirmeye ihtiyaç duyulduğu belirtilmiştir (Shao *et al.* 2009). PEM yakıt pilleri için elektrokatalizör destekleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

Çizelge 2.3. PEM yakıt pilleri için elektrokatalizör destekleri (Shao *et al.* 2009).

Destek Malzemeleri	Özellikleri	Uygulama
CNT/CNF	sp ² karbon, orta/yüksek yüzey alanı, yüksek iletkenlik, yüksek dayanıklılık	Anot ve Katot
Mezopor Karbon	sp ² /sp ³ karbon, yüksek yüzey alanı, iyi gözenek yapıları ve boyut dağılımı	Anot ve Katot
Elmas	sp ³ karbon, yüksek kararlılık, düşük yüzey alanı ve düşük iletkenlik	Katot tercihlili
SnO _x / ITO	Yarı iletken/iletken, düşük yüzey alanı ve iletkenlik, yüksek dayanıklılık	Anot ve Katot
Ti _x O _y	Yarı iletken/iletken/proton iletken, düşük yüzey alanı, yüksek dayanıklılık	Anot ve Katot
WO _x	Yarı iletken/proton iletken, düşük yüzey alanı	Anot ve Katot
WC / WC ₂	Pt benzeri katalitik özellikler, sinerjik etki	Anot tercihlili

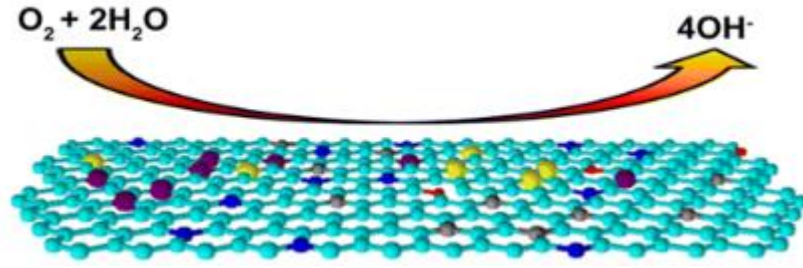
2.4. Heteroatom Katkılı Katalizör Destek Malzemeleri

Heteroatom katkıli karbon düşük maliyetli nispeten bol miktarda rezervleri, iyi elektron iletkenliği ve çevre dostu olmasından ötürü ORR için ümit vaat eden elektrokatalist adayı olarak ortaya çıkmaktadır (Wu *et al.* 2015). Kimyasal katkılama karbon malzemelerinin özelliklerinin değiştirilmesini sağlayan önemli bir tekniktir. Genellikle sadece sınırlı elektrokimyasal faaliyetlere sahip geleneksel karbon malzemelerin

(örneğin, karbon siyahları, nanotüpler ve lifler) heteroatom kullanılarak katkılanması ile elektrot malzemeleri için önemli bir alternatif bulunmuştur. Karbon malzemelerin elektronik ve geometrik özellikleri heteroatom katkılanması ile değiştirilebilmektedir. Bunun sebebi heteroatom katkılanması ile karbon yapılarıdaki aktif merkezlerin sayıları artırılabilir ve aktif merkezlerle karbon yapıları arasındaki etkileşimin iyileştirilebilir olmasıdır. Karbon yapılarının katkılanmasında kullanılan heteroatomlar B, P, S ve N'dir. Diğerleri ile kıyaslandığında karbon yapılarının azot ile katkılanması daha kritik bir role sahiptir. Bunun sebebi karbon ve azot atomlarının benzer atomik boyutlara sahip olmaları ve azot atomlarının karbon atomları ile güçlü kovalent bağ yapmalarıdır (Li *et al.* 2015).

Heteroatom katkılı karbon malzemeler, yakıt pillerinde, süperkapasitörlerde ve pillerde ümit vaat eden uygulamaların en dikkat çekici malzemelerinden biri olmuştur. Bunlar arasında, konjuge polimer (CP) ile elde edilmiş heteroatom katkılı karbon malzemeler dikkate değer elektrokimyasal performans sergilerler çünkü heteroatomlar nispeten yüksek bir içerikte korunabilir ve sert çalışma koşulları altında sabit kalabilmektedir (He *et al.* 2016). Polianilin (PANI), polipirol (PPy), politiyofen (PTh) ve bunların türevleri gibi CP'ler genellikle yüksek oranda π -konjuge polimerik zincirlere sahiptirler (Xu *et al.* 2014; Kaushik *et al.* 2015).

CP türevli heteroatom katkılı karbonlardan ve geçiş metali bileşiklerinden oluşan hibritlerde geçiş metali ilave aktif bölgeler sağlayarak katalitik performansa katkıda bulunabilir. Özellikle metal ve katkılı karbonlar arasında aktif metal-katkı maddeleri oluşturma yoluyla elektron transferini kolaylaştıran güçlü birleştirme etkilerinin varlığı sadece hibritlerin çalışma kararlılığını arttırmakla kalmaz aynı zamanda elektrokimyasal performansını da geliştirir. Soy metallerle karşılaştırıldığında bu hibrit malzemeler bazen daha iyi aktivite ve dayanıklılık sergilemektedirler (He *et al.* 2016).



Şekil 2.14. Heteroatom katkılı karbon yapısı

2.4.1 Bor katkılı karbon yapıları

Bor, periyodik tablodaki özellikleri ile temel ve eşsiz bir elementtir. Bor katkılı karbonlarda ilk çalışmalar stokiometrik bor nitrürün cazibesinden ilham almış, sp^2 'yi sağlayan altıgen desenler oluşturabilen bileşikler, yığılmış tabakalar veya nanotüpler gibi karbon ile ilgili yapılar incelenmiştir (Golberg *et al.* 2010).

Bor katkılı karbon nanotüpleri ORR aktiviteleri için doğrudan test edilmiştir. Paraknowitsch ve Thomas (2013), azotun ötesinde heteroatomları olan gelişmiş katkılı karbon malzemelerinin gelişimini vurgulamışlardır. Bor, kükürt ve fosfor içeren katkılı karbon malzemeler ve bunların elektrokimyasal cihazlardaki uygulamaları tartışılmıştır ve bunun sonucunda azot ile aynı rolü olan borun, farklı şekilde karbon malzemelerin elektronik yapılarını değiştirebildiğini ve her iki doping kullanarak sinerjistik etkilerin gerçekleşebileceğini belirtmişlerdir.

Katalitik süreçlerde karbon nanotüplerin üzerinde bor içeriğinin artırılması, aynı zamanda ORR aktivitesindeki artışın önemini göstermiştir (Paraknowitsch and Thomas 2013). Şimdiye kadar sadece B katkılı karbonlar tartışılmışken, ayrıca B ve N birlikte katkılı karbonlar geliştirilmiştir. Karbon nanotüpler ve grafen gibi çeşitli karbon malzemelerde bor ve azot etkileşimi de ORR için umut verici bir etkinlik göstermiştir (Jiang *et al.* 2016). B-N katkılı grafen asidik koşullar altında bile iyi bir ORR katalizörü olduğunu kanıtlamıştır (Choi *et al.* 2013).

2.4.2. Kükürt katkılı karbon yapıları

Bor ile kıyaslandığında karbon malzemelerde kükürt katkılanması şimdiye kadar oldukça nadir ve içinde gelişmekte olan bir kaynağı temsil etmektedir (Paraknowitsch and Thomas 2013). S'nin elektronegatifliğinin karbonunkine yakın olduğunu belirtmek önemlidir (S:2.58 elektronegatifliği ve C:2.55 elektronegatifliği) ve bu da S atomlarının nanoyapılı karbon malzemelere giriş yapılarını kararlı hale getirir ve elektriksel özelliklerini önemli ölçüde geliştirmektedir (Hoque 2016). Farklı reaksiyon sıcaklığında sentezlenen S katkılı grafenlerde ORR etkinliğinin önemli derecede arttığı gözlemlenmiştir (Paraknowitsch and Thomas 2013). Homojen olarak azot ve kükürt atomları ile katkılı grafen levhalar soy metal içermeyen katalizörler içerisinde dikkat çekici ORR aktivitesi göstermektedir. Son zamanlarda, Qiao ve ortak çalışanları tarafından tavlama ile hazırlanan S ve N çift katkılı mezo-gözenekli grafen ticari Pt/C katalizörleri ile karşılaştırılabilir mükemmel bir ORR performansı göstermiştir (Xu *et al.* 2013).

2.4.3. Fosfor katkılı karbon yapıları

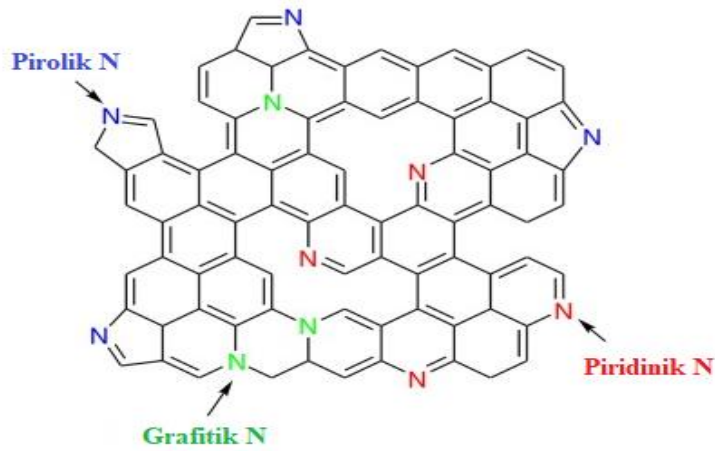
Heteroatom katkılı karbon yapılarına ayrı bir örnek olarak P katkılı karbon yapıları verilmektedir. Literatürde ORR aktivitesini artırmak amaçlı çeşitli çalışmalar mevcuttur. Alkali koşullar altında P katkılı hizalanmış CNT'lerin dizileri hizalanmış dizileri geleneksel Pt/C katalizörlerinin performansına karşı mükemmel ORR aktivitesi göstermiştir (Paraknowitsch and Thomas 2013).

P katkılı karbon oyuk küreler (P-CHS) ilk kez bir yumuşak şablon kullanılarak hidrotermal yöntemle sentezlenmiştir. ORR için hazırlanan P-CHS'nin yapısı ve elektrokatalitik performansı araştırılmıştır. P-CHS'nin, ORR için yüksek elektrokatalitik aktivite ve uzun süreli kararlılık sergilediği gözlenmiştir. Daha spesifik olarak, P katkısı karbonun yapısını ve sonuçtaki aktivitesini daha düşük elektronegatiflik ve P'nin N, B ve S ile karşılaştırıldığında daha büyük kovalent yarıçapı nedeniyle daha etkin bir şekilde değiştirebilmektedir. P katkılı grafen nanolevhaların çok duvarlı karbon

nanotüp, mikro gözenekli karbon ve mezogözenekli karbonlardan ORR için daha iyi elektrokatalitik aktivite gösterdiğini bildirmişlerdir (Wu *et al.* 2015).

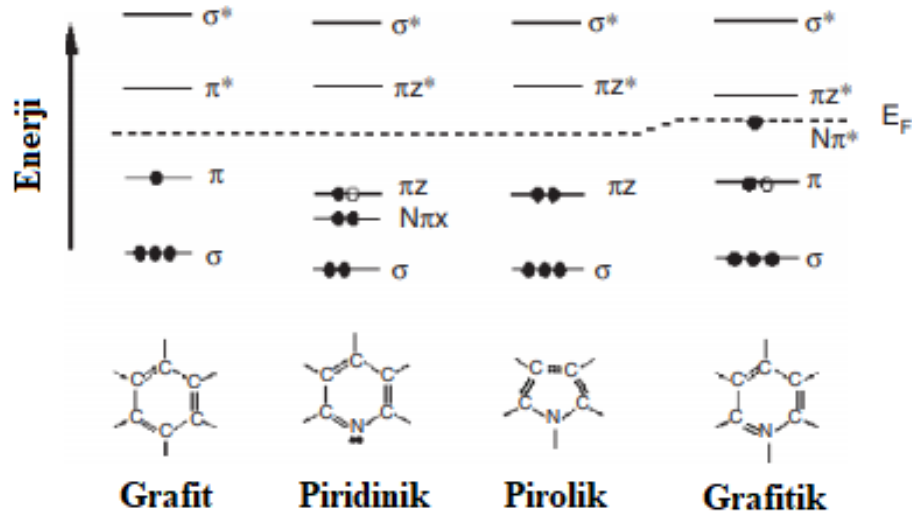
2.4.4. Azot katkılı karbon yapıları

Azot katkılı karbon malzemelerinin hem katalizör olarak hem katalizör destek malzemesi olarak kullanıldığı çalışmalar literatürde mevcuttur. Azot katkılı karbon bazlı malzemelerin, oksijenin indirgenme reaksiyonunun 4 e⁻ üzerinden ilerlediği reaksiyon mekanizmasını geliştirdiğine yönelik bulgular ileri sürülmüştür. Yapılan çalışmalar PEM yakıt pilinde hem asidik ortam hem bazik ortam oluşturularak denenmiş ve katalizörün içerisine dahil edilen azot katkılı malzemelerin performansına bakılmıştır. Azot katkılı grafen tabakalarında yapıya dahil edilen azot atomunun, yapı içerisinde elektron mobilitesini arttırdığı ve böylelikle katalitik yönden yeni aktif sitelerin oluşumunu desteklediği söylenmektedir. Bunun sebebi olarak azot atomunun bağlandığı bitişik karbon atomunu pozitif yüklü yapması ve bu pozitif yük yoğunluğunun katalitik aktiviteyi geliştirici etkisinin olmasıdır. Azot atomunun karbona bağlanma şekli de değişik etkiler oluşturmaktadır (Bai *et al.* 2013). Şekil 2.15’de azotun sp² karbon yapısı içerisindeki farklı bağlanma konfigürasyonlarına yer veren basit bir gösterim görülmektedir.



Şekil 2.15. Azot elementinin sp² karbon ağındaki farklı bağlanma konfigürasyonları (Jiang *et al.* 2019)

Şekil 2.15'te sp^2 karbon ağına farklı şekillerde bağlanmış azot elementinin elektronik durumlarının gösterildiği bir moleküler orbital diyagram bulunmaktadır. Grafit yapısındaki karbon atomu, 3 tanesi sigma bağı ve 1 tanesi aromatik pi bağı oluşturmak üzere toplamda bağ yapmış 4 değerlik elektronuna sahiptir. Piridinik konfigürasyonda beş değerlik elektronu olan azot atomu sp^2 hibritleşmiştir. 2 elektronu ile sigma bağı oluşturmakta, 2 elektronu ile düzlemsel p_x orbitalini doldurmakta ve bir elektronu ile çevresi arasında pi bağı oluşturarak değerlik kuşağını doldurmaktadır. Pirolik konfigürasyonda sp^3 hibritleşen azot atomunun 3 değerlik elektronu sigma bağı oluşturmakta geriye kalan 2 elektronu ise beş üyeli halka yapısında pi bağı oluşturmak üzere kullanılmaktadır. Böylelikle halka toplamda 6 pi elektronuna sahip olup aromatik yapı kazanmaktadır. Grafitik konfigürasyonda hekzagonal halka içerisindeki karbonla yer değiştirerek yapıya dahil olan azot atomu 3 elektronunu sigma bağında 1 elektronunu pi bağında kullanmakta ve kalan diğer elektronunu bağlanma için kullanmayıp π^* enerji seviyesine geçiş yapmak için kullanmaktadır (Ewelsand and Glerup 2005; Bai *et al.* 2013).



Şekil 2.16. sp^2 karbon ağına farklı şekillerde bağlanmış azot elementinin elektronik durumlarının gösterildiği bir moleküler orbital diyagram (Dolu ve boş daireler sırasıyla azottan ve karbondan gelen elektronları göstermektedir.)

Azot katkılı karbon yapısında oksijenin indirgenmesinin hızlı olması, karbonun π elektronlarının, azotun eşleşmemiş elektron çifti ile etkileşime girerek, karbonu pozitif yüklü hale getirmesi ve oksijenin de azota bitişik bu pozitif yüklü karbon üzerinde kolayca indirgenmesidir. Elektronca zengin azot atomunun yapıya dahil olması ile sp^2 hibrit karbonunun elektronötrallığı bozulur; karbonun pozitif yüklü hale gelmesi, oksijenin bu bölgelerdeki adsorpsiyonunu ve dolayısıyla indirgenmesini kolaylaştırarak ve bu da bize mekanizmayı açıklamaktadır. (Xu *et al.* 2014).

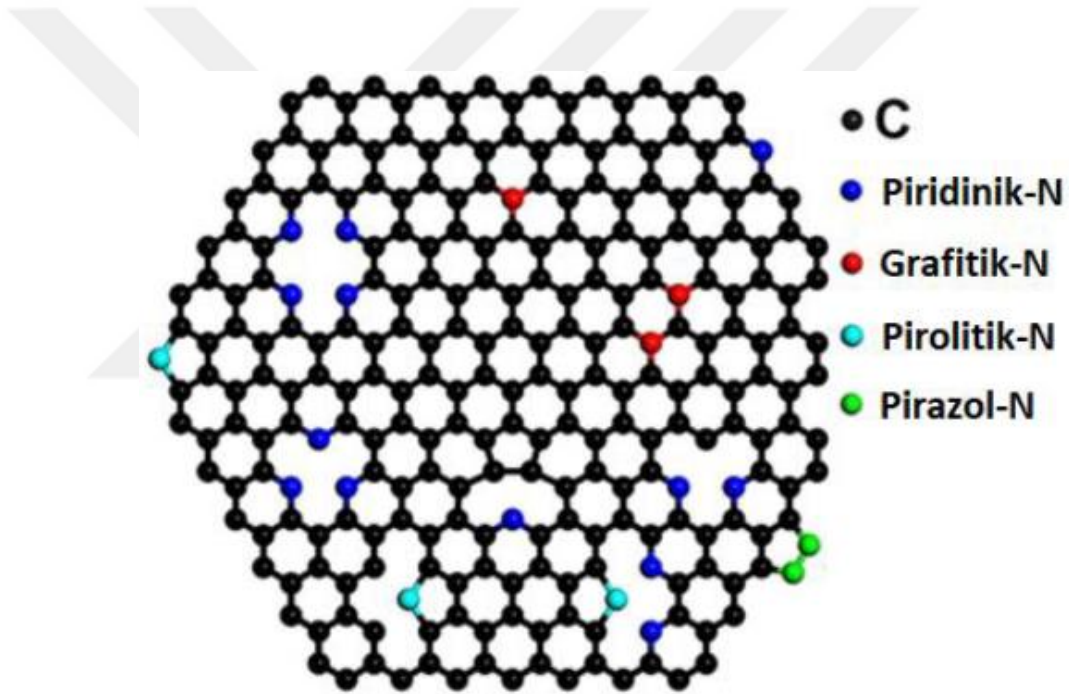
Azot katkılı karbon malzemeleri hem azot fonksiyonelliklerine hem de oluşan yapısal hatalara bağlı olarak katalizörlerin hem aktivitesini hem de dayanıklılığını arttırmaktadır (Alegre *et al.* 2017).

Azot atomlarının tanıtımı, karbon çerçevelerinin diğer heteroatomlarla (B, P ve S gibi) karşılaştırılmasında daha kritik bir rol oynar. Çünkü azot ve karbon atomları benzer atomik boyuta ve beş valans elektronuna sahiptir ve azot atomları karbon atomları ile güçlü kovalent bağ yapar (Zhang and Dai 2015).

Katkısız karşı maddelerle kıyaslandığında, iyi bir elektronik iletkenliğe sahip azot katkılı karbon malzemelerin deneysel olarak daha fazla bölümlere ayrılmış ve düzensiz olduğu tespit edilmiştir, bu da sadece aktif bölgeler olarak değil aynı zamanda bazı enerji cihazlarının üstün elektrokimyasal performansını garanti etmektedir (Zhai *et al.* 2015).

Azot yapıları ile literatürde farklı karbon yapılarının katkılı olduğu çalışmalar mevcuttur. Bu karbon yapılarından en fazla çalışılan grafen ve karbon nanotüplerdir. Yapılan çalışmalarda azot katkılanması iki şekilde yapılmaktadır. İlk durumda, karbon bazlı malzeme sentezlenirken azot katkılanması yapılırken ikinci durumda karbon bazlı malzeme azot içeren bir kimyasalla muamele edilerek azot katkılanması yapılmaktadır. Grafende oluşan azot yapıları Şekil 2.17'de verilmiştir.

Ölçümler farklı azot türlerinin; pirazol-N, pirolit-N, piridinik-N ve grafitik-N oluşabileceğini göstermiştir. Piridinik-N, yapıdaki boşluğun kenarındaki 6 karbonlu halkadaki karbonlardan biriyle azotun yer değiştirmesiyle oluşmaktadır. Piridinik-N aromatik π -sistemine p-elektronu sağlamaktadır ve yalnız elektron çiftine sahiptir. Pirolit-N, aromatik π -sistemi ile 2 p-elektronu paylaşan azotu göstermektedir ve 5 karbonlu bir halkadan bir karbonla veya yapıdaki boşluğun kenarındaki 6 karbonlu halkadaki hidrojen bağlı karbonla yer değiştirebilir. Grafitik-N ise dört bileşenli azot grubundandır. Grafitik-N, azotun grafitik çerçeve yığınınındaki bir karbonla yer değiştirmesi sonucu oluşmaktadır (Sharifi 2012).



Şekil 2.17. Grafende oluşan azot yapıları

Oluşan farklı türdeki azot yapılarına göre N-grafen çok farklı elektronik özellikler göstermektedir. Dolayısıyla N-grafenin farklı uygulamalarda performansını artırmak için istenilen azot katkı miktarlarının fazla olması gerekmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda azot katkısı yapılırken en fazla piridinik-N ve grafitik-N yapılarına rastlandığı gözlenmiştir. Piridinik-N türünün nanoboşluklarda veya grafenin kenarında meydana geldiği gözlenmiştir (Luo *et al.* 2011; Zhang *et al.* 2013). Piridinik-N miktarının fazla olması nanoboşlukların fazla olduğunu göstermektedir ve bu da

grafenin iletkenliğini düşürmektedir (Banhart 2011; Zhang *et al.* 2013). Grafitik-N ise ORR, moleküler sensörler, su oksidasyonu ve elektromanyetik cihazlar gibi uygulamalar için termal olarak daha karardır. Yapılan bazı çalışmalarda yüksek grafitik-N/Piridinik-N oranının ORR aktivitesini artırdığı gözlenmiştir (Li *et al.* 2015). Dolayısıyla grafitik-N miktarının artırılması önemlidir.

Literatüre bakıldığında N-grafenin sentezinde grafenin amonyak ile termal muamelesinde elde edilen azot katkıların yaklaşık %80'inin grafitik-N olduğu gözlenmiş ve oluşan azot katkıların grafendeki kusurlu bölgelerde olduğu ve bu kusurların enerji olarak azot katkılmasına elverişli olduğu gözlenmiştir (Li *et al.* 2015).

2.5. Azot Katkılı Karbon Yapıların PEM Yakıt Pili Uygulamaları

Azot katkılı karbon yapılar, süperkapasitörler, yakıt pilleri, lityum iyon bataryalar gibi birçok çalışma alanında kullanılmaktadırlar (Wang *et al.* 2011). Azot katkılı karbon malzemelerinin kullanımındaki en önemli nedenlerden biri, karbon yapısı içindeki azot N- katkı olarak görev yapar ve elektronları karbona bağlar ve PEM yakıt pillerinde ORR'yi kolaylaştırmaktadır (Song 2015; Ghothi 2018). N atomunun güçlü elektronegatifliği komşu karbonların elektron niteliğini değiştirerek oksijen molekülünün adsorpsiyonu için faydalıdır ve nihayetinde ORR sürecini hızlandırmaktadır (Reyimjan 2006).

Azot içeren karbon malzemeleri, elektrokimyasal hidrojen oksidasyonu için yüksek aktivite ve kararlılık gösteren Pt katalizörü (Pt/N-C) olarak kullanmışlardır. Azot yüklenmiş ticari karbon destekli metal bileşiği nanokristallerinin ORR katalitik aktivitesini artırmak için yapılan başka bir çalışmada, azot katkılı Vulcan karbon siyahı üzerinde desteklenen ultra ince FeO nanopartiküllerden oluşan katalizörün, ORR aktivitesini ticari Pt/C'ye kıyasla artırdığı ve dolayısıyla yakıt pili uygulamalarında gelecek vadettiğini vurgulamışlardır (Yanjiao 2014).

Azot katkılı karbon nanotüpler, PEM yakıt pilinin hem katalizör tabakasında hem de gaz difüzyon tabakasının mikrogözenekli katman kısmında kullanarak, pil performansını geliştirmeyi hedeflemişlerdir. 70°C pil sıcaklığında ve 30 psi geri basınçta, 0.6 V potansiyel uygulandığında 1600 mA/cm²'lik bir akım yoğunluğu elde edildiği belirtilmiştir. Bu yüksek performans katalizör tabakasında kullanılan azot katkılı karbon nanotüplerin, katalizör kullanımını ve aktivitesini arttırmasına, mikro gözenekli katmanda kullanılan azot katkılı karbon nanotüplerin ise bu yapıda gözenekli ve iletkenliği yüksek bir ortam sağlamasına dayandırılmıştır (Hou *et al.* 2017). Nano-çiçek morfolojisinde sp² hibritlenmiş karbon içeren azot katkılanmış grafeni düşük sıcaklıklı solvothermal prosesi kullanarak sentezlemişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen azot katkılı grafenin, ticari Vulcan XC72 karbon siyahına göre daha uzun süre dayanım gösterdiği ve Pt nanopartikülleri için katalizör desteği olarak kullanılabileceği söylenmiştir (Geng *et al.* 2012). Polianilin ve vinazeni karbonla birlikte piroliz ederek iki farklı katalizör sentezlemişlerdir. Yazarlar grafitik ve pirolik azot türlerinin ORR için yüksek performans elde edilmesinde etkili olduğunu belirtmiştir. Ayrıca grafitik azot fonksiyonel grubu ile asidik ortamda daha uzun süre dayanım elde edildiği belirtilmiştir (Merzougui *et al.* 2016).

2.6. Azot Katkılı Karbon Yapılarının Fizikokimyasal Karakterizasyonu

Azot katkılı karbon bazlı malzemelerin fizikokimyasal karakterizasyonu aşağıdaki yöntemler ile analiz edilmektedir.

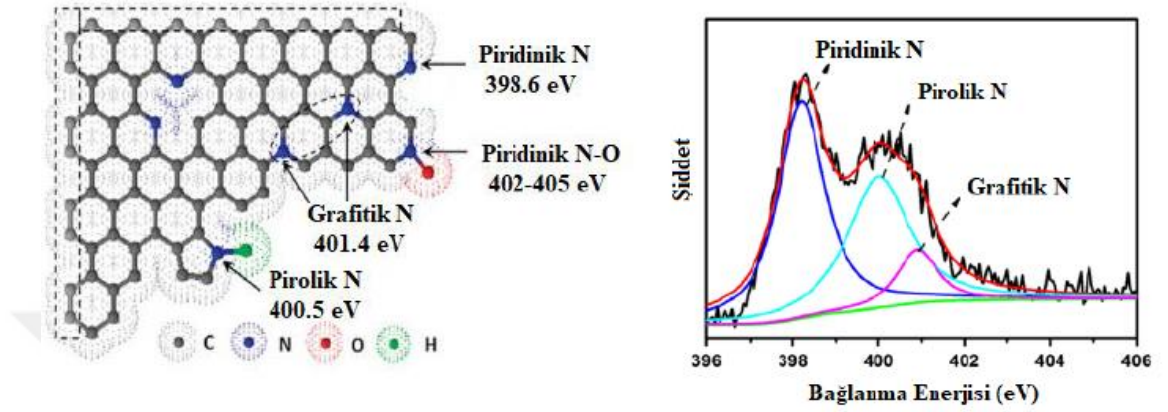
- Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımları BET analizi
- Kristal yapıları XRD
- Pt yükleme miktarı ICP-MS
- Azot katkılanması elementel analiz ve XPS
- Yüzey fonksiyonel grupları FT-IR ve Raman
- Yüzey morfolojileri SEM ve TEM
- Termal özellikleri TGA

Literatürde katkılama işlemi yapılan hemen hemen her çalışmada, katkı maddesinin dahil edildiği yapı içerisindeki konsantrasyonunu ve kimyasal bağlanmasını analiz etmek için X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) kullanılmıştır. Bu spektroskopinin çalışma temeli, X-ışınına maruz bırakılan malzemenin verdiği fotoemiyon tepkisi ve bu malzemenin kimyasal bağlanma konfigürasyonu arasında kurulan ilişkiye dayanmaktadır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi, bir malzemenin yüzeyindeki kimyasal modifikasyonların tespit edilmesi için kullanılabilecek en uygun karakterizasyon tekniğidir.

Azot atomunun karbon bazlı bir malzemeye katkılanması halinde, azot yapıya kimyasal olarak çeşitli şekillerde bağlanmaktadır. Azotun fonksiyonel grupları ve N1s için bağlanma konfigürasyonlarını gösteren XPS grafiği örneği Şekil 2.18’de verilmiştir. Bu bağlanma şekillerine göre azotun pirolük, piridinik, grafitik ve piridinik azot oksit olarak isimlendirilen farklı formları bilinmektedir. Azot atomları için XPS analizi yapıldığı zaman, bu atomların yapı içerisindeki kimyasal çevresi tespit edilmiş olur. Böylelikle azotun hangi kimyasal konfigürasyonunda ORR aktivitesi için gelişme görüldüğü anlaşılmaktadır. Yüksek çözünürlüklü N1s spektrumu piklerine ayrıştırıldığı zaman, 398.6 eV bağlanma enerjisinde piridinik azot, 400.5 eV bağlanma enerjisinde pirolük azot, 401.4 eV bağlanma enerjisinde grafitik azot ve 402-405 eV aralığında piridinik azot oksit yapısı görülmektedir (Zhuang *et al.* 2017).

Azotun her bir fonksiyonel grubunun ORR üzerindeki etkisi farklıdır. Literatürde çoğunlukla, ORR aktivitesini en çok geliştiren azot bağlanma türünün grafitik azot yapısı olduğu söylenmektedir (Guo *et al.* 2017; Zhuang *et al.* 2017). Grafitik azotun, sınırlayıcı akım yoğunluğu üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir. Buna rağmen hala hangi azot türünün ORR için en iyisi olduğu kesin olarak belli değildir. İçeriğinde en çok azot aktif sitesi barındıran fonksiyonel grubun en iyisi olduğu düşünülmektedir. Çünkü fazla miktarda azot aktif sitesinin bulunması azot-oksijen bağının oluşmasını arttırırken, diğer tarafta kurulan oksijen-oksijen bağını zayıflatır ve böylelikle oksijenin indirgenmesi kolaylaşır. Azot katkılanmış malzemelerin ORR katalitik aktiviteleri ile azotun karbon üzerindeki aktif siteleri arasındaki ilişkiyi derinlemesine anlamak malzemeye azot

katkısı yapmanın, ORR üzerinde neden olumlu bir etki oluşturduğunu anlamak açısından önemlidir (Feng *et al.* 2013).



Şekil 2.18. (a) Azotun fonksiyonel grupları (Zhuang *et al.* 2017) **(b)** N1s için bağlanma konfigürasyonlarını gösteren XPS grafiği örneği (Guo *et al.* 2017)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

Birçok yakıt pili çeşidi arasında en önemlilerinden biri özellikle taşınabilir ve hareketli uygulamalar için olan PEM yakıt pilleridir. PEM yakıt pillerinin ticarileşmemesinin en önemli sebeplerinden biri kullanılan karbon destekli Pt katalizörlerdeki Pt'nin çok pahalı olmasıdır. Bu çalışmanın amacı hem PEM yakıt pilindeki Pt aktivitesini artırarak hem de katalizördeki Pt miktarını azaltarak toplamda kullanılan Pt miktarını yani maliyetini azaltmaktır. Bunun için destek malzemesi olarak yüksek yüzey alanına ve elektriksel iletkenliğe sahip karbon siyahı (Vulcan) kullanılmıştır. Karbon siyahına azot katkılama yapılarak karbon yapısındaki aktif merkezlerin sayıları artırılabilir ve aktif merkezlerle karbon yapıları arasındaki etkileşim iyileştirilebilir. Bu çalışmada farklı C/N stokiyometrik oranları kullanılarak ve farklı piroliz sıcaklıkları için karbon siyahına azot katkılanması yapılmıştır. Elde edilen destek üzerine mikrodalga ısıtma yöntemi ile Pt nanoparçacıklar yüklenmiştir ve hazırlanan katalizörlerin fiziksel karakterizasyonu yapılmıştır.

3.1. Deneysel Yöntem

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada azot katkılı karbon yapılarını hazırlamak için; Karbon kaynağı olarak Vulcan XC72 (Cabot), azot kaynağı olarak seçilen pirol (Sigma Aldrich) ve oksidant olarak amonyum persülfat (APS, Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Hazırlanan kompozit üzerine Pt nanoparçacıkları oluşturmak için %20'lik platinik asit (H_2PtCl_6 , Aldrich) ve indirgeyici özelliği olan etilen glikol (Sigma Aldrich) kullanılmıştır. Elde edilen numunelere azot katkılanmayı sağlamak için gerçekleştirilen piroliz işleminde inert atmosfer ortamı için Ar gazı kullanılmıştır.

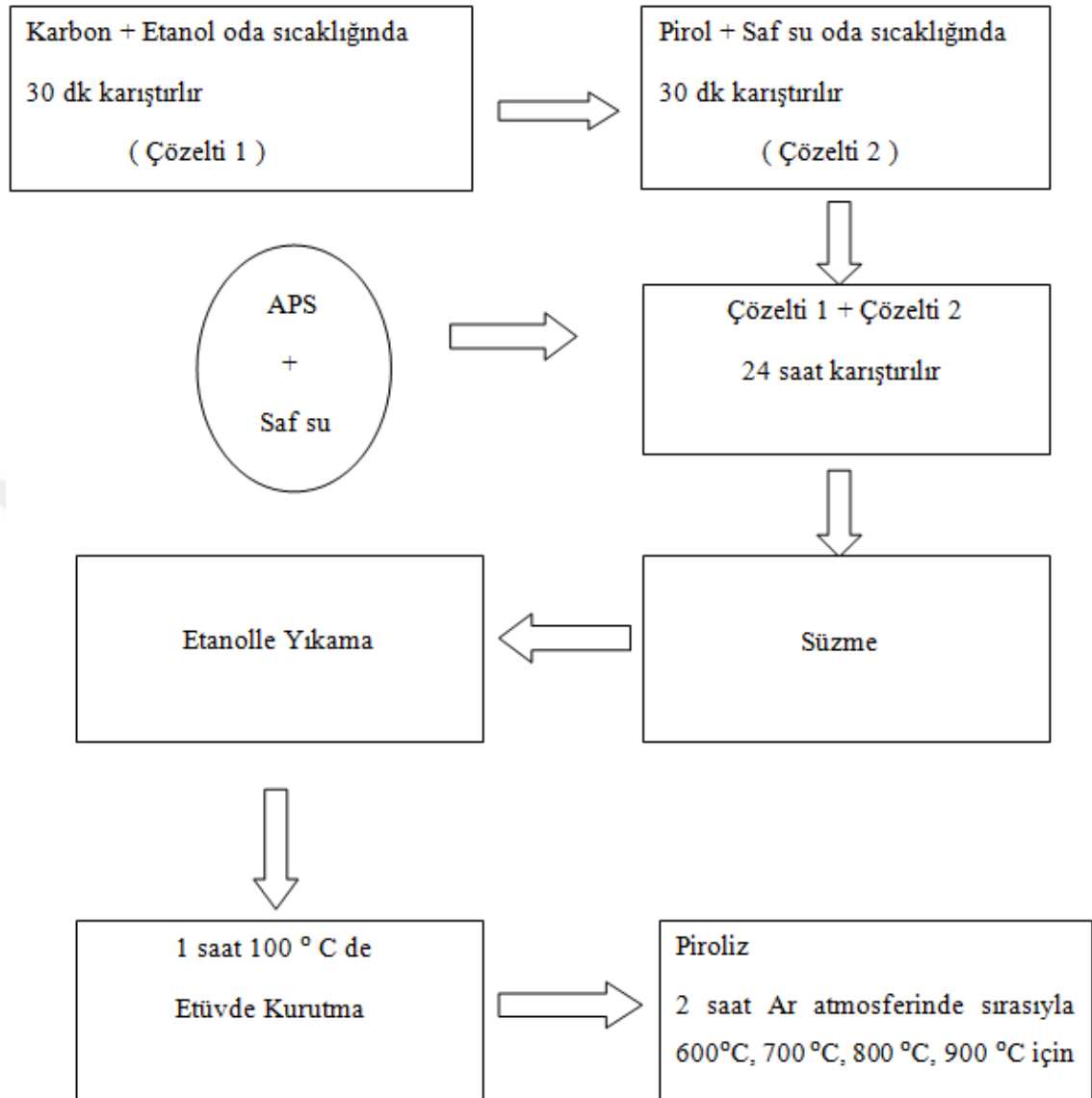
3.2. Karbon Siyahının Azot Katkılanması

Bu çalışmada karbon siyahına azot katkılanması kütleli olarak C/N kaynağı oranları sırasıyla 1:1, 1:2, 2:1 oranlarında değiştirilerek ve piroliz işlem sıcaklıkları da sırasıyla 600°C, 700°C, 800°C, 900°C değerleri için değiştirilerek yapılmıştır. Çizelge 3.1'de azot katkılı karbon yapılarının sentezinde kullanılan reaktan miktarları ve Şekil 3.1'de azot katkılı karbon yapılarının sentez aşamaları verilmiştir.

İstenilen miktarlardaki karbon ve etanol bir beherde 30 dakika karıştırılır, ikinci bir beherde pirol ve saf su 30 dakika karıştırılır. APS (Amonyum persülfat) saf su ile karıştırılır, bu karışım diğer karışımlara eklenerek hepsi tek bir beherde toplanır. Toplam karışım 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırılır, süzgeç kağıdı üzerinde süzülerek etanolle yıkandıktan sonra 100°C'de 1 saat boyunca kurutulur. Kuruyan numuneler piroliz fırını içerisinde bulunan kuartz cam tüpe yerleştirilir, tüp içerisine Ar gazı gönderilir ve fırın sıcaklığının istenilen sıcaklığa gelmesi beklenir. Fırın sıcaklığı istenilen sıcaklığa geldikten sonra numuneler 2 saat boyunca fırın içerisinde bekletilerek piroliz işlemi gerçekleştirilir. Bu sürenin sonunda fırın kapatılır fakat Ar gazı vanası kısılarak gaz akışının devam etmesi sağlanır. Kuartz cam tüp soğuduğunda gaz kapatılır ve numuneler tüp içerisinden çıkartılır. Bu işlemler farklı oranda sentezlenen numuneler ve farklı piroliz sıcaklıkları için tekrarlanarak karbon siyahına azot katkılanması gerçekleştirilmiş olur.

Çizelge 3.1. Azot katkılı karbon yapıları sentezinde kullanılan reaktan miktarları

Karbon/Azot (C/N)	Karbon + Etanol (mg C, ml E)	Pirol + Saf Su (mg P, ml S)	Amonyum persülfat+Saf Su (g APS, ml S)
1:1	1250 mg C, 150 ml E	1250 mg P, 300 ml S	8,425 g APS, 300 ml S
1:2	1250 mg C,150 ml E	2500 mg P, 300 ml S	16,85 gr APS, 300 ml S
2:1	2500 mg C,150 ml E	1250 mg P, 300 ml S	8,425 gr APS, 300 ml S



Şekil 3.1. Azot katkılı karbon yapılarının sentez aşamaları

3.3. Azot Katkılı Karbon Siyahının Karakterizasyonu

3.3.1. Elementel analiz çalışmaları

Hazırlanan azot katkılı karbon yapılarının içeriğindeki elementlerin çeşidi ve miktarları ile katkılanmış olan azot miktarları tayin edilmiştir. Leco Chns-932 cihazı kullanılmıştır.

3.3.2. XRD alışmaları

Hazırlanan azot katkılı karbon yapılarının kristal yapı analizi için PANalytical Empyrean X-Ray Difraktometre cihazı kullanılmıştır. ölümler $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 70^{\circ}$ aralığında yapılmıştır.

3.3.3. SEM alışmaları

Hazırlanan azot katkılı karbon yapılarının görüntülenmesini ve yapısının incelenmesini sağlamak için Zeiss Sigma 300 cihazı ile analiz yapılmıştır.

3.3.4. BET alışmaları

Hazırlanan azot katkılı karbon yapılarının morfolojik yapı (yüzey alanı, por çapları, por boyut dağılımı gibi) analizleri ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon analizleri Micromeritics 3 Flex cihazı kullanılarak yapılmıştır.

3.3.5. Raman alışmaları

Hazırlanan azot katkılı karbon yapılarını oluşturan atom veya moleküllerin yapmış oldukları bağlar hakkındaki analizler WITec alpha300 Series cihazı ile yapılmıştır.

3.3.6. FTIR alışmaları

Hazırlanan azot katkılı karbon yapılarının içeriğindeki kimyasal bağların yapısı hakkındaki analizler Bruker VERTEX 70v cihazı ile yapılmıştır.

3.3.7. XPS alışmaları

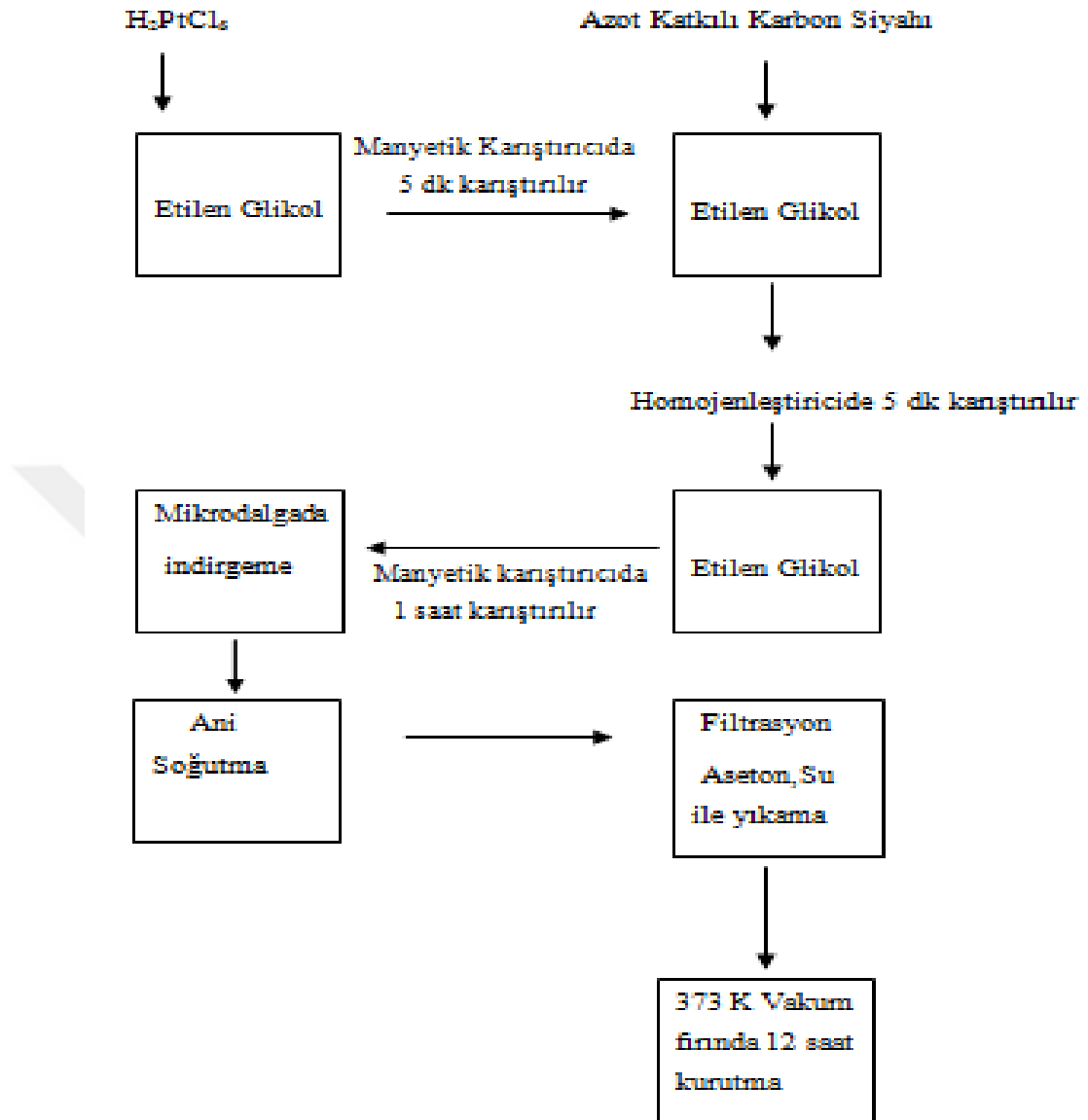
Hazırlanan azot katkılı karbon yapılarının yüzeyleri ile ilgili kimyasal bilgi elde etmek ve katkılanan azot türleri ile oranlarını belirlemek için yapılan analizler Specs Flex cihazı ile yapılmıştır.

3.3.8. TGA alışmaları

Hazırlanan azot katkılı karbon yapılarının termal kararlılığı hakkında bilgi elde etmek için yapılan analizler Netzsch Sta 409 Pc Luxx cihazı ile yapılmıştır.

3.4. Mikrodalga Isıtma Yöntemi İle Pt Bazlı Katalizörlerin Hazırlanması

Hazırlanan azot katkılı karbon yapılarının üzerine mikrodalga ısıtma yöntemi ile Pt yüklenerek Pt bazlı katalizörler elde edilmiştir. 50 ml etilen glikol üzerine Pt tuzunun %20'lik (H_2PtCl_6) sulu çözeltisinden 2,6 ml eklenip ve 5 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Daha sonra bu karışımın üzerine 0,1 gr azot katkılı karbon siyahı eklenmiş ve 5 dakika homojenleştiricide karıştırılmıştır ve elde edilen son karışım 1 saat manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Karışım mikrodalga fırında 800 W'da 1 dakika tutularak indirgenme işlemi gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga fırından alınan karışım aniden soğutulup, santrifüj cihazı yardımıyla filtre edilip kalan safsızlıkların uzaklaştırılması için önce aseton sonra saf su ile yıkanmıştır. Elde edilen katalizör 373 K de vakum fırınında 12 saat kurutulmuştur (Bayrakçeken 2008). Mikrodalga ısıtma yöntemi ile katalizör hazırlanması Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Mikrodalga ısıtma yöntemi ile katalizör hazırlanması

3.5. Sentezlenen Katalizörlerin Fizikokimyasal Karakterizasyonu

3.5.1. XRD çalışmaları

Hazırlanan katalizörlerin kristal yapı analizi için PANalytical Empyrean X-Ray Difraktometre cihazı kullanılmıştır. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında yapılmıştır.

3.5.2. TEM alışmaları

Hazırlanan katalizörlerin yapısını ve Pt parçacıklarının dağılımını nanoboyutta görüntölemek için JEOL JEM 2100F STEM cihazı ile analiz yapılmıştır.

3.5.3. Raman alışmaları

Hazırlanan katalizörlerin yapısını oluşturan atom veya moleküllerin yapmış oldukları bağlar hakkındaki analizler WITec alpha300 Series cihazı ile yapılmıştır.

3.5.4. XPS alışmaları

Hazırlanan katalizörlerin yüzeyleri ile ilgili kimyasal bilgi elde etmek için yapılan analizler Specs Flex cihazı ile yapılmıştır.

3.5.5. ICP-MS alışmaları

Hazırlanan katalizörlerin yapısındaki Pt varlığı ve derişimi hakkında bilgi elde etmek için yapılan analizler Agilent 7800 ICP-MS cihazı ile yapılmıştır.

3.5.6. TGA alışmaları

Hazırlanan katalizörlerin Pt miktarı ve termal kararlılığı hakkında bilgi elde etmek için yapılan analizler Netzsch Sta 409 Pc Luxx cihazı ile yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Elementel Analiz Sonuçları

Elementel analiz cihazı ile elde edilen yapılardaki elementlerin çeşitleri ve miktarları analiz edilmiştir. Elementel analiz verileri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre farklı C/N oranları için azot katkılama oranının gerçekleştiği görülmüş ve C/N 1:2 oranında en yüksek azot katkılama değerleri elde edilmiştir. Sıcaklık arttıkça azot miktarının da azaldığı gözlenmiştir. Artan sıcaklık ile destek malzemelerindeki azot yüzde oranı azalmaktadır. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde en yüksek katkılama oranının %9,17 ile en yüksek azot kaynağı miktarına sahip C/N 1:2 için 600°C'de olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. Elementel analiz verileri

ORANLAR	C/N 1:1			
SICAKLIK (°C)	% C	% H	% N	% O
600	83,19	1,21	6,71	8,89
700	90,11	0,87	5,57	3,45
800	74,62	0,49	4,75	20,14
900	72,76	0,47	3,42	23,35
ORANLAR	C/N 1:2			
SICAKLIK (°C)	% C	% H	% N	% O
600	55,88	1,38	9,17	33,57
700	74,31	1,26	8,71	15,72
800	69,04	0,88	6,72	23,36
900	70,16	0,87	3,41	25,56
ORANLAR	C/N 2:1			
SICAKLIK (°C)	% C	% H	% N	% O
600	49,05	0,69	4,65	45,61
700	53,43	0,52	4,18	41,87
800	73,96	0,36	3,21	22,46
900	76,05	0,35	2,28	21,32

4.2. ICP-MS Sonuçları

Hazırlanan katalizörlerle destek malzemesi üzerinde hedeflenen Pt nominal miktarı %20'dir. ICP-MS verileri Çizelge 4.2'de verilmiştir bu verilere göre yüklenen Pt (% Küttele) miktarları elde edilmiştir. Elde edilen verilere göre Pt miktarlarının %10- %18 arasında değiştiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.2. ICP-MS verileri

ORANLAR	C/N 1:1	C/N 1:2	C/N 2:1
SICAKLIK(°C)	Pt (%Küttele)	Pt(%Küttele)	Pt(%Küttele)
600	12,21	10,65	16,00
700	14,45	10,51	13,52
800	10,61	12,25	16,98
900	18,34	13,77	10,12

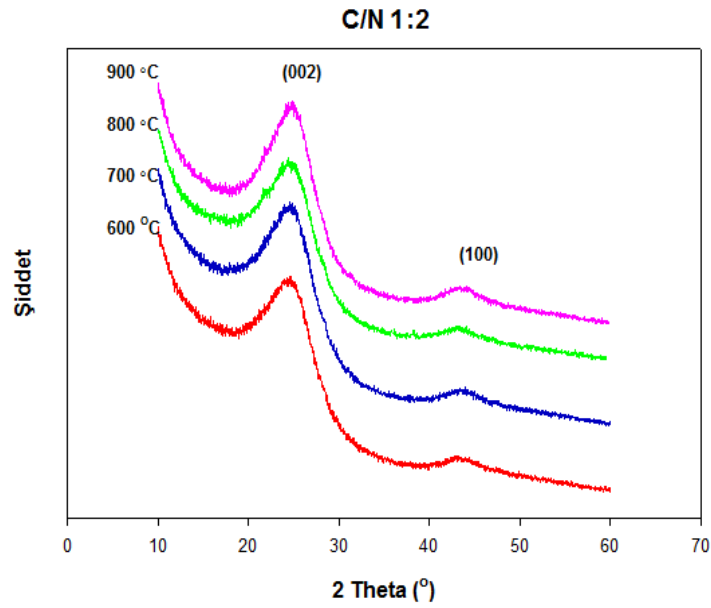
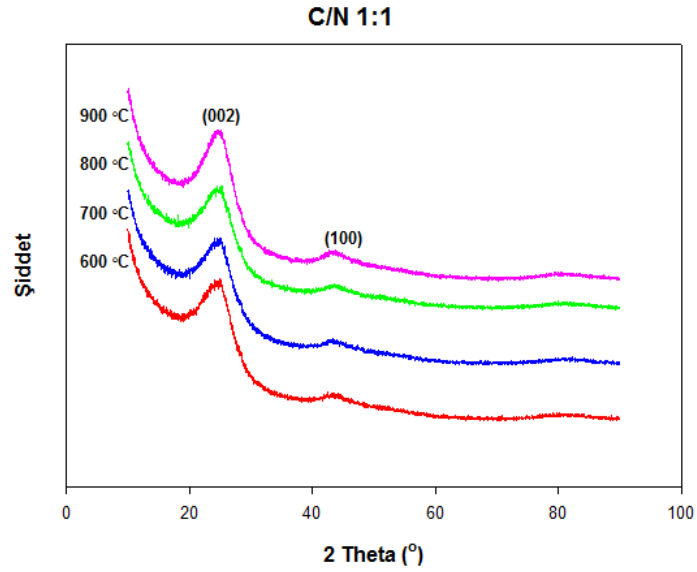
4.3. XRD Sonuçları

4.3.1. Azot katkılı karbon kompozitlerin XRD sonuçları

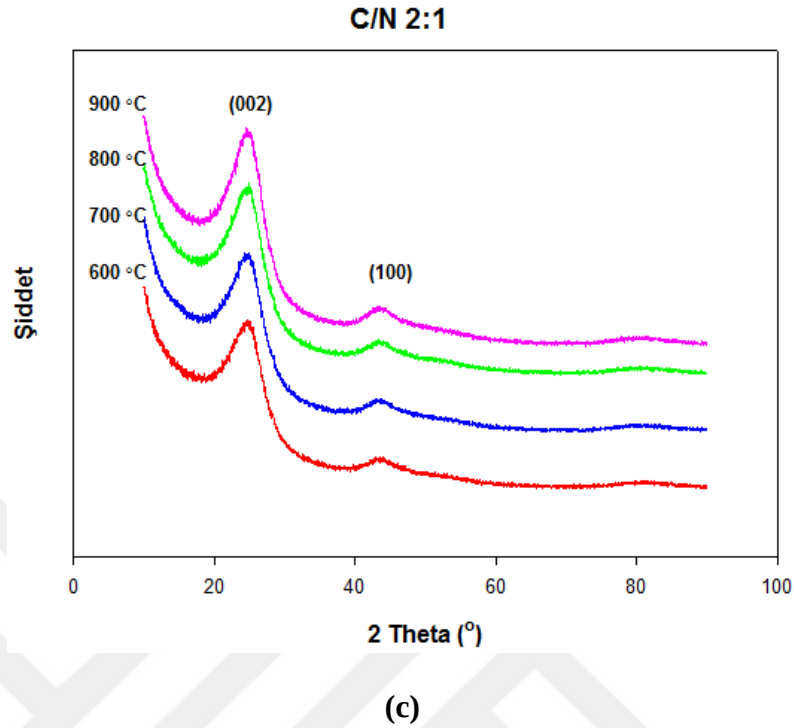
Deneylerde C/N 1:1, 1:2, 2:1 oranlarında azot ile katkılanmış Vulcan XC72 (C) azot katkılı karbon yapıları 600°C, 700°C, 800°C, 900°C sıcaklıklarında piroliz ile hazırlanmıştır. C/N 1:1 oranı için elde edilen XRD grafiği Şekil 4.1. (a)'da, C/N 1:2 oranı için XRD grafiği Şekil 4.1. (b)'de ve C/N 2:1 oranı için XRD grafiği Şekil 4.1. (c)'de verilmektedir.

Her üç malzeme için de dört farklı piroliz sıcaklığında yaklaşık 24°'de bir pik gözlenmiştir. Bu pikler grafitleştirilmiş karbona (002) atfedilmektedir (Zhou *et al.*2015). Azot katkılı numuneler azot katkılı olmayan numuneler ile karşılaştırıldığında

C(002) tepe noktasında pozitif bir artış göstermektedirler ve daha iyi bir grafitik yapı sergilemektedirler (Wu *et al.* 2007). XRD analizindeki bu piklerin varlığı elementel analiz ile katkılanan azotun varlığını desteklemektedir. Şekillerde yaklaşık 43° civarında görülen pik ise grafitleşmiş karbona (100) atfedilmektedir (Xiao *et al.* 2013).



Şekil 4.1. (devam)



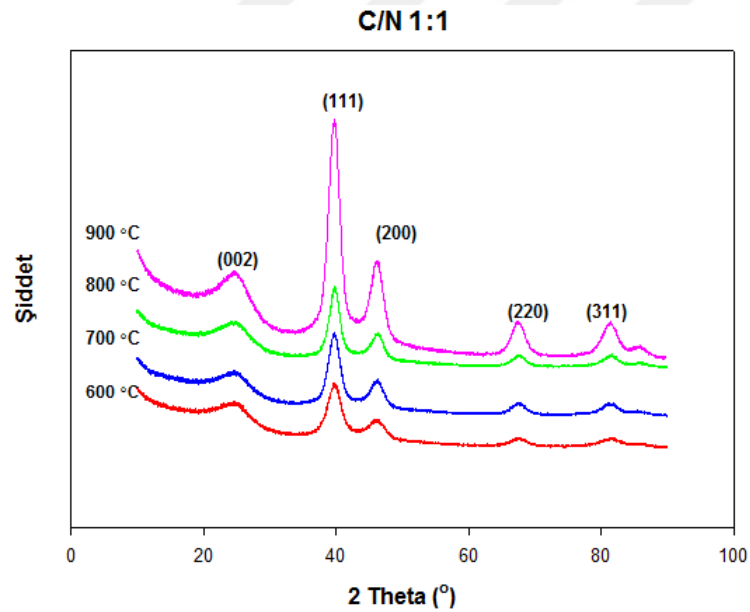
Şekil 4.1. Azot katkılı karbon yapılarının **(a)** C/N 1:1 **(b)** C/N 1:2 **(c)** C/N 2:1 oranlarına ait XRD grafikleri

4.3.2. Pt bazlı azot katkılı karbon yapılarının XRD sonuçları

Deneylerde C/N 1:1, 1:2, 2:1 oranlarında azot ile katkılanmış Vulcan XC72 karbon siyahı, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C piroliz sıcaklıklarında sentezlenmiş ve mikrodalga ısıtma yöntemi ile kütlece nominal olarak %20 miktarında Pt içerecek şekilde hazırlanmıştır ve C/N 1:1 oranı için elde edilen XRD grafiği Şekil 4.2. (a)'da, C/N 1:2 için Şekil 4.2. (b)'de ve C/N 2:1 için Şekil 4.2. (c)'de verilmektedir.

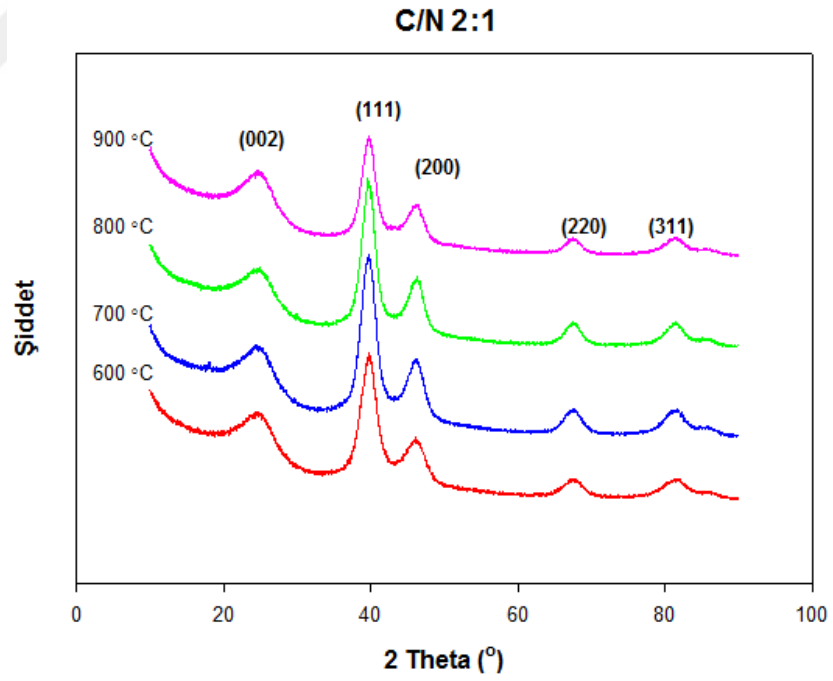
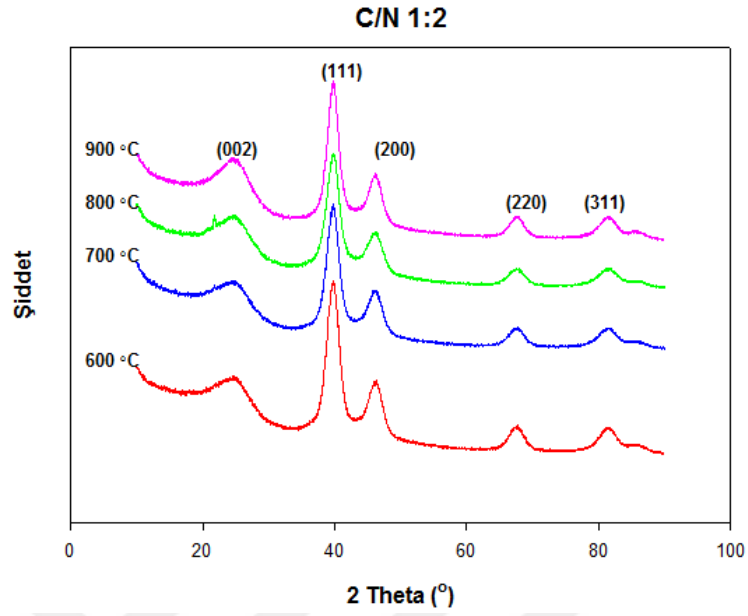
Şekil 4.2. 'den görülebileceği hem farklı C/N oranları hem de farklı piroliz sıcaklıkları için yaklaşık 24° de pik gözlenmiştir. Bu kırınım piki (002) kristal yüzü için bozulmamış grafitleşmiş karbona atfedilmektedir (Wang and Yang 2009). 43° civarlarındaki C (100) kristal piki, Pt yüklemesinden sonra Pt'e ait 39° ve 46° civarlarındaki piklerin arasında kaldığından dolayı görülmemektedir.

Şekil 4.2'de ayrıca hem farklı C/N oranları hem de farklı piroliz sıcaklıkları için yaklaşık 39°'de pik gözlenmiştir. Bu pik Pt'nin yüzey merkezli (111) kristal düzlemine atfedilmektedir (Wang and Yang 2009). Şekil 4.2'de hem farklı C/N oranları hem de farklı piroliz sıcaklıkları için yaklaşık 46°'de pik gözlenmiştir. Bu pik Pt'nin yüzey merkezli (200) kübik kristal düzlemine atfedilmektedir (Liu *et al.* 2011). Benzer olarak hem farklı C/N oranları hem de farklı piroliz sıcaklıkları için yaklaşık 67 ve 81°'de pikler gözlenmiştir. Bu pikler Pt'nin sırasıyla yüzey merkezli (220) ve (311) kübik kristal düzlemine atfedilmektedir (Liu *et al.* 2011).



(a)

Şekil 4.2. (devam)



Şekil 4.2. Pt indirgenmiş azot katkılı karbon yapılarının **(a)** C/N 1:1 **(b)** C/N 1:2 **(c)** C/N 2:1 oranlarına ait XRD grafikleri

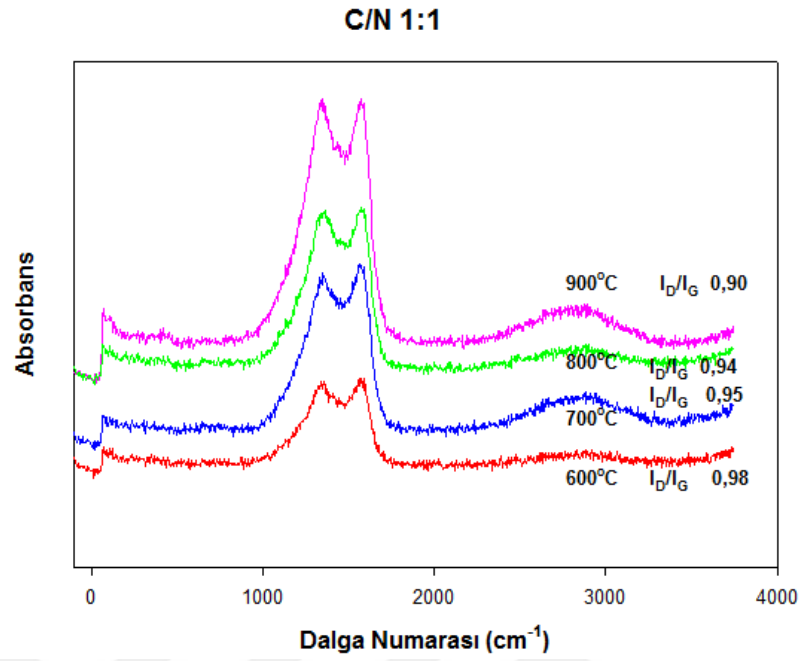
4.4. Raman Sonuçları

4.4.1. Azot katkılı karbon yapılarının Raman sonuçları

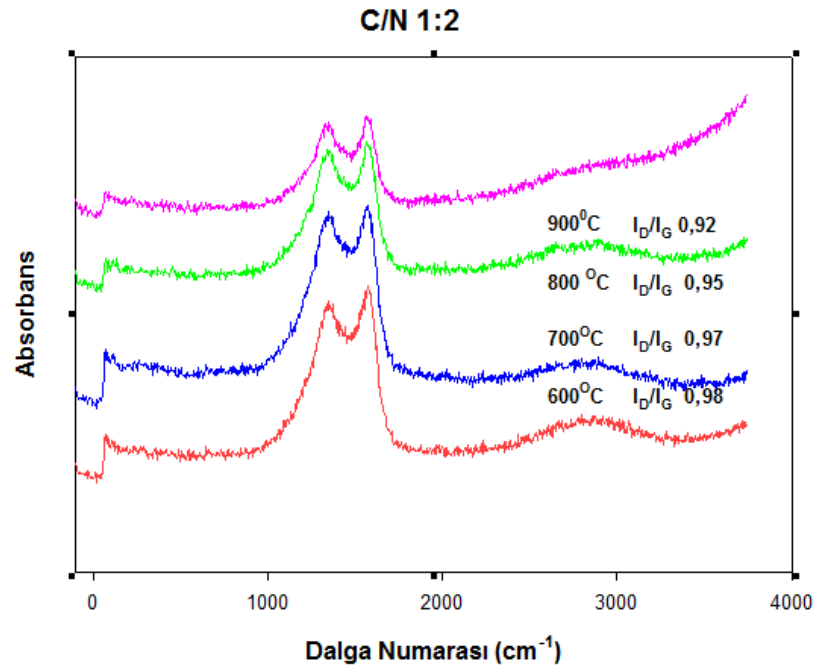
Deneylerde C/N 1:1, 1:2, 2:1 oranlarında azot ile katkılanmış Vulcan XC72 karbon siyahı, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C piroliz sıcaklıklarında hazırlanmıştır ve C/N 1:1 oranı için elde edilen Raman spektrumu Şekil 4.3. (a)'da, C/N 1:2 için Şekil 4.3. (b)'de ve C/N 2:1 için Şekil 4.3. (c)'de verilmektedir.

Şekil 4.3. (a)'da 1354 ve 1572 cm^{-1} ortalamalı D ve G bantları görülmektedir. D bandı, bozukluğa bağlı olarak ortaya çıkar ve karbon atomlarına karşılık gelmektedir. G bandı, grafitik karbonun varlığına atfedilir ve ideal bir grafiksel titreşim modu ile ilişkilendirilmektedir (Dresselhaus *et al.* 2010). G bandı sp^2 hibridize grafit karbon atomlarının C-C bağ gerilmesiyle ilişkilidir (Pimenta *et al.* 2007; Ferrai *et al.* 2013). Grafit karbonlu malzemelerde D bandının varlığı grafit içerisinde sp^2 bağlarının enerjisinden daha fazla enerji veren karbon bağlarına işaret etmektedir (Kicinski *et al.* 2014). Buna göre FTIR analizi sonucunda ortaya çıkan bağlar ve enerjileri dikkate alındığında Raman sonucunun FTIR sonucu ile desteklendiği görülmektedir.

D band alanının G bandının alanına oranı, kafes içindeki kusurların yoğunluğuna karşılık gelmektedir. Benzer şekilde, G bandının alanının D bandının alanına oranı kristallik derecesine veya grafitizasyon derecesine karşılık gelmektedir (Mamtani *et al.* 2017). I_D / I_G oranı piroliz sıcaklığı arttıkça artmaktadır. Bu oranın artması yapıdaki kusur yoğunluğunun da arttığını göstermektedir ve kusur arttıkça yapıdaki düzenlilik yani grafitizasyon azalmaktadır. Şekil 4.3. (b)'de 1349 ve 1572 cm^{-1} , Şekil 4.3. (c)'de 1353 ve 1571 cm^{-1} ortalamalı olmak üzere D ve G bantları keskin pikler olarak görülmektedir. Sonuçlara bakıldığında C/N 1:2 oranında D bandı pik şiddetinin düştüğü görülmektedir ve bu durum yapıya polipirol ile yapılan azot katkılmasının gerçekleştiğine dair kanıt oluşturarak elementel analiz sonuçlarını da doğrulamaktadır (Lui *et al.* 2009).

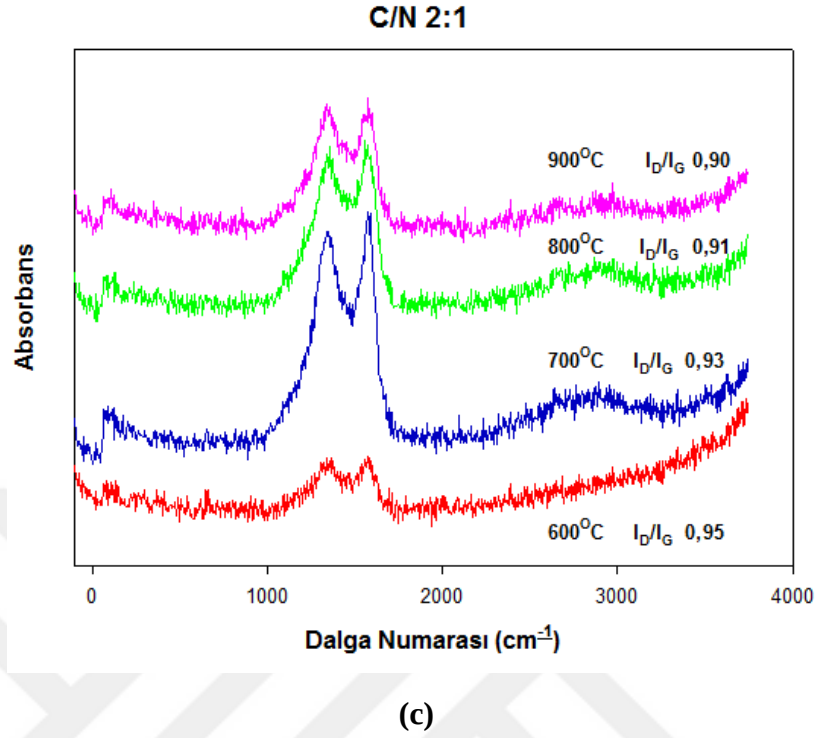


(a)



(b)

Şekil 4.3. (devam)



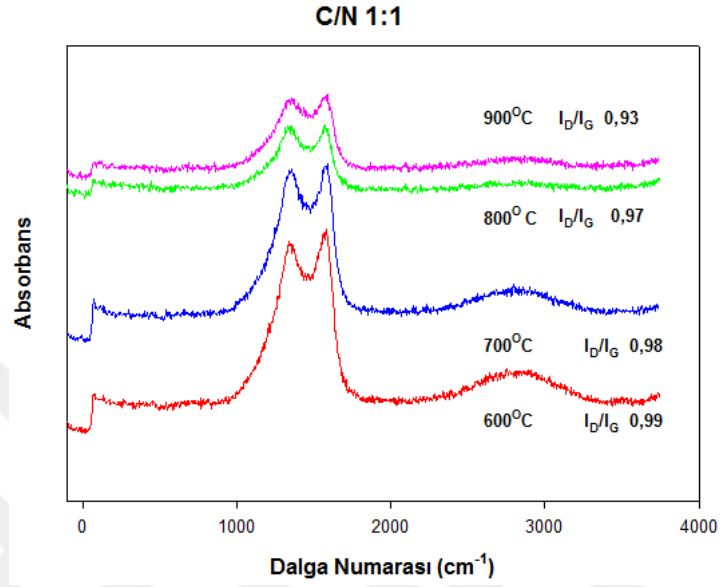
Şekil 4.3. Azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait Raman grafikleri

4.4.2. Pt bazlı azot katkılı karbon yapılarının Raman sonuçları

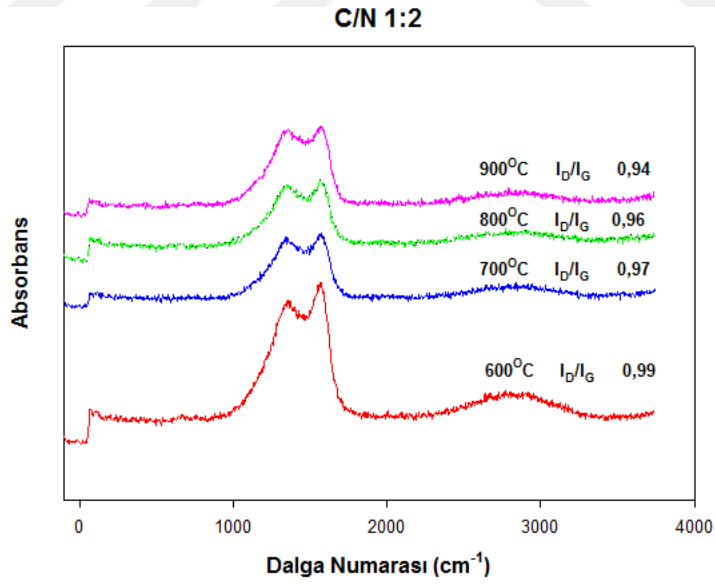
Deneylerde C/N 1:1, 1:2, 2:1 oranlarında azot ile katkılanmış Vulcan XC72 karbon siyahı, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C piroliz sıcaklıklarında sentezlenmiş, mikrodalga ısıtma yöntemi ile kütlece %20 Pt içerecek şekilde hazırlanmıştır ve C/N 1:1 oranı için elde edilen Raman spektrumu Şekil 4.3. (a)'da, C/N 1:2 için Şekil 4.3. (b)'de ve C/N 2:1 için Şekil 4.3. (c)'de verilmiştir.

Şekil 4.4. (a)'da 1356 ve 1585 cm^{-1} 'de, Şekil 4.4. (b)'de 1351 ve 1573 cm^{-1} 'de, Şekil 4.4. (c)'de 1353 ve 1574 cm^{-1} 'de D ve G bantlarına atfedilen pikler görülmektedir. Yine bu sonuçlara göre C/N 1:2 oranında D bandı pik şiddetinin düştüğü görülmektedir ve Pt yüklendikten sonraki pik şiddetlerinin Pt içermeyenlere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Buna göre Pt yüklenmesi ile I_D / I_G oranlarında Pt içermeyenlere göre

arttığı gözlenmiştir. Sonuçlara göre Pt yüklemesinin yapıda kusuru artırdığı görülmektedir (Chen *et al.* 2011).

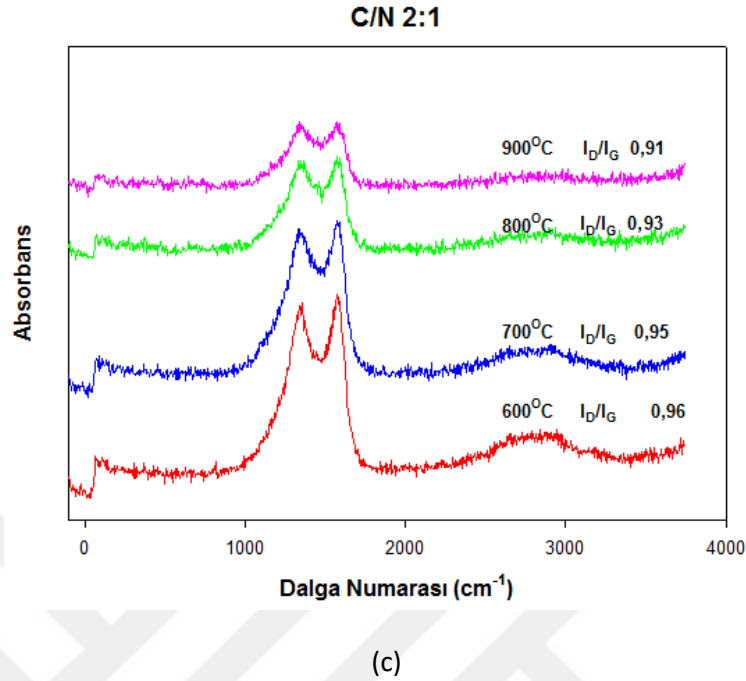


(a)



(b)

Şekil 4.4. (devam)



Şekil 4.4. Pt indirgenmiş azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait Raman grafikleri

4.5. FTIR Sonuçları

4.5.1. Azot katkılı karbon yapılarının FTIR sonuçları

Deneylerde hazırlanan numunelere ait FTIR grafikleri C/N 1:1 için Şekil 4.5. (a)'da, C/N 1:2 için Şekil 4.5. (b)'de ve C/N 2:1 için Şekil 4.5. (c)'de verilmektedir.

Şekil 4.5. (a)'da, 651 - 677 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir. Şekil 4.5. (b)'de 668 - 670 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir. Şekil 4.5. (c)'de 620 - 648 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir. Bu pikler C-H bağı titreşim gerilimlerini göstermektedir (Shariff *et al.* 2010).

Şekil 4.5. (a)'da 1324 - 1338 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir. Şekil 4.5. (b)'de 1336 - 1342 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir. Şekil 4.5. (c)'de 1323 - 1345 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir. Bu pikler C-N gerilim

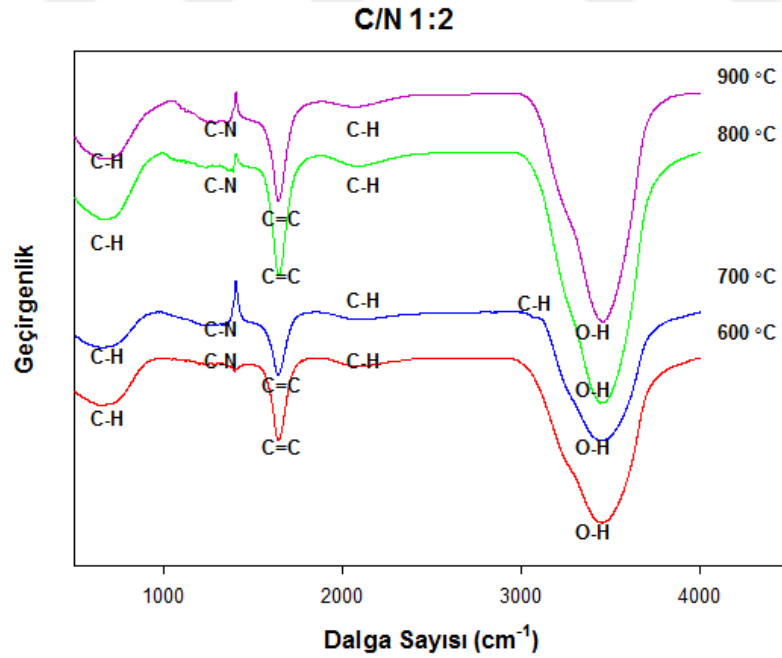
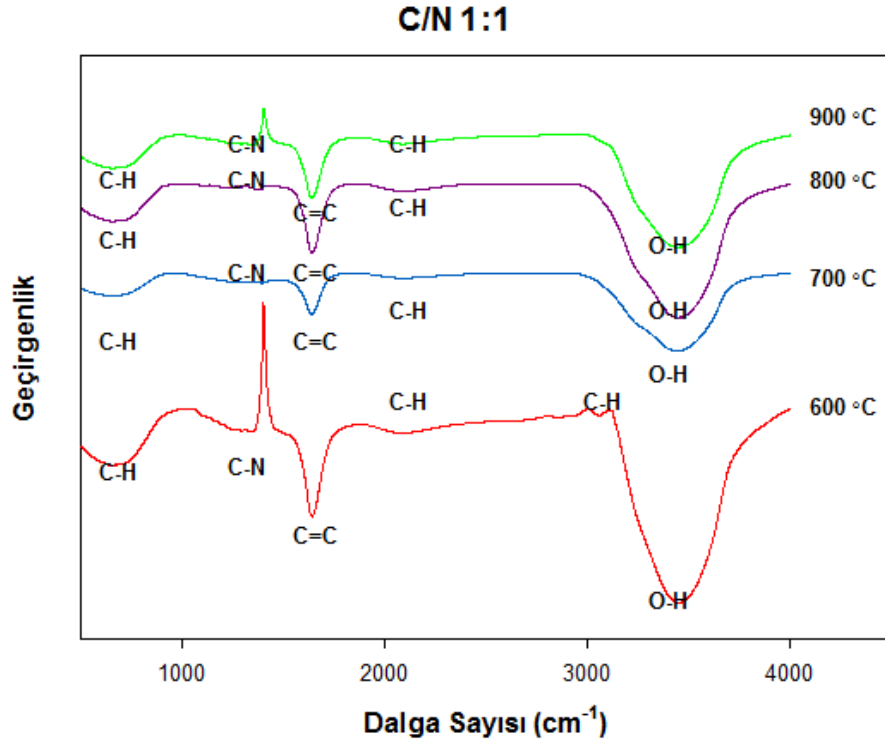
titreşimlerini göstermektedir (Shao *et al.* 2007). Bu gerilim modları karbon yapısına katkılanan azotun varlığını desteklemektedir.

Şekil 4.5. (a)'da, 1642 - 1668 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir. Şekil 4.5. (b)'de 1642 cm^{-1} dalga boyunda pikler gözlenmiştir. Şekil 4.5. (c)'de her biri 1635 cm^{-1} dalga boyunda pikler gözlenmiştir. Bu pikler grafitik karbondaki C=C gerilimlerini göstermektedir (Ji *et al.* 2017).

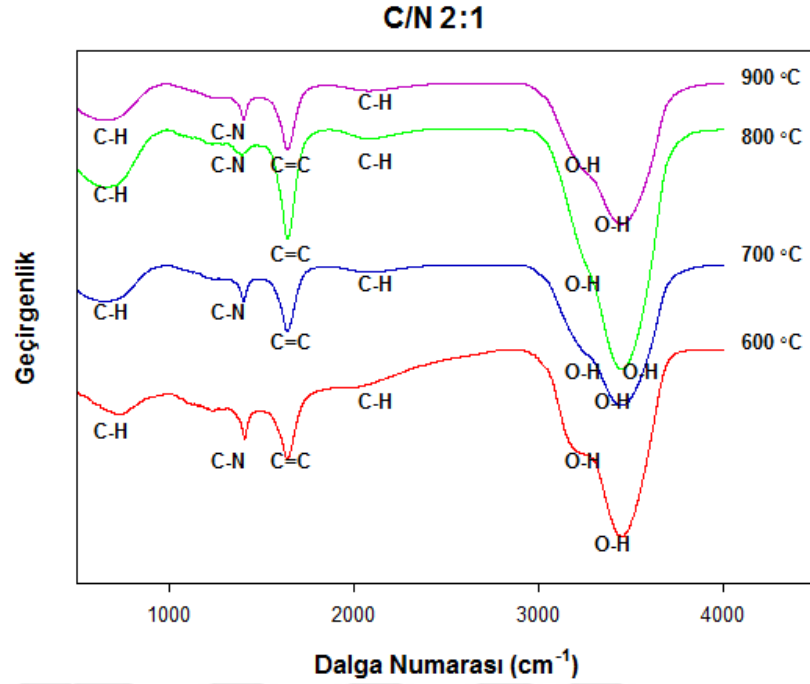
Şekil 4.5. (a)'da 2082 - 2090 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir. Şekil 4.5. (b)'de 2090 cm^{-1} dalga boyunda pikler gözlenmiştir. Şekil 4.5. (c)'de 2035 -2082 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir. Bu pikler C-H gerilimlerini göstermektedir (Jang and Bae 2007).

Şekil 4.5. (a)'da, 3064 cm^{-1} dalga boyunda pik gözlenmiştir. Şekil 4.5. (b)'de 3039 cm^{-1} dalga boyunda pik gözlenmiştir. Şekil 4.5. (c)'de 3153 cm^{-1} dalga boyunda pik gözlenmiştir. Bu pikler C-H gerilimlerini göstermektedir (Konwer and Dloi 2010). C/N 1:1 ve 1:2 için 600°C'de C/N 1:2 için 700°C'de görülmektedir ve sıcaklık arttıkça bu pikler kaybolmaktadır. Bu durum sıcaklık artışı ile yapıda değişiklikler olduğunu ve sıcaklık artışı ile yapıdaki nemin uzaklaşarak C-H bağlarının koptuğunu göstermektedir.

Şekil 4.5. (a)'da 3445 - 3462 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir. Şekil 4.5. (b)'de 3453 cm^{-1} dalga boyunda pikler gözlenmiştir. Şekil 4.5. (c)'de 3452 cm^{-1} dalga boyunda pikler gözlenmiştir. Bu pikler O-H grubunun varlığını göstermektedir. Ayrıca Şekil 4.5. (c)'de 3258 - 3310 cm^{-1} dalga boyları aralığında pikler gözlenmiştir ve bu pikler de yine O-H grubunun varlığını göstermektedir (Zhao *et al.* 2008).



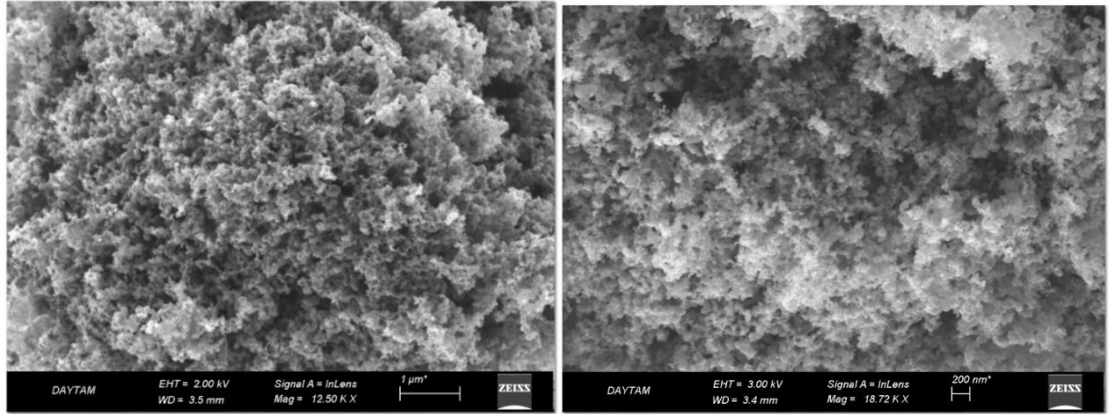
Şekil 4.5. (devam)



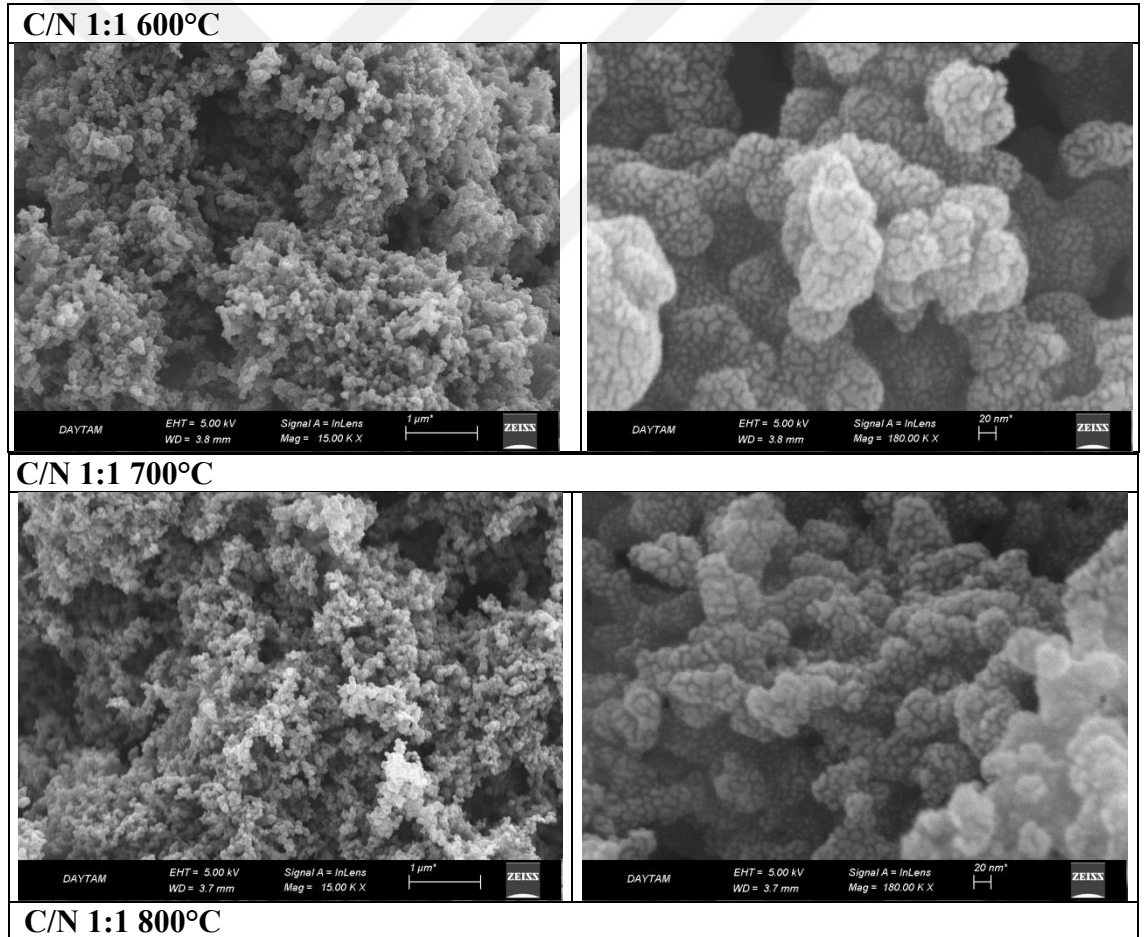
Şekil 4.5. Azot katkılı karbon yapılarının **(a)** C/N 1:1 **(b)** C/N 1:2 **(c)** C/N 2:1 oranlarına ait FTIR grafikleri

4.6. SEM Görüntüleri

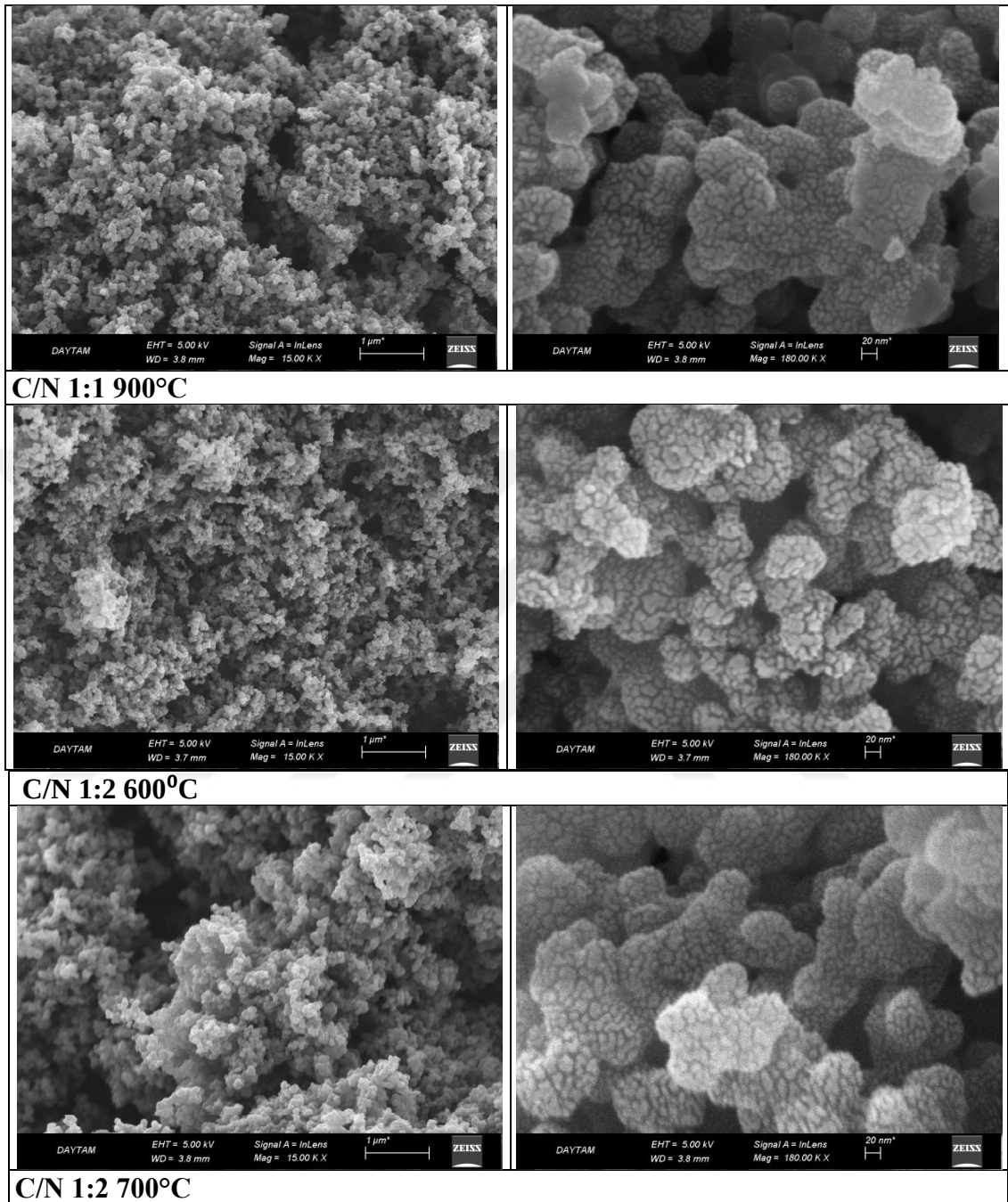
Sade Vulcan için SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. Farklı sıcaklık ve oranlarda sentezlenen azot katkılı karbon yapılarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.7'de verilmiştir. Görüntülere bakıldığında azot katkılı karbon yapıları aglomere görünüm sergilemektedir ve bu aglomere görünüm sıcaklık arttıkça daha belirginleşmektedir. Ayrıca C/N 2:1 oranındaki görüntüler azot katkısız sade haldeki Vulcanın görüntülerine benzemektedir buna göre C/N oranında karbon oranının artması sentezlenen numunelerin Vulcan'a benzer görüntüler oluşturmalarına sebep olmuştur.



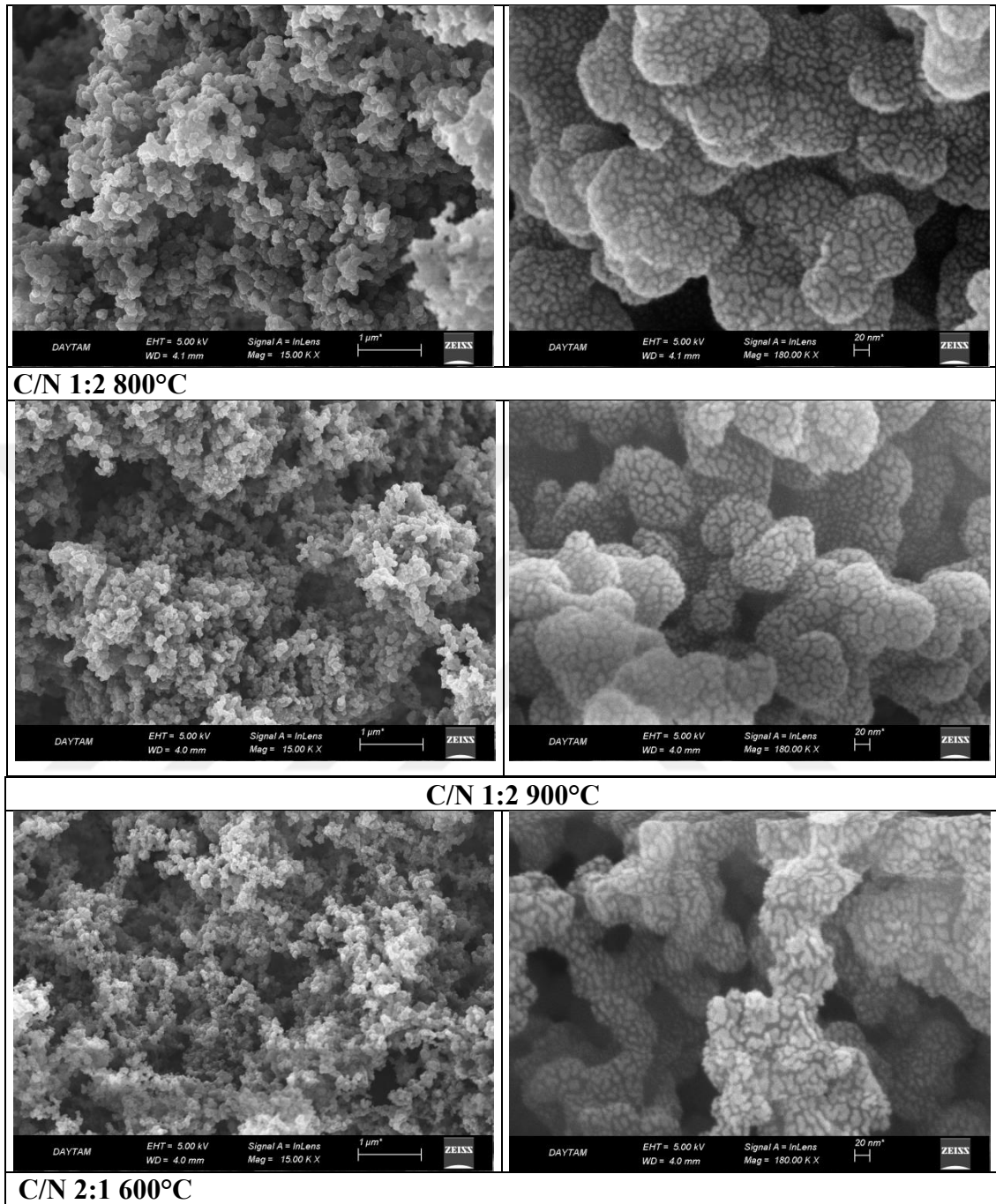
Şekil 4.6. Sade Vulcan SEM görüntüsü



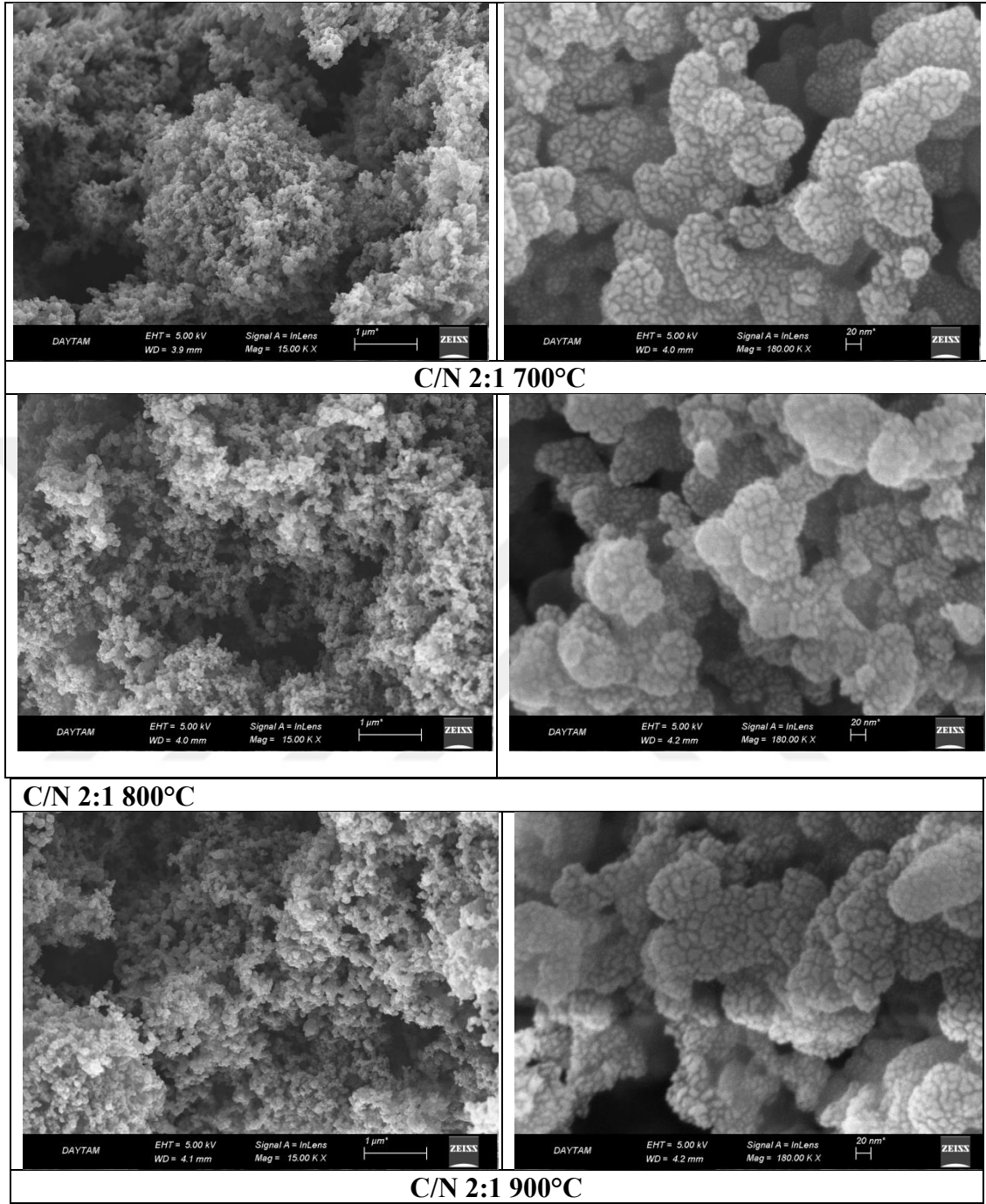
Şekil 4.7. (devam)



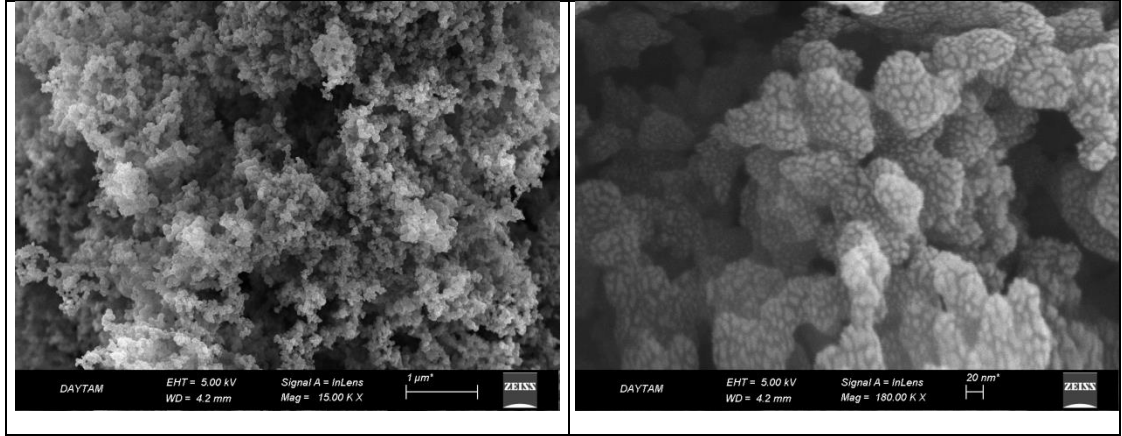
Şekil 4.7. (devam)



Şekil 4.7. (devam)



Şekil 4.7. (devam)



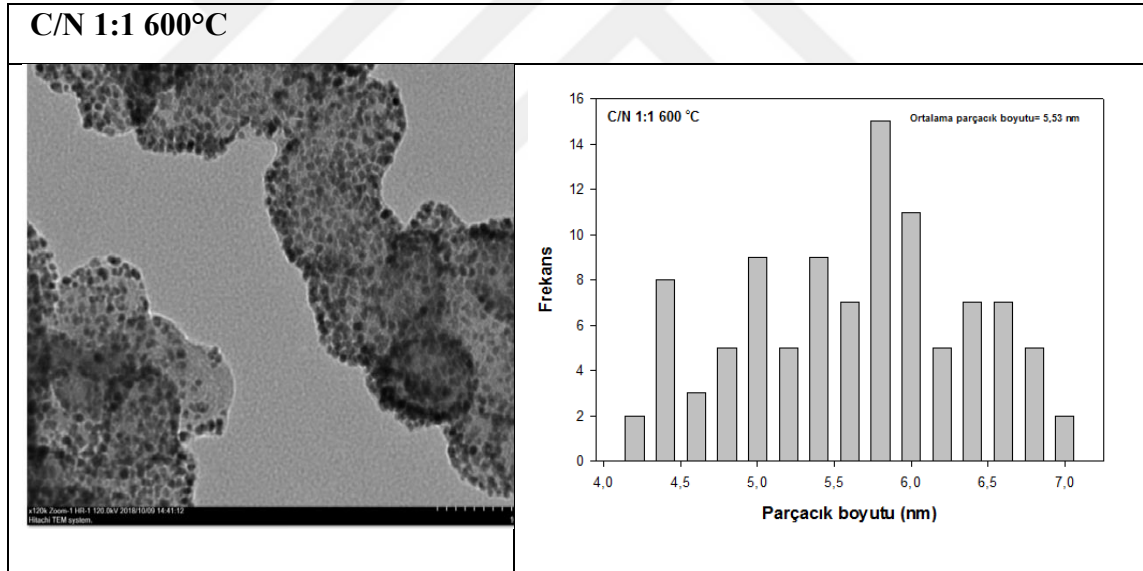
Şekil 4.7. Farklı sıcaklık ve oranlarda sentezlenen azot katkılı karbon yapılarının SEM görüntüleri

4.7. TEM Görüntüleri

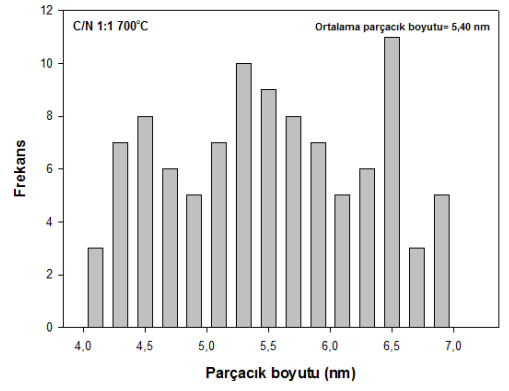
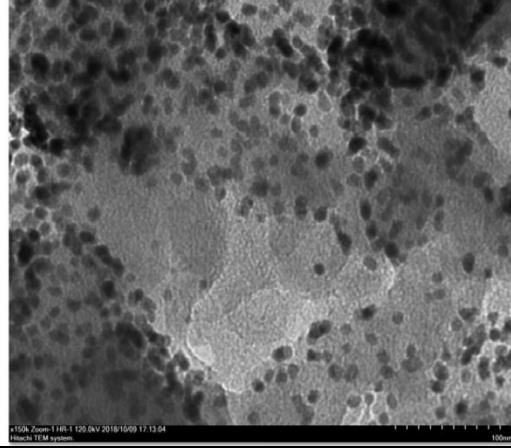
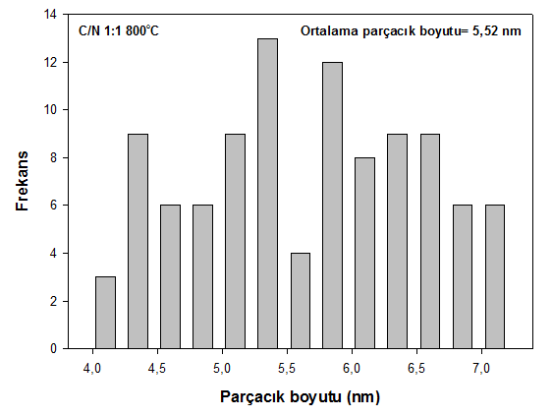
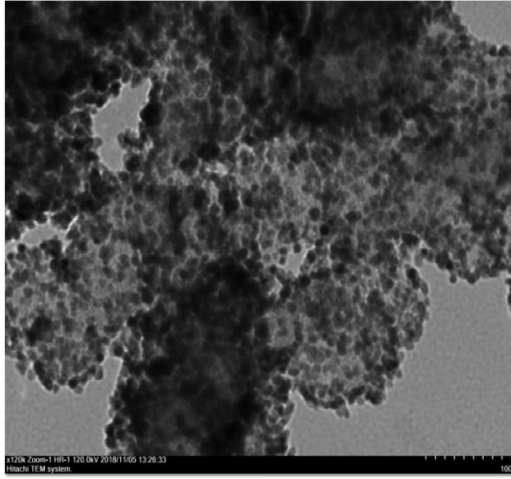
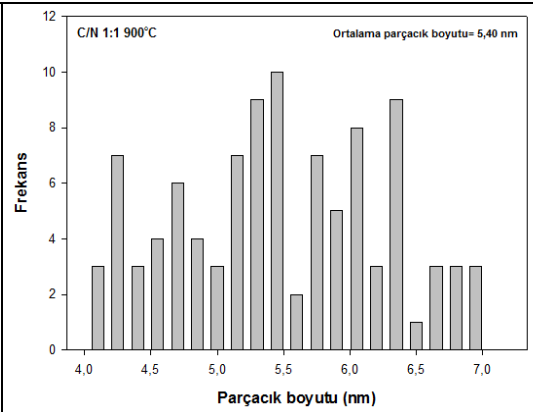
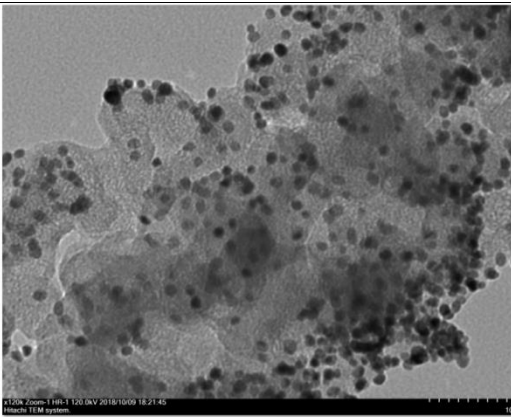
Hazırlanan katalizörlere ait TEM görüntüleri Şekil 4.8'de verilmiştir. Azot katkılı karbon destekler üzerinde biriktirilen Pt nanoparçacıklarının 5,40-5,71 nm arasında değişen boyutlar ile yaklaşık olarak küresel şekle sahip olduğu ve homojen bir dağılım sergilediği görülmektedir. TEM görüntülerinden ImageJ yazılım programı yardımı ile parçacık boyutları hesaplanmıştır. XRD verileri kullanılarak Scherrer denkleminde hesaplanan parçacık boyutları 4,05-4,45 nm arasında değişmektedir. Scherrer denklemi ve TEM görüntülerinden hesaplanan parçacık boyutları Çizelge 4.3'de özetlenmiştir. Farklı sıcaklıkların ve C/N oranlarının parçacık boyutunda çok büyük farklılıklar oluşturmayarak değerlerdeki değişimin birbirine yakın olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.3. Scherrer denklemi ve TEM görüntülerinden hesaplanan parçacık boyutları

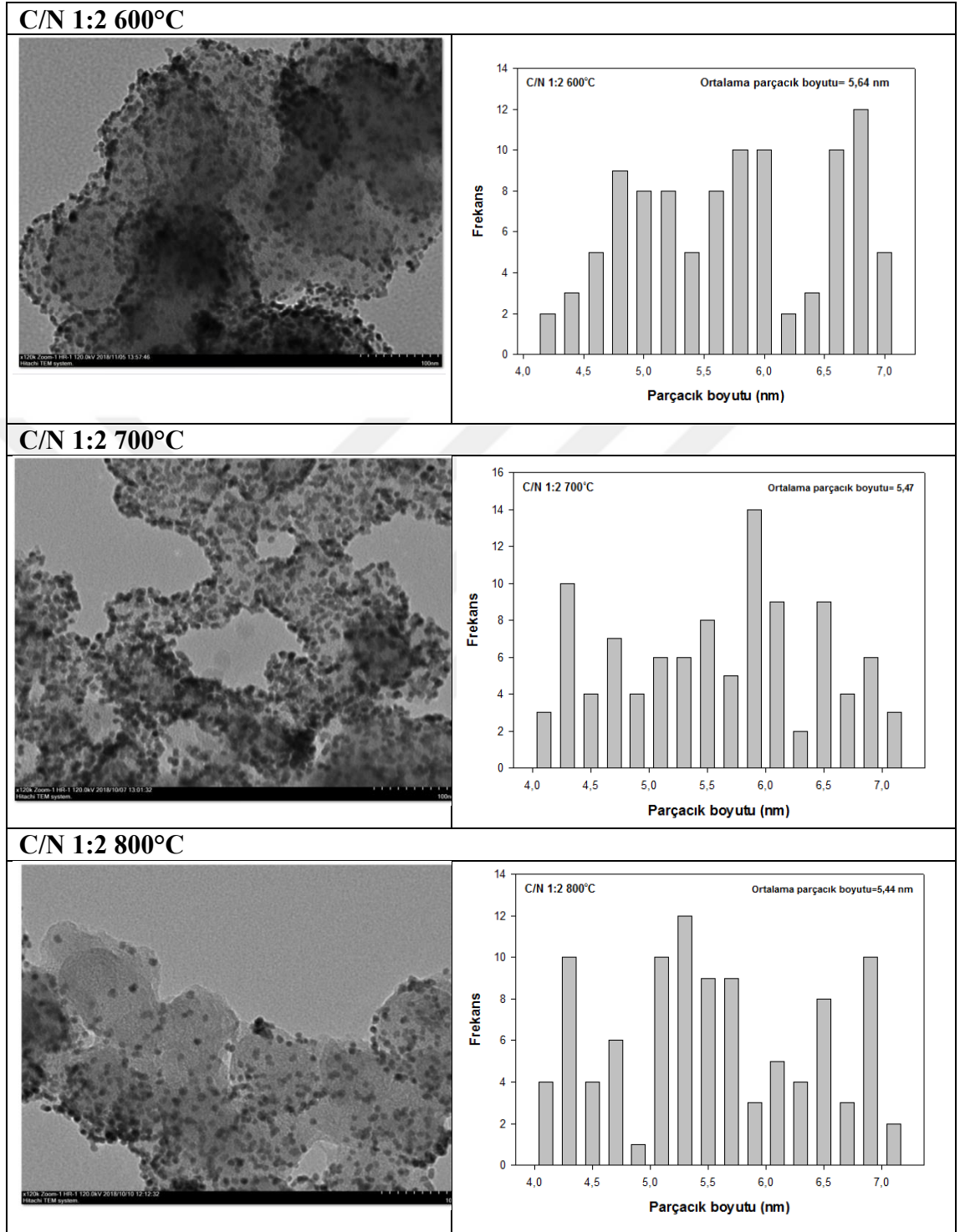
C/N Oran	Sıcaklık (°C)	Scherrer denkleminde hesaplanan ortalama parçacık boyutları (nm)	TEM görüntülerinden hesaplanan ortalama parçacık boyutları (nm)
1:1	600	4,08	5,53
1:1	700	4,07	5,40
1:1	800	4,06	5,52
1:1	900	4,05	5,40
1:2	600	4,16	5,64
1:2	700	4,18	5,47
1:2	800	4,29	5,44
1:2	900	4,25	5,52
2:1	600	4,45	5,65
2:1	700	4,34	5,47
2:1	800	4,45	5,50
2:1	900	4,44	5,71



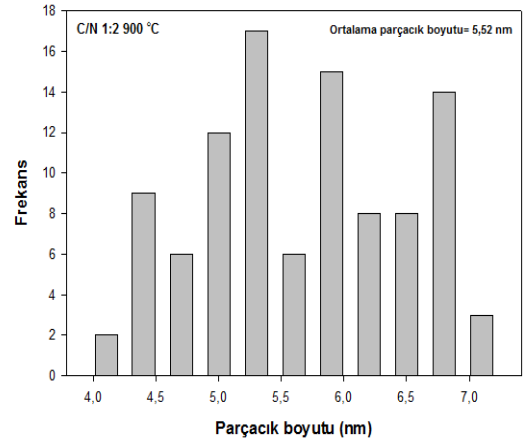
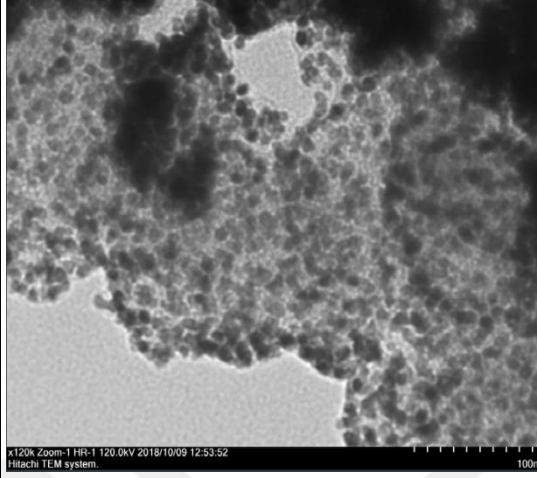
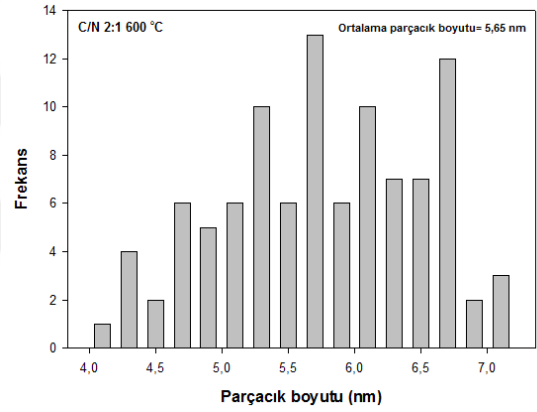
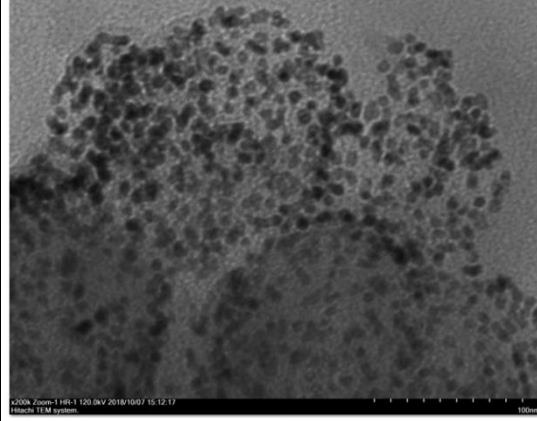
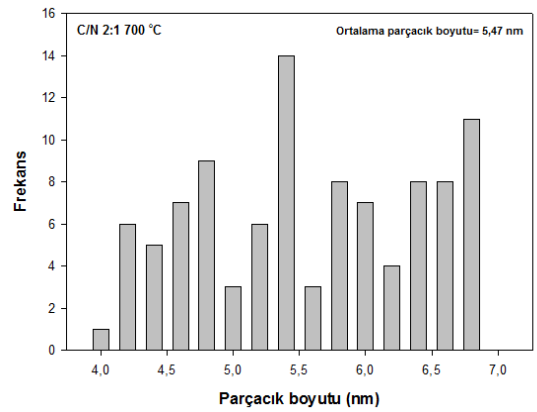
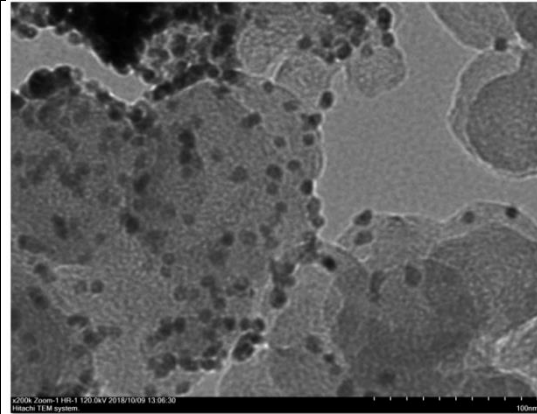
Şekil 4.8. (devam)

C/N 1:1 700°C**C/N 1:1 800°C****C/N 1:1 900°C**

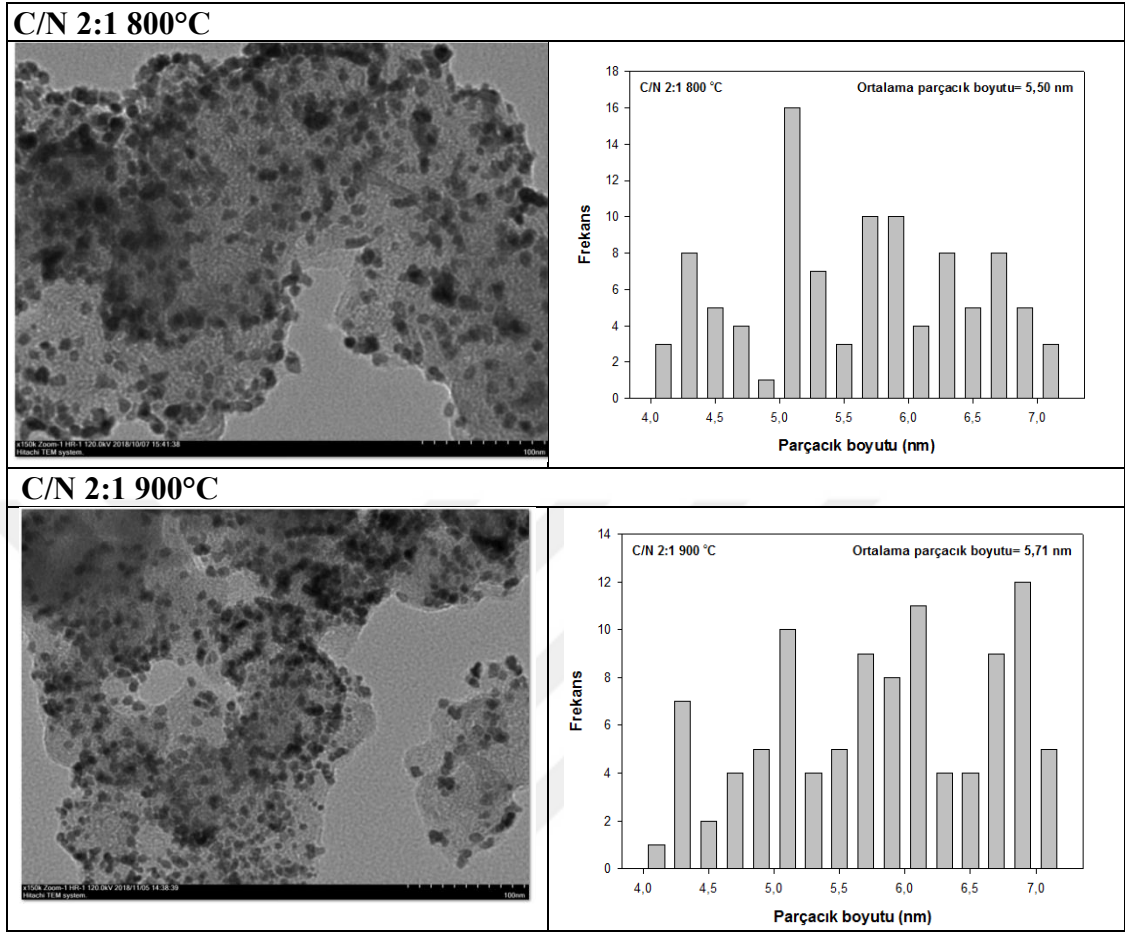
Şekil 4.8. (devam)



Şekil 4.8. (devam)

C/N 1:2 900°C**C/N 2:1 600°C****C/N 2:1 700°C**

Şekil 4.8. (devam)



Şekil 4.8. Farklı sıcaklık ve oranlara göre sentezlenen numunelere ait TEM görüntüleri ve Parçacık boyut histogramları

4.8. XPS Sonuçları

Hazırlanan azot katkılı karbon yapılarına ait grafikler Şekil 4.10. (a), Şekil 4.10. (b) ve Şekil 4.10. (c)'deki XPS genel spektrumlarında, sade vulcana ait grafik ise Şekil 4.9'daki XPS genel spektrumunda verilmiştir. Şekil 4.9'da sade Vulkanın genel spektrumuna bakıldığında sadece C ve O elementlerine ait pikler görülmektedir. Azot katkılı yapılara ait spektrumlara bakıldığında üç belirgin pik gözlenmektedir. Bu pikler C, N, O elementlerine karşılık gelmektedir. Bu piklerin tepe noktaları yaklaşık olarak C için 285 eV, N için 401 eV ve O için 531 eV değerlerine karşılık gelmektedir (Chen *et al.* 2018). Bu spektrumlardaki N pikinin varlığı azot katkılamanın gerçekleştiğini göstermektedir. Pt indirgenmiş azot katkılı karbon yapılarına ait XPS genel spektrumları

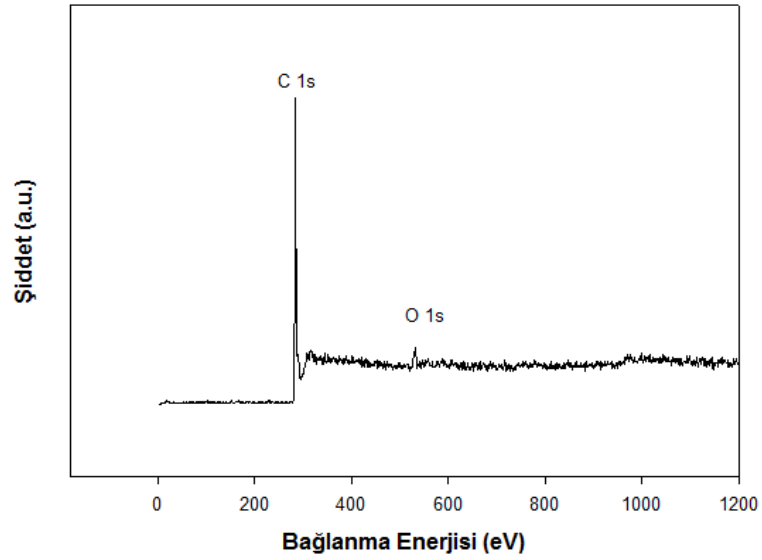
Şekil 4.11. (a), Şekil 4.11. (b) ve Şekil 4.11. (c)'de verilmiştir. Spektrumlara göre yaklaşık 71,2 eV'da Pt 4f_{7/2} , 74,5 eV'da Pt 4f_{5/2} pikleri, 314,20 eV'da 4d_{5/2} , 331,40 eV'da 4d_{3/2} , 517,94 eV'da Pt 4p_{3/2} piklerine atfedilmektedir (Su *et al.* 2010). Buna göre ICP, XRD ve TEM analizleri ile belirlenen Pt'nin varlığı XPS spektrumuyla da desteklenmektedir.

Azot katkılı karbon yapılarına ait olan N1s spektrumları Şekil 4.12. (a), Şekil 4.12. (b), Şekil 4.12. (c)'de verilmiştir. Bu spektrumlarda dört belirgin pik dikkat çekmektedir. Piklerden 398,5, 400,1, 401,2 ve 403,5 eV bağlanma enerjilerine sahip olan pikler sırasıyla Piridinik-N, Pirolik-N, Grafitik-N ve N-Oksit'e atfedilmektedir (Shen and Fan 2017). N1s bölgelerinin yüksek çözünürlüklü taraması sonucunda 399-401 eV'daki zirveler C-N-C, C-N bağlarına atfedilebilir (Deng *et al.* 2018). Bu sonuç FTIR analizi ile belirlenen C-N bağının varlığını XPS analizi ile desteklemiştir. Ayrıca numunelere ait elementlerin % atomik oranları Çizelge 4.3'de verilmiştir ve verilere göre azot yapısını oluşturan türler ve yüzde oranları Çizelge 4.4'de verilmiştir. Çizelge 4.3'e göre atomik azot miktarı sıcaklık artışıyla azalmıştır. Çizelge 4.4'e göre N yapısının büyük bir kısmını Piridinik-N oluşturmaktadır. C/N 2:1'de yine Piridinik-N öne çıkmaktadır fakat oran olarak diğer azot türlerine daha yakın değerlerdedir. Genel olarak azot tür ve oranlarına göre çoktan aza doğru Piridinik-N, Pirolik-N, Grafitik-N ve N-oksit sıralaması yapılabilir.

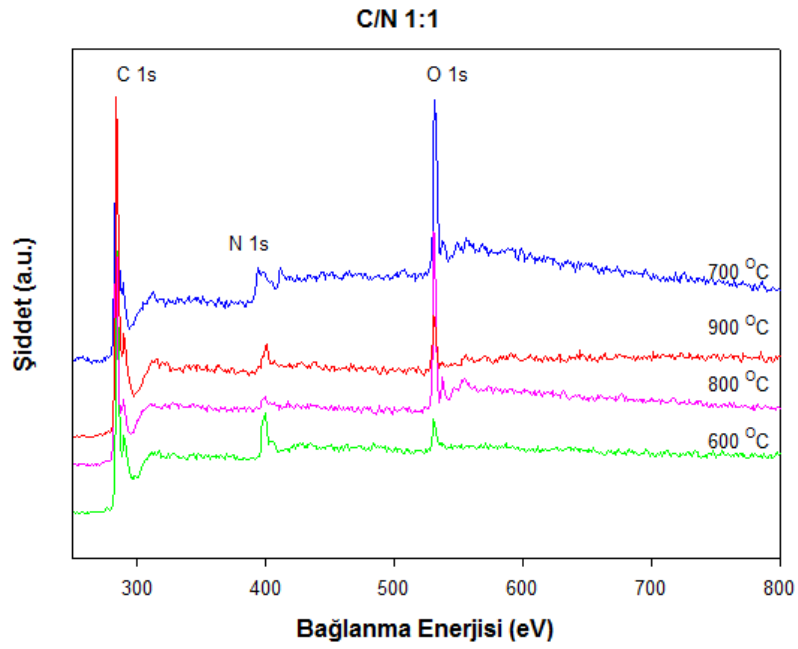
Sonuçlara bakıldığında genellikle Piridinik-N oranının sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir ve Piridinik-N C/N 1:1 ve 1:2 için 600°C ve 700°C'de en yüksek değerleri almıştır. Sıcaklığın artışıyla azot türleri ile içeriği de azalmaktadır ve N-Oksit miktarı da artmaktadır (Guo *et al.* 2018). Sıcaklık 600°C'den 800°C'ye doğru arttığında Piridinik-N oranı azalmakta fakat C/N 1:1 ve 2:1 900°C'de ise tekrar Piridinik-N oranı ile N-Oksit oranı artmaktadır ama genel olarak değerlere bakıldığında sıcaklık artışıyla Piridinik-N miktarının azaldığı gözlenmiştir.

Ayrıca Piridinik-N azot türleri arasında en yüksek ORR aktivitesine sahip türdür (Subramanian *et al.* 2009). Genel olarak sentezlenen yapılarda da Piridinik-N oranının

yüksek olması ORR aktivitesine olumlu yönde etkiyeceğine dair ümit vericidir. Sonradan yapılacak olan elektrokimyasal karakterizasyon sonuçları ile pil performansına katkısı ortaya koyulacaktır.

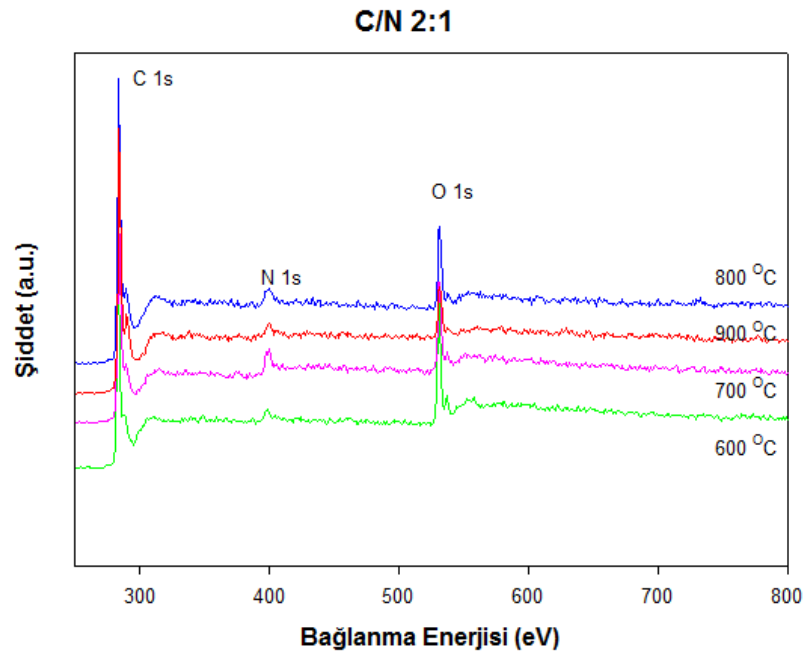
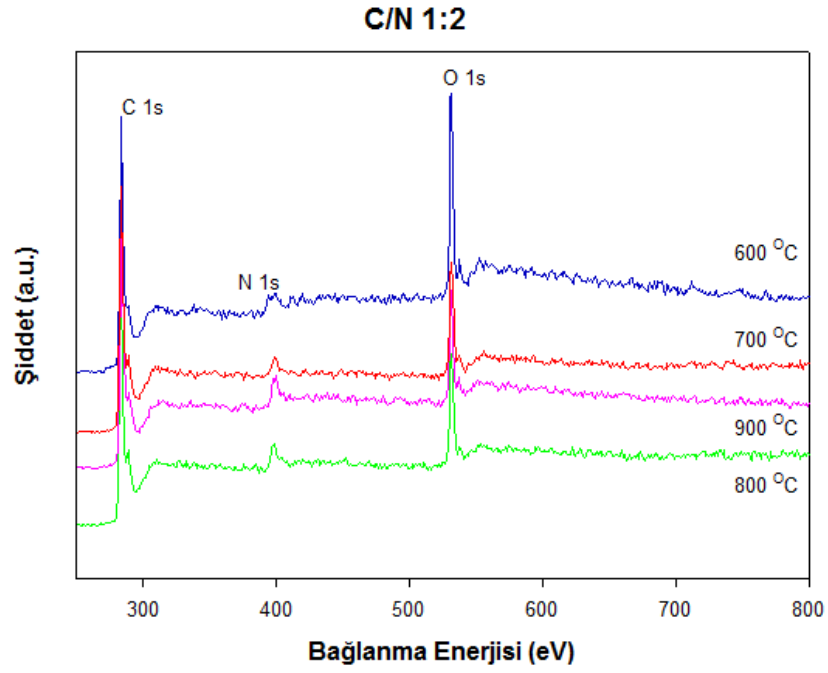


Şekil 4.9. Sade vulcanın XPS genel spektrumu

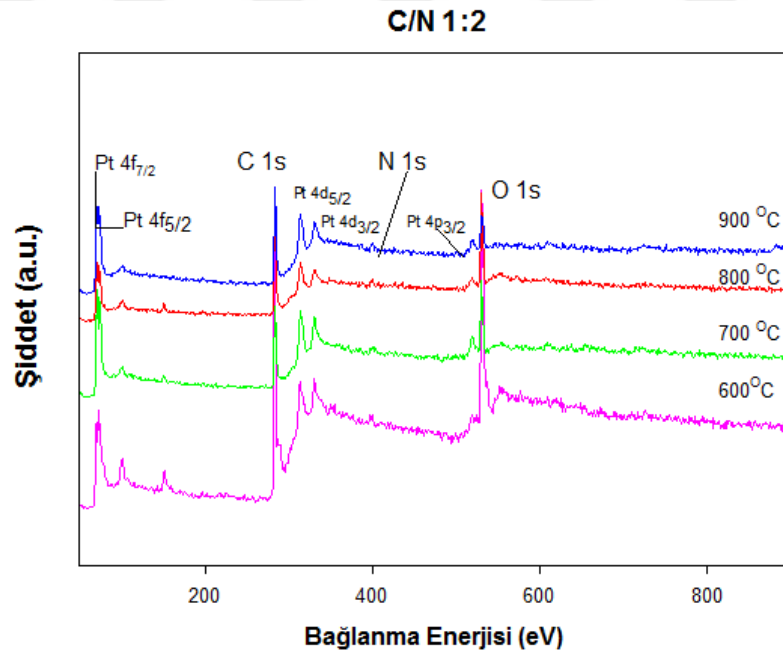
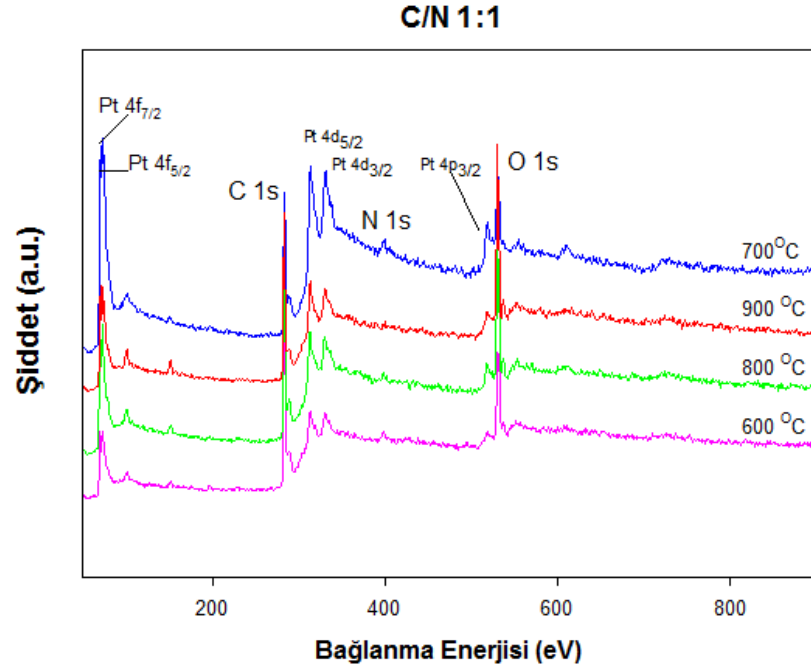


(a)

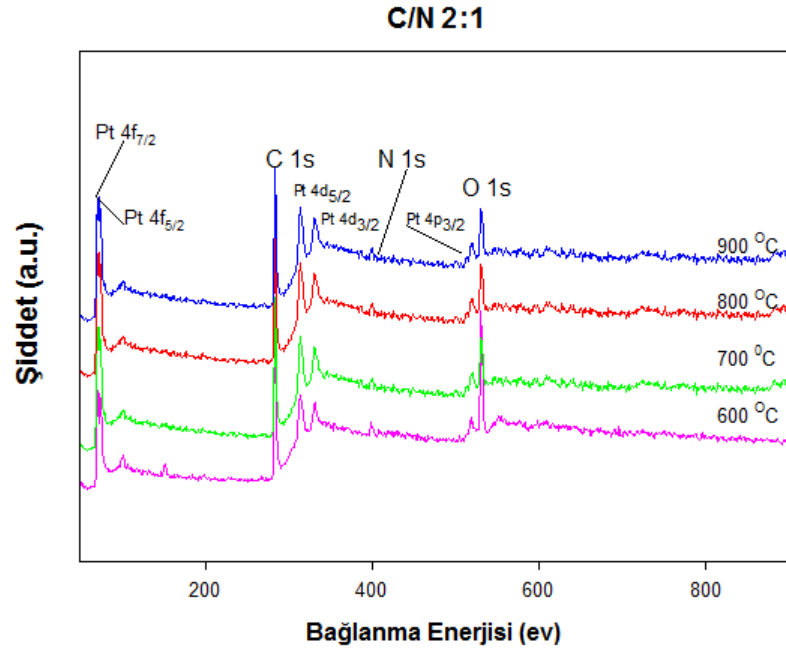
Şekil 4.10. (devam)



Şekil 4.10. Azot katkılı karbon yapılarının **(a)** C/N 1:1 **(b)** C/N 1:2 **(c)** C/N 2:1 oranlarına ait XPS genel spektrumları



Şekil 4.11. (devam)

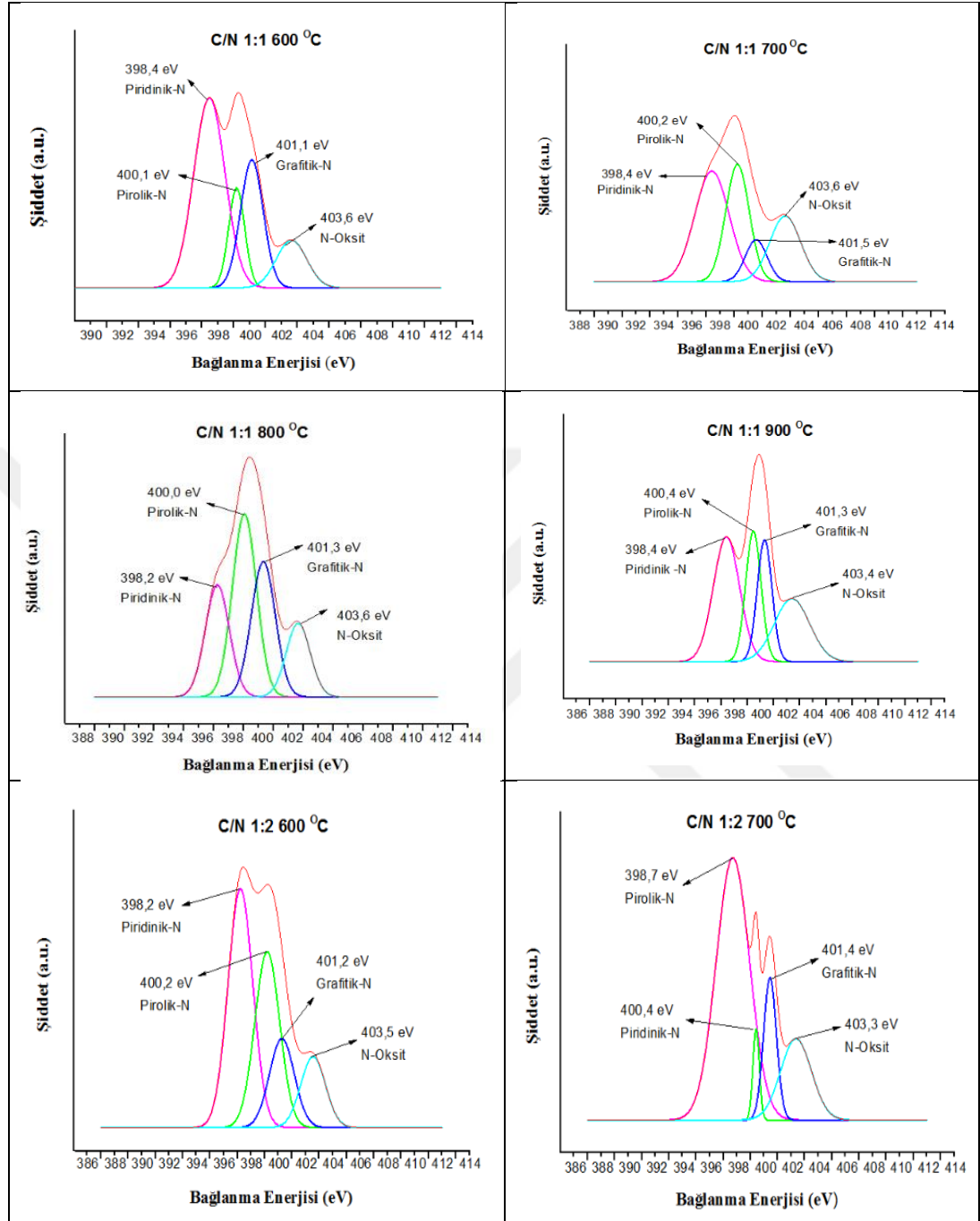


(c)

Şekil 4.11. Pt indirgenmiş azot katkılı karbon yapılarının **(a)** C/N 1:1 **(b)** C/N 1:2 **(c)** C/N 2:1 oranlarına ait XPS genel spektrumları

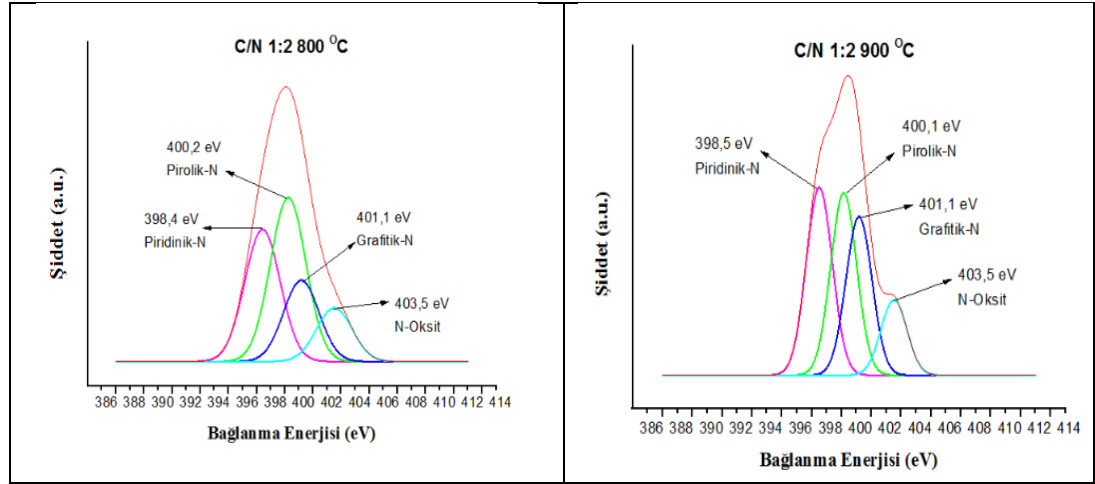
Çizelge 4.4. Hazırlanan azot katkılı numunelerdeki elementlerin atomik oranları

Oranlar	Sıcaklık (°C)	Atomik % C	Atomik % N	Atomik % O
1:1	600	84,76	12,26	2,98
1:1	700	72,19	10,29	17,52
1:1	800	80,33	3,07	16,60
1:1	900	88,70	6,46	4,84
1:2	600	80,28	7,18	12,54
1:2	700	79,63	7,52	12,85
1:2	800	73,40	5,97	20,63
1:2	900	80,61	5,51	13,88
2:1	600	78,55	4,08	17,37
2:1	700	90,62	6,36	3,00
2:1	800	84,87	5,65	9,48
2:1	900	89,82	3,18	7,00

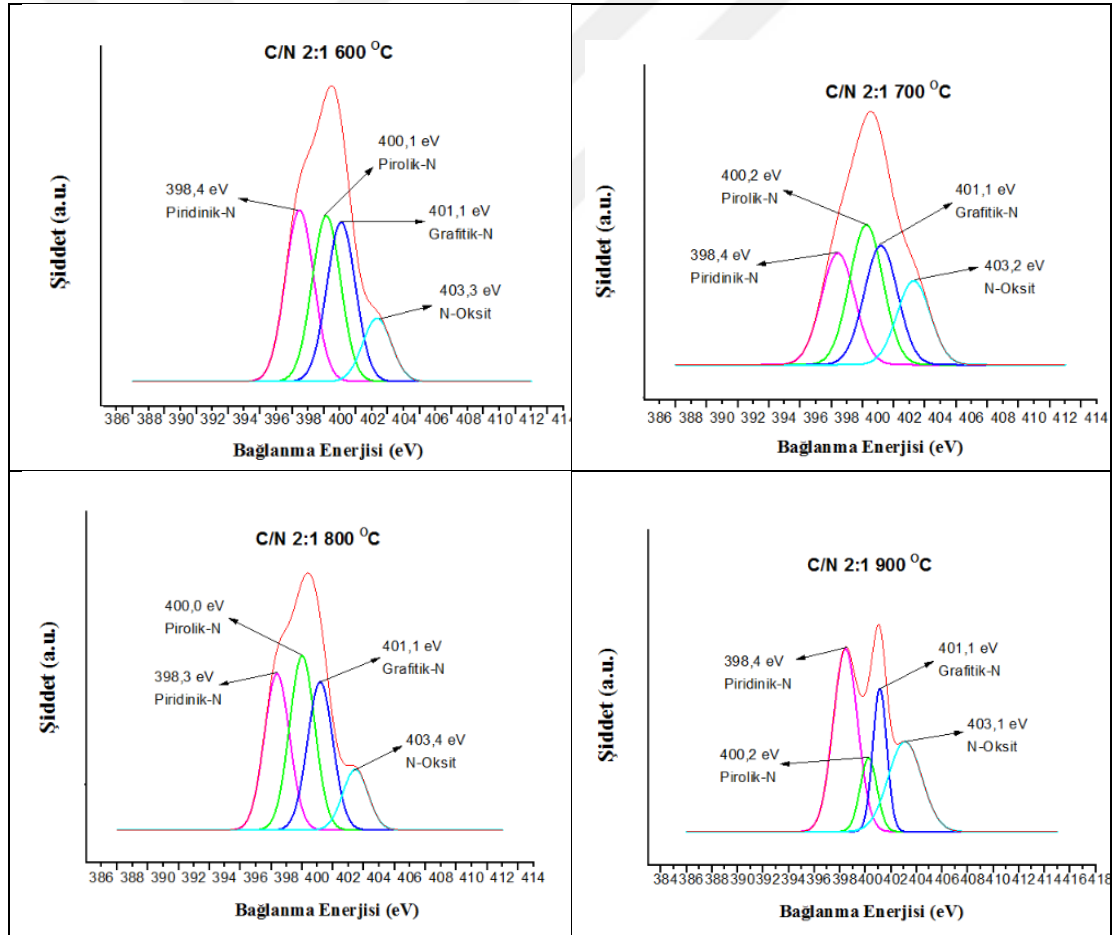


(a)

Şekil 4.12. (devam)



(b)



(c)

Şekil 4.12. Azot katkılı karbon yapılarının (a) C/N 1:1 (b) C/N 1:2 (c) C/N 2:1 oranlarına ait N1s XPS spektrumları

Çizelge 4.5. N1s spektrumundaki azot türleri ve oranları

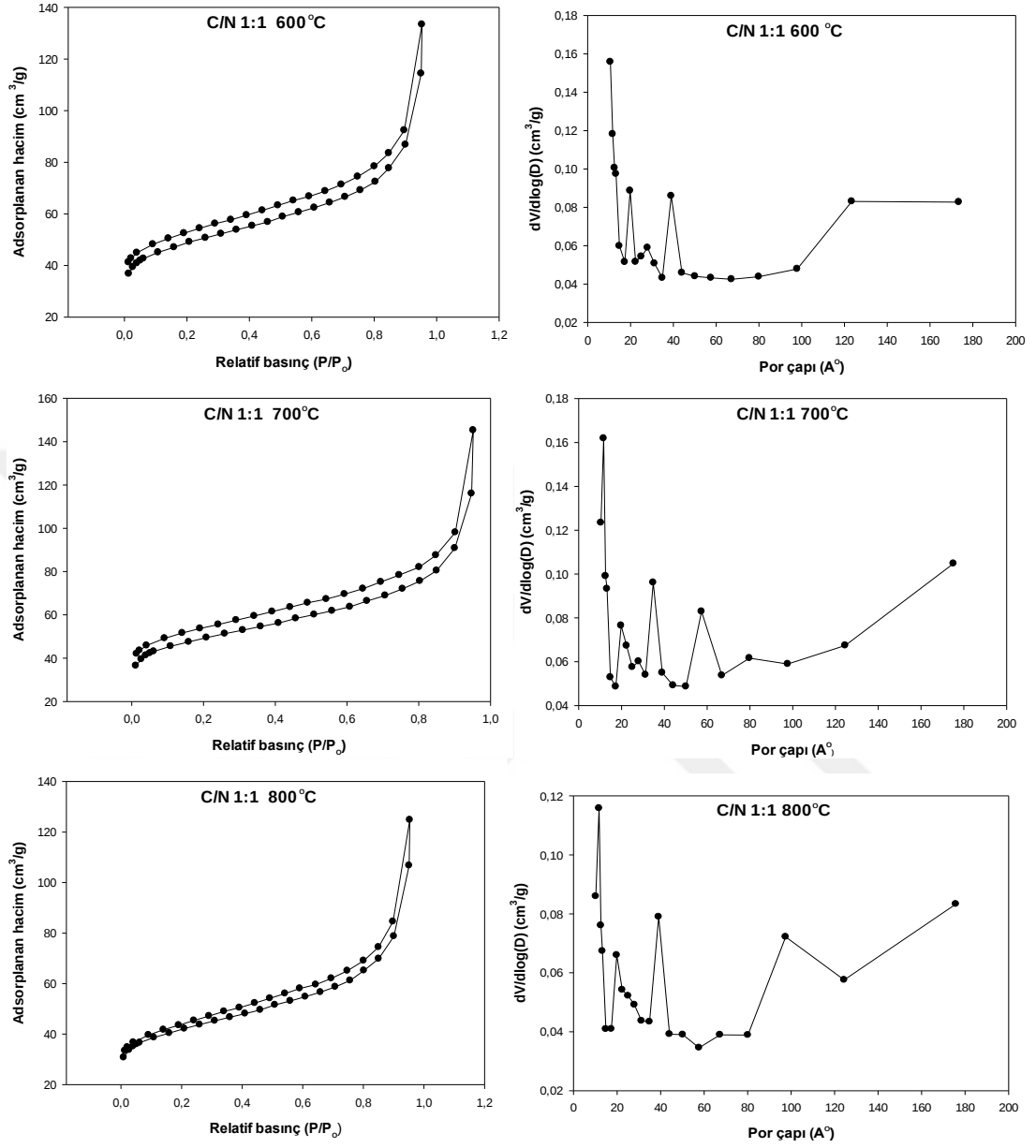
C/N 1:1				
600°C	Piridinik-N %50	Grafitik-N %25	Pirolük-N %13	N-Oksit %12
700°C	Piridinik-N %40	Pirolük-N %30	N-Oksit %21	Grafitik-N %9,6
800°C	Pirolük-N %36	Grafitik-N %27	Piridinik-N %22	N-Oksit %15
900°C	Piridinik-N %35	N-Oksit %22	Pirolük-N %19	Grafitik-N %24
C/N 1:2				
600°C	Piridinik-N %42	Pirolük-N %31	Grafitik-N %15	N-Oksit %12
700°C	Piridinik-N %64	N-Oksit %18	Grafitik-N %14	Pirolük-N %4,2
800°C	Pirolük-N %38	Piridinik-N %31	Grafitik-N %19	N-Oksit %12
900°C	Piridinik-N %31	Pirolük-N %30	Grafitik-N %27	N-Oksit %12
C/N 2:1				
600°C	Piridinik-N %31	Pirolük-N %30	Grafitik-N %28	N-Oksit %11
700°C	Pirolük-N %31	Grafitik-N %26	Piridinik-N %25	N-Oksit %18
800°C	Pirolük-N %32	Piridinik-N %29	Grafitik-N %27	N-Oksit %12
900°C	Piridinik-N %42	N-Oksit %28	Grafitik-N %19	Pirolük-N %11

4.9. BET Sonuçları

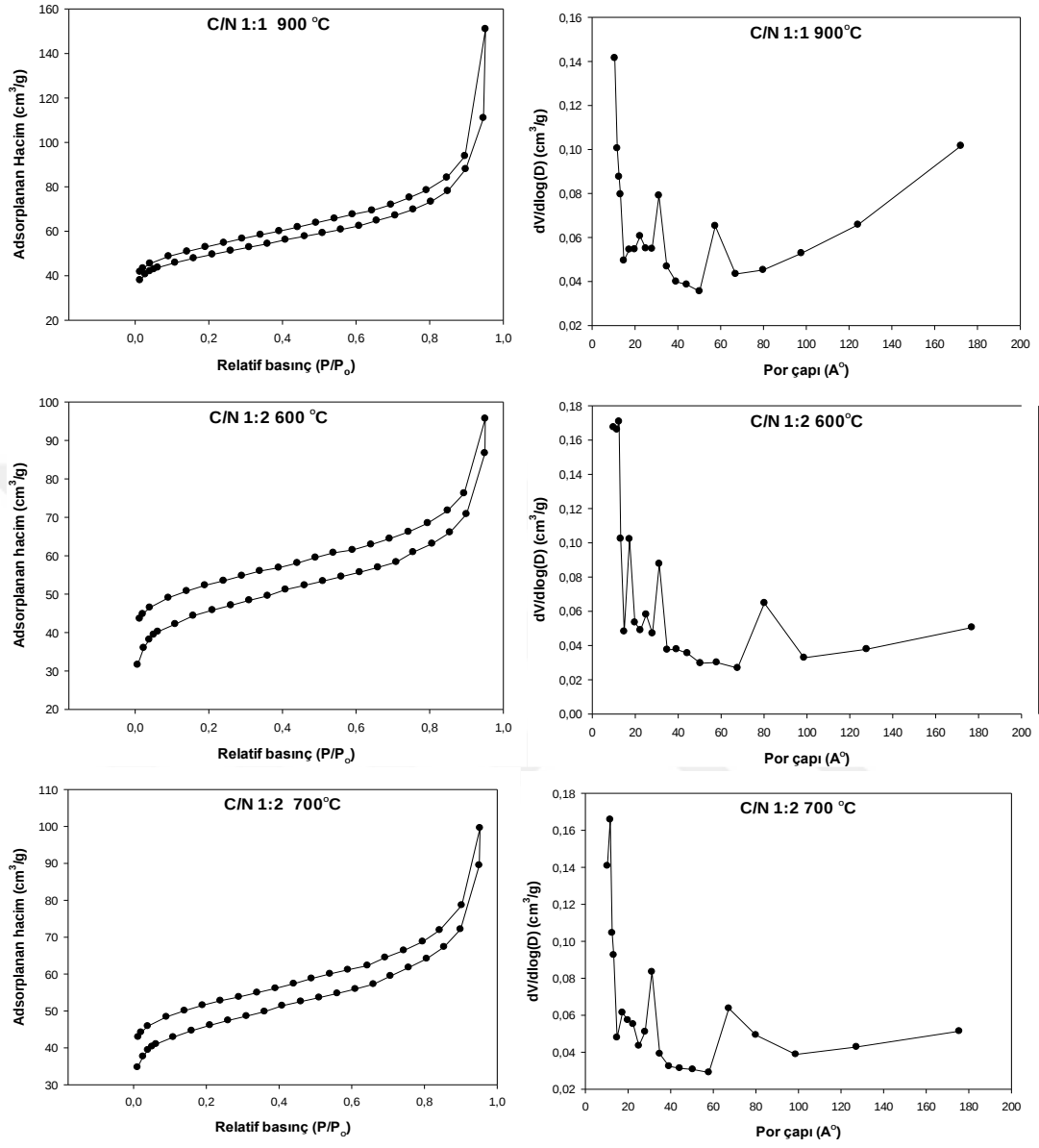
Sentezlenen numunelerin yüzey alanları azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi kullanılarak belirlenmiştir. Azot katkılı karbon yapılarına ait azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve por boyut dağılımları Şekil 4.13'de verilmiştir. Çizelge 4.6'da azot katkılı karbon yapılarının yapısal özellikleri ve bu özellikleri oluşturan BET yüzey alanlarının, por çaplarının, por hacimlerinin ve mikropor hacimlerinin değerleri verilmiştir. Sonuçlara göre C/N 1:2 oranı için sıcaklık azaldıkça BET yüzey alanı azalmaktadır. C/N 1:1 ve 2:1 için sıcaklık değişimi ile BET yüzey alanlarında çok bariz değişiklikler görülmemiştir. Sonuçlara bakıldığında en yüksek

mikropor hacimleri C/N 1:1 600°C, 700°C, 900°C'deki numunelere aittir ve bu numunelerde en yüksek BET yüzey alanları elde edilmiştir. En yüksek yüzey alanları C/N 1:1 için 600°C, 700°C ve 900°C'de görülmüştür. Mikropor hacminin fazla olması yapıya geniş yüzey alanı kazandırmakla beraber, destek üzerine yüklenen platin nanoparçacıkların gözenek içerisinde hapsolması ve katalizörün etkin kullanılamaması sonucu katalitik aktivite açısından negatif bir sonuç da doğurabilmektedir (Chen *et al.* 2019).

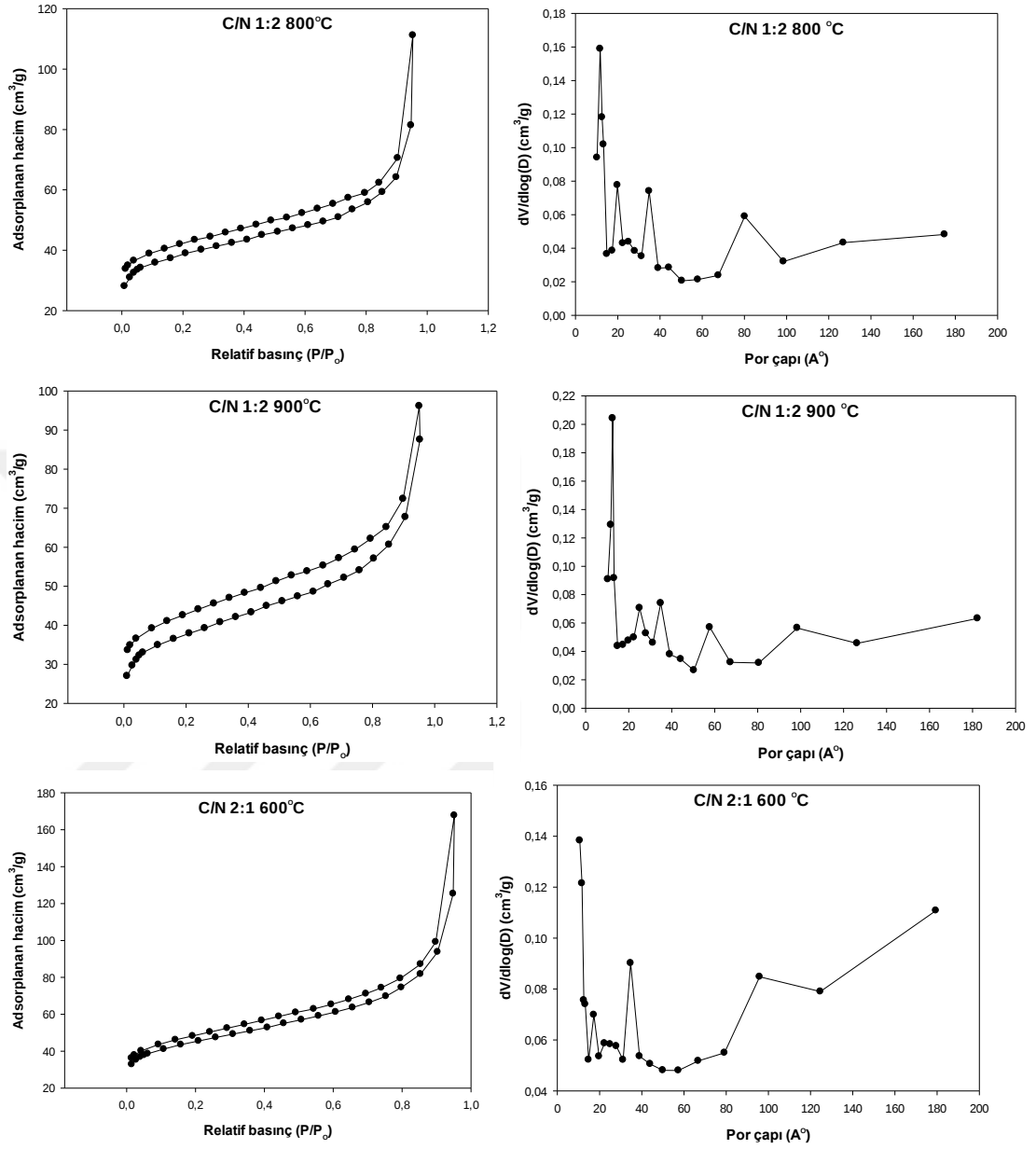
Numunelerin BET izotermi, IUPAC tarafından belirlenen histerezis döngü şekilleri temel alındığında, Tip-IV izotermine uymaktadır. Tip-IV histerezis izotermi karakteristik özelliği, mezopor içerisinde kapiler kondensasyonun meydana gelmesi ve yüksek P/P_0 basınç aralığı boyunca sınırlı bir tutulum olmaktadır. Böyle bir izoterm tipi mezogözenekli yapıya sahip malzemelerde görülmektedir (Sing 1982). İzotermiye bakıldığında sentezlenen yapıların adsorpsiyon/desorpsiyon eğrileri arasındaki fark en çok C/N 1:2 oranında en az fark C/N 2:1 oranında sentezlenen yapılardadır bu fark yapıya katılan azotun varlığını göstermektedir ve elementel analiz sonuçlarına göre de en çok azot miktarının C/N 1:2 oranında olması ile analizlerin birbirini desteklediğini göstermiştir.



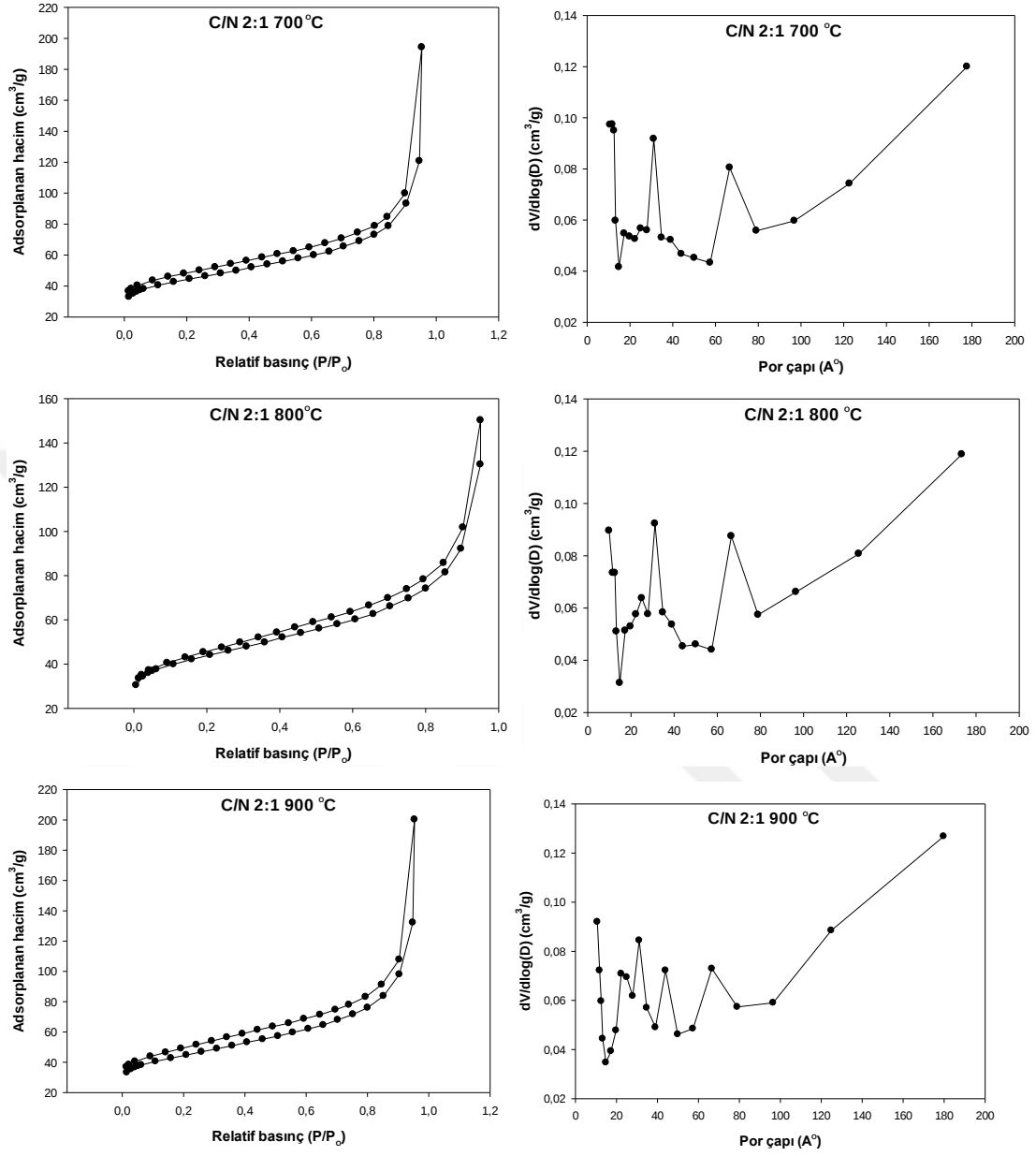
Şekil 4.13. (devam)



Şekil 4.13. (devam)



Şekil 4.13. (devam)



Şekil 4.13. Azot katkılı karbon yapılarının azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve por boyut dağılım grafikleri

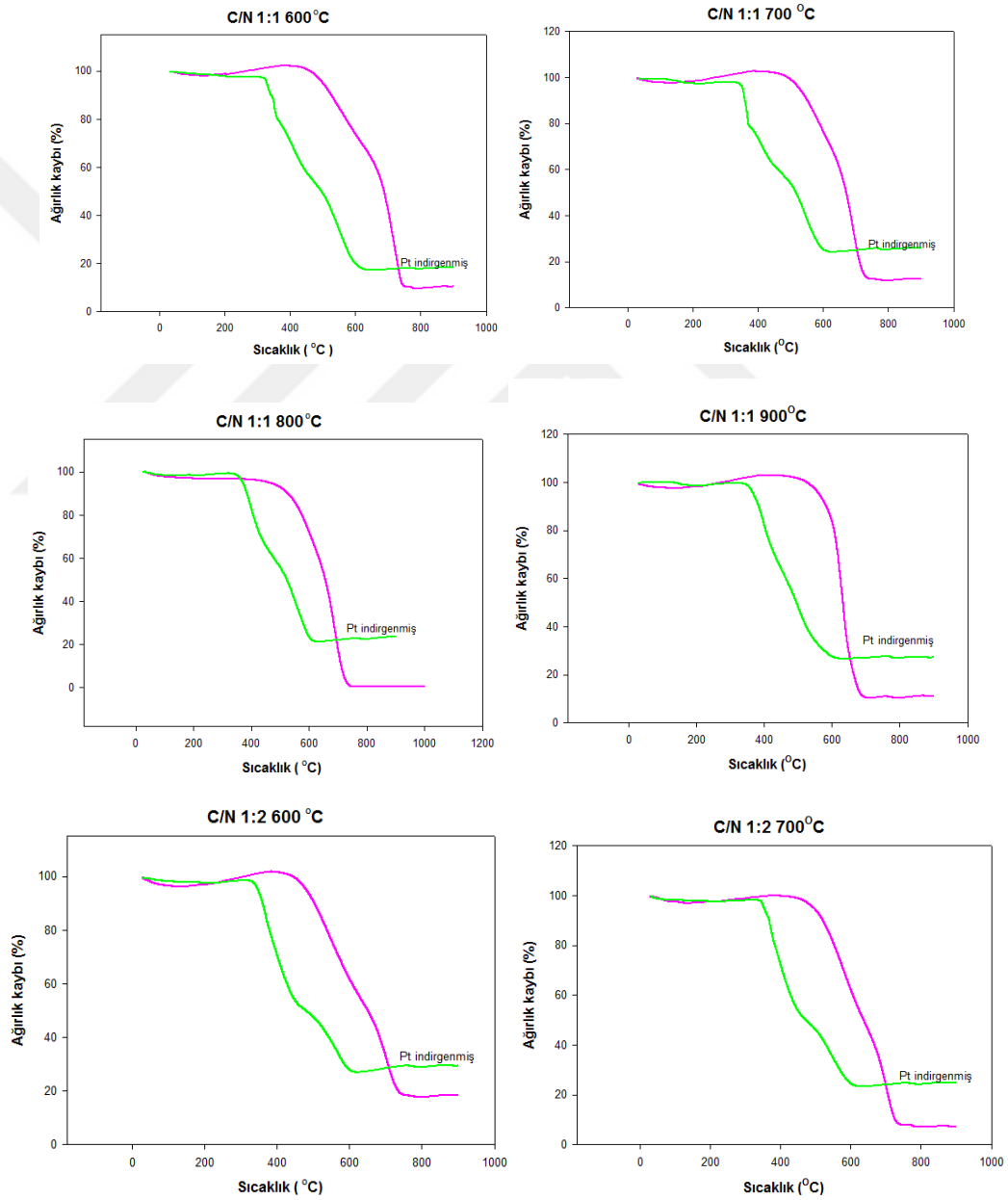
Çizelge 4.6. Azot katkılı karbon yapılarının yapısal özellikleri

Numune No	BET yüzey alanı (m²/g)	Ortalama por çapı (nm)	BJH Por hacmi (cm³/g) (Adsorpsiyon)	DR mikropor hacmi (cm³/g)
1:1 600°C	163,6	4,71	0,29	0,073
1:1 700°C	165,4	4,77	0,32	0,074
1:1 800°C	140,9	5,02	0,35	0,062
1:1 900°C	164,7	5,94	0,36	0,074
1:2 600°C	157,3	4,67	0,28	0,069
1:2 700°C	157,4	4,80	0,34	0,070
1:2 800°C	133,3	5,19	0,28	0,058
1:2 900°C	130,1	5,41	0,21	0,057
2:1 600°C	153,7	6,12	0,33	0,068
2:1 700°C	149,8	5,24	0,31	0,066
2:1 800°C	148,9	5,44	0,30	0,063
2:1 900°C	151,6	6,70	0,30	0,066

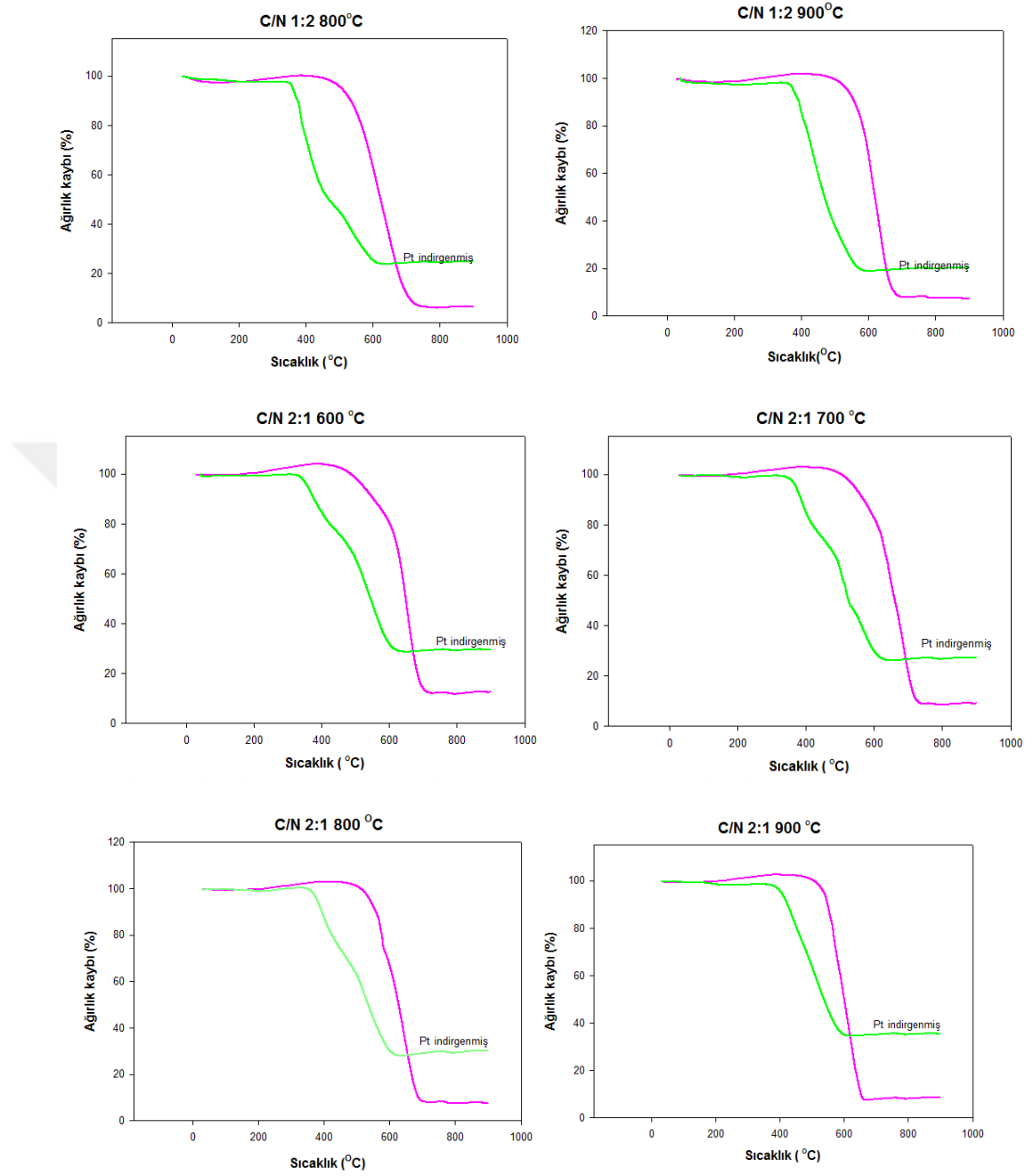
4.10. TGA Sonuçları

Azot katkılı karbon yapılarının termal davranışlarının incelenmesi TGA analizi ile yapılmaktadır. Analizler 25-1000°C sıcaklık aralığında, hava atmosferinde ve 10°C/dk ısıtma hızında yapılmıştır. Azot katkılı karbon yapılarına ait grafikler Şekil 4.14'de verilmiştir. Grafiklere bakıldığında azot katkılı karbon yapılarında bozulmanın gerçekleştiği sıcaklık aralıkları C/N 1:1 oranı için 456°C - 746°C C/N 1:2 oranı için 456°C - 741°C C/N 2:1 oranı için 486°C - 724°C aralıklarındadır. Verilen bu sıcaklık aralıklarında termal kararlılık bozulmaktadır. Daha sonra yapılara Pt indirgenmesi yapılmıştır bunun sonucunda bozulmanın gerçekleştiği sıcaklık aralığının değerleri daha da düşmüştür. Pt indirgendikten sonra termal kararlılık C/N 1:1 oranı için 326°C - 629°C C/N 1:2 oranı için 336°C - 614°C C/N 2:1 oranı için 334°C - 624°C aralıklarına düşmüştür. Üç oranda da sıcaklık artışıyla yapıların termal dayanımı artmıştır ve C/N

2:1 900°C' de sentezlenen yapı en yüksek termal dayanıma sahiptir. Düşük sıcaklıklarda nem kaybından ve organiklerin ortamdan uzaklaşmasından dolayı kütle kaybı gözlenmiştir (Samancı 2014). TGA grafiklerinden hesaplanan Pt miktarları Çizelge 4.7' de verilmiştir. Bu tabloya göre kütlece % Pt değerleri 8,12-26,03 arasında değişmektedir ve hedeflenen değere yakın değerlerin elde edildiği gözlenmiştir.



Şekil 4.14. (devam)



Şekil 4.14. Azot katkılı numunelerin ve Pt indirgenmiş hallerinin TGA grafikleri

Çizelge 4.7. TGA grafiklerinden hesaplanan Pt miktarları

ORANLAR	C/N 1:1	C/N 1:2	C/N 2:1
SICAKLIK (°C)	Pt (%Kütlece)	Pt (% Kütlece)	Pt (%Kütlece)
600	8,12	11,17	17,59
700	13,41	17,27	17,92
800	20,72	18,27	21,50
900	15,85	12,71	26,03

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Fosil kaynakların azalması, çevre kirliliği ve artan dünya nüfusu insanoğlunu farklı enerji kaynakları bulmak için çalışmaya yönlendirmiştir. Bu çalışmalar temiz, çevre dostu ve taşınabilir uygulamalar için çok uygun olan PEM yakıt pillerinin önemini artırmıştır. PEM yakıt pillerinin ticarileşmesine engel olan dayanıklılık ve Pt katalizör pahalılığı çalışmaları bu sorunların çözümü üzerinde yoğunlaştırmıştır.

PEM yakıt pillerinin performansını belirleyen en önemli ölçüt, oksijenin indirgenme reaksiyonunun (ORR) hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için katot elektrot katalizör tabakasının yüksek katalitik aktivite göstermesidir. Bu yüksek katalitik aktivite Pt ile sağlanmaktadır.

Bu çalışmada hem Pt aktivitesini artırmak hem de katalizördeki Pt miktarını azaltarak maliyeti düşürmek amacıyla Pt'nin yüzey alanını artıracak karbon destekli katalizörlere azot katılanmıştır. Azot katılama için azot kaynağı olarak pirol ve karbon siyahı kullanılmış, C/N oranları 1:1, 1:2, 2:1 olacak şekilde sentez yapılmış daha sonra 600°C, 700°C, 800°C, 900°C sıcaklıkları için piroliz edilmiştir. Daha sonra mikrodalga ısıtma yöntemi ile üzerlerine Pt yüklenerek fiziksel karakterizasyonları yapılmıştır.

Deney sonuçlarına bakıldığında elementel analiz sonucuna göre en yüksek azot oranına C/N 1:2 için 600°C'deki numune sahiptir ve sıcaklık arttıkça azot miktarı azalmaktadır. XPS sonuçları ile katalizörlerdeki azot türleri ve oranları tespit edilmiş buna göre çoktan aza doğru Piridinik-N, Pirolik-N, Grafitik-N, N-Oksit sıralaması gözlenmiştir. Piridinik-N C/N 1:1 ve 1:2 için 600°C ve 700°C'de en yüksek değerleri almış sıcaklık artışı ile miktarı azalmıştır.

FTIR sonuçları ile yapıdaki bağlar incelenmiş C-N bağı ile azotun varlığı kanıtlanmıştır. SEM görüntüleri ile katalizörlerin aglomere bir yapıda olduğu gözlenmiştir. ICP-MS sonuçları ile hedeflenen Pt miktarlarına yakın sonuçlar elde edilmiştir. XRD sonuçları ile azot ve Pt'e ait piklerin kristal yapıları gözlenmiş ve parçacık boyutu hesaplanmıştır. TEM görüntüleri ile yapıların küresel bir şekle sahip homojen dağılım sergilediği görülmüş ve ImageJ yazılım programı ile hesaplanan parçacık boyutunun XRD verileri kullanılarak Scherrer denklemi ile hesaplanan parçacık boyutunun birbirine yakın olduğu belirlenmiştir.

Raman sonuçları ile D ve G bant alanları belirlenmiş, sıcaklık arttıkça yapıda kusurun arttığı belirlenmiştir. BET sonuçlarına göre por çapları, yüzey alanları, por hacimleri, mikropor hacimleri ve azot adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi belirlenmiş. C/N 1:2 için sıcaklık artışıyla BET yüzey alanlarının azaldığı görülmüştür. En yüksek yüzey alanları C/N 1:1 için 600°C, 700°C ve 900°C'de görülmüştür. TGA sonuçları ile numunelerin termal dayanımı ve yüklenen Pt miktarları hakkında bilgi edinilmiştir. Sıcaklık artışıyla sentezlenen yapıların termal dayanımı artmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen katalizörlere ait fiziksel karakterizasyonlar yapılmıştır. Yakıt pili performans sonuçları ve çevrimsel voltametri ile elektrokimyasal karakterizasyonların yapılması sonucunda azot katkılı yapıların oksijen indirgenme reaksiyonuna etkisi daha detaylı olarak belirlenecektir.

Yapılan bu çalışmada hem C/N oranları hem de piroliz sıcaklıkları değiştirilerek farklı azot türlerine ve miktarlarına sahip azot katkılı karbon siyahı yapıları başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Farklı azot katkılama miktarlarının ve koşullarının elde edilen malzemenin özellikleri üzerinde oldukça fazla etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Literatürde sensör uygulamaları ya da taşınabilir vs. uygulamalar için farklı azot türlerinin öne çıktığı belirtilmiştir. Bu çalışmada yapılan XPS analiz sonuçlarıyla ortaya çıkan azot türleri ve miktarları farklı uygulamalar için baskın olan azot türleri ve bu türlerin karbon nanotüpler, lifler, gözenekli karbon ve aerogeller gibi farklı karbon yapılarının kullanımıyla yapılacak olan çalışmalar ile farklı yakıt pili çeşitleri,

süperkapasitörler ve lityum sülfür-lityum iyon bataryalar gibi çeşitli enerji depolama-dönüştürme cihazlarının performansları için azot katkısının etkisini içeren çalışmalara ışık tutabilir.



KAYNAKLAR

- Akbudak, S. 2012. Grafenin Keşfi, Nanobilim ve Nanotıp Bilim Dergisi, Hacettepe Üniversitesi, <http://www.nanott.hacettepe.edu.tr/nanobulten/16/Nanobulten16.pdf> (10.12.2018).
- Alegre, C., Sebastian, D., Galvez, M. E., Baquedano, E., Moliner, R., Arico, A.S., Baglio, V., Lazaro, M.J., 2017. N-Doped Carbon Xerogels as Pt Support for the Electro-Reduction of Oxygen. *Materials*, 10(9), 1092.
- Alkaya, L., Behçet, R., İlkılıç, C., 2008. Yakıt pilleri ve uygulama alanları. Doğu Anadolu Bölgesi Araştırmaları, http://www.academia.edu/31046238/Yakit_pilleri_ve_uygulama_alanlari (02.01.2019).
- Andujar, J.M. and Segura, F., 2009. Fuel Cells: History and Updating. A Walk along Two Centuries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13, 2309-2322.
- Antolini, E., 2009. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 88(1-2), 1-24.
- Bae, G., Youn, D. H., Han, S., Lee, J. S. 2013. The role of nitrogen in a carbon support on the increased activity and stability of a Pt catalyst in electrochemical hydrogen oxidation, *Carbon*, 51, 274–281.
- Bai, J., Zhu, Q., Lv, Z., Dong, H., Yu, J., Dong, L., 2013. Nitrogen-doped graphene as catalysts and catalyst supports for oxygen reduction in both acidic and alkaline solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 1413-1418.
- Banhart, F., Kotakoski, J., Krasheninnikov, A. V. 2011. Structural defects in graphene, *ACS Nano*, 5, 26–41.
- Bartholomew, C.H., 2001. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: General*, 212(1-2), 17-60.
- Bayrakçeken, A., 2008. Platinum and platinum-ruthenium based catalysts on various carbon supports prepared by different methods for PEM fuel cell applications. PhD Thesis, Middle East Technical University, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences, Ankara
- Chavan, S. L., Talange, D. B., 2017. Modeling and performance evaluation of PEM fuel cell by controlling its input parameters. *Energy*, 138, 437-445.
- Chen, X., Liang, Y., Wan, L., Xie, Z., Easton, C. D., Bourgeois, L., Wang, Z., Bao, Q., Zhu, Y., Tao, S., Wang, H., 2019. Construction of porous N-doped graphene layer for efficient oxygen reduction reaction. *Chemical Engineering Science*, 194, 36-44.
- Chen, Y., He, S., Liu, Y., Wang, D., Wang, Y., 2018. A self-sacrificed template synthesis of porous N doped carbon nanosheets and their electrochemical properties. *Materials Letters*, 230 (2018) 16–19.
- Chen, Y., Wang, J., Liu, H., Banis, M. N., Li, R., Sun, X., SHAM, T.K., Ye, S., Knights, S., 2011. Nitrogen Doping Effects on Carbon Nanotubes and the Origin of the Enhanced Electrocatalytic Activity of Supported Pt for Proton-Exchange Membrane Fuel Cells. *Phys. Chem. C*, 115, 3769–3776.
- Chen, Z., Higgins, D., Yu, A., Zhang, L., Zhang, J., 2011. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. *Energy & Environmental Science*, 4, 3167

- Chhinna, H., Campbell, S., Kesler, O., 2006. An oxidation-resistant indium tin oxide catalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources* 161(2), 893-900.
- Choi, C.H., Chung, M.W., Kwon, H.C., Park, S.H., Woo, S.I., Mater. J., 2013 B, N- and P, N-doped graphene as highly active catalysts for oxygen reduction reactions in acidic media. *Journal Of Materials Chemistry A*, 1, 3694-3699.
- Çelik, M., 2018. Pb Esaslı Pem Yakıt Pili Transferi. Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Çelik, S., 2017. Akış Kanalı Tasarımının Pem Yakıt Pili Performansına Etkilerinin İncelenmesi. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 7(1) 407-416
- Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., 2003. Yakıt pilleri. Tesisat mühendisliği dergisi, http://www1.mmo.org.tr/resimler/dosya_ekler/c7316929fe1545b_ek.pdf?dergi=205 (03.01.2019).
- Daş, E., 2014. Pem Yakıt Pilleri İçin İletken Polimer/Karbon Destekli Platin Katalizörlerin Mikrodalga Yöntemi İle Hazırlanması. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Daud, W. R.W., Rosli, R. E., Majlan, E. H., Hamid, S. A. A., Mohamed, R., Husaini, T., 2017. PEM fuel cell system control: A review. *Renewable Energy*, 113, 620-638
- Deng, X., Feng, Y., Li, H., Du, Z., Teng, Q., Wang, H., 2018. N-doped carbon quantum dots as fluorescent probes for highlyselective and sensitive detection of Fe³⁺ions. *Particuology*, 41, 94–100.
- Dicks, A.L., 2006. The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 156(2), 128-141.
- Doğan, H. 2014. “Grafit oksitin elektrokimyasal indirgenmesi ile grafen ve metal-grafen kompozit sentezi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi.
- Dresselhaus, MS., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhaus, G., Saito, R., 2010. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.* 10(3), 751-758.
- Ebbesen, T.W., Ajayan, P. M. 1992 Large-scale Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*, 358, 220–222.
- Ewels, C. P., and Glerup, M., 2005. A Review of Nitrogen Doping in CarbonNanotubes. *Journal of NanoscienceandNanotechnology*, 5, 1345-1363.
- Feng, L. Yang, L. Huang, Z. Luo, J. Li, M. 2013. Wang, D.; Chen, Y. Enhancing electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped graphene by active sites implantation, *Scientific Reports*, 3, 3306.
- Ferrari, A. C., Basko, D. M., 2013. Raman Spectroscopy As a VersatileTool for Studying the Properties of Graphene. *Nat. Nanotechnol.*,8, 235–246.
- Geng, D., Hu, Y., Li, Y., Li, R., Sun, X. 2012. One-pot solvothermal synthesis of doped graphene with the designed nitrogen type used as a Pt support for fuel cells, *Electrochem. Commun.*, 22, 65-68.
- Ghothi, M. Y., Javanmard, A., Solejmani, H. 2018. “Three dimensional metal/N-doped nanoplate carbon catalysts for oxygen reduction, the reason for using a layered nanoreactor”, *Scientific Reports*, 8, 3404.

- Gloaguen F., Leger J. M., Lamy C. 1997. Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates, *J. Appl. Electrochem*, 27, 1052-1060.
- Golberg, D., Bando, Y., Huang, Y., Terao, T., Mitome, M., Tang, C., Zhi, C., 2010. Boron nitride nanotubes and nanosheets. *ACS Nano*, 2010, 4(6), 2979–2993.
- Guha, A., Lu, W., Zawodzinski Jr, T.A., Schiraldi, D.A., 2007. Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells. *Carbon*, 45(7), 1506-1517.
- Guo, D., Xin, R., Zhang, Z., Jiang, W., Hu, G., Fan, M., 2018. N-doped hierarchically micro- and mesoporous carbons with superior performance in supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 291, 103-113.
- Guo, J. Liu, J. Dai, H. Zhou, R. Wang, T. Zhang, C. Ding, S. W, H-G. 2017. Nitrogen doped carbon nanofiber derived from polypyrrole functionalized polyacrylonitrile for applications in lithium-ion batteries and oxygen reduction reaction, *J Colloid Interface Sci.*, 507, 154-161.
- Güneş, S., 2008. Pem Yakıt Hücresi Katodunda Kullanılmak Üzere Platin Bazlı Üçlü Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Elektrokatalitik Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Hamann, C. H., Hamnett, A. and Vielstich, W., 1998. *Electrochemistry*", 1. Baskı, Wiley-VCH, Weinheim.
- He, Y., Han, X., Du, Y., Zhang, B., Xu, P., 2016. Heteroatom-Doped Carbon Nanostructures Derived from Conjugated Polymers for Energy Applications. *Polymer*
- Heidary, H., Jafar Kermani, M., Navvab-Khajeh-Hosseini, N., 2016. Performance analysis of PEM fuel cells cathode catalyst layer at various operating conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(47), 22274-22284.
- Hermann, A., Chaudhuri, T., Spagno, P., 2005. Bipolar plates for PEM fuel cells: A review. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 30(12), 1297-1302.
- Holton, O. T., Stevenson, J.W., 2013. The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Platinum Metals Review*, 57(4), 259-271.
- Hoque, M. .A., 2016. Advanced Heteroatom Doped Nanocarbon Materials as Platinum catalyst Supports for Fuel Cell. Doktora Tezi, Waterloo Üniversitesi, Kimya Mühendisliği (Nanoteknoloji), Kanada.
- Hou, S., Chi, B., Liu, G., Ren, J., Song, H., Liao, S. 2017. Enhanced performance of proton exchange membrane fuel cell by introducing nitrogen-doped CNTs in both catalyst layer and gas diffusion layer, *Electrochim. Acta*, 253, 142-150.
- Hupert, M., Muck, A., Wang, J., Stotter, J., Cvackova, Z., Haymond, S., Show, Y., Swain, G.M., 2003. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. *Diamond and Related Materials*, 12(10-11), 1940-1949.
- Hwu, H.H., Chen, J.G., 2003. Potential application of tungsten carbides as electrocatalysts. *A* 21, 1488-1493.
- Iijima, S. 1991. Synthesis of Carbon Nanotubes. *Nature*, 354, 56-58.
- Jalan, V., Taylor E.J., 1983. Importance of Interatomic Spacing in Catalytic Reduction of Oxygen in Phosphoric Acid. *Journal Of The Electrochemical Society*, 130(11), 2299-2302.

- Jang, J., and Bae, J., 2007. Carbon nanofiber/polypyrrole nanocable as toxic gas sensor. *Sensors and Actuators*, 122 , 7–13.
- Ji, L., Wang, J., Zuo, S., Chen, Z., 2017. In Situ Preparation of Pt Nanoparticles Supported on N-Doped Carbon as Highly Efficient Electrocatalysts for Hydrogen Production. *J. Phys. Chem. C*, 121, 8923–8930.
- Jiang, H.R., Zhao, T.S., Shi, L., Tan, P., An, L., 2016. First-Principles Study of Nitrogen-, Boron-Doped Graphene and Co-Doped Graphene as the Potential Catalysts in Nonaqueous Li–O₂Batteries. *The Journal Of Physical Chemistry*, 120(12), 6612–6618.
- Kaya, M.A., 2012. Proton Geçirgenli Polimerik Membranların Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Keller, N., Pietruszka, B., Keller, V., A new one-dimensional tungsten carbide nanostructured material. *Material Letters*, 2006, 60(13) , 1774– 1777
- Khajeh-Hosseini-Dalasm, N., Fesanghary, M., Fushinobu, K., Okazaki, K., 2012. A study of the agglomerate catalyst layer for the cathode side of a proton exchange membrane fuel cell: Modeling and optimization. *Electrochimica Acta*, 60, 55–65.
- Kicinski, W., Dziura, A., 2014. Heteroatom-doped carbon gels from phenols and heterocyclic aldehydes: Sulfur-doped carbon xerogels. *Carbon*, 75. 56–67.
- Kim, K., Lee, K., Kim, H., Cho, E., Lee, S., Lim, T., Yoon, S., Hwang, I., Jang, J., 2010. The effects of Nafion ionomer content in PEMFC MEAs prepared by a catalyst-coated membrane (CCM) spraying method. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 2119–2126.
- Kinoshita, K., 1988. *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley&Sons, 560 p, USA.
- Knözinger, H., Kochloefl, K., 2002. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry , 6th Edn., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Germany, 17.
- Konwer, S., and Dolui, S. K., 2010. Synthesis and characterization of polypyrrole/graphite composites and study of their electrical and electrochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 124 (1), 738–743.
- Konwer, S., Dolui, S.K., 2010. Synthesis and characterization of polypyrrole/graphite composites and study of their electrical and electrochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 738–743.
- Kunimoto, T., Inaba, M., Nakayama, Y., Ogata, K., Umebayashi, K., Tasaka, A., Iriyama, Y., Abe, T. and Ogumi, Z., 2006. Durability of perfluorinated ionomer
- Larminie, J., Dicks, A., 2003. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley&Sons, 406 p, USA.
- Li, J., Zhang, Y., Zhang, X., Han, J., Wang, Y., Gu, L., Zhang, Z., Wang, X., Jian, J., Xu, P., Song, B. 2015. Direct transformation from graphitic C₃N₄ to nitrogen-doped graphene: An efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 19626–19634.
- Li, J., Zhang, Y., Zhang, X., Han, J., Wang, Y., Gu, L., Zhang, Z., Wang, X., Jian, J., Xu, P., Song, B. 2015. Direct transformation from graphitic C₃N₄ to nitrogen-doped graphene: An efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 19626–19634.

- Liu, Z., Gan, L.M., Hong, L., Chen, W., Lee, J.Y., 2005. Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 139(1-2), 73-78.
- Liu, Z., Su, F., Zhang, X., Tay, S. W., 2011. Preparation and Characterization of PtRu Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Porous Carbon for Electrooxidation of Methanol. *Appl. Mater. Interfaces*, 3 (10), 3824–3830.
- Lui, C. H., Liu, L., Mak, K. F., Flynn, G. W., Heinz, T. F., 2009. Ultraflatgraphene. *Nature*, 462, 339-341.
- Luo, Z., Lim, S., Tian, Z., Shang, J., Lai, L., MacDonald, B., Fu, C., Shen, Z., Yu, T., Lin, J. 2011. Pyridinic n doped graphene: synthesis, electronic structure, and electrocatalytic property, *J. Mater. Chem.*, 21, 8038–8044.
- Mamtani, K., Jain, D., Dogu, D., Gustin, V., Gunduz, S., Co, A.C., Ozkan, U. S., 2018. Insights into oxygen reduction reaction (ORR) and oxygen evolution reaction (OER) active sites for nitrogen-doped carbon nanostructures (CNx) in acidic media. *Applied Catalysis B: Environmental*, 220, 88-97.
- Marr, C., Li, X., 1999. Composition and performance modelling of catalyst layer in a proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 77(1), 17-27.
- Memioğlu, F., 2012. Pem Yakıt Pili Katalizörleri İçin Destek Malzemesiolarak İletken Polimer/Karbon Kompozitlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Merzougui, B., Bukola, S., Zaffou, R. 2016. Further understanding of nitrogen-doped carbon catalytic property towards oxygen reduction reaction (ORR), *Mater. Today*, 3, 691-695.
- Min, M., Cho, J., Cho, K., Kim, H., 2000. Particle size and alloying effects of Pt-based alloy catalysts for fuel cell applications. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4211–4217
- Mukerjee, S., Srinivasan, S., 1993. Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 351(1-2), 201-224.
- Nagai, M., Yoshida, M., Tominaga, H., 2007. Tungsten and nickel tungsten carbides as anode electrocatalysts. *Electrochim. Acta*, 52(17), 5430–5436.
- Othman, R., Dicks, A.L., Zhu, Z., 2012. Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 37(1), 357-372.
- Özgür, T. ve Yakaryılmaz, A. C., 2018. A review: Exergy analysis of PEM and PEM fuel cell based CHP systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(38), 17993-18000.
- Pandolfo, A.G., Hollenkamp, A.F. 2006. Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power. Sources*, 157, 11–27.
- Panizza, M., G. Cerisola, G., 2005. *Electrochim. Acta* , 51 , 191-199 .
- Paraknowitsch, J.P. and Thomas, A., 2013. Doping carbons beyond nitrogen: an overview of advanced heteroatom doped carbons with boron, sulphur and phosphorus for energy applications. *Energy & Environmental Science*, 6, 2839.
- Pimenta, M. P., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S., Cancado, L.G., Jorio, A., Saito, R., 2007. Studying Disorder in Graphite-Based Systems by Raman Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9(11), 1276–1291.
- Praneeth, I. S., Das, A., Liou F., 2012. Design of metallic bipolar plates for PEM fuel cells. A National University Transportation Center At Missouri University Of

- Science and Technology, https://transportation.mst.edu/media/research/transportation/documents/R231_Isanaka.pdf (04.12.2018).
- Qi, Z., Lefebvre, M.C., Pickup P.G. 1998. Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459, 9-14.
- Ralph, T.R., Hogarth, M.P., 2002. Catalysis for low temperature fuel cell Platinum Metals Review, 46(1), 3-14.
- Reijenga, J.C., 2003. The Wondrous World of Carbon Nanotubes. Eindhoven University of Technology.
- Reyimjan A. S., Alfred B. A., Nalini P. S., Swaminatha P. K., Branko N. P. 2006. O₂ Reduction on Graphite and Nitrogen-Doped Graphite: Experiment and Theory, *J. Phys. Chem. B*, 110, 1787-1793.
- Samancı, M., 2015. Süperkapasitörler İçin Karbon Aerojel, Karbon Kserojel Ve Polipirol Kompozitlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- San, F., Özdemir, S., Örs, N., Kalafatoğlu, E. ve Bahar, T., 2001. Hidrojen Yakıt Pilleri: Otomotiv Endüstrisindeki Uygulamalar ve Geleceği, TÜBİTAK.
- Serp, P., Corrias, M., Kalck, P., 2008. CN_x nanotubes as catalyst support to immobilize platinum nanoparticles for methanol oxidation. *Journal of Materials Chemistry* 18(15), 1747-1750.
- Shao, Y., Liu, J., Wang, Y., Lin, Y., 2009. Novel catalyst support materials for PEM fuel cells: current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry*. 19, 46-59.
- Shao, Y., Yin, G., Gao, Y., 2007. Understanding and Approaches for the Durability Issues of Pt-Based Catalysts for PEM Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 171, 558-566.
- Shao, N. G., Jung, Y.C., Yoo, H. J., Cho, J.W. J., 2007. Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape-memory properties of polyurethane nanocomposites. *Composites Science and Technology*, Volume 67(9), 1920-1929.
- Shariff, A.M. Beshir, D.M. Bustam, M.A. Maitera, S., 2010. Some Studies on the Synthesis and characterization of Carbon Aerogel. The Indian Ceramic Society.
- Shariff, A.M. Beshir, D.M. Bustam, M.A. Maitera, S., 2010. Some Studies on the Synthesis and characterization of Carbon Aerogel. The Indian Ceramic Society.
- Sharifi, T., Nitze, F., Barzegar, H.R., Tai, C. W., Mazurkiewicz, M., Malolepszy, A., Stobinski, L., Wågberg, T. 2012. Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating xps and raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion, *Carbon*, 50, 3535–3541.
- Shen, W., and Fan, W., 2013. Nitrogen-containing porous carbons: synthesis and application. *Journal of Materials Chemistry A*, 1, 999.
- Sing, K. S. W., 1982. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 54, 2201-2218.
- Song, J., Gordin, M. L., Xu, T., Chen, S., Yu, Z., Sohn, H., Lu, J., Ren, Y., Duan, Y., Wang, D. 2015. Strong lithium polysulfide chemisorption on electroactive sites of nitrogen-doped carbon composites for high-performance lithium-sulfur battery cathodes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 4325–4329.

- Su, F., Tian, Z., Poh, C. K., Wang, Z., Lim, S. H., Liu, Z., Lin, J., 2010. Pt Nanoparticles Supported on Nitrogen-Doped Porous Carbon Nanospheres as an Electrocatalyst for Fuel Cells. *Chem. Mater.*, 22, 832–839.
- Subramanian, N. P., Li, X., Nallathambi, V., Kumaraguru, S. P., Colon-Mercado, H., Wu, G., Lee, J., Popov, B. N., 2009. Nitrogen-Modified Carbon-Based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Power Sources*, 188, 38–44
- Şenol, R., Üçgül, İ., Acar, M., Yakıt Pili Teknolojisindeki Gelişmeler ve Taşıtlara Uygulanabilirliğinin İncelenmesi, *Mühendis ve Makina* 47(563), 2006.
- Walker, P. L., Thrower, P. A. 1981. *Chemistry and Physics of Carbon* (16). New York: CRC
- Wang L. and Yang, R. T., 2009. Hydrogen Storage Properties of N-Doped Microporous Carbon. *J. Phys. Chem. C*, 113 (52), 21883–21888.
- Wang, H., Maiyalagan, T., Wang, X. 2012. Review on Recent Progress in Nitrogen Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications, *ACS Catal.*, 2, 781–794.
- Wang, Y., Chen, K. S., Mishler, J., Cho, S. C., Adroher, X. C., 2011. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: Technology, applications and needs on fundamental research. *Applied Energy*, 88(4), 981-1007.
- Wang, Y.J., Wilkinson, D.P., Zhang, J., 2011. Noncarbon Support Materials for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Electrocatalysts. *Chemical Reviews*, 111(12), 7625-7651.
- Wu, G., Li, D., Dai, C., Wang, D., Li, N., 2007. Well-Dispersed High-Loading Pt Nanoparticles Supported by Shell-Core Nanostructured Carbon for Methanol Electrooxidation. *Langmuir*, 24, 3566-3575
- Wu, J., Chao, J., Yang, Z., Tian, J., Yang, R., 2015. Synthesis of phosphorus-doped carbon hollow spheres as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction. *Carbon*, 82, 562-571.
- Xiao, J., Kuang, Q., Yang, S., Xiao, F., Wang, S., Guo, L., 2013. Surface structure dependent electrocatalytic activity of Co₃O₄ anchored on graphene sheets toward oxygen reduction reaction. *Scientific Reports*, 3, 2300.
- Xu, J., Dong, G., Jin, C., Huang, M., Guang, L., 2013. Sulfur and Nitrogen Co-Doped, Few-Layered Graphene Oxide as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Pub. Soc. Europe*, 6, 493-499
- Xu, P., Han, X., Zhang, B., Du, Y., Wang, H.L., 2014. Multifunctional polymer-metal nanocomposites via direct chemical reduction by conjugated polymers.. *Chemical Society Reviews*, 43, 1349–1360
- Xu, X., Yuan, T., Zhou, Y., Li, Y., Lu, J., Tian, X., Wang, D., Wang, J., 2014. Facile synthesis of boron and nitrogen-doped graphene as efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 16043-16052.
- Yanjiao M., Hui W., Julian K., Vladimir L., Shan J., Xuefeng M., Qizhao W., Rongfang W. 2014. Ultrafine iron oxide nanoparticles supported on N-doped carbon black as an oxygen reduction reaction catalyst, *international journal of hydrogen energy*, 39, 4777-4782.
- Yıldırım, Y., 2011. Yakıt pilleri ders notları. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi. Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendislik Bölümü.

- Zhai, Y., Zhu, Z., Dong, S., 2015. Carbon-Based Nanostructures for Advanced Catalysis. *ChemCatChem Minireviews*, 7, 2806-2815.
- Zhang, J., and Dai, L., 2015. Heteroatom-Doped Graphitic Carbon Catalysts for Efficient Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction. *ACS Catalysis*, 5(12), 7244-7253.
- Zhang, S., Yuan, X. Z., Hin, J. Ng. C., Wang, H., Friedrich, K. A., Schulze, M., 2009. A review of platinum-based catalyst layer degradation in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 194(2), 588-600.
- Zhang, Y., Ge, J., Wang, L., Wang, D., Ding, F., Tao, X., Chen, W. 2013. Manageable N-doped graphene for high performance oxygen reduction reaction, *Nature*, 3, 2771.
- Zhou, L., Yang, Z., Yang, J., Wu, Y., Wei, D., 2017. Facile syntheses of 3-dimension graphene aerogel and nanowalls with high specific surface areas, *Chemical Physics Letters*, 677, 7-12.
- Zhou, W., Zhou, J., Zhou, Y., Lu, J., Zhou, K., Yang, L., Tang, Z., Li, L., Chen, S., 2015, N-Doped Carbon-Wrapped Cobalt Nanoparticles on N-Doped Graphene Nanosheets for High-Efficiency Hydrogen Production. *Chem. Mater.*, 27, 2026–2032
- Zhuang, S. Nunna, B. B. Mandal, D. Lee, E. S. 2017. “A review of nitrogen-doped graphene catalysts for proton exchange membrane fuel cells-synthesis, characterization, and improvement”, *Nano-Structures & Nano-Objects*, Baskıda.

ÖZGEÇMİŞ

Erzurum'da 1993 yılında doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. Atatürk Üniversitesi Yabancı Diller Yüksekokulu'nda 2011-2012 yılları arasında İngilizce hazırlık eğitimi aldı. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nden, 2016 yılında, Kimya mühendisi ünvanıyla mezun oldu. Yüksek Lisans eğitimine 2017 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Proses ve Reaktör Tasarımları Anabilim Dalı'nda başladı.

