

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ  
ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI DESTEK MALZEMELERİ İLE HAZIRLANMIŞ  
KOBALT FİTALOSİYANİN KATALİZÖRÜNÜN ÜRETİMİ  
KARAKTERİZASYONU VE PEM YAKIT PİLİ  
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**SÜMEYYE DURSUN**

**KOCAELİ 2019**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ**  
**ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FARKLI DESTEK MALZEMELERİ İLE HAZIRLANMIŞ**  
**KOBALT FİTALOSİYANİN KATALİZÖRÜNÜN ÜRETİMİ**  
**KARAKTERİZASYONU VE PEM YAKIT PİLİ**  
**PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**SÜMEYYE DURSUN**

**Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY**

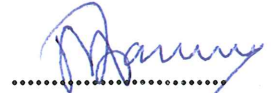
**Danışman, Kocaeli Üniv.**

**Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.**

**Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU**

**Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniv.**



**Tezin Savunulduğu Tarih: 25.12.2019**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Ramiz Gültekin AKAY'a,

Yürütücüsü olduğu TÜBİTAK projesinde bana çalışma olanağı sunduğu ve yüksek lisans eğitimim süresince yol göstericiliği ve desteğinden dolayı ikinci tez hocam olan Doç. Dr. Mehmet Süha YAZICI'ya

Çalışmalarım boyunca önerileriyle bana destek olan yakıt pili grubu yöneticisi Doç. Dr. Fatmagül Boyacı SAN'a,

Yakıt pili grubundaki hocalarım Doç. Dr. Emin OKUMUŞ, Murat KILIÇ, Dr. Çiğdem KARADAĞ ve Betül Erdör TÜRK'e,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında gösterdikleri destek ve yardımlarından dolayı Aydın CANBAŞA ve Ebru ÖZEN'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, attığım her adımda yanımda olan annem, babam ve kardeşime verdikleri destekleri, sevgileri ve fedakarlıkları için teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, TÜBİTAK 1003-Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı kapsamında yürütülen 215M302 kodlu proje tarafından desteklenmiştir.

Ocak-2020

Sümeyye DURSUN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iii
TABLolar DİZİNİ .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	vii
ÖZET .....	viii
ABSTRACT .....	ix
GİRİŞ .....	1
1. YAKIT PİLLERİ VE KARBON BAZLI DESTEK MALZEMELERİ .....	3
1.1. Yakıt Pilleri .....	3
1.2. Karbon Bazlı Katalizör Destek Malzemeleri .....	4
2. YAKIT PİLİNDE N <sub>4</sub> YAPILI MAKRO HALKALI ELEKTROKATALİZÖRLER .....	8
2.1. Oksijen İndirgeme Reaksiyonu (ORR) Mekanizması .....	8
2.2. Makro Halkalı Katalizörler ile Yapılan Çalışmalar .....	11
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	14
3.1. Kullanılan Kimyasallar .....	14
3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi ile Grafen Üretimi .....	15
3.3. Katalizör Üretimi .....	17
3.4. Katalizör Çalışmalarında Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri .....	18
3.5. Yakıt Pili Çalışması .....	22
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	28
4.1. Fiziksel Karakterizasyon .....	28
4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon .....	34
4.2.1. Döner disk elektrot (RDE) analizi .....	34
4.2.2. Yakıt pili testleri .....	40
4.2.2.1. Solvent etkisi .....	40
4.2.2.2. Isıl işlem sıcaklığı etkisi .....	41
4.2.2.3. Destek malzeme etkisi .....	43
4.2.2.4. Destek malzemesindeki metal oranı etkisi .....	48
4.2.2.5. Basınç etkisi .....	50
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	52
5.1. Sonuçlar .....	52
5.2. Öneriler .....	53
KAYNAKLAR .....	55
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER .....	60
ÖZGEÇMİŞ .....	61

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Yakıt pili türleri, gerçekleşen reaksiyonlar, çalışma sıcaklıkları.....	3
Şekil 1.2.	Grafen yapısı.....	5
Şekil 1.3.	(a) Tek duvarlı karbon nanotüp (b) çok duvarlı karbon nanotüp.....	6
Şekil 1.4.	Karbon siyahı.....	7
Şekil 2.1.	(a) Kobalt ftalosiyanın (b) kobalt porfirin kimyasal yapısı.....	10
Şekil 3.1.	TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde kurulan CVD sistemi.....	15
Şekil 3.2.	Kuars tüp içine yerleştirilmiş nikel köpük.....	16
Şekil 3.3.	Nikel köpük üzerinden grafen transferi (a) nikel köpük üzerinde biriktirilmiş grafen (b) nitrik asit içinde çözülmüş grafen (c) asitten arındırılmış grafen.....	16
Şekil 3.4.	Kobalt ftalosiyanın katalizörünün hazırlanması.....	17
Şekil 3.5.	SEM cihazı.....	18
Şekil 3.6.	TEM cihazı.....	19
Şekil 3.7.	ICP cihazı.....	19
Şekil 3.8.	XRD cihazı.....	20
Şekil 3.9.	TGA cihazı.....	20
Şekil 3.10.	GAMRY Reference 600 elektrokimyasal ölçüm sistemi.....	21
Şekil 3.11.	Elektrokarakterizasyon çalışmalarında kullanılan elektrotlar ve hücre.....	21
Şekil 3.12.	PEM yakıt pili.....	23
Şekil 3.13.	Vakum etüvü.....	24
Şekil 3.14.	Kaplama yapılmış gaz difüzyon tabakası.....	25
Şekil 3.15.	Carver marka pres cihazı.....	25
Şekil 3.16.	Membran elektrot ünitesi.....	26
Şekil 3.17.	Yakıt pili sistemi.....	26
Şekil 3.18.	Geri basınç sistemi.....	27
Şekil 4.1.	CoPc TGA analizi.....	30
Şekil 4.2.	(a) CoPc (b) CoPc-500 °C (c) CoPc-800 °C (d) G/CoPc-500 °C (e) G/CoPc-800 °C katalizörlerinin XRD grafiği.....	29
Şekil 4.3.	CoPc/CNT katalizörünün (a, b) ısıl işlem öncesi (c, d) 800 °C ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü (e, f) 800 °C ısıl işlemli TEM görüntüsü.....	30
Şekil 4.4.	CoPc/Vulcan katalizörünün (a, b) ısıl işlem öncesi (c, d) 800 °C ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü (e, f) 800 °C ısıl işlemli TEM görüntüsü.....	31
Şekil 4.5.	CoPc/grafen katalizörünün (a, b) ısıl işlem öncesi (c, d) 800 °C ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü (e, f) 800 °C ısıl işlemli TEM görüntüsü.....	32
Şekil 4.6.	800 °C ısıl işlemli (a) CoPc/Vulcan-grafen (b) CoPc/CNT-grafen (c) CoPc/Vulcan-CNT katalizörlerinin SEM görüntüsü.....	33

Şekil 4.7. CoPc/CNT katalizörünün farklı sıcaklıklardaki döngülü voltametrisi (b) 800 °C ısıtılmış işlemli CoPc/CNT (c) 650 °C ısıtılmış işlemli CoPc/CNT (d) 500 °C ısıtılmış işlemli CoPc/CNT katalizörlerinin farklı dönme hızlarında LSV grafikleri.....	36
Şekil 4.8. (a) CoPc/Vulcan katalizörünün farklı sıcaklıklardaki döngülü voltametrisi (b) 800 °C ısıtılmış işlemli CoPc/Vulcan (c) 650 °C ısıtılmış işlemli CoPc/Vulcan (d) 500 °C ısıtılmış işlemli CoPc/Vulcan katalizörlerinin farklı dönme hızlarında LSV grafikleri.....	37
Şekil 4.9. CoPc/grafen katalizörünün farklı sıcaklıklardaki döngülü voltametrisi (b) 800 °C ısıtılmış işlemli CoPc/grafen (c) 650 °C ısıtılmış işlemli CoPc/grafen (d) 500 °C ısıtılmış işlemli CoPc/grafen katalizörünün farklı dönme hızlarında LSV grafikleri.....	38
Şekil 4.10. (a) 800 °C ısıtılmış işlemli CoPc/grafen, CoPc/CNT ve CoPc/Vulcan katalizörlerinin LSV grafikleri.....	39
Şekil 4.11. CoPc/Vulcan-CNT, CoPc/Vulcan-grafen ve CoPc/CNT-grafen döngülü voltametrisi (b)CoPc/Vulcan-CNT (c) CoPc/CNT-grafen (d) CoPc/Vulcan-grafen katalizörlerinin LSV grafikleri.....	40
Şekil 4.12. Farklı solvent kullanılarak hazırlanan CoPc/grafen katalizörünün polarizasyon eğrileri.....	41
Şekil 4.13. CoPc/Vulcan (%5Co) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki polarizasyon eğrileri.....	42
Şekil 4.14. CoPc/CNT (%5Co) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki polarizasyon eğrileri.....	43
Şekil 4.15. CoPc/grafen (%5Co) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki polarizasyon eğrileri.....	43
Şekil 4.16. Vulcan-CNT, Vulcan-grafen ve Vulcan ile hazırlanan katalizörlerin polarizasyon eğrileri.....	44
Şekil 4.17. CoPc/CNT-grafen, CoPc/Vulcan-CNT ve CoPc/CNT ile hazırlanan katalizörlerin polarizasyon eğrileri.....	45
Şekil 4.18. CoPc/CNT-grafen, CoPc/Vulcan-grafen ve CoPc/grafen ile hazırlanan katalizörlerin polarizasyon eğrileri.....	46
Şekil 4.19. CNT, grafen, Vulcan, CNT-Grafen, Vulcan-grafen ve Vulcan-CNT ile hazırlanan katalizörlerin V-akım yoğunluğu grafiği.....	47
Şekil 4.20. CNT, grafen, Vulcan, CNT-grafen, Vulcan-grafen ve Vulcan-CNT ile hazırlanan katalizörlerin güç yoğunluğu-akım yoğunluğu grafiği.....	47
Şekil 4.21. Farklı Co oranlarında hazırlanan CoPc/grafen katalizörlerinin polarizasyon eğrileri .....	48
Şekil 4.22. Farklı Co oranlarında hazırlanan CoPc/CNT katalizörlerinin polarizasyon eğrileri .....	49
Şekil 4.23. CoPc/Vulcan-grafen katalizörünün farklı basınç değerlerindeki polarizasyon eğrileri.....	49
Şekil 4.24. CoPc/Grafen, CoPc/CNT, CoPc/Vulcan ve CoPc/Vulcan-CNT katalizörlerinin farklı basınçlarda 0,3 V değerinde akım değerleri.....	50

Şekil 4.25. CoPc/Vulcan-CNT katalizörünün farklı basınç değerlerindeki V-akım yoğunluğu grafiği.....	51
Şekil 4.26. CoPc/Grafen, CoPc/CNT, CoPc/Vulcan ve CoPc/Vulcan-CNT katalizörlerinin farklı basınçlarda 0,3 V değerinde akım değerleri.....	51



## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasallar ve elektrot malzemeleri .....	14
Tablo 4.1. Farklı destek malzemeleri ve ısıl işlem sıcaklıklarında ile hazırlanan katalizörlerin MEÜ çalışmaları.....	28
Tablo 4.2. Katalizörlerin ısıl işlem öncesi ve sonrası ICP sonuçları.....	34





## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E	: Pil gerilimi, (V)
e <sup>-</sup>	: Elektron
F	: Faraday Sabiti, (C/kmol)
i	: Akım yoğunluğu, (mA/cm <sup>2</sup> )
n	: Tepkimedeki elektron sayısı
T	: Sıcaklık, (°C)
θ	: Kristalin atom düzlemi ile gelen ısın arasındaki açı, (°)

### Kısaltmalar

CNT	: Carbon nanotube (Karbon Nanotüp)
CoPc	: Cobalt Phthalocyanine (Kobalt Ftalosiyanın)
CoPh	: Cobalt Porphyrin (Kobalt Porfirin)
CuPc	: Copper Phthalocyanine (Bakır Ftalosiyanın)
CV	: Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametre)
CVD	: Chemical Vapor Deposition (Kimyasal Buhar Biriktirme)
DKE	: Doymuş Kalomel Elektrot
EKYP	: Ergimiş Karbonat Yakıt Pili
FAYP	: Fosforik Asit Yakıt Pili
FePc	: Iron Phthalocyanine (Demir Ftalosiyanın)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma Optic Emission Spectrometry (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometre)
KOYP	: Katı Oksit Yakıt Pili
MEÜ	: Membran Elektrot Ünitesi
NiPc	: Nickel Phthalocyanine (Nikel Ftalosiyanın)
ORR	: Oxygen Reduction Reaction (Oksijen İndirgenme Reaksiyonu)
PEMYP	: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili
SEM	: Scanning Electrode Miscoscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SHE	: Standart Hidrojen Elektrot
TEM	: Transmission Electron Microscopy (Geçirmeli Elektron Mikroskobu)
XRD	: X-ray Diffraction (X-ışını Kırınımı)

# FARKLI DESTEK MALZEMELERİ İLE HAZIRLANMIŞ KOBALT FİTALOSİYANİN KATALİZÖRÜNÜN ÜRETİMİ KARAKTERİZASYONU VE PEM YAKIT PİLİ PERFORMANSININ İNCELENMESİ

## ÖZET

Proton değişim membranlı yakıt pillerinde (PEMYP) en yaygın kullanılan katalizör karbon destekli platin katalizörlerdir. Platin bazlı katalizörlerin yüksek maliyeti PEM yakıt pillerinin ticarileşmesinde engel oluşturmaktadır. Bu nedenle, yüksek aktiviteli ve maliyeti düşük katalizörlerin geliştirilmesi önemli araştırma konusudur.

Bu çalışmada, PEM yakıt pilleri için karbon yapılı farklı destek malzemeleri ile hazırlanan kobalt ftalosiyaninin (CoPc) oksijen indirgeme katalizörü olarak kullanımı amaçlanmıştır. Bu kapsamda, Vulcan-XC72, karbon nanotüp (CNT), CVD grafen ve bu malzemelerin ikili karışımları destek malzemesi olarak kullanılarak performans karşılaştırması yapılmıştır. Grafen kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle üretilmiştir. Karbon destekli CoPc katalizörleri emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. ICP-OES, TGA, XRD, SEM, TEM ve CV teknikleri kullanılarak fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlar yapılmıştır. Katalizörlerin katot performansları yakıt pili testleri ile ölçülmüştür. Isıl işlem sıcaklığının etkisini incelemek için 3 farklı sıcaklık (800 °C, 650 °C ve 500° C) çalışılmış ve en iyi performans 800 °C ısıl işlem ile elde edilmiştir. CoPc/grafen, CoPc/Vulcan-grafen, CoPc/CNT-grafen, CoPc/CNT, CoPc/Vulcan, CoPc/Vulcan-CNT sıralamasında yakıt pili performansında artış gözlemlenmiştir. 60 °C hücre sıcaklığında, %100 nemde 5 psi geri basınçta elde edilen en iyi güç yoğunlukları sırasıyla 32, 171, 179, 189, 296, 303 mW/cm<sup>2</sup> dir. CVD grafen kütle transferini engelleyerek performansı düşürdüğü gözlemlenmiştir. Vulcan'ın CNT ile hibritleşmesi performansı iyileştirmiştir. 0, 5, 15, 25 psi değerlerinde geri basınç etkisi incelenmiş ve geri basıncın artırılmasının hücre performansını artırdığı gözlemlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Grafen, Karbon Nanotüp, Kobalt Ftalosiyanin, PEMYP, Vulcan.

## **PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND THE PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELL PERFORMANCE ANALYSES OF COBALT PHTHALOCYANINE CATALYST PREPARED WITH DIFFERENT SUPPORT MATERIALS**

### **ABSTRACT**

The most widely used catalyst in proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is carbon supported platinum catalysts. The high cost of platinum-based catalysts prevents the commercialization of PEM fuel cells. That is why development of high activity and low cost catalysts is an important research topic.

The aim of this study is to use cobalt phthalocyanine (CoPc) as oxygen reduction reaction catalyst prepared with different carbon-structured support materials for PEM fuel cells. In this scope, performance comparisons were made in which Vulcan-XC72, carbon nanotube and CVD graphene and their binary mixtures were used as support material. Graphene was produced by chemical vapor deposition method. Carbon supported CoPc catalysts were prepared by impregnation method. Physical and electrochemical characterizations of prepared catalyst were investigated by ICP-OES, TGA, XRD, SEM, TEM and CV techniques. The cathode performances of the catalysts were measured by fuel cell tests. Three different temperatures (800 °C, 650 °C and 500 °C) were studied to examine the effect of heat treatment temperature and the best performance was obtained by 800 °C heat treatment. Increase in fuel cell performance was observed in the following order CoPc/graphene, CoPc/Vulcan-graphene, CoPc/CNT-graphene, CoPc/CNT, CoPc/Vulcan, CoPc/Vulcan-CNT. The best power densities at 60 °C cell temperature, 100% humidity, 5 psi back pressure were found as 32, 171, 179, 189, 296, 303 mW/cm<sup>2</sup>, respectively. It was observed that CVD graphene has reduced the performance because of mass transport limitations. Hybridization Vulcan with CNT improved performance. The back pressure effect at 0, 5, 15, 25 psi was investigated and fuel cell performance was improved as increase in backpressure.

**Keywords:** Graphene, Carbon Nanotube, Cobalt Phthalocyanine, PEMFC, Vulcan.

## GİRİŞ

Artan dünya nüfusu ve teknolojik gelişmeler ile insanoğlunun en önemli gereksinimi olan enerji kaynakları hızla tüketilmektedir. Mevcut ve gelecekteki enerji ihtiyacını karşılayabilmek ve daha temiz bir çevre için yeni enerji kaynakları ve üretim proseslerine duyulan ihtiyaç artmıştır. Bu noktada, hidrojenin veya hidrojen içerikli bileşiklerin oksitleyici ile etkin kullanımıyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren yakıt pilleri önemli enerji dönüşüm sistemi olarak son yılların araştırma konusu olmuştur. Yakıt pilleri geleneksel enerji üretim sistemleri ile karşılaştırıldığında düşük emisyon, yüksek verim, yakıt esnekliği, temiz ve kesintisiz enerji üretimi gibi birçok üstün özelliğe sahiptir.

Yakıt pilleri kullanılan elektrolit türüne göre sınıflandırılır. Proton değişim membranlı yakıt pili (PEMYP) düşük çalışma sıcaklığı, yüksek güç yoğunluğu gibi avantajlarından dolayı literatürde oldukça çalışılmıştır. PEM yakıt pilinin bu üstün özelliklerine rağmen, ticarileşmesinin önündeki en büyük engel maliyetidir. PEM yakıt pili maliyet analizi yapıldığında en yüksek maliyeti katalizör tabakası oluşturmaktadır. Günümüz teknolojisinde, PEM yakıt pillerinde en çok kullanılan katalizör, yüksek oranda dağınık Pt nanopartiküllerdir. Pt bazlı katalizörlerin, yüksek maliyet, kirletici maddelere karşı duyarlılık ve Pt çözünmesi gibi birtakım dezavantajları vardır. Bu nedenle, yeni katalizörleri keşfetmek, katalizör aktivitesini ve dayanıklılığını geliştirmek, katalizör maliyetini azaltmak, PEM yakıt pili teknolojisini ticarileştirmede başlıca unsurlardır. Pt grubu elektrokatalizörlere alternatif olarak, kobalt ftalosiyanın (CoPc) ticari olarak uygulanabilir olası çözümler olarak araştırılmıştır.

Yakıt pillerinde katalizörün etkinliğini artırabilmek için destek malzemeleri kullanılmaktadır. Karbon siyahı, yüksek özgül yüzey alanı ve kolay üretimi ile yakıt pillerinde en çok kullanılan katalizör desteğidir. Fakat uzun süreli çalışmalar için düşük stabiliteye sahiptir. Karbon siyahına alternatif olarak karbon nanotüp ve grafen araştırılmıştır. Bunların arasında, yüksek yüzey alanına ve mükemmel mekanik ve

elektriksel özelliklere sahip olan grafen araştırmacıların ilgi odağı olmuştur.

Bu tez çalışmasında PEM yakıt pilinin katot tarafında gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu için kobalt ftalosiyanın karbon desteği üzerinde emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Destek malzemesi olarak Vulcan-XC72, çok duvarlı karbon nanotüp, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile üretilmiş grafen bu destek malzemelerinin hibritleri kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörlerin fiziksel ve elektrokimyasal test analizleri yapılarak karşılaştırılmıştır. Tezin birinci bölümünde destek malzemelerinden bahsedilmiş, ikinci bölümünde makrohalkalı katalizörlere dair literatür araştırmasına yer verilmiş, üçüncü blmde ise tez kapsamında kullanılan kimyasallar, CVD yöntemi ile grafen üretimi, katalizör hazırlanması ve karakterizasyon çalışmaları hakkında bilgi verilmiştir. Dördüncü blmde, elde edilen veriler açıklanmış ve tartışılmıştır. Son blmde ise gelecek çalışmalar için önerilerde bulunulmuştur.

## 1. YAKIT PİLLERİ VE KARBON BAZLI DESTEK MALZEMELERİ

### 1.1. Yakıt Pilleri

Yakıt pili, hidrojenin veya hidrojen içerikli bileşiklerin bir oksitleyici madde ile reaksiyonu sonucunda doğrudan kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren bir elektrokimyasal hücredir. Elektrolit türüne göre sınıflandırma yapıldığında 5 çeşit yakıt pili çeşidi mevcuttur:

#### 1. Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pili (PEMYP)

Doğrudan Metanol Yakıt Pili (DMYP)

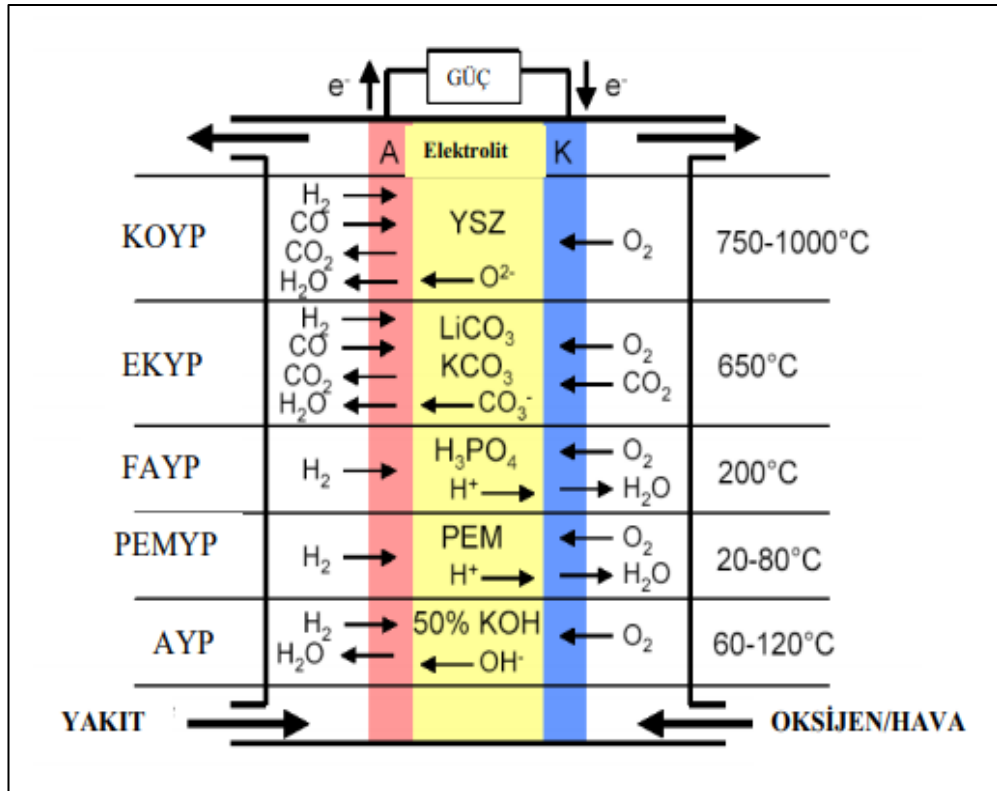
Doğrudan Sodyum Borhidrüllü Yakıt Pili (DSBYP)

#### 2. Ergimiş Karbonat Yakıt Pili (EKYP)

#### 3. Fosforik Asit Yakıt Pili (FAYP)

#### 4. Alkali Yakıt Pili (AYP)

#### 5. Katı Oksitli Yakıt Pili (KOYP)



Şekil 1.1. Yakıt pili türleri

Yakıt pilleri bir anot, bir katot ve yakıt pilinin iki tarafı arasında iyonların hareket etmesini sağlayan bir elektrolitten oluşur. Hücreyi binlerce saat çalıştırabilmek için katalizörün gerekli dayanıklılık ve kararlılıkta olması gereklidir. Bunların yanında, büyük miktarlarda kolay üretilebilir ve ekonomik olmaları da gerekir.

Yapılan araştırmalar aktiflik açısından PEM yakıt pilleri için en iyi katalizörün platin içeren katalizörler olduğunu göstermektedir. Ancak platinin pahalı olması ve yakıt pillerinin ticarileşmesiyle beraber tükenmesiyle karşı karşıya kalınacağından platine alternatif olabilecek katalizörler üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bununla beraber, azot bağlı geçiş metali makro halkalı elektrokatalizörlerin (M-N<sub>x</sub>) yapılarını anlayabilmek, asidik ve alkali ortamda meydana gelen oksijen indirgeme reaksiyonunda kullanılabilmesi için önemli çalışmalar yürütülmüştür (Mamuru ve diğ., 2010).

## **1.2. Karbon Bazlı Katalizör Destek Malzemeleri**

Bir yakıt pilinde kullanılan karbon desteğinin ideal özellikleri (Liu ve diğ.,2006):

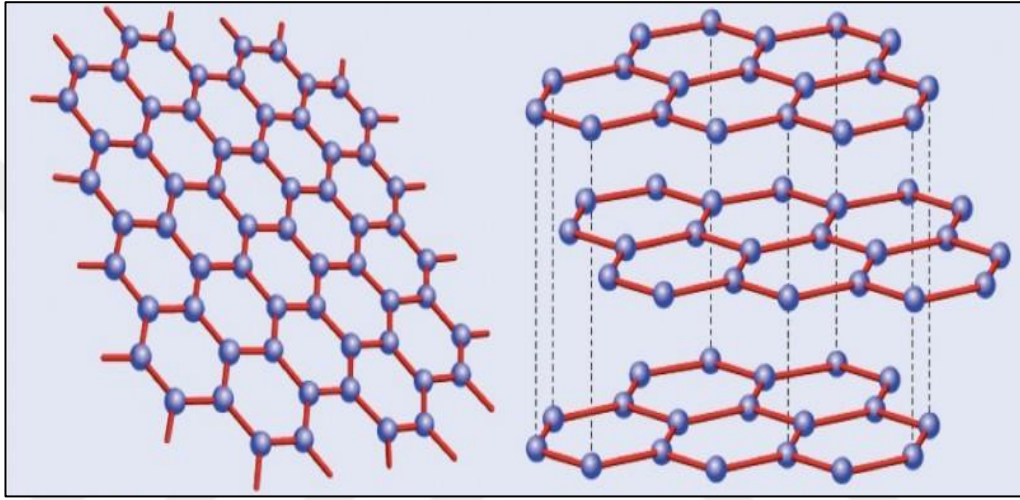
- Yüksek düzeyde katalizör dispersiyonu için yüksek spesifik yüzey alanı,
- Reaktan ve yan ürünlerin yeterli difüzyonu için uygun gözenek yapısı,
- Elektrokimyasal reaksiyonlar sırasında elektron transferini kolaylaştırmak için elektriksel iletkenlik,
- Katalizör nanopartikülleri ve karbon desteği arasında iyi bir etkileşim için uygun yüzey kimyası,
- Yüksek korozyon direnci olmalıdır.

Karbon malzemeleri hem asidik hem de bazik ortamdaki kararlılıkları, yüksek korozyon direnci, yüzey özellikleri nedeniyle katalizör desteği olarak kullanılır. Çeşitli katalitik işlemlerde aktif karbon, karbon siyahı, grafit ve grafitleştirilmiş malzemeler kullanılmıştır. Karbon destekleri kütle taşınımı, katalizör tabakası elektrik iletkenliği, aktif elektrokimyasal alan ve operasyon sırasında metal nanoparçacık stabilitesini değiştirerek yakıt pili katalizörlerinin performansını da etkileyebilir (Hall ve diğ., 2004). Bu nedenle, karbon desteklerin optimizasyonu PEM yakıt pili teknolojisinin geliştirilmesinde çok önemlidir. Bu anlamda, aktif katalizör elde etmek için uygun özelliklere sahip bir karbon desteği seçimi önemlidir.

PEM yakıt pillerinde en çok araştırılan destek malzemeleri karbon siyahı, karbon nanotüp ve grafendir.

## Grafen

Karbon materyalleri arasında grafen Geim ve diğ. (2004) tarafından keşfedilen yeni bir karbon malzemedir. Grafen, bir petek kristal örgüsünde  $sp^2$  bağlanmış karbon atomları ile benzersiz iki boyutlu ve tek atomlu bir yapıya sahiptir.



Şekil 1.2. Grafen yapısı (Liu ve diğ. 2016)

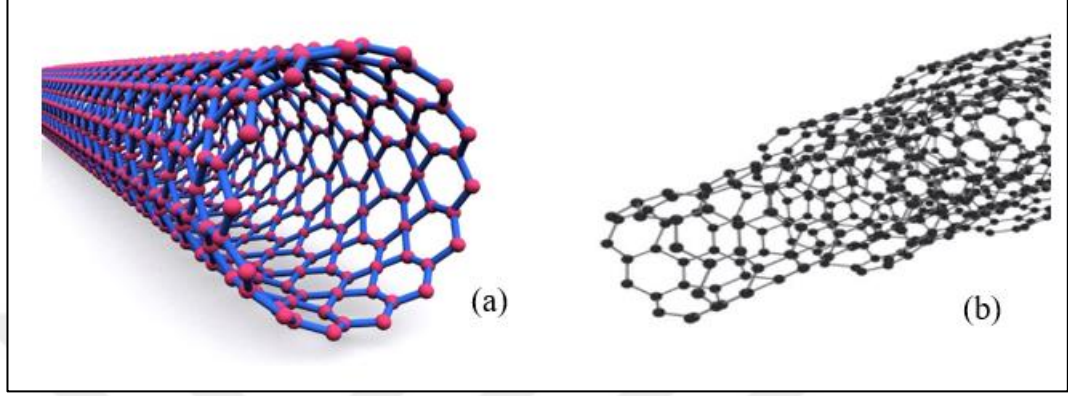
Grafen bazı üstün özelliklerden dolayı katalizör desteği olarak kullanımı incelenmiştir. Birincisi, grafen tek duvarlı karbon nanotüplerden iki kat daha yüksek yaklaşık 2600  $m^2/g$  teorik spesifik yüzey alanına sahiptir. İkincisi, grafen tam konjuge  $sp^2$  hibritleştirilmiş bir düzlemsel yapıya sahiptir ve bu çok yüksek elektriksel iletkenlik, mükemmel mekanik özellikler ve yüksek ısı iletkenlik sağlar. Üçüncüsü, yüzeyindeki metal nanoparçacıkları tutturup sabitleyebilen kafes kusurları vardır. Güçlü metal-substrat etkileşimi nedeniyle, nanokatalizörlerin stabilitesi, grafen üzerine dağılarak iyileştirilebilir (Fampiou ve diğ.,2012). Grafenin benzersiz özellikleri, ideal bir katalizör desteğinin temel gereksinimlerini çok iyi karşılamaktadır.

## Karbon nanotüp

1991 yılında Iijima tarafından karbonun tüp şeklinde yapı oluşturabileceği ilk defa keşfedilmiştir. Arcdischarge buharlaştırma yöntemiyle grafitten elde edilen tüpler, grafit plakasının kıvrılmasıyla içi boş boru halini almıştır. Silindirik tek bir grafen



tabaka, tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) olarak tanımlanmaktadır. SWCNT'ler 1-2 nm çapı ve çeşitli uzunlukları vardır. Çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT), 2 ila 25 nm arasında değişen çapa sahip iki veya daha fazla eş merkezli silindirik grafen tabakalarından oluşan eş eksenli diziden oluşur.



Şekil 1.3. (a) Tek duvarlı karbon nanotüp (b) çok duvarlı karbon nanotüp (Liu ve diğ. 2016)

Yüksek saflıktadır ve zehirlenmeyi önler. Yüksek mekanik ve ısıl kararlılığa sahiptir. Çapı ve duvar sayısına göre değişik yüzey alanlı karbon nanotüpler elde edilebilir. Tek duvarlı ve çok duvarlı karbon nanotüpün teorik yüzey alanı sırasıyla yaklaşık olarak  $1300\text{m}^2/\text{g}$  ve  $400\text{m}^2/\text{g}$  dır (Peigney ve diğ. 2001). Bu önemli özelliklerinden dolayı, karbon nanotüplerin katalizör desteği olarak kullanımı araştırılmıştır (Zagal ve diğ., 2009, Mamuru ve diğ., 2010, Dembinska ve diğ., 2009, Okunola ve diğ., 2009). Karbon nanotüp, aktif karbona göre uzun ömürlü çalışma, mezogözenekli yapı ve metalle kendine has etkileşimleri gibi üstünlükler göstermektedir (Serp ve diğ., 2003).

Metal ftalosiyanın ve porfirin kompleksleri, elektron transfer işlemi kolaylaştıran ve sistemleri stabilize eden kovalent olmayan  $\pi$ - $\pi$  etkileşimleriyle karbon nanotüplerde kolayca adsorbe edilebilir. Elektrokimyasal özellikleri ve bu hibritlerin oksijen indirgeme reaksiyon özellikleri araştırılmış ve Pt/Vulcan katalizörüne bir alternatif olabileceği ortaya koyulmuştur (Liu ve diğ., 2016).

### Karbon siyahı

Karbon siyahı, yüksek elektriksel iletkenlik ve korozyon direnci, gözenekli yapıları ve spesifik yüzey alanları nedeniyle PEM yakıt pili için en çok kullanılan elektrokatalizör desteğidir (Bezerra ve diğ.,2007). Asetilen siyahı, Ketjen Black, Black Pearl veya

Vulcan XC-72 gibi birçok karbon siyahı türü vardır. Yaklaşık 250 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahip Vulcan XC-72, 30-60 nm büyüklüğünde partiküllerden oluşur, özellikle PEM yakıt pillerinde elektrokatalizör desteği olarak yaygın şekilde kullanılır (Shao ve diğ., 2006, Wikander ve diğ.,2006). Bununla birlikte, bu malzemeler uzun süreli çalışmalarda düşük stabiliteye neden olmaktadır.



Şekil 1.4. Karbon siyahı

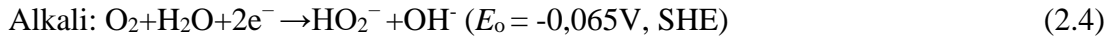
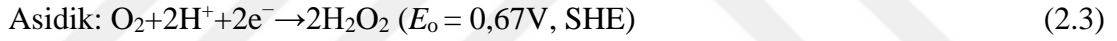
## 2. YAKIT PİLİNDE N<sub>4</sub> YAPILI MAKRO HALKALI ELEKTROKATALİZÖRLER

### 2.1. Oksijen İndirgeme Reaksiyonu (ORR) Mekanizması

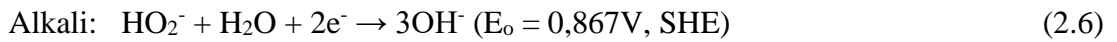
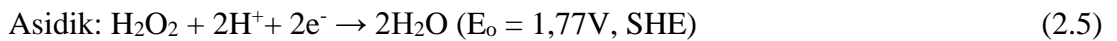
Oksijen molekülünün sulu çözeltilerde indirgeme reaksiyonu, iki farklı yolla gerçekleşebilir (Liu ve diğ., 2016). Direkt 4 elektron indirgenme mekanizması Denklem (2.1) ve Denklem (2.2)'de gösterilmiştir.



2 elektron indirgenme mekanizması Denklem (2.3) ve Denklem (2.4)'de gösterilmiştir.



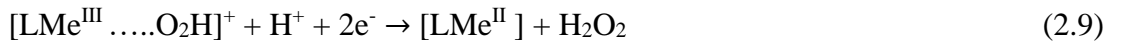
2 elektron yolunun ardından oluşan hidrojen peroksit indirgenmesi Denklem (2.5) ve Denklem (2.6)'da gösterilmiştir.



2 elektron indirgenme mekanizması için iki ürün mümkündür. Reaksiyon H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretimi ile durur ya da H<sub>2</sub>O üretmek için devam eder. Reaksiyon seçilen katalizör malzemesine bağlıdır. 4 elektron mekanizması, yakıt pilinde yüksek voltaj ürettiği için tercih edilen reaksiyon mekanizmasıdır. Metal makro halkalı katalizörlerin çoğu, ORR'yi 2 ve 4 elektron transferinin karışımı ile kataliz ederler.

Mekanizma aşağıdaki gibi özetlenebilir. İlk adımda, Denklem (2.7)'de oksijen ile makro halkalı bileşiğin metal iyon merkezi arasındaki bağlantı oluşturulur. Ardından

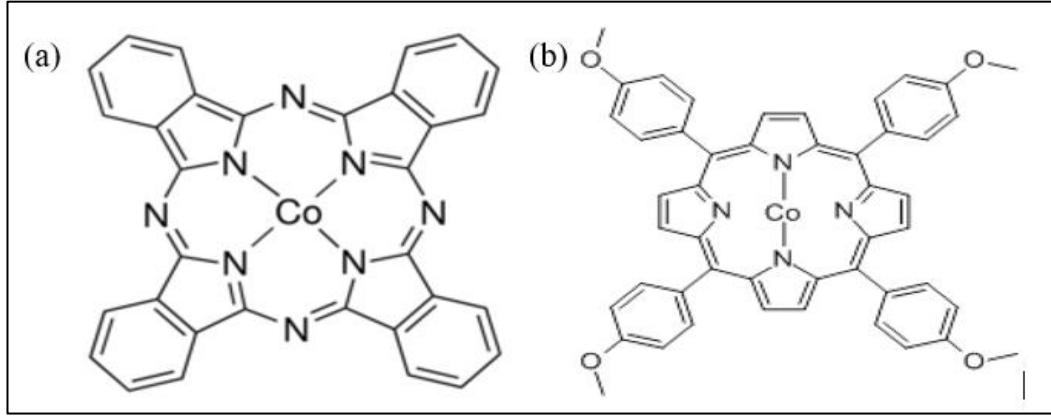
Denklem (2.8)'de metal iyonundan oksijene elektron transferi izlenir. Denklem (2.9)'da elektrolitten gelen protonlar ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretilir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ya nihai üründür ya da kullanılan geçiş metali makro halkalı bileşiklerine bağlı olarak Denklem (2.10) ve Denklem (2.11)'de gösterildiği gibi H<sub>2</sub>O üretmek için daha da indirgenebilir. Me metal merkezi, L ligand olarak tanımlanmıştır (Zhang, 2008).



Metal-N<sub>4</sub> makrohalkalı bileşiklerin elektrokimyasal olarak oksijen indirgeme reaksiyonunda kullanımı ilk olarak 1964 yılında Jasinsky tarafından keşfedilmiştir (Jasinski, 1964). Ni tozu ile karıştırılmış olan kobalt ftalosiyaninin, oda sıcaklığında ve %25 KOH elektrolitinde O<sub>2</sub> indirgemesi için bir katot elektrokatalizörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Bu keşifle beraber oksijen indirgeme reaksiyonlarında makrohalkalı bileşiklerin kullanımı üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Jasinski'nin çalışmasının ardından, porfirinler, ftalosiyaninler ve tetraazulenler dahil olmak üzere birçok geçiş metal makrohalkalı N<sub>4</sub>-kompleksi araştırılmıştır. Geçiş metalleri arasında Mn, Ru, Pd, Pt, Ir, Cr, Ni, Cu, Zn, Mo, Al, Sn, Sb, Ga, Na, Ag, bulunmaktadır. Bu bileşiklerin tümü, oksijen indirgeme reaksiyonunda belirli bir düzeyde elektrokatalitik aktivite gösterir. Bu katalizörler arasında Fe ve Co makrohalkalı bileşikler en yüksek elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Bu katalizörler ayrıca olağanüstü bir seçicilik göstermiştir. O zamandan beri Fe ve Co makrohalkalı bileşikler, yakıt pili uygulamaları için pahalı metal Pt katalizörünün yerini alma çabası içinde en umut verici ORR katalizörleri olarak yoğun bir şekilde incelenmiştir (Zhang ve diğ.,2006, Zagal, 2003).

Ftalosiyanin ve porfirinin kimyasal yapısı Şekil 2.1'de gösterildiği gibi dört azot atomunun (N<sub>4</sub>), merkezi metal iyonunu çevrelediği geçiş metali makro halkalı (TMM) kompleks oluşumu için merkezi metal iyonunu koordine eden grup olduğu

görülmektedir. Ftalosiyanın  $(C_8H_4N_2)_4H_2$  formülüne sahip büyük, aromatik, makro halkalı organometalik bir bileşiktir.



Şekil 2.1. (a) Kobalt ftalosiyanın (b) kobalt porfirin kimyasal yapısı (Liu ve diğ. 2016)

Belirli bir merkezi iyon için, geçiş metali makrohalkalı moleküllerin ORR aktivitesi, ligand sistemlerinin yapısından ve elektron yoğunluğundan güçlü bir şekilde etkilenir. Azot gruplarının yanı sıra, oksijen ve kükürt içeren geçiş metali makrohalkalı moleküllerin de ORR aktivitesi gösterdiği gözlemlenmiştir. Örneğin, Alt ve diğ. (1973)  $N_4$  komplekslerini (tetraarilporfirinler, dibenzotetraazulenler ve ftalosiyanınlar),  $N_2O_2$  komplekslerini (Pfeiffer kompleksleri) ve  $N_2S_2$  komplekslerini [diasetilildi (tiyofenilhidrazonlar)] asit ortamda ORR aktivitesini ve stabilitesini test etmişlerdir. Tüm  $N_4$  komplekslerinin ORR aktivitesi gösterdiği gözlemlenmiştir. Birkaç günlük test sonrasında, özellikle hem ftalosiyanın hem de dibenzotetraazulenlerin ligandlar olarak kullanıldığı durumlarda, daha az bozunma gösterdiğini gözlemlədiler. Hem  $N_2S_2$  hem de  $N_2O_2$  (monomerik ve polimerik) kompleksler, önemli bir ORR aktivitesi göstermediği gözlemlenmiştir. Bu yapıların  $Fe^{II}$  için aktivite sıralaması  $N_4 > N_2O_3 > N_2S_2 > O_4 > S_4$  şeklindedir. Geçiş metali makro halkalı bileşikler asidik veya alkali çözeltilerde uzun vadeli stabiliteye sahip değildir. Bu bileşiklerin, 450-900 °C sıcaklık aralığında yüksek yüzey alanlı karbon destek partiküllerine adsorbe edildikten sonra ısı işleminin sadece stabiliteyi arttırmadığı aynı zamanda katalitik aktivitelerini de arttırdığı bulunmuştur (Bezerra ve diğ. 2008, Zhang ve diğ., 2006).

Literatürdeki araştırma pirolize metal- $N_4$  makro halkalı komplekslerin 200 ila 1200 °C arasında değişen sıcaklığa ve 20 dakika ile 3 saat arasında değişen süreye tabi

tutulduğunu göstermektedir. Elde edilen pirolize edilmiş M-N<sub>4</sub> makrohalkalı komplekslerin katalitik aktivitesinin, ısı işlem sıcaklığındaki artışla artacağı ve 700-800 °C sıcaklığında optimal bir değere ulaştığı bildirilmiştir. 800 °C'nin üzerinde ısı işlem görmüş M-N<sub>4</sub> makrohalkalı komplekslerin ORR aktivitesinin düşük değerlere sahip olduğu bulunmuştur. Ayrıca, ısı işlem süresinin pirolize M-N<sub>4</sub> makrohalkalı komplekslerinin katalitik etkinliği üzerinde çok az etkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Termal işlem, inert bir atmosferde gerçekleştirilmektedir. N<sub>2</sub>, Ar ve NH<sub>3</sub> gazları genellikle piroliz gazı atmosferi olarak kullanılır. N<sub>2</sub> ve Ar, M-N<sub>4</sub> katalizörlerinin oksitlenmesini önleyebilen etkisiz gazlardır (Ramavathu,2012, Gojkovic,1998, Okada,1998).

## **2.2. Makro Halkalı Katalizörler ile Yapılan Çalışmalar**

ORR için en iyi ikinci geçiş metali makrohalkalı katalizör, kobalt ftalosiyanindir. Literatürde, karbon siyahları, gözenekli karbonlar, grafit, karbon nanotüpler ve grafen ile ilgili malzemeler katalizör desteği olarak araştırılmıştır.

Vanderputten ve diğ. (1986) karbon destekli makrohalkalı geçiş metalleri ile piroliz sıcaklığının ORR performansı üzerindeki etkisi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Hem asit hem de alkali çözeltilerde CoPc katalizörlerinin ORR performansını test etmişlerdir. Elektrot hazırlığı için geri dönüşümsüz adsorpsiyon, vakum biriktirme, polipirol katma, gözenekli karbona emdirme gibi çeşitli yöntemler kullanmışlardır. Dönüşümlü voltametri (CV) yöntemini kullanarak pirolitik grafit üzerine geri dönüşümsüz olarak adsorbe edilen FePc, CoPc ve kobalt tetraazanulen'in (CoTAA) redoks potansiyellerini araştırmışlardır. Chen ve diğ. (2009) FePc/C ve CoPc/C katalizörlerini 0,1M NaOH çözeltisinde ORR aktivitesini incelemişlerdir. RDE ve RRDE ölçümlerne göre, CoPc/C katalizörünün 2 elektron transferi ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üreterek oksijen indirgeme reaksiyonu gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir. Katalizör stabilite testleri, FePc'nin yakıt pili katot çalışma koşulları altında CoPc'den daha az stabil olduğunu göstermiştir. Zagal ve diğ. (2014), grafit üzerine adsorplanmış CoPc katalizörünü alkali ortamda aktivitesini incelemişlerdir. 2 elektron transferi ile oksijen indirgeme reaksiyonu gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Domingueze ve diğ. (2014), inert atmosfer altında ısı işlem uygulayarak aktif karbon destekli MnPc, FePc ve CoPc katalizörlerini hazırlamışlardır. ORR onset potansiyeli ve maksimum akım yoğunluğundaki alınan

performans sıralaması Fe > Co > Mn şeklinde bulunmuştur. ORR aktivitelerinin performansının esas olarak geçiş metali yapısına bağlı olduğunu ve merkezi Fe atomunun, Co ve Mn'den daha yüksek katalitik aktivite oluşturduğunu göstermiştir. Ma ve diğ. (2006) BP2000 karbon siyahı destekli kobalt tetrametoksi-fenilporfirin (CoTMPP) katalizörünü sentezlemişler ve 900 °C'de ısıtılma sonrası ORR katalitik performansını incelemişlerdir. Tek hücreli H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> yakıt pilinde 50 °C'de maksimum 150 mWcm<sup>2</sup> güç yoğunluğu üretilmiştir. 15 saat çalışma boyunca belirgin bir performans kaybı gözlemlenmemiştir. Kruusenberg ve diğ. (2013) grafen oksit kimyasal indirgenmesi ile hazırlanmış indirgenmiş grafen oksit (rGO) nano-tabakaları destek malzemesi olarak kullanarak FePc ve CoPh katalizörlerini izopropil alkol içerisinde fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile hazırlamışlardır. FePc/rGO ve CoPh/rGO katalizörleri ile elektrokimyasal deneyler, RDE yöntemi kullanılarak 0,1 M KOH çözeltisinde yapılmıştır. RDE sonuçları, her iki yapının alkali çözeltide ORR için oldukça aktif olduğunu göstermektedir. You ve diğ. (2014), hummer metodu ile üretilmiş grafen oksit destekli kobalt [5,15-(p-aminofenil)-10,20 (pentaflorofenil)-porfirin] (CoAPFP/GO) ve elektrokimyasal yöntemle indirgenmiş grafen oksit desteği ile hazırlanmış (CoAPFP / ERGO) katalizörlerini 0,1 M KOH çözeltisi içinde oksijen indirgeme reaksiyonunu test etmişlerdir. CoAPFP/ ERGO'nun çok daha iyi katalitik ORR aktivitesi göstermiştir. Moroza ve diğ. (2011), ısıtılma işleminden geçirilmemiş CoPc, CoPh, FePc, FePh adsorpsiyonu ile yapılan katalizörlerin üç farklı karbon nanotüp (tek duvarlı, iki duvarlı ve çok duvarlı) üzerindeki aktivitelerini karşılaştırdılar. Oksijen indirgeme reaksiyonları hem asidik hem de bazik ortamda test edilmiştir. Çok duvarlı karbon nanotüp ile hazırlanan katalizör en iyi katalitik aktiviteyi göstermiştir. Bron ve diğ (2002), Fe fenantrolinin adsorpsiyonu ile yapılan katalizörlerin üç farklı destek üzerindeki (Vulcan (254m<sup>2</sup>/g), Printex (900 m<sup>2</sup>/g) ve Black Pearls (1,500 m<sup>2</sup>/g)) aktivitelerini karşılaştırdılar. Ar altında 900 °C'de pirolizden sonra elde edilen katalizörler için asit ortamında yapılan çalışmada aynı potansiyellerde ölçülen akım yoğunluklarında, ORR için en yüksek akım yoğunluğunu Black Pearl sağlamıştır. Black Pearl'in yüksek performansı daha büyük spesifik alana sahip olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Kim ve Jeon (2012), diazonyum tuzu reaksiyonu ile kobalt [tetrakis (o-aminofenil) porfirin] (CoTAPP) katalizörünü üç farklı destek malzemesi (grafen, tek duvarlı karbon nanotüp ve çok duvarlı karbon nanotüp) üzerinde hazırlamışlar ve aktivitelerini karşılaştırmışlar. Modifiye edilmiş katalizörler

4 elektron transferi ile H<sub>2</sub>O'ya indirgenmiştir. Destek malzemeleri arasında, grafen ile hazırlanan CoTAPP, oksijen indirgeme reaksiyonu için en verimli elektrokatalitik performansı göstermiştir. Kombo ve diğ. (2019) azot doplu grafen desteli FePc katalizörünü immobilizasyon yöntemi ile üretmişlerdir. Grafen, grafitin elektrokimyasal eksfoliasyonu ile hazırlanmıştır. Üretilen FePc/N-Grafen katalizörünün piroliz edilmeyen metal makro halkalı katalizörler arasında alkali ortamda en iyi ORR aktivitesi verdiği gözlemlenmiştir. Bu durum, FePc katalizörünün azot doplu grafen ile güçlü  $\pi$ - $\pi$  elektronik bağından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Fe ve Co bazlı ORR katalizörlerinin yanı sıra, merkezi metal olarak Ti, Ni, Mo ve Cu kullanan TMM katalizörleri de keşfedilmiştir. Demir ve diğ. (2013)  $\alpha$ -/ $\beta$ -TiOPc (titanil ftalosiyanın) ve okta-TiOPc katalizörlerini tetrabutylamonyum perklorat (TBAP) çözeltisinde test etmişlerdir. Elektrokimyasal testler sonucunda, TiOPc'lerin ORR aktivitesinin, makro halkalı yapıların yeri ve türü üzerinde güçlü bir etkisinin olduğunu göstermiştir. Ding ve diğ. (2013) 0,1 M KOH içerisinde nanoyapılı NiPc katalizörünün elektrokimyasal davranışını incelemişler. Katalizör, 600-900 °C ısıtma işlemi sonrası emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Sonuçlar, ısıtma işlem sıcaklığının, NiPc/C katalizörünün ORR aktivitesi üzerinde belirgin bir etkisi olduğunu göstermiştir. Ding ve diğ. (2012) PEMYP'de katot katalizörü olarak Vulcan XC-72 destekli CuPc katalizörünü araştırmışlar. Farklı piroliz sıcaklıklarının ORR mekanizmasını iki elektron transferinden dört elektron transferine değiştirebileceğini gözlemlemişler. Xia ve diğ. (2008) 600-1000 °C'de NH<sub>3</sub> gazı altında ısıtma işleminden geçirilmiş MoTTP/C elektrotu sentezlemişlerdir. 4 nm partikül boyutuna sahip MoTTP/C katalizörü ORR mekanizmasını 4 elektron transferi ile katalize ettiği bulunmuştur.



### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez kapsamında kullanılan kimyasallar, elektrot malzemeleri Tablo 3.1 de sıralanmıştır.

Tablo 3.1. Tez kapsamında kullanılan kimyasallar ve elektrot malzemeleri

Kimyasal/ Malzeme	Marka	Kullanım Amaçları
Kobalt (II) ftalosiyanın	%93, TCI	Katalizör
Çok duvarlı karbon nanotüp	Karbon>95%, Sigma Aldrich	Destek malzemesi
Karbon tozu	Vulcan XC-72, CABOT	Destek malzemesi
Nafyon çözeltisi	5 wt%, Alfa Aesar	Katalizör mürekkebi hazırlama
Sülfürik asit	%95-97, Sigma Aldrich	Solvent-döngüsel voltametri de elektrolit
Tetrahydrofuran	%99.9, Merck	Solvent
Nikel köpük	INCO	Grafen büyütme desteği
Nitrik asit	%65, Sigma Aldrich	Nikel köpük çözücü
Aseton	%99, Merck	Nikel köpük temizleyici
Karbon kağıt	Sigracet 29BC	Yakıt pilinde gaz geçirgen tabaka
Membran	Nafyon XL, DuPont	Yakıt pilinde proton geçirgen tabaka
Ticari %20 Pt katalizör	Johnson Matthey Fuel Cell's HiSPEC	Yakıt pilinde anot elektrodu

### 3.2. Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) Yöntemi İle Grafen Üretimi

Tez çalışmasında, grafen kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemi ile hazırlanmıştır. TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde kurulan CVD sistemi Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde kurulan CVD sistemi

CVD sistemi bir gaz taşıma sistemi, bir CVD fırın içine yerleştirilmiş kuvars tüp ve bir gaz boşaltma sisteminden oluşur. Gaz taşıma sisteminde kütle akış kontrolcülere ile istenilen oranlarda ayarlanan gazlar sisteme beslenir. Kuvars tüp yüksek sıcaklığa dayanıklı içinde alttaşın bulunduğu ve kimyasal reaksiyonun gerçekleşeceği kısımdır. Kuvars tüpün etrafında gerekli ısıyı sağlayacak ısıtıcılar bulunmaktadır. Kuvars tüpün giriş ve çıkışına bağlı parçalara yüksek sıcaklıktan zarar görmemesi için soğutma sistemi bulunmaktadır. Sonuç olarak reaksiyon sonucunda oluşan gazlar ve reaksiyona girmeyen gazlar vakum altında sistemden uzaklaştırmaktadır. Sistem dakikada 10°C ısıtma yaparak 1100 °C ye kadar çıkabilmektedir.

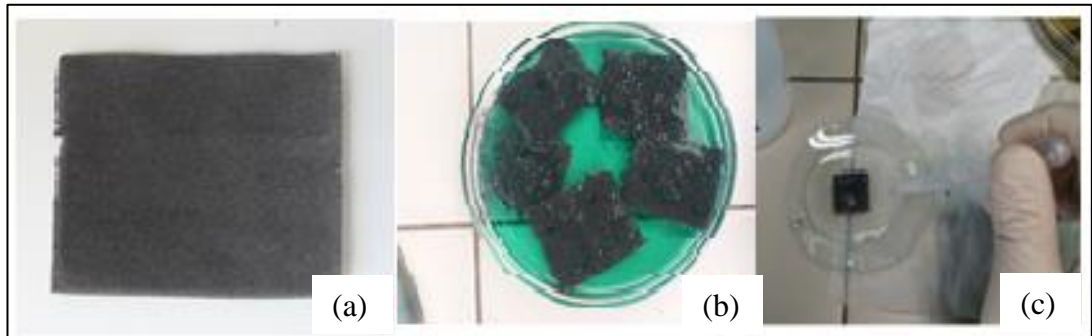
İlk olarak üzerine grafen büyütülecek nikel köpük istenilen ölçülerde kesildi. Kesilen nikel köpük kayık kuvars tüpün tam ortasına gelecek şekilde yerleştirilmiştir. Şekil 3.2’de uygun ölçülerde kesilip kuvars tübün içine konan nikel köpükler gösterilmiştir. Ardından tübün kapağı kapatılıp ve vakuma alınmıştır. Kuvars tübün içinde hava kalmaması için 15 dakika boyunca 500 sccm Argon gazı altında bırakılmıştır. Gereкли

temizleme işleminden sonra, 80 sccm hidrojen gazı ile istenilen sıcaklığa 1000 °C vardığında, karbon kaynağı olan 60 sccm metan (CH<sub>4</sub>) gazı istenilen süre boyunca sisteme verilmiştir. Metanın hidrojen gazı ile olan tepkimesi sonucunda karbon nikel köpük üzerindeki birikmesi gerçekleşmiştir. Gerçekleşen Reaksiyon (3.1)'de gösterilmiştir. İşlemin ardından sistemin kapağı açılarak hidrojen gazı altında soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.2. Kuvars tüp içine yerleştirilmiş nikel köpük

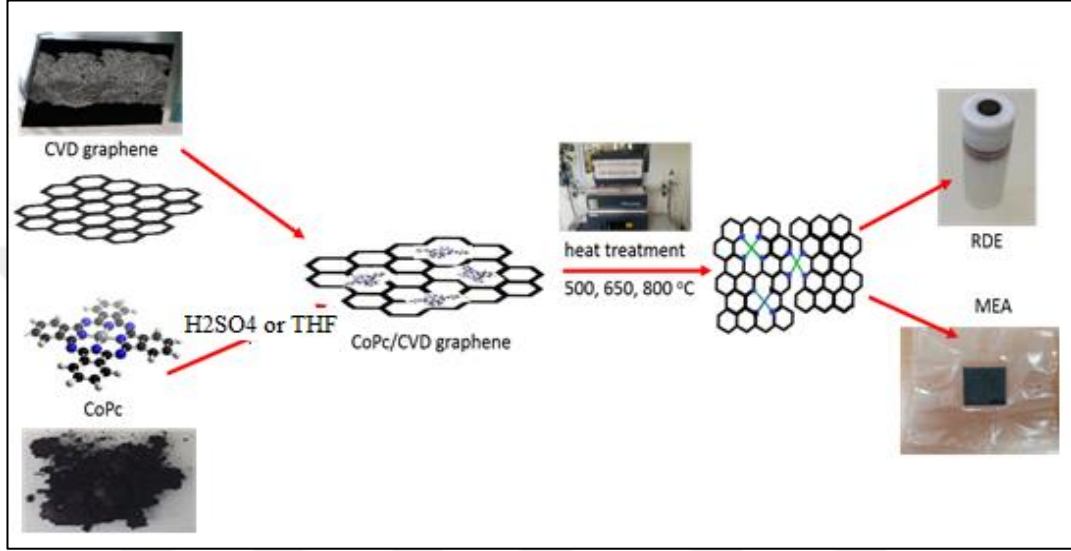
Grafeni nikel köpükten ayırmak için %30 luk nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) çözeltisi içine daldırılmıştır. Grafeni tamamıyla nikel köpükten arındırmak için bir gün boyunca asit içinde bekletilmiştir. Nikel köpük asit içinde çözülmüş ve geride kalan grafen saat camı ile asitten uzaklaştırılmıştır. Distile su ile temizleme ve kurutulma işleminin ardından katalizör destek malzemesi olarak kullanıma hazır hale getirilmiştir. Proses Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. (a) Nikel köpük üzerinde biriktirilmiş grafen (b) nitrik asit içinde çözülmüş grafen (c) asitten arındırılmış grafen

### 3.3. Katalizör Üretimi

Kobalt ftalosiyenin katalizörünün hazırlanması 2 aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk olarak kobalt ftalosiyenin destek malzemesi üzerinde emdirme yöntemi ile hazırlanmış ardından ısıtıl işleminden geçirilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan CoPc/Grafen şematik gösterimi Şekil 3.4’de verilmiştir.



Şekil 3.4. Kobalt ftalosiyenin katalizörünün hazırlanması

Destek malzemesi olarak Vulcan XC-72, karbon nanotüp ve CVD grafi kullanılmıştır. Aynı zamanda, bu destek malzemelerinin ikili karışımları (Vulcan XC-72: karbon nanotüp (1:1), Vulcan XC-72: grafi (4:1), karbon nanotüp: grafi (4:1)) oranlarında değirmen ile mekanik karışımı yapıldıktan sonra destek malzemesi olarak kullanılmıştır. İlk olarak kobalt ftalosiyenini çözmek için 2 farklı çözücü, tetrahidrofur ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılmıştır. Çözünen kobalt ftalosiyenine hazırlanan destek malzemeleri eklenmiştir. 2 saat boyunca ultrasonik karışımın ardından gece boyunca mekanik olarak karıştırılmıştır. Tetrahidrofur ile hazırlanan katalizör 80°C sıcaklıkta buharlaştırılmıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile hazırlanan katalizör ise asiti uzaklaştırmak için distile su ile yıkanmış ve 80 °de kurutulmuştur. Bu işlemlerin ardından katalizörler ısıtıl işleme tabi tutulmuştur.

Hazırlanan katalizörlerin aktivitesini ve ömrünü artırmak için 500 °C, 650 C °C ve 800°C de ısıtıl işlem uygulanmıştır. Katalizör kuvars tüp içine yerleştirilmiştir. Sistem vakum altına alınmış ve argon gazı ile 15 dakika boyunca istenmeyen gazlardan arındırma işlemi yapılmıştır. Sıcaklığın istenilen dereceye ulaşmasının ardından 2 saat

boyunca argon gazı altında pirolize edilmiştir. 2 saat sonunda sistem soğumaya bırakılmış ve oda sıcaklığına ulaşıldığında katalizör hazır hale gelmiştir.

### 3.4. Katalizör Çalışmalarında Kullanılan Karakterizasyon Yöntemleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) yüksek enerjili elektronların çok küçük bir alana odaklanması ve yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. 1930'lı yıllarda Manfred von Ardenne tarafından geliştirilmiştir. Yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yüzeyin topografik yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur. SEM ölçümleri Şekil 3.5'de gösterilen JSM6335-F Oxford Instruments AZTEC-EDS cihazında TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsünde yapılmıştır.



Şekil 3.5. SEM cihazı

Geçirimli elektron mikroskobunun (TEM) temeli incelenecek numuneden elektronların geçirilmesi yoluyla görüntüsünün alınmasına dayanır. Ernst Ruska tarafından 1930'lı yıllarda keşfedilmiştir. TEM'de örnek nano boyutta derinlemesine incelenmektedir. TEM ölçümleri Şekil 3.6'da gösterilen JEOL 2100 HRTEM cihazında TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsünde yapılmıştır.



Şekil 3.6. TEM cihazı

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES), Ar gazının elektromanyetik olarak etkinleştirilmesi ile meydana gelen plazma ve bu plazmaya giren atomların uyarıldıktan sonra doğal hallerine dönüşleri esnasında yaydıkları ışınların saptanması prensibiyle çalışır. Metal miktarının belirlenmesinde kullanılır. Hazırlanan katalizörlerin metal tayini TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde Şekil 3.7'de gösterilen Perkin Elmer ICP cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 3.7. ICP cihazı

X-ışını difraktometri (XRD) metodu ile X ışınının numune ile etkileşimiyle elde edilen saçılma desenine göre numunenin kristal yapı analizi yapılır. Her kristalin kendine

özgü bir yapısı vardır ve öz yapısal bir kırınım dokusu oluşur. XRD ölçümleri Şekil 3.8’de görülen Panalytical X’Pert Pro MPD marka cihazda TÜBİTAK MAM Malzeme Enstitüsünde yapılmıştır.



Şekil 3.8. XRD cihazı

Termogravimetri analizi katı numunelerde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı veya kazanımlarının belirlenmesinde kullanılan bir cihazdır. TGA analizi Şekil 3.9’da gösterilen NETZSCH STA 449 F3 Jupiter marka cihazda 14 ml/dak argon gazı altında 20 K/dak ile 950 °C’ye ısıtarak yapılmıştır.



Şekil 3.9. TGA cihazı

Elektrokimyasal karakterizasyonlar Şekil 3.10 ve 3.11’de gösterilen Gamry Referans 600 Potansiyostat–Galvanostat/ZRA, Gamry RDE 710 döner disk elektrot (RDE) ve 3 elektrotlu hücre kullanılarak yapılmıştır. Potansiyostat–galvanostat elektrokimyasal

ölçümlerin yapıldığı ünite iken RDE bir motor ucundaki şaft ile çalışma elektrotunun dönmesini sağlayan ekipmandır.



Şekil 3.10. GAMRY Reference 600 elektrokimyasal ölçüm sistemi



Şekil 3.11. Elektrokarakterizasyon çalışmalarında kullanılan elektrotlar ve hücre

Döner disk elektrot yani RDE voltametri ölçümlerinde kullanılan bir çalışma elektrotudur. Voltametri, potansiyelin fonksiyonu olarak akım değerinin ölçüldüğü



yöntemdir. Çeşitli voltametrik yöntemler vardır. Bu çalışmada kullanılan voltametri yöntemi LSV ve döngüsel voltametridir.

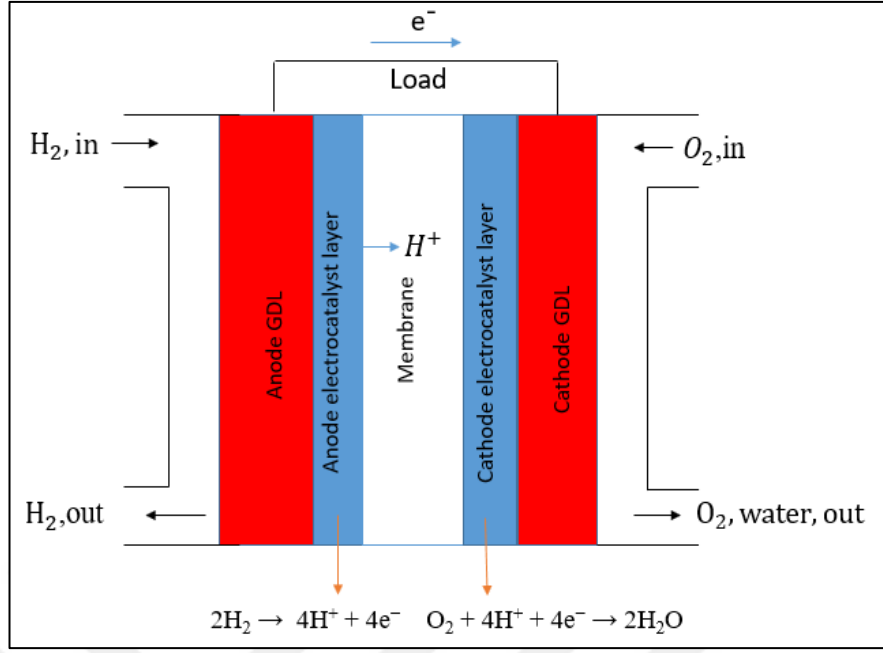
Voltametrik hücre üç elektrotlu sistemden oluşur. Çalışma elektodu ve karşıt elektrot ve referans elektrot üç elektrot sistemini oluşturan birimlerdir. Referans elektrot çalışma elektrodunun potansiyelini ölçmek için kullanılır ve sabit potansiyel değerine sahiptir. Referans elektrot olarak standart hidrojen elektrot (SHE), gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) elektrot, doymuş kalomel elektrot (DCE) kullanılabilir. Bu çalışmada doymuş kalomel elektrot kullanılmıştır. Karşıt elektrot iletken elektrot olarak görev yapar. Akımın elektrokimyasal hücre içerisine homojen dağılımını sağlayarak devreyi tamamlar. Platin tel gibi iletkenler karşıt elektrot olarak kullanılır. Çalışma elektrodunda, hücre içerisinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Cam karbon, altın, platin, gümüş, paladyum gibi malzemeler çalışma elektrodu olarak kullanılabilir.

Çalışma elektrodu hazırlanması:

Çalışma elektodu hazırlanması için önce elektrot yüzeyi alumina kullanılarak parlatılır. Elektrot yüzeyi saf suyla yıkandıktan sonra kurutulur. Daha sonra hazırlanan katalizör mürekkebi elektrot yüzeyine kaplanır. Elektrot yüzeyindeki kaplamanın homojen olması için hazırlanan mürekkebin homojenize edilmesi gerekir. Katalizör, distile su ve nafyon çözeltisi kullanılarak mürekkep hazırlanır. Hazırlanan mürekkep mikro pipet yardımıyla camsı karbon üzerine kaplama miktarı  $1 \text{ mg/cm}^2$  olacak şekilde kaplandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulur. Hazırlanan elektrotla yapılan CV ölçümlerinde elektrolit olarak  $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  çözeltisi kullanılmıştır.

### **3.5. Yakıt Pili Çalışması**

Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilinin en önemli birimi membran elektrot ünitesidir. Membran elektrot ünitesi (MEÜ) membran ve elektrot (anot ve katot) tabakalarından oluşmaktadır. Elektrotlar aynı zamanda aktif tabaka olarak da tanımlanan katalizör tabakasının ya membrana ya da gaz difüzyon tabakasına (GDT) kaplanması ile hazırlanır. Membran elektrot ünitesi üretimi için bu bileşenler ayrı ayrı üretilerek birleştirilirler. Şekil 3.12’de PEM yakıt pilinin şematik gösterimi görülmektedir.



Şekil 3.12. PEM yakıt pili

Membran elektrot ünitesi hazırlanırken katalizör tabakası gaz difüzyon tabakasının üzerine kaplanıp daha sonra membranla birleştirildiği gibi direkt olarak membranın üzerine uygulanması da mümkündür.

MEÜ üretimi ink hazırlanması, membran ön işlem, elektrotların kaplanması ve elektrotların tavllanması aşamalarından oluşmaktadır. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda katalizör kaplanması için fırça ile boyama tekniği kullanılmıştır. MEÜ üretim yönteminin aşamaları aşağıda verilmiştir.

1) Membran ön işlem;

Yakıt pili testleri için Nafyon XL membran kullanılmıştır. Membrana uygulanan ön işlemler aşağıda sıralanmıştır.

- Ağırlıkça %3 hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) çözeltisinde 1 saat kaynatılır,
- Saf suda 1 saat kaynatılır,
- Membran 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde 1 saat kaynatılır,
- Saf suda 1 saat kaynatılır,
- Elde edilen membran 50 °C de kurutulur.

2) Anot ve katot için mürekkep hazırlanması;

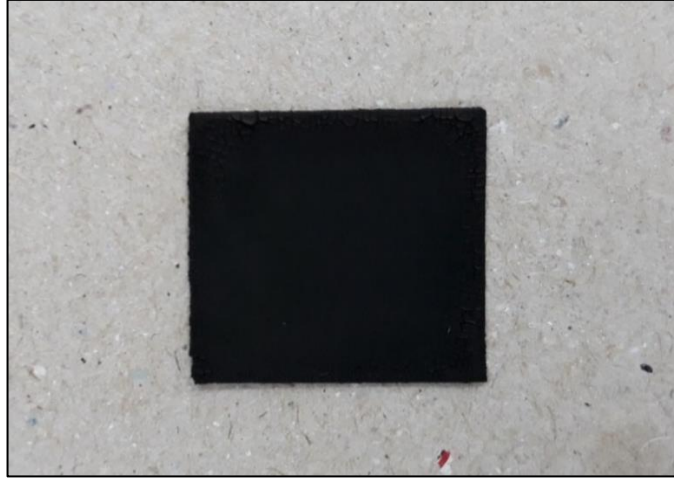
Elektrotların hazırlanması için yeterli oranda katalizör üzerine distile su ve nafyon iyonomer ilave edilerek mürekkep çözeltisi hazırlanır. Nafyon iyonomer olarak %5'lik nafyon iyonomer çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan çözelti ultrasonikte ve manyetik karıştırıcıda homojen olana kadar karıştırılır. Karıştırma süresi hazırlanan mürekkep miktarına göre belirlenir.

3) Elektrotların hazırlanması;

2,24cmx2,24cm boyutlarında kesilen 29BC karbon kâğıt hazırlanan mürekkep ile fırça kullanılarak kaplanır. Kaplanan elektrotlar Şekil 3.13'de gösterilen vakum etüvünde 80 °C 'de 400 mbar'da tavllanır. Tavlama işleminin amacı katalizörün yüzeye iyi bir şekilde yapışmasını sağlamaktır. Kaplama ve tavlama işlemi istenilen katalizör yüklemesine ulaşılan kadar devam eder. Şekil 3.14'de kaplama yapılmış olan gaz difüzyon tabakası gösterilmiştir. Yakıt pilinin katot tarafında farklı destek malzemeleri ile hazırlanan kobalt ftalosiyanın katalizörü kullanılmıştır. Anot tarafında ise ağırlıkça %20'lik ticari Pt/C katalizörü kullanılmıştır.



Şekil 3.13. Vakum etüvü



Şekil 3.14. Kaplama yapılmış gaz difüzyon tabakası

#### 4) Membran Elektrot Ünitesinin hazırlanması;

Sıcak presleme, membran ve katalizör arasında iyi bir ara yüzey sağlayarak membran üzerine katalizörün yapışması ve transferi için kullanılır. Membran ile katalizör arasında protonların anottan katot tarafına hızlı taşınmasını sağlamasından dolayı önem arz etmektedir. Bu nedenle sıcaklık, zaman aralığı ve basınç, sıcak presleme yapılırken anahtar parametrelerdir. Hazırlanan membran, anot ve katot elektrotları Şekil 3.15’de gösterilen Carver marka pres cihazında 100 °C’de, 100 kg/cm<sup>2</sup> basınç uygulanarak membran elektrot ünitesi (MEÜ) hazırlanmıştır. Preslenmiş MEÜ Şekil 3.16’da gösterilmiştir.



Şekil 3.15. Carver marka pres cihazı



Şekil 3.16. Membran elektrot ünitesi

Üretilen katalizörlerin yakıt pili testleri 5 cm<sup>2</sup>'lik aktif alana sahip tek hücre kullanılarak Scribner-Associates 850e yakıt pili test sisteminde yapılmıştır. TÜBİTAK MAM Enerji Enstitüsünde kurulan yakıt pili sistemi Şekil 3.17'de verilmiştir.

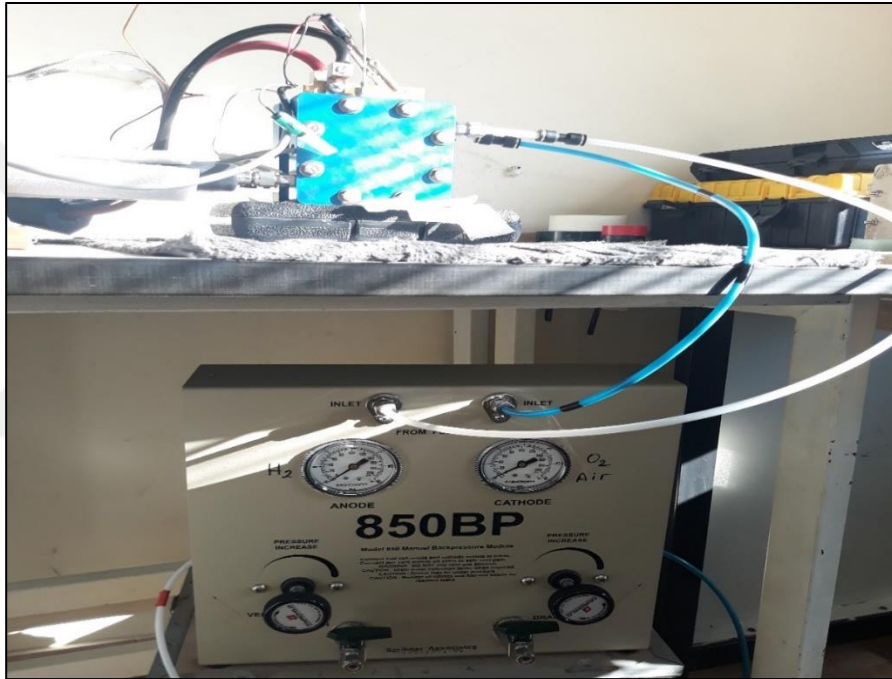


Şekil 3.17. Yakıt pili sistemi

Hazırlanan Nafyon XL membran, anot ve katot ortam koşullarında bir araya getirilerek grafit plakalar, akım toplayıcıdan oluşan yakıt piline yerleştirilmiştir. Sızdırmazlık FEP contalar kullanılarak sağlanmıştır. Test hücresi 3 tork ile sıkılarak deneye hazır hale getirilmiştir. Yakıt olarak 0,1 l/dak debide H<sub>2</sub>, oksitleyici olarak 0,1 l/dak debide O<sub>2</sub> kullanılmıştır. Deneyler 80 °C hücre sıcaklığında ve %100 nemde

gerçekleştirilmiştir. Anot tarafında ağırlıkça %20'lik ticari Pt/C (Etek) katalizörü kullanılarak 0,4 mg Pt/cm<sup>2</sup> yükleme miktarında hazırlanmıştır. Katotta ise emdirme yöntemiyle Vulcan, karbon nanotüp ve grafen destekleri ve bunların ikili karışımları ile hazırlanmış CoPc katalizörleri farklı yükleme miktarlarında hazırlanmıştır.

Şekil 3.18'de gösterilen geri basınç sistemi yakıt pilinin çıkışına entegre edilmiştir. Sistem 30 psi kadar geri basınç sağlayabilmektedir. Farklı geri basınçlar, reaktif gazların kısmi basıncını, yakıt pili açık devre voltajını (ADV), hidrojen geçişini, akım yoğunluklarını değiştirerek farklı performanslar verebilir.



Şekil 3.18. Geri basınç sistemi

#### 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yakıt pili testi yapılan membran elektrot üniteleri Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Table 4.1. Farklı destek malzemeleri ve ısıl işlem sıcaklıklarında ile hazırlanan katalizörlerin MEÜ çalışmaları

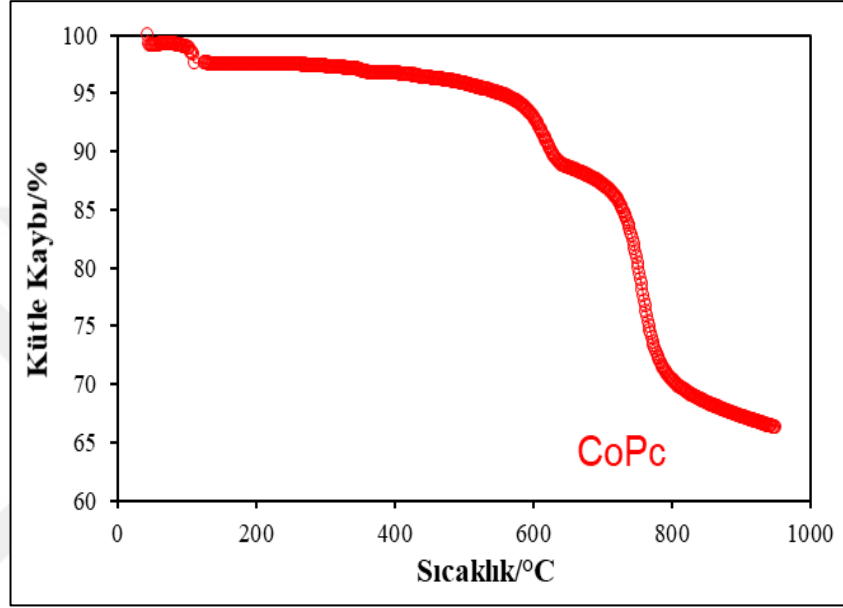
	% Co	Destek malzemesi	Solvent	Isıl işlem sıcaklığı	Yükleme miktarı (mg/cm <sup>2</sup> )
MEÜ1	%5	Grafen	THF	500 °C	0,3
MEÜ2	%5	Grafen	THF	650°C	0,3
MEÜ3	%5	Grafen	THF	800 °C	0,3
MEÜ4	%5	Grafen	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	800 °C	0,3
MEÜ5	%8,3	Grafen	THF	800 °C	0,3
MEÜ6	%9,3	Grafen	THF	800 °C	0,3
MEÜ7	%5	Vulcan	THF	25 °C	0,3
MEÜ8	%5	Vulcan	THF	500 °C	0,3
MEÜ9	%5	Vulcan	THF	650 °C	0,3
MEÜ10	%5	Vulcan	THF	800 °C	0,3
MEÜ11	%7,5	Vulcan	THF	800 °C	0,3
MEÜ12	%5	Karbon nanotüp	THF	500 °C	0,3
MEÜ13	%5	Karbon nanotüp	THF	650 °C	0,3
MEÜ14	%5	Karbon nanotüp	THF	800 °C	0,3
MEÜ15	%7,5	Karbon nanotüp	THF	800 °C	0,3
MEÜ16	%5	Karbon nanotüp/Vulcan	THF	800 °C	0,3
MEÜ17	%5	Grafen/Vulcan	THF	800 °C	0,3
MEÜ18	%5	Grafen/Karbon nanotüp	THF	800 °C	0,3

##### 4.1. Fiziksel Karakterizasyon

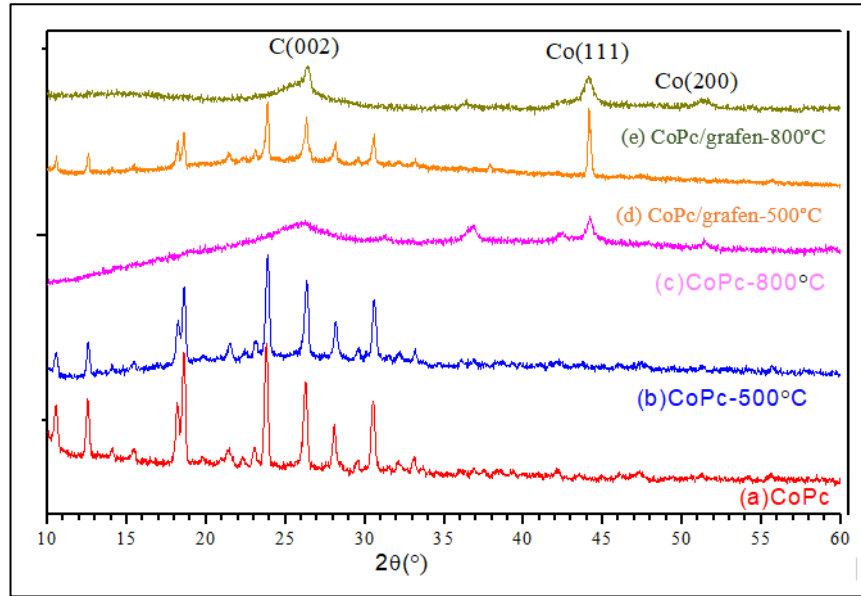
Kobalt ftalosiyenin katalizörünün termal davranışı Şekil 4.1’de TGA (termal gravimetrik analiz) ile test edilmiştir. 950°C ye kadar yapılan termal işlem sonucunda %30 luk kütle kaybı gerçekleşmiştir. Literatüre bakıldığında piroliz sonucu elde edilen ürünler siyanojen ((CN)<sub>2</sub>), hidrojen siyanür (HCN), benzonitrile (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN), ftalonitril (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)<sub>2</sub>)’ dir.

Şekil 4.2’de CoPc ve CoPc/grafen katalizörlerinin farklı ısıl işlem sıcaklıklarındaki XRD desenleri verilmiştir. Isıl işlem görmemiş CoPc farklı fazlarda birçok zirve

gözlemlenmiştir. 500°C ısıtılmış CoPc ve CoPc/grafen katalizörlerine bakıldığında ısıtılmış işlem görmemiş CoPc ile aynı fazlarda aynı pikler elde edilmiştir. Bu durum 500°C de CoPc yapısının hala korunduğunu göstermektedir. 800 °C ısıtılmış CoPc ve CoPc/grafen katalizörlerine bakıldığında ise piklerin çoğunun kaybolduğu görülmektedir. Bu durum, CoPc yapısının bozulduğunu göstermektedir.  $2\theta=44^\circ\text{C}$  değerinde Co (111) ve  $2\theta=52^\circ\text{C}$  değerinde Co (200) metalleri oluşmuştur.



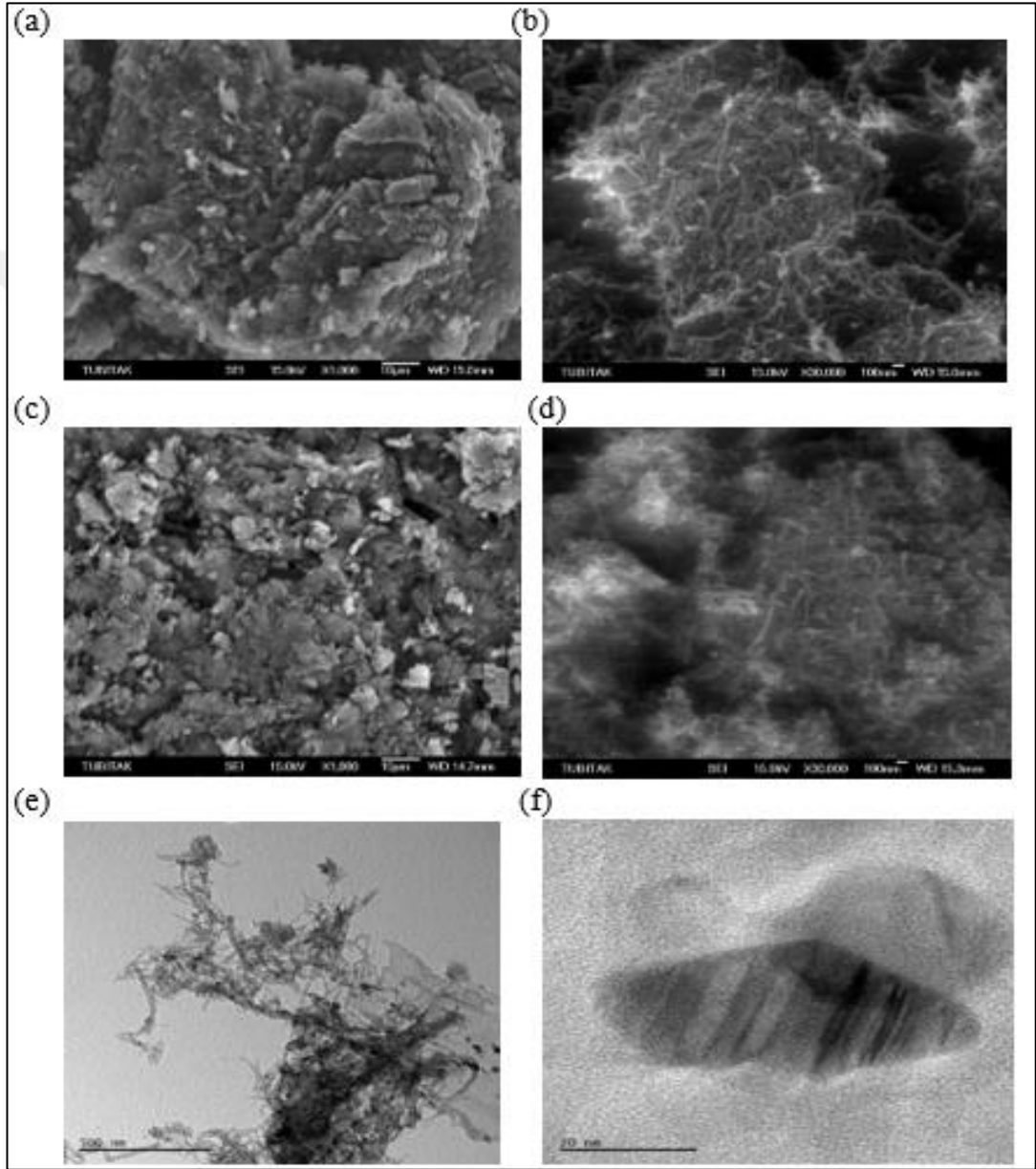
Şekil 4.1. CoPc TGA analizi



Şekil 4.2. (a) CoPc (b) CoPc-500 °C (c) CoPc-800 °C (d) G-CoPc-500 °C (e) G-CoPc-800 °C katalizörlerinin XRD grafiği

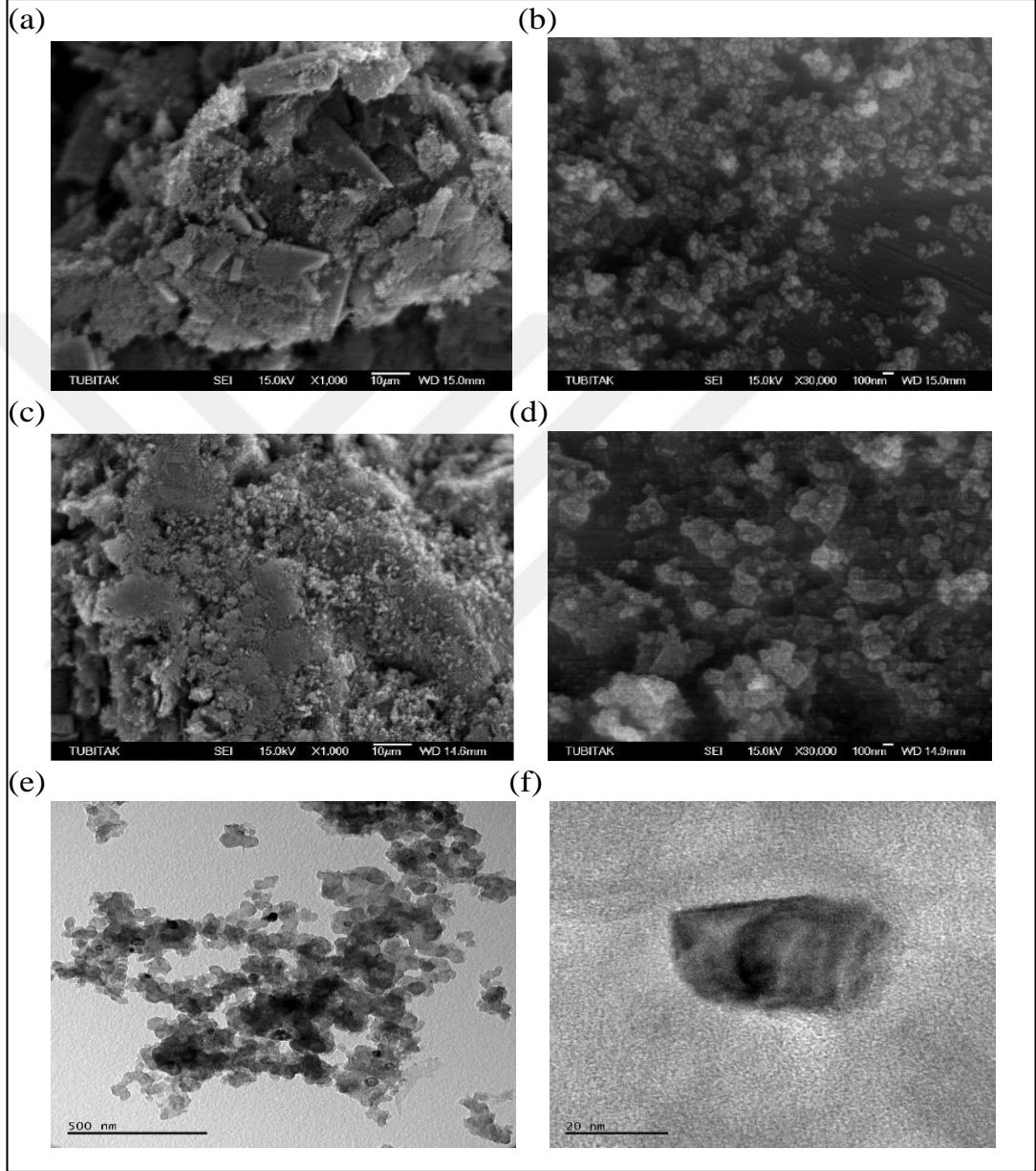


Hazırlanan katalizörlerin morfolojisi ve yapısı SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve TEM (geçirimli elektron mikroskobu) görüntüleri ile analiz edilmiştir. Şekil 4.3'de CNT ile hazırlanan katalizörlerin 800 °C ısıtılmış ve ısıtılmamış SEM görüntüleri ve 800 °C de ısıtılmış TEM görüntüleri verilmiştir. Katalizörde kümeleşme görülmektedir ve ölçülen tanecik çapı 40-50 nm'dir.



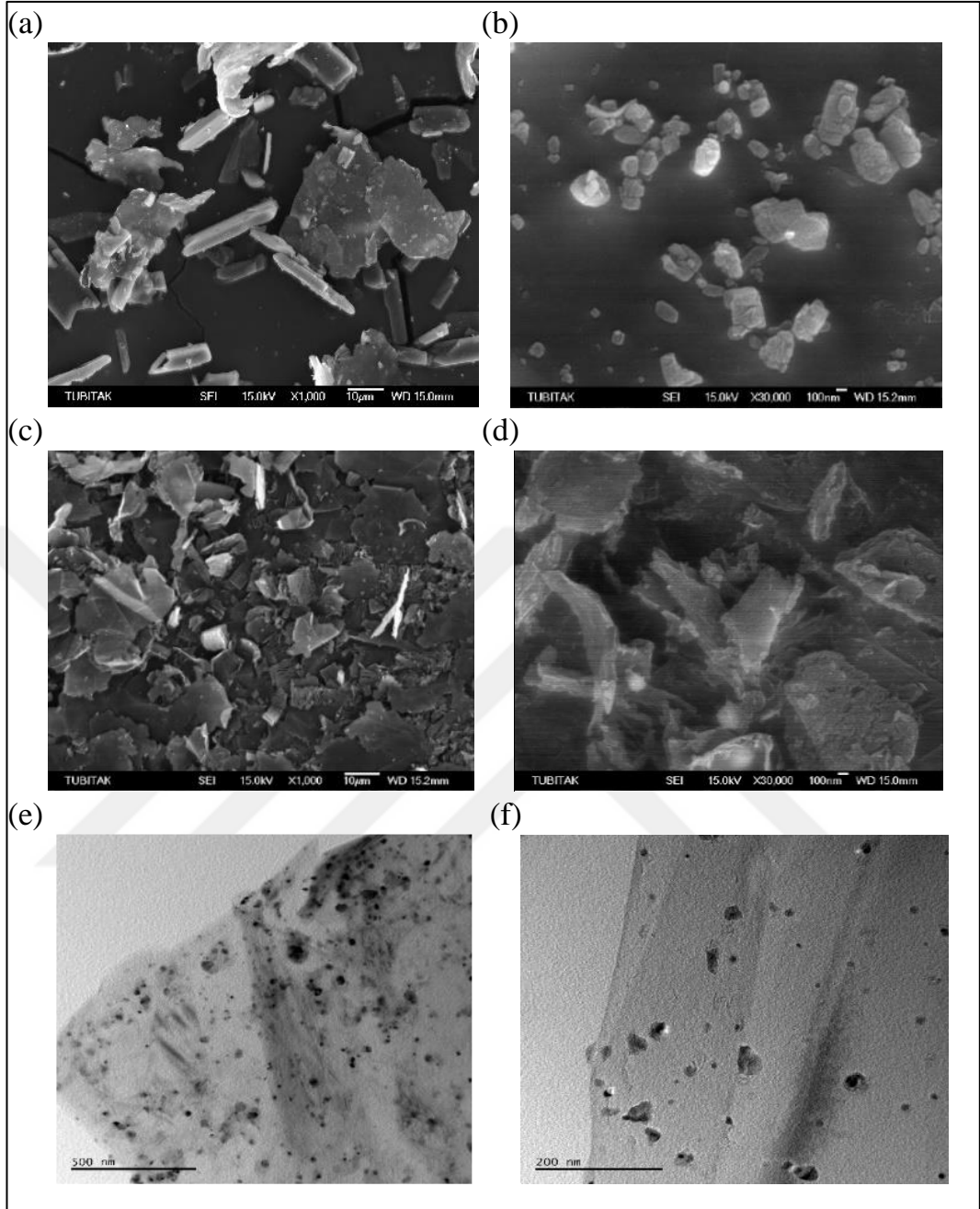
Şekil 4.3. CoPc/CNT katalizörünün (a, b) ısıtılmadan önce, (c, d) 800 °C ısıtıldıktan sonra SEM görüntüsü, (e, f) 800 °C ısıtılmış TEM görüntüsü

Şekil 4.4’de Vulcan ile hazırlanan katalizörlerin 800 °C ısıtılmış ve ısıtılmamış SEM görüntüleri ve 800 °C de ısıtılmış TEM görüntüleri verilmiştir. Katalizörde kümeleşme gözlenmiştir ve ısıtılma sonucunda topaklaşmanın yoğunlaştığı görülmüştür. Tanecik boyutu 30-40 nm’dir.



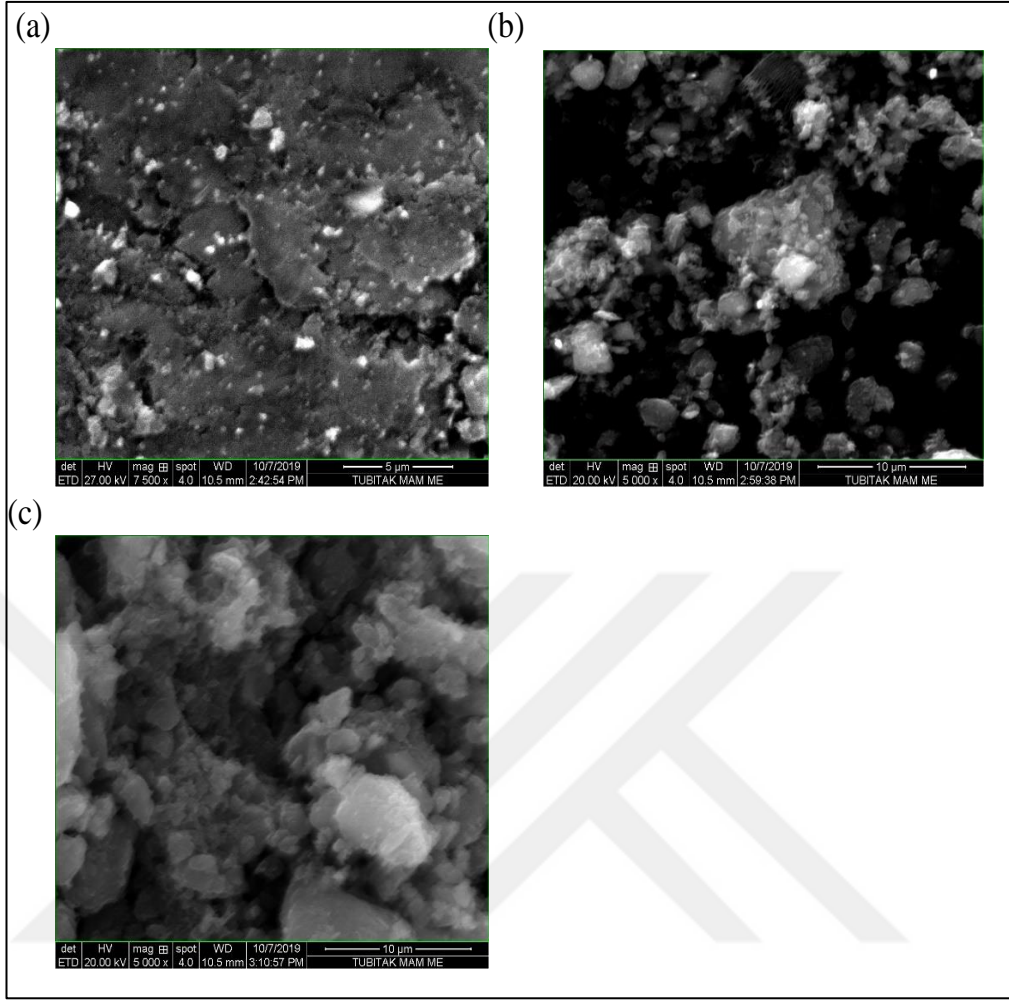
Şekil 4.4. CoPc/Vulcan katalizörünün (a, b) ısıtılma öncesi (c, d) 800 °C ısıtılma sonrası SEM görüntüsü (e, f) 800 °C ısıtılma sonrası TEM görüntüsü

Şekil 4.5’de grafen ile hazırlanan katalizörlerin 800 °C ısıtılmış ve ısıtılmamış SEM görüntüleri ve 800 °C de ısıtılmış TEM görüntüleri verilmiştir. Isıtılma sonucunda yığılmanın arttığı gözlemlenmiştir. Tanecik boyutu 40-50 nm’dir.



Şekil 4.5. CoPc/Grafen katalizörünün (a, b) ısıl işlem öncesi (c, d) 800 °C ısıl işlem sonrası SEM görüntüsü (e, f) 800 °C ısıl işlemli TEM görüntüsü

Şekil 4.6’da 800 °C ısıl işlemli Vulcan-Grafen, CNT-Grafen ve Vulcan-CNT ile hazırlanan katalizörlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Hibritleşme sonucunda da kümeleşme gözlenmiştir.



Şekil 4.6. 800 °C ısıtılmış (a) CoPc/Vulcan-Grafen (b) CoPc/CNT -Grafen (c) CoPc/Vulcan-CNT katalizörlerinin SEM görüntüsü

ICP metodu katalizör içerisindeki metal tayini için kullanılmıştır. Farklı destek malzemeleri ile hazırlanan katalizörlerin metal içeriği 800°C de ısıtılmış sonrasındaki metal içeriği ile karşılaştırılmıştır ve hedeflenen oranlar yaklaşık olarak elde edilmiştir. Isıtılmış sonucunda Co yüzdesinin arttığı gözlemlenmiştir. Bulunan sonuç Burgos ve diğ. (2012) yaptığı çalışma ile uyum göstermektedir. Yüksek sıcaklıkta makro halkalı yapı bozularak karbon ve metal oranı artarken azot ve hidrojen oranı düşmektedir.

Tablo 4.2. Katalizörlerin ısıl işlem öncesi ve sonrası ICP sonuçları

	Hedeflenen	ICP sonucu
	%Co	%Co
CoPc/CNT	5	4,5
800°C ısıl işlemlili CoPc/CNT	-	5,3
CoPc/Vulcan	5	4,3
800°C ısıl işlemlili CoPc/Vulcan	-	5,7
CoPc/Grafen	5	4,1
800°C ısıl işlemlili CoPc/Grafen	-	5,1

## 4.2. Elektrokimyasal Karakterizasyon

### 4.2.1 RDE analizi

Farklı sıcaklıklarda Vulcan, karbon nanotüp ve grafen ve hibrit destekleri ile hazırlanan CoPc katalizörlerinin elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları Gamry cihazı ile döngüsel voltametre ve lineer süpürmeli voltametre teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Çalışma elektrodu katalizörlerin Bölüm 3.5’de belirtildiği şekilde camısı karbon elektrot üzerine kaplanması ile hazırlanmıştır. Karşı elektrot olarak bobin şeklinde kıvrılan Pt tel ve referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot (SCE) kullanılmıştır. Elektrolit olarak 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Katalizörün elektrot yüzeyindeki yükleme miktarı 1 mg/cm<sup>2</sup> ve gerçek metal miktarı (Co) ise 0,03 mg/cm<sup>2</sup>’dir.

Şekil 4.7’den 4.11’e kadar olan şekiller RDE yöntemiyle yapılan oksijen indirgeme reaksiyonlarını göstermektedir. Dönüşümlü voltametre çalışmaları 20 mV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Lineer süpürmeli voltametri deneyleri de farklı rpm hızlarında 20 mV/s tarama hızında test edilmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin elektrokimyasal aktivitelerini ölçmek Levich çalışması yapılmıştır. Çalışmada farklı rotasyon hızlarında belirli voltaj değerindeki akım

değerleri alınarak akım-rotasyon eğrisi çizilmiştir. Koutechy Levich eşitliği Denklem (4.1)'de yerine konulmuştur.

$$1/i = 1/i_k + 1/(Bw^{1/2}) \quad (4.1)$$

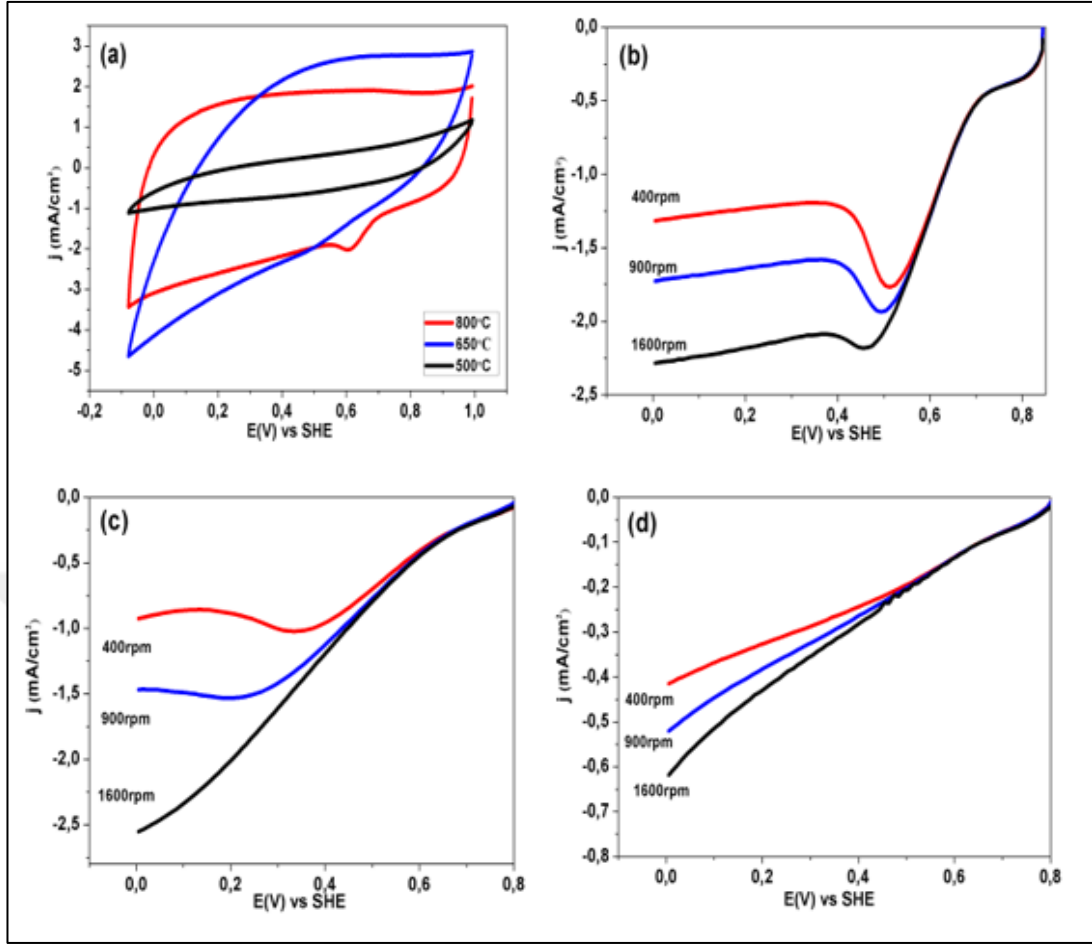
Burada  $i$  ölçülen akım yoğunluğu,  $i_k$  kinetik akım yoğunluğu,  $w$  açılma hızı ve  $B$  değeri Denklem (4.2)'de gösterilmiştir. (Gamry, 2011).

$$B = 0,62nFC_{O_2} (D_{O_2})^{2/3}v^{-1/6} \quad (4.2)$$

$B$  ifadesi içindeki  $F$  Faraday sabiti (96485 C/mol),  $C_{O_2}$  solüsyonda çözülen oksijen konsantrasyonu ( $1,2 \times 10^{-6}$  mol/cm<sup>3</sup>),  $D_{O_2}$  solüsyonda çözülen oksijenin difüzyon katsayısı ( $1,93 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s),  $v$  solüsyonun kinematik viskozitesi (0,01 cm<sup>2</sup>/s),  $n$  değeri aktarılan elektron sayısıdır (Mohammed ,2016). Formülde görüldüğü gibi akım değerleri  $1/i$  rotasyon hızı  $1/w^{1/2}$  ye karşı çizildiğinde eğim  $1/B$  değerini verecektir.

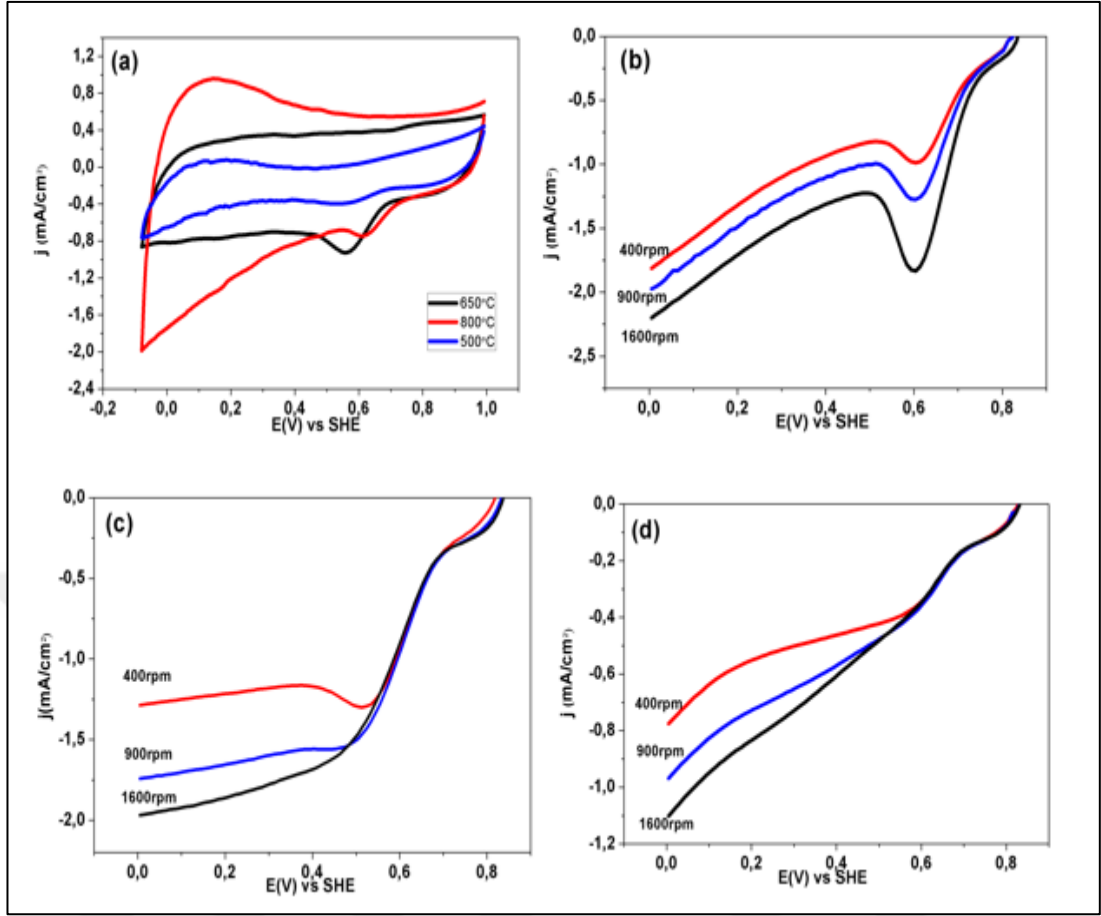
Oksijen indirgeme reaksiyonu, birkaç temel adım içeren çok elektronlu bir reaksiyondur (Mohammed, 2018) ve sırasıyla hidrojen peroksit oluşumuna veya tam su oluşum reaksiyonlarına yol açan  $2e^-$  veya  $4e^-$  yolunu izleyebilir. Burada hesaplanan  $O_2$  molekülü başına transfer edilen yüksek elektron sayısı (4'e yakın), düşük  $H_2O_2$  oluşumuna ve neredeyse tamamen  $O_2$  nin  $H_2O$  ya dönüşümünün bir göstergesidir. 2'ye yakın değerler ise  $H_2O_2$  oluşumunu gösterir.

Şekil 4.7 (a) 3 farklı ısı işlem sıcaklığındaki CoPc/CNT katalizörünün  $O_2$  ile doyurulmuş 0,5 M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde döngüsel voltametri ölçüm sonuçlarını göstermektedir. 650 °C ve 500°C ısı işlemli katalizörlerde oksijen indirgeme zirvesi gözlemlenmezken, 800°C ısı işlemli katalizörün oksijen indirgememesinin 0,7 V başladığını ve indirgenme zirvesinin 0,5 V civarında olduğunu gözlemliyoruz. Bu sebeple, 800°C ısı işlemli katalizörün elektrokatalitik aktivitesinin daha iyi olduğu anlaşılmaktadır. ORR aktivitesinin daha iyi inceleyebilmek için 3 farklı ısı işlem sıcaklığındaki CoPc/CNT katalizörünün  $O_2$  ile doyurulmuş 0,5 M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde lineer süpürmeli voltametri ölçüm sonuçları Şekil 4.7 (b), (c) ve (d)' de verilmiştir. 800°C, 650 °C ve 500°C ısı işlemli katalizörlerin 0,244 V değerinde elektron transfer sayıları sırasıyla 2,4, 1,4 ve 1,0 bulunmuştur. 3 ısı işlem sıcaklığında da  $O_2$ ,  $H_2O_2$  ya indirgenmiştir.



Şekil 4.7. (a) CoPc/CNT katalizörünün farklı sıcaklıklardaki döngülü voltametri (b) 800 °C ısıtılmış CoPc/CNT (c) 650 C ısıtılmış CoPc/CNT (d) 500 C ısıtılmış CoPc/CNT katalizörlerinin farklı dönme hızlarında LSV grafikleri

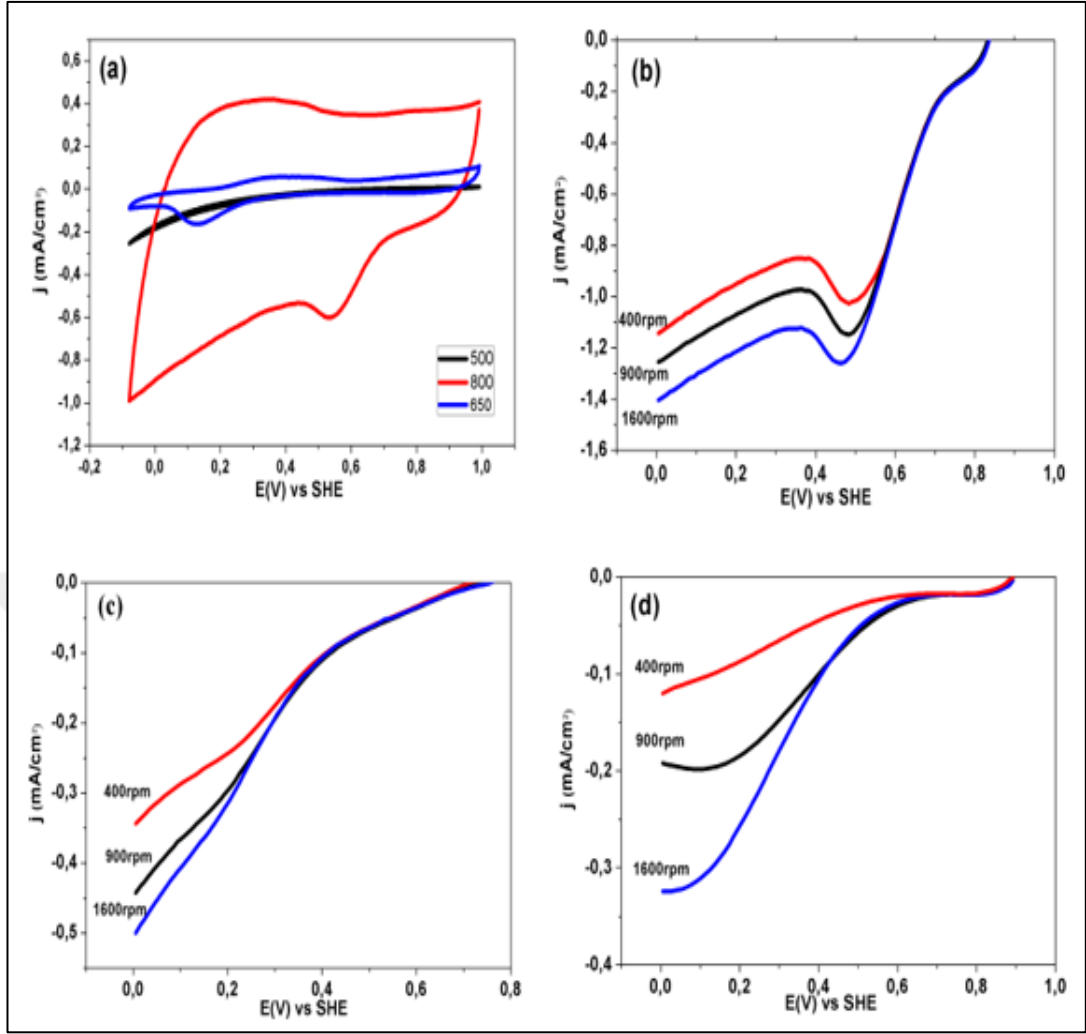
Şekil 4.8 (a) 3 farklı ısıtılmış sıcaklığındaki CoPc/Vulcan katalizörünün  $O_2$  ile doyurulmuş 0,5 M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde döngüsel voltametri ölçüm sonuçlarını göstermektedir. 800°C de ısıtılmış katalizörün oksijen indirgenmesinin 0,7 V da başladığını ve indirgenme zirvesinin 0,6 V civarında olduğunu gözlemliyoruz. 650 °C de ısıtılmış katalizörün oksijen indirgenmesinin 0,65 V da başladığını ve indirgenme zirvesinin 0,58 V değerinde olduğunu gözlemliyoruz. 800°C ısıtılmış katalizörün elektrokatalitik aktivitesinin daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. 3 farklı ısıtılmış sıcaklığındaki CoPc/Vulcan katalizörünün  $O_2$  ile doyurulmuş 0,5 M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde lineer süpürmeli voltametri ölçüm sonuçları Şekil 4.8 (b), (c) ve (d)' de verilmiştir. 800°C, 650 °C ve 500°C ısıtılmış katalizörlerin elektron transfer sayıları sırasıyla 3,4, 2,5 ve 1,0 bulunmuştur. CoPc/CNT katalizörüne göre daha yüksek elektron transfer sayıları elde edilmiştir. 650°C ve 500°C ısıtılmış sıcaklığında  $O_2$ ,  $H_2O_2$  ya indirgenmiştir.



Şekil 4.8. (a) CoPc/Vulcan katalizörünün farklı sıcaklıklardaki döngülü voltametri (b) 800 °C ısıtılmış CoPc/Vulcan (c) 650 °C ısıtılmış CoPc/Vulcan (d) 500°C ısıtılmış CoPc/Vulcan katalizörlerinin farklı dönme hızlarında LSV grafikleri

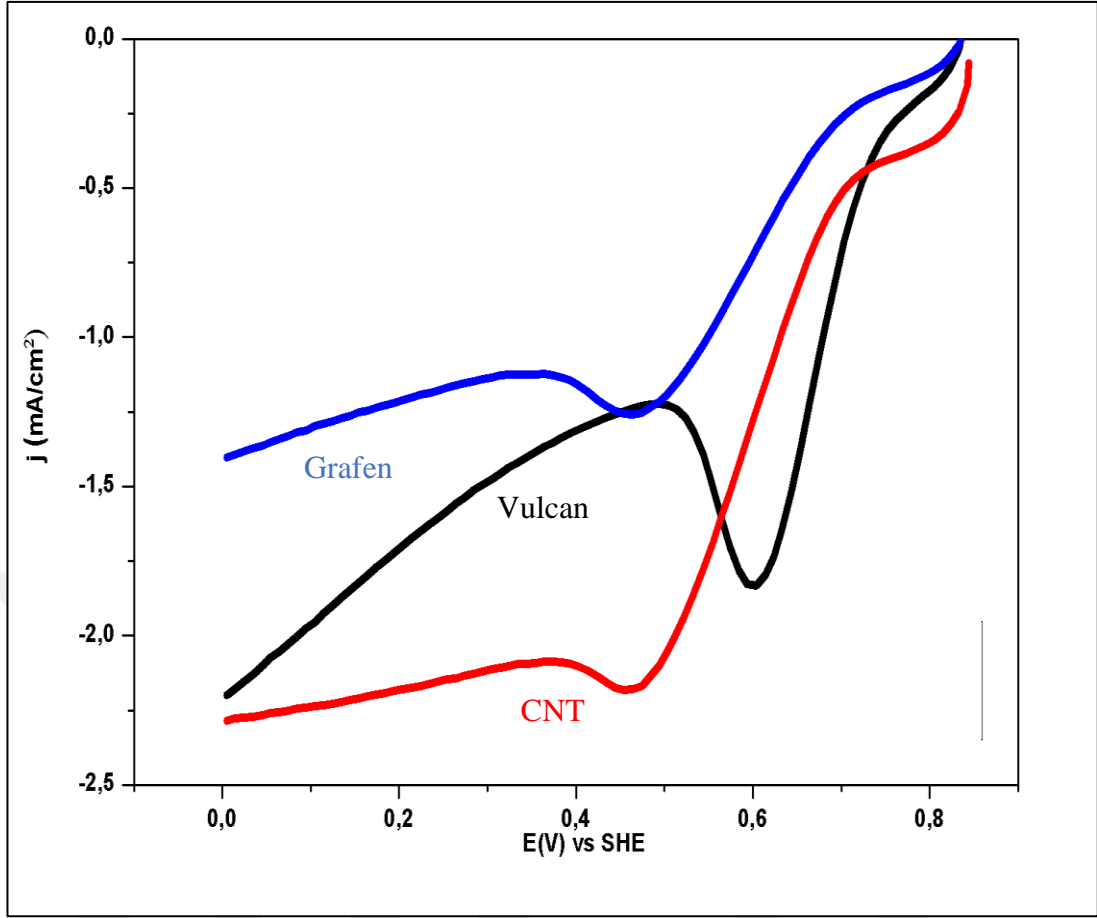
Şekil 4.9 (a) 3 farklı ısıtılma sıcaklığındaki CoPc/grafen katalizörünün  $O_2$  ile doyurulmuş 0,5 M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde döngüsel voltametri ölçüm sonuçlarını göstermektedir. 800°C de ısıtılmış katalizörün oksijen indirgenmesinin 0,65 V da başladığını ve indirgenme zirvesinin 0,56 V değerinde olduğunu gözlemliyoruz. 650 °C ve 500°C de ısıtılmış katalizörde ise indirgenme zirvesi gözlemlenmemiştir. 800°C ısıtılmış katalizörün elektrokatalitik aktivitesinin daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. 3 farklı ısıtılma sıcaklığındaki CoPc/grafen katalizörünün  $O_2$  ile doyurulmuş 0,5 M  $H_2SO_4$  çözeltisi içerisinde lineer süpürmeli voltametri ölçüm sonuçları Şekil 4.9 (b), (c) ve (d)'de verilmiştir. 800°C, 650 °C ve 500°C ısıtılmış katalizörlerin 0,244 V değerinde elektron transfer sayıları sırasıyla 2,7, 0,75 ve 0,1 bulunmuştur. 3 ısıtılma sıcaklığında da  $O_2$ ,  $H_2O_2$  ya indirgenmiştir.





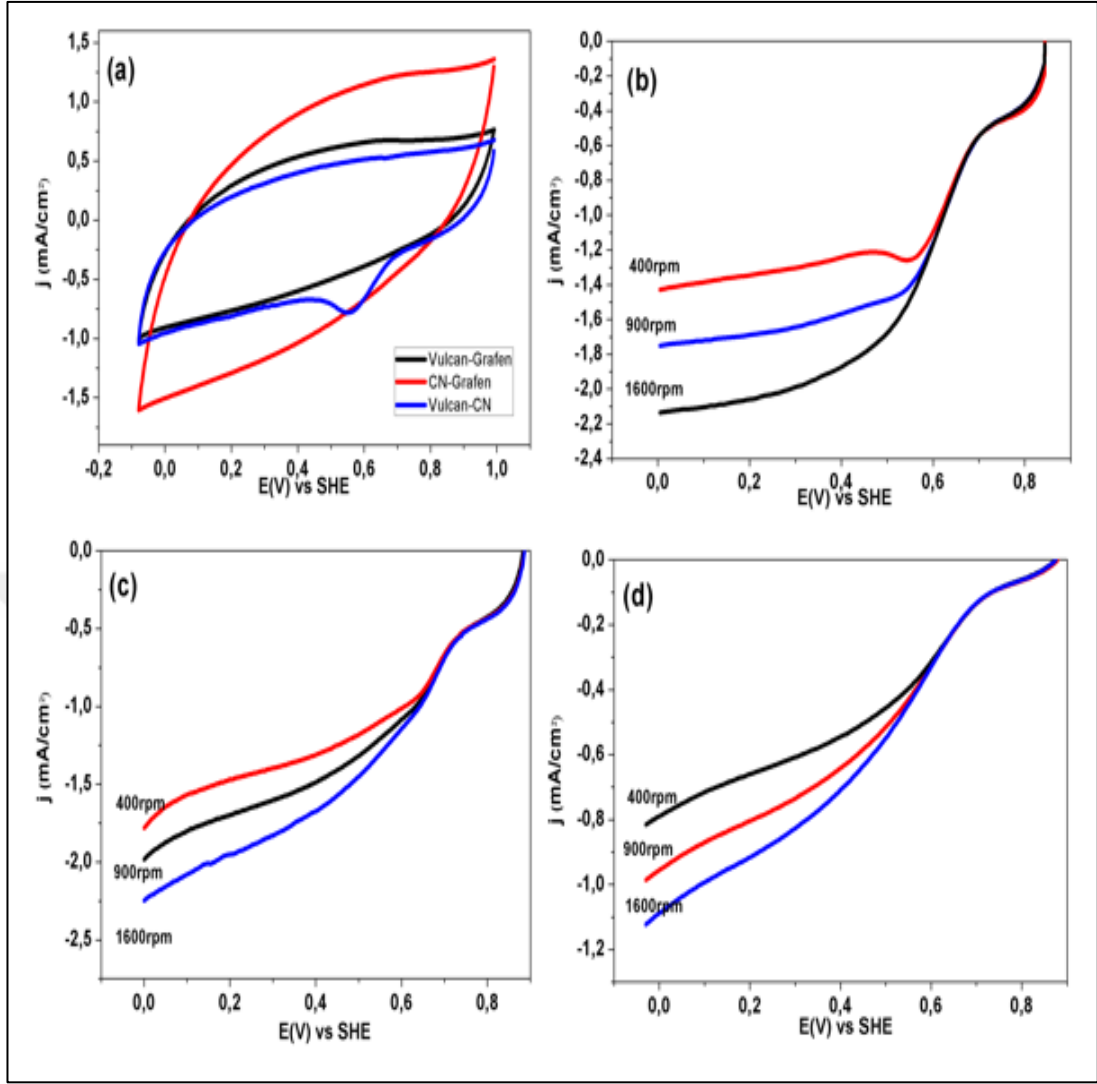
Şekil 4.9. CoPc/grafen katalizörünün farklı sıcaklıklardaki döngülü voltametri (b) 800 °C ısıtılmış CoPc/grafen (c) 650 °C ısıtılmış CoPc/grafen (d) 500 °C ısıtılmış CoPc/grafen katalizörünün farklı dönme hızlarında LSV grafikleri

Şekil 4.10 CoPc/grafen, CoPc/Vulcan ve CoPc/CNT katalizörlerinin O<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde 1600 rpm de 20 mV/s tarama hızında LSV ölçüm sonuçlarını göstermektedir. Vulcan desteğinin indirgenme zirvesinin daha yüksek voltajda başlamış ve diğer destek malzemelerine göre belirgin bir zirve gözlemlenmiştir. Bu sebeple katalitik aktivite karşılaştırması yapıldığında en iyi katalizör Vulcan desteği ile sağlanmıştır.



Şekil 4.10. 800 °C ısıtılmış CoPc/grafen, CoPc/CNT ve CoPc/Vulcan katalizörlerinin LSV grafikleri

Şekil.4.11.a 800°C de ısıtılmış CoPc/Vulcan-CNT, CoPc/Vulcan-grafen ve CoPc/CNT-grafen katalizörünün O<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde döngüsel voltametri ölçüm sonuçlarını göstermektedir. CoPc/Vulcan-grafen ve CoPc/CNT-grafen katalizörlerinde oksijen indirgeme zirvesi gözlemlenmezken CoPc/Vulcan-CNT katalizörün oksijen indirgemesinin 0,65 V değerinde başladığını ve indirgenme zirvesinin 0,55 V değerinde olduğunu gözlemliyoruz. CoPc/Vulcan-CNT katalizörün elektrokatalitik aktivitesinin daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. CoPc/Vulcan-CNT, CoPc/Vulcan-grafen ve CoPc/CNT-grafen katalizörlerinin O<sub>2</sub> ile doyurulmuş 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde lineer süpürmeli voltametri ölçüm sonuçları Şekil 4.11 (b), (c) ve (d)'de verilmiştir ve 0,244 V değerinde elektron transfer sayıları sırasıyla 2,7, 2,9 ve 2,3 bulunmuştur.



Şekil 4.11. CoPc/Vulcan-CNT, CoPc/Vulcan-grafen ve CoPc/CNT -grafen döngülü voltametri (b) CoPc/Vulcan-CNT (c) CoPc/CNT-grafen (d) CoPc/Vulcan-grafen katalizörlerinin LSV grafikleri

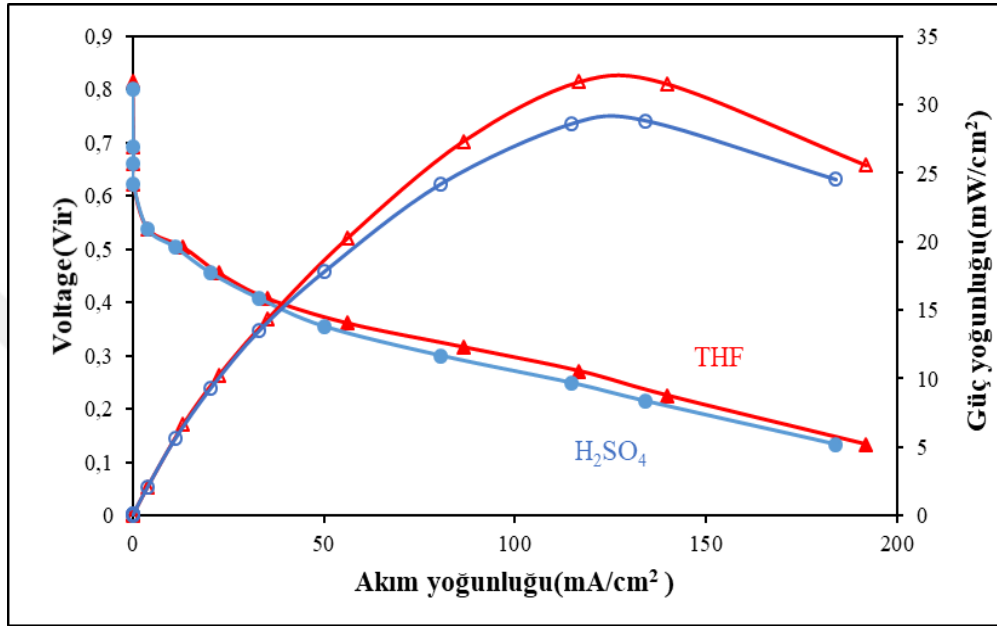
## 4.2.2. Yakıt pili testleri

### 4.2.2.1. Solvent etkisi

Kobalt ftalosiyanın (CoPc) karbon desteği ile birleştirilmeden önce bir çözücünde çözünmesi gerekmektedir. CoPc çözebilecek çeşitli solvent türleri vardır. Bu çalışmada sülfirik asit ( $H_2SO_4$ ) ve tetrahydrofuran (THF) kullanılmıştır.

Grafen desteği ile farklı solvent ( $H_2SO_4$ , THF) kullanılarak hazırlanan (%5Co) CoPc katalizörlerinin polarizasyon eğrileri Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Hazırlanan katalizör  $800\text{ }^\circ\text{C}$  de ısıl işlemden geçirilmiştir. Katot yükleme miktarı  $0,3\text{ mg Co/cm}^2$  dir. Yakıt

pili performansı 60 °C hücre sıcaklığında %100 nemde 5psi geri basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Emdirme prosesinde kullanılan farklı solventlerin yakıt pili performansını etkilemediği gözlemlenmiştir. Emdirme prosesinin ardından H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> uzaklaştırma işleminin daha uzun sürmesinden dolayı, bundan sonraki yapılan çalışmalara THF solventi kullanılarak devam edilmiştir.

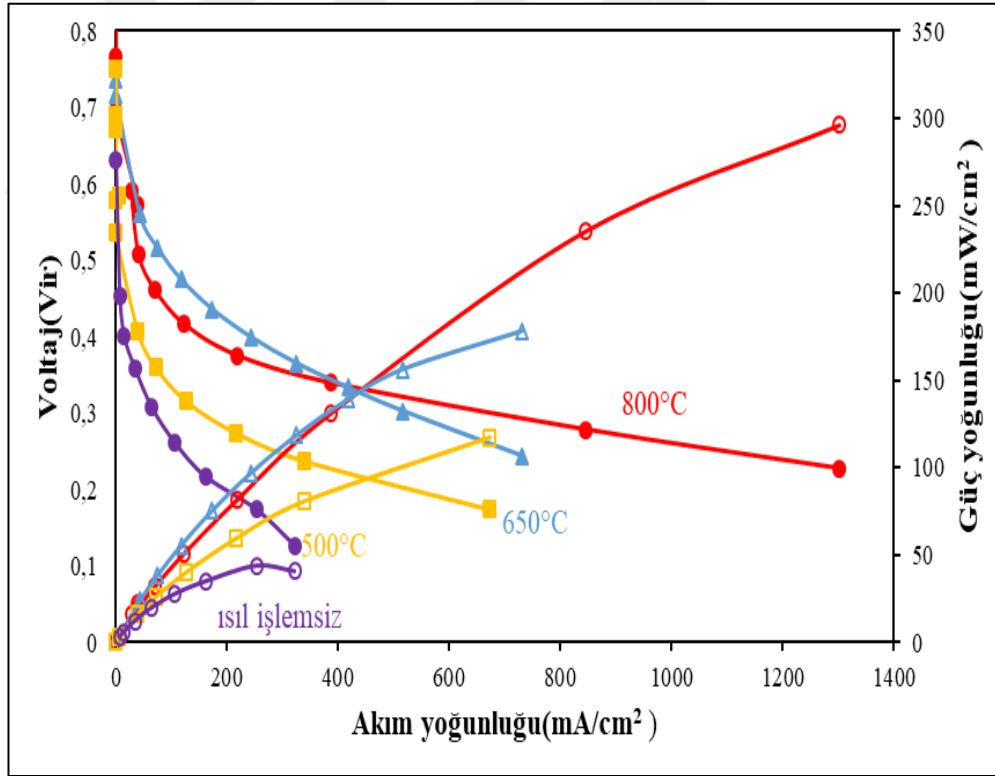


Şekil 4.12. Farklı solvent kullanılarak hazırlanan CoPc/grafen katalizörünün polarizasyon eğrileri

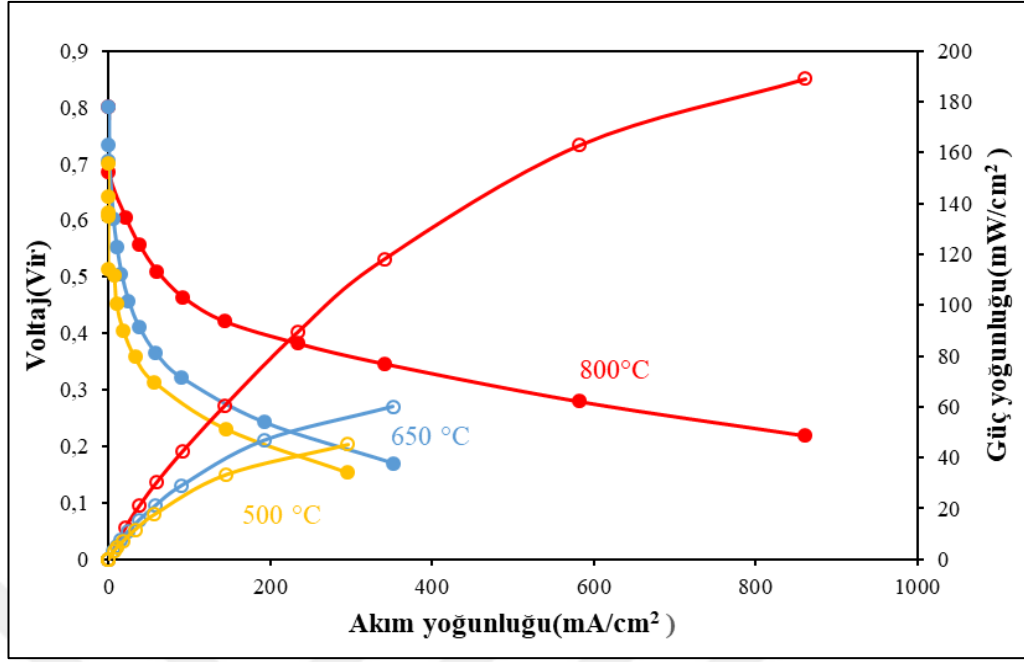
#### 4.2.2.2. Isıl işlem sıcaklığı etkisi

Katalizörün ısıl işlem sıcaklığı yakıt pili performansını etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Makro halkalı komplekslerin katalitik reaksiyonları metal-N<sub>4</sub> merkezinde gerçekleşmektedir fakat ısıl işlemden geçirilmediğinde aktiviteleri düşüktür. Bu sebeple makrohalkalı katalizörler ısıl işlemden geçirilmiştir. Uygulanan ısıl işlem koşullarına göre M-N<sub>4</sub> yapısı bozulmuş ve M-N<sub>2</sub>, M-N<sub>2+2</sub> gibi yapılar dönüşmüş ve katalizörlerin aktivitesi ve stabilitesinin arttığı gözlemlenmiştir. Literatüre bakıldığında 200 ile 1200 °C arasında değişen sıcaklıklarda katalizörler ısıl işlemlerden geçirilmiş ve optimum ısıl işlem sıcaklığının 700 °C civarı olduğu gözlemlenmiştir (Liu ve diğ., 2006). Bu çalışmada ısıl işlem sıcaklığının etkisini incelemek için optimum sıcaklığı referans alarak biraz üstü ve altı sıcaklıklarda 3 farklı sıcaklık çalışılmıştır. Katalizörler argon gazı altında 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Şekil 4.13, 4.14, 4.15 Vulcan desteği ile hazırlanan CoPc (%5Co) katalizörünün,

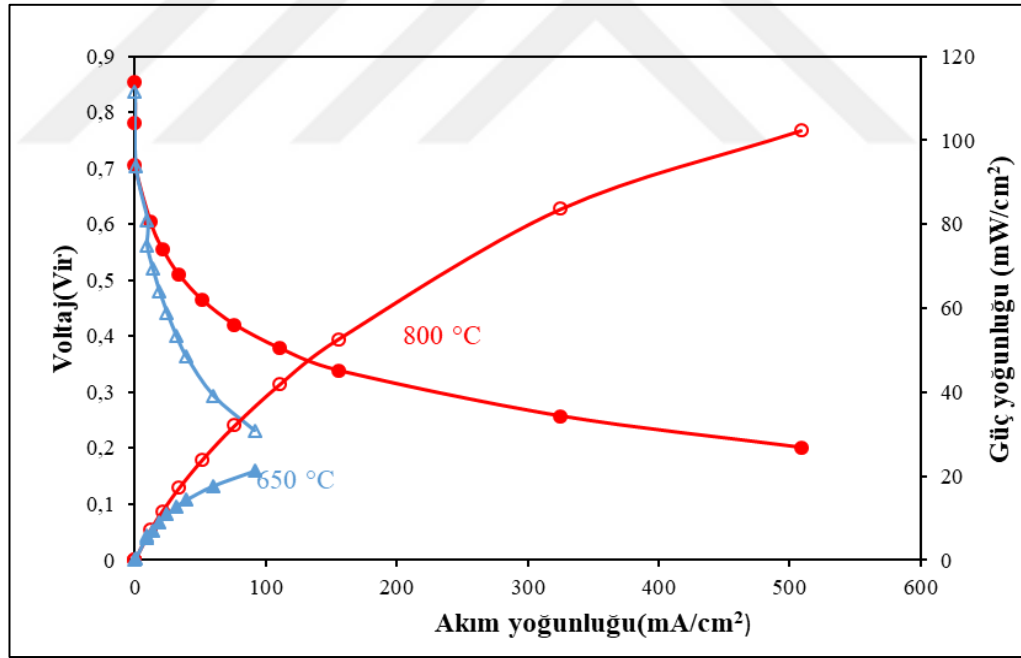
karbon nanotüp desteği ile hazırlanan CoPc (%5Co) katalizörünün ve grafen desteği ile hazırlanan CoPc (%9.3Co) katalizörlerinin 800°C, 650°C ve 500°C ısıl işlem sıcaklıklarındaki polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Katot yükleme miktarları 0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> dir. 500 °C de ısıl işlemden geçirilerek hazırlanan CoPc/grafen katalizöründen akım alınamamıştır. Yakıt pili performansı 60 °C hücre sıcaklığında %100 nemde 5psi geri basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem sıcaklığındaki artış ile performansta iyileşme gözlemlenmiştir. Düşük ısıl işlem sıcaklığında Co-N<sub>4</sub> yapısı korunmaktadır ve oksijen indirgeme reaksiyonunda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oluşmuştur. Yüksek ısıl işlem sıcaklığında CoN<sub>2</sub>/C ve metalik Co oluşumu reaksiyonda oluşan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarını azaltmıştır. Bu sebeple en iyi performans 800°C ısıl işlem ile elde edilmiştir CoPc/Vulcan, CoPc/CNT ve CoPc/grafen katalizörlerinin 800 °C'de elde edilen en yüksek güç yoğunluğu 296 mW/cm<sup>2</sup>, 189 mW/cm<sup>2</sup> ve 102 mW/cm<sup>2</sup> dir.



Şekil 4.13. CoPc/Vulcan (%5Co) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki polarizasyon eğrileri



Şekil 4.14. CoPc/CNT (%5Co) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki polarizasyon eğrileri



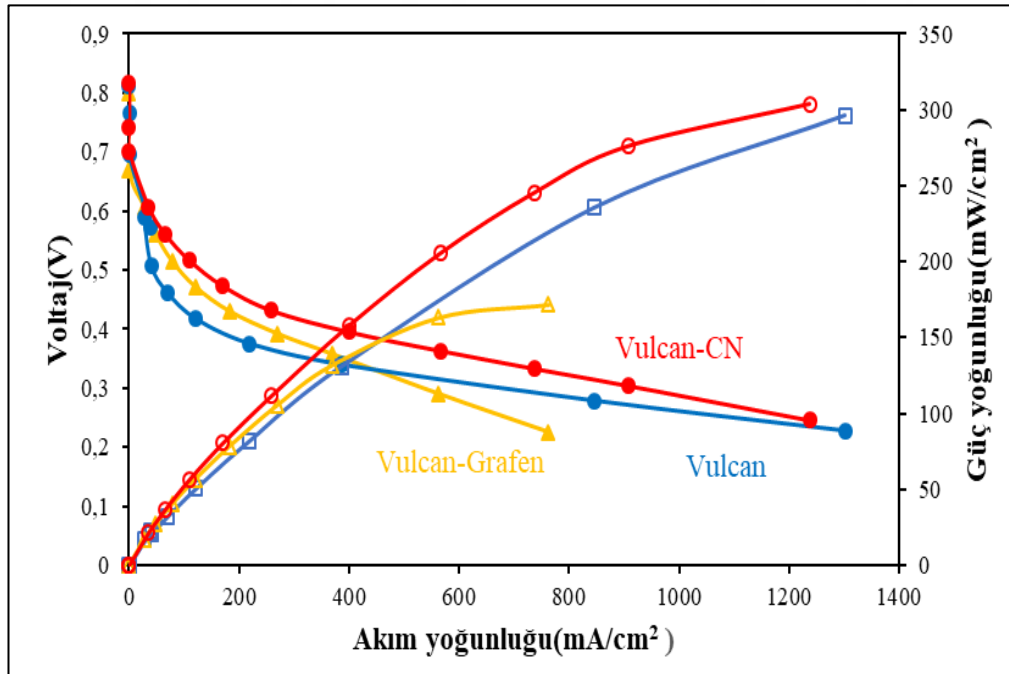
Şekil 4.15. CoPc/grafen (%9.3Co) katalizörünün farklı sıcaklıklardaki polarizasyon eğrileri

#### 4.2.2.3. Destek malzeme etkisi

Katalizör destek malzemeleri yakıt pili performansı üzerinde bir diğer önemli parametrelerden biridir. Destek malzemesi yüksek spesifik yüzey alanına, yeterli

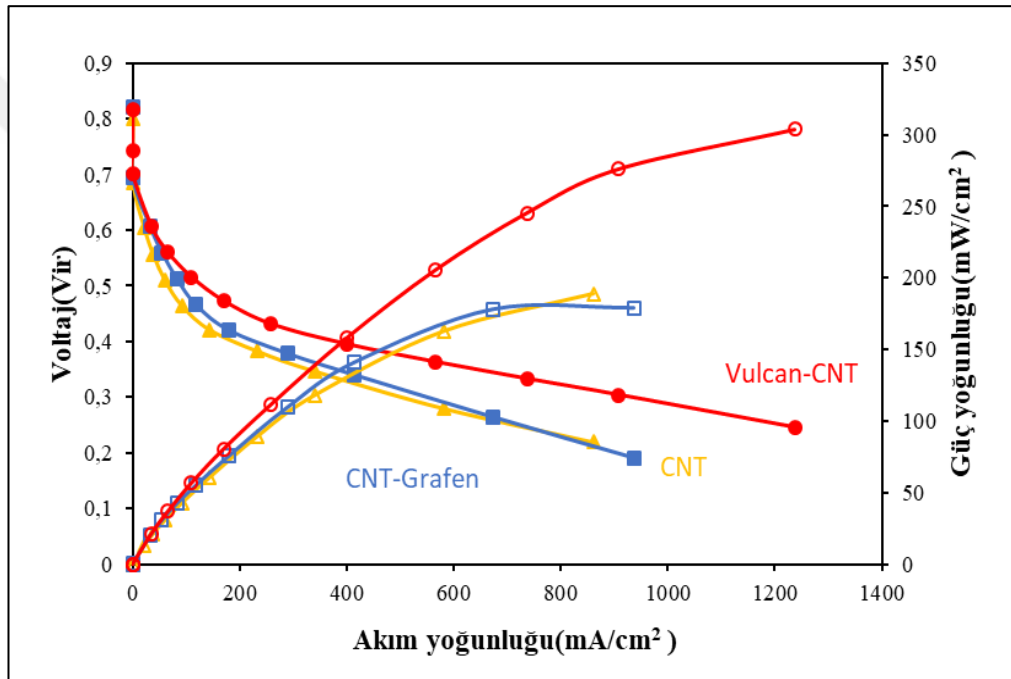
difüzyon için uygun gözenek yapısına, elektron transferini kolaylaştırmak için iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olmalıdır. Bu tez çalışmasında destek malzemelerinin yakıt pili performansı üzerindeki etkisini incelemek için 3 katalizör desteği (Vulcan, CNT, grafen) ve bu desteklerin ikili karışımları (Vulcan-CNT, CNT-grafen, Vulcan-grafen) çalışılmıştır.

Şekil 4.16 800 °C de ısıl işlemlenmiş Vulcan-CNT, Vulcan-grafen ve Vulcan desteği ile hazırlanan CoPc (%5Co) katalizörlerinin yakıt pili polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Katot yükleme miktarı 0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> dir. Yakıt pili performansı 60°C hücre sıcaklığında %100 nemde 5psi geri basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Yalnız Vulcan ile karşılaştırıldığında Vulcan-CNT karışımı ile hazırlanan katalizörün yakıt pili performansını iyileştirdiği gözlemlenmiştir. Vulcan ve CNT hibritleştirilmesi elektriksel iletkenliği artırmıştır. Vulcan-grafen hibriti ile hazırlanan katalizörün ise yakıt pili performansını düşürdüğü gözlemlenmiştir. Vulcan- grafen (4:1) hibritinde grafen yakıt pilinin katot tarafında bariyer etkisi yaparak aktiviteyi düşürmektedir. CoPc/Vulcan-CNT, CoPc/Vulcan ve CoPc/Vulcan-grafen katalizörlerinden alınan en iyi güç yoğunlukları sırasıyla 303 mW/cm<sup>2</sup>, 296 mW/cm<sup>2</sup> ve 171 mW/cm<sup>2</sup> dir.



Şekil 4.16. Vulcan-CNT, Vulcan-grafen ve Vulcan ile hazırlanan katalizörlerin polarizasyon eğrileri

Şekil 4.17 800 °C de ısıl işlemlenmiş CNT-grafen, Vulcan-CNT ve CNT desteği ile hazırlanan CoPc (%5Co) katalizörlerin polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Katot yükleme miktarı 0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> dir. Yakıt pili performansı 60 °C hücre sıcaklığında %100 nemde 5psi geri basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. CNT-Vulcan desteği yalnız CNT desteği ile karşılaştırıldığında yakıt pili performansını iyileştirdiği görülmüştür. CNT-grafen ile karşılaştırıldığında ise yakıt pili performansında bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Grafenin CNT ile karışımında bariyer etkisi yapmadığı görülmüştür. CoPc/CNT-grafen, CoPc/Vulcan-CNT ve CoPc/CNT ile alınan en iyi güç yoğunlukları sırasıyla 179 mW/cm<sup>2</sup>, 303 mW/cm<sup>2</sup> ve 189 mW/cm<sup>2</sup> dir.

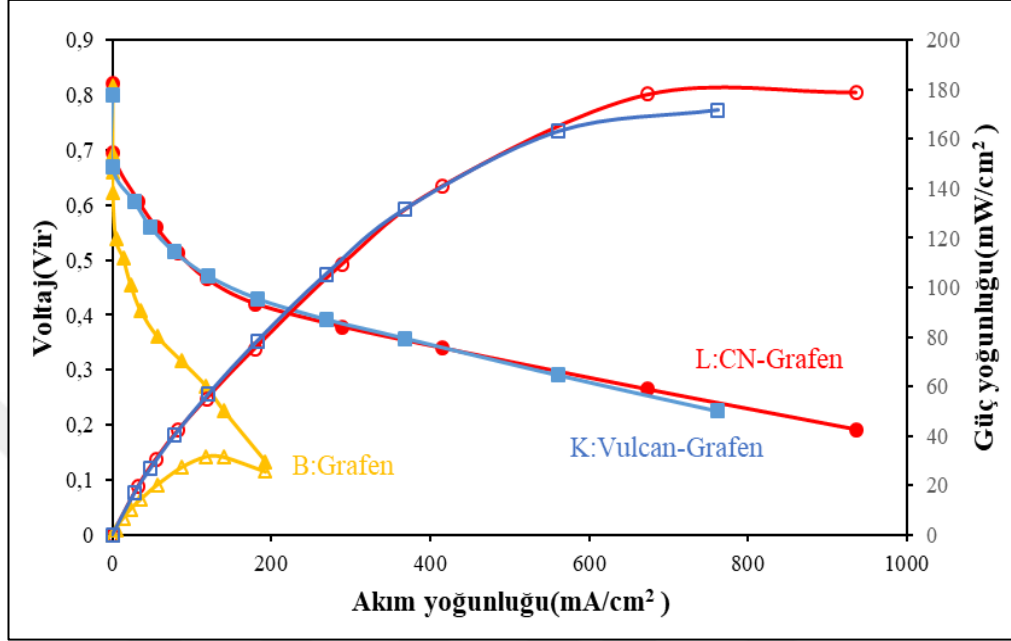


Şekil 4.17. CoPc/CNT-grafen, CoPc/Vulcan-CNT ve CoPc/CNT ile hazırlanan katalizörlerin polarizasyon eğrileri

Şekil 4.18 800 °C de ısıl işlemlenmiş CNT-grafen, Vulcan-grafen ve grafen desteği ile hazırlanan CoPc (%5Co) katalizörlerin polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Katot yükleme miktarı 0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> dir. Yakıt pili performansı 60 °C hücre sıcaklığında %100 nemde 5psi geri basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Grafenin Vulcan ve CNT ile karıştırılarak katalizör desteği olarak kullanılması tek başına grafen kullanımına göre yakıt pili performansını iyileştirmiştir. Grafen tek başına destek olarak kullanıldığında çok düşük akım alınmıştır ve CVD grafen destekli CoPc katalizörü yakıt pili için uygun katalizör olmadığı görülmüştür. Üretilen grafenin çok katmanlı oluşu yeterli elektriksel iletkenliği sağlayamamıştır. Yakıt pilinin katot

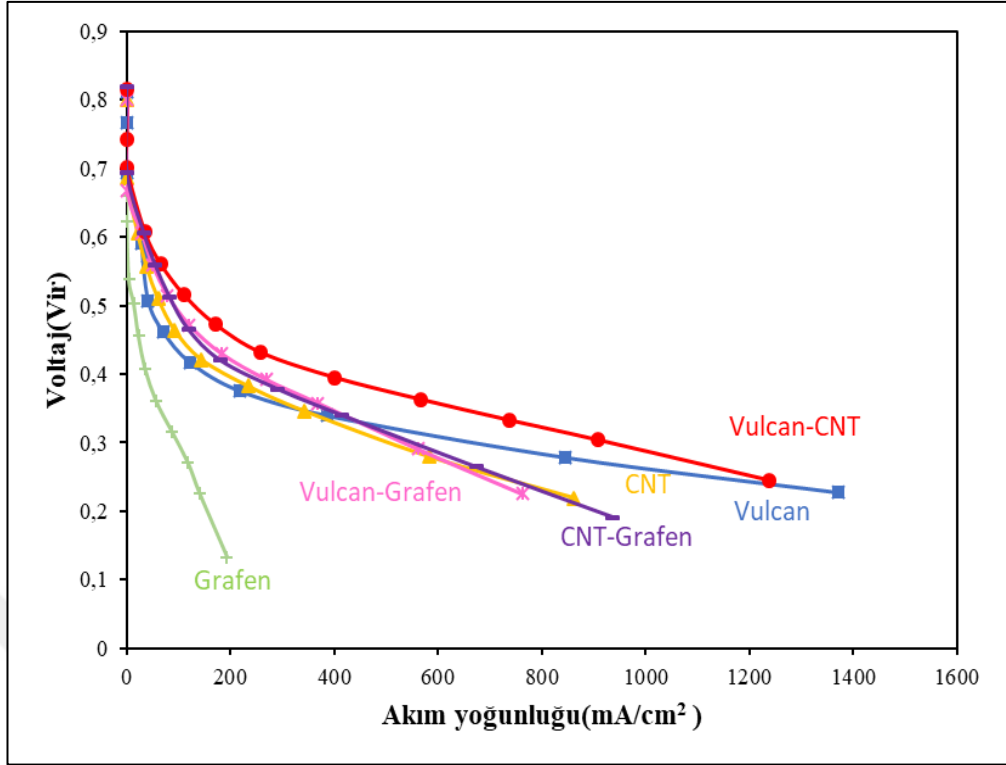


tarafında bariyer etkisi yaptığından dolayı performansın düşük olduğu sonucuna varılmıştır. CoPc/CNT-grafen, CoPc/Vulcan-grafen ve CoPc/grafen katalizörleriyle alınan en iyi güç yoğunlukları sırasıyla 179 mW/cm<sup>2</sup>, 171 mW/cm<sup>2</sup> ve 32 mW/cm<sup>2</sup> dir.

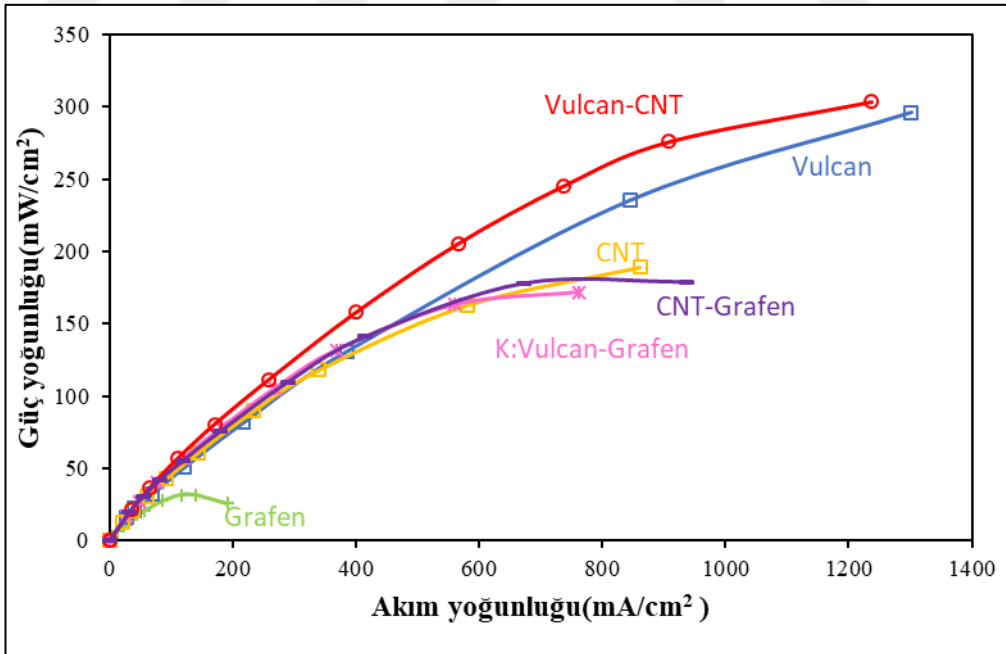


Şekil 4.18. CoPc/CNT-grafen, CoPc/Vulcan-grafen ve CoPc/grafen ile hazırlanan katalizörlerin polarizasyon eğrileri

Yapılan bütün destek malzemelerinin polarizasyon eğrileri Şekil 4.19 ve 4.20'de gösterilmiştir. Hazırlanan katalizör 800 °C de ısıl işleminden geçirilmiştir. Katot yükleme miktarları 0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> dir. Yakıt pili performansı 60 °C hücre sıcaklığında %100 nemde 5psi geri basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. En iyi performans Vulcan-CNT desteği ile elde edilmiştir. Vulcan CNT ile iyi bir etkileşim oluşturarak iletkenliği artırmıştır. Vulcanın grafenle birleştirilmesi performansı Vulcan'a göre performansı düşürmüştür. CNT'nin grafen ile karışımı CNT performansını değiştirmemiştir. %5 Co içeriğinde Vulcan, CNT'e göre daha iyi performans vermiştir bunun sebebi de CNT'nin yüzey alanının Vulcan'a göre daha yüksek oluşundan dolayı Co CNT içerisinde yeteri kadar etkinliğini gösterememiştir. En düşük performans grafen ile elde edilmiştir. Üretilen grafenin çok katmanlı oluşu yakıt pilinin katot tarafında kütle transferini oldukça düşürmektedir ve en düşük yakıt pili performansını vermiştir.



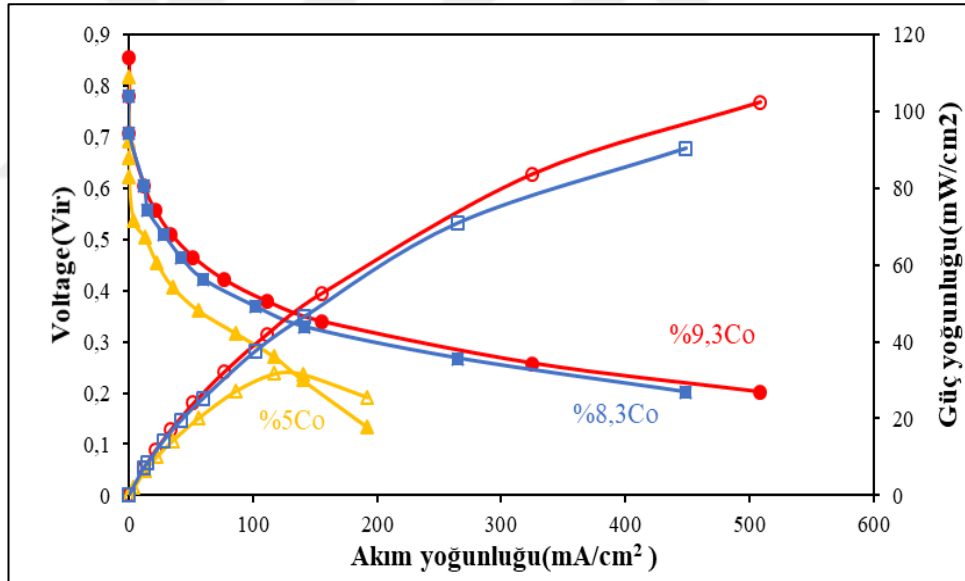
Şekil 4.19. CNT, grafen, Vulcan, CNT-Grafen, Vulcan-grafen ve Vulcan-CNT ile hazırlanan katalizörlerin V-akım yoğunluğu grafiği



Şekil 4.20. CNT, grafen, Vulcan, CNT-Grafen, Vulcan-grafen ve Vulcan-CNT ile hazırlanan katalizörlerin güç yoğunluğu-akım yoğunluğu grafiği

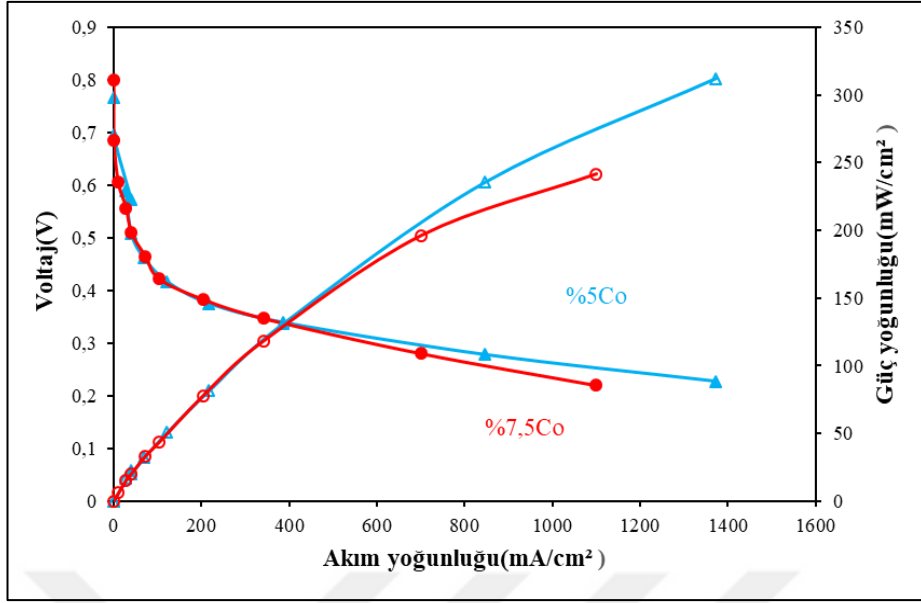
#### 4.2.2.4. Destek malzemesindeki metal oranı etkisi

Yakıt pili performansı üzerindeki etkisini incelemek için destek malzemesi üzerindeki metal oranı çalışılmıştır. Makrohalkalı geçiş metalleri yaklaşık 570 g/mol molekül ağırlığına sahip büyük moleküllerdir. Bu sebeple bu yapıların destek malzemesi üzerindeki dağılımı önemlidir. 0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> yüklemeli grafen desteği ile farklı oranlarda hazırlanan CoPc katalizörlerinin polarizasyon eğrileri Şekil 4.21’de gösterilmiştir. Hazırlanan katalizör 800 °C de ısıl işleminden geçirilmiştir Yakıt pili performansı 60 °C hücre sıcaklığında %100 nemde 5psi geri basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. %9,3, %8,3 ve %5 Co oranlarında katalizörler hazırlanmıştır. Co miktarının artmasıyla en iyi performans %9,3 Co oranı ile elde edilmiştir. Grafenin çok katmanlı yapısından dolayı yakıt pilinin katot tarafında bariyer etkisi yaparak kütle transferini ve kinetiğini düşürmüştür. Grafenin miktarının artmasıyla yani düşük Co yüzdesinde performans düşmüştür.



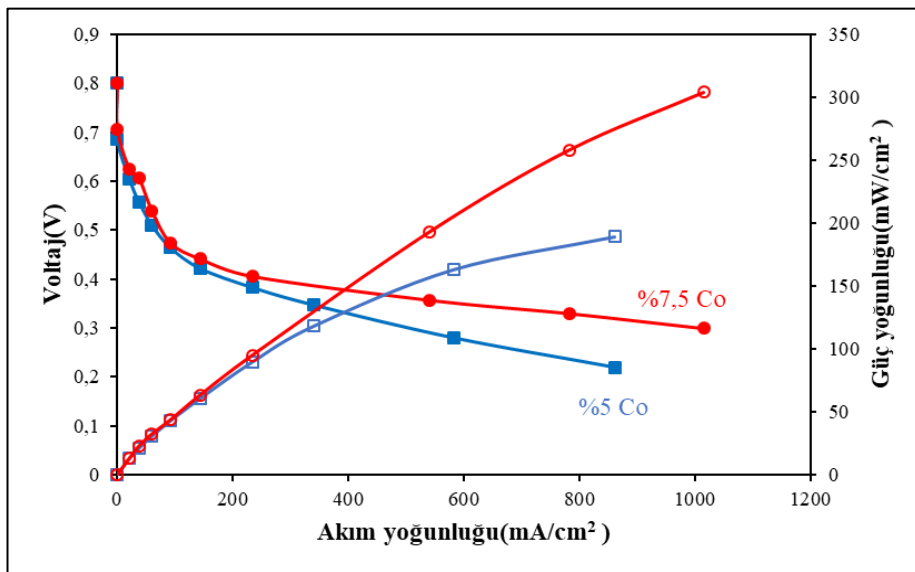
Şekil 4.21. Farklı Co oranlarında hazırlanan CoPc/grafen katalizörlerinin polarizasyon eğrileri

0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> yüklemeli Vulcan desteği ile farklı oranlarda hazırlanan CoPc katalizörlerinin polarizasyon eğrileri Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Hazırlanan katalizör 800 °C de ısıl işleminden geçirilmiştir Yakıt pili performansı 60 °C hücre sıcaklığında %100 nemde 5psi geri basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. %7,5 ve %5 oranlarında katalizörler hazırlanmıştır. %5 Co oranıyla hazırlanan katalizör daha iyi performans vermiştir.



Şekil 4.22. Farklı Co oranlarında hazırlanan CoPc/Vulcan katalizörlerinin polarizasyon eğrileri

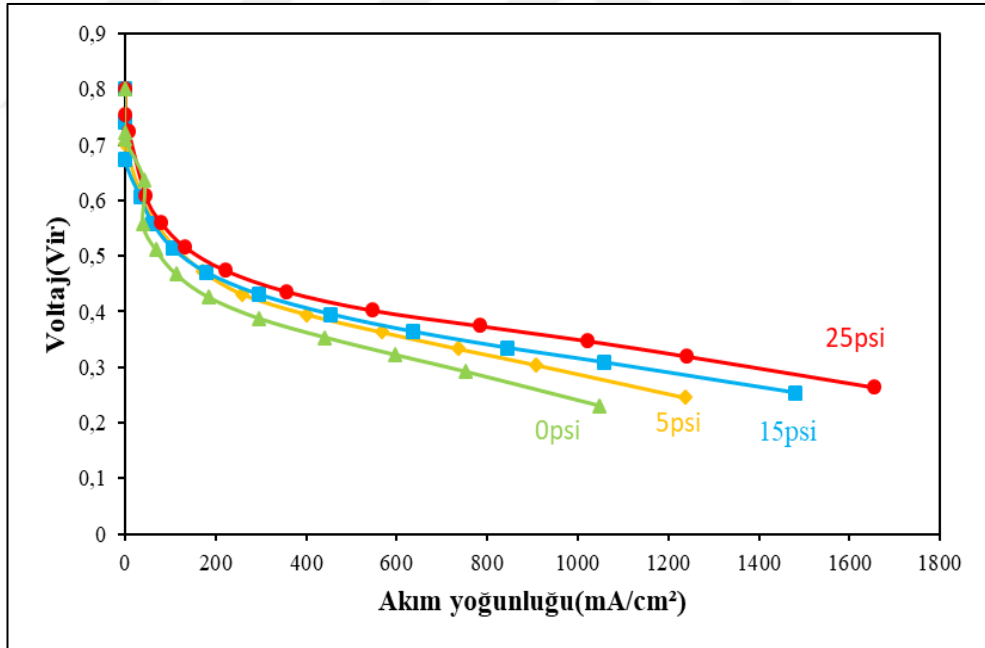
0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> karbon nanotüp desteği ile farklı oranlarda hazırlanan CoPc katalizörlerinin polarizasyon eğrileri Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Hazırlanan katalizör 800 °C de ısıl işlemden geçirilmiştir. Yakıt pili performansı 60 °C hücre sıcaklığında %100 nemde 5psi geri basınç uygulanarak gerçekleştirilmiştir. %7,5 ve %5 oranlarında katalizörler hazırlanmıştır. %7,5 Co oranıyla hazırlanan katalizör daha iyi performans vermiştir. Bu durum karbon nanotüpün yüzey alanının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. CoPc göre CNT miktarı azaltığında performans iyileşmiştir.



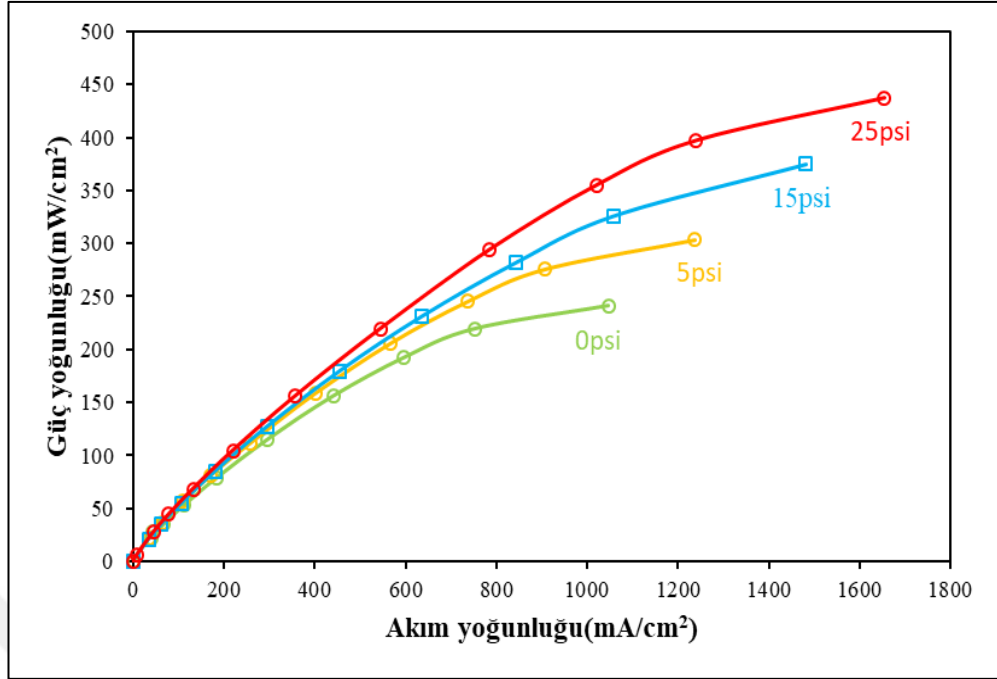
Şekil 4.23. Farklı Co oranlarında hazırlanan CoPc/CNT katalizörlerinin polarizasyon eğrileri

#### 4.2.2.5. Basınç etkisi

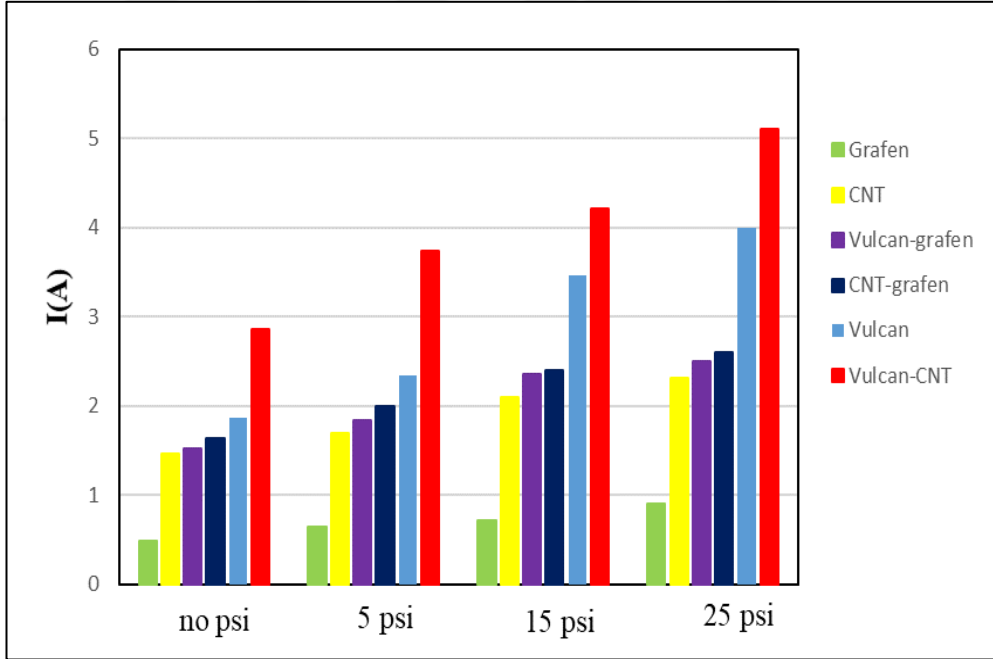
Çalışma basıncı yakıt pillerinin performansını etkileyen önemli hususlardan bir diğeridir. 800°C de ısıl işleminden geçmiş Vulcan-CNT desteği ile hazırlanan CoPc katalizörünün farklı basınçlardaki polarizasyon eğrileri Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Katot yükleme miktarı 0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> dir. Yakıt pili performansı 60 °C hücre sıcaklığında %100 nemde gerçekleştirilmiştir. Katalizör performansı üzerinde geri basıncın etkisini anlamak için 0, 5, 15 ve 25 psi değerlerinde ölçüm yapılmıştır. Şekil 4.23'de görüleceği üzere basıncın özellikle yüksek akım yoğunluklarında kayda değer artışlar sağladığı gözlemlenmiştir. Şekil 4.24'de ise %5 Co içeriğinde CoPc/grafen, CoPc/CNT, CoPc/Vulcan ve CoPc/Vulcan-CNT, CoPc/Vulcan-grafen ve CoPc/CNT-grafen katalizörlerinin 0,3 V değerinde 0, 5, 15, 25 psi basınç değerlerinde akım değerlerini göstermektedir. Yakıt piline uygulanan geri basınç katot katalizör katmanında oksijen difüzyon katsayısını düşürerek oksijenin etkin kullanımını artırmakta ve performansı yükseltmektedir.



Şekil 4.24. CoPc/Vulcan-CNT katalizörünün farklı basınç değerlerindeki güç yoğunluğu-akım yoğunluğu grafiği



Şekil 4.25. CoPc/Vulcan-CNT katalizörünün farklı basınç değerlerindeki V-akım yoğunluğu grafiği



Şekil 4.26. CoPc/Grafen, CoPc/CNT, CoPc/Vulcan ve CoPc/Vulcan-CNT katalizörlerin farklı basınçlarda 0,3 V değerinde akım değerleri

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Yakıt pilleri komponentleri içerisinde katalizör, maliyeti en yüksek olan komponenttir. PEM yakıt pillerinde çok kullanılan katalizör, yüksek oranda dağınmık Pt nanopartiküllerdir. Pt bazlı katalizörlerin, yüksek maliyet, kirletici maddelere karşı duyarlılık ve Pt çözünmesi gibi birtakım dezavantajları vardır. Bu nedenle, yeni katalizörleri keşfetmek, yakıt pili teknolojisini ticarileştirmede başlıca unsurlardır. Pt bazlı elektrokatalizörlere alternatif olarak, kobalt ftalosiyanimler ve pirolize kobalt makrohalkalı yapılar ticari olarak uygulanabilir olası çözümler olarak araştırılmıştır. Yakıt pillerinde katalizörün etkinliğini artırabilmek için destek malzemeleri kullanılmaktadır. Karbon siyahı, yüksek özgül yüzey alanı ve kolay üretimi ile yakıt pillerinde en çok kullanılan katalizör desteğidir fakat bazı dezavantajları da vardır. Bu kapsamda literatür araştırması yapılmış ve CoPc/(CVD yöntemi ile üretilmiş grafen) katalizörünün yakıt pilinin katot tarafında kullanılmadığı görülmüştür. Bununla beraber üretilen grafen malzemesi Vulcan ve karbon nanotüp ile ikili karışım haline getirilip destek malzemesi olarak kullanılmıştır. Literatüre bakıldığında CoPc katalizörü için böyle bir çalışma olmadığı da görülmektedir. Hazırlanan katalizörler fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyon yöntemi ile incelenmiştir.

Bu yöntemlerden elde edilen sonuçlar aşağıda listelenmiştir.

1. Grafen üretiminde farklı büyütme sürelerinde denemeler yapılmıştır. 1-2 dakikalık büyütmelerde birkaç tabaka grafen üretimi gerçekleştirilmiş fakat grafen yapısını bozmadan aktarma işlemi oldukça zorlayıcıdır. 1000 °C de 6 dakika büyütme işlemi ile çok tabakalı grafen elde edilmiş ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır.
2. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörler için 2 farklı solventin (THF, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) etkisi incelenmiş ve yakıt pili performansı üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmüştür.
3. Katalizör yükleme etkisini incelemek için Vulcan desteği ile hazırlanan CoPc katalizörünün 0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> ve 0,7 mg Co/cm<sup>2</sup> yükleme değerlerinde karşılaştırma

yapılmıştır. Yüksek yüklemeli katalizörün daha iyi performans verdiği gözlemlenmiş fakat aralarında büyük bir fark görülmemiştir. Bu nedenle yapılan diğer çalışmalar 0,3 mg Co/cm<sup>2</sup> yüklenmiştir.

4.Makrohalkalı komplekslerin katalitik reaksiyonları (Me)-N<sub>4</sub> merkezinde gerçekleşmektedir fakat ısı işleminden geçirilmediğinde aktiviteleri düşüktür. Bu sebeple makrohalkalı katalizörler ısı işleminden geçirilmiştir. Bu çalışmada ısı işlem sıcaklığının etkisini incelemek için 3 farklı sıcaklık (800°C, 650°C ve 500°C) çalışılmıştır. En iyi performans 800°C ısı işlemli katalizörlerden elde edilmiştir.

5.Katalizör performansı üzerinde geri basıncın etkisini anlamak için 0, 5, 10, 15 ve 25 psi değerlerinde ölçüm yapılmıştır. Basıncın özellikle yüksek akım yoğunluklarında kayda değer artışlar sağladığı gözlemlenmiştir.

6.Yakıt pili performansı üzerinde destek malzemesi etkisi incelenmiştir. CoPc/Vulcan-CN, CoPc/Vulcan, CoPc/CN, CoPc/CN-Grafen, CoPc/Vulcan-Grafen and CoPc/Grafen sıralamasında performansta bir azalış gözlemlenmiştir.

7.Destek malzemesi üzerindeki metal oranı çalışılmıştır. CoPc/Grafen katalizörü için %9,3, %8,3 ve %5 Co oranlarında katalizörler hazırlanmış. En iyi performans %9,3 ile hazırlanan katalizör ile elde edilmiştir. Grafenin çok katmanlı yapısından dolayı yakıt pilinin katot tarafında grafenin miktarının artmasıyla beraber bariyer etkisi yaparak performansı düşürdüğü gözlemlenmiştir. Karbon nanotüp desteği ile %7,5 ve %5 Co oranlarında katalizörler hazırlanmış, %7,5 Co oranı ile hazırlanan katalizörün daha iyi yakıt pili performansı verdiği gözlemlenmiştir.

## **5.2. Öneriler**

1.CVD grafenin tek başına yakıt pili desteği için yeterli olmadığı görülmüştür. Performansı iyileştirebilmek için azot veya bor doplanmış grafenin yakıt pili performansı üzerindeki etkisi araştırılabilir.

2.Yakıt pili performansı üzerindeki etkisini incelemek için destek malzemesi olarak kullanılan CVD yöntemi ile üretilmiş grafeni diğer yöntemlerle üretilmiş grafen ile karşılaştırması yapılabilir.



3. Isıl işlemin etkisi araştırılmış fakat hangi sıcaklıkta CoPc katalizörünün hangi maddeye dönüştüğü üzerinde ayrıntılı çalışma yapılabilir.

4. Grafeni, Vulcan ve karbon nanotüpten oluşacak 3 lü karışım halinde katot katalizörü olarak kullanarak performans üzerindeki etkisi incelenebilir.



## KAYNAKLAR

Aliofkhazraei M., Ali N., Milne W. I., Ozkan C. S., Mitura S., Gervasoni J. L., Graphene science handbook, Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis Group, 2016.

Alt H., Binder H., Sandssede G., Mechanism of the Electrocatalytic Reduction of Oxygen on Metal Chelates, *Journal of Catalysis*, 1973, **28**(1), 8-19.

Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T., Carbons as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 1998, **173**(2), 259-271.

Baranton S., Coutanceau C., Garnier E., Léger J-M, How Does  $\alpha$ -FePc catalysts Dispersed onto High Specific Surface Carbon Support Work Towards Oxygen Reduction Reaction (orr)?, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2006, **590**(1), 100–110.

Bezerra C. W., Zhang L., Lee K., Liu H., Marques A. L., Marques E. P., Wang H, Zhang J, A Review of Fe–N/C and Co–N/C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction, *Electrochimica Acta*, 2008; 53, 4937–4951.

Bezerra C.W.B., Zhang L., Liu H., Lee K., Marques A.L.B., Marques E.P., Wang H., Zhang J., A review of Heat-Treatment Effects on Activity and Stability of PEM Fuel Cell Catalysts for Oxygen Reduction Reaction, *Journal of Power Sources*, 2007, **173**(2), 891-908.

Bron M., Radnik J., Fieber-Erdmann M., Bogdanoff P., Fiechter S., EXAFS, XPS and Electrochemical Studies on Oxygen Reduction Catalysts Obtained by Heat-Treatment of Iron Phenanthroline Complexes Supported on High Surface Area Carbon Black, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, **535**(1-2), 113–119.

Burgos F. V., Utsumi S., Hattori Y., Garcí'a X., Gordon A. L., Kanoh H., Kaneko K., Radovic L.R., Pyrolyzed Phthalocyanines as Surrogate Carbon Catalysts: Initial Insights into Oxygen-Transfer Mechanisms, *Fuel*, 2012, 99, 106-117.

Chen R., Li H., Chu D., Wang G., Unraveling Oxygen Reduction Reaction Mechanisms on Carbon-Supported Fe-Phthalocyanine and Co-Phthalocyanine Catalysts in Alkaline Solutions, *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113, 20689-20697.

Dembinska B., Kulesza P. J., Multi-walled Carbon Nanotube-Supported Tungsten Oxide-Containing Multifunctional Hybrid Electrocatalytic System for Oxygen Reduction in Acid Medium, *Electrochimica Acta*, 2009, 54, 4682–4687.

Demir F., Erdogmus A., Koca A., Oxygen Reduction Reaction Catalyzed with Titanyl Phthalocyanines in Non-aqueous and Aqueous Media, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(38), 15926–15934.

Dodelet J. P., Oxygen Reduction in PEM Fuel Cell Conditions: Heat-Treated Non-Precious Metal-N<sub>4</sub> Macrocycles and Beyond, Editors: Zagal J. H, Bedioui F., *N<sub>4</sub>-Macrocyclic Metal Complexes*, 2nd ed., Springer, New York, 83-147, 2006.

Dominguez C., Perez-Alonso F. J., Salam M. A., Fuente J. L. G., AlThabaiti S. A., Basahel S. N., Pena M. A., Fierro J. L. G., Rojas S., Effect of Transition Metal (M: Fe, Co or Mn) for the Oxygen Reduction Reaction with Non-Precious Metal Catalysts in Acid Medium, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, **39**(10), 5309–5318.

Ding L., Qiao J., Dai X., Zhang J., Tian B., Highly Active Electrocatalysts for Oxygen Reduction From Carbon-Supported Copper-Phthalocyanine Synthesized by High Temperature Treatment, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**(19), 14103–14113.

Ding L., Xin Q., Zhou X., Qiao J., Li H., Wang H., Electrochemical Behavior of Nanostructured Nickel Phthalocyanine (NiPc/C) for Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Media, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2013, **43**(1), 43–51.

Elzing A., Vanderputten A., Visscher W., Barendrecht E., The Cathodic Reduction of Oxygen at Cobalt Phthalocyanine: Influence of Electrode Preparation on Electrocatalysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1986, **200**(1-2), 313-322.

Fampiou I., Ramasubramaniam A., Binding of Pt Nanoclusters to Point Defects in Graphene: Adsorption, Morphology, and Electronic Structure, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(11), 6543–6555.

Gamry, Instruction Manual RDE710 Rotating Electrode Gamry Instruments, Warminster, PA 18974 U.S.A., 2011.

Gojković S. Lj., Gupta S., Savinell R. F., Heat-Treated Iron (III) Tetramethoxyphenyl Porphyrin Supported on High-Area Carbon as an Electrocatalyst for Oxygen Reduction, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, **145**(10), 3493-3499.

Hall S. C., Subramanian V., Teeter G., Rambabu B., Influence of Metal-Support Interaction in Pt/C on CO and Methanol Oxidation Reactions, *Solid State Ionics*, 2004, **175**, 809-813.

Jahnke H., Cathode Reduction of Oxygen on Organic Catalysts in Sulfuric Acid, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1968, **72**(8), 1053.

Jasinski R., Cobalt Phthalocyanine as Fuel Cell Catalyst, *Journal of Electrochemical Society*, 1965, **112**, 526-528.

Jasinski R., A New Fuel Cell Cathode Catalyst, *Nature*, 1964, **201**, 1212-1213.

Jiang L., Li M., Lin L., Li Y., He X., Cui L., Electrocatalytic Activity of Metalloporphyrins Grown in Situ on Graphene Sheets Toward Oxygen Reduction Reaction in an Alkaline Medium, *RSC Adv.*, 2014, **4**(51), 26653-26661.

Kim M., Park J. N., Kim H., Song S., Lee W. H., The Preparation of Pt/C Catalysts Using Various Carbon Materials for the Cathode of PEMFC, *Journal of Power Sources*, 2006, **163**(1), 93–97.

Kim S. K., Jeon S., Improved Electrocatalytic Effect of Carbon Nanomaterials by Covalently Anchoring with CoTAPP via Diazonium Salt Reactions, *Electrochemistry Communications*, 2012, **22**, 141-144.

Komba N., Zhang G., Wei Q., Yang X., Prakash J., Chenitz R., Rosei F., Sun S., Iron (II) Phthalocyanine/N-doped Graphene: A Highly Efficient Non-Precious Metal Catalyst for Oxygen Reduction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, **44**(33), 18103–18114.

Küçükyıldırım B. O., Eker A. A., Karbon Nanotüpler, Sentezleme Yöntemleri ve Kullanım Alanları, *TMMOB MMO Mühendis ve Makina Dergisi*, 2012, **53**(630), 34-44.

Kruusenberg I., Mondal J., Matisen L., Sammelseg V., Tammeveski K., Oxygen Reduction on Graphene-Supported MN<sub>4</sub> Macrocycles in Alkaline Media, *Electrochemistry Communications*, 2013, **33**, 18–22.

Liu K., Lei Y., Chen R., Wang G., Oxygen Electroreduction on M-N<sub>4</sub> Macrocyclic Complexes, *Electrochemistry of N<sub>4</sub> Macrocyclic Metal Complexes*, Editors: Zagal J. H., Bedioui F., *N<sub>4</sub>-Macrocyclic Metal Complexes*, 2nd ed., Springer, New York, 83-147, 2006.

Liu H., Song C., Zhang L., Zhang J., Wang H., Wilkinson D. P., A Review of Anode Catalysis in the Direct Methanol Fuel Cell, *Journal of Power Sources*, 2006, **155**(2), 95-110.

Liu Y., Yue X., Li K., Qiao J., Wilkinson D. P., Zhang J., PEM Fuel Cell Electrocatalysts Based on Transition Metal Macrocyclic Compounds, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **315**, 153–177.

Lv G., Cui L., Wu Y., Liu Y., Pu T., He, X., A Novel Cobalt Tetranitrophthalocyanine/Graphene Composite Assembled by an in Situ Solvothermal Synthesis Method as a Highly Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Medium, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(31), 13093-13100.

Ma Z. F., Xie X. Y., Ma X. X., Zhang D. Y., Ren Q. Z., Hess-Mohr N., Schmidt V. M., Electrochemical Characteristics and Performance of CoTMPP/BP Oxygen Reduction Electrocatalysts for PEM fuel cell, *Electrochemistry Communication*, 2006, **8**(3), 389–394.

Mamuru S.A., Ozoemena K.I., Heterogeneous Electron Transfer and Oxygen Reduction Reaction at Nanostructured Iron (II) Phthalocyanine and Its MWCNTs Nanocomposites, *Electroanalysis*, 2010, **22**(9), 985–994.

Morozan A, Campidelli S, Filoramo A, Jousset B, Palacin S. Catalytic Activity of Cobalt and Iron Phthalocyanines or Porphyrins Supported on Different Carbon Nanotubes Towards Oxygen Reduction Reaction, *Carbon*, 2011, **49**(14), 4839–47.

Mohammed T. N., Verma N., Cobalt-Iron Phthalocyanine Supported on Carbide-Derived Carbon as Excellent Oxygen Reduction Reaction Catalyst for Microbial Fuel Cell, *Electrochimica Acta*, 2018, 298(1), 70-79.

Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva V., Firsov A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, **306**(5696), 666-669.

Okada T., Gokita M., Yuasa M., Sekine I., Oxygen Reduction Characteristics of Heat-Treated Catalysts Based on Cobalt-Porphyrin Ion Complexes, *Journal of The Electrochemical Society*, 1998, 145(3), 815-822.

Okunola A, Kowalewska B, Bron M, Kulesza PJ, Schuhmann W. Electrocatalytic reduction of Oxygen at Electropolymerized Films of Metalloporphyrins Deposited onto Multi-walled Carbonnanotubes, *Electrochim Acta*, 2009, 54, 1954–1960.

Peigney A., Laurent C., Flahaut E., Bacsu R., Rousset A., Specific Surface Area of Carbon Nanotubes and Bundles of Carbon Nanotubes, *Carbon*, 2001, **39**(4), 507–514.

Ramavathu L. N., Maniam K. K., Gopalram K., Chetty R., Effect of Pyrolysis Temperature on Cobalt Phthalocyanine Supported on Carbon Nanotubes for Oxygen Reduction Reaction, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012, **42**(11), 945–951.

Serp P., Corrias M., Kalck P., Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis, *Applied Catalysis A: General*, 2003, **253**(2), 337–358.

Shao Y., Yin G., Zhang J., Gao Y., Comparative Investigation of the Resistance to Electrochemical Oxidation of Carbon Black and Carbon Nanotubes in Aqueous Sulfuric Acid Solution, *Electrochimica Acta*, 2006, **51**(26), 5853-5857.

Xia D., Liu S., Wang Z., Chen G., Zhang L., Zhang L., Hui S., Zhang J., Methanol-Tolerant MoN Electrocatalyst Synthesized Through Heat Treatment of Molybdenum Tetraphenylporphyrin for Four-Electron Oxygen Reduction Reaction, *Journal of Power Sources*, 2008, **177**(2), 296–302.

Yılmaz M., Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Pilleri için Anot Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006, 506031103.

You J. M., Han H. S., Lee H. K., Cho S., Jeon S., Enhanced Electrocatalytic Activity of Oxygen Reduction by Cobalt-Porphyrin Functionalized with Graphene Oxide in an Alkaline Solution, *International Journal of Energy*, 2014, **39**(10), 4803–4811.

Yu X., Ye S., Recent Advances in Activity and Durability Enhancement of Pt/C Catalytic Cathode in PEMFC, *Journal of Power Sources*, 2007, **172**(1), 145–154.

Zagal J. H., Griveau S., Ozoemena K. I., Nyokong T., Bedioui F., Carbon Nanotubes, Phthalocyanines and Porphyrins: Attractive Hybrid Materials for Electrocatalysis and Electroanalysis, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2009, **9**(4), 2201–2214.

Zagal J.H., Macrocycles, Editors: Vielstich W., Gasteiger H.A., *Handbook of Fuel Cells– Fundamental, Technology and Applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, 2003.

Zagal J., Javier Recio F., Gutierrez C., Zuñiga C., Páez M., Caro C., Towards a Unified Way of Comparing the Electrocatalytic Activity  $MN_4$  Macrocyclic Metal Catalysts for  $O_2$  Reduction on the Basis of the Reversible Potential of the Reaction, *Electrochemistry Communications*, 2014, **41**, 24-26.

Zhang J., PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Springer, London, 2008.

Zhang L., Zhang J., Wilkinson D. P., Wang H., Progress in Preparation of Non-noble Electrocatalysts for PEM Fuel Cell Reactions, *Journal of Power Sources*, 2006, **156**(2), 171–182.

## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

Boyacı San F., **Dursun S.**, Yazıcı M. S., Performance of CVD graphene supported Pt/Coy electrocatalysts for PEM Fuel Cell, *3rd International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 15-18 March 2018.

Boyacı San F.G., **Dursun S.**, Yazıcı M.S., Optimization of the PEMFC operating parameters in the presence of PtCo/CVD graphene for cathode using factorial design. *Int. J Energy Res.*, 2019;**43**(9): 4506-4519.

**Dursun S.**, Akay R. G., Yazıcı M. S., CVD Graphene Supported Cobalt Macrocycle Complex as Electrocatalyst for PEM Fuel Cell, *4th International Hydrogen Technologies Congress*, Alanya, Turkey, 20-23 June 2018.

**Dursun S.**, Yazıcı M. S., Cobalt Macrocycles as Pt-free PEM Catalyst, *4th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion*, Muğla, Turkey, 11-13 September 2019.

Yazıcı M. S., **Dursun S.**, Borbath I., Tompos A., CO Tolerant Pt/Ti<sub>0.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>-C Electrocatalyst for Reformate-fed PEM Fuel Cell, *4th International Symposium on Materials for Energy Storage and Conversion*, Muğla, Turkey, 11-13 September 2019

## ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Kocaeli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli’de tamamladı. 2012 yılında girdiği Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nden 2017 yılında mezun oldu. 2017 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2017 yılından beri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi Enerji Enstitüsü’nde bursiyer olarak yakıt pili üzerine çalışmalarını sürdürmektedir.

