

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

PEM YAKIT HÜCRELERİNDE
Pt TEMELLİ ELEKTRO KATALİZÖRE
Ti DESTEK ARA YÜZEYİN ETKİSİ

SERDAR SÜLEYMAN ALIÇAVUŞOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF.DR. OSMAN ÖZTÜRK

EKİM 2024

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

PEM YAKIT HÜCRELERİNDE
Pt TEMELLİ ELEKTRO KATALİZÖRE
Ti DESTEK ARA YÜZEYİN ETKİSİ

SERDAR SÜLEYMAN ALIÇAVUŞOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF.DR. OSMAN ÖZTÜRK

EKİM 2024

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**EFFECT OF Ti SUPPORT INTERFACE ON PT-BASED
ELECTRO CATALYST IN PEM FUEL CELLS**

SERDAR SÜLEYMAN ALIÇAVUŞOĞLU

A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

ADVISOR: PROF.DR. OSMAN ÖZTÜRK

OCTOBER 2024



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 29/07/2024 tarih ve 2024/42 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 30/10/2024 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Serdar Süleyman ALIÇAVUŞOĞLU'nun tez çalışması Fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Osman ÖZTÜRK

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Ali Şems AHSEN

ÜYE

: Doç. Dr. Aytekin UZUNOĞLU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun

...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

*Bu tez öncelikle vergileriyle
kurulan laboratuvarlarda bizlere
araştırma yapma firsatı sunan Türk
halkına ve vatanımızı korumak ve
yaşatmak için canını feda eden
Mehmetçiğe ithaf edilmiştir.*

ÖZET

Proton Değişimli Yakıt Hücrelerinde (PDYH) kullanılan elektro katalizörün platin tabanlı olması ve yaş kimya yöntemi ile yapılan katalizör çalışmalarında kullanılan platin tuzunun maliyetinin yüksek olması, hücrelerin yaygın kullanımını (otomobil, şehir aydınlatma, portatif cihazlar, askeri cihazlar) sınırlamaktadır. Farklı malzeme ve kalınlıklarda kaplanan nano ölçekli bimetalik katalizörlerin, etkinliğinin artırılmasında ve dolayısıyla sınırlayıcı maliyet koşullarının giderilmesinde önemli rol oynayacağı tahmin edilmektedir. Nano ölçekli katalizörlerin hazırlanması için ultra yüksek vakum (UHV) ortamında, Magnetron Saçtırma yöntemi ile $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ platin yüklemesi altında farklı kalınlıklarda kaplanmış Ti-Pt bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin yüzey bağlanma enerjisinin ve yüzey elektronik yapısının tespiti için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ve katalizörlerin elektro kimyasal karakterizasyonu için ise Döngüsel Voltametri (DV) tekniği kullanılmıştır ve bu yöntemle elektrokimyasal aktif yüzey alanı (EAYA) belirlenmiştir. Platinin katalizör yüzeyinde oluşan topaklanma sorunu, EAYA'ya sınırlayıcı etkiler oluşturmaktadır. Taramalı Elektron Mikroskop ile katalizör yüzeyinde parçacık boyutları tespit edilmiş ve titanyum ara desteğinin platin topaklanma sorununa en verimli katkının $33 \text{ \AA}$ kalınlıkta olduğu gözlemlenmiştir. Deneysel çalışmada farklı kalınlıklarda hazırladığımız örneklerin DV tekniği ile karakterizasyonu yapılmış ve elde edilen sonuçlarda g_{Platin} başına düşen en yüksek EAYA değeri $19,1 \text{ m}^2/g_{\text{Platin}}$ ile Ti99Pt ($99 \text{ \AA}$ titanyum kaplama üzerine $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ platin kaplama) kodlu bimetalik katalizör olduğu belirlenmiştir. Titanyum kaplaması yapılmamış Ti00Pt kodlu platin katalizörün EAYA değeri $16,7 \text{ m}^2/g_{\text{Platin}}$ belirlenmiştir. Bu da bizlere titanyum ara destek tabakasının elektrokimyasal aktif yüzey alanının artışı etkilerinin olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Ultra İnce Film, Magnetron Saçtırmalı Film Kaplama, PEMFC, XPS, Pt, Ti.

ABSTRACT

The fact that the electrocatalyst used in Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC) is platinum-based and the high cost of platinum salt used in catalyst studies carried out with the wet chemistry method limits the widespread use of the cells (automobiles, city lighting, portable devices, military devices). It is estimated that nanoscale bimetallic catalysts coated in different materials and thicknesses will play an important role in increasing the efficiency and therefore eliminating the limiting cost conditions. For the preparation of nanoscale catalysts, Ti-Pt bimetallic catalysts coated with different thicknesses were prepared under $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ platinum loading by Magnetron Sputtering (MS) method in ultra-high vacuum (UHV) environment. X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used to determine the surface binding energy and surface electronic structure of these catalysts, and Cyclic Voltammetry (CV) technique was used for the electrochemical characterization of the catalysts, and the electrochemical active surface area (EASA) was determined with this method. The aggregation problem of platinum on the catalyst surface creates limiting effects on EASA. Particle sizes on the catalyst surface were determined using a Scanning Electron Microscope, and the most efficient contribution of the titanium intermediate support to the platinum aggregation problem was observed at a thickness of $33 \text{ \AA}$.

In the experimental study, the samples we prepared at different thicknesses were characterized with the DV technique and in the results obtained, it was determined that the highest EASA ratio per g_{Platin} was $19,1 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Platin}}$ and the bimetallic catalyst coded Ti99Pt ($22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ platinum coating on $99 \text{ \AA}$ titanium coating). The EAYA ratio of the platinum Ti00Pt coded platinum catalyst without titanium coating was determined as $16,7 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{Platinum}}$. This shows us that the titanium intermediate support layer has an effect on increasing the electrochemical active surface area.

Keywords: Ultra Thin Film, Magnetron Sputter Coating Film, PEMFC, XPS, Pt, Ti.

TEŞEKKÜR

Öncelikle tez çalışmamda bana manevi desteğini esirgemeyen çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenim hayatım boyunca bilgi ve tecrübesi ile bana her daim yol gösteren, çalışmalarımı yakından takip eden çok değerli hocam Prof. Dr. Osman ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Teorik ve deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan bilgisini paylaşan değerli ekip arkadaşlarım Ceyhun YILDIRIM'a, İlker ÖZTOPRAK'a, Melek TÜRKSÖY'a, Ayşe SÖNMEZ'e, Fatma YILMAZ'a, Dilara UYSAL'a ve Yunus Furkan ÖZTÜRK'e teşekkür etmek isterim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLolar DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı	9
1.2. Tezin Yakıt Hücrelerine Katkısı ve İçeriği	10
1.3. Yakıt Hücresi Türleri	11
1.3.1. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)	13
1.3.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)	16
1.3.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)	18
1.3.4. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)	20
1.3.5. Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)	22
2. PEM YAKIT HÜCRESİ (PEMYH)	26
2.1. PEMYH Bileşenleri	27
2.1.1. Polimer Elektrolit Membran (PEM)	28
2.1.2. PEMYH Elektrotları	30
2.1.3. Gaz Difüzyon Tabakası (GDT)	31
2.1.4. Bipolar Plakalar	32
2.2. PEM Yakıt Hücresi Termodinamiği	34
2.2.1. Oksijen İndirgeme Reaksiyonu	35
2.2.2. Hidrojen Oksitlenme Reaksiyonu	37
2.2.3. Reaksiyon Isısı	38
2.2.4. Teorik Potansiyel	39
2.2.5. Sıcaklık Etkisi	40
2.2.6. Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği	40
2.2.7. Basıncın Etkisi	41
2.3. PEM Yakıt Hücrelerinde Polarizasyon	41
2.3.1. Polarizasyon	42
2.3.2. Polarizasyon Eğrisi	42
2.3.3. Voltaj Kayıpları	43
2.3.3.1. Aktivasyon Polarizasyonu	44
2.3.3.2. Ohmik Polarizasyon	46
2.3.3.3. Konsatrasyon Polarizasyonu	47
2.3.3.4. Yakıt Sızıntısı ve İç Akım Kaybı	47
2.3.3.5. Kayıp Sonrası Gerilim Hesaplaması	48

3. YAKIT HÜCRELERİNDE KATALİZÖR	49
3.1. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	51
3.1.1.Düşük Sıcaklık İndirgeme Yöntemi	51
3.1.2.Kolloid Yöntem	53
3.1.3.Sol-Gel Yöntemi	53
3.1.4.Emdirme Yöntemi	54
3.1.5.Mikro Emülsiyon Yöntemi	55
3.1.6.Elektrokimyasal Yöntem	55
3.1.7.Sprey Piroliz Yöntemi	57
3.1.8.Yüksek Enerjili Bilye Değirmen (Ball Mill) Yöntemi	59
3.1.9.Buhar Biriktirme Yöntemi	59
3.1.9.1.Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi	59
3.1.9.2.Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi	60
3.1.9.3.Magnetron Sıçratma Yöntemi	60
3.1.9.3.1.Yüksek Vakum Şartlarında Yüzey Sentezleme	61
3.2. Bimetalik İnce Film Platin Katalizörler	65
3.3. Katalizörlerin Dayanımı ve Etkileyen Parametreler	66
3.3.1. Platin İyonlarının Çözünmesi	67
3.3.2. Platin Taneciklerinde Topaklanma	69
3.3.3. Karbon Destek Malzemesinde Korozyon	70
3.3.4. Yabancı Maddeler ile Katalizör Yüzeyinin Zehirlenmesi	70
3.3.4.1. Anot Katalizör Tabakanın Kirlenmesi	71
3.3.4.2. Katot Katalizör Tabakanın Kirlenmesi	72
4. DENEYSEL YÖNTEMLER	74
4.1. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)	74
4.2. Döngüsel Voltametri (DV)	83
4.2.1.Elektrot-Elektrolit Ara Yüzeyi	88
4.3. Döner Disk Elektrot Yöntemi	89
5. DENEYSEL SONUÇLAR	91
5.1. Sabit Pt Katalizör Yüzeylerine Destek Tabakası Olarak Farklı Yüklemelerde Titanyum Filmlerin Geliştirilmesi	91
5.2. Ti Destek Tabakalı Pt Katalitik Filmlerin Yüzey Analizleri ve Karşılaştırılması	92
5.3. Ti Destek Tabakalı Pt Katalitik Filmlerin Döngüsel Voltametri Sonuçları	97
5.4. Ti Destek Tabakalı Pt Katalitik Filmlerin Döner Disk Elektrot Sonuçları	101
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	103
 KAYNAKLAR	 109
ÖZGEÇMİŞ	128

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\text{\AA}$	: Angström
α	: Transfer etkinliği
Φ	: Dedektör açısı
η	: Aşırı gerilim
σ	: Atomik orbitalin fotoelektrik etki alanı
$\mathcal{Z}$	: Difüzyon mesafesi
A	: Elektrot Aktif alanı
C	: Kapasitans
C_{ox}	: Reaksiyona girenlerin yüzey konsantrasyonu
C_{Rd}	: Reaksiyona girenlerin yüzey konsantrasyonu
C^b	: Reaksiyona girenlerin bulk konsantrasyonu
D	: Reaktantların difüzyon etkinliği
E	: Yakıt hücresi potansiyeli
E_a	: Aktivasyon enerjisi
E_a^r	: Anot potansiyeli
E_c^r	: Katot potansiyeli
E_{eq}	: Tersinir denge potansiyeli
E_{Trk}	: Teorik yakıt hücresi potansiyeli
F	: Faraday sabiti
f	: X-ışını akısı
ΔG_f	: Oluşum serbest enerjisi
ΔG_f^0	: Standart serbest enerji değişimi
ΔG_{ch}	: Serbest enerjinin kimyasal bileşeni
h	: Planck sabiti
I	: Hücreden çekilen akım
I_s	: Dedektörde gözlemlenen fotoelektron yoğunluğu
i	: Akım yoğunluğu
i'	: Real akım
i''	: İmajiner akım
i_0	: Değişim akım yoğunluğu
i_0^{ap}	: Görülebilir değişim akım yoğunluğu
i_L	: Limit akım yoğunluğu
i_n	: Yakıt sızıntısında elde edilecek akım
k_o	: Standart potansiyel hız sabiti
k_b	: Oksitlenme reaksiyonu hız sabiti
k_B	: Boltzman sabiti
k_f	: İndirgenme reaksiyonu hız sabiti
L	: İndüktans
N	: Reaktantların akışı
n	: Reaksiyonun gerçekleşmesi sırasında geçen elektron sayısı
r	: Direnç
R	: Gaz sabiti
R_{ohm}	: Omik direnç
R_{Ω}	: Çözelti ve korozyona uğrayan elektrot film direnci
ΔS^0	: Standart entropi değişimi
T^0	: Standart sıcaklık

V_b	: Oksitlenme reaksiyonu hızı
V_f	: İndirgenme reaksiyonu hızı
ΔV_{act}	: Aktivasyon kaybı
w	: Açısal frekans
W	: Warburg empedansı
XRD	: X-Işınları Kırınımı
XPS	: X Işınları Fotoelektron Spektroskopisi
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
Z'	: Real direnç
Z''	: İmajiner direnç
AYH	: Alkali Yakıt Hücresi
DDE	: Döner Disk Elektrot
DMYH	: Doğrudan Metanol Yakıt Hücresi
DV	: Döngüsel Voltametri
EAYA	: Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı
EKYH	: Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi
GDT	: Gaz Difüzyon Tabakası
GTÜ	: Gebze Teknik Üniversitesi
HOR	: Hidrojen Oksitlenme Reaksiyonu
KBÇ	: Kimyasal Buhar Çöktürme
KOYH	: Katı Oksit Yakıt Hücresi
LEED	: Düşük Enerji Elektron Kırınımı
MET	: Membran Elektrot Takımı
MS	: Magnetron Saçtırma
ORR	: Oksijen İndirgenme Reaksiyonu
PEM	: Polimer Elektrolit Membran
PEMYH	: Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi
PFSA	: Perflorokarbon Sülfonik Asit
PTFE	: Poli Tetra Floro Etilen
QCM	: Quartz Crystal Mikrobalance
SHE	: Standart Hidrojen Elektrodu
UHV	: Ultra Yüksek Vakum
UPS	: Ultraviyole Fotoelektron Spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 : Yakıt hücresi temsili gösterimi.	2
Şekil 1.2 : Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) temel bileşenleri.	4
Şekil 1.3 : Yakıt hücreli otobüs şematik gösterimi.	7
Şekil 1.4 : 2005-2020 yılları arasında 100kW'lık bir yakıt hücresi için platin grubu metallerin (PGM) maliyet ve yükleme miktarı.	9
Şekil 1.5 : Grove'un yakıt hücresi prensibi.	12
Şekil 1.6 : PEM yakıt hücresi reaksiyonlarının şematik gösterimi.	13
Şekil 1.7 : PEM yakıt hücrelerinde gaz, proton ve elektron taşınmasının şematik gösterimi.	15
Şekil 1.8 : Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH) reaksiyonlarının şematik gösterimi.	17
Şekil 1.9 : Katı oksit yakıt hücresi (KOYH) reaksiyonlarının şematik gösterimi.	19
Şekil 1.10 : Alkali yakıt hücresi (AYH) reaksiyonlarının şematik gösterimi.	21
Şekil 1.11 : Eriyik karbonat yakıt hücresi (EKYH) reaksiyonlarının şematik gösterimi.	22
Şekil 2.1 : PEM Yakıt Hücresi.	26
Şekil 2.2 : PEM yakıt hücresi bileşenleri.	28
Şekil 2.3 : Membranlarda proton gibi iyonların taşınma ve atlama mekanizmasının şematik gösterimi.	29
Şekil 2.4 : GDT ile PEM arasındaki reaktif bölge.	31
Şekil 2.5 : Anot ve katot olmak üzere bipolar plakalar.	33
Şekil 2.6 : O ₂ indirgeme reaksiyonlarını oluşturan alt reaksiyonlar.	35
Şekil 2.7 : Anot ve katot elektrotlarda oluşan aşırı gerilimler.	42
Şekil 2.8 : Polarizasyon eğrisinin şematik gösterimi.	43
Şekil 2.9 : PEM yakıt hücresi kayıpları.	44
Şekil 2.10 : Reaksiyon gerçekleşen (koyu gri) ve gerçekleşmeyen (açık gri) bölgelerin şematik gösterimi.	46
Şekil 3.1 : Polimer elektrolit membran (PEM), katalizör tabakası ve gaz difüzyon tabakasından (GDT) oluşan aktif bölge.	49
Şekil 3.2 : Üç fazlı arayüzeyin şematik gösterimi.	51
Şekil 3.3 : Pt-Ru bimetalik katalizör Döngüsel Voltametri analiz sonuçları; a) THF ajan kullanılmış katalizör, b) Ticari katalizör, c) THF ajan kullanılmamış katalizör.	52
Şekil 3.4 : Kolloid yöntemle sentezleme gösterimi	53
Şekil 3.5 : Elektrodpozisyon şematik gösterimi.	57
Şekil 3.6 : Sprey piroliz yönteminin temsili gösterimi.	58
Şekil 3.7 : BESTEC ve SPEC firmaları tarafından üretilmiş çoklu UHV sistemi.	64
Şekil 4.1 : Yarım küre enerji analizörü.	75
Şekil 4.2 : Pik takımlarının yapısal farklılıklarının grafiksel gösterimi.	77
Şekil 4.3 : XPS spektrumları ve gerçekleşen süreçler.	78

Şekil 4.4	: Fotoiyonizasyon süreci; (a) tek foton iyonizasyonu, (b) çoklu foton iyonizasyonu gösterimi.	79
Şekil 4.5	: Yüzeyde bulunan Ti, O ve N atomlarına ait Auger pikleri.	80
Şekil 4.6	: Döngüsel voltametri deney düzeneği çalışma şeması.	85
Şekil 4.7	: Döngüsel voltametri eğrisi; Qh-üst: Hidrojenin yüzeye tutunduğu alan, Qh-alt: Hidrojenin yüzeyden ayrıldığı alan.	86
Şekil 4.8	: Döngüsel voltametri deneyi sonrası oluşan reaksiyonlar	86
Şekil 4.9	: Heterojen indirgeme reaksiyonu. Fc^{+} 'nın Fc 'ye heterojen indirgenmesi. Elektrottaki elektronların enerjisi potansiyostat tarafından kontrol edilir; elektron transferi uygun hale gelinceye kadar enerjileri artırılıp/azaltılır.	88
Şekil 4.10	: Döner Disk Elektrot polarizasyon eğrisi.	90
Şekil 5.1	: BesTec 222 UHV marka UHV-Magnetron Saçtırmalı kaplama sistemi.	92
Şekil 5.2	: XPS analizi için Specs firmasının “Phobus 150” analizörü.	93
Şekil 5.3	: Ti99Pt oda sıcaklığında XPS taraması sonucu.	94
Şekil 5.4	: Ti99Pt oda sıcaklığında XPS taraması sonucunda Ti2p orbitalinden gelen fotoelektronlar gürültü seviyesinde görülmektedir.	94
Şekil 5.5	: Pt 4f pikleri için hassas XPS taraması ve fit çalışması.	95
Şekil 5.6	: Pt ve Ti ortamında fotoelektronların sahip oldukları ortalama serbest yolların (inelastic mean free path-IMFP), NIST Electron Inelastic Mean Free Path Database Version 1.2 programında hesaplanması ve sonuçları.	96
Şekil 5.7	: Ti00Pt ile Ti99Pt numunelerinin $Pt4f_{7/2}$ ve $Pt4f_{5/2}$ pikleri arasındaki enerji farklarında 0,05 eV’lik kayma gözlemlenmiştir.	97
Şekil 5.8	: Döngüsel voltametri deney seti.	98
Şekil 5.9	: Elektrokimyasal aktif yüzey alanı (EAYA) için kullanılan yeşil ve sarı bölgeler .	99
Şekil 5.10	: Ti00Pt (titanyum kaplaması içermeyen), Ti33Pt ve Ti99Pt kodlu numunelerin DV karşılaştırılması.	99
Şekil 5.11	: Ti00Pt (a), (b); Ti33Pt (c), (d) ve Ti99Pt (e), (f) örneklerinin SEM görüntüleridir.	101
Şekil 5.12	: 99 Å Ti üzerine 22 $\mu g.cm^{-2}$ Pt yükleme (Ti99Pt) miktarına sahip elektrodun farklı döndürme hızlarındaki polarizasyon eğrileri.	102

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1 : Temel yakıt hücresi teknolojileri ve karakteristik özellikleri.	3
Tablo 1.2 : Farklı yakıt hücresi (YH) özellikleri ve uygulamalarındaki elektriksel performansları.	24
Tablo 2.1 : 1M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde farklı elektrotların HOR değişim akım yoğunlukları.	38
Tablo 4.1 : XPS, UPS (He I, He II), UV Sinkrotron, HAXPS cihazlarının karşılaştırılması.	82
Tablo 4.2 : Kimyasal analiz elektron spektroskopisi (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis-ESCA) için anot malzemelerinin karakteristik enerjileri ve çizgi genişlikleri.	82
Tablo 5.1 : Farklı kalınlıklarda Ti ara destekli Pt numunelerinin aktif yüzey alanı.	100

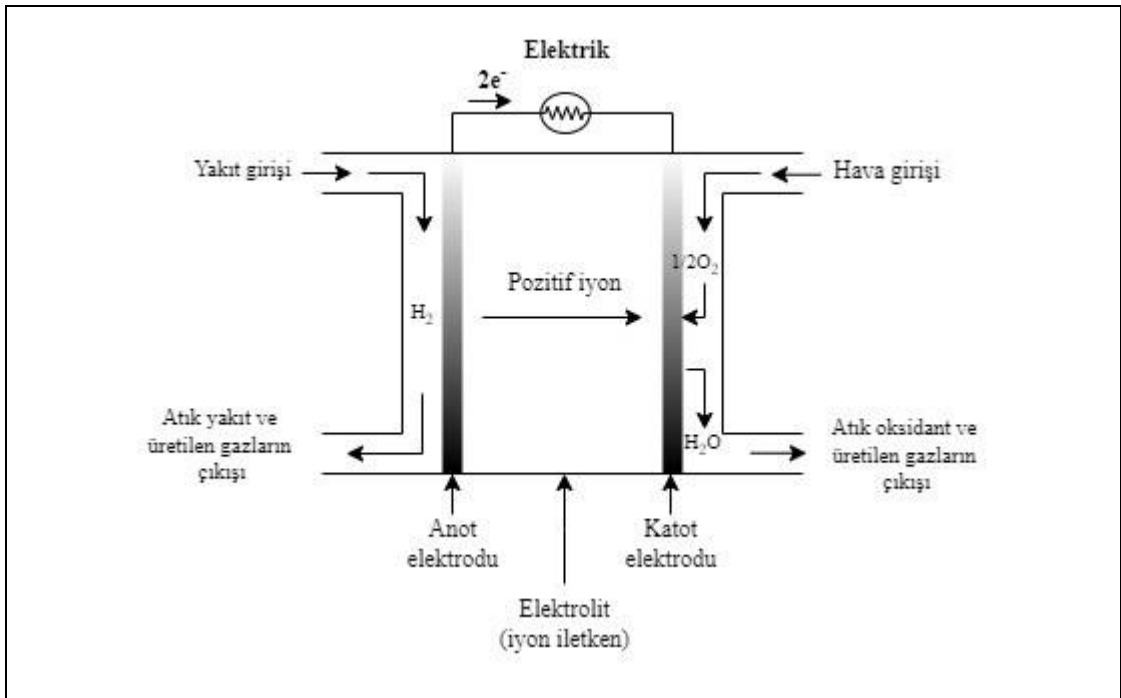
1. GİRİŞ

Sanayi devrimiyle başlayan makineleşme yarışı enerji ihtiyacının önemini daha fazla ortaya çıkarmıştır. Buhar gücü ile çalışan makineler ve ardından elektrik enerjisi, üretkenliği artırmak ve endüstrileşmeyi hızlandırmak için önemli gereçlerdi. İçten yanmalı motor, tarım makinesi, otomobil ve uçak gibi üretim ve taşıma araçlarının gelişimiyle enerjiye daha fazla ihtiyaç duyulmuştur. Enerjinin kullanımı, tarım, hayvancılık, ulaşım ve iletişim gibi alanların gelişimiyle büyük bir etkiye neden olmuştur. Petrol ve doğal gaz gibi yenilenemez enerji kaynaklarının sınırlı oluşu dünyanın artan nüfusuyla büyüyen enerji ihtiyacıyla sınırlanmasına neden olmuştur. Bununla birlikte fosil yakıtlı enerji üretim yöntemlerinin doğaya ciddi zararlar verdiği gözlemlenmiş bundan dolayı enerji üretim ve tüketim biçimlerinin sürdürülebilir ve çevreye uygun hale dönüşmesi zorunluluk haline dönüşmüştür.

Fosil yakıtların sınırlı olması ve CO₂ emisyonu nedeniyle içten yanmalı motorlardan elektrikli motorlara geçiş zorunluluk haline dönüşeceği kabul görmektedir. Bu da gelecekte yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyacın artmasına neden olacaktır. Bundan dolayı yenilenebilir enerji kaynakları, çevresel ve sürdürülebilirlik avantajları nedeniyle en verimli enerji üretim yöntemleri olarak kabul görmekte **(Larcher ve Tarascon, 2015)**. Güneş enerjisi ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir kaynaklar, fosil yakıtlara kıyasla düşük sera gazı emisyonlarına ve sınırsız doğal kaynaklara sahip olmaları nedeniyle tercih edilmektedir; ancak, enerji üretiminde güneş ve rüzgâr enerjisi sistemleri mevsimsel koşullara bağlıdır ve öngörülemez durumdadır. Rüzgâr ve güneş enerjisi kaynakları doğada tutarlı ve istikrarlı değildir **(Gang ve Kwon, 2018)**.

Yakıt hücresi teknolojisi yanmalı motorların enerji emisyonu sorununa karşın hafif taşıtlarda ve elektrik üretiminde ideal bir yöntemdir. Birkaç yıl önce ulaşım sektöründe bataryalı elektrik araçlarının oluşturduğu sorunlara karşın araç üreticileri ve araştırma grupları tarafından seçenekler arasında önerilen bir teknolojidir **(Gang ve Kwon, 2018)**. Yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yöntemle doğrudan elektrik enerjisine çeviren bir yöntemdir **(Tahri vd., 2017)**. Yakıt hücreleri, hidrojen molekülünde (H₂) hapsolmuş kimyasal enerjiyi katalizörle

elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal hücrelerdir. Hücre içerisinde yakıt olarak ekseriyetle hidrojen ve oksitleyici ajan olarak oksijen kullanılır. Yakıt ve oksitleyici ajan bir redoks reaksiyonu ile kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirir. Bataryalar ile yakıt hücresi arasındaki fark ise hücreler yakıt ve oksitleyici ajan ile beslendiği sürece yakıt hücreleri elektrik üretmeye devam eder. Bu da sürdürülebilirlik açısından önemli bir unsurdur. **Şekil 1.1**'de görüldüğü gibi yakıt hücrelerinde yakıt, katalizör aracılığıyla yüklü iyonlara ve elektronlara ayrılır. Anot elektrodundan yüklü iyonlar elektrolit boyunca katot elektroduna doğru ilerlerken bir yandan elektronlar harici bir devreden iletilerek birleşik (H_2O -Su) oluşturulur. Bu elektrokimyasal reaksiyonlarda kullanılan yakıtlara göre farklı yakıt hücreleri mevcuttur. Bununla birlikte reaksiyonda kullanılan elektrolitler de yakıt hücresinin türünü ve çalışma sıcaklığını belirlemektedir.



Şekil 1.1: Yakıt hücresi temsili gösterimi (Elkafas vd., 2023).

Tablo 1.1'de görüldüğü gibi yakıt hücresi tiplerini polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH), katı oksit yakıt hücresi (KOYH), eriyik karbonat yakıt hücresi (EKYH), fosforik asit yakıt hücresi (FAYH) ve alkalın yakıt hücresi (AYH) olarak sıralayabiliriz (Elkafas vd., 2023), (Aminudin vd., 2023). Örneğin PDYH, polimer elektrolit membran (PEM) temelinde oluşmaktadır. Bu tip elektrolitler yüksek iyon geçirgenliğine sahipken aynı zamanda düşük elektron geçirgenliğine sahiptir.

Çalışma sıcaklıkları KOYH için 500 – 1000 °C ve PEMYH için 60-80 °C aralığındadır (Elkafas vd., 2023).

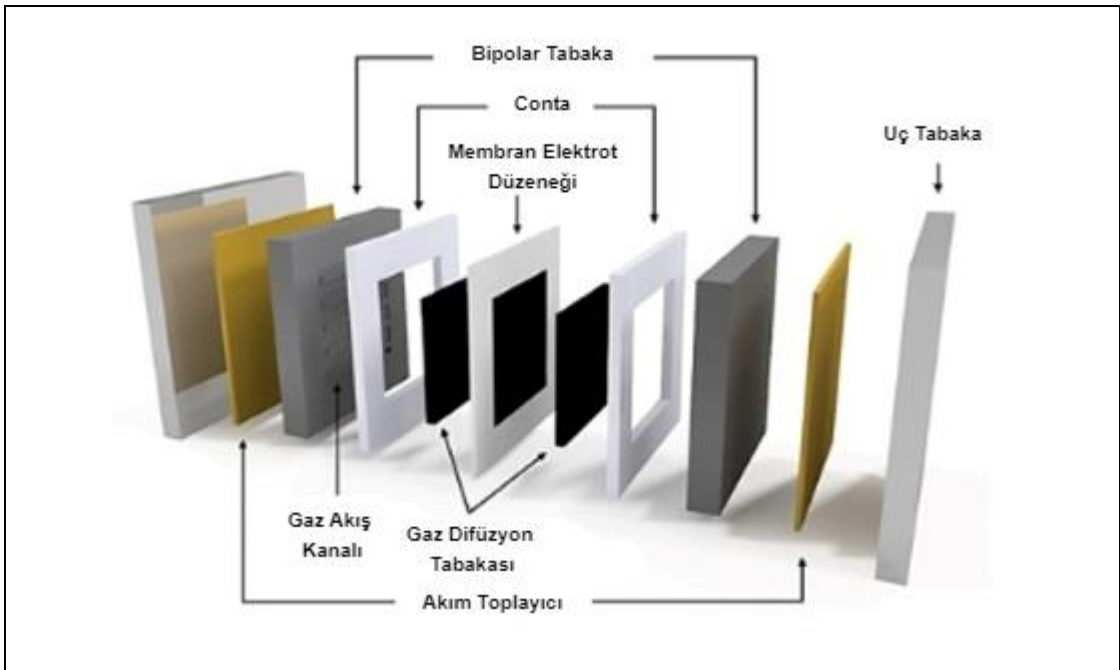
Tablo 1.1: Temel yakıt hücresi teknolojileri ve karakteristik özellikleri (Ahmadi vd., 2016; Aminudin vd., 2023; Elkafas vd., 2023; Y. Lu vd., 2018; Mekhilef vd., 2012).

Yakıt Hücresi Tipleri	PEMYH	KOYH	EKYH	FAYH	AYH
Sıcaklık (°C)	60-80	500-800	650-800	140-200	60-200
Elektrolit	Su bazlı polimer membran	Gözenekli seramik materyal	Eriyik karbonat	Fosforik asit	Potasyum hidroksit
Yakıt Tipi	Hidrojen	H ₂ , metanol, hidrokarbon	H ₂ , metanol, hidrokarbon	H ₂ , LNG, metanol	Hidrojen
Güç Aralığı	≤ 1 MW	≤ 1 MW	≤ 1 MW	≤ 11 MW	≤ 500 kW
Elektriksel Etkinlik (%)	45-55	50-60	43-55	30-42	40-50
Ömrü (1.000 saat)	60-80	20-80	15-30	40-60	5-8

Yakıt perspektifinden bakacak olursak alternatif enerji kaynakları açısından en zengin kaynağa sahip hidrojen elementi gözükmemektedir. Hidrojen yeryüzünde bor hidrürlerde, hidrokarbonlarda ve suda bileşik halinde bol miktarda bulunmaktadır. Okyanuslar göz önüne alındığında hidrojen ve oksijen kaynağı neredeyse sınırsızdır; ancak kimyasal enerjinin en verimli koşullarda elektrik enerjisine çevrilmesi gerekmektedir. Bu noktada PEM yakıt hücreleri, alternatif enerji çeviriciler arasında geleceğin en umut verici adayı olarak ortaya çıkmaktadır (Gang ve Kwon, 2018).

Yüksek güç yoğunluğuna sahip olan PEM yakıt hücreleri diğer yakıt hücrelerine oranla daha düşük sıcaklıklarda çalışmaktadır; bu nedenle PEM yakıt hücreleri yaygın bir kullanıma sahiptir (Elkafas vd., 2023). PEM yakıt hücresinin anot kısmında hidrojen elektron kaybederek iyon dönüşmektedir. İyona dönüşen hidrojen (proton) membran üzerinden potansiyelin etkisiyle katot elektroduna geçer. Aynı zamanda elektron (yük) ise harici devre üzerinden katoda geçerek oksijen ve hidrojen (proton) iyonlarına katılarak (ekzotermik) reaksiyon oluşturur, bu şekilde

suyun oluşması sağlamaktadır. Kabaca ifade ettiğimiz kimyasal süreç devre üstünde akım oluşturmaktadır (**Chahartaghi ve Kharkeshi, 2018**). Bununla birlikte polimer elektrolit yakıt hücrelerinde elektrolit olarak proton iletkenliğine ve elektron yalıtkanlığına sahip membran kullanılmaktadır. Bu tür hücreler 60-80 °C aralığında çalışmasının yanında yüksek güç yoğunluğa sahiptir (**Lai ve Ellis, 2017a**). **Şekil 1.2**'de görüldüğü gibi polimer elektrolit membran yakıt hücreleri, birçok kritik bileşene sahiptir. Bu bileşenleri gaz difüzyon tabakası (GDT), bipolar tabaka (BT), elektrotlar ve elektrolitten oluşmaktadır. PEMYH'nin en temel bileşeni membran elektrot düzeneğidir (MED).



Şekil 1.2: Polimer elektrolit membran yakıt hücresi (PEMYH) temel bileşenleri (**Aminudin et al., 2023**).

Yakıt hücrelerinin performanslarının arttırılması ve maliyetlerinin düşürülmesi amacıyla PEM elektrotlarında karakteristik bileşenlerinin üzerinde performans arttırıcı ve özelliklerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır (**H. A. Gasteiger vd., 2005**). Bu bileşenler arasında en önemli olanı katalizör içeriğidir. Katalizör içeriğinde kullanılan platin vb. soy metallerin kullanım miktarlarının azaltılması ve bir yandan etkinliğinin arttırılması, ekonomik (ticari) olarak kullanıma daha uygun hale getirecektir (**Hou vd., 2020**).

Polimer elektrolit yakıt hücrelerinin her iki elektrodunda enerji dönüşümünü sağlayan en geleneksel katalizör tipi Pt'dir (**Çögenli vd., 2015; Ganesan ve**

Narayanasamy, 2019; Garsany vd., 2018; Martin vd., 2019; Ott vd., 2020). Ancak her iki elektrot arasında reaksiyon hızı farklılıkları bulunmaktadır ve katot (ORR) elektrodunun reaksiyon hızı anot (HOR) elektroduna oranla 6 kat daha yavaştır **(Debe, 2012a)**. Bu nedenle katot elektrodunda anot elektroduna oranla on kat daha fazla Pt gerekmektedir **(Debe, 2012a; H. Li vd., 2022)**. Bu durumu maliyet perspektifinden değerlendirecek olursak; Pt katalizör, 80 kW'lık PEM yakıt hücresinin toplam maliyetinin %17'sini oluşturmaktadır **(Holton ve Stevenson, 2013)**. Pt'nin doğada nadir bulunuşu ve yüksek fiyatı nedeniyle PEM yakıt hücrelerindeki ticarileşme hamlelerine en büyük engeldir. Bu nedenle düşük Pt içerikli katalizör üzerine çalışmalar oldukça artmıştır **(Çögenli vd., 2015; Ganesan ve Narayanasamy, 2019; Holton ve Stevenson, 2013; Martin vd., 2019)**. Pt'yi farklı metallerle (Co, Fe, Cu, Ni, Ag vb.) alaşımlayarak elde edilen katalizörlerde Pt miktarı azalırken bir yandan da ORR aktivitesinde artış gözlemlenmiştir **(Chen vd., 2024; Marra vd., 2023; Mukerjee ve Srinivasan, 1993; Paulus vd., 2002; D. Wu vd., 2020)**.

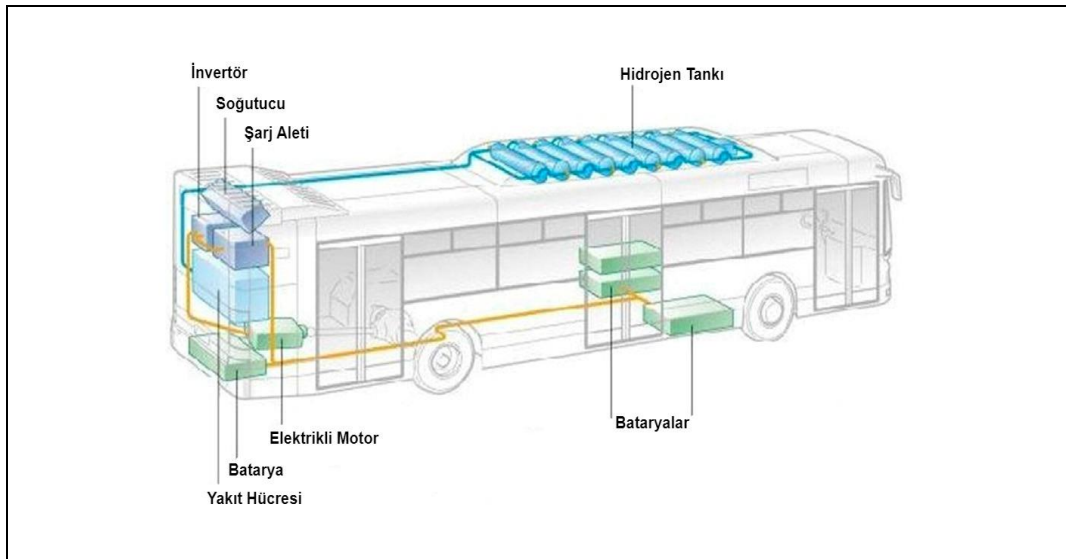
Pt bazlı alaşım katalizörler çalışma sırasında Pt katalizörün bozunması (çözünme, topaklanma ve ayrılma) nedeniyle stabilite sorunları yaşamaktadır **(H. Y. Park vd., 2016; D. Wu vd., 2020)**. Araştırmacılar entalpi değeri yüksek geçiş metalleri (Y, Sc, Zr ve Ti) ile bu sorunun aşılabileceğinin öne sürmüşlerdir **(Greeley vd., 2009; Yoo vd., 2011)**. Bu geçiş metalleri arasında kimyasal ortamlarda korozyona karşı en dirençli olan elementin titanyum (Ti) olduğunu söyleyebiliriz. Bununla birlikte teorik çalışmalar, Ti'nin Pt üzerinde elektronik modifikasyon oluşturabileceğini ve ORR aktivitesini geliştireceğini bizlere göstermektedir **(Curnick, 2012; Ma vd., 2014; Pan, 2014; Zhu vd., 2019)**. Araştırmalar arasında PtTi alaşımlı katalizörlerin hazırlanması ve ORR aktivitelerinin araştırılması çok fazla yer almamaktadır. Kawasoe ve arkadaşları, kolloidal ve sol-jel yöntemiyle hazırlanan Pt katalizörlerin saf Pt katalizörlerine kıyasla ORR aktiviteleri daha yüksek olduğu bildirilmiştir **(Kawasoe vd., 2007)**. Son raporlarda PtTi alaşımlı katalizörler PEM yakıt hücrelerinde katot elektrokatalizör olarak kullanılması önerilmiştir **(Parrondo vd., 2014; Prabhuram vd., 2006)**. Katalizör hazırlama yöntemlerine ek olarak düşük sıcaklık indirgeme, emdirme, mikro emülsiyon, elektrokimyasal, sprey piroliz, yüksek enerjili bilye değirmen ve buhar biriktirme yöntemini sıralayabiliriz.

Buhar biriktirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutan magnetron saçtırma (MS) yöntemi yüksek derecede aktif nanoparçacıkların hazırlanmasında önemli bir avantaja sahiptir. Bu noktada MS yöntemi ile hazırlanan katalizörler, kimyasal yöntemlerle hazırlanan katalizöre oranla yüksek spesifik aktiviteye sahip olduğunu göstermektedir **(Caillard vd., 2006)**. Makino ve arkadaşları, MS yöntemi ile hazırlanan Pt/C'nin, geleneksel macun yöntemiyle hazırlanan Pt/C'den on beş kat daha fazla kütle aktivitesine sahip olduğu bildirilmiştir **(Makino vd., 2007)**. Polimer elektrolit yakıt hücrelerinde kullanılan elektrotların katalizörleri, MS yöntemi kullanılarak hazırlandığında sekiz kat daha az Pt yüklemesi yapıldığı bildirilmiştir **(Radev vd., 2009a)**. Öztürk ve arkadaşları, tekli magnetron saçtırma yöntemi ile Ti alt katman üzerine ve Ti alt katman olmaksızın Pt yüklemesiyle birlikte performans ve katalitik verim açısından karşılaştırmaları yapılmıştır; sonuç olarak Ti alt katmanlı katalizörün daha üstün olduğu bildirilmiştir **(Ozturk vd., 2010a)**.

Yakıt hücreleri günümüzün teknolojik ihtiyaçlarına uygun bir şekilde birçok cihazda kullanım alanına sahip olmuştur. Bunların arasında en önemlisi taşınabilir cihazlardır. Telefon ve bilgisayar gibi taşınabilir cihazların üretim piyasasındaki artışı (kaliteli, yoğun ve güvenilir) güç kaynaklarına olan ihtiyacı da arttırmıştır. Cacciola ve arkadaşları; taşınabilir cihazları hafif, kompakt, uygun fiyatta olması ve artan sayıda birçok özelliğe sahip olması gerektiğini tespit etmişlerdir **(Cacciola vd., 2001)**. Bunlara ek olarak Mekhilef ve arkadaşları; telefon, bilgisayar, komuta teknolojisi, sosyal medya ve internet gibi insanların artık vazgeçilmezi olan teknolojilerin istikrarlı güç kaynağına ihtiyacı olduğunu, bu kaynağın mükemmel bir enerji yoğunluğu, düşük maliyet, dayanıklılık ve taşınabilirlik gibi özelliklere sahip olması gerektiğini tespit etmişlerdir. Bu belirlenen tanıma en uygun aday yakıt hücreleridir **(Mekhilef vd., 2012)**. Cacciola ve arkadaşlarına göre; yakıt hücresine yakıt sağlandığı sürece cihaz çalışmaya devam edebilecek, küçük ve hafif bir depolama tankı ile de bunun sağlanabileceği belirtilmiştir **(Cacciola vd., 2001.)**.

Yakıt hücrelerinin bir diğer kullanım alanı binek araçlar olup kullanılan yakıtla (hidrojen) mevcut ulaşım sisteminde kullanılan fosil kaynakların yerini alacak nihai yakıt olarak görülmektedir. Yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan hidrojen gazı, birçok üretim yöntemi ile artan ulaşım yakıtı talebini karşılayacak durumdadır; ancak yakıt hücrelerinin üretim maliyetinin yüksek olması içten yanmalı araçlara göre sınırlayıcı etkilere neden olmaktadır. Gao ve arkadaşlarına göre; PEM yakıt

hücrelerinin içten yanmalı sistemlerle rekabet edebileceği; ancak yeterli performansa (yüksek verimlilik, uzun kullanım ömrü, güvenilirlik ve düşük maliyet) ulaşabilmek için membran ve elektrot üzerinde optimize çalışmalarının yapılması gerektiği belirtilmiştir (**Gao vd., 2019**). Ek olarak polimer elektrot yakıt hücreleri bir aracın güç gereksinimlerini tam manasıyla karşılayamadığı durumlar (yakıt hücresinin maksimum performansa ulaşması birkaç saniye almaktadır) oluşmaktadır ve bu dezavantajı ortadan kaldırmak için hibrit sistemler (yakıt hücresi + batarya + ultra kapasitör) tasarlanmıştır. Özel binek araçlarda olduğu gibi toplu taşımada kullanılan otobüs modellerinde de yakıt hücresi kullanımı yaygın hale gelmektedir ve otomotiv endüstrisinde en geniş ölçekte kullanım için umut verici diyebiliriz (**Aminudin vd., 2023**). Bunun nedeni tipik bir otobüste hidrojen depolaması için çok fazla yer olduğu, hücrenin kapladığı alan bakımında sınırlayıcı etkilerin olmayışı ve yakıt ikmal istasyonlarına erişebilirlik açısından avantajlı olmasıdır. Yakıt hücreli bir otobüsün şematik olarak gösterimi **Şekil 1.3**'te görülmektedir.



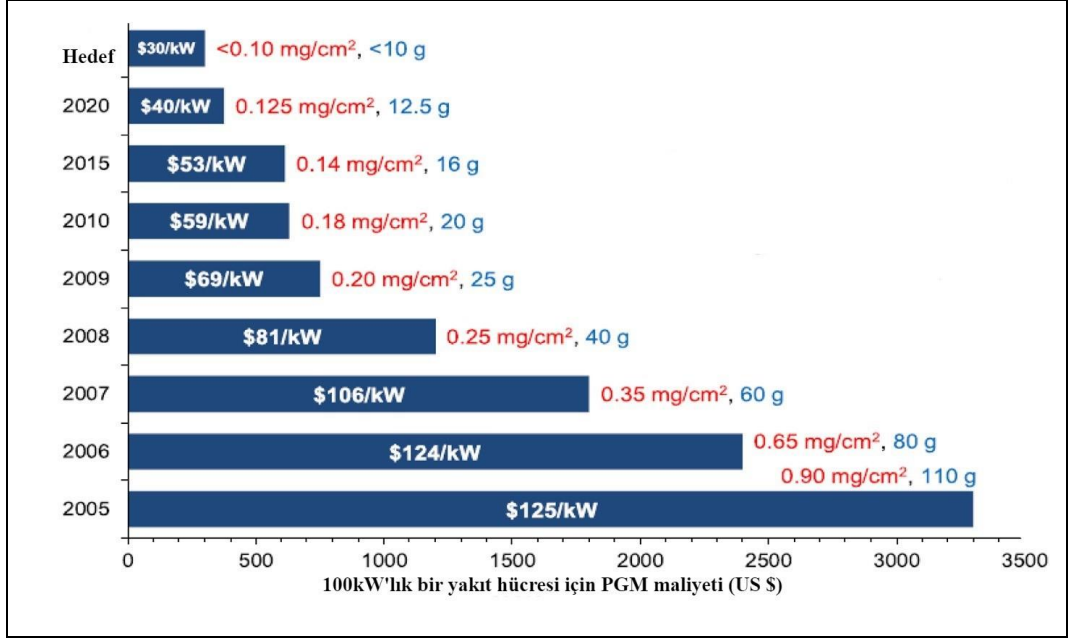
Şekil 1.3: Yakıt hücreli otobüs şematik gösterimi (**Aminudin et al., 2023**).

Yakıt hücrelerinin bir diğer kullanım alanı ise sabit cihazlardır. Yüksek verimlilikleri, minimum kirlilikleri ve önemli yük takipleri ile evsel enerji üretimi ve birleşik ısı ve güç (BIG) enerji üretimi için önemli katkılar sağlayacağı belirtilmiştir (**Wilberforce vd., 2016**). Ek olarak bu potansiyeli ile ev ya da büyük blokların enerji ihtiyaçlarının karşılanmasında önemli katkılar sağlayacağı belirtilmektedir. BIG uygulamaları ve özellikle evsel enerji üretimi için PEMYH ve FAYH sıklıkla kullanılmaktadır. Sabit cihazlarda yakıt hücreleri; evsel kullanımlarda ana şebekeye

bağlı küçük boyutlarda ısı ve güç üniteleri, temel altyapı için iç şebekeyi beslemek için dış şebeke ile bağlantı ve megavat ölçekli şebekeye bağlı enerji santralleri gibi birçok sabit uygulama alanına sahiptir **(Wilberforce vd., 2016)**.

Yakıt hücreleri kullanım alanları içerisinde askeri uygulamalar en geniş yeri tutmaktadır. Yakıt hücreleri esasen sessiz ve yakıtla beslendiği müddetçe sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Bu nedenle askeri uygulamalarda tercih edilmeye başlanmıştır **(Aminudin vd., 2023)**. Ek olarak denizaltılar ordunun yakıt hücreleri için önemli bir kullanım alanıdır. Bununla birlikte deniz platformunda kullanılan diğer bir yakıt hücresi uygulama alanı ise gemidir **(Leo vd., 2010)**. Askeri cihazlar içerisinde PEM yakıt hücresinin en fazla yer bulabileceği kullanım alanı insansız hava araçlarıdır (İHA). İHA sistemlerinde tahrik uygulaması için yakıt hücresi ve bataryadan oluşan hibrit sistemler kullanılmaktadır **(Lapeña-Rey vd., 2017)**. Polimer elektrolit yakıt hücrelerinin düşük çalışma sıcaklığı, dayanıklılık ve akım yoğunluğu ile birçok askeri uygulamada kullanılmaya açık bir enerji üreticidir. Bu nedenle insansız deniz araçları (İDA), torpido, denizaltı, gemi, insansız kara aracı (İKA), insansız hava aracı (İHA), silahlı insansız hava aracı (SİHA), dron, uydu, uzay modülleri, taşınabilir ve sabit radar sistemleri, taşınabilir uydu haberleşme sistemleri, uydu ve uzay modülleri gibi birçok alanda araştırmaya açık bir hücre tipidir. Bu nedenle yakıt hücrelerinin küresel pazar düzleminde önemli bir paya sahip olacağı öngörülmektedir.

Yakıt hücrelerinin üretim kalemleri içerisinde en maliyetli ve en kritik olan parçası katalizörlerdir ve platin grubu metallere (PGM) oluşmaktadır. Yakıt hücrelerinin birçok avantajının yanında dezavantajları da mevcuttur. Bunlardan birisi katalizörlerin oluşturulduğu platin grubu metallerin fiyatlarının yüksek olmasıdır. Buna ek olarak **Şekil 1.4**'te görüldüğü gibi ilk zamanlarda farklı üretim yöntemlerinden kaynaklı PGM miktarının yüksek olduğu ve bu nedenle yakıt hücresi maliyetleri 2007 yılı öncesi 100\$'ın üzerindedir. Gelişen üretim yöntemleri ve optimize çalışmalarıyla günümüzde bu rakam kW başına 40\$'ın altındadır **(Aminudin vd., 2023)**.



Şekil 1.4: 2005-2020 yılları arasında 100kW'lık bir yakıt hücresi için platin grubu metallerin (PGM) maliyet ve yükleme miktarı.

Son zamanlarda katalizör üretimi için kullanılan değerli metal yüklemeleri önemli ölçüde azalmıştır (**Pagliari ve Meneguzzo, 2019**). **Şekil 1.4**'te görüldüğü gibi katalizör için Pt yükleme miktarı azalsa da hâlâ endişe verici noktadadır. YH kullanım alanlarından otomotiv sektöründen örnek verecek olursak; Mercedes Pt yükleme miktarında 2009'dan günümüze %90 azalma sağlamıştır, Toyota ise şu an ki seviyesinden %50'lik bir düşüş hedeflemektedir. YH için değerli metal yükleme miktarının azaltılması amacıyla ultra ince film çalışmalarının önemi ortaya çıkmış ve bu şekilde 2030'da bataryalarla rekabet edebilecek düzeye geleceği hedeflenmiştir (**Staffell vd., 2019**).

1.1. Tezin Amacı

Bu tezin amacı; PEM yakıt hücrelerinde kullanılan platin tabanlı elektrokatalizöre titanyum ara yüzeyinin etkilerini incelenmesidir. MS yöntemi ile ultra yüksek vakum (UYV) altında ince bimetalik film büyütme hedeflenmiştir. MS yöntemi kontrol edilebilir ultra ince film biriktirme imkânı sağladığı gibi aynı ortamda x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) sistemi ile yüzey analizlerini yapılabilmektedir. Bununla birlikte bu sistemde farklı metallerle bimetalik tabaka oluşturulabilmektedir. Freudenberg H2315 I3C1 hidrofobik işlem uygulanmış karbon gaz difüzyon tabakası üzerinde sabit Pt kalınlığı, farklı kalınlıklarda Ti ara-katman üzerine kaplanmıştır.

Elde edilen ultra ince katalitik filmlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanları geleneksel 3-elektrotlu sistem ile 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilen döngüsel voltametri (DV) deneylerinin sonuçlarıyla yapılan hesaplamalarla elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlarla sabit platin yüklemesi altında farklı kalınlıklardaki Ti ara-katman kaplamasının elektro katalizöre etkisi incelenmiştir.

1.2. Tezin Yakıt Hücrelerine Katkısı ve İçeriği

Yakıt hücrelerinde temel reaksiyonların verimi, dayanımı, tipi ve yakıtı, katalizörün verimi, dayanımı ve girdiği reaksiyon çeşidine bağlıdır. Dolayısıyla katalizörler yakıt hücreleri için dominant kritikliğe sahiptir. Katalizörlerin çalışma ortamlarındaki nem, sıcaklık, basınç ve PH değerleri yakıt hücrelerinin çalışma ortamlarını belirleyen parametrelerdir. Yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler ideal olarak reaksiyona girerler ve etkilenmeden reaksiyon hızını arttırmaları beklenmektedir. Yüksek elektro-katalitik aktivite nedeniyle platin (Pt) ve platin grubu metaller (PGM) yakıt hücrelerinde çokça kullanılmaktadır (**Hou vd., 2020; Khan vd., 2014**). Bu katalizörlerde kullanılan Pt tuzunun pahalı olması yakıt hücrelerinin gelişimine sınırlama oluşturmaktadır (**Çögenli vd., 2015; Ganesan ve Narayanasamy, 2019; Garsany vd., 2018; Martin vd., 2019; Ott vd., 2020**).

Araştırmalar, PEM yakıt hücrelerinde katalitik performansı arttırmaya yönelik Pt destek malzemesi olarak modifiye edilmiş karbon temelli ya da karbon temelli olmayan malzemelere odaklanıldığını göstermektedir (**Litster ve McLean, 2004**). PEM yakıt hücrelerinde kullanılan karbon temelli kâğıt; iletken olması, gözenekli yapıya sahip olması ve yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle gaz difüzyon tabakası olarak kullanılmasının yanında katalizör destek malzemesi olarak da kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip karbon kâğıt üzerinde biriktirilen Pt, yüzeyde geniş bir alana yayılarak daha fazla verim elde edildiği araştırmalarda gözlemlenmiştir (**Antolini vd., 2006; Colón-Mercado ve Popov, 2006; Peighambardoust vd., 2010**). Yapılan çalışmalarda yukarıda bahsettiğimiz katalizörlerin etkinliğinin artırılması için PEM yakıt hücresi katalizörlerinde ara katman olarak titanyum (Ti) kullanılmıştır (**Ozturk vd., 2010a**).

Üretim maliyetleri düşünülerek katalizörde kullanılan Pt miktarını azaltma çalışmaları, ultra ince bimetalik katalizör çalışmalarının önünü açmıştır. d- grubu geçiş metalleriyle (demir, nikel, kobalt, titanyum vb.) yapılan bimetalik bileşiklerde

daha fazla aktif yüzey alanı elde edildiği görülmüştür (**Tian vd., 2011**). Bunun nedeni, Pt katalizörlerin kaplama aşamasında topaklanma sorununun oluşması ve bunun da elektro kimyasal aktif yüzey alanında azalmaya neden olmasıdır. Bimetalik katmanlı katalizörler topaklanma sorununa önemli katkılar sağlamaktadır (**H. Y. Park vd., 2016**). Diğer taraftan bimetalik tabakaların karbon kâğıt üzerindeki dayanıklılığını arttırma çalışmalarında, Ti ara katmanın, dayanıklılığı arttırdığı gibi aktif yüzey alanında da artışa neden olduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte reaksiyon kinetiğinde de artışa neden olduğu gözlemlenmiştir.

Bu tez çalışmasında karbon kâğıt üzerine kademeli olarak 0 Å, 33 Å ve 99Å incelikte titanyum biriktirilmiş ve her bir örneğe sabit miktarda 22 µg/cm² platin yüklemesi yapılmıştır. Platin miktarı sabit tutularak titanyumun katalizöre etkisi incelenmiş ve hangi kalınlıklarda daha etkili olduğu incelenmiştir. Literatürde ara katman malzemeler arasında en fazla kullanılan titanyum olduğu görülmüş ve literatürden farklı olarak titanyum yükleme miktarının optimum kalınlığı elde edilmiştir.

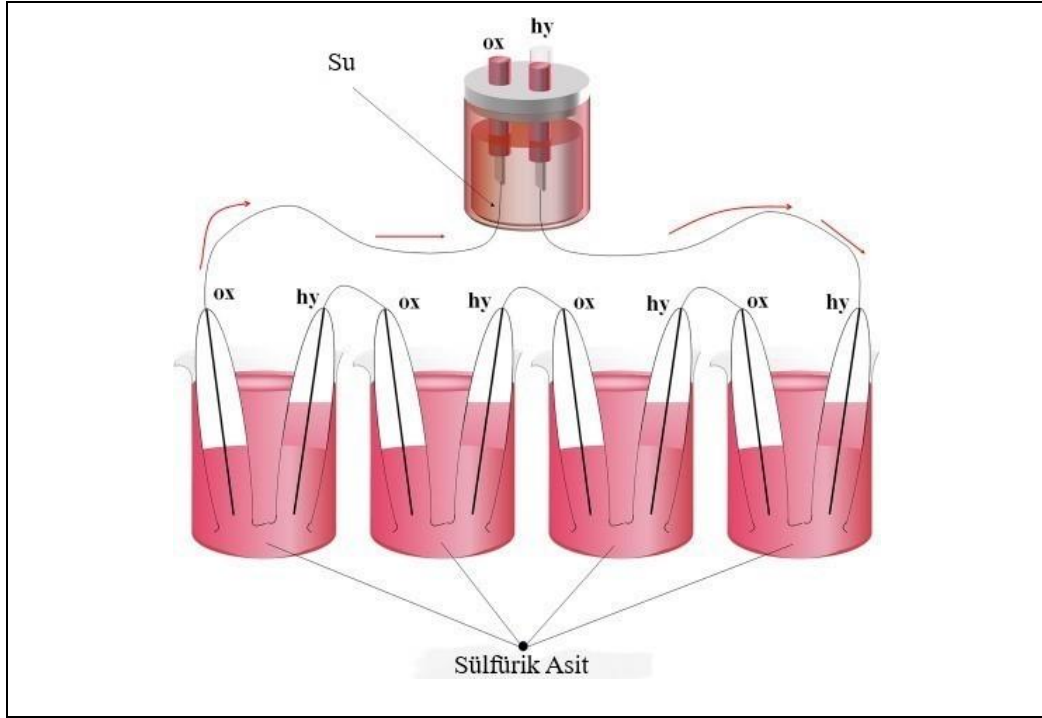
Bu araştırmada ultra yüksek vakum altında karbon kâğıt altlık üzerine magnetron sıçratma tekniği ile ara katman olarak farklı oranlarda titanyum yüklemesi yapılmıştır. Sonrasında platin yükleme miktarı sabit tutularak yüzey kaplanmıştır. Elde edilen örnekler vakum odasından çıkarılmadan X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) ile yüzey ölçümleri yapılarak katalizörün yüzey elektronik yapısı incelenmiştir. Örnekler sonrasında Döngüsel Voltametri (DV) yöntemi ile katalizör yüzeyinin aktif yüzey alanlarındaki değişimler incelenmiştir.

Bu araştırmayla, hazırlanan örneklerde platin oranı sabit tutularak aktif yüzey alanı en yüksek titanyum kalınlığı tespit edilmiştir. Bu da bizlere PEM yakıt hücrelerinde performans artışını elde etmemizi sağlayacaktır.

1.3. Yakıt Hücresi Türleri

Yakıt hücreleri, yakıtın kimyasal enerjisinin elektrik enerjisine çevrilmesini sağlayan hücrelerdir. Bu dönüştürücü hücreler redoks reaksiyonuyla tepkimeye girerler, ekseriyetle yakıt olarak hidrojen (H_2) ve oksitleyici ajan olarak da oksijen (O_2) kullanılır. Yakıt hücrelerinin bataryalardan ayıran en önemli özelliği yakıt ve oksitleyici ajan sağladığınız müddetçe hücrelerden elektrik enerjisi üretebilirsiniz. Yakıt hücrelerinin tarihsel süreci 1839 yılında Sir William Grove tarafından ortaya

atılan modelle başlamıştır. **Şekil 1.5**'te gösterilen Grove'un yakıt hücresi prensibi modeli, eşleştirilmiş bir katalizör elektrodu üzerinde hidrojen ve oksijen arasındaki elektrokimyasal reaksiyondan bir elektrik akımının üretilebileceğini göstermiştir (Shah vd., 2023.).



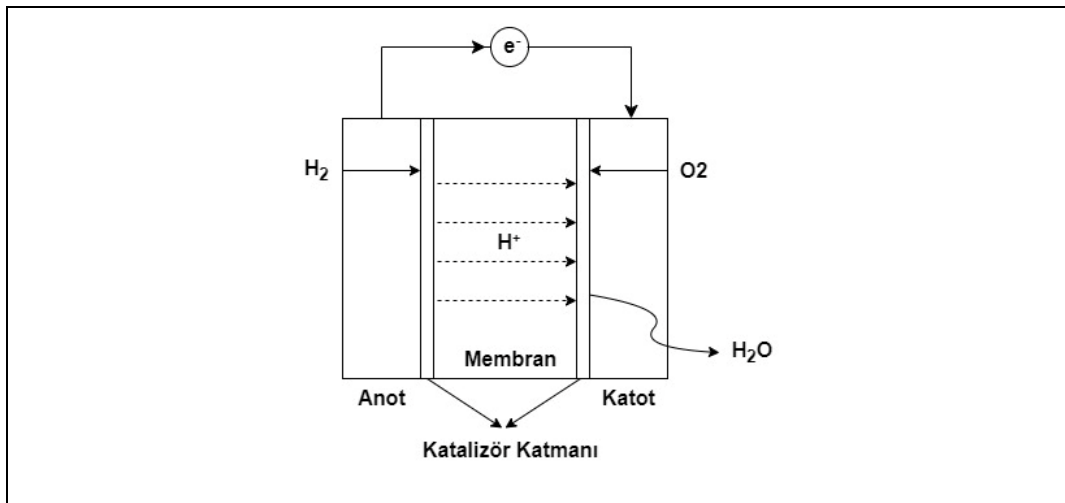
Şekil 1.5: Grove'un yakıt hücresi prensibi.

Grove'un buluşu yakıt hücresi (YH), icadından günümüze aynı üç işlevsel bileşenle gelmiştir. Anot, elektrolit ve katot, aynı zamanda membran elektrot düzeneği (MED) olarak da adlandırılır. Yakıt hücresinin çekirdek bileşeni, aynı zamanda yakıt hücresinin tipini ve çalışma sıcaklıklarını da tanımlayan elektrolittir. Buna göre en yaygın yakıt hücresi türleri polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi (PEMYH), katı oksit yakıt hücresi (KOYH), eriyik karbonat yakıt hücresi (EKYH), fosforik asit yakıt hücresi (FAYH) ve alkalın yakıt hücresi (AYH) olarak sıralayabiliriz (Carrette vd., 2000).

Yakıt hücreleri anot, katot ve aralarında iyonların hareket edebileceği elektrolitten oluşan bir yapıya sahiptir. Yakıt hücresi türleri birbirinden farklı olmasına rağmen ortak benzerlikleri anot, katot ve elektrolittir. Bu üç bölge, iyonun aralarında serbest hareket etmesini ve elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi sağlar.

1.3.1. Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücresi (PEMYH)

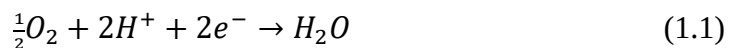
Yakıt hücreleri arasında düşük sıcaklıkta ve yüksek güç yoğunluğunda çalışabilen Polimer Elektrolit Membran Yakıt Hücreleri (PEMYH) birçok alanda kullanıma uygundur. Bu hücreler askeri uygulamalarda, şehir elektriğinde, otomotivde ve sanayilerde elektrik üretimi açısından gelecekte umut vadedecek hücrelerdir. PEMYH, 1959 yılında General Electric firmasının girişimleriyle uzay uygulamaları için geliştirdiği hücre tipidir (Crowe, 1973).



Şekil 1.6: PEM yakıt hücresi reaksiyonlarının şematik gösterimi (Carrette vd., 2000).

PEM yakıt hücresi ve fosforik asit yakıt hücrelerinde reaksiyonlar aynıdır; bunun nedeni her iki reaksiyonda da asidik elektrolit kullanılmaktadır. Denklem (1.1)'de görüldüğü gibi katot elektrodunda oksijen indirgenir ve daha sonra protonla birleşerek suyu oluşturur. Denklem (1.2)'de ise anot elektrodunda gerçekleşen reaksiyonu göstermektedir ve H₂ iyonlarına ayrılarak membran boyunca katoda doğru hareket eder.

Katot:



Anot:



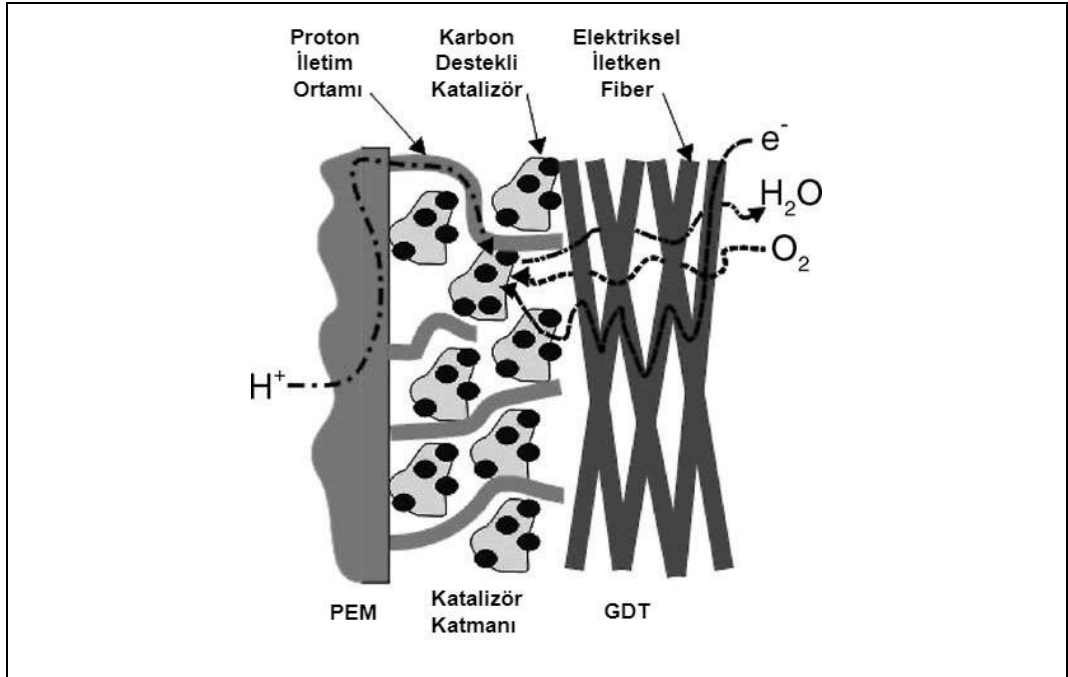
PEMYH, iyon geçirgen membran kullanımıyla ne çıkmış bir yakıt hüresi türüdür. Birçok alternatif enerji üretim sistemlerini, sessiz çalışma yeteneği ve hafifliği ile geride bırakmıştır. Savunma sanayiden enerjiye geniş bir alanda uygulama alanına sahiptir **(Patil vd., 2004)**. PEMYH, hidrojen yakıtlı ve doğrudan metanol yakıtlı olarak ikiye ayrılmaktadır. Doğrudan metanol yakıt kullanan PEMYH, yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir; ancak hidrojen yakıtlı PEMYH'ne kıyasla daha düşük oksidasyon kinetiğine sahip olduğu literatür araştırmalarında gözükmektedir **(Tiago Martinho Rodrigues Lagarteira ve Gago Daniel Sanchez Eng Feng Han, 2016)**. PEMYH'de en önemli parçalardan bir tanesi de membrandır. Membran verimliliğini etkileyen unsurlar aşağıda yer almaktadır:

- Membran dayanıklılığı
- Elektron için yalıtkanlık proton için iyi iletkenlik
- Üretim maliyetlerinin uygun olması
- Elektrik yükü verimine ters orantılı yakıt tüketimi
- Nemin kontrol edilebilir olması
- Elektrokimyasal reaksiyona karşın kararlılık **(Tiago Martinho Rodrigues Lagarteira ve Gago Daniel Sanchez Eng Feng Han, 2016)**.

Membranın verimini arttırmak için iki temel faktör bulunmaktadır. Bunlardan birincisi membran inceliğidir. Membranın incelmesi proton geçişinde direncin azalmasını sağlamakta ve bu da verimi arttırmaktadır. PEMYH'de kullanılan membranlar (<50µm) ince filmler halinde elektron yalıtkanlı proton iletkenli olarak kullanılmaktadır. İkinci önemli faktör ise yüksek hidrasyon derecesidir. Hidrasyon derecesinin yükselmesi proton iletkenliğinin de artmasını sağlamaktadır; ancak sıvı elektrolitlerde durum biraz farklıdır. Sıvı elektrotta gerçekleşen oksidasyon reaksiyonunun katot taşması nedeniyle azalması verimliliği düşürmektedir. PEMYH'de kullanılan parçalar içerisinde en önemli ikinci parça ise katalizördür. Bu katalizörler genellikle kobalt-platin, iridyum-platin, rutenyum-platin ve kobalt-platin-titanyum olarak bimetalik tabakalar halinde kullanılmaktadır. PEMYH'de kullanılan katalizörler yaklaşık olarak 0,3mg/cm² platin yklemeēi ile karbon kâğıt üzerinde oluşturulmaktadır. PEMYH'de reaksiyon 50-80 C aralığında gerçekleşmektedir.

PEMYH sisteminin ürettiği güç yoğunluğu ise yaklaşık olarak $0,5 \text{ W/cm}^2$ elde edilmiştir. Birçok kullanım alanına sahip PEMYH, savunma sanayi, enerji ve otomotiv alanlarında da önemi artmaya başlamıştır. Bununla birlikte portatif güç kaynaklarının enerji ihtiyacını karşılamak için yeterli verime ve yeteneklere sahip bir sistemdir (Cacciola vd., 2001).

PEMYH’de bir diğer önemli parça elektrotlardır. Membranın her iki tarafında bulunan, anot ve katottan oluşan bu yapıya membran elektrot düzeneği (MED) denilmektedir. Şekil 1.7’de bir operasyonel bir yakıt hücresinde etkili bir elektrot için gerekli olan taşıma süreçleri gösterilmektedir. Gerekli olan elektrot taşıma süreçlerini üç aşamada sıralayabiliriz: (1) katalizöre membrandan proton taşınması, (2) gaz difüzyon tabakası aracılığıyla akım toplayıcıdan katalizöre elektron taşınması, (3) reaktan ve ürün gazlarının katalizör ve gaz kanalları arasında taşınması (Litster ve McLean, 2004).



Şekil 1.7: PEM yakıt hücrelerinde gaz, proton ve elektron taşınmasının şematik gösterimi.

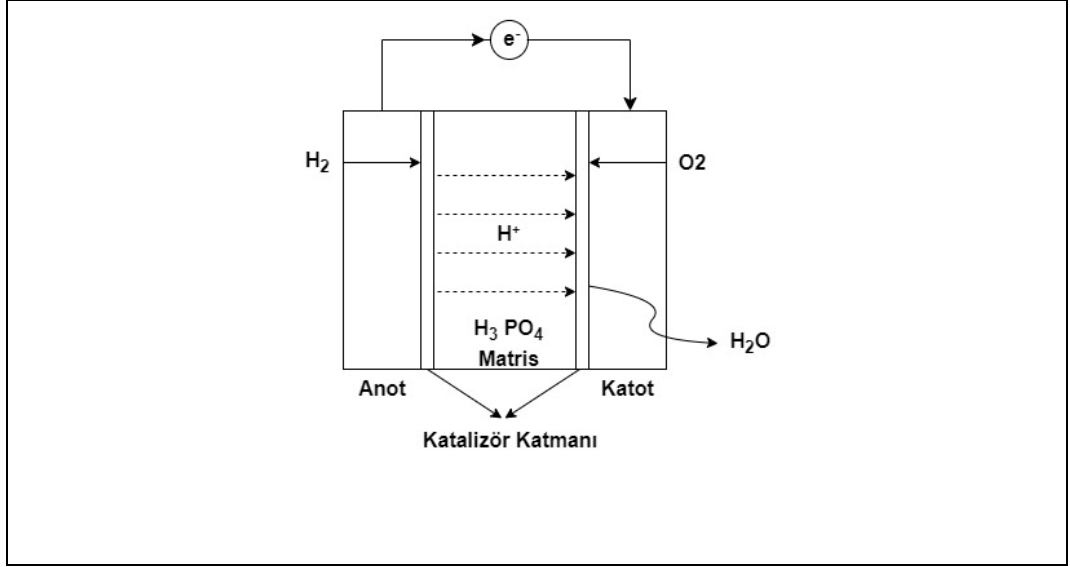
Elektrokimyasal aktif yüzey alanında artışı sağlamak için karbon kâğıt üzerine yapılan kaplamalar ile anot ve katot katalizörler elde edilir. MED’e yakıtın ve oksidasyonu sağlayan gazın desteğini ve elektriksel iletkenliği sağlayan sistem parçası ise bipolar plakadır. Bu plakanın ana fonksiyonu yakıt beslemesini katalizör

yüzeyine homojen olarak dağıtılmasıdır. Bipolar plakalar bu şekilde anot yüzeyine hidrojen yakıtını, katot yüzeyine ise oksidasyon için oksijen içerikli havayı taşımaktadır. Burada MED'in anot tarafında hidrojen gazı, elektron ve H^+ iyonlarına ayrılır. Elektron, gaz difüzyon tabakası aracılığı ile harici bir devreyle katot tarafına taşınır. H^+ iyonu ise nafyon membran aracılığı ile katot tarafına taşınmaktadır. MED'in katot tarafı ise saf oksijen ya da hava içeriğinde bulunan oksijen iyonlarına ayrılır ve membrandan taşınan hidrojen iyonu ile harici devreden gelen elektron birleşerek su molekülünü oluştururlar. Bu şekilde elektron hareketliliği ile enerji elde edilmesi sağlanmaktadır.

PEMYH'de sistem, anottan gelen H^+ iyonunun membrandan geçerek harici devreden gelen elektron ve katottan gelen oksijenin reaksiyona girerek su oluşmasıyla çalışmaktadır. Bu reaksiyon ekzotermik bir reaksiyon olup ürün olarak su ve ısı elde edilmektedir. Oluşan ısı, sistemde su ya da hava dolaştırılarak ortamdan uzaklaştırılması sağlanmaktadır. Bu şekilde hücre soğutması sağlanmaktadır.

1.3.2. Fosforik Asit Yakıt Hücresi (FAYH)

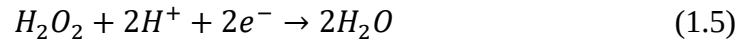
Bir diğer yakıt hücresi tipi ise fosforik asit yakıt hücreleridir (FAYH). FAYH, diğerler yakıt hücresi türlerine oranla ticarileşme özelliği ile en çok öne çıkan hücre türüdür (Ito, 2017; M. Wu vd., 2018). Bunun nedeni basit yapısı, yüksek dayanıklılığı ve çalışma sıcaklığıdır (160-220 °C) (Gu vd., 2017). Ek olarak dezavantajlarını tanımlayacak olursak, bunları düşük güç yoğunluğu, kısa kullanım ömrü ve yüksek üretim maliyeti olarak sıralayabiliriz. Sabit elektrik şebekelerinde, taşıtlarda ve taşınabilir sistemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemde adından da gözüktüğü gibi elektrolit fosforik asittir ve ismini de buradan almaktadır. Hücrenin anot kısmına hidrojen gazı, katot kısmına ise oksijen içerikli hava homojen bir şekilde beslenmektedir. Bu şekilde elektrik üretimi sağlanmaktadır.



Şekil 1.8: Fosforik asit yakıt hücresi (FAYH) reaksiyonlarının şematik gösterimi(Carrette vd., 2000).

FAYH'nin anot ve katot reaksiyonları denklem (1.3) ve (1.4)'de görüldüğü gibi PEMYH ile aynı yapıdadır. FAYH'de gerçekleşen katot reaksiyonu yüksek çalışma sıcaklığı (150-200°C) nedeniyle PEMYH'nin reaksiyon hızına oranla daha yüksekti (Jamal vd., 2023).

Katot:



Anot:



Hücrede elde edilen güç verimleri %35-50 aralığındadır. Hücre beslemesinde kullanılan yakıtın içeriğindeki CO₂ katalizör yüzeyinde bozulmaya neden olmamaktadır. FAYH'de kullanılan katalizörler platin temelli oluşturulmaktadır.

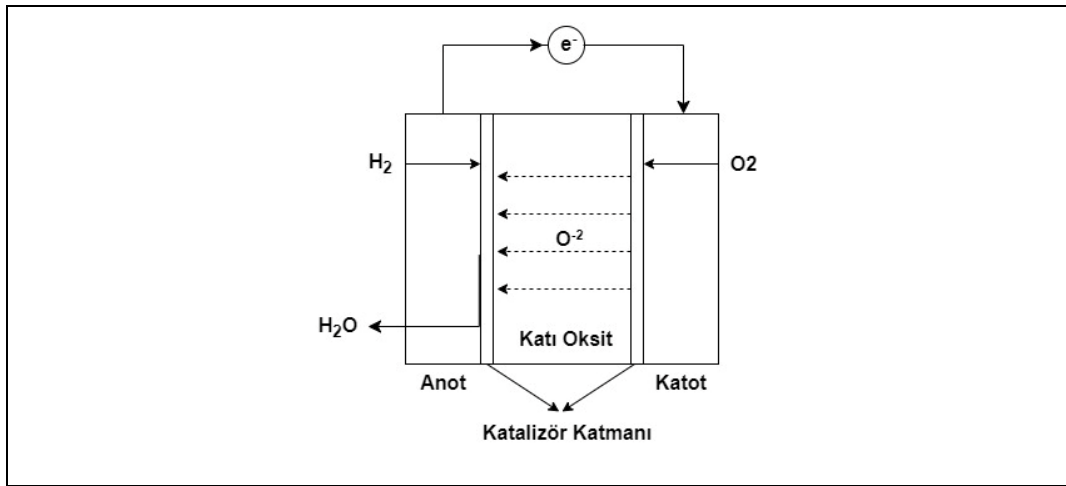
Çalışma sıcaklığı 160-220 °C aralığında olup sistemden elde edilen akım yoğunluğu 150-350 mA/cm² aralığındadır. 1-5 atm basıncı altında çalışan FAYH'nin çıkış gerilimleri 0,5-0,8 V aralığındadır. Diğer hücre bileşenleri karbon temelli olup Pt temelli katalizörlerde yakıt olarak kullanılan fosforik asit dönüştürerek hidrojen sistemde kullanılmaktadır (**Carrette vd., 2000**). FAYH'de enerji üretimi 1-10 MW aralığında olup endüstriyel uygulamalarda ise 200 kW'lık enerji üretimleri de mevcuttur. Sıcaklık ve basınç parametrelerine bağlı olarak değişim gösteren işletme süresi yaklaşık 5 yıl kadardır. Bu parametrelerin artması hücrenin deformasyona uğramasına neden olmaktadır. Bu tarz hücrelerin kullanımından kaynaklanan ve hücre ömrünü etkileyen parametreler ise sistemin sık sık çalıştırılıp durdurulması, ani yük değişimleri olarak sıralayabiliriz. Bu hücrede kullanılan katalizörler karbon ve karbon temelli gaz difüzyon tabakası üzerinde biriktirilmektedir. GDT ile gazın homojen bir şekilde katalizörlere iletilmesini sağlamaktadır. Bununla birlikte GDT hidrofobik özellikler içermesi gerekmektedir. Bunun nedeni ürün olarak oluşan suyun elektrotlar tarafından emiliminin engellenmesidir. GDT'nin diğer yüzeyinde ise elektroliti yüzeye kaplayan poly tetra fluoro ethylene (PTFE) kullanılmaktadır. Bu şekilde de hidrofobik özellik katalizöre kazandırılmış olur. Bu hücre anot, fosforik asit elektrolit ve katot bileşenlerinden oluşmaktadır (**Carrette vd., 2000**).

Hücre içerisinde yer alan katot plakasının şablonu yer almaktadır. Karbon temelli katot plakasının içerisinde yer alan olukların gazın homojen bir şekilde katalizöre dağılmasını sağlamaktadır. Bu tarz sistemlerde hücre adedini ve yüzey alanını arttırarak çıkış gerilimini de arttırmak mümkün olmaktadır. Örneğin yüzey alanı 200 cm² olan küçük sistemde çıkış gücü 100 kW iken yüzey alanı 9300 cm² olan daha büyük bir sistemde çıkış gücü 18760 kW olarak belirlenmiştir. Bu nedenle FAYH, ulaşım sektörüne daha uygun sistemlerdir (**Tiago Martinho Rodrigues Lagarteira ve Gago Daniel Sanchez Eng Feng Han, 2016**).

1.3.3. Katı Oksit Yakıt Hücresi (KOYH)

Katı oksit yakıt hücreleri (KOYH) (**Şekil 1.9**) katı oksit elektrolite sahip yakıt hücresi türüdür. Elektrolit türünün katı oksit olması nedeniyle KOYH, ergimiş karbonat yakıt hücrelerine oranla daha karardır. Bu nedenle sıvı elektrolit sızıntısı gibi sorunlara sahip değildir ve ayrıca iki fazlı gaz-katı sistemi olması nedeniyle su yönetimi ya da yavaş oksijen indirgeme gibi sorunları yoktur (**Carrette vd., 2000**).

Bu hücrelerin çalışma sıcaklıkları 50-250 °C aralığındadır. Bu hücrelerin elektrolitlerini iki ana kısımda inceleyebiliriz. Bunlardan düşük sıcaklıklarda elektrolitin konsantrasyon değeri ağırlıkça %35-50 iken yüksek sıcaklıklarda ağırlıkça konsantrasyon değeri %85 civarındadır. KOYH’de soy metal, metal oksit, gümüş ve nikel temelli katalizörler kullanılmaktadır. KOYH’de karbon gaz, biyogaz ve doğal gaz kullanımlarının yanında saf hidrojen kullanıldığında verim %42-73 düzeylerine çıkmaktadır. KOYH kullanım alanları, elektrolitin CO₂ absorpsiyonu nedeniyle kısıtlıdır ve bu nedenle otomotiv sektöründe kullanıma uygun değildir (Larminie ve Dicks, 2003).



Şekil 1.9: Katı oksit yakıt hücresi (KOYH) reaksiyonlarının şematik gösterimi (Carrette et al., 2000).

KOYH reaksiyonları, katı oksit elektrolitin iletkenliği (oksijen iyonları için) nedeniyle düşük sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinden farklıdır. Anot reaksiyonunda, denklem (1.8)’de görüldüğü gibi hidrojen ve oksijen iyonları reaksiyona girerek su ve elektron elde edilir.

Katot reaksiyonunda ise denklem (1.9)'da görüldüğü gibi oksijen elektron alarak iyonlarına ayrılmaktadır ve katı oksit boyunca anot elektroda taşınmaktadır **(Carrette vd., 2000)**.

Anot:



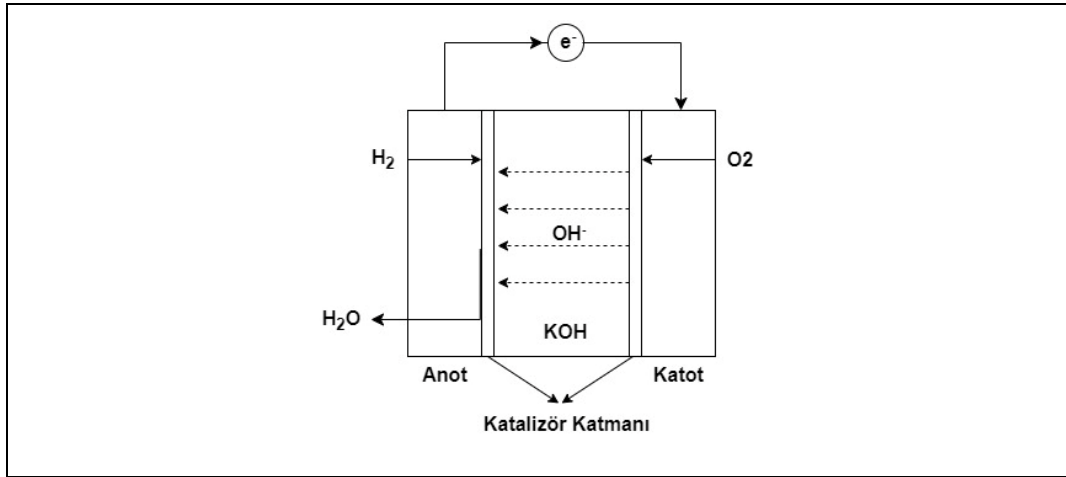
Katot:



Katı oksit yakıt hücrelerinde EKYH hücreleri gibi CO ve CO₂ gazları yakıt hücresinin çalışma performansı için sorun oluşturmamaktadır ve bu da diğer yakıt hücresi türlerine göre büyük avantaj sunmaktadır. Bu özelliği nedeniyle yüksek sıcaklıklarda yüksek yüklemeli katalizör zorunluluğunu ortadan kaldırmaktadır. KOYH'nin bir diğer avantajı elektrolitinin katı olması ve EKYH'ye göre yakıt sızıntısı sorunu bulunmamaktadır **(Larminie ve Dicks, 2003)**.

1.3.4. Alkali Yakıt Hücresi (AYH)

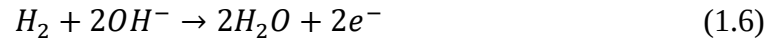
Bir diğer yakıt hücresi ise alkali yakıt hücresi (AYH) olarak tanımlayabiliriz. Bu hücrenin üretim maliyeti ve karmaşık olmayan yapısı ile diğer hücreler ile kıyaslanabilir düzeydedir. Yüksek verimi ile dikkat çeken AYH, elektrot, katalizör ve yakıt çeşitliliği ile kullanım yaygınlığı açısından büyük avantajlara sahiptir. Katalizör olarak platin, demir, alüminyum, rutenyum ve nikel kullanıma sahiptir. Bu çeşitlilik her zaman yaygın kullanım alanı sağlamaktadır. Yakıt olarak ise saf hidrojen, metanol ve etanol kullanılmaktadır **(Tiago Martinho Rodrigues Lagarteira ve Gago Daniel Sanchez Eng Feng Han, 2016)**. AYH'nin elektrotları gaz geçirgen karbon temelli plaka üzerine platin ve gaz geçirgen teflon alaşımlıdır. Bu sistemlerin en büyük avantajı sıcaklık 250 °C'ye, basınç ise 14 atm basıncına kadar çıkarılabilmektedir **(Larminie ve Dicks, 2003; Tiago Martinho Rodrigues Lagarteira ve Gago Daniel Sanchez Eng Feng Han, 2016)**. Şekil 1.10'da görüldüğü gibi elektrotların çalışma şekli anot elektrodu hidrojen ile katot elektrodu ise oksijen ile beslenmektedir. Anot elektrodundan gelen H⁺ iyonu katot elektrodunda yer alan OH⁻ iyonları ile tepkimeye girmektedir.



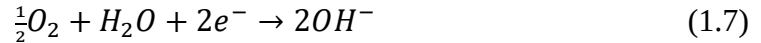
Şekil 1.10: Alkali yakıt hücresi (AYH) reaksiyonlarının şematik gösterimi (**Carrette vd., 2000**).

AYH reaksiyonu, alkali elektrolit (Potasyum Hidroksit-KOH) ortamında oksijenin indirgenmesi ve hidrojen iyonunun OH^- iyonu ile oksitlenmesi reaksiyonlarını içermektedir. Denklem (1.6) katot reaksiyonunda hidrojen ile hidroksit reaksiyonu sonucu su molekülü ve $2e^-$ elde edilmektedir. Bu reaksiyon sonucu elde edilen su moleküllerinin bir kısmı denklem (1.7)'de görüldüğü gibi katoda iletilir ve katot reaksiyonu sonunda hidroksit iyonu elde edilir (**Carrette vd., 2000**).

Katot:



Anot:



(Hidrojen ve hidroksit iyonlarının reaksiyonu sonucunda meydana gelen suyun bir miktarı kullanıma girmesi için katoda iletilir (**Carrette vd., 2000**))

Toplam reaksiyon:

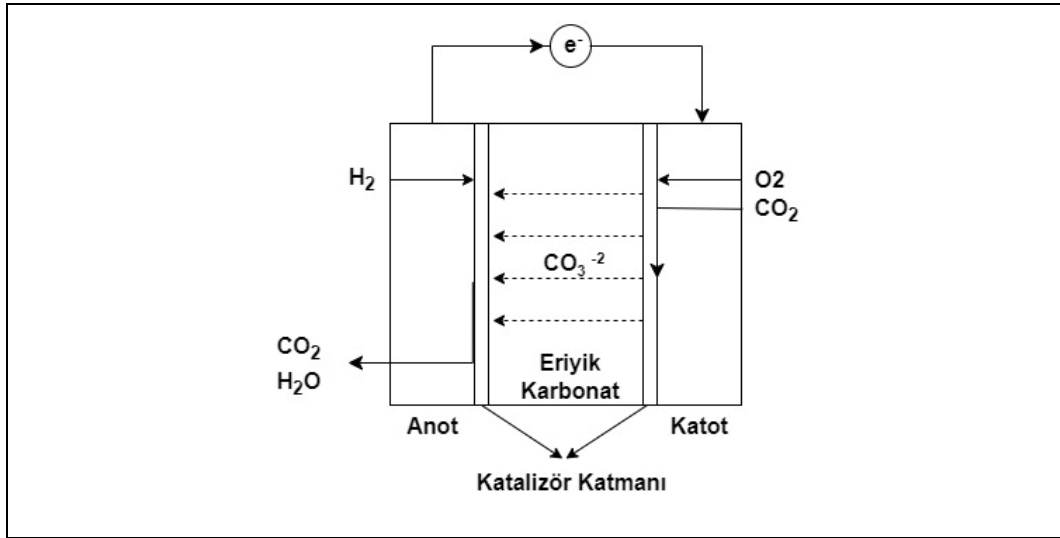


AYH'nin ilk zamanlarında Pt ile aktive edilmiş Ni bazlı elektrotlar kullanılmıştır. Günümüzde ise gaz difüzyon tabakasına kaplama yapılmış Pt kullanılmaktadır ve bununla birlikte farklı alaşım katalizörler ile ilgili araştırmalar devam etmektedir.

Pt/Co alaşımı üzerine çalışmalar yoğunlaşmış ve Pt katalizörlere oranla daha yüksek performans gösterdiği bildirilmiştir (**Beard ve Ross, 1990**). Ek olarak oksijen indirgenmesinde daha üstün aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir.

1.3.5. Eriyik Karbonat Yakıt Hücresi (EKYH)

Son olarak değerlendireceğimiz yakıt hücresi ise eriyik karbonat yakıt hücresidir (EKYH). Bu hücre türü de gelişime açık bir sistem olarak değerlendirilir. EKYH reaksiyonları boyunca (**Şekil 1.11**) CO üretimi nedeniyle karbon kaynaklı yakıtlar için büyük avantaj sunmaktadır. Bir başka avantaj ise yüksek sıcaklıkta çalışma yeteneğiyle metanı dahili olarak reforme edebilmesidir. Bununla birlikte EKYH yüksek sıcaklıklarda çalışması, oksijen indirgeme kinetiğinde önemli ölçüde artışa neden olmaktadır ve bu da katalizör için metal yükleme miktarında azalışa neden olmaktadır (**Carrette vd., 2000**).



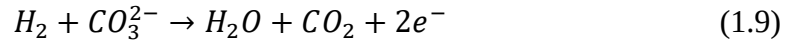
Şekil 1.11: Eriyik karbonat yakıt hücresi (EKYH) reaksiyonlarının şematik gösterimi.

Bu hücre türleri büyük güç santrallerine uygun olması nedeniyle kullanım yaygınlığı yüksektir. EKYH'de verim %45-55 civarında gözlemlenmektedir. Bu tarz hücrelerin en belirgin özelliği eridiklerinde iyonik iletkenlik gösteren elektrolitlere sahip

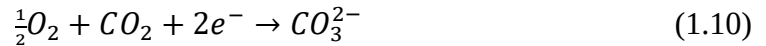
olmasıdır. Bu elektrolitleri lityum, potasyum ve sodyum olarak sıralayabiliriz. EKYH'nin çalışma sıcaklığı 600-700 °C aralığındadır. Sistemde kullanılan yakıtlar ise doğal gaz, biyogaz, karbon gazı ve hidrojen olarak sıralayabiliriz (**Larminie ve Dicks, 2003**). EKYH, yüksek çalışma sıcaklığı nedeniyle PEMYH ve FAYH'ye alternatif olarak geliştirilmiştir. 2 MW enerji üretim kapasiteli ve 250 kW enerji üretim kapasiteli eriyik karbonatlı yakıt hücreleri Kaliforniya'da testleri yapılmıştır. Diğer yandan 280 kW enerji üretim kapasiteli EKYH, Almanya'da üretime geçmiştir. Bununla birlikte bir de Japonya'da 1 MW kapasiteli bir tesis de 1998 yılında faaliyete geçmiştir.

Yüksek sıcaklıkta çalışan yakıt hücrelerinde elektrolitten kaynaklı farklı reaksiyon gözlemlense de genel hücre reaksiyonları aynıdır. EKYH'de anot reaksiyonunda denklem (1.9)'da görüldüğü gibi hidrojen oksidasyonu gerçekleşir. Hidrojenin oksidasyonunda elde edilen karbonat iyonları elektrolitten (ergimiş karbonat) geçerek denklem (1.10)'da görüldüğü gibi katot reaksiyonunu gerçekleştirir. Dolayısıyla CO₂, EKYH için sorun teşkil etmemektedir (**Carrette vd., 2000**).

Anot:



Katot:



Tablo 1.2: Farklı türde yakıt hücrelerinin özellikleri ve uygulamalardaki elektriksel performansı ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir (Jamal vd., 2023).

YH Tipi	Elektrolit	Çalışma Sıcaklığı (°C)	Elektrik Enerji Dönüşüm Verimliliği (%)	Hücre Gerilimi (V)	Enerji Yoğunluğu (kWh/m ³)	Güç Yoğunluğu (kWh/m ³)	Kullanım Ömrü (saat)
PEMYH (Gencell, 2021)	Perfluro Sülfonik Asit (Energy.gov, 2021)	<120 (Energy.gov, 2021)	50-60 (Energy.gov, 2021)	1.1 (Akinyel e vd., 2020)	112-770 (Akinyele vd., 2020)	4.2-35 (Akinyele vd., 2020)	2,000-3,000 (Akinyel e vd., 2020)
	Polimer Membran (Gencell, 2021)	50-100 (Akinyele vd., 2020)	35-40 (Energy.gov, 2021)			3.8-6.5 (Akinyele vd., 2020)	5,000-20,000 (Akinyel e vd., 2020)
		80-100 (Gencell, 2021)	35-45 (Akinyele vd., 2020)				40,000-50,000 (ConcordiaUniversity, 2021)
		80 (ConcordiaUniversity, 2021)	30-40 (Gencell, 2021)				
AYH (Gencell, 2021)	Potasyum Hidroksit (Energy.gov, 2021; Gencell, 2021)	<100 (Energy.gov, 2021)	60 (Energy.gov, 2021)	1.0 (Akinyel e vd., 2020)	-	~1.0 (Akinyele vd., 2020)	8000 (Akinyel e vd., 2020)
		60-120 (Akinyele vd., 2020)	45-60 (Akinyele vd., 2020; ConcordiaUniversity, 2021)				5,000-8,000 (ConcordiaUniversity, 2021)
	Alkalin Polimer Membran (Energy.gov, 2021)	60-70 (Gencell, 2021)	60-70 (Gencell, 2021)				
		120-150 (ConcordiaUniversity, 2021)	38-44 (ConcordiaUniversity, 2021)				
FAYH (Gencell, 2021)	Fosforik asit (Energy.gov, 2021; Gencell, 2021)	150-200 (Energy.gov, 2021)	40 (Energy.gov, 2021)	1.1 (Akinyel e vd., 2020)	-	0.8-1.9 (Akinyele vd., 2020)	>50,000 (Akinyel e vd., 2020)
		150-220 (Akinyele vd., 2020)	40-45 (Akinyele vd., 2020)				80,000-130,000 (ConcordiaUniversity, 2021)
			40-50 (ConcordiaUniversity, 2021)				
EKYH (Gencell, 2021)	Eriyik Lityum, Sodyum, Potasyum (Energy.gov, 2021)	600-700 (Energy.gov, 2021)	50 (Energy.gov, 2021; Gencell, 2021)	0.7-1.0 (Akinyel e vd., 2020)	25-40 (Akinyele vd., 2020)	1.05-1.67 (Akinyele vd., 2020)	7,000-8,000 (Akinyel e vd., 2020)
		600-800 (Akinyele vd., 2020)	50-60 (ConcordiaUniversity, 2021)			1.5-2.6 (Akinyele vd., 2020)	20,000-30,000 (ConcordiaUniversity, 2021)
		650 (ConcordiaUniversity, 2021)	53-57 (Akinyele vd., 2020)				
			60-70 (Akinyele vd., 2020)				

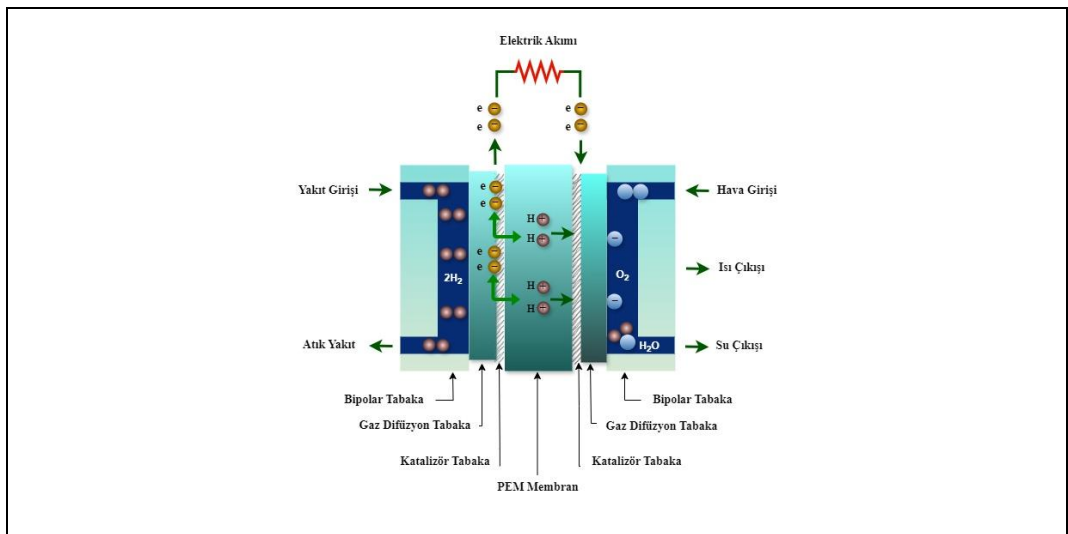
Tablo 1.2 devamı: Farklı türde yakıt hücrelerinin özellikleri ve uygulamalardaki elektriksel performansı ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir (Jamal vd., 2023).

KOYH (Gencell, 2021)	Stabilize Zirkonyum (Energy.gov , 2021; Gencell, 2021)	500-1,000 (Energy.gov, 2021) 800-1,000 (Akinyele vd., 2020; ConcordiaU niversity, 2021) 500-1,000 (Gencell, 2021)	60 (Energy.gov, 2021; Gencell, 2021) 50-65 (Akinyele vd., 2020; ConcordiaUniv ersity, 2021) 50-60 (ConcordiaUni versity, 2021)	0.8-1.0 (Akinyel e vd., 2020)	172.0- 462.09 (Akinyele vd., 2020)	4.2-19.25 (Akinyele vd., 2020)	1,000 (Akinyel e vd., 2020) >10,000 (Concord iaUniver sity, 2021) 20,000- 90,000 (Concord iaUniver sity, 2021)
-------------------------------------	---	--	---	--	---	--------------------------------------	--

2. PEM YAKIT HÜCRESİ (PEMYH)

Polimer elektrolit membran yakıt hücreleri kimyasal enerjiyi elektrokimyasal yöntemle elektriksel enerjiye çeviren dönüştürücülerdir. Yakıt hücreleri isimlerini SOFC, katı-oksit elektrolit; AFC, alkalın elektrolit; MCFC, eriyik karbonat elektrolit; PEMYH, polimer membran elektrolit gibi elektrolit türlerinden almaktadırlar. **Şekil 2.1**'de **Lai ve Ellis (2017b)** görüldüğü gibi hücrede bipolar tabakadan gaz difüzyon tabakasına gaz fazında taşınan H_2 elementi difüzyon tabakadan anot katalizöre taşınır ve burada proton ve elektronlarına ayrılır. Hücre içerisinde protonlar membran elektrolit boyunca, elektronlar ise harici devreden katot katalizöre ilerler. Burada alkali yakıt hücrelerinden farkı reaksiyonun düşük sıcaklıklarda (Oda sıcaklığı-90 °C aralığında) olmasıdır.

Yakıt hücreleri arasında düşük sıcaklıklarda çalışabilecek en uygun hücre yapısı PEM yakıt hücreleri diyebiliriz; ancak bu hücrelerin avantajları olduğu gibi dezavantajları da mevcuttur. PEM tipi yakıt hücrelerinde 3 soruna cevap aranmaktadır; soy metal miktarını azaltmak, ömrünü arttırmak ve H_2 depolama. Literatür, bu alanda yapılan çalışmaların yoğun olduğunu bizlere göstermektedir (**Cacciola vd., 2001; Caillard vd., 2006; Ganesan ve Narayanasamy, 2019; Gang ve Kwon, 2018; Lai ve Ellis, 2017a; Ma vd., 2014; Marra vd., 2023; Mekhilef vd., 2012; Ozturk vd., 2010a; Radev vd., 2009a; Staffell vd., 2019**).

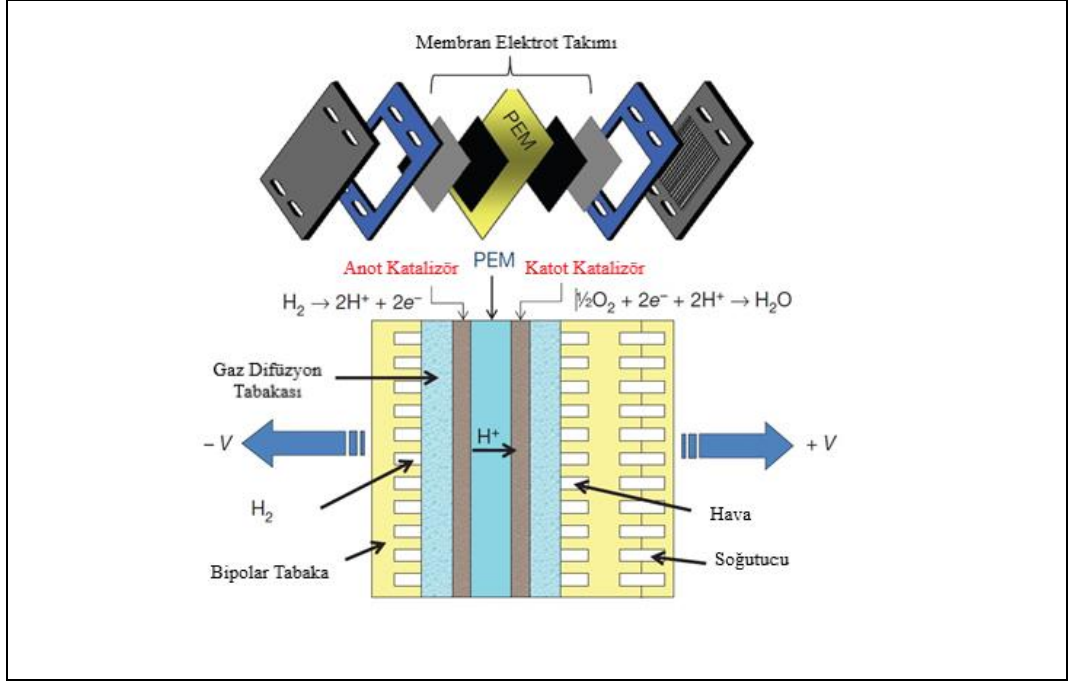


Şekil 2.1: PEM Yakıt Hücresi.

Katot bölgesinde oluşan ORR sonucu katalizörde aktivasyon kayıpları hücrenin performansını etkilemekte ve düşüşe neden olmaktadır. Anot katalizörde hidrojenin parçalanması daha hızlı olmasına rağmen, katot katalizörde gerçekleşen oksijen molekülün parçalanma reaksiyonunda aktivasyon kayıpları, kütle transfer kayıpları, yakıt sızıntısı ve iç akım kaybı gibi bazı dirençlerle daha fazla karşılaşmaktadır (**D. Zhou vd., 2017**).

2.1. PEMYH Bileşenleri

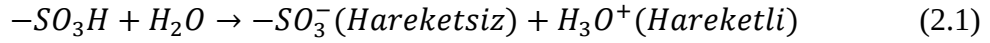
PEM yakıt hücresinin bileşenleri **Şekil 2.2**'de gösterilmektedir. Yakıt hücresinin merkezinde perflorokarbon sülfonik asit (PFSA) türü, proton ileten; ancak elektron iletmeyen membran bulunmaktadır. Merkezde bulunan bu membranın her iki tarafında da anot ve katot bulunmaktadır. İçeriğinde katalizör kaplı gaz difüzyon tabakasından oluşan elektrotlar bulunmaktadır. Bu elektrotlar reaksiyon gazlarını katalizör-membran arayüzüne taşıyabilmesi için gözenekli yapıda olması gerekmektedir. Bununla birlikte atık olan suyun elektrot yüzeyinden uzaklaştırabilecek hidrofobik özellikte olması gerekmektedir. Elektrotun alt bileşenleri karbon kâğıttan oluşan gaz difüzyon tabakası (GDT) üzerine titanyum destekli genelde platin ya da platin alaşımlı katalizörlerdir. Platin bazlı katalizörlerde ekseriyetle platin tuzu kullanılmaktadır (**Burk ve Buratto, 2013**). Platin tuzlarına örnek verecek olursak $H_6Cl_6O_2Pt$, $PtCl_2$, $PtCl_4$, PtO_2+H_2O , K_2PtCl_6 ve K_2PtCl_4 olarak sıralayabiliriz. Fakat platin tuzunun uygulama şekline göre kaynaklı (kimyasal ya da yaş kimyasal) ve platin tuzunun pahalı olması sebebiyle bazı araştırmalar magnetron saçtırma yöntemi ile platin bazlı katalizör çalışmalarına yönelmiştir (**Hiroyuki Saito, 2009; Ozturk vd., 2010a; Radev vd., 2009b**). Daha ince ve temiz film oluşturma imkânı sunan bu yöntem ile farklı kalınlıklarda katmanlı bimetallik yapılar oluşturulabilmektedir (**D. P. Adams, 2015**). Bu tez kapsamında, platin yükleme miktarı sabit tutularak farklı miktarlarda titanyum ara katmanın platin katalizör yüzeyinde oluşan kütle kayıplarına karşı katkıları incelenmiştir. Bu incelemeyle Pt yükleme miktarının optimum seviyelere çekilmesi sağlanacaktır. İki elektrot arasına sıkıştırılmış membrandan oluşan bu bileşim, membran elektrot düzeneği (MED) olarak ifade edilmektedir. Son olarak MED, reaktan gazın akışını sağlayan ve akımı toplayan çift kutuplu plakalar arasına sıkıştırılmaktadır.



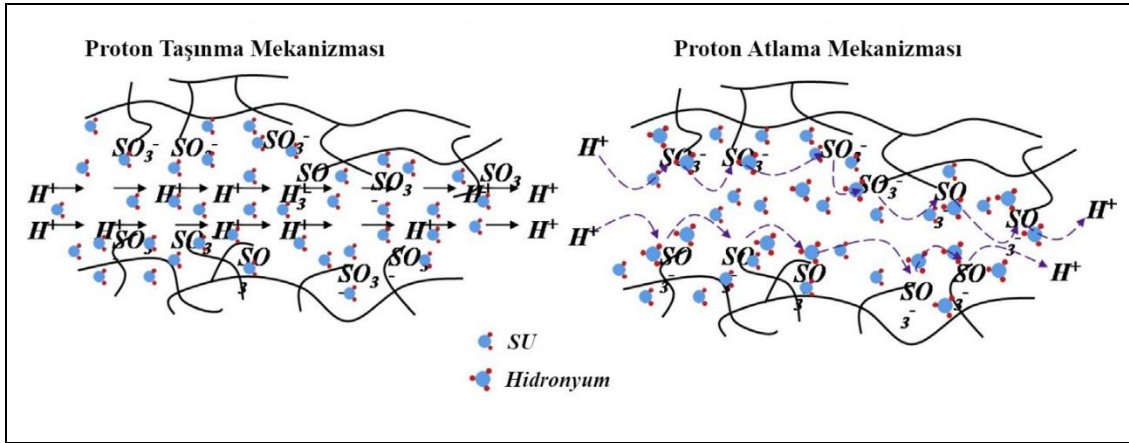
Şekil 2.2: PEM yakıt hücresi bileşenleri (Debe, 2012b).

2.1.1. Polimer Elektrolit Membran (PEM)

Polimer elektrolit membranın yakıt hücrelerinde en belirgin özelliği seçici geçirgen katı polimer elektrolit olmasıdır. Bu tarz elektrolitler zaman zaman proton ya da elektron seçici olarak kullanılmaktadır. Proton seçici membranlarda anottan katoda doğru proton geçirirken elektronu geçirmemektedir. Bu şekilde anot ve katotta gerçekleşen reaksiyonları birbirinden ayırmış oluruz ve bu şekilde kısa devre oluşması da engellenmiş olur. Genellikle 25 ile 180 μm aralığındaki bu membranlar anot ve katotta gerçekleşen oksijen ve hidrojen reaksiyonlarını birbirinden ayırmaktadır (Breitwieser vd., 2018). PEM yakıt hücrelerinde asit temelli membran tercih edilmektedir. Bunun nedeni katot katalizörden gelen H^+ iyonunun membran boyunca taşınmasıdır. Alkali yakıt hücrelerinde ise katot bölgesinden OH^- iyonu taşınmaktadır, bu nedenle elektrolit olarak bazik temelli membranlar kullanılmaktadır. Polimer elektrolit yakıt hücrelerinde ekseriyetle perfluro sülfonik asit (PFSA) türü membran kullanılmaktadır. Ana zincir grubu teflon (PTFE) olan ve yan zincirlerine sülfonik asit bağlanarak hidrofilik özellik kazandırılan bu membran türleri yüksek su emilimine sahiptirler. Bu şekilde su ile şişen membran iyonlarına ayırır :



$-SO_3$ iyonları hareketsiz kalırken H^+ iyonları su molekülleri ile bağ yaparak H_3O (hidronyum) molekülü membran boyunca hareketli hale dönüşür (**Borup vd., 2007**). Bu nedenle su miktarının proton iletkenliği ile doğrudan ilişkisi mevcuttur; ancak membranın yüksek sıcaklıklarda kararlı olmaması nedeniyle sıcaklık hücrelerde sınırlandırılmıştır (80 °C). PFSA tipi membranlarda su miktarının ve sıcaklığın artışıyla proton iletkenliğinde de artış gözlemlenmiştir. Nafyon 'un en kararlı sıcaklıkta (80 °C) ve tamamen nemli ortamda proton iletkenliği 0,1 S/cm olarak belirtilmiştir (**Wei vd., 2019**).



Şekil 2.3: Membranlarda proton gibi iyonların taşıma ve atlama mekanizmasının şematik gösterimi (**D. J. Kim vd., 2015**).

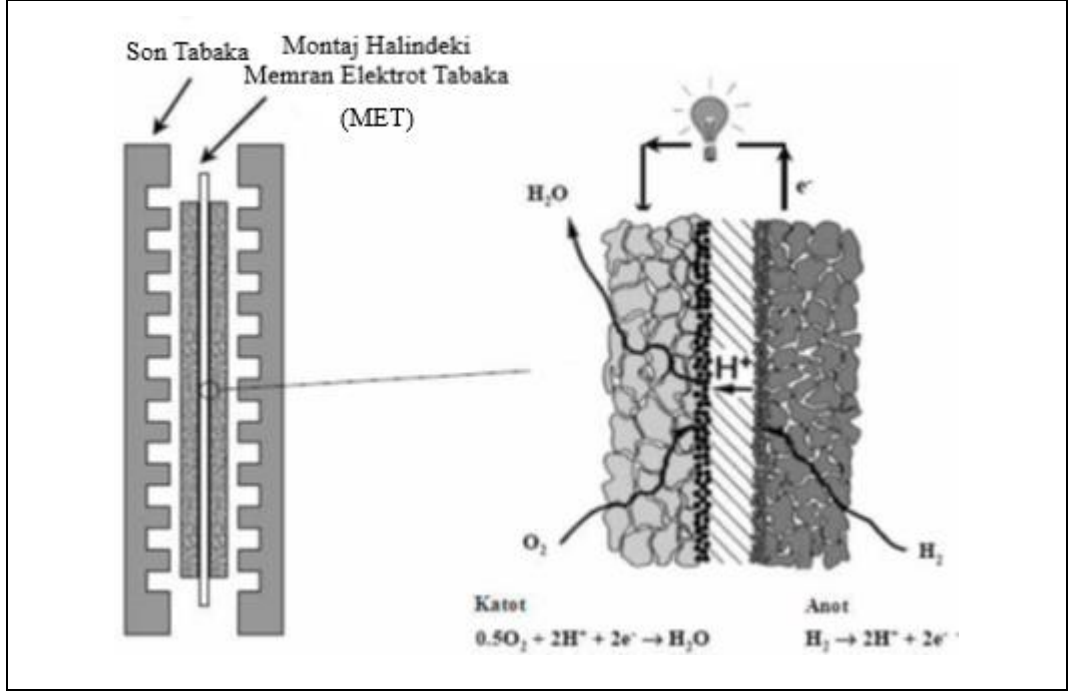
Proton ileten polimer elektrolit membran için genel istenen özellikler; iyon iletiminin sağlanması, elektron iletiminin ve gaz (reaktan) geçişinin engellenmesi, katotta gerçekleşen indirgeyici ve anotta oluşan oksidatif ortama dayanıklı olması olarak tanımlayabiliriz (**Breitwieser vd., 2018**). Polimer membranların kullanım şekillerine göre dört grupta sınıflandırabiliriz; modifiye PFSA membranlar, alternatif sülfonatlı polimerler ve bu polimerlerin inorganik kompozit membranları, asit-baz kompleks membranlar ve iyonik sıvı bazlı jel tipi proton ileten membranlar (**Heitner-Wirguin, 1996**). Polimer elektrolit membrandan yüksek performans elde etmek için ilk kullanımda şartlandırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Şartlandırmanın temel nedeni yakıt hücresinin optimize edilmiş en yüksek değerlere ulaşmasını sağlamaktır (**Acar, 2011**).

2.1.2. PEMYH Elektrotları

Yakıt hücresinin en temel parçası olan elektrot, proton geçirgen membranın her bir yüzeyi anot ve katot olarak kullanan **Şekil 2.4**'te gösterildiği bir yapıya sahiptir. Her iki kutbunda gaz difüzyon tabakası olarak adlandırılan (GDT) karbon kağıtları bulunmaktadır. Membran ve GDT arasındaki ara yüzeyde hücre tipine göre uygun elektro-katalizör tabaka bulunmaktadır.

Ara yüzeyde bulunan elektrokatalizör tabakası genel olarak soy metal veya soy metal alaşımlı bimetalik yapıdan oluşmaktadır. PEM yakıt hücrelerinde platin vb. soy metaller ya da soy metal alaşımları elektro katalizör olarak kullanılmaktadır (**C. Song ve Zhang, 2008**). Bütün soy metaller içerisinde oksijen indirgeme reaksiyonu için en yüksek katalitik etkiye sahip element platindir (**Y. W. Lee vd., 2015**). Bu nedenle PEM yakıt hücresinin anot bölgesinde gerçekleşen hidrojen yükseltgenme reaksiyonu (Hydrogen Oxidation Reaction-HOR) ve katot bölgesinde gerçekleşen oksijen indirgeme reaksiyonu (Oxygen Reduction Reaction-ORR) için uygun bir elementtir. ORR, HOR'a göre yüksek aşırı gerilimlere ihtiyaç duyulmakta ve bu nedenle reaksiyon daha yavaş gerçekleşmektedir (**Debe, 2012a**). Dolayısıyla yakıt hücresi kinetiğini belirleyen en önemli bölge, katot bölgesidir.

Maksimum seviyede elektrokimyasal aktif yüzey alanı (EAYA) elde etmek için elektrotlar küçük metal partiküllerinden (partikül yarı çapı yaklaşık 4 nm) oluşturulmaktadır. Bu metal partiküller, karbon (C) partikülleri yüzeyinde (partikül yarıçapı yaklaşık 50 nm) biriktirilerek elektrotlar oluşturulur. Karbon, elektriksel iletkenlik, gözenekli yapı, kimyasal dayanıklılık ve düşük maliyet gibi faktörlerden dolayı kıymetli metaller için iyi bir destek malzemesidir (**Johnson vd., 2011; Rodriguez-Reinoso, 1998**). Literatürde karbonun destek malzemesi olarak kullanılması platin yükleme miktarını en düşük seviyelere getirmiştir (**Antolini, 2003.; Jung vd., 2012; Rodgers vd., 2012; Shao vd., 2007; Xie vd., 2005**). PEM yakıt hücrelerinde platinin ilk kullanıldığı dönemlerde yükleme miktarı 280 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ seviyelerindeyken (**Ozturk vd., 2010a**) çalışmada ve bu çalışmamızda platin yükleme miktarı 22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ seviyelerine düşürülmüştür. Son dönemlerde Pt-C etkileşimi üzerine oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Karbon destek, elektro-aktif tabaka boyunca elektriksel iletkenliği sağlar. Bununla birlikte gözenekli yapısı itibarıyla gazın katalizör yüzeyine taşınmasını da sağlamaktadır.



Şekil 2.4: GDT ile PEM arasındaki reaktif bölge.

Şekil 2.4’te gözlemlendiği gibi elektrot desteği olarak kullanılan GDT, elektro-aktif tabakaya temas halinde yerleştirilir (Kaan ÖZDEMİR, 2012).

2.1.3. Gaz Difüzyon Tabakası (GDT)

Gaz difüzyon tabakasının PEM yakıt hücrelerinde temel görevi hücreyi besleyen yakıtın katalizör yüzeyine homojen bir şekilde iletilmesini sağlamaktır. Bununla birlikte elektron ve ısı transferlerine de izin vermektedir. Hidrofobik özelliğe sahip olması nedeniyle su transferini sınırlamaktadır. Bu şekilde ürün olarak oluşan suyun yüzeyden uzaklaşmasını sağlanmaktadır. Bu özelliklere sahip iki tür gaz difüzyon tabakası mevcuttur. Birincisi preslenmiş karbonfiber yapıya sahip tabakalar, ikincisi ise dokuma karbonfiber yapıya sahip tabakadır (Escribano vd., 2006). Yakıt hücresinde oluşan suyun yüzeyden uzaklaştırılması için katalizör ile temas edecek kısma mikro gözenek yapıda karbon kaplamalıdır. Gaz difüzyon tabakasına, politetrafloroetilen (PTFE) eklenerek yüzeye hidrofobik özellik kazandırılır ve bu şekilde reaksiyon sonucu oluşan suyun GDT gözeneklerini tıkaması engellenmiş olur, böylelikle yakıt beslemesini kesintiye uğratan gözenek tıkanmalarının önüne geçilmiş olmaktadır (S. Park vd., 2008). PEMYH’de gaz difüzyon tabakalarının temel görevleri (Wood vd., 2010):

- Bipolar tabakadan gelen gazın katalizöre homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak,
- Üretilen elektronun harici devreye iletilmesini sağlamak,
- Bipolar tabaka ile katalizör arasında temas direncini azaltmak,
- Hücre sıkıştırmasında membranın gaz akış kanallarına doğru esnemesi ya da yırtılmasını engellemek,
- Oluşan ısıнын MED 'den uzaklaşmasını sağlamak.

MED sandviç yapısı **Şekil 2.4**'te gösterildiği gibidir (**Kaan ÖZDEMİR, 2012**).

Katalitik reaksiyonun olduğu bölge olan üç faz sınırının en belirgin özelliği katalizör, elektrolit ve yakıtın bir arada bulunmasıdır. Üç faz sınırının temel fonksiyonu redoks reaksiyon aşamasında hem iyonik hem de elektronik yolun sağlanmasıdır. Bunun yanında üç faz sınırından maksimum verim elde etmek amacıyla aktif tabakaya ek iyonomer emdirilir. Bu şekilde H^+ iyonlarının katalizör tabakasından elektrolite geçişi kolaylıkla sağlanmıştır. Bu nedenle son yıllarda, platin katalizör ile dış katman karbon arasında oluşan etkileşim araştırmacıların ilgi odağı haline dönüşmüştür. GDT için kullanılan karbon plaka yakıt hücresine 3 avantaj sağlamaktadır. Elektronik iletkenliğin sağlanması, gözenekli yapısı itibarıyla yakıtın katalizör yüzeyine homojen dağılması ve reaksiyon sonucu oluşan suyun yüzeyden uzaklaştırılmasıdır.

2.1.4. Bipolar Plakalar

Maliyeti azaltmak ve yüksek verime ulaşmak için belirli özelliklere sahip olması sebebiyle, PEM yakıt hücresi bileşenleri içinde bipolar tabakaların (**Şekil 2.5**) önemi büyüktür. Bu nedenle bipolar plaka araştırmaları PEM yakıt hücrelerinin gelişimi için büyük öneme sahiptir (**Kumar ve Reddy, 2004**).

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde bipolar tabakanın birden fazla fonksiyonu mevcuttur. Bunların en önemlisi yakıtın GDT yüzeyine taşınması ve homojen bir dağılım sağlanmasıdır. Bu nedenle bipolar tabakalarda gaz akış kanallarının tasarımı PEM yakıt hücreleri performansı bakımından çok önemli bir faktördür (**X. Li ve Sabir, 2005; Manso vd., 2012**). Bipolar plakaların bir diğer önemli fonksiyonu ise hücreler arasında elektriksel iletkenliğin sağlanmasıdır

(Middelman vd., 2003). Bununla birlikte reaksiyon sonucu oluşan suyun hücreden uzaklaştırılmasında önemli bir göreve de sahiptir (X. Li vd., 2007). Bunların haricinde birçok özelliklere sahip olan bipolar plakalar yüksek mukavemete ve düşük gaz geçirgenliğine de sahip olması gerekir. Hafif ve ince olması, hücre ağırlığı ve kapladığı hacim bakımından tercih nedenidir (Middelman vd., 2003). Önemli bir diğer fonksiyon ise asidik ortamın oluşturduğu korozyona yüksek dirençli olmasıdır ($\text{pH} \sim 5$). Tüm bunların yanında bipolar plaka malzemesinin neme, elektriksel potansiyele ve sıcaklığa dayanıklı ($>80^\circ\text{C}$) olması gerekmektedir (Y. Song vd., 2020). Bipolar plaka (çift kutuplu plaka) tasarımı için dikkat edilmesi gereken hususlar (Mehta ve Cooper, 2003):

- Homojen gaz dağılımına uygun gaz akış kanalları,
- Yüksek elektrik iletkenliği ($>100 \text{ Scm}^{-1}$),
- Düşük gaz geçirgenliği,
- Hafif ve ince oluşu,
- Mekanik mukavemet,
- Yüksek kimyasal kararlılık ve korozyon direnci ($>16 \mu\text{Acm}^{-2}$),
- Düşük ısı direnç.



Şekil 2.5: Anot ve katot olmak üzere bipolar plakalar.

Bipolar tabakanın üretimi için yukarıda bahsedilen kriterlere ve seri üretim için maliyetin ucuz olmasına dikkat edilmesi gerekmektedir (Yan vd., 2006).

Bipolar tabakanın üretiminde kullanılan malzemeler arasında grafit kayda değer bir malzemedir; ancak üretim için işleme maliyetleri yüksektir (**Jayakumar vd., 2006**). Grafitin bipolar tabaka için en iyi bir malzeme olduğu söylenemese de en sık kullanılan malzemedir. Bunun nedeni ise yüksek korozyon direncine sahip olması ve hafif olmasıdır (**Tawfik vd., 2007; Yuan vd., 2005**). Günümüzde kompozit ya da metal malzemeler, bipolar tabaka üretimi için üzerine yoğunlaşılacak malzemeler arasındadır (**Taherian, 2014**).

2.2. PEM Yakıt Hücresi Termodinamiği

PEM yakıt hücrelerinde proton geçiren elektron geçirmeyen membranların her iki yanında yer alan elektrotlarda aynı anda temel reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonlar (**Durst vd., 2015; Vilekar ve Datta, 2010**):

Anot reaksiyonu,



Pt katalizörler için hidrojen oksitlenme standart anot potansiyeli $E_a^0 = 0.00V$;

Katot reaksiyonu,



Standart katot potansiyeli $E_c^0 = 1.299 V$. PEM yakıt hücrelerinin anot ve katot reaksiyonlarının toplamı ile genel reaksiyon sonuçlarına ulaşılmaktadır.

Genel reaksiyon,

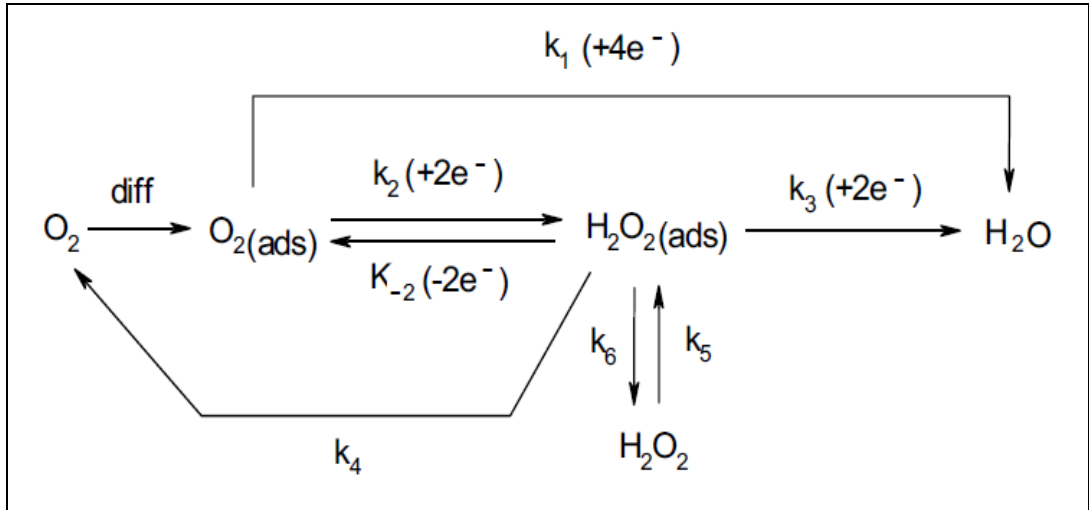


Denge standart elektromotiv kuvveti 1.229 V olarak hesaplanmaktadır.

2.2.1. Oksijen İndirgeme Reaksiyonu

Katot bölümünde gerçekleşen oksijen indirgeme reaksiyonu en yavaş gerçekleşen reaksiyon türüdür. Bununla birlikte enerji dönüşüm etkinliğinde sınırlayıcı etkiye sahiptir (Durst vd., 2015; C. Song ve Zhang, 2008). Bu nedenle PEM yakıt hücrelerinde en fazla araştırma konusu oksijen indirgeme reaksiyonları üzerinedir (Bing vd., 2010; Durst vd., 2015; H. A. Gasteiger vd., 2004; Matter vd., 2006; Shui vd., 2015; C. Song ve Zhang, 2008; Sui vd., 2017; B. Wang, 2005). Polimer elektrolit yakıt hücrelerinde ekseriyetle Pt temelli katalizörün, anot ve katot bölümlerinde oluşan reaksiyonlar üzerindeki etkileri incelenmektedir.

Şekil 2.6'de görüldüğü gibi farklı basamaklar içeren farklı iki prosesin denklemi yer almaktadır (Kaan ÖZDEMİR, 2012). Burada birçok prosesin içinden en fazla araştırma konusu olan iki proses tercih edilmiştir. Bunlardan birincisi, 4 e⁻ geçişli prosestir ve reaksiyon sonucu ürün olarak su elde edilen prosestir. İkinci proses ise, 2 e⁻ geçişli olan ve ürün olarak hidrojen peroksit (H₂O₂) elde edilen proses türüdür. Enerji verimliliği açısından prosesler içerisinde amaçlanan, 4 e⁻ geçişi ile doğrudan su ürünü elde etmektir. Hidrojen peroksit üretilen proses düşük enerji verimliliğine sahip olup tamamlanmamış bir reaksiyon türüdür. Bunun nedeni, Pt ile H₂O₂ ile reaksiyona girerek yüzeyi kaplamakta ve tersinir reaksiyonlara engel oluşturmaktadır.



Şekil 2.6: O₂ indirgeme reaksiyonlarının oluşturduğu alt reaksiyonlar.

Yoğunluk Fonksiyonel Teori ile Pt yüzeyinde O₂ indirgeme mekanizmasının elektronik yapısı teorik olarak incelenmiştir (Barbir, 2012). Düşük akım

yoğunluğundan yükseğe doğru sırasıyla ayrışma ve birleşme mekanizmaları belirtilmiştir.

- Ayrışma Mekanizması:



Denklemlerde yer alan “ * ”, Pt yüzeyinde yer alan reaksiyon bölgelerini tanımlamaktadır. Bu mekanizmada, O₂ elementinin Pt yüzeyinin adsorpsiyonu sonucu O-O bağları kırılır ve O atomları yüzeye adsorbe şekilde tutunur. Harici devreden gelen 2 e⁻ ile yüzeye adsorbe olmuş O atomu ve H⁺ reaksiyona girerek su moleküllerini oluştururlar. Bu nedenle ürün olarak sadece H₂O oluşumu gerçekleşmekte; ancak H₂O₂ oluşumu gerçekleşmemektedir (**Barbir, 2012**).

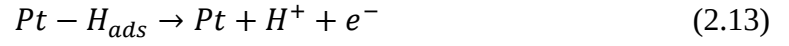
- Birleşmeli Mekanizma:



O₂ elementinin Pt yüzeyine adsorbe olmasıyla O-O bağları arasında kopma olmayabilir. Kopmayan bağlardan dolayı ürün olarak H₂O₂ oluşmaktadır; ancak ürün redüklenerek su moleküllerine dönüşebilir ya da H₂O₂ olarak kalabilir.

2.2.2. Hidrojen Oksitlenme Reaksiyonu

Anot bölümünde H_2 elementinin oksitlenme reaksiyonunda genellikle Pt temelli katalizör kullanılmaktadır. Hidrojen bir elektron vererek H^+ iyonuna dönüşmektedir. Bu katalizör üzerinde gerçekleşen H_2 oksidasyonunun basamakları aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir.



Platin yüzeyinde gerçekleşen hidrojen oksitlenme reaksiyonu için daha düşük oksitlenme aşırı gerilimine ihtiyacı vardır. Hidrojen oksitlenme reaksiyonu elektrokimyasal empedans ölçüm yöntemleriyle hesaplanmış, değişim akım yoğunluğu $i_a^0 = 0.1 \text{ A/cm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Oksijen indirgeme reaksiyonu ile karşılaştırsak ki bu değer $i_c^0 = 6 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ olarak tespit edilmiştir (**Djilali ve Lu, 2002**). Hidrojen oksitlenme reaksiyonu oksijen indirgenme reaksiyonuna göre daha hızlı gerçekleşmektedir. **Tablo 2.1**'de farklı elektrotların oda sıcaklığında, 1M H_2SO_4 çözelti içerisinde Hidrojen eldesi reaksiyonunun değişim akım yoğunluğu değerleri verilmiştir (**Wendt vd., 2005**).

Tablo 2.1: 1M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde farklı elektrotların HOR değişim akım yoğunlukları.

Paladyum, Pd	1.0 x 10 ⁻³
Platin, Pt	8.0 x 10 ⁻⁴
Rodyum, Rh	2.5 x 10 ⁻⁴
İridyum, Ir	2.0 x 10 ⁻⁴
Nikel, Ni	7.0 x 10 ⁻⁶
Altın, Au	4.0 x 10 ⁻⁶
Tungsten, W	1.3 x 10 ⁻⁶
Niyobyum, Nb	1.5 x 10 ⁻⁷
Titanyum, Ti	7.0 x 10 ⁻⁸
Kadmiyum, Cd	1.5 x 10 ⁻¹¹
Manganez, Mn	1.3 x 10 ⁻¹¹
Talyum, Tl	1.0 x 10 ⁻¹¹
Kurşun, Pb	1.0 x 10 ⁻¹²
Civa, Hg	0.5 x 10 ⁻¹³

2.2.3. Reaksiyon Isısı

PEM yakıt hücrelerinde hidrojenin yanma reaksiyonu ile benzerlik göstermektedir ve reaksiyon sonucunda hidrojen yanma reaksiyonu gibi ısı açığa çıkmaktadır. Yani bu reaksiyon ekzotermik reaksiyondur.

Hidrojenin oksitlenme (yanma) reaksiyonu,



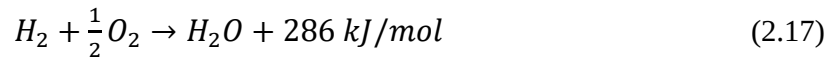
Kimyasal reaksiyonlarda entalpi değeri, reaksiyon girdileriyle reaksiyon çıktılarının farkına eşittir. Buna göre denklemi tekrar oluşturursak (**Barbir, 2012**);

$$\Delta H = (hf)H_2O - 1/2 (hf)O_2 \quad (2.15)$$

Sabit sıcaklıkta (25 °C) suyun oluşma ısısı -286 kJ/mol olarak tanımlayabiliriz. Denklemi tekrar gözden geçirecek olursak;

$$\Delta H = (hf)H_2O - (hf)H_2 - \frac{1}{2}(hf)O_2 = -286 \text{ kJ/mol} \quad (2.16)$$

Denklemde gözüktüğü gibi entalpi değerinin eksi olması, reaksiyonun ekzotermik olduğunu bizlere göstermektedir. Yakıt hücresi reaksiyonuna, reaksiyon ısısının eklenmesiyle;



denkleme ulaşılmaktadır.

Burada elde edilen sonuçlar oda sıcaklığı ve atmosfer basıncı altında reaksiyon sonucunda oluşan su 25 °C sıcaklıkta sıvı formdadır **(Barbir, 2012)**.

2.2.4. Teorik Potansiyel

Yakıt hücrelerinde elektriksel iş tanımlamamız gerekirse yük ile potansiyelin fonksiyonu diyebiliriz.

$$W_{el} = q \cdot E \quad (2.18)$$

(W_{el}: Elektriksel iş (Joule/mol) Q: Yük (coloumb) E: Potansiyel (Volt))

Bir yakıt hücresinde oluşan reaksiyonda 1 mol hidrojenin karşılığında transfer edilen yük miktarı:

$$Q = n \cdot N_{Avg} \cdot q_{el} \quad (2.19)$$

(n: Bir mol H₂ molekülünde transfer olan elektron sayısı=2; N_{Avg}: Avagado sayısı=6,02.10²³ mol⁻¹; q_{el}: Elektron yükü=1,602.10⁻¹⁹ Coulomb/elektron)

$$\text{Faraday sabiti (F)} = N_{Avg} \cdot q_{el} = 96,485 \frac{\text{Coulomb}}{\text{elektron}} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (2.20)$$

Denkleme Faraday sabitini ekleyerek elde edilen elektriksel iş:

$$W_{el} = n.F.E \quad (2.21)$$

Yakıt hücrelerinde elde edilen en verimli iş, Gibbs enerjisine eşittir:

$$W_{el} = -\Delta G \quad (2.22)$$

Hücre potansiyelinin teorik hesabına gelirsek:

$$E = \frac{\Delta G}{n.F} = \frac{237,34}{2.96,485} = 1,23 \text{ Volt} \quad (2.23)$$

PEM tipi yakıt hücrelerinde oda sıcaklığında (25 °C) teorik potansiyel değeri 1,23 Volt olarak tanımlanır (**Barbir, 2012**).

2.2.5. Sıcaklık Etkisi

Yakıt hücrelerinde teorik potansiyel değeri sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. (2.23)' de yer alan eşitliği Gibbs serbest enerji denkleminde yer verdiğimizde (**Barbir, 2012**):

$$E = -\left(\frac{\Delta G}{n.F}\right) = -\left(\frac{\Delta H - T\Delta S}{n.F}\right) \quad (2.24)$$

Denklemini tanımlamamız gerekirse, sıcaklık artışlarında hücre potansiyelinde azalma gözlemlenmektedir. Bu potansiyel azalması PEM tipi hücrelerin çalışma sıcaklığı 80 °C olması nedeniyle ihmal edilebilir düzeydir; ancak yüksek sıcaklıkta çalışan katı oksit yakıt hücrelerinde dikkat edilmesi gereken bir unsurdur.

2.2.6. Teorik Yakıt Hücresi Verimliliği

Yakıt hücrelerinde enerji dönüşümleri hücreye giren enerjinin çıkan enerjiye oranı olarak tanımlanmaktadır.

Teorik olarak Gibbs serbest enerjisinin tamamının elektrik enerjisine dönüştüğünü düşünürsek yakıt hücrelerinde verimlilik; üretilen elektrik enerjisinin hidrojenin yüksek ısı değerine (entalpi) oranı olarak tanımlanır **(Barbir, 2012)**:

$$\eta = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237,34}{286,02} = \%83 \quad (2.25)$$

2.2.7. Basıncın Etkisi

Yukarıda bahsettiğimiz eşitlikler oda şartları altında teorisi oluşturulmuştur; ancak yakıt hücreleri farklı basınç ortamlarında çalışabilmekte ve hatta verimleri değişebilmektedir. Bu nedenle sıcaklık sabit tutularak oluşturulan farklı basınç değerlerinde (izotermal) ve termodinamiği de dahil ederek Gibbs serbest enerjisindeki değişimleri eşitlikle gösterebiliriz **(Barbir, 2012)**.

$$dG = V_m \cdot dP \quad (2.26)$$

(V_m : Molar hacim, P : Basınç, $dT=0$)

İdeal gazlar için denklemi oluşturursak:

$$P \cdot V_m = n \cdot R \cdot T \quad (2.27)$$

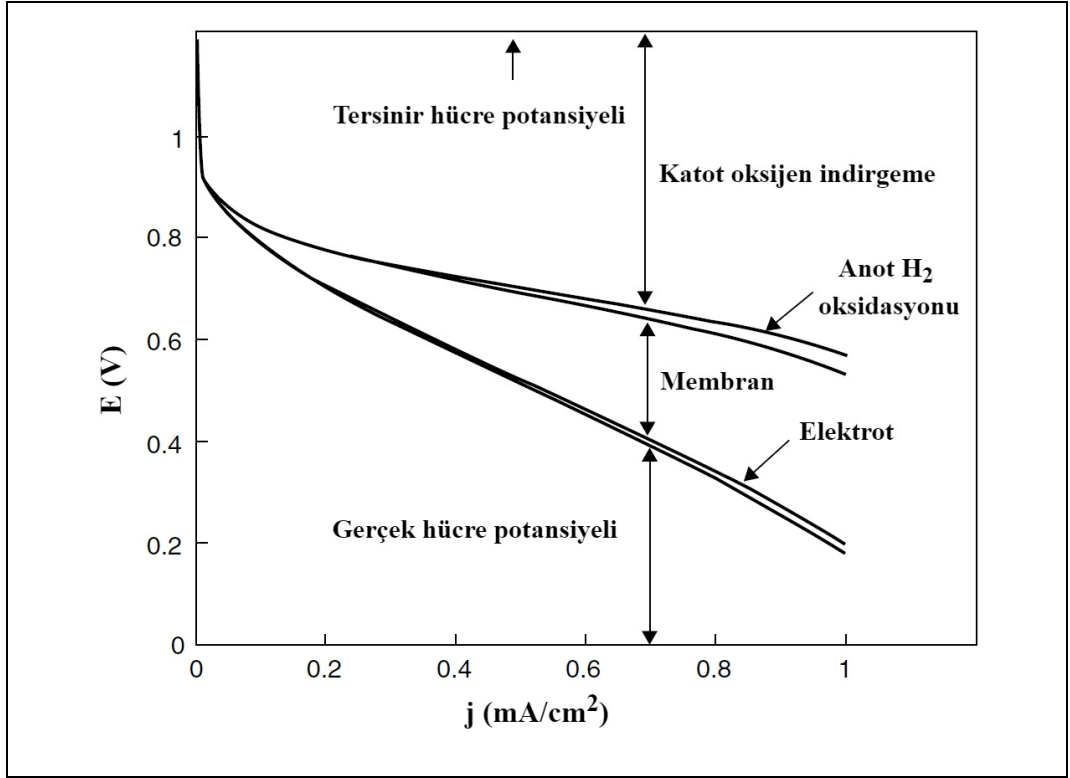
Eşitlikten de gözüktüğü gibi Gibbs serbest enerjisindeki değişim basınçla orantılı içermektedir ve bu da hücre potansiyelini etkilemektedir. Bu nedenle düşük basınçta düşük hücre potansiyeli, yüksek basınçta ise yüksek hücre potansiyeli elde edilmektedir **(Barbir, 2012)**.

2.3. PEM Yakıt Hücrelerinde Polarizasyon

Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinin çalışma mekanizması ve bileşenlerinden kaynaklı bazı kayıplar yaşamaktadır. Bu kayıplar hücre performansının düşmesine ve mekanizmaların etkin çalışmasını sınırlamaktadır. Bu bölümde yakıt hücresi bileşenlerinde yaşanan kayıplar ve analizleri ele alınacaktır.

2.3.1. Polarizasyon

Yakıt hücrelerinin çalışma süreçlerinde gerçek gerilim değerleri çeşitli kayıplarından kaynaklı teorik gerilim değerinden daha düşük seviyede gözlemlenmektedir. **Şekil 2.7**'de hücreden akım çekilme sürecinde katot elektrodundan ölçülen potansiyel negatif değerlere, anot elektrodundan ölçülen potansiyel ise pozitif değerlere kaydığı gözlemlenmektedir. Dolayısıyla yakıt hücresinin geriliminde polarizasyon süreçleri oluşur ve bunlarda voltaj kaybı olarak görünmektedir (**Dincer, 2007**).

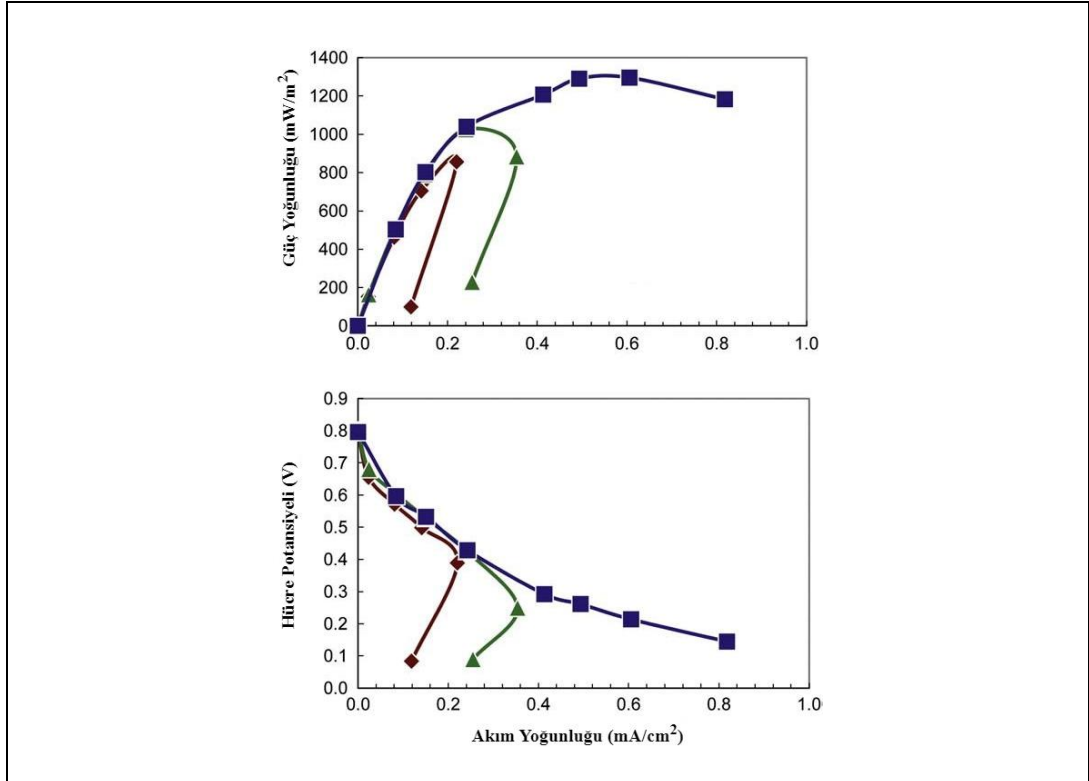


Şekil 2.7: Anot ve katot elektrotlarda oluşan aşırı gerilimler (X. Huang vd., 2006).

2.3.2. Polarizasyon Eğrisi

Sabit çalışma koşullarında hücreden elde edilen potansiyel ve akım yoğunluğu grafiğinin çizimiyle elde edilen eğrilere polarizasyon eğrisi denilmektedir. Polarizasyon eğrilerinin yorumlanmasıyla yakıt hücresi performansları belirlenmektedir (**Dincer, 2007**). Kararlı-hal polarizasyon eğrileri yakıt hücrelerinde meydana gelen gerilim kayıplarının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Belirli bir potansiyele karşılık gelen akım yoğunluğu ya da tam tersi belirli bir akım

yoğunluğuna karşılık gelen potansiyel değerlerinin kaydedilmesiyle polarizasyonlar oluşturulur. Bununla birlikte kararsız-hal polarizasyon eğrileri ise hızlı akım tarama yöntemleriyle elde edilmektedir (**Watson ve Logan, 2011**). Polarizasyon eğrilerinin ölçümleri ile yakıt hücresi bileşenlerinin sıcaklıkları, etkileri, akış hızları etkileri incelenmektedir. **Şekil 2.8**'de potansiyele karşılık gelen akım yoğunlukları ve akım yoğunluğuna karşılık gelen güç yoğunlukları ile şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Polarizasyon eğrisinin şematik gösterimi.

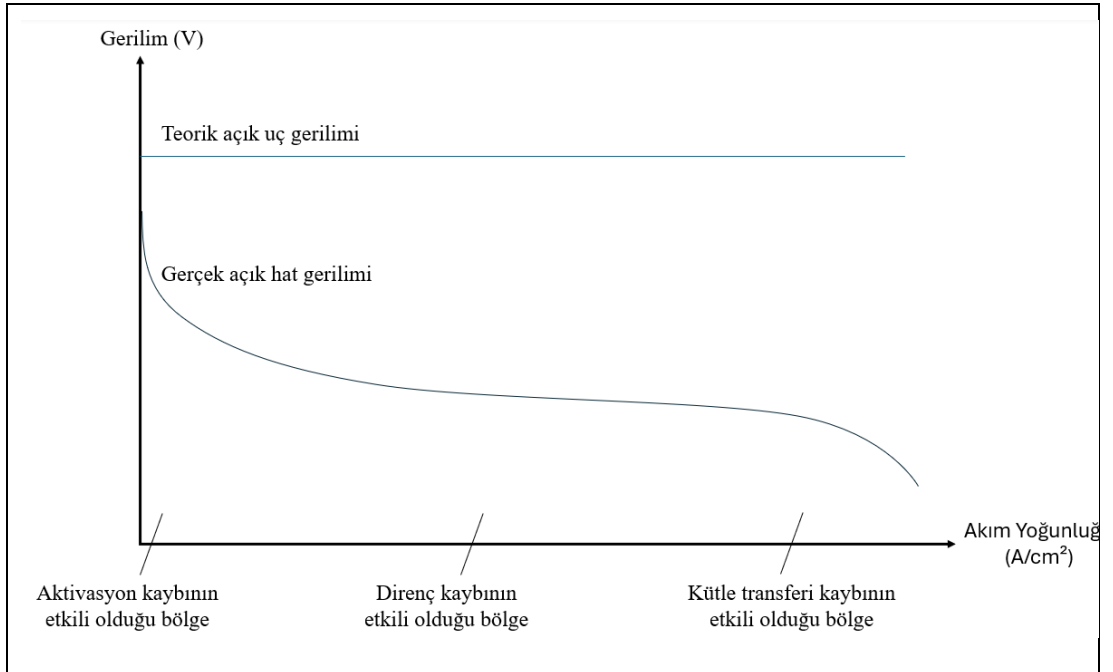
2.3.3. Voltaj Kayıpları

PEM yakıt hücrelerinde kayıplar olmaksızın elde edilen teorik gerilim değeri 1,23 Volt olarak belirlenmiştir; ancak gerçek açık hat gerilim değeri bu değerin oldukça altındadır. Bunun nedeni ise bazı kayıpların gerilim değerinin düşmesine neden olmasıdır.

Bu kayıpları aşağıda ana başlıklarla sıralayabiliriz:

- Aktivasyon kaybı,
- Direnç kaybı
- Kütle transfer kaybı,
- Yakıt sızıntısı ve iç akım kaybı

PEM yakıt hücrelerinin akım çekildiği süreçte hücre içerisindeki kayıplar artmaktadır. **Şekil 2.9**'da anot ve katot gerilim değerleri arasındaki ilişki gözlemlenmektedir.



Şekil 2.9: PEM yakıt hücresi kayıpları.

2.3.3.1 Aktivasyon Polarizasyonu (Aktivasyon Kayıpları)

PEM yakıt hücrelerinde reaksiyon koşullarının oluşabilmesi için elektrot yüzeylerinde gerçekleşen reaksiyonun aktivasyon sınırını geçmesi gerekmektedir. Bunu sağlamak için elektrot yüzeylerinde ince film teknolojileri ile düzenli dağılıma sahip ve nano boyutta dağıtılmış katalizörler kullanılmaktadır. Bu şekilde aktivasyon duvarını aşmak için özel çalışmalar yürütülmektedir.

Bu nedenle PEM tipi yakıt hücrelerinde aktivasyon kayıpları önem arz etmektedir ve bu kaybın tanımını ifade eden eşitlik aşağıda yer almaktadır:

$$V_{\alpha k} = \frac{R.T}{\alpha.F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (2.27)$$

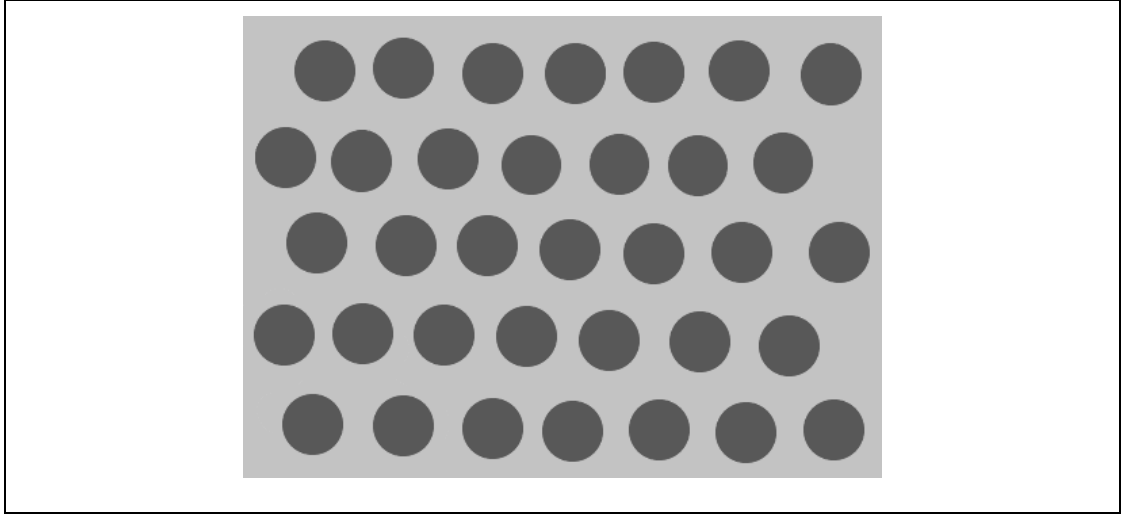
(i: Akım yoğunluğu i_0 : Denge akım yoğunluğu R: İdeal gaz sabiti T: Sıcaklık α : Yük transfer katsayısı F: Faraday sabiti)

Denge akım yoğunluğu (i_0), hücreden akım çekilmediği zaman oluşan akım yoğunluğudur. Yakıt hücrelerinde oluşan aktivasyon kayıpları denge akım yoğunluğu ile ters orantıdadır. Denge akım yoğunluğu ne kadar düşükse hücrede aktivasyon kaybı o kadar yüksektir. Yük transfer katsayısına (α), reaksiyonun ileri ve geri yöndeki ilerleyişinin oranına eşittir. Genellikle PEM tipi yakıt hücrelerinde bu oran $\frac{1}{2}$ oranındadır. Toplam yük transfer katsayısı (α) eşitlik 2.28’de görüldüğü gibi anot yük transfer katsayısı (α_a) ve katot yük transfer katsayısı (α_k) bağlı olarak eşitlik sağlanmıştır. Toplam denge akım yoğunluğu (i_0) ise anot denge akım yoğunluğu (i_{0a}) ile katot denge akım yoğunluğu (i_{0k}) arasında oluşan eşitlikle 2.29’da tanımlanmıştır (**Barbir, 2012**).

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_a} + \frac{1}{\alpha_k} \quad (2.28)$$

$$i_0 = i_0^{-\alpha/\alpha_a} \cdot i_{0k}^{-\alpha/\alpha_k} \quad (2.29)$$

PEM yakıt hücrelerinde katalizör yüzeyinde bulunan her bir tanecik reaksiyona girememektedir. Yapılan hesaplamalar ortalama değer alınarak yapılmaktadır. Teorik hesaplama ile uygulamada elde edilen değerlerin farkı aktivasyon kayıplarını bizlere göstermektedir. Katalizör yüzeyindeki partiküllerde reaksiyon olan ve olmayan bölgelerin dağılımı temsilen **Şekil 2.10**’da gösterilmektedir.



Şekil 2.10: Reaksiyon gerçekleşen (koyu gri) ve gerçekleşmeyen (açık gri) bölgelerin şematik gösterimi.

2.3.3.2 Ohmik Polarizasyon (Direnç Kayıpları)

PEM yakıt hücrelerinde yüklü parçacıkların yol boyunca karşılaştıkları dirençler nedeniyle oluşan kayıplara direnç kayıpları denmektedir. Hücrede hareket eden parçacıkları elektron ve iyon olarak ayırabiliriz. Hidrojen iyonu, membran ve katalizör tabaka boyunca hareket eden bir parçacıktır ve bu yolda dirençle karşılaşır. Elektron ise katalizör tabaka, bipolar tabaka, gaz difüzyon tabakası ve akım toplayıcı plaka boyunca hareket eder ve bu yol boyunca dirençle karşılaşır. PEM yakıt hücresinde tüm bu dirençler hücrenin toplam direncini oluşturmaktadır (**Barbir, 2012**). Polimer elektrolit membran yakıt hücrelerinde dirençler nedeniyle oluşa gerilim kaybı akım ile doğru orantılı ve lineer olarak artış denklem 2.30'da görülmektedir.

$$V_d = I \cdot R \quad (2.30)$$

Yakıt hücrelerinde toplam direncin en büyük kısmı hücre bileşenlerinin temas noktalarında oluşmaktadır (**Dincer, 2007**).

2.3.3.3 Konsantrasyon Polarizasyonu (Kütle Transfer Kaybı)

PEM yakıt hücrelerinde katalizörde gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan ürünler reaksiyona giren reaktantların katalizör yüzeyine temasını sınırlamaktadır. Bu da reaktantların verimli bir şekilde reaksiyona girmesini engellemekte ve kayıplara neden olmaktadır. Bu tarz kayıplara kütle transfer kayıpları denilmektedir (**S. J. Lee vd., 1998**).

Bu kayıpların ölçülebilmesi toplam hücreden çekilebilecek maksimum akım değerinin (limit akım) hesaplanmasını sağlamaktadır.

PEM yakıt hücrelerinde kütle transferi nedenli gerilim kayıplarının hesaplanması 2.31'de gösterilmiştir (**Barbir, 2012**).

$$V_{kt} = \frac{R.T}{n.F} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (2.31)$$

Denkleme göre akım yoğunluğu limit değerlere (i_L) ulaştığında ani düşüşler gözlemlenir; ancak elektrot yüzeyinin her noktası aynı koşullara sahip olmadığı için yüzeyin bazı bölgelerinde limit değerlere önce bazı bölgelerde daha sonra gerçekleşir ve bu nedenle reaksiyon alanının tamamının limit akım yoğunluğu hiçbir zaman teorik değere ulaşamaz.

2.3.3.4 Yakıt Sızıntısı ve İç Akım Kaybı

PEM tipi yakıt hücrelerinde sıklıkla karşılaşılan bir durum olan yakıt sızıntısı iç akım kayıplarına neden olmaktadır. Yakıt hücrelerinde membran elektrolitin anot ve katot elektrotlarına gelen gazları ve elektronları geçirmemesi gerekmektedir; ancak çok az miktarda anottan katoda doğru yakıt sızıntısı oluşmakta ve oksitleyici gaz ile reaksiyona girerek ürün oluşmaktadır. Bu nedenle yakıt kullanılamamakta ve anot tarafında reaksiyona giren yakıt katot tarafında düşük gerilim oluşmasına neden olmaktadır (**Barbir, 2012**).

Membrandan geçmemesi gereken bir diğer parçacık elektron da anot kısmından katot kısmına geçmektedir. Hücreden harici devreye çıkamayan bu akıma iç akım (i_{ic}) denilmektedir.

Aktivasyon kaybı, yakıt sızıntısı ve iç akım nedenli oluşan gerilim kaybı 2.32’de tanımlanmaktadır.

$$V_{ak} = \frac{R.T}{\alpha.F} \ln\left(\frac{i+i_{ic}}{i_0}\right) \quad (2.32)$$

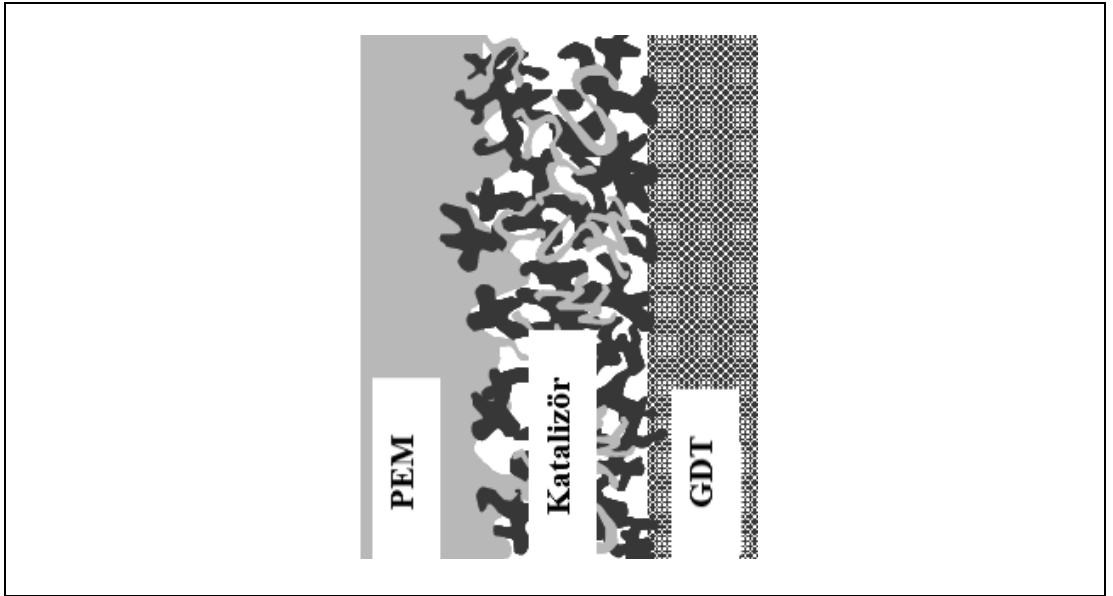
2.3.3.5 Kayıp Sonrası Gerilim Hesaplaması

PEM tipi yakıt hücrelerinde gerilim hesaplaması tüm kayıpların dahil edilerek yapılabilir ve denklem 2.33’te tanımlanmaktadır (**Barbir, 2012**).

$$V = V_{teo} - \frac{R.T}{\alpha.F} \ln\left(\frac{i+i_{ic}}{i_0}\right) - i.R + \frac{R.T}{\alpha.F} \ln\left(\frac{i_1}{i_1-i}\right) \quad (2.33)$$

3. YAKIT HÜCRELERİNDE KATALİZÖR

PEM yakıt hücrelerinde katalizör tabakaları reaksiyonların aktivasyon enerjisini azaltmada önemli rol oynamaktadır. Bu katalizörler karmaşık yapıda olup, heterojen yapıda kendini göstermektedir. Bu nedenle yakıt hücreleri üzerine yapılan çalışmaların büyük bir çoğunluğu katalizör yapıları üzerine yoğunlaşmıştır. PEM yakıt hücrelerinde katalizör yapıları, reaksiyon hızını ve güç yoğunluğunu düşürmeden katalizör miktarı en düşük seviyelerde tasarlanmalıdır. Bu amaç doğrultusunda; (1) elektrolit, katalizör ve reaktan gazının temas ettiği noktalar olan üç faz ara yüzeylerinin yüksek miktarda olması, (2) proton iletkenliğinin yüksek etkinlikte olması, (3) yakıt hücresinde kullanılan yakıtın reaksiyon ortamına etkin bir şekilde ulaştırılması, (4) reaksiyon ürünlerinin hücre dışına etkin bir şekilde taşınması, (5) aktif bölgede ve çift kutuplu tabakalarda elektrik iletkenliğinin iyi düzeyde olması gibi parametrelere dikkat edilmesi gerekmektedir (C. Y. Wang, 2004). Katalizör tabakaları Şekil 3.1’de gözüktüğü gibi gaz difüzyon tabakası ve membran ile doğrudan temas halindedir. Bu üç yapıyı içeren bölge, PEM yakıt hücrelerinde aktif tabaka olarak tanımlanmıştır (Litster ve McLean, 2004).



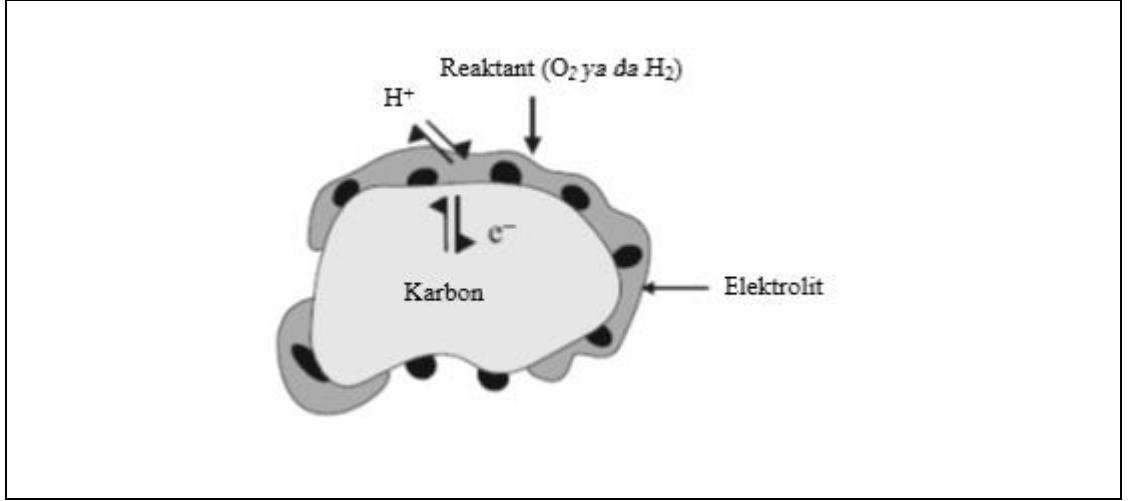
Şekil 3.1: Polimer elektrolit membran (PEM), katalizör tabakası ve gaz difüzyon tabakasından (GDT) oluşan aktif bölge.

PEMYH'de katalizör tabakası, GDT ya da PEM üzerine kaplama yaparak oluşturulur. Çoğunlukla katalizör tabakaları: (1) proton iletkenliğini sağlayan

perfluorosulfonate asit (PFSA) benzeri iyonik iletken, (2) karbon ve benzeri yapılardan oluşan katalizör destek malzemesi, (3) kimyasal reaksiyon sonucunda oluşan suyun aktif bölgeden uzaklaştırılmasını sağlayarak gözeneklerin tıkanmasını engelleyen ve yakıtın aktif bölgeye kolaylıkla ulaşmasını sağlayan polytetrafluoroethylen (PTFE) benzeri bileşenlerden oluşmaktadır (**Prater, 1994; Wilson ve Gottesfeld, 1992**).

Katalizörlerin en temel fonksiyonu elektrokimyasal reaksiyonlar için uygun alan oluşturmalarıdır. Bu alanda meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların temel işlemleri; (1) yakıtın aktif bölgeye taşınması, (2) üç faz arayüzey reaksiyonlarının oluşması, (3) PEM katmanından protonun geçişini ve harici bir devreden elektronun transferini sağlamaktır. Önceki bölümlerde belirtildiği gibi katalizörler, hücrenin anot bölgesinde hidrojen oksitlenme, katot bölgesinde ise oksijen indirgenme reaksiyonu oluşturmaktadır. Gaz moleküllerini oluşturan atom bağlarının kırılması için her iki reaksiyon aktif katalizör bölgelerine ihtiyaç duymaktadır. Oksijenin indirgeme reaksiyonu, hidrojenin oksitlenme reaksiyonuna kıyasla daha yüksek aşırı gerilim değerine ihtiyaç duymakla birlikte reaksiyon hızı daha yavaş oluşmaktadır. Bu nedenle PEM yakıt hücrelerinde performans belirleyici faktör oksijen indirgenme reaksiyon hızıdır (**Oğuz Kaan ÖZDEMİR, 2018; Osmieri vd., 2021**).

Oksijen indirgeme reaksiyonlarının hidrojen oksitlenme reaksiyonlarına göre yavaş gerçekleşmesinden dolayı katot katalizör tabakalarının hazırlanmasında daha dikkatli olunması gerekmektedir (**Garapati ve Sundara, 2019**). Ekseriyetle difüzyon ve iyonik direnç limitlerine bağlı olarak katalizör etkinliği oluşmaktadır. Bu nedenle gözeneksiz aktif tabakada difüzyon ve reaksiyon hızı arasında doğrudan ilişki bulunmaktadır. Gözeneksiz tabakada performans açısından en verimli bölge ise gaz difüzyon tabakasına en yakın bölgelerde bulunan katalizör partiküllerinin bulunduğu alandır. Gözenekli aktif tabakada ise iyonik direnç ile reaksiyon hızı arasında doğrudan ilişki mevcuttur. Gözenekli tabakada performans açısından en verimli bölge ise membrana en yakın olan katalizör partiküllerinin bulunduğu alandır. Bu sonuçlar bizlere ince gözenekli aktif tabakalarda ve platin nanopartiküllerinin membrana yakın bölgelerde kullanılması optimum katalizör miktarını bizlere göstermektedir. Katalizör içeriğinde yakıt, proton ve elektron iletimi sağlayan üç faz arayüzeyinin oluşumu Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Üç fazlı arayüzeyin şematik gösterimi.

Katalizör performansını belirleyen birçok faktör arasında en önemlileri bağlayıcı türü ve miktarıdır. Katalizör içeriğinde genellikle PTFE ya da PFSA benzeri iyonik bağlayıcılar kullanılmaktadır. Bu bağlayıcıların türü ve miktarı gaz geçirgenliğini, katalitik aktiviteyi ve iyonik iletkenliği doğrudan etkilemektedir (**Sasikumar vd., 2004**). Katalizör performansını etkileyen bir diğer önemli faktör ise katalizör destek malzemesidir. Karbon destek malzemesinin en önemli etkisi elektronik iletkenliktir. Bununla birlikte Pt nanopartiküllerinin sinterlenmesini ve topaklanmasını engellemesidir (**S. Park ve Popov, 2011**).

Katalizör hazırlama yöntemlerinin üç fazlı arayüzey miktarına, gaz difüzyon tabakası gözenekleri, proton iletimini, su iletim kanallarını ve katalizör katmanları arasında katalizör dağılımını doğrudan etkilemektedir.

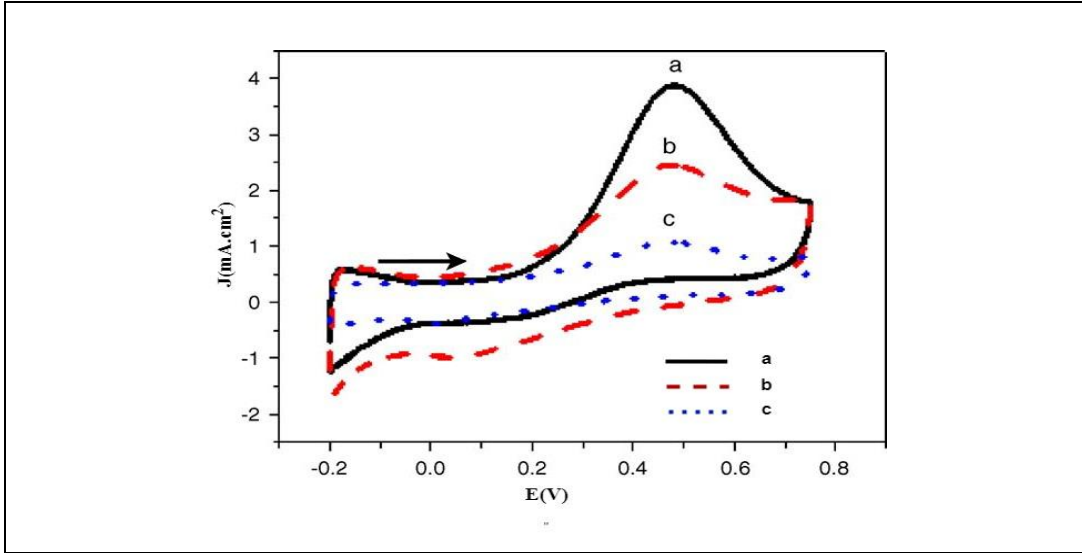
3.1. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Başlıca katalizör hazırlama yöntemlerini düşük sıcaklık indirgeme, kolloid, sol-gel, emdirme, mikro emülsiyon, elektrokimyasal, sprej piroliz, yüksek enerjili bilye değirmen ve buhar biriktirme yöntemi olarak sıralayabiliriz.

3.1.1. Düşük Sıcaklık İndirgeme Yöntemi

Yakın zamanda uygulama alanı bulan düşük sıcaklık kimyasal indirgeme yöntemi, platin ve platin temelli katalizör hazırlama yöntemidir (**Roth vd., 2004**). Burada oluşturulan bimetalik katalizörler iki metal prekürsörün indirgenmesi ile elde

edilmektedir. Destek malzemeli ya da destek malzemesi olmadan indirgeme yapılabilen basit bir katalizör sentez yöntemidir. Platin tuzuna indirgeyici ajan eklenerek indirgeme işlemi yapılmaktadır. Buna örnek olarak Pt-Ru prekürsörleri gösterilebilir (**Rolison vd., 1999**). Yu ve arkadaşları indirgeyici ajan olarak tetrahidrofuran (THF) kullanarak elde edilen katalizörün, ticari olarak temin edilen ve THF kullanılmadan elde edilen katalizörlere oranla metanol oksidasyonu elektrokatalitik aktivite açısından en verimli olduğu rapor edilmiştir (**Chen vd., 2006**). Grafikte görüldüğü gibi döngüsel voltametri sonuçlarına göre THF ajan kullanılarak elde edilen katalizörün aktif yüzey alanında artış olduğu gözlemlenmiştir.



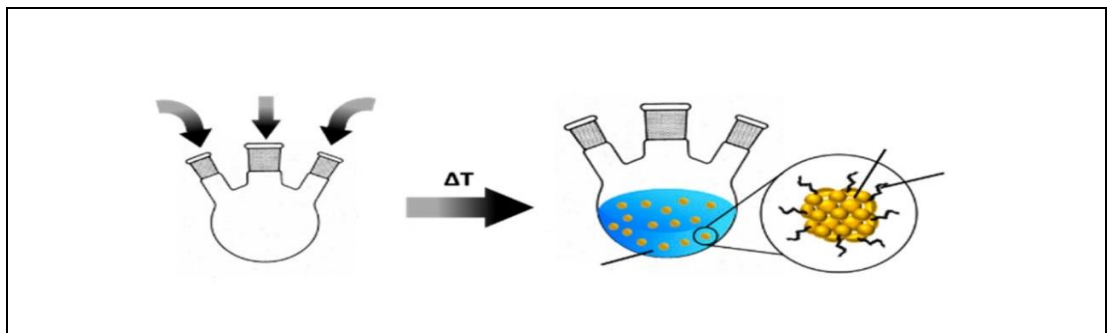
Şekil 3.3: Pt-Ru bimetallik katalizör Döngüsel Voltametri analiz sonuçları; a) THF ajan kullanılmış katalizör, b) Ticari katalizör, c) THF ajan kullanılmamış katalizör.

Reaksiyon başında kullanılan tuzlar indirgeyici ajanla (sodyum borhidrür) indirgenerek metallerden ayrışır ve bu şekilde desteksiz bimetallik katalizörler elde edilir. Bu elde edilen reaksiyon ürünleri yıkanır, filtrelenir ve en son kurutulur. Bununla birlikte düşük sıcaklıklarda reaksiyon ürünü elde etmek için karbonil grubu prekürsör kullanılmaktadır. Bunun nedeni karbonil grubu prekürsörler düşük sıcaklıkta bileşenlerine ayrılmaktadır (**Gélin ve Primet, 2002; Maillard vd., 2004**). Desteksiz bimetallik katalizör sentezine örnek olarak metal-karbonil çöktürlerini gösterebiliriz. Metal içerikli solüsyona CO gazı verilerek metal-karbonil çöktürleri elde edilebilir. Platinik asit kullanılarak $Pt(CO)_2$ çöktürisi elde edilebilir. Reaksiyon

sonunda çökelti filtrelenir, yıkanır ve sonuç olarak kurutulur **(Maillard vd., 2004)**. Bu tür katalizörlerin oluşturulması için indirgeme öncesi siyah karbon eklenmektedir. Burada dikkat çeken farklılıklar desteksiz bimetalik partiküllerin çapının destekli olanlarına oranla iki kat büyük olmasıdır. Ayrıca desteksiz partiküllerin destekli partiküllere oranla daha çabuk oluştuğu görülmüştür **(Maillard vd., 2004)**.

3.1.2. Kolloid Yöntem

Kimyasal indirgeme yöntemiyle benzerlikler göstermektedir; ancak bu yöntemde capping ajan kullanılmasıyla katalizör boyutları sentez sırasında kontrol edilebilmekte ve katalizör partiküllerinin topaklaşmasını da engellemektedir. Katalizör yüzeyine adsorbe olan malzemeler (capping ajanı), indirgeyici ajan ve metal kaynağının birlikte karışımıyla sentez süreci işlemektedir. Burada dikkat edilmesi gereken konu indirgeyici ajan olarak hidrojen gazının kullanılması sürecinde gazın karışıma baloncuk şeklinde üflenmesidir. Ayrıca hidrojen gazı yavaş indirgeyici bir ajandır yaklaşık süresi 12 saatten fazladır. 30 dk. gibi bir sürenin altında reaksiyon hızı istiyorsak hızlı bir indirgeyici ajan kullanılması gerekmektedir. Bir ayrı dikkat edilmesi gereken nokta destekli katalizörlerde, karbon destek malzemesinin reaksiyona girmeden önce ya da sonra eklenebilir olmasıdır **(Alonso-Vante, 2018)**.



Şekil 3.4: Kolloid yöntemle sentezleme gösterimi **(de Coster vd., 2020)**.

3.1.3. Sol-Gel Yöntemi

Sol-Gel yöntemi isminden de anlaşılacağı gibi birinci aşamada solüsyon (Sol) olarak tanımlanır **(Alonso-Vante, 2018)**. İkinci aşamada ise solüsyon içeriğinde askıya alınmış metal ve metal-oksit parçacıklar ile yaşlandırılır ve kurutma işlemi ile %50

oranın yarı sıvı yarı katı bir süspansiyon (Gel) olarak tanımlanır. Bu yöntemde 4 ayrı aşama mevcuttur **(Rodríguez vd., 1998)**.

- 1) Solüsyon,
- 2) Yaşlandırma,
- 3) Solüsyon içeriğindeki solventin uzaklaştırılması (kurutma),
- 4) Kalsinasyon aşaması.

Bimetalik nano katalizörler farklı metotlarla mezopor yapı içeriğine sahip olabilir. Örneğin TiO_2 ve K_2PtCl_4 solüsyonu kullanılarak sol-gel yöntemi ile $\text{Pt/TiO}_2\text{-C}$ ince film elde edilmiştir. Son olarak yaşlandırma ve kalsinasyon işlemleri yapılmaktadır. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken nokta nano katalizörlerin gözenek kenarlarında birikmesi yerine tüm yapı içine gömülmesi reaktantların nano katalizörlere ulaşmasını engellemektedir **(de Coster vd., 2020)**.

3.1.4. Emdirme Yöntemi

Basit üretim yöntemine sahip olan emdirme yöntemi, basitliği nedeniyle katalizör hazırlanmasında sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, destek olarak ekseriyetle yüksek ısı iletkenliğine ve geniş bir aktif yüzey alanına sahip olan karbon siyahı ya da fonksiyonelleştirilmiş grafen parçacıklar kullanılmaktadır. Örnek verecek olursak platinin emdirme yönteminde kullanılış şekli H_2PtCl_6 tuzu ile hazırlanan çözeltinin karbon siyahı ya da grafen tozuna damlatılarak sağlanmaktadır. Elde edilen bu prekürsör gaz difüzyon tabakasına emdirilerek katalizör hazırlanmaktadır **(Kotov ve Hartland, 2022)**. Bir başka emdirme yöntemi ise, karbon siyahının üzerinde katalizör metalik prekürsör solüsyonunun indirgenmesi ile elde edilmektedir **(Courty vd., 2002)**. Emdirme yönteminde destek malzemesinin gözeneklilik yapısı katalizör olarak oluşturulan metal parçacıkların boyutunun belirlenmesinde önemli bir görevi mevcuttur. Bununla birlikte emdirme işlemi sonrası destek malzemesinin üzerinde katalizör metalik prekürsör indirgenerek metale dönüştürülür. Bu reaksiyonlarda kullanılan ajanlar iki fazda yer almaktadır. Sıvı fazda olanlar ise N_2H_4 ve formik asit olarak sıralayabiliriz. Gaz fazında olan indirgeyici ajanlar ise H_2 gazı olarak belirtebiliriz.

Pt prekürsörlerinde en sık kullanılan malzeme ise klorür tuzlarıdır; ancak bu malzeme katalizör yüzeylerinde klorür kirlenmesine neden olduğu tartışılmaktadır (**Salzemann vd., 2004**). Bu zehirlenmenin engellenmesi amacıyla metal sülfid, metal nitrat tuzları ve metal karbonil kompleksleri kullanılmaktadır (**Xiong ve Manthiram, 2005**).

3.1.5. Mikro Emülsiyon Yöntemi

20 yılı aşkın süredir kullanıma devam eden mikro emülsiyon yöntemi nano boyutta parçacık üretiminde kullanılmaktadır (**Carbonio vd., 2014; Eriksson vd., 2004**). Bu yöntemin birçok kullanım alanı mevcuttur. Bunları yarı iletken, alaşım nano kristal ve metal nano parçacıklar olarak sıralayabiliriz (**Carbonio vd., 2014; Kazee vd., 1985; Zubimendi vd., 1993**). Yakıt hücresi araştırmalarında Pt ve Pt-Ru nano katalizörlerin kullanılması ve karakterizasyonu önem kazanmıştır (**Antoine ve Durand, 2001; G. Lu ve Zangari, 2005**).

Katalizör oluşumunda iki metot uygulanmaktadır. Bunlardan birincisi mikro emülsiyon içeriğine indirgeyici ajan katılarak indirgeme sağlanır ve nano katalizör elde edilir. Diğer ikinci yöntem ise indirgeyici ajan içeren mikro emülsiyon ile metal tuzu içeren mikro emülsiyon karıştırılarak destek malzemesi üzerinde çökeltme sağlanır (**Niu ve Wang, 2008**).

Bu yöntemde elde edilen Pt ve Pt-Ru nano katalizörleri Vulcan0 XC72 karbon siyahı üzerinde çöktürülür. Isıl işlemi yardımıyla kalıntı yüzey aktif maddeler temizlenir. Bu sistemlerde sıcaklık çok önem arz etmektedir, nedeni ise emülsiyon sistemleri ısıya duyarlıdır (**Niu ve Wang, 2008**). Bu yöntemde kullanılan yağların piyasada maliyetleri yüksek olduğunda kullanımı azdır.

3.1.6. Elektrokimyasal Yöntem

Bu yöntem, farklı altlıklar üzerinde Pt ve Pt bazlı tuzların çöktürme işlemi ile biriktirilmesi ile sağlanır (**Franceschini vd., 2012; D. K. Kim vd., 2019; B. S. Lee vd., 2016; J. Lee vd., 2006; Lim vd., 2020; Negro vd., 2015; Saminathan vd., 2009**). Bu yöntem üzerinde çökeltme yapılacak altlık ve metal tuz içeren elektrolit çözeltisinden oluşmaktadır.

Tüm bu sistemde metal tuzların çökeltme işlemi 5 evreden oluşmaktadır (**Kaan ÖZDEMİR, 2012**):

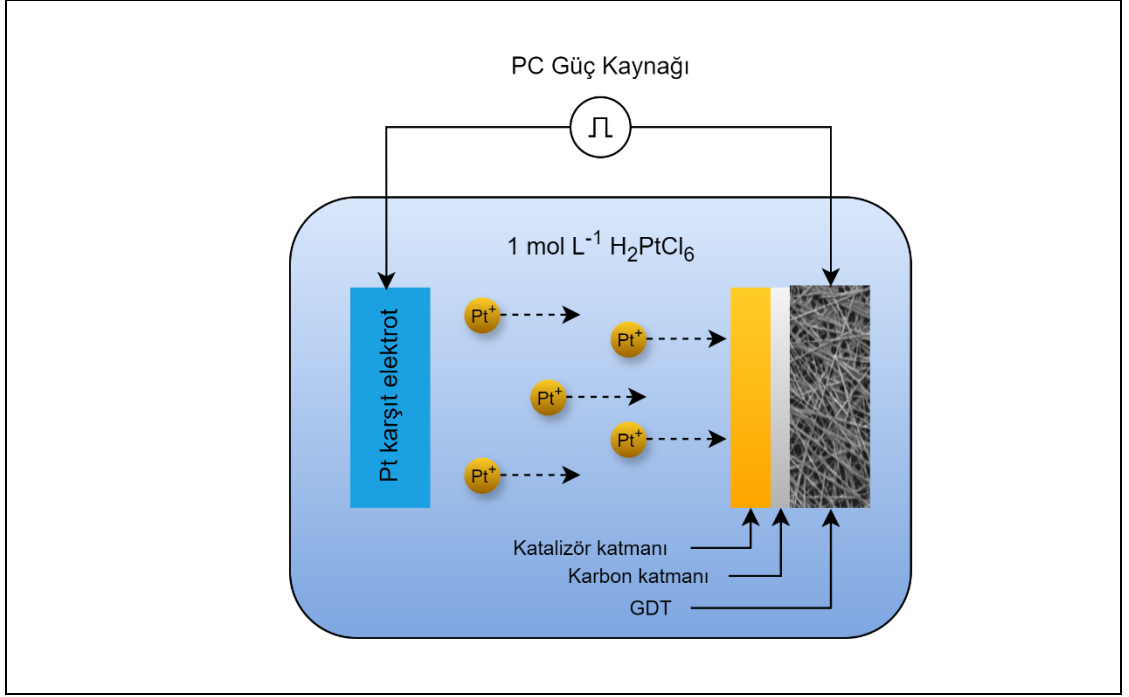
- 1) Elektrolit içinde yer alan metalin altlık yüzeyine taşınması,
- 2) Elektron transferinin sağlanıyor olması,
- 3) Metal atomlarının altlık yüzeyinde adsorpsiyonun sağlanması,
- 4) Çekirdeklenme aşaması ve büyümenin sağlanması
- 5) Üç boyutta metal fazının oluşması.

Burada dikkat edilmesi gereken iki durum mevcuttur. Birincisi, dördüncü evrede büyüme durursa nano parçacıklar oluşturulmaktadır. İkincisi ise kristallenme dördüncü evrede devam ettirilirse metal film oluşmaktadır. Bu sistemde reaksiyon çalışma elektrodu olan altlık üzerinde metal tuzlarının belirli bir potansiyel altında çöktürülmesiyle sağlanmaktadır:



Pt-tuzlarının derişimlerinin düşük olması nedeniyle elektrodpozisyon için gerekli olan iletkenlik elde edilememektedir. Bu nedenle destek elektrolit (Ör:HCl) kullanılarak derişim arttırılmakta ve elektrodpozisyon için gerekli olan iletkenlik sağlanmış olur (**Wee vd., 2007**).

Membran elektrot düzeneği (MED) hazırlığında elektrodpozisyon işlemi birkaç adımda gerçekleşmektedir. Gözenekli gaz difüzyon tabakası (GDT) iyonomer ile emprenye edilerek iyonomerdeki katyonların katyonik bir kompleksle değıştirilmesi sağlanır, ardından Pt'nin bu kompleksten GDT'ye elektrodpozisyonu sağlanır. Bu metodoloji Pt'nin aynı anda iyonomer ve karbon tabakaya temas sağlayacak şekilde birikimi oluşturmaktadır. Bu da verimliliğe önemli katkı sağlamaktadır. Bu şekilde metal katalizörler, kaplama banyosu içerisinde karbon destek malzemesine elektrodpoze edilir. Elektrodpozisyon şeması **Şekil 3.5**'te gösterilmektedir. Hidrofobik özellik kazandırılmış gözenekli karbon destek kaplama banyosuna alınır ve karşıt elektrot olarak Pt kullanılmaktadır. Kplama aşamasında iletken olmayan maskeleme ile karbon destek malzemesinin yüzeyinde istenilen bölgelerde birikme sağlanır (**Ramasamy, 2009**).



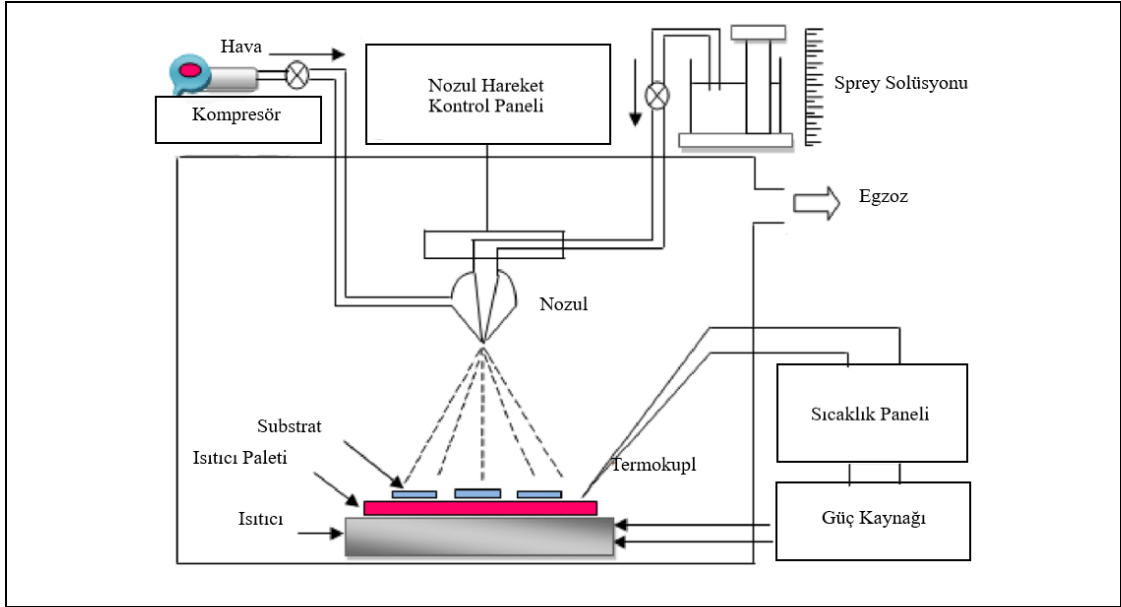
Şekil 3.5: Elektrodpozisyon şematik gösterimi.

Elektrokimyasal yöntem, Pt bazlı katalizörlerin hazırlanmasında büyüme mekanizması ve ilgili kinetik parametreler bakımından gelişime açık bir yöntemdir. Elektrokimyasal yöntemler arasında da farklılıklar mevcuttur. Bunların içerisinde en sık kullanılan yöntem doğru akım ve darbeli akım elektrokimyasal yöntemidir. Feng Ye ve arkadaşlarına göre darbe akım (pulse current-PC) elektrokimyasal yöntemle hazırlanan Pt katalizörler ve ticari olarak temin edilen (doğru akım elektrokimyasal yöntemle hazırlanmış) katalizörler karşılaştırılmıştır. Sonuçlar, PC elektrokimyasal yöntemde yüksek akım yoğunluğu ve yüksek DC ve PC elektrodpozisyon oranlaması- $t(\text{off})/t(\text{on})$ değerinin geniş katot aşırı potansiyellere (overpotentials) neden olduğu tespit edilmiş, bunun da daha küçük partikül boyutlarının oluşumuna ve çekirdeklenme hızının artışı sağladığı rapor edilmiştir (Ye vd., 2020). Bu sonuçlar Pt katalizörünün daha etkin reaksiyon aktivitesine sahip olduğu görünmektedir.

3.1.7. Sprey Piroliz (SP)

SP yöntemi, yüksek saflıkta düzgün ve küresel bir morfolojiye sahip seramik tozlarının sentezlenmesinde kullanılan bir yöntemdir (Parauha vd., 2021). Bu yöntemle nano boyutlarda çok bileşenli oksitleri, kloro slikaatları, katalizörleri ve

nano tozları sentezlemek için kullanılan ucuz, basit ve yaygın bir yöntemdir (**Şekil 3.6**) (**Dridi vd., 2020**). Sprey piroliz yöntemi sınırlı boyutta ve tek biçimli parçacıklara sahip, topaklanma sorunu olmayan bir metottur.



Şekil 3.6: Sprey piroliz yönteminin temsili gösterimi.

Bu yöntemin avantajları ise:

- 1) Metal çökeltme hızı ve buna orantılı olarak film kalınlığı kontrol edilebilmektedir,
- 2) Sulu prekürsörler doğaya zararları sınırlıdır,
- 3) Yüksek maliyetli üretim yöntemleri içermemektedir,
- 4) Alaşım oranlamaları kontrol edilebilir,
- 5) Orta düzeyde sıcaklıklarda bile çökeltme yapılabilir.

SP yönteminde yüksek sıcaklık uygulamalarında zorlu koşullar nedeniyle kararlı tek atom katalizörler elde etmek oldukça zordur; ancak Shipeng Ding ve arkadaşlarına göre yüksek sıcaklık koşullarında ($< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) alev spray piroliz (Flame Spray Pyrolysis-FSP) yöntemi ile Al_2O_3 , TiO_2 ve ZrO_2 gibi destekler üzerinde kararlı tek atomlu Pt katalizörleri hazırlanmıştır, tüm destekler arasında ZrO_2 ile hazırlanan Pt katalizör en iyi atomik dağılıma sahip olduğu ve Pt'nin stabilizasyonu için en iyisi olduğu rapor edilmiştir. Bununla birlikte SP yöntemleri arasında hazırlanan tek atomlu Pt katalizörlerin karşılaştırmasında alev spray piroliz yöntemi CO

oksidasyonu, metan yanması ve metan kısmi oksidasyon reaksiyonlarında mükemmel katalitik performans sergilediği rapor edilmiştir (**Ding vd., 2021**). Bununla birlikte PEM yakıt hücrelerinin performansları için de olumlu katkı sağladığı bildirilmiştir (**Valenzuela-Muñiz vd., 2013**).

3.1.8. Yüksek Enerjili Bilye Değirmen (Ball Mill) Yöntemi (YEBD)

Bu yöntemde kullanılan mekanik bilyeler ile sıvılı ya da sıvısız ortamlarda öğütme işlemi yaparak nano katalizörler elde edilmektedir. Alaşımı zor olan metallerde kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Nano boyutta alaşımlar elde edilebilmektedir. Katalizör prekürsörleri öğütülerek hazırlanır. Örnek verecek olursak Pt ve Ru metal tozları, dağıtıcı ajan ve işlem kontrol ajanı eklenerek elde edilebilmektedir.

Bu yöntem PEM tipi yakıt hücrelerinin katalizörlerinin hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Bu yöntemle Pt ve Pt-Ru katalizör tozları desteksiz bir şekilde üretilmektedir. Bilyeli değirmen yönteminde 10 ila 40 m²/gr yüzey alanına sahip katalizörler üretilmektedir. Yakıt hücresi için katalizör üretiminde tungsten karbit bilyeler ve dağıtıcı ajan olarak da alüminyum kullanılmaktadır (**Bezerra vd., 2007**).

3.1.9. Buhar Biriktirme Yöntemi (BB)

Buhar biriktirme yöntemi kapalı ortamda katı fazdan gaz fazına geçen kimyasal bileşiklerin altaş üzerinde biriktirme disiplini. Buhar biriktirme yöntemini kimyasal buhar biriktirme, fiziksel buhar biriktirme ve magnetron saçtırma yöntemi olarak üç ana başlıkta inceleyebiliriz.

3.1.9.1 Kimyasal Buhar Biriktirme Yöntemi (KBB)

KBB yöntemi, ultra ince metal film biriktirmek için ideal bir yöntemdir. Bu sistemin en önemli noktası atomik boyutta film birikmesi sağlanabilmekte ve tek katman metal tabakalar elde edilebilmektedir (**Kaan ÖZDEMİR, 2012**). Bu sistemin en önemli işlevi tek katmanlı nano filmlerin oluşturulabilmesidir. Yüksek sıcaklıkta buharlaştırılmış prekürsörün diğer gazlarla reaksiyona girerek altlık üzerinde biriktirilmesi ile sağlanmaktadır.

3.1.9.2 Fiziksel Buhar Biriktirme Yöntemi (FBB)

Bu yöntem sıçratma ve buharlaştırma gibi yöntemler içermektedir (**Q. Huang vd., 2006**). FBB yöntemi için sağlanması gereken dört parametre bulunmaktadır (**Bezerra vd., 2007**):

- 1) Vakum ortamının sağlanması,
- 2) Filmin biriktirileceği altlık,
- 3) Altlık üzerinde biriktirilecek olan hedef malzeme (target),
- 4) Hedef malzemenin altlık üzerine taşınmasını sağlayacak enerji.

Bu yöntemde vakum ortamında buharlaştırma yapılıyorsa altlık ısıya tabi tutulur. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken nokta buharlaştırma ile FBB elde edilmesidir. Vakum ortamında moleküler ışın demeti termal olarak oluşmaktadır ve bu sistemin en büyük avantajı birikmede oluşacak olan moleküllerin ışın demeti sayesinde birbirleri ile çarpışmamasıdır. Bu yöntemde buhar ile alaşım oluşturmak zordur, bunun nedeni farklı moleküllerin buhar basınçları farklılık göstermektedir. Bu nedenle film elementçe zengin oluşmaktadır (**Bezerra vd., 2007**).

Katodik sıçratma yöntemi, vakum ortamında hedef malzeme ve altlık arasında plazma oluşturularak oluşturulmaktadır. Katot tarafında yer alan hedef malzemeden (target) sıçratılan iyonlar anot tarafında bulunan altlık üzerine potansiyel yardımıyla hızlandırılır ve bu şekilde ince filmler oluşturulmaktadır (**Kaan ÖZDEMİR, 2012**).

3.1.9.3 Magnetron Saçtırma Yöntemi (MS)

Bu yöntem ile tek ya da birden fazla metal ile kompozit katalizörler oluşturulabilmektedir. Bununla birlikte tercih edilen bir altaş üstüne homojen bir şekilde ve çok düşük bir yükleme miktarıyla ($<0,02 \text{ mg.cm}^{-2}$) kaplama yapılabilmektedir (**A. Haug vd., 2002; ÖZTÜRK vd., 2021**). Plazma kaplama yönteminin diğer kaplama yöntemlerinden ayıran en önemli özelliği yüksek vakum altında çalışması ve bu yöntem ile hazırlanan katalizör tabakalarında kirlenmenin oluşmamasıdır (**A. T. Haug vd., 2002; Radev vd., 2007**).

Vakum altında olmayan katalizör geliştirme yöntemlerinde de kirlenme oluşmadan katalizör geliştirilebilmektedir; ancak burada kirlenmeden kastımız MS yönteminde vakum seviyesinin sağladığı avantajla oksijen afinitesi yüksek olan metallerin bile oksitlenmeden kaplanmasını sağlamaktadır. Bu ve benzeri nedenlerden dolayı MS yöntemi ile kaplama, diğer yöntemlere nazaran ön plana çıkmaktadır.

3.1.9.3.1. Yüksek Vakum Şartlarında Yüzey sentezleme

Magnetron Saçtırma (MS) gibi yöntemler yakıt hücresi çalışmalarının katalizör kısmında son 10 yılda önemli çalışma ve araştırmalar yapılmıştır. Bununla birlikte katalizör tabakalarının yapısal ve içerik bakımından ve dahi elektronik yapılarının kontrolünde umut verici sonuçlar vermiştir (**Anders, 2017; Bräuer vd., 2010; Greene, 2017; Gudmundsson, 2020; Haberland vd., 1992; Macák vd., 2000; Rossnagel, 1988, 2003; Schiller vd., 1993**). Araştırma ve üretim perspektifinden magnetron saçtırma yöntemi ile katalizör sentezleme, yakıt hücresi çalışmalarında gün geçtikçe daha fazla kullanılmaktadır. Kontrollü morfoloji geliştirmek zor olsa da bu yöntem tanecik boyutlarında katalizör için kontrol imkânı sunmaktadır. Bununla birlikte kimyasal kompozisyonun oluşturulmasında yüksek hassasiyete sahiptir. MS, ultra yüksek vakum (Ultra High Vacuum (UHV)) ortamında yüksek enerjili iyonların bir elektriksel alanda hedef malzemeye (target) çarptırılarak, hedef malzemeden kopartılan parçacıkların altlık (substrate) üzerinde biriktirme yöntemi olarak tanımlanır. Vakum ortamında anot-katot arasında uygulanan elektrik alan sonucunda katottan ayılan elektronlar anot-katot arasından geçen argon atomlarına çarpar ve iyonize eder. İyonize olan argon (Ar) atomları manyetik ve elektrik alanın etkisiyle hedefe doğru hareketlenir ve radyal bir yörünge ile hedefte aşınmaya neden olur. Aşınma sonucu ortaya çıkan partiküller saçılırlar, bazıları ise altaş üstüne düşer ve bu şekilde kaplama oluşmaya başlar. Kaplama aşamasında plazma yoğunluğu, uygulanan güç, altlığa uygulanan potansiyel ve altlık ile plazma arasındaki mesafe gibi parametreler film yapısına etki oluşturmaktadır. Bununla birlikte kaplama aşamasında farklı oranlarda kullanılan gazlarla nitrür ya da oksit gibi ince filmler oluşturulabilmektedir.

MS yöntemi ile karbon destek üzerine biriktirilmiş ultra ince film Pt katalizörlerde kimyasal kompozisyonları, yüzey morfolojileri ve yüzey yapıları açısından yapılacak optimizasyon çalışmaları, geleneksel Pt nano toz katalizörlere kıyasla daha iyi

UHV şartlarında bir başka fiziksel buhar biriktirme yöntemi ise E-Beam kaplama yöntemidir. Bu yöntemde oldukça hassas ince filmler geliştirilebildiği gibi epitaksiyel ince filmlerin geliştirilmesinde sıkça kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemin çalışma prensibi, hedef malzeme flamanndan elde edilen yüksek enerjili elektronla bombardıman edilerek buharlaştırılan hedef malzemenin altaş üzerinde biriktirilmesiyle tanımlanmaktadır. Bu yöntemde biriktirilen malzemenin zarar görmemesi için sistem soğutulmakta sadece elektron eldesi için kullanılan flaman yüksek sıcaklıklara çıkmasına izin verilmektedir. Buharlaşıma yöntemine dayalı bu yöntem ile moleküler büyütmeye olanak sağlamaktadır. Sistemde e-beam aparatına bağlı olarak tek kaynak, ikili kaynak ya da üçlü kaynak (co-deposition) kullanılarak kaplama yapılabilir. Bu sistem 1 Angström kalınlığa karşılık gelen yüklemelerle ardışık kaplamalar yapılabilir (Waddill ve Ozturk, 2005); ancak e-beam sisteminde MS yöntemi gibi proses gücüne bağlı partikül boyutunda ayar yapılamamaktadır. Epitaksiyel olarak kusursuz olmamasının yanında morfolojik ve tanecik kontrollü katalizör araştırmaları için handikapa sahiptir. Alaşım ve ince film katalizör çalışmaları için üstünlüğü ve hassasiyeti kanıtlanmıştır (Ozturk vd., 2008).

62

Bu tip saçtırma yöntemlerinin temel çalışma prensibi, sisteme verilen enerjiyle yüklü parçacıklara momentum kazandırılarak hedef (target) malzemeye aktarılır ve bu şekilde hedeften parçacık koparılması mantığını içermektedir. Hedef malzeme ve altlık, yukarıda tanımlanan vakum koşullarında saçtırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bununla birlikte magnetron saçtırma yönteminde kullanılan magnetler, oluşturduğu manyetik ve elektrik alan kombinasyonlarıyla elektronların iyonizasyon verimliliğinin artmasını sağlamaktadır. Bu koşullarda hedef malzeme, negatif voltaj kaynağına yani katoda bağlanır ve altlıkta da pozitif voltaj kaynağına yani anoda bağlanır. Hedef malzeme ve altlık vakum odasında karşılıklı konumlandırılır. Aynı koşullarda sisteme soy gaz (genellikle argon gazı) verilerek akkor deşarj (glow discharge) oluşturulmaktadır. Çalışma basınç aralığı yaklaşık 9.10^{-4} ile 2.10^{-2} mbar aralığındadır. Sistemde hedef malzemenin kazınma hızı denklem 3.2’de gösterilmiştir **(Bunshah ve Weissmantel, 2000)**:

$$R = 62.3 \frac{J.S.M_A}{\rho} \text{Å/dak} \quad (3.2)$$

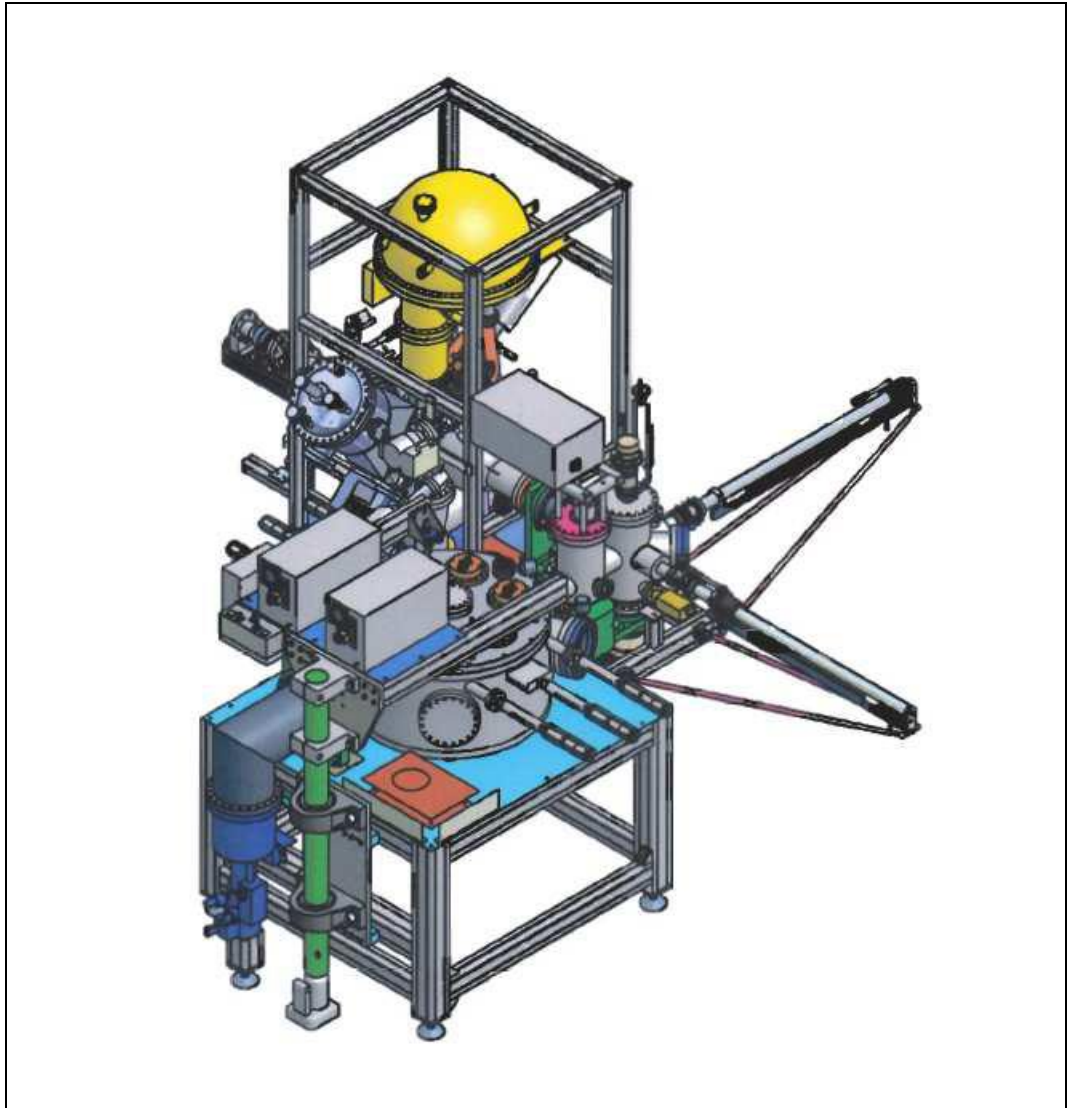
Denklemde J , iyon akı yoğunluğu (mA/cm^2); S , kazınma hızı (atom/iyon); M_A , atomik ağırlık (g) ve ρ , hedef malzemenin yoğunluğu (g/cm^3) olarak tanımlanmıştır. S_s , hedef malzemenin kazınma hızı olarak tanımlarsak, hedef malzemenin yüzeyine dik gelen iyonların yüzeyi kazınma hızı denklem (3.3) ‘de gösterilmiştir **(Bunshah ve Weissmantel, 2000)**:

$$S_s = \text{sabit} \frac{M_i M_t}{(M_i + M_t)} \frac{E_i}{U} \text{Atom/iyon} \quad (3.3)$$

Denklemde M_i , gelen iyonun kütlesi; M_t , hedef malzeme atomun kütlesi; E_i , gelen iyonun kinetik enerjisi ve U , hedef malzemenin süblimleşme ısısı olarak tanımlanmıştır.

Bu tezde, numune sentezleme sistemi içerisinde 3 DC, 1 DC puls ve 2 RF tipi güç kaynakları kullanılarak kaplama yapılabilir. Sistem içerisine 0.01-20 sccs aralığında ve yüksek saflıkta (99,9999) Ar, N ve O gazları verilebilmektedir. Kuvars kristal mikrobals (QCM) ile kaplama aşamasında kaplama hızı görüntülenmektedir.

Şekil 3.7'de görüldüğü gibi çoklu UHV sisteminde yer alan analiz sistemlerini; XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy, UPS: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, AES: Auger Electron Spectroscopy, LEED: Low Energy Electron Spectroscopy, TPD: Temperature-Programmed Desorption with High resolution Mass Spectroscopy, XPD: X-ray Photoelectron Diffraction olarak sıralayabiliriz. Örnek hazırlamada kullanılan sistemleri ise; Magnetron Sputter Deposition: 2RF, 2DC ve 1DC-Pulse Gun ve E-beam Evaporation Deposition olarak sıralayabiliriz.



Şekil 3.7: BESTEC ve SPEC firmaları tarafından üretilmiş çoklu UHV sistemi.

3.2. Bimetalik İnce Film Platin Katalizör

Birden fazla metalden oluşturulan heterojen katalizörün yüzey elektronik yapısı tek metalden oluşana göre farklılıklar göstermektedir. Bu durum bizlere istenilen katalitik reaksiyonu elde etmemiz için büyük bir fırsat sunmaktadır (**Ozturk vd., 2010b; J. B. Park vd., 2007**). Nano parçacıklardan oluşan heterojen katalizörler bizlere diğerlerine oranla bazı avantajlar sunmaktadır (**Astruc ve Ruiz, 2010**). Bu tarz heterojen katalizörlerin sentezlenme aşamasının basitliğinden kaynaklı miktar ve maliyet temelli büyük avantajlar sağlamaktadır. Heterojen nano parçacıklardan oluşan katalizörler, yüzeylerin metal-metal bağlarıyla, tek metalden oluşan homojen katalizörlere kıyasla özel yüzey aktivitelerine ve seçici reaksiyonlara olanak sağlamaktadır (**Newton vd., 2024; Van Der Sluys ve Jones, 2006**). Yüzey aktivasyonlarında ve seçici reaksiyonların istenilen yapıda oluşumu için nano boyutlarda aktif olan bileşenlerin konsantrasyonu ve formasyonunun sentezleme aşaması oldukça zordur. Bununla birlikte uygun destek malzemesi seçilmemiş olması durumunda metal katalizör atomlarının çoğunlukla altas ile bağ yapamadıklarından dolayı sıvı faz reaksiyonlar için kütsel kayıplara neden olmaktadır (**Astruc ve Ruiz, 2010; Grubbs, 2007; Jones, 2010; Newton vd., 2024; Ozturk vd., 2010b; J. B. Park vd., 2007; van Heerbeek vd., 2002; Van Der Sluys ve Jones, 2006**).

Literatürde, katalitik yüzeylerin elektronik yapısının kontrollü değişimi ve bu şekilde verime etkilerinin incelenmesi amacıyla Pt gibi elementler ile diğer geçiş metalleri ile alaşım yapmasını sağlamak için çalışmalar yapılmıştır (**H. Gasteiger vd., 2005; Roldan Cuenya, 2010; Wanjala vd., 2010; Xiong ve Manthiram, 2004**). Literatürde, ekseriyetle Pt'nin daha ucuz olan diğer metaller ile olan alaşımı sonucu metal atomları arasındaki mesafenin değişimi ve diğer metaller ile yaptığı bağ sonucu değişen yüzey elektroniği yapısı gözlemlenmiştir. Bu şekilde hidrojen, oksijen ve metanol ile oluşan reaksiyonlarda verim değişimi gözlemlenmiştir. Bu nokta farklı metallerden oluşan heterojen katalizörün atomlar arası yük transferindeki değişim, adsorplanan gazın bağlanma enerjisinin değişiminde ve yüzey zehirlenme etkisinin azaltılmasında önemli etkiye sahip olduğu zannedilmektedir. Bununla birlikte diğer önemli husus, Pt ile diğer metallerin katmanlı olarak uygulanması konusudur (**Pozun vd., 2013**). Alaşım ya da katmanlı yapıların yüzey elektron

yoğunluğuna ve bu durumun reaksiyon mekaniğine etkileri hakkında araştırmalar devam etmektedir (**Justin ve Ranga Rao, 2011; Roldan Cuenya, 2010**).

Tez çalışması kapsamında magnetron saçtırma yöntemi kullanılarak hidrofobik işlem uygulanmış karbon temelli gaz difüzyon tabakasına farklı kalınlıklarda Ti ara-katman üzerine Pt kaplaması gerçekleştirilecektir. Ti destek katmanının, Pt katalizörünün reaksiyon mekaniğine etkileri incelenecektir.

3.3. Katalizörlerin Dayanımı ve Etkileyen Parametreler

Farklı elementler içerisinde benzersiz katalizör özellikleri taşıyan ve yakıt hücrelerinin en önemli elementi platindir; ancak platinin pahalı oluşu ve yer kürede nadir bulunuşu yakıt hücreleri için sınırlayıcı özellik taşımaktadır. Bu nedenle iki olasılık karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan ilki Pt katalizörünün etkinliğinin artırılması, diğer ise Pt dışı alternatif katalizör arayışıdır. Öztürk ve arkadaşları farklı katalizör hazırlama metotları üzerine çalışmış ve aktif yüzey alanını maksimum seviyeye getirmeyi bununla birlikte platin katalizör etkinliğini arttırmayı başarmışlardır (**ÖZTÜRK vd., 2021**). Katalizör etkinliğini arttırmayı amaçlayan birçok çalışma mevcut olmasının yanında bir diğer yandan katalizör dayanımı da yakıt hücresi için dikkat edilmesi gereken önemli hususlardan birisidir. Platinin diğer metaller ile alaşımlandırılması sonucu katalizör aktivitesinde arttırmakta ve katalizör dayanımında artışa neden olmaktadır (**Y. Zhou vd., 2010**). Platin katalizörünün Ti gibi geçiş metalleri ile oluşturduğu katmanlı yapı oksijen indirgeme reaksiyonu aktivitesinde artışlara neden olmaktadır (**Ozturk vd., 2010b**). Bununla birlikte Öztürk'ün çalışması şunu gösteriyor ki; Ti destekli Pt katalizörlerde, Ti'nin elektrokimyasal aktif yüzey alanında (EAYA) artışı sağladı görünmektedir (**Ozturk vd., 2010a**). EAYA' da meydana gelecek değişim katalizör performansını büyük düzeyde etkilemektedir. Bu nedenle PEM tipi yakıt hücreleri araştırmalarında EAYA yoğunlukla çalışılan en önemli parametrelerden biridir.

PEM yakıt hücrelerinin katalizörlerinde oluşan koroziyon sorunları dört ana başlıkta tanımlanabilir:

- Platin iyonlarının çözünmesi
- Platin taneciklerinin toplanması
- Karbon destek malzemesinin korozyona uğraması
- Yabancı maddeler ile katalizör tabakasının zehirlenmesi

3.3.1. Platin İyonlarının Çözünmesi

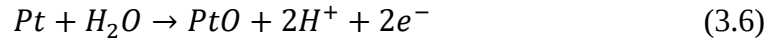
PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan katalizörler, koroziyon ortamda aşınmaya bağlı olarak bazı kayıplara neden olmaktadır. Platin bazlı katalizörlerde platin atomları oksitlenmekte ve çözünerek katalizör yüzeyinden uzaklaşmaktadır (**Bi ve Fuller, 2008**). Örneğin koroziyon ortam olarak bilinen asidik çalışma koşullarında oksijen indirgeme reaksiyonunda Pt çözünmesi üzerine daha fazla araştırma yapılmıştır (**Avasarala ve Haldar, 2010**). Pourbaix diyagramı pH ve potansiyele bağlı olarak elementlerin ilgili değerlerde bulunabilecekleri faz (oksidasyon seviyesi, hidrül bileşik yapısı vs.) durumunu gösteren bir diyagramdır. Pourbaix diyagramının temeli oda sıcaklığında (25 °C) pH'ın düşük (asidik) ve gerilimin (0,78-0,87V aralığında Pt^3O^4) 1.0-1.2V aralığında olduğu koşullarda gözlemlenmektedir. Pt atomlarının çözünme mekanizması iki olasılığa dayalıdır. Bunlardan birincisi Pt metalinin iyonlaşmasıdır. Bu olasılığa göre reaksiyon sonrası oluşan gerilim Pt iyon konsantrasyonuna bağlı olarak değişmektedir. Hesaplama eşitlik (3.5) koşullarında yapılmaktadır:



$$E_0 = 1,19 + 0.029 \cdot \log Pt^{+2} \quad (3.5)$$

Bir diğer Pt atomlarının çözünme olasılığını ele alacak olursak, bu çözünme durumunu iki mekanizma olarak değerlendirmemiz gerekecektir. Buradan birincisi Pt atomlarının yüzeyinde oksitlenme oluşacaktır. Bu oksitlenme aşamasında pH'a bağlı olarak değişen gerilim değerindeki değişimler gözlemlenmektedir. Bu değişim eşitlik (3.7)'de gösterilmektedir. Bu reaksiyon sonrasında hidrojen iyonları yüzeyde oksitlenmiş platin atomları ile reaksiyona girer ve platin atomlarının iyonlaşp

yüzeyden kopmasına ve uzaklaşmasına neden olmaktadır. Reaksiyon sonrasında pH'a bağlı olarak Pt iyon miktarında değişim gözlemlenmektedir (**Barbir, 2012**).



$$E_0 \rightarrow 0,98 - 0,59.pH \quad (3.7)$$



$$\log Pt^{2+} = 7,06 - 2.pH \quad (3.9)$$

PEM tipi yakıt hücrelerinde kullanılan platin katalizörler termodinamik açıdan kararlılık gösterse de açıp kapama esnasında ani yüksek gerilimlerden dolayı Pt katalizörlerde yüzeyden tanecik yapılar iyonlaşabilmektedir.

Platin bazlı katalizörlerde 3 boyutlu PtO (oksitlenmiş platin) yapısının 4 evrede ortaya çıktığı gözükmemektedir. Pt yüzeyine OH⁻ grubunun adsorbe olduğu bu 3 boyutlu yapının oluşmasında ilk aşama 0,27-0,85V gerilim aralığında su moleküllerinin eksi yüklü oksijen iyonları sayesinde platinin yüzeyine adsorbe olurlar. Gerilim artışlarında reaksiyon şekli değişmektedir. 0,85-1,15V gerilim aralığına çıkıldığında su moleküllerinin yüzeyden koptuğu ve yüzeyde sadece oksijen atomunun kaldığı gözlemlenmiştir. Bu reaksiyon sonucunda Pt yüzeyinde bir oksit tabakası oluşur ve su molekülleri artık bu tabaka yüzeyine bağlıdır. Bir sonraki aşamada gerilim değeri biraz daha yükseltilir ve oksitlenmiş Pt yüzeyinden su molekülleri kopar ve bir katman daha oksijen atomu bağlanır. Bununla birlikte oksijen atomları kuvvetli dipol etkileşiminden dolayı platin atomları ile yer değiştirir ve 3 boyutlu PtO kafes yapısı oluşur. Gerilim değerinin yükselmesiyle bu reaksiyon PtO₂ molekülünün oluşmasını sağlayacaktır (**C. Song vd., 2007**).

Pt çözünmesi birçok parametreye bağlı hareket etmektedir. Bunlardan birincisi pH değerine bağlı hareket etmektedir. pH düştükçe çözünme değeri artmaktadır. Diğer parametre sıcaklıkla değişim göstermektedir. Sıcaklık artışlarında Pt çözünmesi Arrhenius eşitliğine göre artış göstermektedir. Çözünme parametrelerinden en önemlisi gerilim değerlerindeki değişkenliklerdir. Gerilim arttıkça çözünme artmaktadır; ancak gerilim belirli bir seviyeyi aştığında oksitlenme gerçekleşeceği için çözünme azalacaktır. Katalizör yüzeyinde farklı kafes yapılara sahip platin tanecikleri farklı çözünme miktarlarına sahiptir. Örnek verecek olursak (111)

yönlenmeye sahip kafes yapısı (100) ve (110) yönelmelerindeki kafes yapılarına göre daha hızlı çözünme sağlanmıştır. PEM tipi yakıt hücrelerinde katalizör katmanında çözünen Pt parçacıkları iki ihtimalde hareket ederler. Birincisi çözülmüş halde bulunan Pt iyonlarının destek tabakasında bulunan başka bir Pt atomunda indirgenebilir ve bu şekilde topaklanmaya neden olurlar. Diğer ihtimal ise iyonomerlerin eksi yüklü ucuna bağlanırlar. Bundan dolayı hücre içerisinde iyonik iletkenliği düşürürler.

3.3.2. Platin Taneciklerinde Topaklanma

PEM tipi yakıt hücrelerinde dikkat edilmesi gereken ve verimin düşmesine neden olan en önemli unsur katalizör katmanının EAYA'da meydana gelen azalmadır. EAYA'nın düşüşüne neden olan en önemli unsur katalizör yüzeyinde topaklaşmanın oluşmasıdır. Platin yüzeyi karbon destek malzemesi üzerinde reaksiyonlarla yürüyen bir yapıdır. Katalizör ve karbon destek malzemesi arasında devam eden hareketli bu reaksiyon, platin çözünmesinin ardından karbon destek malzemesi üzerinde başka bir platin atomunda indirgenmesiyle devam eden bir döngüdür **(Bi ve Fuller, 2008)**.

Pt parçacıkları düşük gerilimlerde iyonlaşmanın minimum olduğu seviyelerde daha fazla topaklaşma isteği göstermektedir. Karbon destek malzemesi üzerinde hareket eden Pt iyonları başka bir Pt atomuna bağlanarak topaklaşmaya neden olmaktadır. Bu topaklaşma EAYA'da azalmalara neden olmaktadır. Bu da reaksiyon verimini düşürmektedir.

PEM yakıt hücrelerinde gerilim 0,4-1,0 V aralığındadır. Bazen hücrelerde 1 Voltun üstüne çıkıldığı durumlar oluşmaktadır. Bu durumu karbon korozyonu olarak tanımlayabiliriz ve korozyon sonucu Pt iyonları karbon destek malzemesi üzerinde başka bir Pt atomuna bağlanmaktadır. Bu şekilde oluşan bu topaklaşmada elektronlar da topaklaşma tarafına taşınmaktadır. Bu durumda da enerji kayıpları oluşmaktadır. Bu topaklaşma türüne Ostwald Ripening türü topaklaşma denilmektedir. Destek malzemesi olarak silika ve alümina tercih edildiğinde bu topaklaşma oluşmamaktadır **(Philippot ve Serp, 2013)**.

3.3.3. Karbon Destek Malzemesinde Korozyon

PEM tipi yakıt hücresinin birçok komponentinde karbon ve türevleri kullanılmaktadır. Bunlar gaz difüzyon tabakası, bipolar plaka ve katalizör destek malzemesi olarak sıralayabiliriz. PEM tipi yakıt hücrelerinde sıklıkla kullanılan karbon siyahı elektrik iletkenliği ve yüksek yüzey alanı sebebiyle önemli bir malzemedir. PEM tipi yakıt hücrelerinde destek malzemesi olarak kullanılan karbon hücre içerisinde önemli görevlere sahiptir. Bu görevlerin içerisinde en önemlileri; katalizör tarafından ayrıştırılan elektronun harici devreye iletilmesi, yüksek yüzey alanı nedeniyle katalizör için destek malzemesi olarak kullanılması ve yakıtın katalizör yüzeyine taşınmasıdır. Katalizöre gaz beslemesinin düzgün ve homojen bir şekilde sağlanması gerekmektedir. Bu nedenle karbon destek malzemesinde oluşan korozyonun yakıtın katalizörü beslemesinde verimsizliğe neden olduğu açıklıkla gözükmemektedir. Literatür araştırmalarında karbon destek malzemesi yetersiz kalmış ve bu alanda oldukça araştırma yapılmıştır. Bu nedenle modifiye edilmiş, grafitleştirilmiş karbon destek malzemeleri üzerine araştırma yapılmış ve malzeme geliştirilmiştir (Cai vd., 2006; Debe, 2013; Maass vd., 2008; Makharia vd., 2006).

3.3.4. Yabancı Maddeler ile Katalizör Yüzeyinin Zehirlenmesi

PEM yakıt hücrelerinde sıklıkla karşılaşılan katalizör kirlenmesi sorunu o hücrenin performansını ve dayanıklılığını doğrudan etkilemektedir. Özellikle Pt bazlı katalizörlerde hücreyi besleyen havadaki safsızlıklar nedeniyle kolayca zehirlenme oluşabilmektedir. Bununla birlikte hidrojen üretimi için kullanılan fosil yakıtlarda CO₂, H₂S, NH₃ ve HCN gibi safsızlıklar sıklıkla karşılaşılmaktadır. Literatür araştırmalarında PEM yakıt hücrelerinde en fazla kirlenme görülen bölge ise MED bölgesidir. PEM yakıt hücrelerinde yakıt olarak hidrojen ve oksitleyici olarak hava içeriğinde kirliliğin oluşması hücrenin MED bölgesinde kirlenmeye neden olmaktadır.

Hücrenin MED bölgesinde oluşan bu kirlenme aşağıdaki durumların gelişmesine sebebiyet vermektedir:

- 1) Anot ve katot bölgelerinde oluşan kirlilik katalizör yüzeyindeki kinetik kayıplara neden olmaktadır.
- 2) Membran ve iyonomer tabakalarında meydana gelen kirlenme direnç artışlarına neden olacak ve bu da verimliliği düşürecektir.
- 3) Gaz difüzyon tabakasında oluşan kirlilik hidrofobiklik ve hidrofillik gibi özelliklerin değişmesine neden olacaktır.

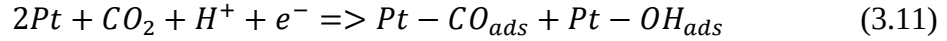
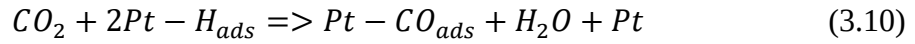
3.3.4.1 Anot Katalizör Tabakanın Kirlenmesi

Katalizör tabakaların sadece enerji üretiminde değil aynı zamanda hidrojen üretiminde de kullanılmaktadır. Hidrojen büyük ölçekte doğalgaz, metanol, petrol ya da dizelden elde edilmektedir. Bu yakıtlardan elde edilen ürünleri %40-75 oranında hidrojen, %25 oranında CO₂ ve %1-2 oranında CO olarak sıralayabiliriz. Burada katalizör yüzeyi için en kirletici unsur CO olarak tanımlayabiliriz. 50 ppm mertebesindeki CO safsızlığı pek çok katalizör tabakasını zehirlenmektedir. Bununla birlikte H₂ üretiminde yan ürün olarak sülfür bazlı organikler ve H₂S oluşumu gözlemlenmiştir. Yapılan araştırmalarda 20 ppm düzeylerinde H₂S anot katalizöre büyük hasarlar oluşturmaktadır. Bundan dolayıdır ki katalizör zehirlenmesine dönük araştırmalar anot katalizörü için katot katalizör araştırmalarına göre daha fazladır (Cheng vd., 2007).

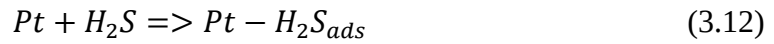
CO yapılarının en önemli özelliği Pt katalizörüne iyi tutunmasıdır. Burada 100 °C altında sıcaklıklarda 10 ppm miktarından fazla miktarlarda CO yakıt hücresi performansında önemli düzeyde kayıplara neden olmaktadır.

Hidrojen üretiminde kullanılan yakıtlardan dolayı elde edilen ürünler içerisinde %25 oranında bulunan CO₂ gazı performansa büyük etkiler göstermektedir. Örnek verecek olursak 35 µg_{Pt}/cm² yükleme yapılmış platin katalizöre sahip PEM tipi yakıt hücresinde %20 oranında CO₂'ye sahip yakıt kullanımıyla 0,6 A/cm² değerinde verimde %47 düşüş gözlemlenmektedir. Bunun nedeni olarak yakıt içerisinde yer alan CO₂'nin CO'ya dönüşmesi olarak gösterilebilir. Hücre içerisinde CO₂ oranı %1 bile olsa katalizör yüzeyinde CO'nun oluşturduğu verimsizlik %50 civarındadır. Pt katalizör yüzeyinde CO'nun oluşturduğu kirlenmeyi gösteren kimyasal

reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir (W. A. Adams vd., 2005; Cheng vd., 2007; Lam ve Gyenge, 2008; Postole ve Auroux, 2011):



PEM tipi yakıt hücrelerinin katalizörlerini kirleten bir diğer gaz H₂S'tir ve CO'nun oluşturduğu performans düşüşünden daha büyük etkiye sahiptir. Aşağıda yer alan eşitliklerde Pt ve H₂S arasında yer alan ilişkiler gösterilmektedir:



Pt yüzeyinde adsorbe olmuş H₂S'nin yüzeyden kopartılabilmesi için 0,4V gerilim altında 90°C'de; 0,5V gerilim altında 60 °C'de ve 0,6V gerilim altında 30 °C'de koşullarının oluşturulması gerekmektedir. Buradan da görüldüğü üzere Pt yüzeyinin H₂S kirlenmesinden arınması sıcaklığa ve hücre potansiyeline bağlı olarak değişmektedir (Cheng vd., 2007).

3.3.4.2 Katot Katalizör Tabakasının Kirlenmesi

Yakıt hücrelerinde katalizörlerden ORR (oksijen indirgeme reaksiyonu)'nin gerçekleştiği bölümde oldukça araştırma yapılmıştır. ORR'nin gerçekleştiği katalizörde SO_x, NH₃, NO_x, O₃ gibi moleküllerin katalizör yüzeyinin kirlenmesine neden olmaktadır.

PEM tipi yakıt hücrelerinin ORR katalizörlerinde SO_x nedenli zehirlenmeler oluşmaktadır. Bu durum da performans düşüşlerine neden olmaktadır. Bununla birlikte Pt katalizör yüzeyine adsorbe olarak aktif yüzey alanında blokelere neden olmaktadır. Bu da reaksiyon verimini etkilemektedir. Ayrıca katalizörün hidrofobiklik ve hidrofillik özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Yapılan araştırmalarda hücreye verilen gazın %5 oranında SO_x içermesi durumunda hücre

genelinde performansın %78 azaldığı gözlemlenmiştir. Bu tür zehirlenmelerde kısa süreli maruziyet oluşursa, hücre potansiyeli açık hat hücre gerilimine getirilip bekletilirse katalizör belirli seviyede eski haline dönüşecektir.

PEM tipi yakıt hücrelerinde görülen bir başka zehirlenme türü NO_x zehirlenmesidir. Bu zehirlenme türü hücre genelinde arttıkça hücre potansiyelinde performans düşüşlerine neden olmaktadır. Bu tür zehirlenmelerde uzun süreli maruziyet oluşmuşsa katalizör temizlenmesi imkânsız hale dönüşmektedir. NO_x bulaşısı kısa süreli maruziyetlerde oluşmuşsa iki yöntemle geri dönüşüm sağlanabilir. Bunlardan birincisi NO_x oksidasyonu diğeri ise NO_x indirgemesidir.

PEM tipi yakıt hücrelerinde zehirlenmeye neden olan diğer gazlar ise NH_3 ve H_2S olarak belirtebiliriz. Yakıt içeriğinde bulunmamasına rağmen havada az miktarda da bulunmaktadır. Bu hücrelerde yer alan katot reaksiyon voltajı NH_3 'ün kararlı olduğu potansiyel aralığında olmasına rağmen NH_3 'ün neden katalizörü zehirlediği anlaşılmamaktadır.

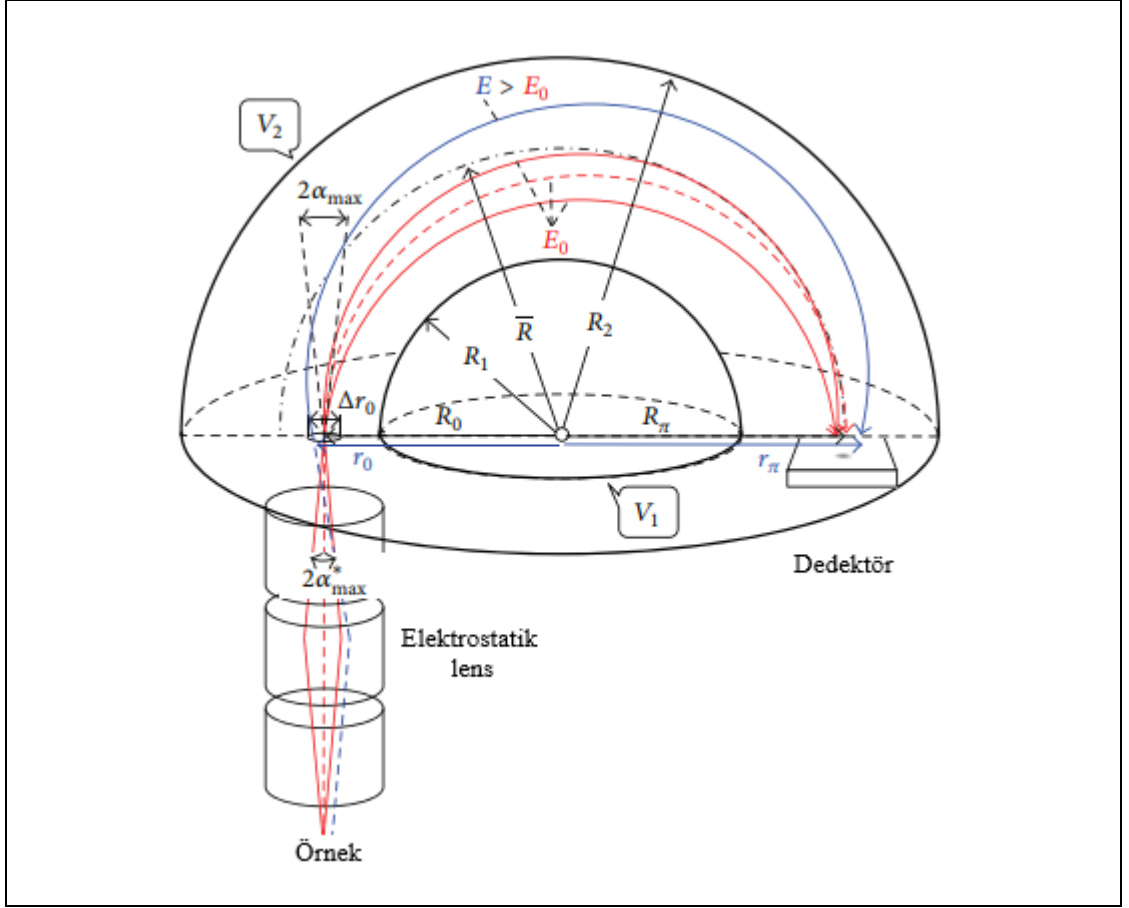
PEM tipi yakıt hücrelerinde ozon zehirlenmesi diğer kirleticilerin tersine performansta yükselişe neden olmaktadır. Güçlü bir oksitleyicidir ve reaksiyona olumlu etkileri mevcuttur. Düşük akım yoğunluğunda artışlara neden olmaktadır.

4. DENEYSEL YÖNTEMLER

Deney sürecinde bir altlık üzerinde Magnetron Saçtırma yöntemi ile biriktirilen ultra ince katalitik filmlerin yüzey elektronik yapısını ve elementel karakterizasyonunu incelemek için X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)) ve yüzeyin morfolojisini incelemek için Taramalı Elektron Mikroskop (Scanning Electron Microscope (SEM)) yöntemleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal performans için Döngüsel Voltametri (DV) ve Döner Disk Elektrot (DDE) yöntemleri kullanılmıştır. Katalitik filmlerin yüzeylerinde oluşan anodik ve katodik reaksiyonların performansları incelenmiştir.

4.1. X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

Fotoelektron spektroskopisi, yüzeyin elementel, moleküler ve elektronik yapılarının incelenmesinde kullanılan yüksek yüzey hassasiyetli elektron temelli yüzey analiz tekniklerinden birisidir. XPS ve AES (auger electron spectroscopy) analizlerinde ihtiyaç duyulan birçok parametre için veri sağlanmaktadır. Bunlar veri toplama, elementel tanımlama, elementel dağılım, kimyasal durum tanımlama ve niceliksel hesaplamalardır (**Shard, 2020**). Orta enerjideki (1000-2000 eV) x-ışını fotonları, katı içerisinde birkaç mikron derinlikte ilerleyebilirken, oluşan fotoelektronlar ancak 6-10 nm derinlikten vakum seviyesine ulaşabilir. Yüzeyden ayrılan ve vakum içerisinde küresel dalgalar halinde yayılan fotoelektronların elektron analizörün girişine ulaşanları elektrostatik lensler aracılığıyla detektöre (CMA) yönlendirilir. Genellikle yüksek enerji çözünürlüğüne sahip yarım küre enerji analizörü kullanılır. Enerji analizörlerdeki elektrostatik lenslerin görevi yüzeyden analizörün girişine ulaşan fotoelektronları kinetik enerjilerine tarayarak detektöre yönlendirir ve sonuçta KE'ye bağlı spektral elektron dağılımı (count/second) elde edilir. Birçok yüklü parçacık analizörlerinde farklı detektör tipleri kullanılmakla birlikte çalışmada channeltron kullanılmıştır. **Şekil 4.1**'de lens sistemi, yarım küre analizörü ve dağıtılan elektronlar gösterilmiştir (**Sise ve Zouros, 2015**).



Şekil 4.1: Yarım küre enerji analizörü.

Yarım küre enerji analizörler, ΔV potansiyel farka sahip iç ve dış yarım kürelerden ve gelen fotoelektronları odaklayan elektrostatik optik lenslerden oluşmaktadır. Yarım kürelere uygulanan potansiyelde iç yarım küreye pozitif, dış yarım küreye negatif potansiyel uygulanmaktadır. Elektrostatik optik lensten gelen fotoelektronlar yarım kürede oluşturulan potansiyel fark yardımıyla saptırılır. Burada yarım kürenin merkezi çizgisinde kalan fotoelektronlar detektöre ulaşabilir, geri kalanlar enerjilerini kaybederek ulaşamazlar. Yarım küre merkezi çizgisi $R_0 = (R_1 + R_2)/2$ formülüyle tanımlanmaktadır.

Optik lenslerden odaklanan fotoelektronların detektöre ulaşması için yeterli bir enerjiye sahip olması gerekir. Burada malzeme yüzeyinden kopan fotoelektronların bağlanma enerjisi ve detektöre ulaşması için gerekli olan kinetik enerji birbiriyle ilişkili bir durumdur. Tüm bu sistemin dış etkilere yalıtılarak yüksek hassasiyetle çalışabilmesi için en önemli parametre vakum değerleridir. Bunun iki nedeni bulunmaktadır; birinci neden malzeme yüzey analizinde yeterli vakum ortamı elde edilemez ise, vakum odasında malzeme yüzeyini kirleticiler birikebilir, ikinci neden

ise malzeme yüzeyinden salınan fotoelektronların düşük vakum ortamındaki serbest atomlarla çarpışarak enerji dağılımının genişlemesine neden olarak spektrumda gürültü ve piklerde gerçek olmayan genişlemeye neden olur. Bu nedenle analiz sürecinde vakum değerleri takriben $< 5 \times 10^{-9}$ mbar olması gerekmektedir.

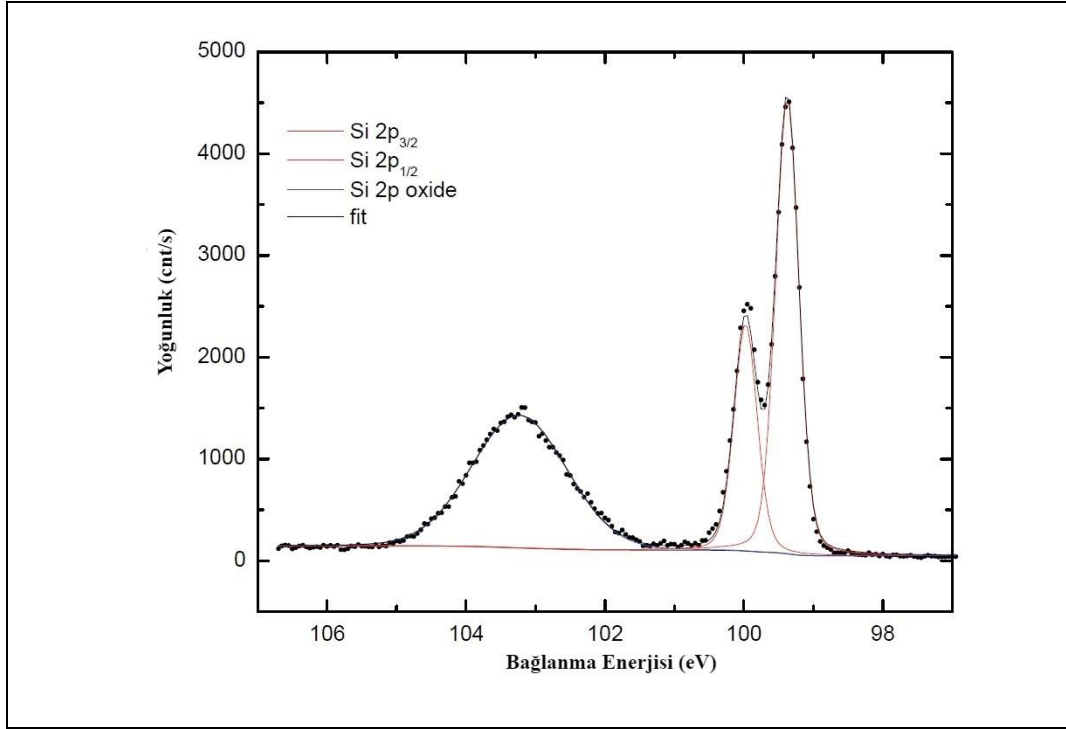
Katı yüzeyinden salınan fotoelektronların kinetik enerjilerine göre dağılımları bizlere fotoelektron spektrasını vermektedir. Salınan bu fotoelektronların ilk olarak kinetik enerjileri ölçülür. Bu ölçümde bir fotoelektronun kinetik enerji dağılımı Einstein eşitliği ile gösterilmektedir:

$$E_k = h\nu - E_b - \phi \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte; E_k , foto elektronun kinetik enerjisi; h , plank sabiti; ν , gelen fotonun frekansı; E_b , foto elektronun fermi seviyesine göre bağlanma enerjisi ve ϕ , iş fonksiyonudur. ϕ malzeme türüne göre farklılıklar gösterse de yaklaşık 4-5 eV aralığında gözlemlenmektedir. İncelenen yüzeyden, $h\nu$ enerjiye sahip X-ışınlarına maruz bırakılarak fotoelektrik etkiyle fotoelektronların salınması sağlanır (Scott, 2008). Salınan fotoelektronların enerjilerinin analiz edilmesiyle fotoelektron spektrumu elde edilir. Bu spektrum, enerji kesiti başına düşen elektron sayısı (e^- yoğunluğu) ile kinetik enerjinin bir grafiği olarak elde edilir. Bütün elementlerin, parmak izi gibi kendine özgü spektrumları mevcuttur. Ek olarak katılarda ortalama serbest elektron yolu küçük olması sebebiyle analiz edilen fotoelektronlar birkaç atomik katmandan saçılan fotoelektronlardır, bu sebeple XPS analizini, kimyasal analiz için yüzeye duyarlı bir ölçüm haline dönüştürür (**Bondzie vd., 1996; Moulder vd., 1992**). Elde edilen fotoelektronların spektrum piklerinin özellikleri ve pozisyonları yüzeyi oluşturan atomların elektronik özellikleri hakkında ve yüzey atomlarının bulunduğu kimyasal ve yapısal ortam hakkında bizlere bilgi verebilmektedir. Bununla birlikte enerji analizörü ile örnek arasındaki açı değiştirilerek yüzey hassasiyeti değiştirilebilmektedir.

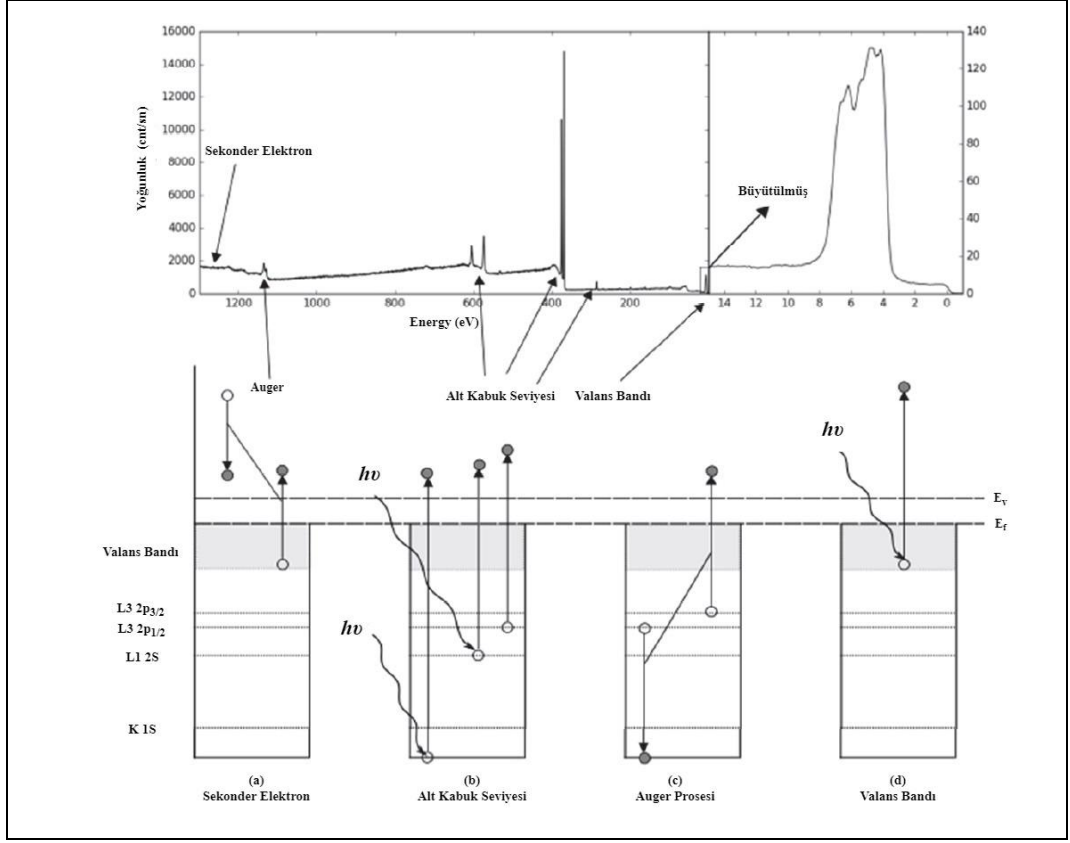
Spektrum içerisinde yer alan piklerin yükseklikleri ve alanları bizlere yüzey karakterizasyonu için nesnel veriler vermektedir. Bununla birlikte pik pozisyonlarının ve ayrımlarının yapılması, element ve onun kimyasal durumuna dair bilgi edinmemize yardımcı olur (**Smekal vd., 2005**). **Şekil 4.2**'de gözlemlendiğimiz gibi spektrumda yer alan geniş ve kısa pikler bizlere incelediğimiz pik takımının çekirdek seviyesine yakın orbitallerden gelen fotoelektronların olabileceğini

göstermektedir. Bunun nedeni bağlanma enerjisi yüksek elektronlar ters orantılı bir şekilde kinetik enerjileri düşüktür ve bu durum elektronların çoğunun vakum seviyesine ulaşmasına sınırlayıcı bir etki oluşturmaktadır. Dolayısıyla grafikte görüldüğü gibi pik takımının (Enerjisi Skalası: 105-101 eV) elektron yoğunluğu düşük ve geniş bir enerji skalası bulunmaktadır. Bu nedenle bu tarz pikler geniş ve kısa olur. Bir diğer pik tipimiz uzun ve dar olan pikler. Bunlar fotoelektron yoğunluğu yüksek olan piklerdir. Atomun vakum seviyesine yakın elektronlardır. Bağlanma enerjileri düşük; ancak kinetik enerjileri yüksektir. Bu nedenle vakum seviyesine ulaşabilen fotoelektron sayısı diğerine göre yüksektir. Dolayısıyla pik yapıları uzun ve dardır (Moulder vd., 1992).



Şekil 4.2: Pik takımlarının yapısal farklılıklarının grafiksel gösterimi (Kaur et al., 2016).

Fotoemisyon sürecinin ana fiziksel süreçleri **Şekil 4.3**'ün üst kısmında XPS spektrumu gösterilmiştir, şeklin alt kısmında ise gerçekleşen süreçlerin şeması verilmiştir (Powell ve Larson, 1978).

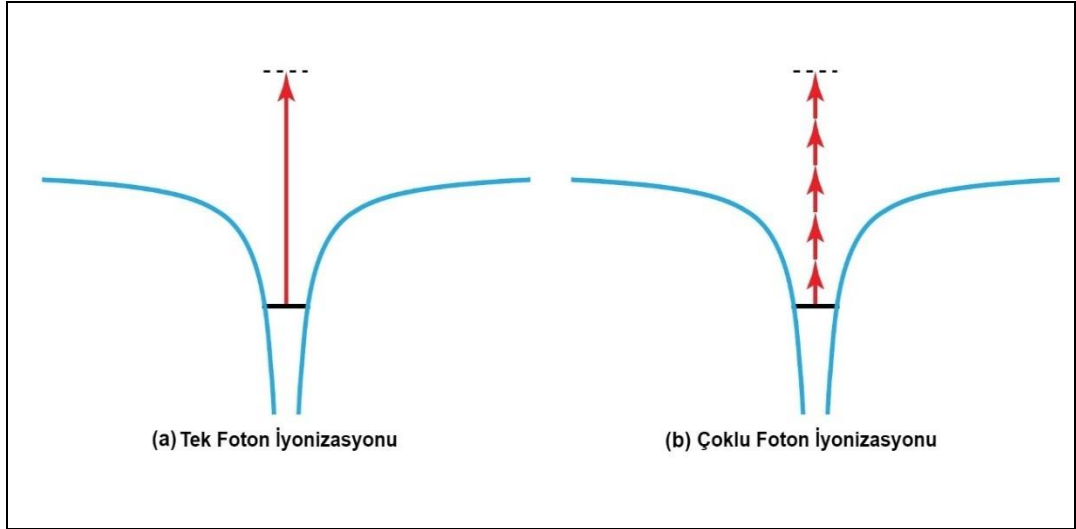


Şekil 4.3: XPS spektrumları ve gerçekleşen süreçler.

Analiz edilen yüzey atomlarının bulunduğu ortamda yük dağılımındaki değişimler ve bununla birlikte kimyasal oluşumlardan kaynaklanan valans bandında bulunan elektronların dağılımındaki değişimler, alt kabuk ya da valans bandından ayrılan fotoelektronların potansiyellerinde de değişimlere neden olmaktadır. Yeni oluşan bu potansiyel, alt kabukta bulunan elektronların fotoiyonizasyon sürecinde bağlanma enerjilerinde değişimlere neden olmaktadır. Bağlanma enerjisinde yaşanan bu değişim kimyasal kayma (shift) olarak isimlendirilir. Kimyasal kayma, deneysel süreçte yüzey atomlarının oksidasyon durumunun (oxidation state) gözlemlenmesinde kullanılmaktadır.

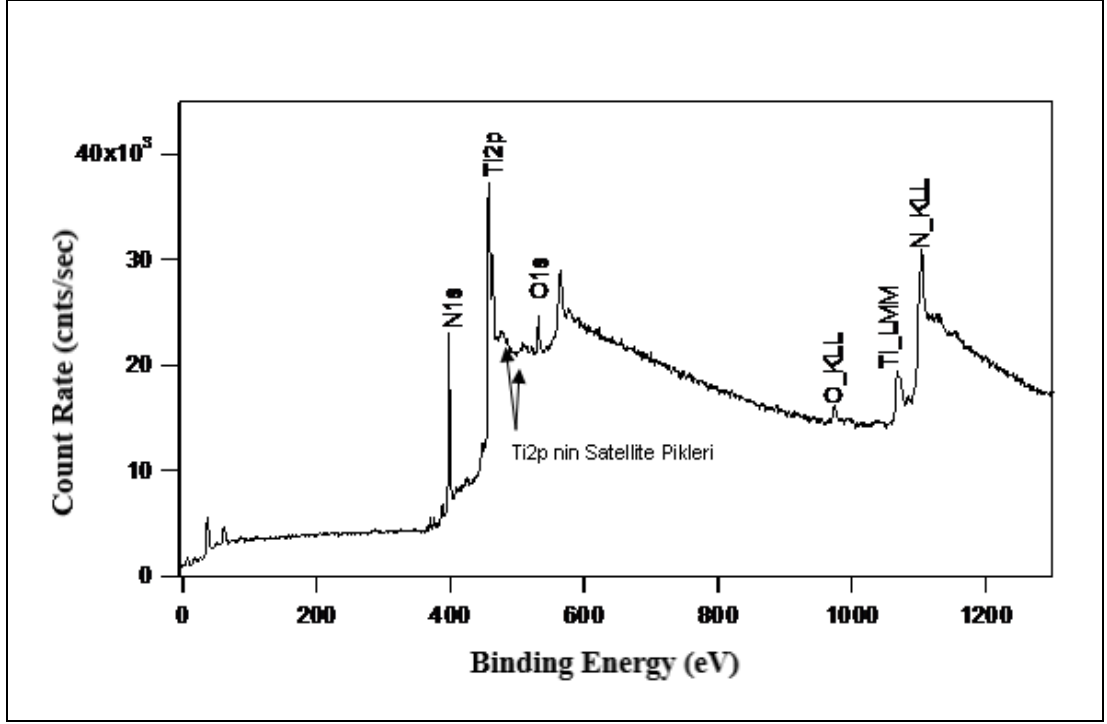
Atomlardaki temel iyonlaşma süreçlerini **Şekil 4.4**'te görüldüğü gibi iki şekilde tanımlayabiliriz. (a) Birincisi tek fotoiyonizasyon şeklidir. Tek bir fotonun soğrulmasıyla iyonize olan gösterim türüdür (**Gallmann vd., 2017**). (b) Bir diğer şekil ise çoklu fotoiyonizasyon gösterimi. Her bir elektron birbiriyle değişim etkileşimi (exchange interaction) ve klomb ile etkileşim halindedir. Fotoiyonizasyon, N elektrona sahip bir sistemden bir iç kabuk elektronunu o kadar hızlı fırlatır ki dış kabuk elektronlarının gevşemeye vakti kalmaz (bu durumu beta bozunmasına

benzetebiliriz). Bu durumda geriye $N-1$ elektron sayıda uyarılmış bir sistem kalır ve nükleer yük aniden bir birim artar. Ayrıca giden elektron ile geride kalan uyarılmış elektronlar, (elektronlar arasındaki etkileşim nedeniyle) fotoelektronun kinetik enerjisinde azalmaya neden olabilir ve bu durum da fotoelektron kaybettiği kinetik enerji kadar sisteme enerji bırakır ve sistemi uyarır (J. C. . Vickerman ve Gilmore, 2009).



Şekil 4.4: Fotoiyonizasyon süreci; (a) tek foton iyonizasyonu, (b) çoklu foton iyonizasyonu gösterimi.

Uyarılmış bu sistem spektrada ana çekirdek orbit piklere eşlik eden ek pikler olarak **Şekil 4.5**'te görünmektedir. Bu tarz piklere uydu (satellite) pikler denilmektedir. Bu uydu piklerin yarı dolu çekirdek-orbit seviyeleri ekseriyetle geçiş metal ve oksit sistemlerinde gözlemlenmektedir. Eğer pertürbasyon, sistemde bir uyarılmaya referans oluşturuyorsa bu tarz gürültüleri Shake-Up, uyarılmış iyondan bir veya daha fazla dış kabuk elektronun kaybına referans oluşuyorsa bu tarz gürültüleri Shake-Off olarak tanımlayabiliriz (Persson vd., 2001). $N-1$ seviyede uyarılmış bu sistem bir elektron kaybetmiştir ve sistem tekrar taban seviyeye yönelmektedir. Bu nedenle üst orbit seviyeden alt boşalan seviyeye bir elektron geçiş yapar ve momentumun korunumu nedeniyle üst orbitten ayrılan elektron çifti salınım yapar. Bu salınımı yapan fotoelektrona Auger elektronları denilmektedir. Spektrada kendine özgü geniş pikler halinde kendini göstermektedir.



Şekil 4.5: Yüzeyde bulunan Ti, O ve N atomlarına ait Auger pikleri (Kaan ÖZDEMİR, 2012).

Yüzey atomlarının fotoiyonizasyon sonucu salınan fotoelektronları, salınım öncesi vakum ortamında katı içerisinde inelastik saçılımlara neden olurlar. Bu saçılmalar sonucunda çekirdek-orbit seviyeden gelen fotoelektronların oluşturduğu pikin ardından düşük kinetik enerjili geniş inelastik uzamalar (inelastic tail) oluşmaktadır. Çekirdek-orbital piki sonrası numunenin elektronik yapısına göre sistemde değişen düzeyde arka plan sinyali (background signal) oluşur. Bu inelastik saçılmalar katı içerisinde katettikleri mesafe ile doğru orantılı bir şekilde artış gösterir. Bu nedenle fotoelektronları temsili dalga fonksiyonu ya da vakum içerisine ulaşan elektronların sayısında düşüş oluşmaktadır (photoemission-attenuation). Bu sayede incelenen yüzeyin yapısal ve elektronik özellikleri hakkında bilgi edinilmektedir. Bununla birlikte geliştirilen filmlerin kalınlıkları hakkında da bilgi edinilmektedir. Belirli büyüklükte kinetik enerjiye sahip fotoelektronların elde edilen film kalınlığına bağlı olarak yoğunluk değişimi

$$I_s(x) = I_s(0)e^{-\frac{x}{\lambda_s}} \text{ ya da } \ln\left(\frac{I_s(x)}{I_s(0)}\right) = -\frac{x}{\lambda_s} \quad (4.2)$$

denklemleri ile tanımlanır (**J. Vickerman ve Gilmore, 2009**). Denklemlerde tanımlanan $I_s(x)$, x kalınlığında kaplama yapılmış ince filminden geçerek dedektörde gözlemlenen fotoelektron yoğunluğunu göstermektedir. $I_s(0)$ ise üzerinde film kaplaması yapılmamış altaştan gelen fotoelektron yoğunluğunu göstermektedir. Denklemlerde gösterilen λ_s ise ortalama inelastik yolu temsil etmektedir. 4.2’de tanımlanan denklem, altaştan gelen fotoelektronların yoğunluğuna bağlı kaplama yapılan ince filmin kalınlık hesabının yapıldığı denklemdir. Sadece kaplanan filminden gelen fotoelektronların yoğunluğuna bağlı kalınlık hesabı

$$I_f(x) = I_f(\infty)(1 - e^{-\frac{x}{\lambda_f}}) \quad (4.3)$$

denklemlerle yapılmaktadır (**Moulder vd., 1992**). Denklemlerde yer alan $I_f(x)$, x kalınlığında ince filminden dedektöre gelen fotoelektron yoğunluğunu tanımlamaktadır. $I_f(\infty)$ ise **üzerindeki filmin kalınlığından dolayı** altaştan fotoelektron sinyalinin gelmediğini tanımlar. λ_f ise **kaplanan filmdeki seçilen elementten gelen foto elektronların** ortalama serbest yol sabitidir. Burada 4.2 ve 4.3 denklemleri birlikte kullanılarak daha sağlıklı ve hassas kalınlık ölçümlerinin yapılması sağlanabilir. İki denklemin birbirine oranlanması ile elde edilen denklem

$$\frac{I_f(x)}{I_s(x)} = \frac{I_f(\infty)}{I_s(0)} \left(\frac{1 - e^{-x/\lambda_f}}{e^{-x/\lambda_s}} \right) \quad (4.4)$$

olarak tanımlanmıştır (**Moulder vd., 1992**).

Fotoelektron spektroskopisi, kullanılan kaynağın tipine göre farklı isimler almaktadır. Örneğin kaynak olarak X-ışını kullanıldıysa XPS, UV ışın kaynağı kullanıldıysa UPS olarak isimlendirilmiştir. Bununla birlikte hızlandırıcıdan elde edilen 5000 eV ve üstü ışık kaynakları ile yüksek hassasiyetle HRXPS analiz yapılabilmektedir. Ekseriyetle araştırmacılar tarafından, konvansiyonel olan UPS ve XPS analizleri için UV ve X-ışını kaynağının her ikisinin de bulunduğu sistemler tercih edilmektedir. Konvansiyonel enerji türlerine göre cihazları; X-Ray Photoelectron Spectroscopy-XPS, Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy-UPS, Ultraviolet Sinkrotron-UVS ve Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy-HAXPS olarak sıralayabiliriz. **Tablo 4.1**’de cihazların enerji tiplerine göre karşılaştırılması gözlemlenmektedir (**Speranza, 2022**).

Tablo 4.1: XPS, UPS (He I, He II), UV Sinkrotron, HAXPS cihazlarının karşılaştırılması.

	XPS	UPS (He I)	UPS (He II)	UVS	HAXPS
Enerji (eV)	1486,6 (Al K α) 1253,6 (Mg K α)	20,2	40,8	10-10 ²	10 ² -10 ⁴
$\Delta\lambda$ (eV)	0,25 0,7	0,003	0,017	10 ⁻⁴	~0,01
Enerji Çözünürlüğü (eV)	0,28 0,9-1	< 0,1	< 0,1	0,01	0,6
Örnekleme Derinliği (nm)	3-10	0-1,5	0-1,5	0-2	0-20

Farklı enerji kaynaklarına göre cihazlar tasarlanmıştır. Bununla birlikte iki ve daha fazla enerji kaynağına sahip konvansiyonel cihazlar da mevcuttur. Farklı X-ışını enerjisi elde etmek için çoklu anot konfigürasyonu kullanılmaktadır. Enerji tiplerine göre anot kaynağı türleri **Tablo 4.2**'de gösterilmektedir. Çoğunlukla iki anot kullanılmaktadır. Bunları Al ve Mg olarak belirtebiliriz. Bunların içinde de en fazla kullanılanı Al kaynağıdır (**Scudiero, 2006**).

Tablo 4.2: Kimyasal analiz elektron spektroskopisi (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis-ESCA) için anot malzemelerinin karakteristik enerjileri ve çizgi genişlikleri.

Anot Materyal	Emisyon Çizgisi	Enerji (eV)	Genişlik (eV)
Mg	K α	1253.6	0.7
Al	K α	1486.6	0.85
Si	K α	1739.5	1.0
Zr	L α	2042.4	1.7
Ag	L α	2984	2.6
Ti	K α	4510	2.0
Cr	K α	5415	2.1

Daha önce de belirttiğimiz gibi her elementin elektron-orbit dağılımı bir parmak izi gibi karakteristik özellik barındırmaktadır. Bu dağılım fotoelektron spektrumunda tam bir spektra olarak verilmektedir. Bu sayede geliştirilen filmlerin yüzeylerinin kimyasal bileşeninin bağıl konsantrasyonu belirlenmektedir. XPS ölçümleri sonucu elde edilen verilerin nicel değerlendirilmesi, pik alanı ve o alan ile elementin ilgili pikine tabule edilmiş atomik duyarlılık faktörü (Atomic Sensitivity Factor (ASF)) kullanılarak yapılmaktadır.

Çekirdek-orbitale karşılık gelen pikin saniyedeki fotoelektron sayısı

$$I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot \lambda \cdot A \cdot T \quad (4.5)$$

denklemini ile ifade edilmektedir. Denkleminde kullanılan n , birim hacimdeki atom sayısı (cm^3 başına düşen atom sayısı); f , X-ışını akısı ($\text{foton}/\text{cm}^2\text{-sn}$); σ , atomik orbitalin fotoelektrik kesiti (cm^2); θ , fotonun katettiği yol ile dedekte edilen elektron doğrultusu arasındaki açı; λ , fotoelektronların ortalama serbest yolu; A , analiz edilen fotoelektronların geldiği örneğin yüzey alanı; T , numuneden yayınlanan elektronların dedeksiyon verimi olarak tanımlanmıştır. Denklem 4.5'ten birim hacimdeki elektron sayısını çekersek

$$n = I / f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot \lambda \cdot A \cdot T \quad (4.6)$$

denklemin son durumu Denklem 4.6'da tanımlanmıştır. Paydayı atomik duyarlılık faktörü (Atomic Sensitivity Factor-ASF (S)) olarak tanımlarsak, son durumu

$$n = I / S \quad (4.7)$$

denklemini ile ifade edebiliriz. Elementel stokiyometrik hesaplama için

$$n_1/n_2 = (I_1/S_1)/(I_2/S_2) \quad (4.8)$$

denklemini tanımlayabiliriz. Bu denklem tüm homojen örnekler için kullanılabilir. σ ve λ tüm malzemelerde farklılık göstermesine rağmen σ_1/σ_2 ve λ_1/λ_2 oranları neredeyse sabittir. Bu da bizlere spektrometre içerisinde her bir elemente karşılık gelen ASF parametresi oluşturulmasını sağlamaktadır. ASF parametreleri yardımıyla katalitik yüzeylerin elementel oranlaması hesaplanmaktadır (Moulder vd., 1992).

4.2. Döngüsel Voltametri (DV)

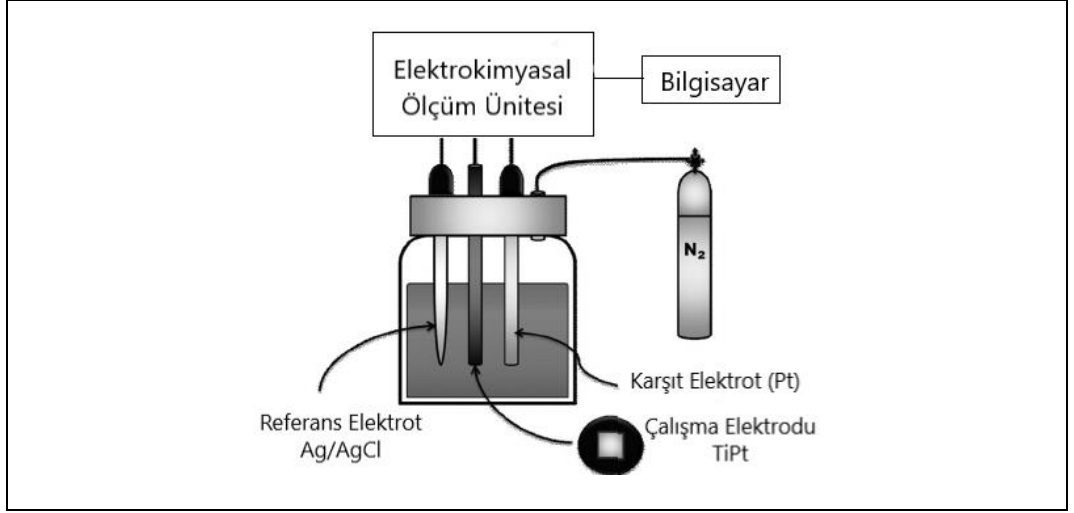
Döngüsel voltametri (DV), bir elektrot-elektrolit arayüzeyinde oluşan elektrokimyasal reaksiyonları inceleyen önemli yöntemlerden birisidir. Bu yöntemle çözelti içerisinde bulunan çalışma elektroduna sabit hızda değişen gerilim uygulanır ve bu gerilim sonucunda bir akım elde edilir. Bu şekilde gerilim-akım eğrileri çizilir.

Gerilim belirli değer aralığında kademeli arttırılır/azaltılır ve belirlenen sınıra ulaştığında tekrar başlangıç gerilim değerine doğru arttırılır/azaltılır. Bu şekilde dōngüsel bir gerilim-akım eğrileri elde edilir. Bu nedenle de dōngüsel voltametri ismini almıştır. DV yōntemi elektrokimyasal sistemlerinin incelenmesinde ucuz ve kolay olması nedeniyle sıklıkla tercih edilen bir yōntemdir.

DV dūzeneęi, çalışma elektrodu, elektrolit, karşıt elektrot ve referans elektrodu olmak űzere dōrt ana yapıdan oluşmaktadır. Çalışma elektrodu ve referans elektrodu arasında oluşturulan gerilim sayesinde çalışma elektrodunda belirli seviyede akım oluşmaktadır. Çalışma elektrodunda oluşan bu akım potansiyometreden geçirilerek karşıt elektroda iletilir. Potansiyometre aracılığı ile elde edilen potansiyel-akım verileri bilgisayara aktarılır. DV yōnteminde elektrolit (asidik, alkali ve bakır tuzu) içerisinde katalizōr yūzeyine adsorbe olan hidrojen atomları kullanılarak elektrokimyasal aktif yūzey alanı hesaplanmaktadır.

Çalıřmada kullanılan platin ve titanyum ara-katman destekli platin katalitik yūzeylerde bulunan platin bařına dūřen aktif yūzey alanın (m^2/g_{Pt}) hesabı için çalıřma elektrodu olarak kullanılan numune tutucu içerisine katalitik film kaplanmış olan gaz difūzyon tabakası, katalitik film elektrolite temas edecek řekilde yerleřtirilir. Bu çalıřmada karbon kâęıt elektrot altlık kullanılmıřtır. Bu tip elektrot tercih edilmesinin nedeni yūksek kimyasal dirence, yūksek iletkenlięe sahip olması ve PEMYH’de doęrudan kullanılabilmesidir.

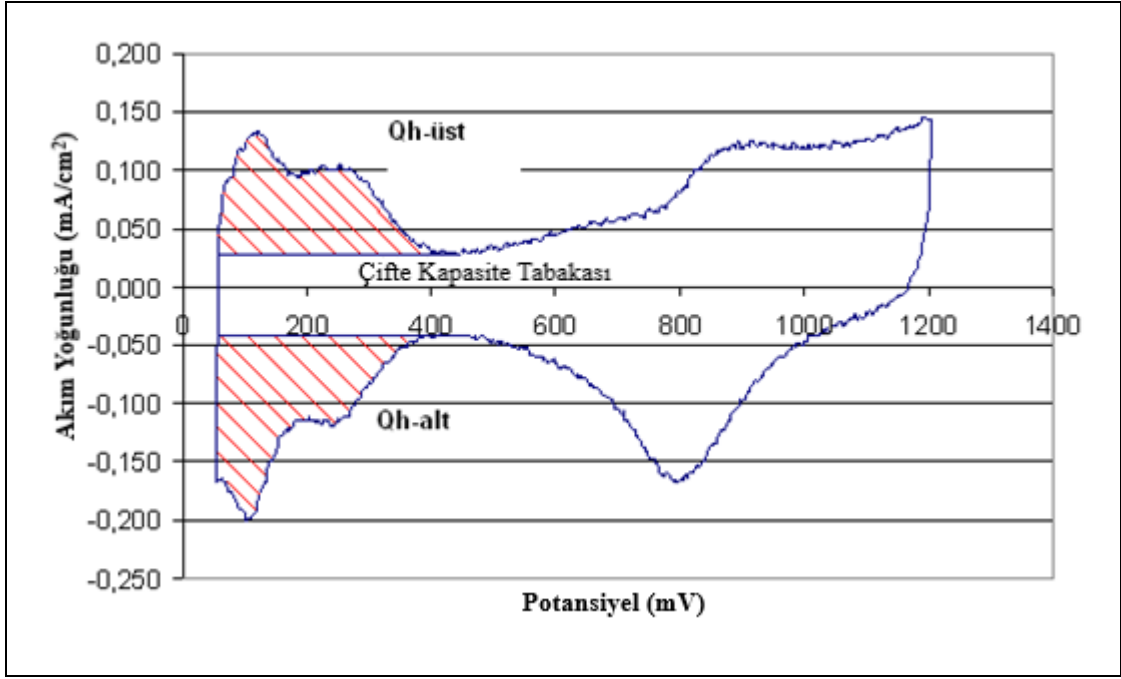
řekil 4.6’daki gibi DV analizi için hazırlanan çalıřma elektrodu, karřıt elektrot (Pt) ve referans elektrodu sıvı bir elektrolit içerisine daldırılır. Referans elektrodu olarak, yūksek deęiřkenli yoęun akım reaksiyonlarına dayanıklılıęı nedeniyle Ag/AgCl tercih edilmiřtir (**Suzuki vd., 1998**). DV analizlerinde ekseriyetle sūlfūrik asit ve sūlfūrik aside oranla iyonik adsorpsiyon oranı yūksek olan perklorik asit elektrolit kullanılmaktadır (**Łosiewicz vd., 2017**); ancak alıřmamızda 0,5M sūlfūrik asit kullanılmıřtır.



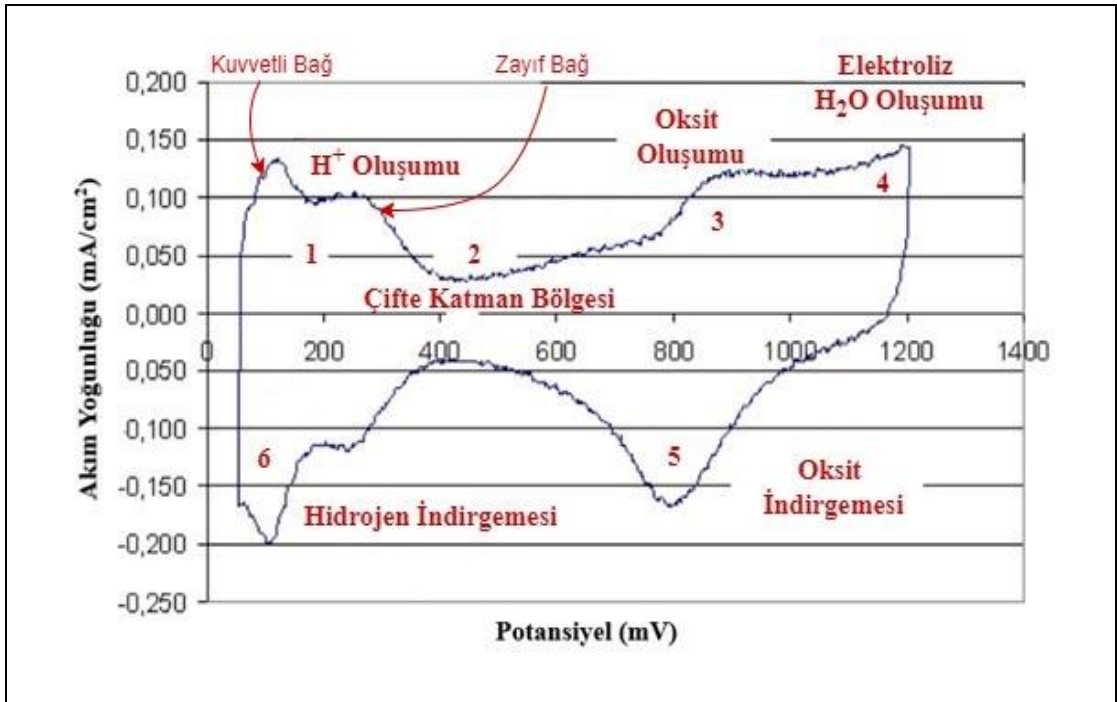
Şekil 4.6: Döngüsel voltametri deney düzeneği çalışma şeması.

Çalışma elektrodu, referans elektrot ve karşıt elektrot DV sistemine bağlı bir potansiyometreye bağlanır. Potansiyometre ile elektrokimyasal hücreye döngüsel voltametri deneyleri yapılmıştır. Döngü, standart hidrojen elektroda göre 0-1.2 V gerilim değerleri arasında yapılmaktadır. Yüzey tarafından adsorblanan hidrojenin serbest bırakıldığı alanlarda (platin tepcikleri) **Şekil 4.7**'de gözüken çift kutuplu tabaka bölgesinin üst kısmında kalan alan, tarama hızı ve yükleme miktarı dahil edilerek oluşturulan denklemle elektrokimyasal aktif yüzey alanı (EAYA) hesaplanmaktadır (**Brightman vd., 2013**).

$$EAYA = \frac{Akım * Zaman}{0.21 \left(\frac{\mu C}{cm^2_{Pt}} \right) * Yükleme Miktarı (\mu g)} \quad (4.9)$$



Şekil 4.7: Döngüsel voltametri eğrisi; Qh-üst: Hidrojenin yüzeye tutunduğu alan, Qh-alt: Hidrojenin yüzeyden ayrıldığı alan (Kaan ÖZDEMİR, 2012).



Şekil 4.8: Döngüsel voltametri deneyi sonrası oluşan reaksiyonlar (Kaan ÖZDEMİR, 2012).

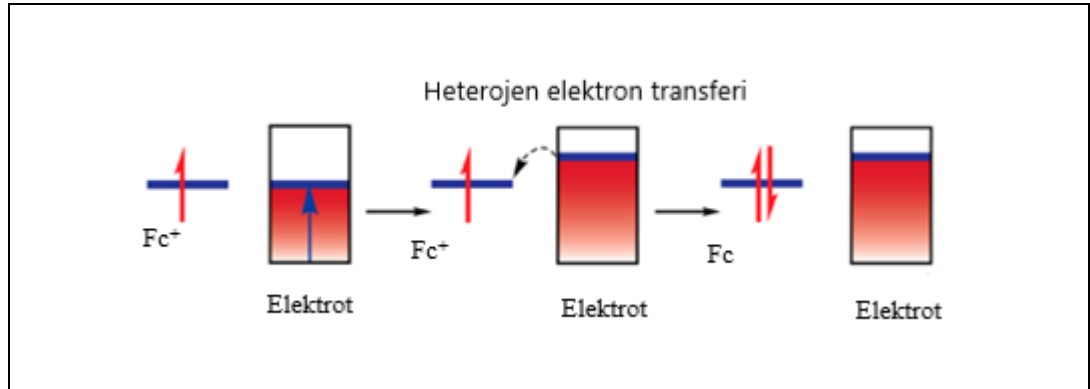
- Çifte Katman Bölgesi
- $M + O_2 \rightarrow MO_x$
- $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$
- $MO_x \rightarrow M + \frac{1}{2}O_2$
- $2H^+ \rightarrow H_2$

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi reaksiyonların oluştuğu bölgeler numaralarla tanımlanmıştır. Tarama aralığı 0.04-1.2V tarama hızı ise 100 mV.s⁻¹ olarak belirtilmiştir. 1 ve 6 nolu bölgeler (0.04-0.4V aralığı) katodik tarama için hidrojenin metal yüzeyine adsorpsiyonunu, anodik tarama için ise desorpsiyon gözlemlenmiştir. 2 nolu bölge (0.4-0.8V aralığı) ise çift katman bölgesidir ve bu bölge şarj ve deşarj bölgesi olarak tespit edilmiştir. Şarj ve deşarj süreçlerinde daha yüksek akım elde etmek için bu bölgenin daha kalın olması gerekmektedir. Çifte katman yapısı, bir dielektrikle ayrılmış iki yüklü alandan oluşan bir elektrik kondansatörüne benzer ve kalınlığı 50 nm'ye karşılık gelmektedir. Bununla birlikte metal yüzeyi, adsorbe olunan yapılardan arınmış olarak gözlemlenmiştir. 4 nolu bölge (0.8V üstü) ise anodik taramada oksit oluşumu gözlemlenmiştir (**Lowde vd., 1978**). 0.5 M H₂SO₄ çözelti içerisinde çok kristalli platin foil için DV analizi yapılmış ve adsorpsiyon pikine karşılık 0.1V desorpsiyon pikine karşılık olarak 0.26V gerilimleri elde edilmiştir (**Ross, 1981**). Hidrojenin 0.1 ve 0.26V piklerine karşılık gelen bağlanma şekli sırasıyla zayıf ve kuvvetli olarak tanımlayabiliriz. Bu tanımlama, hidrojenin platinin (111) yüzeyinde zayıf ve (100) yüzüne kuvvetli bağlanmasıyla ilişkilendirilmiştir (**de Becdelièvre vd., 1990; Gómez ve Clavilier, 1993; Rice vd., 1998**).

Yaptığımız deneysel çalışmada DV ölçümleri normal koşullarda 199 mV başlangıç gerilime sahip olması gerekirken deney sırasında kullandığımız referans elektrodu (Ag/AgCl) nedeniyle gerilim 170 mV'ye kaydığı gözlemlenmiştir. Bu nedenle SHE'ye göre 0-1190 mV olacak şekilde tekrar düzenlenmiştir. Çalışmada döngüsü 1020 mV'de sonlandırılması gerekirken kaymadan dolayı 1190 mV'de sonlandırılmıştır.

4.2.1. Elektrot-Elektrolit Ara Yüzeyi

Heterojen reaksiyonlar elektrot ve elektrolitin farklı elektronik konfigürasyonuna sahip olan ve dolayısıyla farklı yük taşıyıcılarına sahip olan reaksiyon türleridir. Bu yük taşıyıcılar elektrotta elektron iken elektrolitte ise iyonudur. Döngüsel voltametri yöntemiyle bu heterojen reaksiyonların ölçümleri yapılmaktadır. Elektrot yüzeyi ve elektrolit arasında gerçekleşen reaksiyonlar bu yöntemle incelenmektedir. Bu reaksiyon elektrot yüzeyindeki elektronların enerjisi, potansiyostat aracılığıyla yönetilmektedir. **Şekil 4.9'**da elektrottaki elektronların enerjisinin bir potansiyostat tarafından kontrol edilmesi temsil edilmektedir. Elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon elektrotta uygulanan gerilim ile yönetilmektedir. Elektrotta uygulanan gerilimle yeterli enerjiye ulaşmış elektron, elektrolitte bulunan düşük enerji seviyesindeki iyonlarla eşleşme eğilimine girmektedir. Bu şekilde elektron alan kısım redoks tepkimesiyle indirgenmiş tersi durumlar için yükseltgenmiş olacaktır (**Elgrishi vd., 2018**).



Şekil 4.9: Heterojen indirgeme reaksiyonu. Fe^{+} 'nın Fe 'ye heterojen indirgenmesi. Elektrottaki elektronların enerjisi potansiyostat tarafından kontrol edilir; elektron transferi uygun hale gelinceye kadar enerjileri artırılıp/azaltılır.

Heterojen reaksiyonlarda elektrot-elektrolit ara yüzeyinde elektron geçişi olmasa dahi belirli seviyede akım gözlemlenebilmektedir. Bu tarz akımlara faradaik olmayan akım denilmektedir. Bu durumda elektrot-elektrolit ara yüzeyi kapasitör gibi davranır ve yük birikmesi oluşur ve bu tarz akımlara şarj akımı da denilmektedir (**Biesheuvel vd., 2018**).

Heterojen elektron transferlerini içeren reaksiyonlarda elektrot-elektrolit ara yüzeyi önemli rol oynamaktadır. Heterojen katalizör içeren elektrokimyasal reaksiyonlarda, elektrot-elektrolit ara yüzeyi kütle transfer sürecini yönetmektedir ve bu durum katalizör kinetiğini belirler (Zhang, 2008).

4.3. Döner Disk Elektrot Yöntemi

Döner disk elektrot yöntemi katalizörlerin reaksiyon kinetiğinin ölçümünde kullanılmaktadır. Bu yöntemde elektrot elektrolit içerisinde döndürülerek potansiyel ve akımı etkileyen etmenler ortadan kaldırılır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta elektrodun döndürülmesiyle kütle transferi ortadan kaldırılır ve bu şekilde sınırlayıcı bir akım değeri elde edilir. Elektrot dönüşü hızlandırılarak akım negatif yönde yükseltilir. Sonuç olarak döndürme hızına oranla değişen sınırlayıcı akım değerleri incelenir. Sınırlayıcı akımdaki değişimler ile indirgenme stokiyometrisini tanımlayan Levich katsayısı tespit edilmektedir. Elde edilen katsayı değeri elektrolite bağlı olarak Levich katsayısı ile karşılaştırılmaktadır. Dolayısıyla elde edilen katsayıların oranları sayesinde elektrot yüzeyinde oluşan reaksiyon sonucu 2 elektron transferi mi yoksa 4 elektron transferi mi oldu tespit edilebilir. Sonuç olarak H₂O ve H₂O₂ oluşumları hakkında fikir edinebilmekteyiz. Bununla birlikte Levich katsayısı ve döndürme hızı perspektifinde kinetik akım tespit edilebilmektedir. Kinetik akım değeri denklem 4.10'da görüldüğü gibi disk akımı hesabıyla elde edilebilmektedir (Treimer vd., 2002).

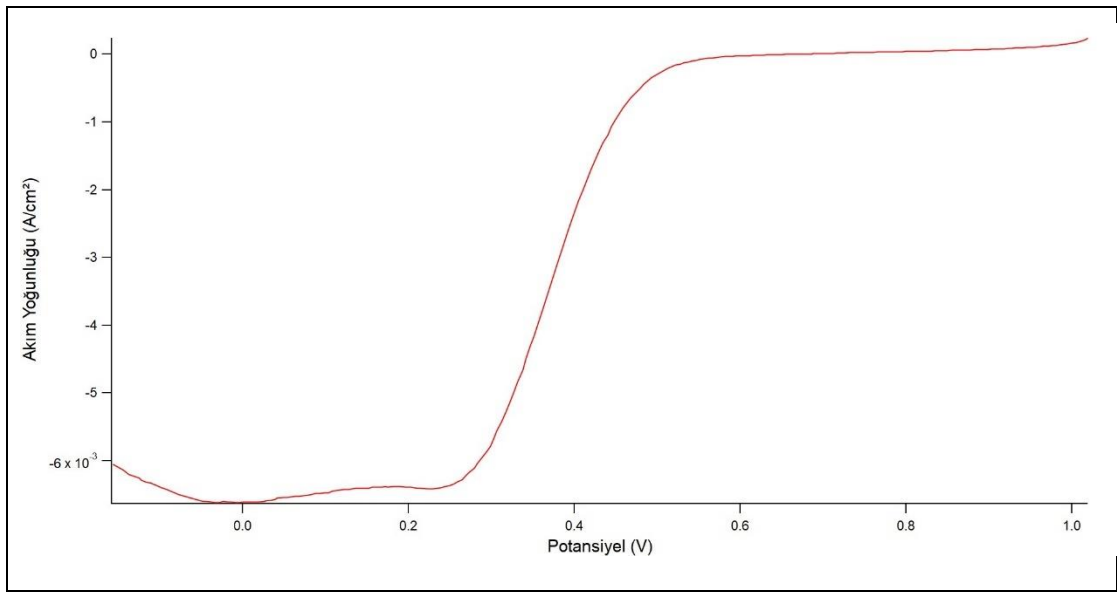
$$\frac{1}{i_k} = \frac{1}{i} - \left(\frac{1}{i_f} + \frac{1}{i_d} \right) = \frac{1}{i} - \left(\frac{L}{n_e F C_f D_f} + \frac{1}{B w^{1/2}} \right) \quad (4.10)$$

Eşitlikte yer alan i_d , elektrot yüzeyinde dönmeden bağımsız bir şekilde sabit kalan elektrolit sebebiyle oluşan sınırlayıcı akım; n_e , transfer olan elektron sayısı; F , Faraday sayısı; D_f , O₂ gazının membrandan (Nafyon) yayılma katsayısı ($1,9 \times 10^{-9}$ m²/s); B , Levich katsayısı; w , elektrodun dönme hızı (Treimer vd., 2002).

Teorik Levich katsayısı ise denklem 4.11'deki eşitlikten hesaplanmaktadır (**J. Kim ve Bard, 2016; Treimer vd., 2002**).

$$B_t = 0,62 \cdot n_e F S D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_0 \quad (4.11)$$

Eşitlikte n_e , transfer olan elektron sayısı; F , Faraday sabiti; S , elektrot yüzey alanı; D , elektrolit difüzyon katsayısı; ν , elektrolit viskozitesi; ω , elektrodun dönme hızı; C_0 , elektrolit O_2 konsantrasyonu.



Şekil 4.10: Döner Disk Elektrot polarizasyon eğrisi.

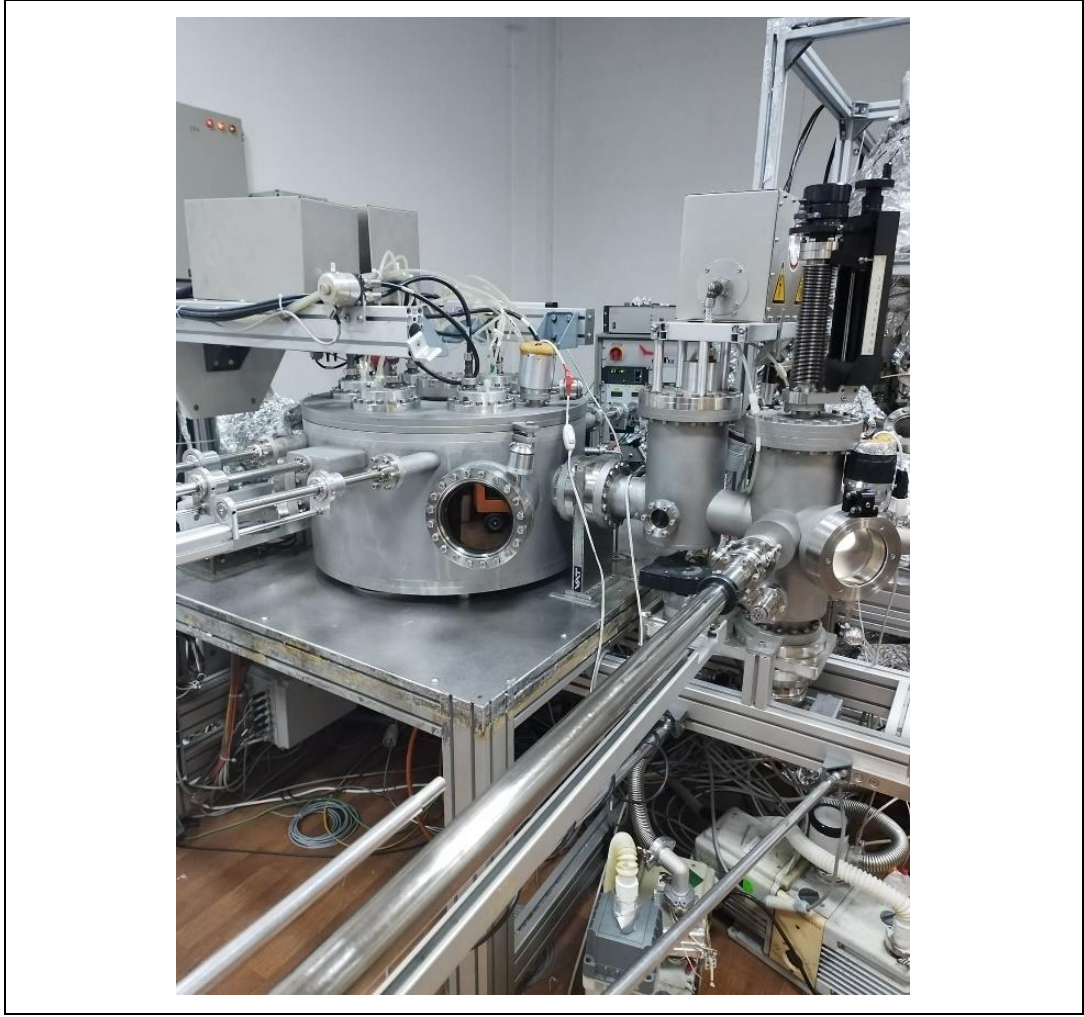
5. DENEYSEL SONUÇLAR

Altlık karbon kâğıt ile platin arasında destek tabakası olarak titanyum yüklemesi yapılmıştır. Bu etkileşimin yakıt hücrelerinde verim ve dayanıklılık açısından değişimleri gözlemlemek için karbon kâğıt altlık ile Pt tabakası arasına farklı kalınlıklarda Ti ara destek tabakası kaplanmıştır. Elde edilen numuneler atmosfer ortamına çıkarılmadan, vakum ortamında XPS analizi yapılarak spektrumlar elde edilmiştir. Elde edilen spektrumlar kompozit malzemenin yapısı ve morfolojisi hakkında bilgi vermektedir. Numunelerin katalitik performansı için DV analizi yapılmıştır. Pt kümelenmesinin Ti ara destek katmanı üzerinde dağılışı ve partikül boyutları SEM ile analiz edilmiştir.

5.1. Sabit Pt Katalizör Yüzeylerine Destek Tabakası Olarak Farklı Yüklemelerde Titanyum Filmlerin Geliştirilmesi

UHV-Magnetron Saçtırma sistemi kullanılarak Ti kaplama parametrelerinin optimize edilmesi için bir ön çalışma yapılmış ardından Ti kaplama parametreleri belirlenmiştir. Kaplama esnasında hedef ile altlık arası mesafe 100 mm olarak belirlenmiştir. Kaplama aşamasında 5×10^{-3} mbar Argon basınç değerleri 2.0 sccm gaz akışı ile elde edilmiştir. Bu koşullarda 49 Watt güç uygulandığında saniyede 0.4 Å kaplama kalınlığı elde edilmiştir.

Titanyum ara katmanlı ultra ince platin katalitik filmler **Şekil 5.1**'de görülen BesTec 222 UHV marka UHV-Magnetron Saçtırmalı kaplama tekniğiyle 50 Volt Puls DC güç kaynağı kullanılarak mikro gözenekli Vulcan-XC72 ile kaplı olan hidrofobik karbon kâğıt üzerine kademeli bir şekilde arttırarak titanyum yüklemesi yapılmıştır. Hazırlanan numuneler Ti00, Ti33, Ti99 olarak tanımlanmış ve birinci numuneye titanyum kaplaması yapılmamış diğer iki numuneye ise sırasıyla 33Å ve 99Å kalınlıkta titanyum kaplama yapılmıştır. Bir sonraki aşamada bu üç numunenin üzerine 10 Watt DC güç kaynağı ile $22 \mu\text{g.cm}^{-2}$ sabit platin yüklemesi yapılmıştır. Titanyum tabakasının platin ince filminin yüzeye tutunmasını arttıracak etki göstermesi ve elektrokimyasal etkinliğinin arttırılmasında katkı sağlaması bu tezin ana fikrini oluşturmaktadır.

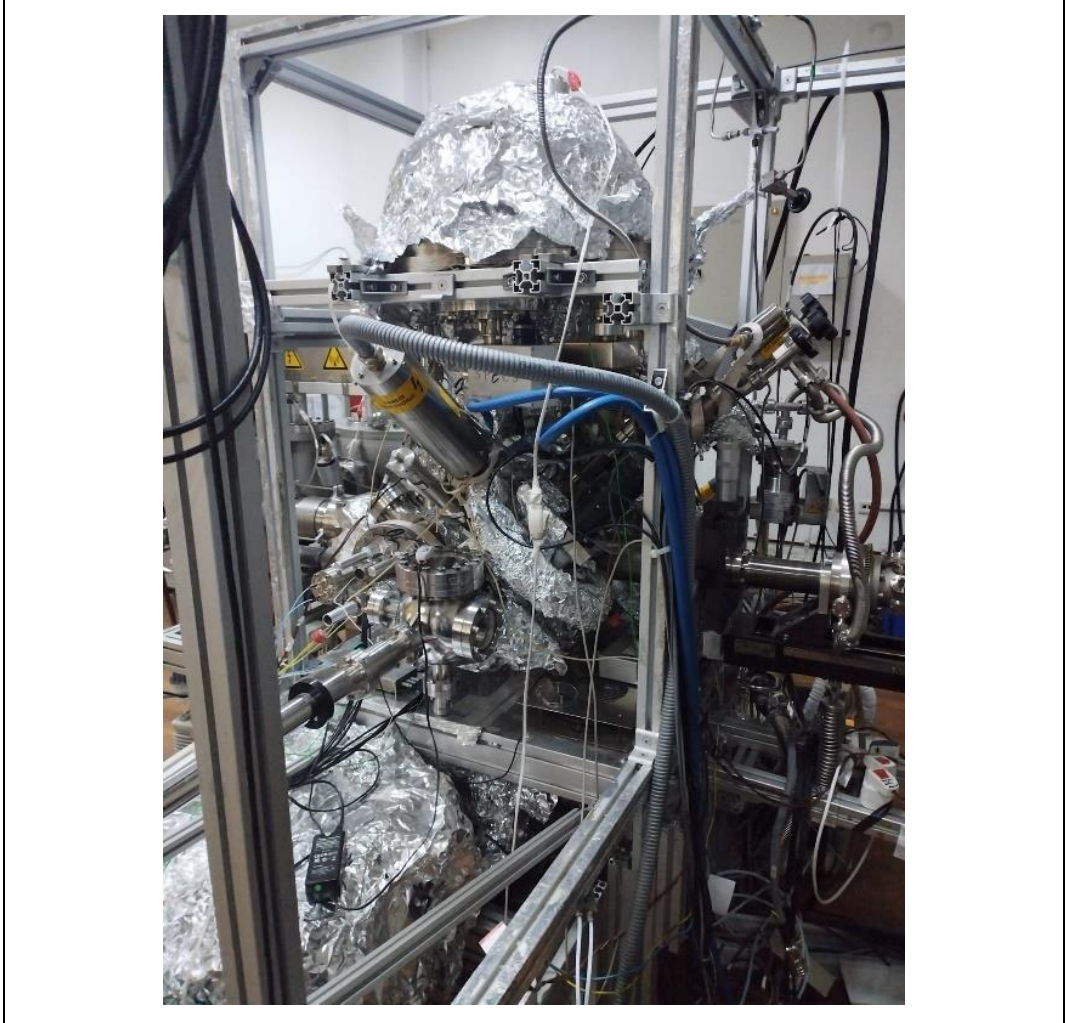


Şekil 5.1: BesTec 222 UHV marka UHV-Magnetron Saçtırmalı kaplama sistemi.

5.2. Ti Destek Tabakalı Pt Katalitik Filmlerin XPS Yüzey Analizleri ve Karşılaştırması

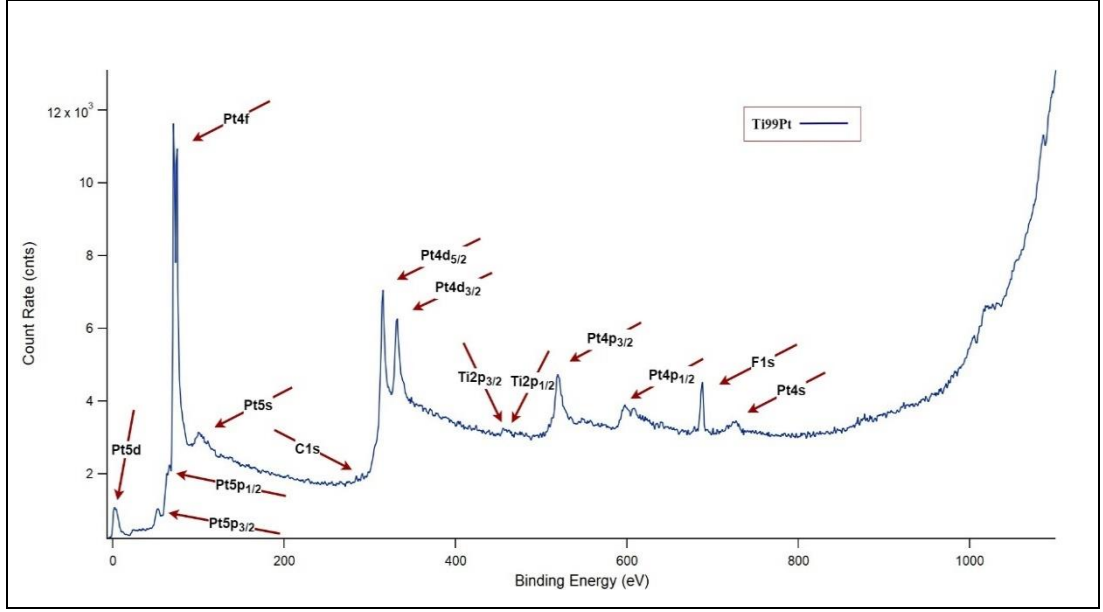
UHV şartlarında Magnetron Saçtırma yöntemi ile kaplanan katalitik yüzeyler atmosfer ortamına çıkarılmadan XPS analizi için 10^{-10} mbar vakum şartlarına sahip analiz odasına alınmıştır. XPS analizinde iki farklı enerjiye sahip (1486.6 eV ve 1254.6 eV) katot kaynağı (sırasıyla $AlK\alpha$ ve $MgK\alpha$) kullanılmaktadır. Kullanılan enerji kaynağına karşın elde edilen foto elektronlar yaklaşık 6-10 nm derinlikte yüzey incelemesi yapılabilir. Yapılan çalışmada XPS analizinde analizör olarak **Şekil 5.2**'de görülen Specs firmasının “Phobus 150” kullanılmıştır. Analizörden elde edilen spektrumlar doğrultusunda yüzey elementel

karakterizasyonu, film kalınlık kalibrasyonu, derinlik analizi (depth profiling) ve haritalama (mapping) yapılabilir.



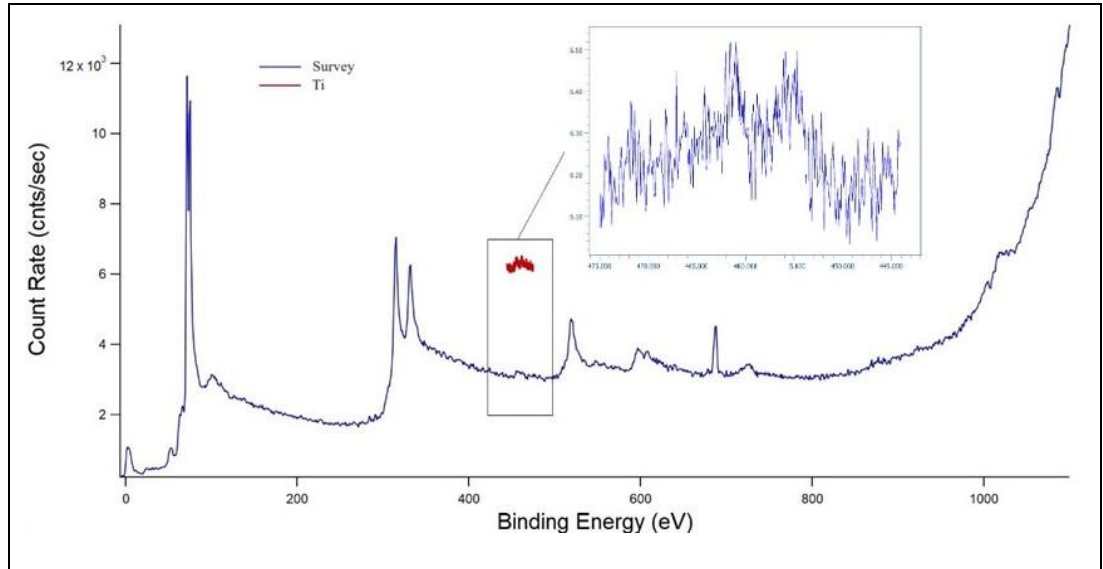
Şekil 5.2: XPS analizi için Specs firmasının “Phobus 150” analizörü.

Şekil 5.3’te görüldüğü gibi Ti99Pt (karbon kâğıt üzerine 99 Angström Ti yüklemesi üzerine Pt kaplama) kodlu numunenin yüzeyine sadece saf olarak Pt kaplanmıştır. Grafikte belirgin bir şekilde Pt’nin farklı orbital seviyelerinden gelen fotoelektronların pikleri gözlemlenmiştir. Grafikte gözlemlenen bir diğer pik ise flor (F) atomundan gelen fotoelektronlardır. Altaş olan karbon kâğıdın (karbon-C) piki 285 eV olmasının yanında grafikte gürültü seviyesinde gözlemlenmiştir. Bununla birlikte yine gürültü seviyesinde Ti pikleri de gözlemlenmiştir. Başka herhangi bir elementin izine rastlanamamıştır. Bu da kaplamanın temiz gerçekleştiğini göstermektedir.



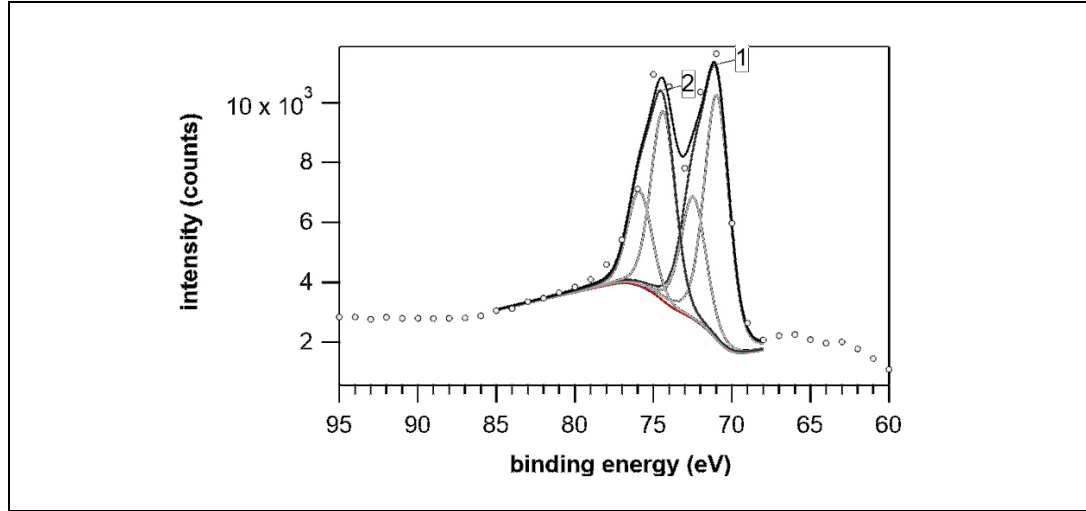
Şekil 5.3: Ti99Pt oda sıcaklığında XPS taraması sonucu.

Şekil 5.4'te görüldüğü gibi Ti99 (99Angström Ti yüklemesine karşın) kodlu numune en fazla titanyum içeriğine sahip olmasına rağmen Ti katmanından fotoelektronlar gözlemlenememiştir, zira 10nm'lik bir Pt yüklemesi Ti katmanının fotoelektronlarının dedektöre ulaşmasını perdelemiştir. Ti'nin ana piki olan Ti2p_{3/2} orbitalinin bağlanma enerjisi 454 eV olması gereken pik formasyonu gürültü seviyesinde görülmesinden ve analiz-kıyas çalışmasını güçleştirmesinden dolayı üst tabakadan gelen sadece Pt4f piklerindeki değişimler üzerinde durulmuştur.



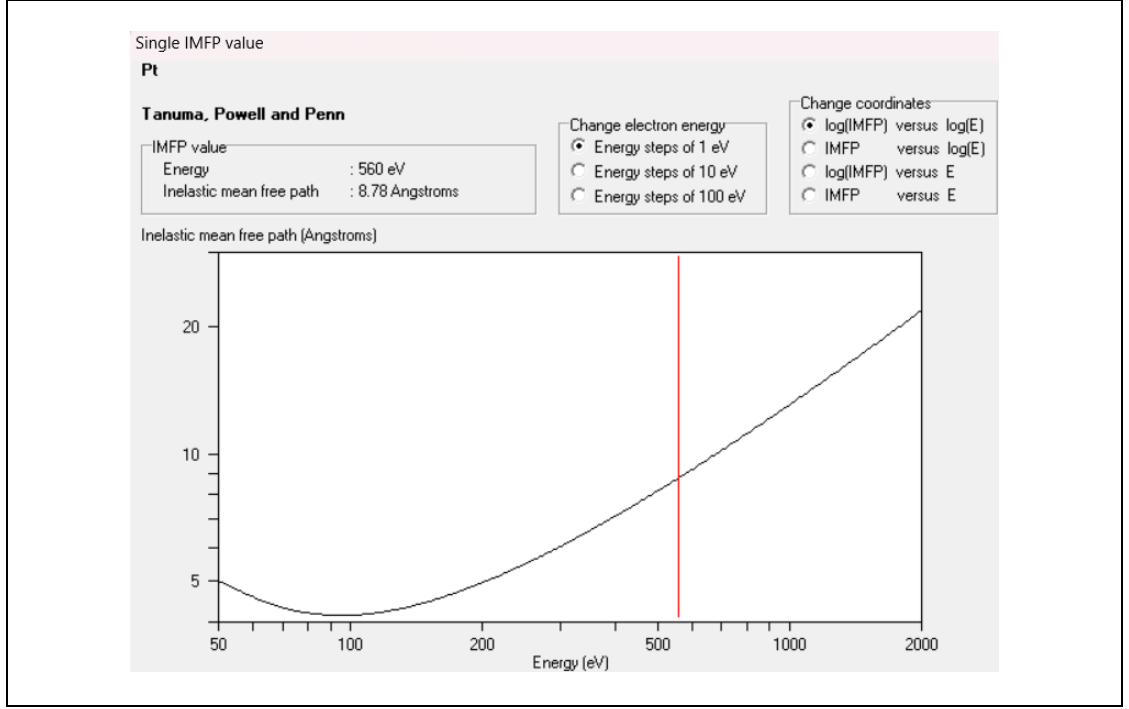
Şekil 5.4: Ti99Pt oda sıcaklığında XPS taraması sonucunda Ti2p orbitalinden gelen fotoelektronlar gürültü seviyesinde görülmektedir.

XPS taraması sonucu elde edilen veriler Igor Pro 9.05 sürümlü program kullanılarak çizdirilmiş ve background fonksiyonu bulunmuştur. Bu şekilde piklerin altında kalan alanlar en az hatayla hesaplanarak karşılaştırma yapılmıştır. Örnek olarak Ti99Pt numunesi için XPS grafikleri ve fit sonucu elde edilen pikler verilmiştir (**Şekil 5.5**).



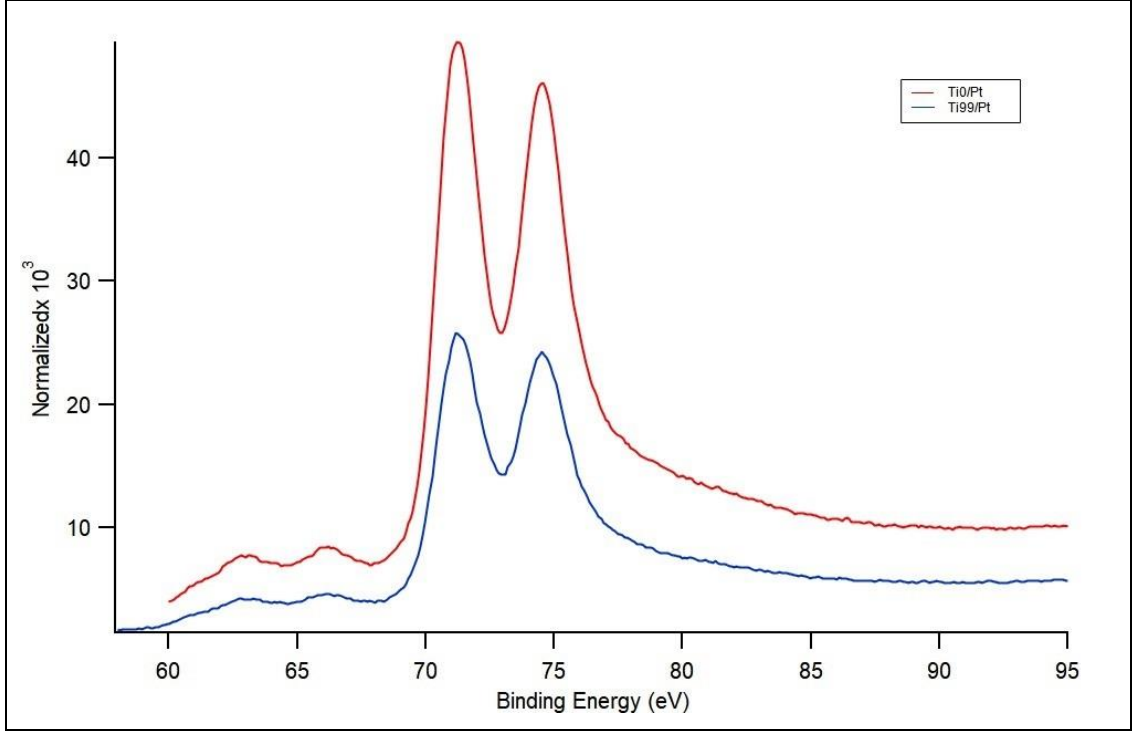
Şekil 5.5: Pt 4f pikleri için hassas XPS taraması ve fit çalışması.

Ti-Pt arayüzeyinde Ti yüzeyinden ayrılan fotoelektronların Pt ortamında ilerlerken sahip oldukları ortalama serbest yolları (inelastic mean free path-IMFP) hesaplanmıştır. Hesaplama, varsayımsal olarak Ti2s ve auger elektronlarının bağlanma enerji seviyeleri kullanılarak Pt ortamında maksimum gidebilecekleri yol hesaplanmıştır. IMFP, bir altaş üzerine yapılan kaplamada, altaştan kopan fotoelektronların elastik olmayan çarpışmaya kadar aldıkları yol olarak tanımlayabiliriz. Bu hesaplama TPP (Tanuma, Powell ve Penn) metodu kullanılarak yapılmıştır. Çalışmamızda IMFP hesabı için NIST (National Institute of Standards and Technology) tarafından geliştirilen “NIST Electron Inelastic Mean Free Path Database Version 1.2” kullanılmıştır. **Şekil 5.6**’da görüldüğü gibi IMFP değerleri Pt ortamında, 560 eV bağlanma enerjisine sahip Ti2p3/2 fotoelektronların katettikleri yol 8.78 Å olarak hesaplanmıştır. Hesaplar sonucunda Ti destek katmanından kopan fotoelektronların Pt ortamında en fazla ilerleyebileceği derinliğin 8.78 Å olduğu tespit edilmiştir; ancak Pt tabakasının kalınlığının 103 Å olması sebebiyle Ti görünmemesi gerekirken, Ti pikleri spektrumda gürültü seviyesinde gözlemlenmiştir. Bunun nedeni Pt kaplamanın yüzeye tabakalar halinde değil tam tersi “cluster” lar halinde formasyonlar oluşturarak tutunmasıdır.



Şekil 5.6: Pt ve Ti ortamında fotoelektronların sahip oldukları ortalama serbest yolların (inelastic mean free path-IMFP), NIST Electron Inelastic Mean Free Path Database Version 1.2 programında hesaplanması ve sonuçları.

Ti ve Pt arasında oluşacak etkileşimi gözlemlemek amacıyla 99 Å Ti ara destekli Pt ve titanyumsuz Pt numunelerinin XPS sonuçları normalize edilmiş olarak **Şekil 5.7**'de karşılaştırılmıştır. Şekilde görüldüğü gibi Ti100Pt ile Ti99Pt numunelerinin Pt4f_{7/2} ve Pt4f_{5/2} pikleri arasındaki enerji farklarında 0,05 eV'lik kayma oluşmuştur. Bu düşük oranlı kayma Ti ve Pt elektronları arasında zayıf bir etkileşim olduğunu bizlere göstermektedir. Şekilde gözüktüğü gibi Pt'nin ana pikleri 4f_{7/2} ve 4f_{5/2} orbitalinden gelen orbit elektronlarının gösterimidir. Orbit seviyesinde bulunan bu elektronlar, zayıf etkileşimden düşük seviyelerde etkilenmektedir.



Şekil 5.7: Ti00Pt ile Ti99Pt numunelerinin $Pt4f_{7/2}$ ve $Pt4f_{5/2}$ pikleri arasındaki enerji farklarında 0,05 eV’lik kayma gözlemlenmiştir.

5.3. Ti Destek Tabakalı Pt Katalitik Filmlerin Döngüsel Voltametri Sonuçları

Magnetron saçtırmalı kaplama tekniği ile gaz difüzyon tabakası olarak kullanılacak olan karbon kâğıt üzerine ara katman olarak titanyum üstüne platin kaplanarak örnekler hazırlanmıştır. Deneyler sırasında kullanılan elektrolit 0,5M sülfürik asittir. Elektrolit hazırlığında 18,2 Mohm dirence sahip ultra-saf su, %95-98 saflıkta sülfürik asit kullanılmıştır. Elektrolit, her deney günü için taze saf-su ile tekrar hazırlanmıştır. 250mL balon joje içerisine 150mL saf su eklenip manyetik karıştırıcı çalıştırılmış, asit ilavesi ise çözeltinin ısınmasına izin vermeyecek bir hızda gerçekleştirilmiştir. Daha sonra kabın içinde bulunan teflon kaplı manyetik balık, bir magnet yardımı ile balon jojenin 250mL çizgisinin üstüne çekilmesinin ardından çözeltinin seviyesi yine saf su ilavesi ile 250 mL’e tamamlanmıştır. Takibinde de çözelti en az bir saat kabın boynunda vorteks oluşturacak bir hızda karışmaya bırakılmıştır. Deneyler sırasında tek tüp, seramik fritli Ag/AgCl referans elektrot; Pt tel karşıt elektrot, elektrokatalitik ince film ise çalışma elektrotu kullanılmıştır. Çalışma elektrodu ise teflon ve paslanmaz çelikten ekibimiz tarafından tasarlanıp üretilmiş katalitik ince film tutucu ile döner disk elektrot şaftına yerleştirilmiştir. DV deneyi öncesi elektrolit içerisinde

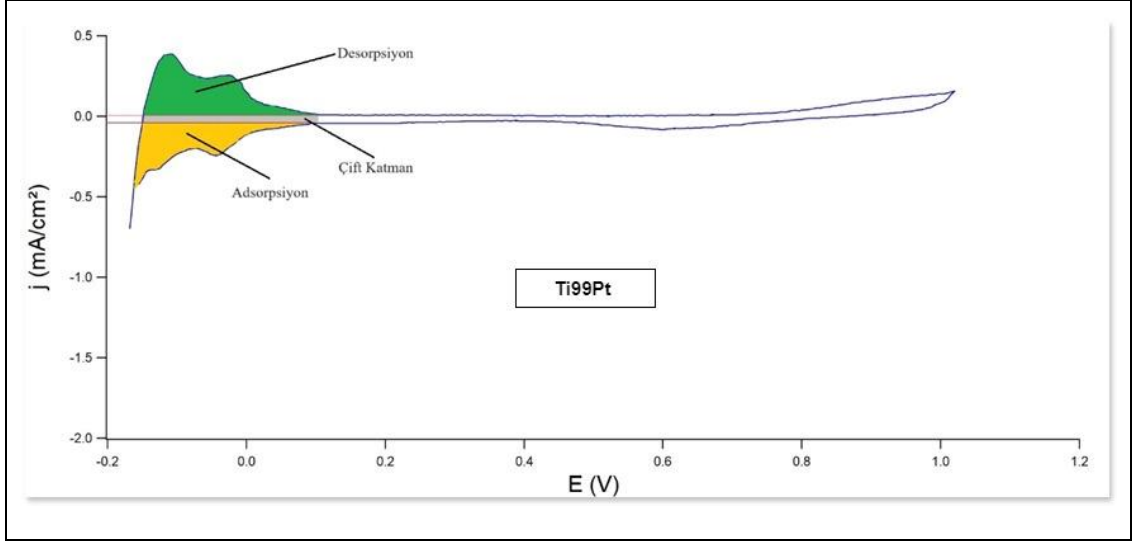
bulunan serbest oksijen ve diğer gazları çalışma ortamından uzaklaştırmak için 25 dakika boyunca çözelti içerisinde argon gazı geçirilmiştir. Her bir numune üstünde 500 mV/s tarama hızında 201 segment şartlandırma yapılmıştır. Ölçümler ise 100 mV/s tarama hızında üç defa tekrarlandı. DV deneyimizin amacı hazırladığımız ultra ince katalizörlerimizin aktif yüzey alanlarını hesaplamamızdır. Bu hesaplamalarda PineResearch'e ait, bipotansiyostatın kontrol yazılımı olan Aftermath ilgili alan için yük geçişi hesaplamaları için kullanılmıştır. Yük geçişlerinin tespit edilmesinin ardından elektrokimyasal aktif yüzey alanı hesaplamaları aşağıda ifade edilmiş olan denklem doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Aktif yüzeyi alanı için kullanılan denklem 5.1'de gösterilmiştir. Ayrıca kullanılan deney seti **Şekil 5.8**'de gösterilmiştir.



Şekil 5.8: Döngüsel voltametri deney seti.

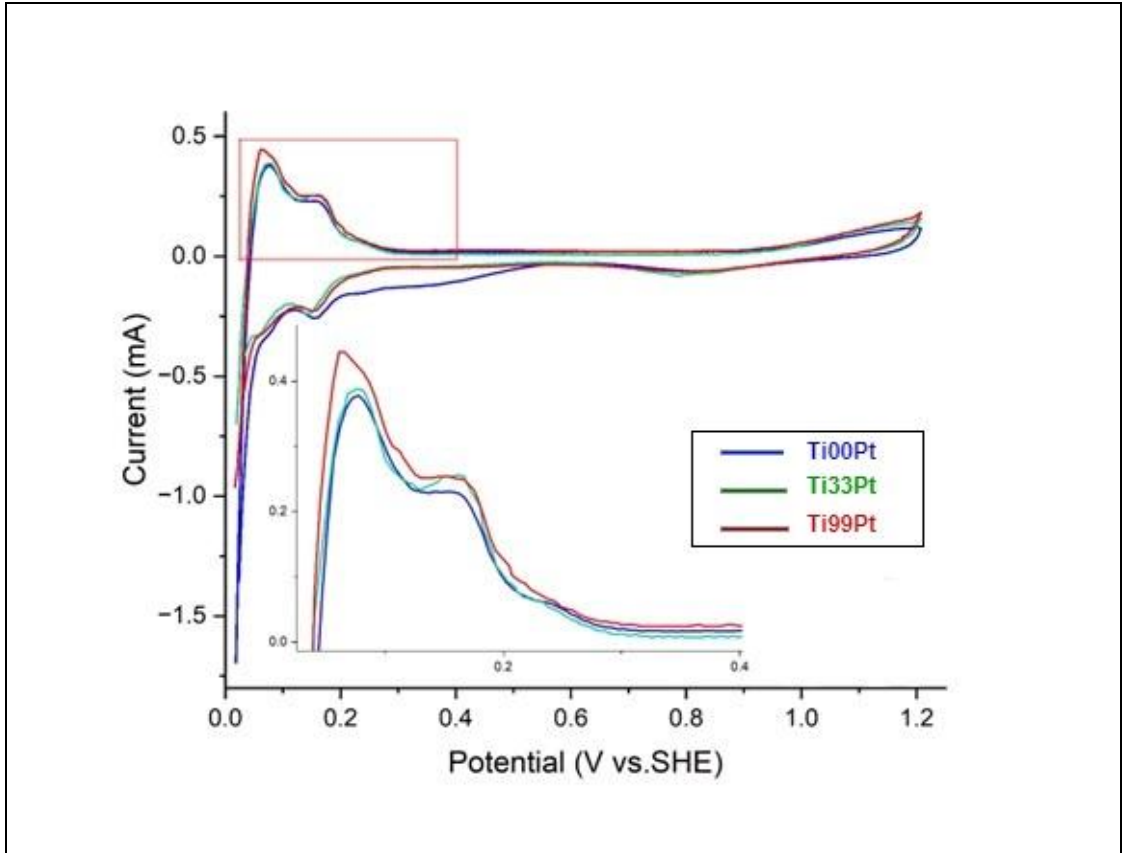
$$\frac{Akım*Zaman}{0,210 \left(\frac{\mu C}{cm^2_{Pt}} \right) * Yükleme Miktarı (\mu g)} = \frac{m^2}{g_{Pt}} \quad (5.1)$$

EAYA hesabı için **Şekil 5.9**'da yeşil ve sarı alanda görüldüğü gibi hidrojen desorpsiyon (yeşil) bölgesinden hesaplama yapılmıştır.



Şekil 5.9: Elektrokimyasal aktif yüzey alanı (EAYA) için kullanılan yeşil ve sarı bölgeler .

Şekil 5.10'da EAYA için kullanılacak alanlar hesaplanmış ve titanyumun aktif yüzey alanında artışa katkısının olduğu **Tablo 5.1'**de gösterilmiştir.



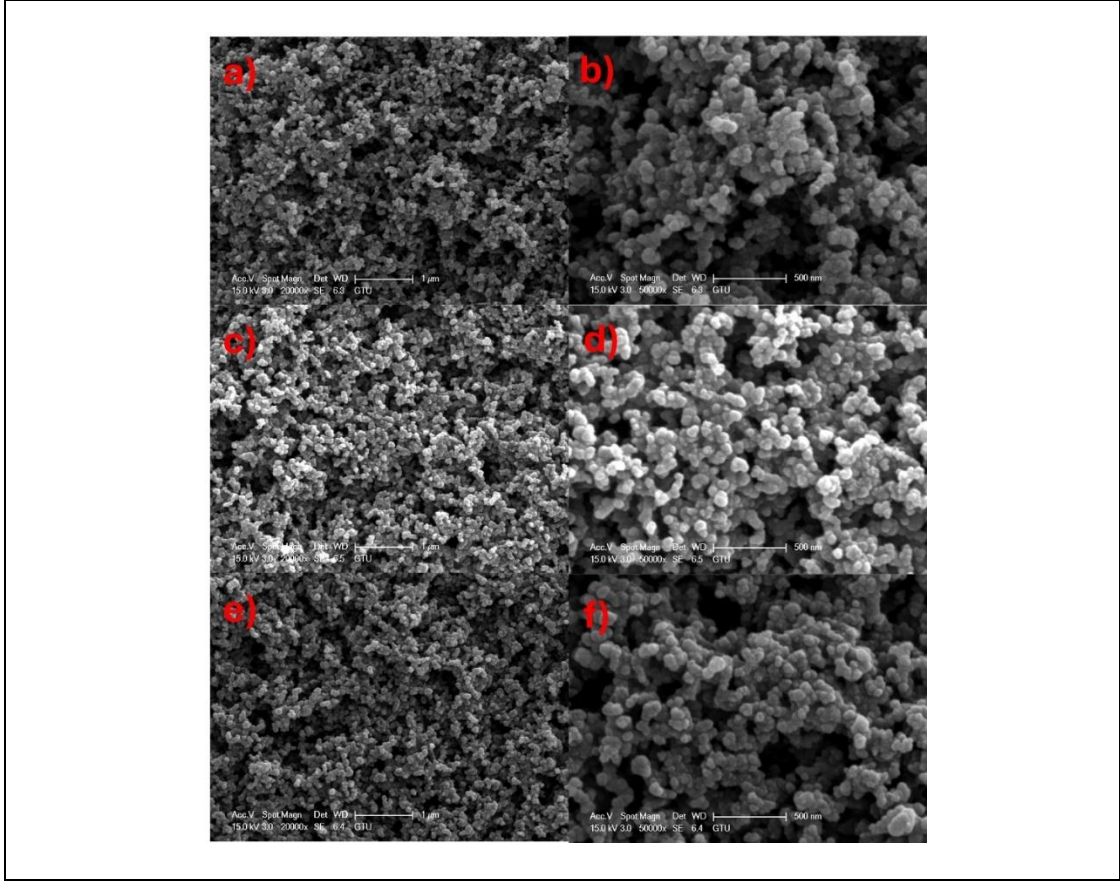
Şekil 5.10: Ti00Pt (titanyum kaplaması içermeyen), Ti33Pt ve Ti99Pt kodlu numunelerin DV karşılaştırılması.

Şekil 5.10'da titanyum içermeyen numunenin aktif yüzey alanı Ti00Pt: $16,7 \text{ m}^2/g_{Pt}$; titanyum içeren numunelerin aktif yüzey alanı Ti33Pt: $18,3 \text{ m}^2/g_{Pt}$ ve Ti99Pt: $19,1 \text{ m}^2/g_{Pt}$ olarak ölçülmüştür. Her bir numune $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ platin içermektedir. Yaptığımız çalışmada, 99 Å kalınlıkta titanyum içeren Ti99Pt kodlu katalizörün en yüksek aktif yüzey alanına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 5.1: Farklı kalınlıklarda Ti ara destekli Pt numunelerinin aktif yüzey alanı.

Örnek	Aktif Yüzey Alanı m^2/g_{Pt}
Ti00Pt	16,7
Ti33Pt	18,3
Ti99Pt	19,1

Şekil 5.11'de karbon kâğıt üzerine biriktirilen Ti destekli Pt katalizörün Taramalı Elektron Mikroskop yüzey görüntülemesi ve parçacık görüntüleri yer almaktadır. Ti00Pt titanyum kaplama yapılmamış Pt; Ti33Pt, 33 Å ve Ti99Pt, 99 Å kalınlıkta Ti ara destekli Pt katalizörü olmak üzere üç numunenin SEM görüntülerinden Gwyddion görüntü işleme programı kullanılarak ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır. Ti00Pt örneğinin ortalama parçacık boyutu $102,9\text{nm}$; Ti33Pt örneğinin ortalama parçacık boyutu $99,6\text{nm}$ ve Ti99Pt örneğinin ortalama parçacık boyutu $132,8\text{nm}$ olarak belirlenmiştir. İnceleme sonucunda parçacık boyutu en küçük olan numunenin Ti33Pt olduğu tespit edilmiştir. Parçacık boyutu ile topaklanma sorunu arasında doğru orantılı ilişki mevcuttur. Dolayısıyla parçacık boyutu en küçük olan Ti33Pt numunesinin performans açısından en fazla katkı sağladığını söyleyebiliriz. Diğer yandan elektrokimyasal aktif yüzey alanı için en etkili katkıyı ise **Tablo 5.1'**de görüldüğü gibi Ti99Pt numunesinin sağladığı gözlemlenmiştir.

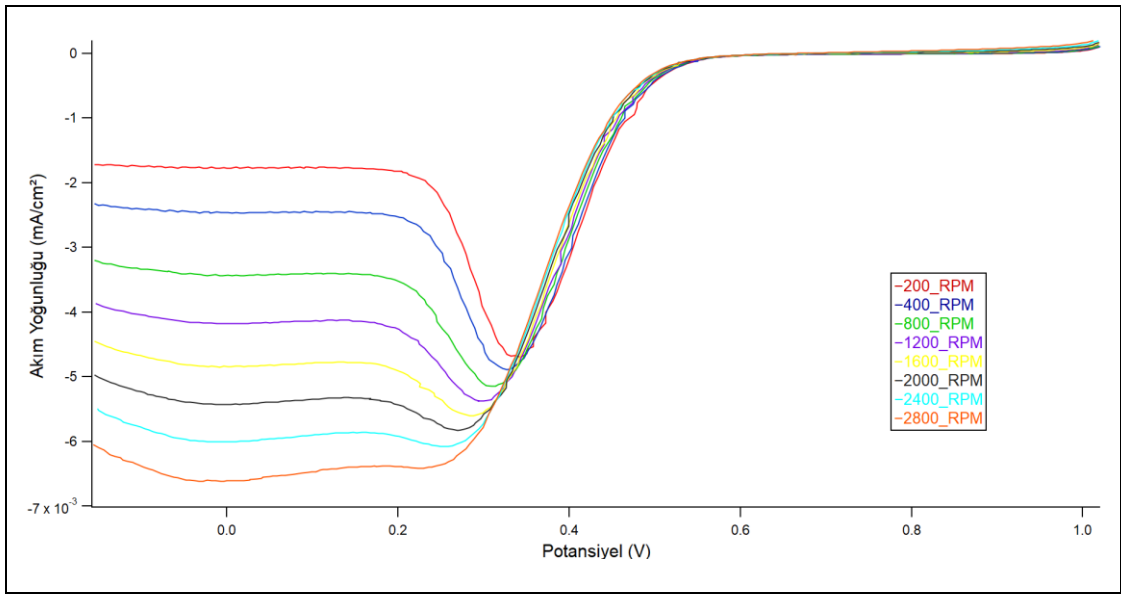


Şekil 5.11: Ti00Pt (a), (b); Ti33Pt (c), (d) ve Ti99Pt (e), (f) örneklerinin SEM görüntüleridir.

5.4. Ti Destek Tabakalı Pt Katalitik Filmlerin Döner Disk Elektrot Sonuçları

Çalışma elektrodu magnetron saçtırma (MS) yöntemi ile 99 Å Ti kaplama üzerine 22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt kaplama yapılarak oksijen indirgeme reaksiyonu (Oxygen Reduction Reaction-ORR) deneyi yapılmıştır. Deneyde 0,1256 cm^2 yüzey alanına sahip Freudenberg H2315 I3C1 karbon kâğıdı, karşıt elektrot olarak Pt tel, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılmıştır. ORR deneyi, Pine döner disk elektrot üzerinde 200, 400, 800, 1200, 1600, 2000, 2400, 2800 rpm hızlarında ve 10 mV/s tarama hızında -160 ile 1020 mV (Ag/AgCl) potansiyel aralığında yapılmıştır. Elde edilen akım değerleri Standart Hidrojen Elektrot (SHE) değerlerine dönüştürülmüştür. Elektrokimyasal deney aşamasına geçilmeden önce çözeltinin kararlı hale getirilmesi için O_2 gazıyla 30 dk boyunca çözelti beslenmiş ve deney boyunca da çözelti yüzeyinden O_2 gazı geçirilmiştir. Bunun nedeni RDE deneyi boyunca akım yoğunluğu (j_0) ve aktivasyon enerjileri (ΔG) yardımıyla Pt filmlerinin katalitik

aktiviteleri hakkında bilgi edinebilmek için yapılmıştır. Çözelti içeriğinde bulunan oksijen, elektrot yüzeyi tarafından difüzyona uğrar ve harici devreden gelen elektronla birlikte su oluşumunu sağlamaktadır. Elektrot farklı hızlarda döndürülerek O₂ difüzyonu yavaşlatılmakta ve bu şekilde kütle transfer sınırlaması hesaplanabilmektedir. Böylelikle spesifik voltajlardaki gerçek katalitik performans için ölçüt olan saf kinetik akım değeri elde edilmektedir. **Şekil 5.12**'de 99 Å Ti ve üzerine 22 µg/cm² Pt yüklemesi yapılmış elektrodun farklı dönme hızlarında polarizasyon eğrileri gösterilmektedir.



Şekil 5.12: 99 Å Ti üzerine 22 µg.cm⁻² Pt yükleme (Ti99Pt) miktarına sahip elektrodun farklı döndürme hızlarındaki polarizasyon eğrileri.

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

Tez kapsamında, PEM yakıt hücrelerinin platin (Pt) temelli elektrokatalizöre titanyum (Ti) destek arayüzeyinin etkisi incelenmiştir. Tez çalışmamızın temel amacı, PEM yakıt hücrelerinde elektrokatalizör olarak kullanılan ve soy metaller içerisinde oksijen indirgeme reaksiyonu için en yüksek katalitik etkiye sahip olan element Pt'ye farklı kalınlıklarda Ti ara destek katmanının etkilerini analiz-kıyas yöntemi kullanılarak incelemek ve elde edilen bulgular üzerinde tartışma yaparak Ti ara destek katmanının optimum kalınlığını tespit etmektir. Ti ara destek katmanın etkilerini, Pt katalizör yüzeyinde topaklanma sorunu, elektrokimyasal aktif yüzey alanındaki değişim, yüzey elektronığında ve kimyasındaki değişimler olarak sıralayabiliriz. Tezde öncelikli hedef etkinliğin arttırılmasıdır. Savunma sanayii ve uzay teknolojilerinde maliyet kaygısının olmaması ve önceliğin etkinlik olması tezin ana hedefini belirlemiştir. Bununla birlikte otomotiv ve sivil sanayi ihtiyaçlarının karşılanmasına yönelik çalışmalarda ise maliyet sınırlamaları öncelikli hedefimiz olmuştur. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda üretim yöntemi olarak, PEM yakıt hücrelerinde kullanılan elektro katalizörün platin tabanlı olması ve yaş kimya yöntemi ile yapılan katalizör çalışmalarında kullanılan platin tuzunun maliyetinin yüksek olması nedeniyle ultra yüksek vakum (UHV) ortamında magnetron saçtırma (MS) yöntemi tercih edilmiştir. Farklı malzeme ve kalınlıklarda kaplanan nano ölçekli bimetalik katalizörlerin, etkinliğinin arttırılmasında ve dolayısıyla sınırlayıcı maliyet koşullarının giderilmesinde önemli rol oynayacağı tahmin edilmiştir. Bir diğer çözüm aranan soruna gelecek olursak, Pt ultra ince filminin gaz difüzyon tabakasına (GDT) daha iyi tutunması ve Pt ultra ince filmlerde çoğunlukla karşılaşılan topaklanma sorununa çözüm oluşması için farklı kalınlıklarda geçiş metali olan Ti ara destek katmanı oluşturularak katalitik etkinliğe etkileri incelenmesidir.

Literatür taramasında PEM yakıt hücrelerinde karşılaşılan ve cevap aranan en önemli sorunun soy metal miktarının azaltılması, ömrünün arttırılması ve yakıt olarak kullanılan hidrojenin depolanması olduğu gözlemlenmiştir (**Cacciola vd., 2001; Caillard vd., 2006; Ganesan ve Narayanasamy, 2019; Gang ve Kwon, 2018; Lai ve Ellis, 2017; Ma vd., 2014; Marra vd., 2023; Mekhilef vd., 2012; Ozturk vd., 2010a; Radev vd., 2009; Staffell vd., 2019**). İlk iki sorun tezimizin başlangıç

noktasını oluşturmıştır. Her iki sorunun temelini oluşturan elektrotlar, PEM yakıt hücrelerinin en kritik bileşenidir. Elektrot kapsamında yaptığımız literatür taramasında katot bölümünde gerçekleşen oksijen indirgeme reaksiyonunun en yavaş gerçekleşen reaksiyon türü olduğu ve bununla birlikte enerji dönüşüm etkinliğinde sınırlayıcı etkiye sahip olduğu bilinmektedir (**Durst vd., 2015; Song ve Zhang, 2008**). Bu nedenle PEM yakıt hücrelerinde en fazla araştırma konusunun oksijen indirgeme reaksiyonları üzerine olduğu tespit edilmiştir (**Bing vd., 2010; Durst vd., 2015; H. A. Gasteiger vd., 2004; Matter vd., 2006; Shui vd., 2015; Song ve Zhang, 2008; Sui vd., 2017; Wang, 2005**). Bu tespit bizlere katot elektrot üzerine yoğunlaşmamız gerektiğini göstermiştir.

Elektrot bileşenleri içerisinde gaz difüzyon tabakasının yakıt beslemesinin kesintiye uğramasının önüne geçilmesi ve Park'ın çalışmasından esinlenerek reaksiyon sonucu oluşan suyun GDT gözeneklerinin tıkanmasını engellemek amacıyla yüzeye PTFE kaplanmış karbon kâğıt tercih edilmiştir (**S. Park vd., 2008**).

Bir diğer elektrot bileşeni olan katalizörde, UHV ortamında MS yöntemi kullanılarak platin yükleme miktarında kayda değer düşüşler elde edilmiştir. Platinin ilk kullanıldığı dönemlere oranla yükleme miktarı 280 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ seviyelerinden Öztürk ve arkadaşlarının çalışmasında görüldüğü gibi yükleme miktarı 22 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ seviyelerine düşürülmüştür (**Ozturk vd., 2010a**). Bu nedenle katalizör hazırlama yöntemi olarak MS yöntemi tercih edilmiştir. Katalizör ile ilgili yaptığımız bir diğer çalışmada birden fazla metalden oluşturulan heterojen katalizörün yüzey elektronik yapısı, tek metalden oluşanlara göre farklılıklara sahip olduğu gözlemlenmiştir (**Ozturk vd., 2010b; J. B. Park vd., 2007**). Nano parçacıklardan oluşan heterojen katalizörler bizlere bazı avantajlar sunmaktadır (**Astruc ve Ruiz, 2010**). Heterojen katalizörlerin sentezlenme aşamasının basitliğinden kaynaklı maliyet sınırlamalarına önemli katkı sağladığı gözlemlenmiştir. Heterojen nano parçacıklardan oluşan katalizörler, yüzeylerin metal-metal bağlarıyla, tek metalden oluşan homojen katalizörlere kıyasla özel yüzey aktivitelerine ve seçici reaksiyonlara olanak sağladığı görülmüştür. (**Newton vd., 2024; Van Der Sluys ve Jones, 2006**). Yüzey aktivasyonlarında ve seçici reaksiyonların istenilen yapıda oluşumu için, nano boyutlarda aktif olan bileşenlerin konsantrasyonunun oranlanması ve bu aktif bileşenlerin formasyonunun sentezleme aşaması oldukça zordur. Bununla birlikte uygun destek malzemesi seçilmemiş olması durumunda metal katalizör atomlarının çoğunlukla altaş ile bağ

yapamadıklarından dolayı sıvı faz reaksiyonlar için kütleli kayıplara neden olduğu tespit edilmiştir (**Astruc ve Ruiz, 2010; Grubbs, 2007; Jones, 2010; Newton vd., 2024; Ozturk vd., 2010b; J. B. Park vd., 2007; van Heerbeek vd., 2002; Van Der Sluys ve Jones, 2006**). Literatürde katalizör yüzeylerinin elektronik yapısının kontrollü değiştirilerek verimlerinin incelendiği gözlemlenmiştir. Ek olarak Pt gibi elementler ile diğer geçiş metalleri ile alaşım yaptırılarak yüzey elektronik etkilerinin incelendiği yayınlar tespit edilmiştir (**H. Gasteiger vd., 2005; Roldan Cuenya, 2010; Wanjala vd., 2010; Xiong ve Manthiram, 2004**). Literatürde, Pt'nin daha ucuz olan diğer metaller ile olan alaşımı sonucu metal atomları arasındaki mesafenin değiştiği ve diğer metaller ile yaptığı bağ sonucu değişen yüzey elektronik yapısında önemli katkılar sağladığı gözlemlenmiştir. Bu şekilde hidrojen, oksijen ve metanol ile oluşan reaksiyonlarda verim değişimi gözlemlenmiştir. Bu nokta farklı metallerden oluşan heterojen katalizörün atomlar arası yük transferindeki değişim, adsorplanan gazın bağlanma enerjisinin değişiminde ve yüzey zehirlenme etkisinin azaltılmasında önemli etkiye sahip olduğu zannedilmektedir. Bununla birlikte diğer önemli formasyon türü, Pt ile diğer metallerin katmanlı olarak uygulanmasıdır (**Pozun vd., 2013**). Alaşım ya da katmanlı yapıların yüzey elektron yoğunluğuna ve bu durumun reaksiyon mekaniğine etkileri hakkında araştırmalar devam etmektedir (**Justin ve Ranga Rao, 2011; Roldan Cuenya, 2010**). Öztürk ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği deneysel çalışmada sabit kalınlıkta Ti altlık üzerine farklı kalınlıklarda Pt kaplanmış ve ORR katalitik etkileri incelenmiştir. Ek olarak optimum kalınlık olarak $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ platin yüklemesinin en etkin katkıyı sağladığı bulunmuştur (**Ozturk vd., 2010a**). Bu çalışmadan yola çıkarak tez çalışmamızda Pt katalizörüne geçiş metali olan Ti altlık tercih edilmiştir. Kütle kayıplarının giderilmesi ve Pt atomlarının karbon altlık yüzeyine daha sıkı bağ kurması için önemli katkılar yapacağı düşünülmüştür. Tez çalışmasının literatüre katkısı; UHV ortamında MS yöntemi kullanılarak hidrofobik işlem uygulanmış karbon temelli gaz difüzyon tabakasına farklı kalınlıklarda Ti ara-katman üzerine Pt kaplaması gerçekleştirilmesi ve Ti destek katmanının, Pt katalizör reaksiyon mekaniğine etkileri incelenmesidir.

Deneysel çalışmamızda nano ölçekli katalizörlerin hazırlanması için ultra yüksek vakum ile $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ platin yüklemesi altında farklı kalınlıklarda kaplanmış Ti-Pt bimetalik katalizörler hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin yüzey elektronik yapısının

tespiti için X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) tekniği kullanılmıştır. Elde edilen bulgular sonucu; Ti99Pt (karbon kâğıt üzerine 99 Angström Ti yüklemesi üzerine $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ -103 Å Pt kaplama) kodlu numunenin ve Ti00Pt (karbon kâğıt üzerine Ti kaplama içermeyen $22 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ -103 Å Pt kaplama) yüzey analizleri yapılmıştır. Yüzey analizi spektrumunda Pt'nin farklı orbital seviyelerinden gelen fotoelektronların pikleri gözlemlenmiştir. Bununla birlikte gözlemlenen bir diğer pik ise flor (F) atomundan gelen fotoelektronlardır. Bunun nedeni ise altaş olan karbon kağıdına hidrofobik etki elde etmek için yüzeye kaplanan PTFE'den kaynaklandığı tespit edilmiştir. Altaş olan karbon kâğıdın (karbon-C) pikinin 285 eV olması gerekirken analiz sonuçlarına göre gürültü seviyesinde gözlemlenmiştir. Bununla birlikte yine gürültü seviyesinde Ti pikleri de gözlemlenmiştir. Başka herhangi bir elementin izine rastlanamamış olması kaplamanın temiz gerçekleştiğini bizlere göstermektedir.

Ti99Pt kodlu numune en fazla titanyum içeriğine sahip olmasına rağmen Ti katmanından fotoelektronlar gözlemlenememiştir. Bunun nedeni ise yaklaşık 103 Amströng kalınlıkta Pt yüklemesi Ti katmanının fotoelektronlarının yüzeyden ayrılmasını perdelemesidir. Ti'nin ana piki olan Ti2p3/2 orbitalinin bağlanma enerjisi 454 eV olması gereken pik formasyonu gürültü seviyesinde gözlemlenmiştir. Bu durum analiz-kıyas çalışmasını güçleştirmesinden dolayı üst tabakadan gelen sadece Pt4f piklerindeki değişimler incelenmiştir.

Ti-Pt arayüzeyinde Ti yüzeyinden ayrılan fotoelektronların Pt ortamında ilerlerken sahip oldukları ortalama serbest yolları hesaplanmıştır. Hesaplamada, varsayımsal olarak Ti2s ve auge elektronlarının bağlanma enerji seviyeleri kullanılmıştır. Bu elektronların Pt ortamında gidebilecekleri maksimum yol hesaplanmıştır. Bu hesaplama sonucu, Pt ortamında 560 eV bağlanma enerjisine sahip Ti2p3/2 fotoelektronların katettiği yol 8.78 Å olarak hesaplanmıştır. Hesaplar sonucunda Ti destek katmanından kopan fotoelektronların Pt ortamında en fazla ilerleyebileceği derinliğin 8.78 Å olduğu tespit edilmiştir. 103 Amströng kalınlıkta olan Pt tabakasında Ti piklerinin görünmemesi gerekirken spektrumda bu durum gürültü seviyesi olarak gözlemlenmiştir. Bu da bizlere Pt kaplamanın yüzeye tabakalar halinde değil tam tersi “cluster” lar halinde formasyonlar oluşturarak tutunduğunu göstermektedir.

Ti ve Pt arasında oluşacak etkileşimi gözlemlemek için Ti00Pt ve Ti99Pt numunelerinin XPS sonuçları normalize edilerek karşılaştırılmıştır. Karşılaştırma sonucu, Ti00Pt ile Ti99Pt numunelerinin Pt4f7/2 ve Pt4f5/2 pikleri arasındaki enerji farklarında 0,05 eV'lik kayma olduğu gözlemlenmiştir. Bu düşük oranlı kayma Ti ve Pt elektronları arasında zayıf bir etkileşim olduğunu bizlere göstermektedir.

Tez çalışmamızda katalizörlerin elektro kimyasal karakterizasyonu için ise döngüsel voltametri (DV) tekniği kullanılmıştır. Bu yöntemle elektrokimyasal aktif yüzey alanı (EAYA) belirlenmiştir. Ti00Pt, Ti33Pt ve Ti99Pt kodlu örnekler 0,5M sülfürik asit olan elektrolit içerisinde analiz edilmiştir. Her bir numune üstünde 500 mV/s tarama hızında 201 segment şartlandırma yapılmıştır. Ölçümler ise 100 mV/s tarama hızında üç defa tekrarlanarak EAYA hesaplaması için gerekli olan veriler elde edilmiştir. Bu veriler doğrultusunda yapılan hesaplamalar sonucunda numunelerin sırasıyla aktif yüzey alanlarını Ti00Pt: 16,7 m²/gPt; Ti33Pt: 18,3 m²/gPt ve Ti99Pt: 19,1 m²/gPt olarak sıralayabiliriz. Yaptığımız ölçüm ve hesaplamalar sonucunda 99 Å kalınlıkta titanyum içeren Ti99Pt kodlu katalizör örneğin en yüksek aktif yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmamızda incelediğimiz bir diğer sorun ise EAYA'ya sınırlayıcı etki oluşturan platin nano partiküllerinin topaklanmasıdır. Taramalı elektron mikroskop (SEM) ile katalizör yüzeyinde parçacık boyutları tespit edilmiş ve titanyum ara desteğinin platin topaklanma sorununa en verimli katkının hangi örnekte olduğu incelenmiştir. Yapılan analiz-kıyas sonucunda Ti00Pt; Ti33Pt ve Ti99Pt kodlu örneklerin ortalama parçacık boyutu hesaplanmış ve Ti00Pt: 102,9nm; Ti33Pt: 99,6nm; Ti99Pt: 132,8nm olarak sıralanmıştır. Kıyaslama sonucunda parçacık boyutu en küçük olan numunenin Ti33Pt olduğu tespit edilmiştir. Parçacık boyutu ile topaklanma sorunu arasında doğru orantılı ilişki mevcuttur. Dolayısıyla parçacık boyutu en küçük olan Ti33Pt numunesinin performans açısından en fazla katkı sağladığını söyleyebiliriz.

Çalışmamızda son gözlem yaptığımız konu döner disk elektrot (DDE) deneyidir. Deneyde elektrot yüzeyi sıvı elektrolit içerisinde farklı hızda döndürülerek O₂ difüzyonu yavaşlatılmış ve bu şekilde kütle transfer sınırlaması hesaplanmıştır. Elde edilen DDE verileri analiz-kıyas yöntemiyle spesifik voltajlardaki gerçek katalitik performans için ölçüt olan saf kinetik akım değeri elde edilmiştir. DDE deneyi sonuçlarına göre O₂ difüzyonunun 2800 RPM'de minimum düzeyde olduğu ve bu şekilde saf kinetik akım değeri elde edilmiştir.

Sonuç olarak; Pt katalizörlerde Ti ara destek katmanının katalizör etkinliğinin arttırılmasında önemli katkılar sağladığı görülmüştür. Farklı kalınlıklarda Ti kaplaması yapılan katalizörlerde Ti kalınlığının artışının topaklanma sorununa önemli katkılar sağladığı yaptığımız ölçümlerde görülmüştür. Çalışmamızla literatüre katkımız, farklı kalınlıklarda (00,33,99 Årmströng) Ti kaplaması yapılmış ve topaklanma sorununa 33 Årmströng kalınlığının en etkin cevabı verdiği gözlemlenmiştir; ilerleyen çalışmalarda 00-33 ve 33-99 Årmströng kalınlığında partikül boyutlarında inceleme yapılarak literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte literatüre bir diğer katkımız ise elektrokimyasal aktif yüzey alanı (EAYA) ölçümleriyle 99 Årmströng kalınlıkta Ti katmanının en etkin kalınlık olduğu tespit edilmiştir; ilerleyen çalışmalarda 99 Årmströng üstü EAYA ölçümleri yapılarak literatüre önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir. Son olarak yaptığımız XPS ölçümleriyle Pt kaplamanın yüzeye tabakalar halinde değil tam tersi “cluster” lar halinde formasyonlar oluşturduğu tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

- Adams, D. P. (2015). Reactive multilayers fabricated by vapor deposition: A critical review. In *Thin Solid Films* (Vol. 576). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.09.042>
- Adams, W. A., Blair, J., Bullock, K. R., & Gardner, C. L. (2005). Enhancement of the performance and reliability of CO poisoned PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 145(1). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.049>
- Ahmadi, M. H., Mohammadi, A., Pourfayaz, F., Mehrpooya, M., Bidi, M., Valero, A., & Uson, S. (2016). Thermodynamic analysis and optimization of a waste heat recovery system for proton exchange membrane fuel cell using transcritical carbon dioxide cycle and cold energy of liquefied natural gas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 428–438. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.07.014>
- Akinyele, D., Olabode, E., & Amole, A. (2020). Review of fuel cell technologies and applications for sustainable microgrid systems. In *Inventions* (Vol. 5, Issue 3, pp. 1–35). MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute. <https://doi.org/10.3390/inventions5030042>
- Alonso-Vante, N. (2018). Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions. In N. Alonso-Vante (Ed.), *Chalcogenide Materials for Energy Conversion: Pathways to Oxygen and Hydrogen Reactions* (pp. 1–25). Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-89612-0_1
- Aminudin, M. A., Kamarudin, S. K., Lim, B. H., Majilan, E. H., Masdar, M. S., & Shaari, N. (2023). An overview: Current progress on hydrogen fuel cell vehicles. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 48, Issue 11, pp. 4371–4388). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.10.156>
- Anders, A. (2017). Tutorial: Reactive high power impulse magnetron sputtering (R-HiPIMS). *Journal of Applied Physics*, 121(17). <https://doi.org/10.1063/1.4978350>
- Antoine, O., & Durand, R. (2001). In Situ Electrochemical Deposition of Pt Nanoparticles on Carbon and Inside Nafion. *Electrochemical and Solid State Letters - ELECTROCHEM SOLID STATE LETT*, 4. <https://doi.org/10.1149/1.1361233>
- Antolini, E. (2003) Review Formation, Microstructural Characteristics and Stability of Carbon Supported Platinum Catalysts for Low Temperature Fuel Cells. *Journal of Materials Science*, 38, 2995-3005.
- Antolini, E., Salgado, J. R. C., & Gonzalez, E. R. (2006). The stability of Pt-M (M = first row transition metal) alloy catalysts and its effect on the activity in low temperature fuel cells. A literature review and tests on a Pt-Co catalyst. *Journal of Power Sources*, 160(2 SPEC. ISS.). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.006>
- Astruc, D., & Ruiz, J. (2010). Organoiron-mediated dendrimer syntheses with 1→3 connectivity and applications. In *Tetrahedron* (Vol. 66, Issue 10, pp. 1769–1785). <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.11.116>
- Avasarala, B., & Haldar, P. (2010). Electrochemical oxidation behavior of titanium nitride based electrocatalysts under PEM fuel cell conditions. *Electrochimica Acta*, 55(28). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.08.035>

- Barbir, F. (2012). PEM fuel cells: Theory and practice. In *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-06706-6>
- Beard, B. C., & Ross, P. N. (1990). The Structure and Activity of Pt-Co Alloys as Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11). <https://doi.org/10.1149/1.2086223>
- Bezerra, C. W. B., Zhang, L., Liu, H., Lee, K., Marques, A. L. B., Marques, E. P., Wang, H., & Zhang, J. (2007). A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 173(2), 891–908. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2007.08.028>
- Bi, W., & Fuller, T. F. (2008). Modeling of PEM fuel cell Pt/C catalyst degradation. *Journal of Power Sources*, 178(1). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.007>
- Biesheuvel, M., Porada, S., & Dykstra, J. (2018). *The difference between Faradaic and non-Faradaic electrode processes*. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1809.02930>
- Bing, Y., Liu, H., Zhang, L., Ghosh, D., & Zhang, J. (2010). Nanostructured Pt-alloy electrocatalysts for PEM fuel cell oxygen reduction reaction. *Chemical Society Reviews*, 39(6). <https://doi.org/10.1039/b912552c>
- Bondzie, V. A., Kleban, P., & Dwyer, D. J. (1996). XPS identification of the chemical state of subsurface oxygen in the O/Pd(110) system. *Surface Science*, 347(3). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)01017-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)01017-3)
- Borup, R., Meyers, J., Pivovar, B., Kim, Y. S., Mukundan, R., Garland, N., Myers, D., Wilson, M., Garzon, F., Wood, D., Zelenay, P., More, K., Stroh, K., Zawodzinski, T., Boncella, J., McGrath, J. E., Inaba, M., Miyatake, K., Hori, M., ... Iwashita, N. (2007). Scientific aspects of polymer electrolyte fuel cell durability and degradation. In *Chemical Reviews* (Vol. 107, Issue 10, pp. 3904–3951). <https://doi.org/10.1021/cr050182l>
- Bräuer, G., Szyszka, B., Vergöhl, M., & Bandorf, R. (2010). Magnetron sputtering - Milestones of 30 years. *Vacuum*, 84(12). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2009.12.014>
- Breitwieser, M., Klingele, M., Vierrath, S., Zengerle, R., & Thiele, S. (2018). Tailoring the Membrane-Electrode Interface in PEM Fuel Cells: A Review and Perspective on Novel Engineering Approaches. In *Advanced Energy Materials* (Vol. 8, Issue 4). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701257>
- Brightman, E., Hinds, G., & O'Malley, R. (2013). In situ measurement of active catalyst surface area in fuel cell stacks. *Journal of Power Sources*, 242, 244–254. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2013.05.046>
- Bunshah, R., & Weissmantel, C. (2000). *Handbook of Hard Coatings*.
- Burk, J. J., & Buratto, S. K. (2013). Electrodeposition of Pt nanoparticle catalysts from H₂Pt(OH)₆ and their application in PEM fuel cells. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(37). <https://doi.org/10.1021/jp405302x>
- Cacciola, G., Antonucci, V., & Freni, S. (2001). *Technology up date and new strategies on fuel cells*, *Journal of Power Sources*, Volume 100, Issues 1–2, 2001, Pages 67-79. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00884-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00884-9)

Cai, M., Ruthkosky, M. S., Merzougui, B., Swathirajan, S., Balogh, M. P., & Oh, S. H. (2006). Investigation of thermal and electrochemical degradation of fuel cell catalysts. *Journal of Power Sources*, 160(2 SPEC. ISS.), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.033>

Caillard, A., Coutanceau, C., Brault, P., Mathias, J., & Léger, J. M. (2006). Structure of Pt/C and PtRu/C catalytic layers prepared by plasma sputtering and electric performance in direct methanol fuel cells (DMFC). *Journal of Power Sources*, 162(1), 66–73. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2006.07.009>

Carbonio, E. A., Prieto, M. J., Siervo, A. de, & Landers, R. (2014). From 1D to 3D Ru Nanostructures on a Pt Stepped Surface as Model Systems in Electrocatalysis: UHV-STM and XPS Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(49), 28679–28688. <https://doi.org/10.1021/jp509574s>

Carrette, L., Friedrich, K. A., & Stimming, U. (2000). Fuel Cells: Principles, Types, Fuels, and Applications. *ChemPhysChem*, 1(4), 162–193. [https://doi.org/10.1002/1439-7641\(20001215\)1:4<162::aid-cphc162>3.0.co;2-z](https://doi.org/10.1002/1439-7641(20001215)1:4<162::aid-cphc162>3.0.co;2-z)

Chahartaghi, M., & Kharkeshi, B. A. (2018). Performance analysis of a combined cooling, heating and power system with PEM fuel cell as a prime mover. *Applied Thermal Engineering*, 128, 805–817. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.09.072>

Chen, Y., Huang, Z., Yu, J., Wang, H., Qin, Y., Xing, L., & Du, L. (2024). Research Progress of Pt-Based Catalysts toward Cathodic Oxygen Reduction Reactions for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Catalysts*, 14(9), 569. <https://doi.org/10.3390/catal14090569>

Chen, Y., Tang, Y., Liu, C., Xing, W., & Lu, T. (2006). Room temperature preparation of carbon supported Pt-Ru catalysts. *Journal of Power Sources*, 161(1), 470–473. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.082>

Cheng, X., Shi, Z., Glass, N., Zhang, L., Zhang, J., Song, D., Liu, Z. S., Wang, H., & Shen, J. (2007). A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation. In *Journal of Power Sources* (Vol. 165, Issue 2). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.012>

Çögenli, M. S., Mukerjee, S., & Yurtcan, A. B. (2015). Membrane electrode assembly with ultra low platinum loading for cathode electrode of PEM fuel cell by using sputter deposition. *Fuel Cells*, 15(2), 288–297. <https://doi.org/10.1002/fuce.201400062>

Colón-Mercado, H. R., & Popov, B. N. (2006). Stability of platinum based alloy cathode catalysts in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 155(2). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.011>

ConcordiaUniversity. (2021). *Understanding Feul Cells*. Concordia University, (09/11/2021). Available: <https://users.encs.concordia.ca/~pillay/fuelcells.html>.

Courty, A., Lisiecki, I., & Pileni, M. P. (2002). Vibration of self-organized silver nanocrystals. *The Journal of Chemical Physics*, 116(18), 8074–8078. <https://doi.org/10.1063/1.1467049>

Crowe, B. J. (1973), Fuel Cells, A Survey (National Aeronautics and Space Administration, Washington, D.C., 1973), SP-5115.

Curnick, O. (2012). *Ionomer-Stabilised Pt and Pt-Ti Bimetallic Electrocatalysts for the Proton Exchange Membrane Fuel Cell*.

Acar, A. (2011). Proton Değişim Membranlı Yakıt Hücrelerinde Membranın Mekanik Davranışının İncelenmesi Ve Modellenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü Institute of Science and Technology. <http://hdl.handle.net/11527/7886>

de Becdelièvre, A. M., de Becdelièvre, J., & Clavilier, J. (1990). Electrochemical oxidation of adsorbed carbon monoxide on platinum spherical single crystals: Effect of anion adsorption. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 294(1–2), 97–110. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(90\)87138-A](https://doi.org/10.1016/0022-0728(90)87138-A)

de Coster, V., Poelman, H., Dendooven, J., Detavernier, C., & Galvita, V. V. (2020). Designing Nanoparticles and Nanoalloys for Gas-Phase Catalysis with Controlled Surface Reactivity Using Colloidal Synthesis and Atomic Layer Deposition. In *Molecules* (Vol. 25, Issue 16). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules25163735>

Debe, M. K. (2012a). Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. In *Nature* (Vol. 486, Issue 7401, pp. 43–51). <https://doi.org/10.1038/nature11115>

Debe, M. K. (2012b). Electrocatalyst approaches and challenges for automotive fuel cells. In *Nature* (Vol. 486, Issue 7401, pp. 43–51). <https://doi.org/10.1038/nature11115>

Debe, M. K. (2013). Tutorial on the Fundamental Characteristics and Practical Properties of Nanostructured Thin Film (NSTF) Catalysts. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6). <https://doi.org/10.1149/2.049306jes>

Dincer, I. (2007). Principles of fuel cells, Xianguo Li, Taylor & Francis, New York, 2006, No. of pages: 572. *International Journal of Energy Research*, 31(10). <https://doi.org/10.1002/er.1274>

Ding, S., Chen, H. A., Mekasuwandumrong, O., Hülsey, M. J., Fu, X., He, Q., Panpranot, J., Yang, C. M., & Yan, N. (2021). High-temperature flame spray pyrolysis induced stabilization of Pt single-atom catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 281. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119471>

Djilali, N., & Lu, D. (2002). Influence of heat transfer on gas and water transport in fuel cells. In *Int. J. Therm. Sci* (Vol. 41).

Dridi, S., Bitri, N., Mahjoubi, S., Chaabouni, F., & Ly, I. (2020). One-step spray of Cu₂NiSnS₄ thin films as absorber materials for photovoltaic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(9), 7193–7199. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03291-0>

Durst, J., Simon, C., Hasché, F., & Gasteiger, H. A. (2015). Hydrogen Oxidation and Evolution Reaction Kinetics on Carbon Supported Pt, Ir, Rh, and Pd Electrocatalysts in Acidic Media. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(1), F190–F203. <https://doi.org/10.1149/2.0981501jes>

Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

Elkafas, A. G., Rivarolo, M., Gadducci, E., Magistri, L., & Massardo, A. F. (2023). Fuel Cell Systems for Maritime: A Review of Research Development, Commercial

Products, Applications, and Perspectives. In *Processes* (Vol. 11, Issue 1). Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI). <https://doi.org/10.3390/pr11010097>

Energy.gov. (2021). *Fuel Cells, Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. Energy Efficiency & Renewable Energy, Washington, DC 20585, Available: https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells.*

Eriksson, S., Nylén, U., Rojas, S., & Boutonnet, M. (2004). Preparation of catalysts from microemulsions and their applications in heterogeneous catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 265(2), 207–219. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2004.01.014>

Escribano, S., Blachot, J. F., Ethève, J., Morin, A., & Mosdale, R. (2006). Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties. *Journal of Power Sources*, 156(1 SPEC. ISS.). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.08.013>

Franceschini, E. A., Bruno, M. M., Viva, F. A., Williams, F. J., Jobbágy, M., & Corti, H. R. (2012). Mesoporous Pt electrocatalyst for methanol tolerant cathodes of DMFC. *Electrochimica Acta*, 71. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.121>

Gallmann, L., Jordan, I., Wörner, H. J., Castiglioni, L., Hengsberger, M., Osterwalder, J., Arrell, C. A., Chergui, M., Liberatore, E., Rothlisberger, U., & Keller, U. (2017). Photoemission and photoionization time delays and rates. In *Structural Dynamics* (Vol. 4, Issue 6). American Crystallographic Association. <https://doi.org/10.1063/1.4997175>

Ganesan, A., & Narayanasamy, M. (2019). Ultra-low loading of platinum in proton exchange membrane-based fuel cells: a brief review. In *Materials for Renewable and Sustainable Energy* (Vol. 8, Issue 4). SpringerOpen. <https://doi.org/10.1007/s40243-019-0156-x>

Gang, B. G., & Kwon, S. (2018). Design of an energy management technique for high endurance unmanned aerial vehicles powered by fuel and solar cell systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(20), 9787–9796. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.049>

Gao, J., Li, M., Hu, Y., Chen, H., & Ma, Y. (2019). Challenges and developments of automotive fuel cell hybrid power system and control. In *Science China Information Sciences* (Vol. 62, Issue 5). Science in China Press. <https://doi.org/10.1007/s11432-018-9690-y>

Garapati, M. S., & Sundara, R. (2019). Highly efficient and ORR active platinum-scandium alloy-partially exfoliated carbon nanotubes electrocatalyst for Proton Exchange Membrane Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(21), 10951–10963. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.02.161>

Garsany, Y., Atkinson, R. W., Gould, B. D., & Swider-Lyons, K. E. (2018). High power, Low-Pt membrane electrode assemblies for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 408, 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.073>

Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., & Wagner, F. T. (2005). Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. In *Applied Catalysis B: Environmental* (Vol. 56, Issues 1-2 SPEC. ISS., pp. 9–35). <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>

Gasteiger, H. A., Panels, J. E., & Yan, S. G. (2004). Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading. *Journal of Power Sources*, 127(1–2). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.09.013>

Gasteiger, H., Kocha, S., Sompalli, B., & Wagner, F. (2005). Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-Alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs. *Applied Catalysis B: Environmental*, 56, 9–35. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.06.021>

Gélin, P., & Primet, M. (2002). Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 39(1), 1–37. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00076-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00076-0)

Gencell. (2021). *Comparing Fuel Cell Technologies*. Gencell, Petach Tikva 4951025, Israel, (09/11/2021). Available: <https://www.gencellenergy.com/news/comparing-fuel-cell-technologies/>.

Gómez, R., & Clavilier, J. (1993). Electrochemical behaviour of platinum surfaces containing (110) sites and the problem of the third oxidation peak. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 354(1–2), 189–208. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80333-D](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80333-D)

Greeley, J., & Mavrikakis, M. (2006). Near-surface alloys for hydrogen fuel cell applications. *Catalysis Today*, 111(1–2), 52–58. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2005.10.009>

Greeley, J., Stephens, I. E. L., Bondarenko, A. S., Johansson, T. P., Hansen, H. A., Jaramillo, T. F., Rossmeisl, J., Chorkendorff, I., & Nørskov, J. K. (2009). Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature Chemistry*, 1(7), 552–556. <https://doi.org/10.1038/nchem.367>

Greene, J. E. (2017). Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(5). <https://doi.org/10.1116/1.4998940>

Grubbs, R. (2007). Roles of Polymer Ligands in Nanoparticle Stabilization. *Polymer Reviews - POLYM REV*, 47, 197–215. <https://doi.org/10.1080/15583720701271245>

Gu, Y., Liu, Y., & Cao, X. (2017). Evolving strategies for tumor immunotherapy: Enhancing the enhancer and suppressing the suppressor. In *National Science Review* (Vol. 4, Issue 2, pp. 161–163). Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwx032>

Gudmundsson, J. T. (2020). Physics and technology of magnetron sputtering discharges. In *Plasma Sources Science and Technology* (Vol. 29, Issue 11). <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abb7bd>

Haberland, H., Karrais, M., Mall, M., & Thurner, Y. (1992). Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 10(5). <https://doi.org/10.1116/1.577853>

Haug, A. T., White, R. E., Weidner, J. W., Huang, W., Shi, S., Rana, N., Grunow, S., Stoner, T. C., & Kaloyeros, A. E. (2002). Using Sputter Deposition to Increase CO Tolerance in a Proton-Exchange Membrane Fuel Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(7), A868. <https://doi.org/10.1149/1.1479727>

Haug, A., White, R., Weidner, J., Huang, W., Shi, S., Stoner, T., & Narender, R. (2002). Increasing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalyst Effectiveness Through Sputter Deposition. *Journal of The Electrochemical Society - J ELECTROCHEM SOC*, 149. <https://doi.org/10.1149/1.1446082>

Heitner-Wirguin, C. (1996). Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. In *Journal of Membrane Science* (Vol. 120).

Hiroiyuki Saito, T. N. K. N. M. S. (2009). *DESIGN OF MULTI-LAYER SPUTTER-DEPOSITED ANODE TO REDUCE CATALYST LOADING FOR LIQUID DMFC*.

Holton, O. T., & Stevenson, J. W. (2013). The role of platinum in proton exchange membrane fuel cells. In *Platinum Metals Review* (Vol. 57, Issue 4, pp. 259–271). <https://doi.org/10.1595/147106713X671222>

Hou, J., Yang, M., Ke, C., Wei, G., Priest, C., Qiao, Z., Wu, G., & Zhang, J. (2020). Platinum-group-metal catalysts for proton exchange membrane fuel cells: From catalyst design to electrode structure optimization. In *EnergyChem* (Vol. 2, Issue 1). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100023>

Huang, Q., Yang, H., Tang, Y., Lu, T., & Akins, D. (2006). Carbon-supported Pt-Co alloy nanoparticles for oxygen reduction reaction. *Electrochemistry Communications*, 8, 1220–1224. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.05.027>

Huang, X., Zhang, Z., & Jiang, J. (2006). Fuel cell technology for distributed generation: An overview. *IEEE International Symposium on Industrial Electronics*, 2, 1613–1618. <https://doi.org/10.1109/ISIE.2006.295713>

Ito, H. (2017). Economic and environmental assessment of phosphoric acid fuel cell-based combined heat and power system for an apartment complex. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(23), 15449–15463. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.038>

Jamal, T., Shafiullah, G. M., Dawood, F., Kaur, A., Arif, M. T., Pugazhendhi, R., Elavarasan, R. M., & Ahmed, S. F. (2023). Fuelling the future: An in-depth review of recent trends, challenges and opportunities of hydrogen fuel cell for a sustainable hydrogen economy. In *Energy Reports* (Vol. 10, pp. 2103–2127). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2023.09.011>

Jayakumar, K., Pandiyan, S., Rajalakshmi, N., & Dhathathreyan, K. S. (2006). Cost-benefit analysis of commercial bipolar plates for PEMFC's. *Journal of Power Sources*, 161(1), 454–459. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.128>

Johnson, L., Thielemans, W., & Walsh, D. A. (2011). Synthesis of carbon-supported Pt nanoparticle electrocatalysts using nanocrystalline cellulose as reducing agent. *Green Chemistry*, 13(7), 1686–1693. <https://doi.org/10.1039/c0gc00881h>

Jones, C. (2010). On the Stability and Recyclability of Supported Metal–Ligand Complex Catalysts: Myths, Misconceptions and Critical Research Needs. *Topics in Catalysis*, 53, 942–952. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9513-9>

Jung, J. H., Park, B. Il, & Kim, J. (2012). Durability test with fuel starvation using a Pt/CNF catalyst in PEMFC. *Nanoscale Research Letters*, 7. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-34>

Justin, P., & Ranga Rao, G. (2011). Methanol oxidation on MoO₃ promoted Pt/C electrocatalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(10), 5875–5884. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.122>

Kaan ÖZDEMİR, O. (2012). *Sputter magnetron yöntemiyle pem tipi yakıt hücreleri için katalizör hazırlanması. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü / Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü / Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Ana Bilim Dalı*. H-<https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/tezDetay.jsp?id=-JDLgX-GurXRMKs6CY4mYw&no=enuoFIAkFTIC4aKXfTOVtQ>

Kaur, A., Chahal, P., & Hogan, T. (2016). Selective Fabrication of SiC/Si Diodes by Excimer Laser Under Ambient Conditions. *IEEE Electron Device Letters*, 37, 1. <https://doi.org/10.1109/LED.2015.2508479>

Kawasoe, Y., Tanaka, S., Kuroki, T., Kusaba, H., Ito, K., Teraoka, Y., & Sasaki, K. (2007). Preparation and Electrochemical Activities of Pt–Ti Alloy PEFC Electrocatalysts. *Journal of The Electrochemical Society*, 154(9), B969. <https://doi.org/10.1149/1.2756369>

Kazee, Beth., Weisshaar, D. E., & Kuwana, Theodore. (1985). Evidence for the presence of a thin carbon-particle layer on polished glassy carbon electrodes. *Analytical Chemistry*, 57(13), 2736–2739. <https://doi.org/10.1021/ac00290a067>

Khan, A., Nath, B. K., & Chutia, J. (2014). Nanopillar structured Platinum with enhanced catalytic utilization for electrochemical reactions in PEMFC. *Electrochimica Acta*, 146, 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.116>

Kim, D. J., Jo, M. J., & Nam, S. Y. (2015). A review of polymer-nanocomposite electrolyte membranes for fuel cell application. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 21, pp. 36–52). Korean Society of Industrial Engineering Chemistry. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.04.030>

Kim, D. K., Kim, H., Park, H., Oh, S. H., Ahn, S. H., Kim, H. J., & Kim, S. K. (2019). Performance enhancement of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells using Pt pulse electrodeposition. *Journal of Power Sources*, 438. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227022>

Kim, J., & Bard, A. J. (2016). Application of the Koutecký-Levich Method to the Analysis of Steady State Voltammograms with Ultramicroelectrodes. *Analytical Chemistry*, 88(3), 1742–1747. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03965>

Kotov, N., & Hartland, G. (2022). Tribute to Marie-Paule Pileni. *The Journal of Physical Chemistry C*, 126(17), 7357–7358. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02121>

Kumar, A., & Reddy, R. G. (2004). Materials and design development for bipolar/end plates in fuel cells. *Journal of Power Sources*, 129(1 SPEC. ISS.), <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.011>

Lai, J. S., & Ellis, M. W. (2017a). Fuel Cell Power Systems and Applications. *Proceedings of the IEEE*, 105(11), 2166–2189. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2017.2723561>

Lai, J. S., & Ellis, M. W. (2017b). Fuel Cell Power Systems and Applications. *Proceedings of the IEEE*, 105(11), 2166–2189. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2017.2723561>

Lam, V. W. S., & Gyenge, E. L. (2008). High-Performance Osmium Nanoparticle Electrocatalyst for Direct Borohydride PEM Fuel Cell Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(11). <https://doi.org/10.1149/1.2975191>

Lapeña-Rey, N., Blanco, J. A., Ferreyra, E., Lemus, J. L., Pereira, S., & Serrot, E. (2017). A fuel cell powered unmanned aerial vehicle for low altitude surveillance missions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(10). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.137>

Larcher, D., & Tarascon, J. M. (2015). Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage. In *Nature Chemistry* (Vol. 7, Issue 1, pp. 19–29). Nature Publishing Group. <https://doi.org/10.1038/nchem.2085>

Larminie, James., & Dicks, Andrew. (2003). *Fuel cell systems explained*. J. Wiley.

Lee, B. S., Park, H. Y., Choi, I., Cho, M. K., Kim, H. J., Yoo, S. J., Henkensmeier, D., Kim, J. Y., Nam, S. W., Park, S., Lee, K. Y., & Jang, J. H. (2016). Polarization characteristics of a low catalyst loading PEM water electrolyzer operating at elevated temperature. *Journal of Power Sources*, 309. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.12.139>

Lee, J., Seo, J., Han, K., & Kim, H. (2006). Preparation of low Pt loading electrodes on Nafion (Na⁺)-bonded carbon layer with galvanostatic pulses for PEMFC application. *Journal of Power Sources*, 163(1 SPEC. ISS.). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.018>

Lee, S. J., Mukerjee, S., McBreen, J., Rho, Y. W., Kho, Y. T., & Lee, T. H. (1998). Effects of Nafion impregnation on performances of PEMFC electrodes. *Electrochimica Acta*, 43(24). [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00127-3](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00127-3)

Lee, Y. W., Cha, S., Park, K. W., Sohn, J. I., & Kim, J. M. (2015). High performance electrocatalysts based on Pt nanoarchitecture for fuel cell applications. *Journal of Nanomaterials*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/273720>

Leo, T. J., Durango, J. A., & Navarro, E. (2010). Exergy analysis of PEM fuel cells for marine applications. *Energy*, 35(2), 1164–1171. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.06.010>

Li, H., Zhao, H., Tao, B., Xu, G., Gu, S., Wang, G., & Chang, H. (2022). Pt-Based Oxygen Reduction Reaction Catalysts in Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Controllable Preparation and Structural Design of Catalytic Layer. In *Nanomaterials* (Vol. 12, Issue 23). MDPI. <https://doi.org/10.3390/nano12234173>

Li, X., & Sabir, I. (2005). Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs. *International Journal of Hydrogen Energy*, 30(4). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2004.09.019>

Li, X., Sabir, I., & Park, J. (2007). A flow channel design procedure for PEM fuel cells with effective water removal. *Journal of Power Sources*, 163(2). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.015>

Lim, A., Kim, J., Lee, H. J., Kim, H. J., Yoo, S. J., Jang, J. H., Young Park, H., Sung, Y. E., & Park, H. S. (2020). Low-loading IrO₂ supported on Pt for catalysis of PEM

water electrolysis and regenerative fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 272. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118955>

Litster, S., & McLean, G. (2004). PEM fuel cell electrodes. In *Journal of Power Sources* (Vol. 130, Issues 1–2, pp. 61–76). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.055>

Łosiewicz, B., Jurczakowski, R., & Lasia, A. (2017). Kinetics of hydrogen underpotential deposition at iridium in sulfuric and perchloric acids. *Electrochimica Acta*, 225, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.116>

Lowde, D. R., Williams, J. O., & McNicol, B. D. (1978). The characterisation of catalyst surfaces by cyclic voltammetry. *Applications of Surface Science*, 1(2), 215–240. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(78\)90016-8](https://doi.org/10.1016/0378-5963(78)90016-8)

Lu, G., & Zangari, G. (2005). Electrodeposition of Platinum on Highly Oriented Pyrolytic Graphite. Part I: Electrochemical Characterization. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(16), 7998–8007. <https://doi.org/10.1021/jp0407324>

Lu, Y., Cai, Y., Souamy, L., Song, X., Zhang, L., & Wang, J. (2018). Solid oxide fuel cell technology for sustainable development in China: An over-view. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(28), 12870–12891. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.05.008>

Ma, J., Habrioux, A., Morais, C., & Alonso-Vante, N. (2014). Electronic modification of Pt via Ti and Se as tolerant cathodes in air-breathing methanol microfluidic fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(27), 13820–13826. <https://doi.org/10.1039/c3cp54564d>

Maass, S., Finsterwalder, F., Frank, G., Hartmann, R., & Merten, C. (2008). Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes. *Journal of Power Sources*, 176(2). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.08.053>

Macák, K., Kouznetsov, V., Schneider, J., Helmersson, U., & Petrov, I. (2000). Ionized sputter deposition using an extremely high plasma density pulsed magnetron discharge. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 18(4). <https://doi.org/10.1116/1.582380>

Maillard, F., Eikerling, M., Cherstiouk, O. V., Schreier, S., Savinova, E., & Stimming, U. (2004). Size effects on reactivity of Pt nanoparticles in CO monolayer oxidation: The role of surface mobility. *Faraday Discuss.*, 125(0), 357–377. <https://doi.org/10.1039/B303911K>

Makharia, R., Kocha, S., Yu, P., Sweikart, M. A., Gu, W., Wagner, F., & Gasteiger, H. A. (2006). Durable PEM Fuel Cell Electrode Materials: Requirements and Benchmarking Methodologies. *ECS Transactions*, 1(8). <https://doi.org/10.1149/1.2214540>

Makino, K., Furukawa, K., Okajima, K., & Sudoh, M. (2007). Performance of sputter-deposited platinum cathodes with Nafion and carbon loading for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 166(1), 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.01.001>

Manso, A. P., Marzo, F. F., Barranco, J., Garikano, X., & Garmendia Mujika, M. (2012). Influence of geometric parameters of the flow fields on the performance of a

PEM fuel cell. A review. In *International Journal of Hydrogen Energy* (Vol. 37, Issue 20). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.076>

Marra, E., Montserrat-Sisó, G., Eriksson, B., Lönn, B., Wreland Lindström, R., Lindbergh, G., Wickman, B., & Lagergren, C. (2023). ORR activity and stability of carbon supported Pt₃Y thin films in PEMFCs. *Electrochimica Acta*, 472, 143436. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2023.143436>

Martin, S., Jensen, J. O., Li, Q., Garcia-Ybarra, P. L., & Castillo, J. L. (2019). Feasibility of ultra-low Pt loading electrodes for high temperature proton exchange membrane fuel cells based in phosphoric acid-doped membrane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(52), 28273–28282. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.073>

Matter, P. H., Zhang, L., & Ozkan, U. S. (2006). The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction. *Journal of Catalysis*, 239(1). <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.01.022>

Mehta, V., & Cooper, J. S. (2003). Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing. In *Journal of Power Sources* (Vol. 114, Issue 1). [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00542-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00542-6)

Mekhilef, S., Saidur, R., & Safari, A. (2012). Comparative study of different fuel cell technologies. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (Vol. 16, Issue 1, pp. 981–989). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.020>

Middelmann, E., Kout, W., Vogelaar, B., Lenssen, J., & De Waal, E. (2003). Bipolar plates for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 118(1–2). [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00070-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00070-3)

Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. ', Bomben, K. D., & Chastain, J. (1992). *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy AReference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*.

Mukerjee, S., & Srinivasan, S. (1993). Enhanced electrocatalysis of oxygen reduction on platinum alloys in proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 357(1–2), 201–224. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)80380-Z](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)80380-Z)

Negro, E., Latsuzbaia, R., Dieci, M., Boshuizen, I., & Koper, G. J. M. (2015). Pt electrodeposited over carbon nano-networks grown on carbon paper as durable catalyst for PEM fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166–167. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.017>

Newton, O. J., Takle, M. J., Richardson, J., Hellgardt, K., & Hii, K. K. M. (2024). Deconvoluting Substrates, Support, and Temperature Effects on Leaching and Deactivation of Pd Catalysts: An In Situ Study in Flow. *ACS Catalysis*, 14(13), 9678–9686. <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c02028>

Niu, J., & Wang, J. (2008). Activated carbon nanotubes-supported catalyst in fuel cells. *Electrochimica Acta*, 53, 8058–8063. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.026>

Oğuz Kaan ÖZDEMİR. (2018). Oksijen İndirgenme Reaksiyonu İçin Düşük Maliyetli Ve Yeni Elektrokatalizör Sentezi. *TÜBİTAK*.

Osmieri, L., Wang, H., & Neyerlin, K. C. (2021). Impact of Fabrication and Testing Parameters on the Performance of a Polymer Electrolyte Fuel Cell with Platinum Group Metal (PGM)-Free Cathode Catalyst. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(1), 014503. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd48e>

Ott, S., Orfanidi, A., Schmies, H., Anke, B., Nong, H. N., Hübner, J., Gernert, U., Gliech, M., Lerch, M., & Strasser, P. (2020). Ionomer distribution control in porous carbon-supported catalyst layers for high-power and low Pt-loaded proton exchange membrane fuel cells. *Nature Materials*, 19(1), 77–85. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0487-0>

ÖZTÜRK, O., Hasimoglu, A., Ozdemir, O., KARAASLAN, İ., & Ahsen, A. (2021). Low loaded Pt-Co catalyst surfaces optimized by magnetron sputtering sequential deposition technique for PEM fuel cell applications: physical and electrochemical analysis on carbon paper support. *TURKISH JOURNAL OF CHEMISTRY*, 45, 1336–1352. <https://doi.org/10.3906/kim-2101-50>

Ozturk, O., Ozdemir, O. K., Ulusoy, I., Ahsen, A. S., & Slavcheva, E. (2010a). Effect of Ti sublayer on the ORR catalytic efficiency of dc magnetron sputtered thin Pt films. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(10), 4466–4473. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.077>

Ozturk, O., Ozdemir, O., Ulusoy, I., Ahsen, A., & Slavcheva, E. (2010b). Effect of Ti sublayer on the ORR catalytic efficiency of dc magnetron sputtered thin Pt films. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 4466–4473. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.077>

Ozturk, O., Park, J. B., Black, T. J., Rodriguez, J. A., Hrbek, J., & Chen, D. A. (2008). Methanethiol chemistry on TiO₂-supported Ni clusters. *Surface Science*, 602(19), 3077–3088. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2008.07.032>

Pagliaro, M., & Meneguzzo, F. (2019). The driving power of the electron. In *JPhys Energy* (Vol. 1, Issue 1). IOP Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/aacd9f>

Pan, H. (2014). Metal dichalcogenides monolayers: Novel catalysts for electrochemical hydrogen production. *Scientific Reports*, 4. <https://doi.org/10.1038/srep05348>

Parauha, Y. R., Sahu, V., & Dhoble, S. J. (2021). Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge. In *Materials Science and Engineering: B* (Vol. 267). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115054>

Park, H. Y., Jeon, T. Y., Lee, K. S., Yoo, S. J., Sung, Y. E., & Jang, J. H. (2016). Carbon-supported ordered Pt-Ti alloy nanoparticles as durable oxygen reduction reaction electrocatalyst for polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 7(4), 269–276. <https://doi.org/10.5229/JECST.2016.7.4.269>

Park, J. B., Ratliff, J. S., Ma, S., & Chen, D. A. (2007). Understanding the Reactivity of Oxide-Supported Bimetallic Clusters: Reaction of NO with CO on TiO₂(110)-Supported Pt–Rh Clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(5), 2165–2176. <https://doi.org/10.1021/jp064333f>

Park, S., Lee, J. W., & Popov, B. N. (2008). Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 177(2). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.055>

Park, S., & Popov, B. N. (2011). Effect of a GDL based on carbon paper or carbon cloth on PEM fuel cell performance. *Fuel*, 90(1). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.09.003>

Parrondo, J., Han, T., Niangar, E., Wang, C., Dale, N., Adjemian, K., & Ramani, V. (2014). Platinum supported on titanium-ruthenium oxide is a remarkably stable electrocatalyst for hydrogen fuel cell vehicles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111(1), 45–50. <https://doi.org/10.1073/pnas.1319663111>

Patil, A. S., Dubois, T. G., Sifer, N., Bostic, E., Gardner, K., Quah, M., & Bolton, C. (2004). Portable fuel cell systems for America's army: Technology transition to the field. *Journal of Power Sources*, 136(2 SPEC. ISS.). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.009>

Paulus, U. A., Wokaun, A., Scherer, G. G., Schmidt, T. J., Stamenkovic, V., Radmilovic, V., Markovic, N. M., & Ross, P. N. (2002). Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(16), 4181–4191. <https://doi.org/10.1021/jp013442l>

Peighambardoust, S. J., Rowshanzamir, S., & Amjadi, M. (2010). Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(17). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.05.017>

Persson, P., Lunell, S., Szöke, A., Ziaja, B., & Hajdu, J. (2001). Shake-up and shake-off excitations with associated electron losses in X-ray studies of proteins. *Protein Science*, 10, 2480. <https://doi.org/10.1101/ps.26201>

Philippot, K., & Serp, P. (2013). Concepts in Nanocatalysis. In *Nanomaterials in Catalysis* (pp. 1–54). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527656875.ch1>

Postole, G., & Auroux, A. (2011). The poisoning level of Pt/C catalysts used in PEM fuel cells by the hydrogen feed gas impurities: The bonding strength. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(11). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.018>

Powell, C. J., & Larson, P. E. (1978). Quantitative surface analysis by X-ray photoelectron spectroscopy. *Applications of Surface Science*, 1(2). [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(78\)90014-4](https://doi.org/10.1016/0378-5963(78)90014-4)

Pozun, Z. D., Rodenbusch, S. E., Keller, E., Tran, K., Tang, W., Stevenson, K. J., & Henkelman, G. (2013). A systematic investigation of p -nitrophenol reduction by bimetallic dendrimer encapsulated nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(15), 7598–7604. <https://doi.org/10.1021/jp312588u>

Prabhuram, J., Zhao, T. S., Tang, Z. K., Chen, R., & Liang, Z. X. (2006). Multiwalled carbon nanotube supported PtRu for the anode of direct methanol fuel cells. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(11), 5245–5252. <https://doi.org/10.1021/jp0567063>

Prater, K. B. (1994). Polymer electrolyte fuel cells: a review of recent developments. *Journal of Power Sources*, 51(1–2), 129–144. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)01934-7](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)01934-7)

Radev, I., Slavcheva, E., & Budevski, E. (2007). Investigation of nanostructured platinum based membrane electrode assemblies in “EasyTest” cell. *International*

Journal of Hydrogen Energy, 32(7), 872–877.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2007.01.015>

Radev, I., Slavcheva, E., Budevski, E., & Schnakenberg, U. (2009a). Simulations and study of electrochemical hydrogen energy conversion in EasyTest Cell. *Electrochimica Acta*, 54(4), 1269–1276. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.006>

Radev, I., Slavcheva, E., Budevski, E., & Schnakenberg, U. (2009b). Simulations and study of electrochemical hydrogen energy conversion in EasyTest Cell. *Electrochimica Acta*, 54(4), 1269–1276. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.006>

Ramasamy, R. P. (2009). *Membrane-Electrode Assemblies Introduction to Membrane-Electrode Assembly*.

Rice, C., Tong, Y., Oldfield, E., & Wieckowski, A. (1998). Cyclic voltammetry and 195Pt nuclear magnetic resonance characterization of graphite-supported commercial fuel cell grade platinum electrocatalysts. *Electrochimica Acta*, 43(19–20), 2825–2830. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00023-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00023-1)

Rodgers, M. P., Bonville, L. J., Kunz, H. R., Slattery, D. K., & Fenton, J. M. (2012). Fuel cell perfluorinated sulfonic acid membrane degradation correlating accelerated stress testing and lifetime. In *Chemical Reviews* (Vol. 112, Issue 11, pp. 6075–6103). <https://doi.org/10.1021/cr200424d>

Rodríguez, F. J., Sebastian, P. J., Solorza, O., & Pérez, R. (1998). Mo–Ru–W chalcogenide electrodes prepared by chemical synthesis and screen printing for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(11), 1031–1035. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(98\)00023-8](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(98)00023-8)

Rodriguez-Reinoso, F. (1998). Plenary Lecture THE ROLE OF CARBON MATERIALS IN HETEROGENEOUS CATALYSIS*. In *Carbon* (Vol. 36, Issue 3).

Roldan Cuenya, B. (2010). ChemInform Abstract: Synthesis and Catalytic Properties of Metal Nanoparticles: Size, Shape, Support, Composition, and Oxidation State Effects. *Thin Solid Films*, 518, 3127–3150. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.01.018>

Rolison, D. R., Hagans, P. L., Swider, K. E., & Long, J. W. (1999). Role of Hydrous Ruthenium Oxide in Pt-Ru Direct Methanol Fuel Cell Anode Electrocatalysts: The Importance of Mixed Electron/Proton Conductivity. *Langmuir*, 15(3), 774–779. <https://doi.org/10.1021/la9807863>

Ross, P. N. (1981). Hydrogen chemisorption on Pt single crystal surfaces in acidic solutions. *Surface Science*, 102(2–3), 463–485. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(81\)90040-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(81)90040-6)

Rosnagel, S. M. (1988). Gas density reduction effects in magnetrons. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 6(1). <https://doi.org/10.1116/1.574988>

Rosnagel, S. M. (2003). Thin film deposition with physical vapor deposition and related technologies. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 21(5). <https://doi.org/10.1116/1.1600450>

Roth, C., Martz, N., Morlang, A., Theissmann, R., & Fuess, H. (2004). X-ray absorption studies on alloy formation in different carbon-supported Pt–Ru

- electrocatalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 6(13), 3557–3562. <https://doi.org/10.1039/B400763H>
- Salzemann, C., Lisiecki, I., Brioude, A., Urban, J., & Pileni, M.-P. (2004). Collections of Copper Nanocrystals Characterized by Different Sizes and Shapes: Optical Response of These Nanoobjects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(35), 13242–13248. <https://doi.org/10.1021/jp048491n>
- Saminathan, K., Kamavaram, V., Veedu, V., & Kannan, A. M. (2009). Preparation and evaluation of electrodeposited platinum nanoparticles on in situ carbon nanotubes grown carbon paper for proton exchange membrane fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(9). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.009>
- Sasikumar, G., Ihm, J. W., & Ryu, H. (2004). Dependence of optimum Nafion content in catalyst layer on platinum loading. *Journal of Power Sources*, 132(1–2), 11–17. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2003.12.060>
- Schiller, S., Goedicke, K., Reschke, J., Kirchhoff, V., Schneider, S., & Milde, F. (1993). Pulsed magnetron sputter technology. *Surface and Coatings Technology*, 61(1–3). [https://doi.org/10.1016/0257-8972\(93\)90248-M](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90248-M)
- Scott, S. L. (2008). *Spectroscopy in Catalysis: An Introduction*, Third, Completely Revised and Enlarged Edition By J. W. Niemantsverdriet (Eindhoven University of Technology, The Netherlands). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim. 2007. xviii + 326 pp. \$135. ISBN 978-3-527-31651-9. *Journal of the American Chemical Society*, 130(1), 383. <https://doi.org/10.1021/ja0770072>
- Scudiero, L. (2006). *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) X X-Ray Photoelectron Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Spectroscopy (XPS)*. <http://www.wsu.edu/~scudiero>;
- Shah, M. A. K. Y., Lund, P. D., & Zhu, B. (2023). Toward next-generation fuel cell materials. *iScience*, 26(6), 106869. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2023.106869>
- Shao, Y., Yin, G., & Gao, Y. (2007). Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. In *Journal of Power Sources* (Vol. 171, Issue 2, pp. 558–566). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.004>
- Shard, A. G. (2020). Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy: Quantitative XPS. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 38(4). <https://doi.org/10.1116/1.5141395>
- Shui, J., Wang, M., Du, F., & Dai, L. (2015). N-doped carbon nanomaterials are durable catalysts for oxygen reduction reaction in acidic fuel cells. *Science Advances*, 1(1). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1400129>
- Sise, O., & Zouros, T. J. M. (2015). Position, energy, and transit time distributions in a hemispherical deflector analyzer with position sensitive detector. *Journal of Spectroscopy*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/153513>
- Smekal, W., Werner, W. S. M., & Powell, C. J. (2005). Simulation of electron spectra for surface analysis (SESSA): A novel software tool for quantitative Auger-electron spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Surface and Interface Analysis*, 37(11), 1059–1067. <https://doi.org/10.1002/sia.2097>

- Song, C., Tang, Y., Zhang, J. L., Zhang, J., Wang, H., Shen, J., McDermid, S., Li, J., & Kozak, P. (2007). PEM fuel cell reaction kinetics in the temperature range of 23-120 °C. *Electrochimica Acta*, 52(7). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.008>
- Song, C., & Zhang, J. (2008). Electrocatalytic oxygen reduction reaction. In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3_2
- Song, Y., Zhang, C., Ling, C. Y., Han, M., Yong, R. Y., Sun, D., & Chen, J. (2020). Review on current research of materials, fabrication and application for bipolar plate in proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(54). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.07.231>
- Speranza, G. (2022). Characterization of Carbon Nanostructures by Photoelectron Spectroscopies. In *Materials* (Vol. 15, Issue 13). MDPI. <https://doi.org/10.3390/ma15134434>
- Staffell, I., Scamman, D., Velazquez Abad, A., Balcombe, P., Dodds, P. E., Ekins, P., Shah, N., & Ward, K. R. (2019). The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 12, Issue 2, pp. 463–491). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c8ee01157e>
- Sui, S., Wang, X., Zhou, X., Su, Y., Riffat, S., & Liu, C. jun. (2017). A comprehensive review of Pt electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Nanostructure, activity, mechanism and carbon support in PEM fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(5). <https://doi.org/10.1039/C6TA08580F>
- Suzuki, H., Hiratsuka, A., Sasaki, S., & Karube, I. (1998). Problems associated with the thin-film Ag/AgCl reference electrode and a novel structure with improved durability. In *Sensors and Actuators B* (Vol. 46).
- Taherian, R. (2014). A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection. In *Journal of Power Sources* (Vol. 265). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.081>
- Tahri, U., Béchar, M., Belatrache, D., Mebarki, B., Allaoua, B., & Draoui, B. (2017). Study of the energy performance of a PEM fuel cell vehicle Boumediene Allaoua Study of the Energy Performance of a PEM Fuel Cell Vehicle. In *INTERNATIONAL JOURNAL of RENEWABLE ENERGY RESEARCH M. Mebarki et al* (Vol. 7, Issue 3). <https://www.researchgate.net/publication/320149036>
- Tawfik, H., Hung, Y., & Mahajan, D. (2007). Metal bipolar plates for PEM fuel cell-A review. In *Journal of Power Sources* (Vol. 163, Issue 2). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.088>
- Tiago Martinho Rodrigues Lagarteira, B., & Gago Daniel Sanchez Eng Feng Han, A. (2016). *Integrated Master in Chemical Engineering MEAs preparation via wet routes for PEM electrolysis Master Thesis MEAs preparation via wet routes for PEM electrolysis*.
- Tian, Z. Q., Lim, S. H., Poh, C. K., Tang, Z., Xia, Z., Luo, Z., Shen, P. K., Chua, D., Feng, Y. P., Shen, Z., & Lin, J. (2011). A highly order-structured membrane electrode assembly with vertically aligned carbon nanotubes for ultra-low Pt loading PEM fuel cells. *Advanced Energy Materials*, 1(6). <https://doi.org/10.1002/aenm.201100371>

- Treimer, S., Tang, A., & Johnson, D. C. (2002). A Consideration of the Application of Koutecký-Levich Plots in the Diagnoses of Charge-Transfer Mechanisms at Rotated Disk Electrodes. *Electroanalysis*, 14(3), 165–171. [https://doi.org/10.1002/1521-4109\(200202\)14:3<165::AID-ELAN165>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-4109(200202)14:3<165::AID-ELAN165>3.0.CO;2-6)
- Valenzuela-Muñiz, A. M., Alonso-Núñez, G., Miki-Yoshida, M., Botte, G. G., & Verde-Gómez, Y. (2013). High electroactivity performance in Pt/MWCNT and PtNi/MWCNT electrocatalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(28), 12640–12647. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.134>
- van Heerbeek, R., Kamer, P., van Leeuwen, P., & Reek, J. (2002). Dendrimers as Support for Recoverable Catalysts and Reagents. *Chemical Reviews*, 102, 3717–3756. <https://doi.org/10.1021/cr0103874>
- Van Der Sluys, M., & Jones, C. W. (2006). On the Nature of the Active Species in Palladium Catalyzed Mizoroki–Heck and Suzuki–Miyaura Couplings – Homogeneous or Heterogeneous Catalysis, A Critical Review. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 348, 609–679. <https://doi.org/10.1002/adsc.200505473>
- Vickerman, J. C. ., & Gilmore, I. S. . (2009). *Surface analysis: the principal techniques*. Wiley.
- Vickerman, J., & Gilmore, I. (2009). *Surface Analysis - The Principal Techniques: Second Edition*. <https://doi.org/10.1002/9780470721582>
- Vilekar, S. A., & Datta, R. (2010). The effect of hydrogen crossover on open-circuit voltage in polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195(8). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.023>
- Waddill, G. D., & Ozturk, O. (2005). Epitaxial growth of iron oxide films on Ag(1 1 1). *Surface Science*, 575(1–2), 35–50. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.10.050>
- Wang, B. (2005). Recent development of non-platinum catalysts for oxygen reduction reaction. In *Journal of Power Sources* (Vol. 152, Issues 1–2). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.098>
- Wang, C. Y. (2004). Fundamental models for fuel cell engineering. *Chemical Reviews*, 104(10), 4727–4765. <https://doi.org/10.1021/cr020718s>
- Wanjala, B., Jalan, R., Luo, J., Njoki, P., Mott, D., Zhong, C.-J., Shao, M., Protsailo, L., & Kawamura, T. (2010). Thermal Treatment of PtNiCo Electrocatalysts: Effects of Nanoscale Strain and Structure on the Activity and Stability for the Oxygen Reduction Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 17580–17590. <https://doi.org/10.1021/jp106843k>
- Watson, V. J., & Logan, B. E. (2011). Analysis of polarization methods for elimination of power overshoot in microbial fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 13(1), 54–56. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.11.011>
- Wee, J. H., Lee, K. Y., & Kim, S. H. (2007). Fabrication methods for low-Pt-loading electrocatalysts in proton exchange membrane fuel cell systems. In *Journal of Power Sources* (Vol. 165, Issue 2, pp. 667–677). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.12.051>

- Wei, Y., Qian, T., Liu, J., Guo, X., Gong, Q., Liu, Z., Tian, B., & Qiao, J. (2019). Novel composite Nafion membranes modified with copper phthalocyanine tetrasulfonic acid tetrasodium salt for fuel cell application. *Journal of Materiomics*, 5(2), 252–257. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.01.006>
- Wendt, H., Spinacé, E. V., Oliveira Neto, A., & Linardi, M. (2005). Electrocatalysis and electrocatalysts for low temperature fuel cells: Fundamentals, state of the art, research and development. *Quimica Nova*, 28(6), 1066–1075. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000600023>
- Wilberforce, T., Alaswad, A., Palumbo, A., Dassisti, M., & Olabi, A. G. (2016). Advances in stationary and portable fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(37), 16509–16522. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.057>
- Wilson, M. S., & Gottesfeld, S. (1992). High Performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings for Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 139(2), L28. <https://doi.org/10.1149/1.2069277>
- Wood, D. L., Rulison, C., & Borup, R. L. (2010). Surface Properties of PEMFC Gas Diffusion Layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(2). <https://doi.org/10.1149/1.3261850>
- Wu, D., Shen, X., Pan, Y., Yao, L., & Peng, Z. (2020). Platinum Alloy Catalysts for Oxygen Reduction Reaction: Advances, Challenges and Perspectives. In *ChemNanoMat* (Vol. 6, Issue 1, pp. 32–41). Wiley-VCH Verlag. <https://doi.org/10.1002/cnma.201900319>
- Wu, M., Zhang, H., Zhao, J., Wang, F., & Yuan, J. (2018). Performance analyzes of an integrated phosphoric acid fuel cell and thermoelectric device system for power and cooling cogeneration. *International Journal of Refrigeration*, 89, 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2018.02.018>
- Xie, J., Wood, D. L., More, K. L., Atanassov, P., & Borup, R. L. (2005). Microstructural Changes of Membrane Electrode Assemblies during PEFC Durability Testing at High Humidity Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5), A1011. <https://doi.org/10.1149/1.1873492>
- Xiong, L., & Manthiram, A. (2004). Influence of atomic ordering on the electrocatalytic activity of Pt/Co alloys in alkaline electrolyte and proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM*, 14. <https://doi.org/10.1039/b400968c>
- Xiong, L., & Manthiram, A. (2005). Catalytic activity of Pt–Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells. *Solid State Ionics*, 176(3–4), 385–392. <https://doi.org/10.1016/J.SSI.2004.08.005>
- Yan, X., Hou, M., Zhang, H., Jing, F., Ming, P., & Yi, B. (2006). Performance of PEMFC stack using expanded graphite bipolar plates. *Journal of Power Sources*, 160(1). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.01.022>
- Ye, F., Wang, Z., Xu, C., Yuan, M., Liu, P., Yang, W., & Liu, G. (2020). Mechanism and kinetic study of pulse electrodeposition process of Pt/C catalysts for fuel cells. *Renewable Energy*, 145, 514–520. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.034>

Yoo, S. J., Kim, S.-K., Jeon, T.-Y., Hwang, S. J., Lee, J.-G., Lee, S.-C., Lee, K.-S., Cho, Y.-H., Sung, Y.-E., & Lim, T.-H. (2011). *Enhanced Stability and Activity of Pt-Y Alloy Catalysts for Electrocatalytic Oxygen Reduction*.

Yuan, X. Z., Wang, H., Zhang, J., & Wilkinson, D. P. (2005). Bipolar plates for PEM fuel cells - From materials to processing. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 8(4).

Zhang, J. (2008). PEM fuel cell electrocatalysts and catalyst layers: Fundamentals and applications. In *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*. <https://doi.org/10.1007/978-1-84800-936-3>

Zhou, D., Wu, Y., Gao, F., Breaz, E., Ravey, A., & Miraoui, A. (2017). Degradation Prediction of PEM Fuel Cell Stack Based on Multiphysical Aging Model with Particle Filter Approach. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 53(4). <https://doi.org/10.1109/TIA.2017.2680406>

Zhou, Y., Neyerlin, K., Olson, T. S., Pylypenko, S., Bult, J., Dinh, H. N., Gennett, T., Shao, Z., & O'Hayre, R. (2010). Enhancement of Pt and Pt-alloy fuel cell catalyst activity and durability via nitrogen-modified carbon supports. In *Energy and Environmental Science* (Vol. 3, Issue 10). <https://doi.org/10.1039/c003710a>

Zhu, H., Liu, H., Yang, L., & Xiao, B. (2019). How to boost the activity of the monolayer Pt supported on TiC catalysts for oxygen reduction reaction: A density functional theory study. *Materials*, 12(9). <https://doi.org/10.3390/ma12091560>

Zubimendi, J. L., Vazquez, L., Ocon, P., Vara, J. M., Triaca, W. E., Salvarezza, R. C., & Arvia, A. J. (1993). Early stages of platinum electrodeposition on highly oriented pyrolytic graphite: scanning tunneling microscopy imaging and reaction pathway. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(19), 5095–5102. <https://doi.org/10.1021/j100121a041>

ÖZGEÇMİŞ

Serdar Süleyman ALIÇAVUŞOĞLU, lisans eğitimine ilk 1998 yılında Yeditepe Üniversitesi Elektrik Elektronik Mühendisliği Bölümünde başladı; ancak ailesinin sağlık sorunları nedenleriyle ayrılmak zorunda kaldı. 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümünü kazandı ve aynı sağlık sorunlarından dolayı tekrar ayrılmak zorunda kaldı. 2015 affı ile İstanbul Üniversitesi Fizik bölümüne geri dönerek 2019 yılında lisans eğitimini tamamladı. Lisans bitirme poster konusu Nükleer Radon Gazı salınımı ve yapılarda etkileridir. 2019 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Katıhal Fiziği A.B.D. 'de yüksek lisans özel statülü öğrenci olarak Yarı İletkenler, Nano Teknoloji, Biyosensör dersleri aldı. 2020 yılından bu yana Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Fizik A.B.D. 'de yüksek lisansına devam etmektedir. Gebze Teknik Üniversitesi'nde PEM tipi yakıt hücrelerinde Pt temelli elektrokatalizöre Ti destek ara yüzeyinin etkisi başlıklı poster sunumunu yapmıştır. Gebze Teknik Üniversitesi Yüzey Fiziği Laboratuvarı'nda PEM tipi yakıt hücresi katalizör çalışmalarına devam etmektedir. Lise öğrenimini Burhaniye Süper Lisesi'nde, orta öğrenimini ise Nadir Tolun Ortaokulu'nda tamamladı. İlköğrenimini 4. Sınıfa kadar Safranbolu Emek İlkokulu'nda, 5. Sınıfa kadar da Burhaniye Faruk Kızılkı İlkokulu'nda tamamladı.