



**ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİNDE  
KULLANILMAK ÜZERE KATOT KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ VE  
AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ**

**Ali TAMBWE AMİR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TEMMUZ 2024**

## ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Ali Tambwe AMİR

26/07/2024

# ANYON DEĞİŞİM MEMBRAN YAKIT HÜCRELERİNDE KULLANILMAK ÜZERE KATOT KATALİZÖRLERİNİN SENTEZİ ve AKTİVİTESİNİN BELİRLENMESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Ali Tambwe AMİR

GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2024

## ÖZET

Yakıt hücreleri kimyasal enerjinin elektrik enerjisine dönüşümünü sağlayan cihazlardır. Farklı hücre tasarımları içerisinde polimer elektrolit membran (PEM) yakıt hücresi, düşük çalışma sıcaklığı, korozyona dayanıklılık ve yüksek güç yoğunluğu gibi avantajları ile öne çıkmaktadır. Bununla birlikte PEM yakıt hücrelerinin performansı katottaki düşük reaksiyon hızı ve yüksek maliyetli platin katalizörlerin kullanımını gerektirmesi nedeniyle sınırlanmaktadır. Bu çalışmanın amacı, anyon değişim membran yakıt hücresinde oksijen indirgenme reaksiyonunun elektrokatalizi için platin grubu metal içermeyen, aktif ve ucuz katalizörlerin geliştirilmesidir. Literatürden elde edilen bilgilere göre hidrojen beslemeli anyon değişim membran yakıt hücresinde Pt/C katalizörüne yakın performans sergileyen Fe-N-C, Co-N-C gibi azot katkılı katalizörlerin varlığı ümit vericidir. Bu çalışma kapsamında, Fe, Mo ve Zn bazlı azot katkılı katalizörler sentezlenerek geliştirilmesine çalışılmıştır. N-katkılama, azot kaynağının etkisini görmek için melamin, üre ve melamin/üre karışımı olmak üzere üç farklı azot kaynağı kullanılarak farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi ile gerçekleştirilmiştir. Artan sıcaklıkla azot miktarı da azaldığı gözlenmiştir. Ardından poliol yöntemi ile etilen glikol indirgemesi ile katalizörler sentezlenmiştir. Sentezlenen katalizörler, kristal yapısı ve elementel bileşim gibi fiziksel özelliklerin belirlenmesi amacıyla X-ışını kırınımı ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi analizleri ile karakterize edilmiştir. Katalizörlerin anyon değişim membran (ADM) yakıt hücresi katotunda kullanılabilirliğinin incelenmesi için alkali elektrolit ortamında döngülü voltametri analizleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara göre en yüksek azot katkılama oranları 650 °C'de elde edilmiş olup, azot içeriği melamin, üre-melamin karışımı ve üre için sırasıyla % 2,49; % 1,77 ve % 1,5 olmuştur. Kısmi tarama sonrasında tüm numunelerin yüzeylerinin piridinik ve pirolik azot atomları açısından zengin olduğu ayrıca hem fiziksel hem de elektrokimyasal karakterizasyondan N-katkılı karbon siyahı desteği üzerine çinko yüklenen (Zn-CN) katalizör, - 381,2 mV potansiyelinde -1 mA'lık yüksek akım sahip olarak hazırlanan en iyi katalizör olduğu tespit edilmiştir.

Bilim Kodu : 91209  
Anahtar Kelimeler : Karbon siyahı, azot katkılama, oksijen indirgenme reaksiyonu  
Sayfa Adedi : 66  
Danışman : Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR  
İkinci Danışman : Öğr. Gör. Dr. Silver GÜNEŞ

# SYNTHESIS AND DETERMINATION OF THE ACTIVITY OF CATHODE CATALYSTS FOR USE IN ANION EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS

(M. Sc. Thesis)

Ali Tambwe AMIR

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2024

## ABSTRACT

Fuel cells are devices that convert chemical energy into electrical energy. Among different cell designs, PEM (polymer electrolyte membrane) fuel cell stands out with its advantages such as low operating temperature, corrosion resistance and high-power density. However, the performance of PEM fuel cells is limited by the low reaction rate at the cathode and the need for the use of high-cost platinum catalysts. The aim of this study is to develop active and inexpensive catalysts that do not contain platinum group metals for the electrocatalysis of the oxygen reduction reaction in anion exchange membrane fuel cells. According to the information obtained from the literature, the existence of nitrogen-doped catalysts such as Fe-N-C and Co-N-C, which show performance close to Pt/C catalysts in hydrogen-fed anion exchange membrane fuel cells, is promising. Within the scope of this study, Fe, Mo and Zn-based nitrogen-doped catalysts were synthesized and developed. N-doping was carried out by pyrolysis with different methods using three different nitrogen sources: melamine, urea and melamine/urea mixture to see the distribution of the nitrogen source. It was observed that the amount of nitrogen decreased with increasing temperature. Then, catalysts were synthesized by ethylene glycol reduction using the polyol method. The synthesized catalysts were characterized by X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy analyses to determine physical properties such as crystal structure and elemental composition. Cyclic voltammetry analysis was performed in an alkaline electrolyte environment to examine the usability of catalysts in the anion exchange membrane (AEM) fuel cell cathode. According to the results, the highest nitrogen-doping percentages were obtained at 650 °C, with the nitrogen content being respectively 2.49, 1.77 and 1.5 % for melamine, urea-melamine mixture and urea. After partial scanning it was found out that the surfaces of all the samples were rich with pyridinic and pyrrolic nitrogen atoms, and from both physical and electrochemical characterization, the sample prepared with zinc and N-doped carbon black (Zn-CN) was found to be the best catalyst with the highest current of - 1 mA at - 381.2 mV potential.

Science Code : 91209

Key Words : Carbon black, nitrogen doping, oxygen reduction reaction

Page Number : 66

Supervisor : Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR

Co-Supervisor : Lect. Dr. Silver GÜNES

## TEŞEKKÜR

Danışmanım olan Prof. Dr. Fatma Çiğdem GÜLDÜR'e paha biçilmez rehberliğı ve bu tezi şekillendirme ve geliştirme konusundaki derin uzmanlıkları için teşekkür ederim. Ayrıca, ikinci danışmanım olan Öğr. Gör. Dr. Silver GÜNEŞ'e, sabrı, teşviki ve anlayışlı geri bildirimlerinin bu araştırma yolculuğunda çok değerli olduğunu belirterek sonsuz minnetarlığımı sunmaktayım.



**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER .....	3
2.1. Yakıt Hücresi .....	3
2.2. Yakıt Hücresinin Önemi .....	3
2.3. Yakıt Hücresinin Çalışma Şekli.....	4
2.4. Yakıt Hücresi Türleri .....	5
2.4.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi .....	6
2.4.2. Doğrudan metanol yakıt hücresi .....	6
2.4.3. Fosforik asit yakıt hücresi .....	7
2.4.4. Alkali yakıt hücresi .....	7
3. ANYON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİ.....	11
3.1. Anyon Değişim Membranlı Yakıt Hücresi Bileşenleri.....	11
3.1.1. Anyon değişim membranları ve iyonomerler.....	11
3.1.2. Katalizörler.....	11
3.1.3. Oksijen indirgeme reaksiyonu .....	13
3.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri .....	14

3.2.1. Heteroatom katkılı katalizör hazırlama .....	14
3.2.2. Metal bazlı katalizör hazırlama .....	14
3.3. Fiziksel Karakterizasyon Teknikleri.....	18
3.3.1. X-ışını kırınımı .....	18
3.3.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS).....	18
3.4. Katalizör Aktivite Ölçümü.....	19
3.4.1. Döngülü voltametri (CV).....	19
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	23
4.1. Fe-N-C Katalizörleri .....	23
4.2. Co-N-C Katalizörleri .....	24
4.3 M-N-C Katalizörleri İçeren Diğer Metaller (Mn, Ni, Ti vb.) .....	26
4.4. Çoklu Metalik M1-M2-N-C Katalizörleri .....	28
4.5. Metal İçermeyen N-C Katalizörleri .....	28
5. DENEYSEL YÖNTEM.....	33
5.1. Farklı Azot Katkılandırılmış Karbon Siyahı Sentezi (NC).....	33
5.2. Azot Katkılandırılmış Karbon Destekli Metal (Mo, Zn, Fe) Katalizörlerin Hazırlanması .....	35
5.3. Fiziksel Karakterizasyon.....	36
5.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon .....	37
6. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
6.1. Farklı Azot Kaynaklarının Katkılamaya Etkisi.....	39
6.2. M-CN Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	44
6.3. Katalizörlerin Elektrokatalitik Aktiviteleri .....	48

	<b>Sayfa</b>
6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	51
KAYNAKLAR.....	53
EKLER.....	57
ÖZGEÇMİŞ .....	66



## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.1. Pirolizden elde edilen malzemelerin kodları .....	35
Çizelge 5.2. Hazırlanan katalizörler.....	36
Çizelge 6.1. XPS analizi ile belirlenen numunelerin elementel bileşimleri .....	39
Çizelge 6.2. Farklı azot atomlarının yüzdeleri .....	43
Çizelge 6.3. Farklı piroliz sıcaklıklarında melamin ile doplanmış karbon siyahının N miktarlarının karşılaştırılması .....	44
Çizelge 6.4. Hazırlanan katalizörlerin OİR aktiviteleri .....	49
Çizelge 6.5. Katalizörlerin OİR elektrokimyasal aktivitelerinin literatür ile karşılaştırılması .....	50

**ŞEKİLLERİN LİSTESİ**

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 2.1. Elektrikli yakıt hücreli elektrik santraline sahip otobüs .....	4
Şekil 1.2. Hidrojen ile çalışan bir PEM yakıt hücresi.....	5
Şekil 2.2. Alkali bazlı yakıt hücrelerinin esasları .....	9
Şekil 3.1. N <sub>2</sub> altında bir elektrodun voltamogramları. $v = 100$ mV/s'de 0,25 M [NBu <sub>4</sub> ][PF <sub>6</sub> ] CH <sub>3</sub> CN çözeltilisinde kaydedilen voltamogramlar .....	19
Şekil 5.1. Karbon siyahının azot ile katkılandırılması .....	33
Şekil 5.2. Azot Katkılandırılmış Karbon Destekli Metal (Mo, Zn, Fe) Katalizörlerin Hazırlanması .....	34
Şekil 6.1. MC-650 örneğinin XPS genel tarama grafiği .....	41
Şekil 6.2. a) MC-650 b) ÜC-650 c) MÜC-650 numunelerinin N1s XPS spektrumları	42
Şekil 6.3. Mo-CN katalizörünün X-Işını Kırınımı.....	45
Şekil 6.4. Fe-CN katalizörünün X-Işını Kırınımı .....	46
Şekil 6.5. Zn-CN katalizörünün X-Işını Kırınımı .....	47
Şekil 6.6. Döngülü voltametri sonuçları .....	49

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklamalar</b>
$\lambda$	Kullanılan X-ışını demetinin dalga boyu
$\beta$	Pik noktasının yarı maksimumdaki tam genişliği
$\theta$	Bragg açısıdır
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$\Delta E$	Hücre potansiyel farkı
$\nu$	Tarama hızı
$\text{A/cm}^2$	Amper bölü santimetrekare
$\text{A g}^{-1}$	Amper bölü gram
<b>Ag</b>	Gümüş
<b>Au</b>	Altın
$\text{cm}^2$	Santimetre kare
<b>CO</b>	Karbon monoksit
<b>CO<sub>2</sub></b>	Karbon dioksit
<b>CoCl<sub>2</sub></b>	Kobalt Klorür
<b>Cr</b>	Krom
<b>Cu-C</b>	Bakır-karbon katalizörü
<b>Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O</b>	Bakır (II) Nitrat Trihidrat
$e^{-}$	Elektron
<b>E</b>	Potansiyel
<b>E<sub>1/2</sub></b>	Yarım dalga potansiyeli
<b>E<sub>0</sub></b>	Başlangıç potansiyel
<b>E<sub>p,a</sub></b>	Anodik pik potansiyeli
<b>E<sub>p,c</sub></b>	Katodik pik potansiyeli
<b>eV</b>	Elektronvolt
<b>Fe</b>	Demir
<b>Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub></b>	Demir karbür
<b>Fe<sub>3</sub>C</b>	Demir karbür

**Simgeler****Açıklamalar**

<b>FeCl<sub>3</sub></b>	Demir (III) klorür
<b>FeCoNC</b>	Karbon üzerinde demir kobalt katalizörü
<b>GO</b>	Grafen oksit
<b>Gra</b>	Grafen
<b>hz</b>	Hertz
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrojen
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Su
<b>i</b>	akım
<b>KOH</b>	Potasyum hidroksit
<b>M</b>	Molar
<b>m<sup>2</sup></b>	Metrekare
<b>m<sup>3</sup></b>	Metreküp
<b>Ma</b>	Miliamper
<b>mA/cm<sup>2</sup></b>	Miliamper/ santimetre
<b>Mn</b>	Manganez
<b>Mo</b>	Molibden
<b>Mo<sub>2</sub>C</b>	Molibden karbür
<b>MoO<sub>3</sub></b>	Molibden oksit
<b>mV</b>	Milivolt
<b>N</b>	Azot
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Sodyum Borhidrür
<b>NaOH</b>	Sodium hidroksit
<b>Ni</b>	Nikel
<b>nm</b>	Nanometre
<b>OH<sup>-</sup></b>	Hidroksit iyonu
<b>O<sub>2</sub></b>	Oksijen
<b>P<sub>max</sub></b>	Maksimum güç yoğunluğu
<b>Pd</b>	Paladyum
<b>Pt</b>	Platin
<b>Pt/C</b>	Karbon üzerinde platin katalizörü
<b>Ti</b>	Titanyum
<b>V</b>	Volt

**Simgeler****Açıklamalar**

$V_{RHE}$	Tersinir hidrojen elektrot
W	Watt
Zn	Çinko
$Zn(CH_3COO)_2$	Çinko asetat
$ZnC_8$	Çinko karbür
Zn-O <sub>2</sub>	Çinko-hava pili
ZnO	Çinko oksit
ZrO <sub>2</sub>	Zirkonyum dioksit

**Kısaltmalar****Açıklamalar**

ABD	Amerika Birleşik Devleti
ADM	Anyon değişim membranlı
ADMYH	Anyonik değişim membranlı yakıt hücresi
AEM	Anion exchange membrane
AYH	Alkali yakıt hücresi
BET	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
BREEAM	Kısaltmalar alfabetik sırayla verilmelidir
BTK	Kısaltmalar alfabetik sırayla verilmelidir
CDC	Katkılı karbür türevli karbon
CF	Kobalt ferrit
CDC/CNT	Karbon/karbon nanotüp
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
GDT	Gaz difüzyon tabakası
HOR	Hidrojen oksidasyon reaksiyonuna
KT	Katalizör tabakası
LSV	Doğrusal tarama voltametri
MPF	Melamin-floroglisinol-formaldehit
MWCNT	Çok duvarlı karbon nanotüpler
NP	Nanopartikül
OİR	Oksijen indirgenme reaksiyonunun
ORR	Oxygen reduction reaction

**Kısaltmalar****Açıklamalar**

<b>PDM</b>	Proton değişim membranı
<b>PDMYH</b>	Proton değişim membranı yakıt hücresi
<b>PEM</b>	Polimer elektrolit membran
<b>PEM</b>	Polymer electrolyte membrane
<b>PGM</b>	Platin grubu metalleri
<b>RDE</b>	Dönen halka-disk elektrot
<b>SA</b>	Tekli atomları
<b>SAN</b>	Stiren-akrilonitril kopolimer
<b>SEM</b>	Taramalı elektron mikroskobu
<b>SCE</b>	Doymuş kalomel elektrot
<b>SiCDC</b>	Silisyum karbür türevi karbonun
<b>PAN</b>	Poliakrilonitril
<b>TEM</b>	Transmisyon elektron mikroskobu
<b>VC</b>	Vulcan XC-72 karbon
<b>XPS</b>	X-ışını fotoelektron spektroskopisi
<b>XPS</b>	X-ray photoelectron spectroscopy
<b>XRD</b>	X-ışını kırınımı
<b>XRD</b>	X-ray diffraction
<b>YH</b>	Yakıt hücresi

## 1. GİRİŞ

Anyon değişim membranlı (ADM) yakıt hücreleri, polimer iletken membranlı yakıt hücrelerinin özel bir kolu olup, proton iletkenliği yerine anyon (hidroksil iyonları) iletkenliğini sağlayan bir membranın kullanımını esas almaktadır. ADM'lerin alkali çalışma şartları, oksijen indirgenme reaksiyonu (OİR) için asidik şartlara göre daha elverişli olduğundan, OİR katalizörünün maliyetini düşürmede önemli bir avantaj sağlamaktadır. Azot katkılandırılmış karbonlar, kendi başına oksijen indirgenme aktivitesi sağlayabilmekte, ayrıca yüklü metal nanopartiküllerin yüzey özelliklerine etki ederek aktivitelerini yükseltebilmektedir. Asidik şartlarda, N-katkılı platin grubu-dışı metaller (Fe, Co, Cr vs.) platin grubu metallere kıyasla düşük aktivite gösterebilirler de, ADM yakıt hücrelerinin alkali şartlarında bu tür düşük maliyetli katalizörler kullanılarak pratik uygulamalar için gerekli ve yeterli aktivite sağlanabilmesi mümkündür. Bu türden katalizörlerin geliştirilmesinde iki husus önem arz etmekte olup, bunlardan ilki katalizöre geniş bir temas yüzeyi sağlayabilecek karbon yapının geliştirilmesi ve yüzeyinin azot ile katkılandırılmasıdır.

Literatürde, mezogözenekli karbonlar ve karbon nanotüpler de dahil olmak üzere bir çok karbon esaslı malzeme azot ile katkılandırılarak Fe, Co gibi düşük maliyetli katalizörler için destek olarak kullanılmıştır [1]. Ne var ki, karbon malzemelerin hazırlanışı da birçok işlem basamağı içermekte ve büyük ölçekte üretimleri ayrıca bir maliyet gerektirmektedir. Bunun yerine, üretim prosesi oldukça kolay olan, petrokimya endüstrisinin yan ürünlerinden biri olan karbon siyahının azot ile katkılandırılması maliyet yönünden önemli bir katkı sağlayacaktır. Karbon bazlı malzemelerin N içeren moleküllerle pirolizi, N katkılı malzemeler üretmek için yaygın olarak kullanılır fakat Oh ve ekibi (2019) eşitli piroliz koşulları altında yapılan bir dizi denemeden sonra, ardışık iki aşamalı ısıl işlemlerin, yüksek verimli oksijen indirgenme reaksiyonunun kataliz kapasitesine sahip N-katkılı karbon siyahı bazlı elektrokatalizörler ürettiklerini açıklamışlardır [2].

M-N-C (M = Fe, Co, Mn) malzemelerinin yüksek OİR aktivitesinin, metal koordineli azot kısımlarının (M-N<sub>x</sub>, burada x = 2 veya 4), azot içeren türlerin (örneğin piridinik-N) ve/veya karbon tabakasıyla kaplanmış metal karbür parçacıklarının (azot katkılı) varlığından kaynaklandığı düşünölmektedir. Bu M-N<sub>x</sub> aktif bölgeleri aynı zamanda karbon substratlarının M-N<sub>x</sub> parçaları içermeyen öncüllerin varlığında pirolize edilmesiyle de oluşturulabilir, böylece daha basit ve daha ucuz azot kaynakları (örneğin melamin, disiyandiamid) ve geçiş metali

tuzları kullanımına izin verilmektedir [1]. Termokimyasal bir süreç olan pirolizde sıcaklık, esas olarak nihai numune kompozisyonunu etkileyen önemli bir parametredir. Pirolize biyokömür ürünlerinin yapılarını ısıtma hızından ziyade sıcaklığın güçlü bir şekilde belirlediğini belirtmiştir. Karbon örnekleri içindeki N içeriğini ve konfigürasyonunu değiştirmek için farklı piroliz sıcaklıklarının denenmesi yaygındır. N katkılı karbon numuneleri artan sıcaklıkla N içeriği için azalma eğilimini takip etmektedir [3]. Bu çalışmada ise piroliz yönteminden yararlanılmıştır.

Diğer önemli bir husus ise azot katkılı desteğin üzerine yüklenen metallerin türü ile fizikokimyasal özellikleridir. Metallerin türünün yanı sıra dağılım, partikül boyutu ve fiziksel fazlarının aktiviteyi etkilediği bilinmektedir. Aktivite üzerine etkisi bulunan bu özellikler metal yükleme basamağında uygulanan işlemlere bağlıdır. Literatürde metal yüklemesi genellikle yaş emdirme, birlikte çöktürme vb. gibi yöntemlerle yapılmaktadır. Ancak bazı çalışmalarda, burada olduğu gibi poliol yönteminden faydalanılmaktadır. Bu çalışma kapsamında, önce azot katkılıdırılmış karbon siyahı destek üretilmesi, sonrasında Mo, Zn ve Fe ile yüklenerek farklı metal oranlarının fiziksel özelliklere ve elektrokatalitik aktiviteye etkileri incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla X-ışını kırınımı, X-ışını fotoelektron spektroskopisi ve döngülü voltametri analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.

## 2. TEORİK BİLGİLER

### 2.1. Yakıt Hücresi

Bir yakıt hücresi, temiz ve verimli bir şekilde elektrik üretmek için hidrojenin veya diğer yakıtların kimyasal enerjisini kullanır. Yakıt hücreleri, potansiyel uygulamalarının çeşitliliği açısından benzersizdir; çok çeşitli yakıt ve hammadde kullanabilirler ve elektrik santrali kadar büyük ve bir dizüstü bilgisayar kadar küçük sistemler için güç sağlayabilirler [4]. Yakıt hücresi bir elektrokimyasal güç kaynağıdır, elektrokimyasal güç kaynaklarının diğer çeşitleri, evde kullanıma yönelik iyi bilinen tek kullanımlık piller (el fenerleri, kameralar, elektronik ve tıbbi cihazlar vb.) ve otomobillerde, kişisel bilgisayarlarda, cep telefonlarında ve diğer birçok cihazda kullanılan depolama pilleridir. Bu pillerde, elektrik üretmek için kimyasal reaksiyonlar kullanılır ve reaksiyona giren malzemeler ve reaksiyon ürünleri genellikle metaller veya diğer katı bileşiklerdir (oksitler, tuzlar vb.). Bunun aksine, yakıt hücrelerinde hem reaktanlar hem de ürünler tipik olarak sıvı veya gazdır. Bu, reaktanların hücrelere sürekli olarak beslenmesine ve reaksiyon ürünlerinin sürekli olarak uzaklaştırılmasına olanak sağlar. Böylece yakıt hücreleri, reaktanlar sürekli olarak sağlandığı ve reaksiyon ürünleri uzaklaştırıldığı sürece kesintisiz olarak enerji üretimi için kullanılabilir [5].

### 2.2. Yakıt Hücresinin Önemi

Yakıt hücreleri, ulaşım, endüstriyel/ticari/konut binaları ve tersinir sistemlerde şebeke için uzun vadeli enerji depolama dahil olmak üzere birçok sektördeki uygulamalar için güç sağlayarak çok çeşitli uygulamalarda kullanılabilir. Yakıt hücreleri, yanmalı motorlara kıyasla daha düşük veya sıfır emisyonu sahiptir [4].

Yakıt pilleri, yanmalı motorlardan daha yüksek verimle çalışabilmekte ve yakıttaki kimyasal enerjini % 60'ı aşan verimlerle doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilmektedir. Hidrojen yakıt hücreleri yalnızca su yayar ve karbondioksit emisyonu olmadığından kritik iklim sorunlarına çözüm getirir. Yakıt hücreleri, az sayıda hareketli parçaya sahip oldukları için çalışma sırasında sessizdir. Proton değişim membranı yakıt hücresi (PDMYH) enerji santralleri, stratejik açıdan önemli tesisler (örneğin hastaneler, komuta istasyonları, su işleri, gaz tedarikçileri, telekomünikasyon merkezleri) için yedek güç kaynakları gibi birçok alanda pratik uygulama alanı bulmuştur. Ayrıca bireysel konut ve ofis binalarında birleşik güç ve ısı temini

için de kullanım alanı bulurlar. Bu tür enerji santrallerini kullanan düzenli otobüs seferleri birçok yerde faaliyet göstermektedir (Şekil 2.1) [4].



Şekil 2.1. Elektrikli yakıt hücreli elektrik santraline sahip otobüs [4].

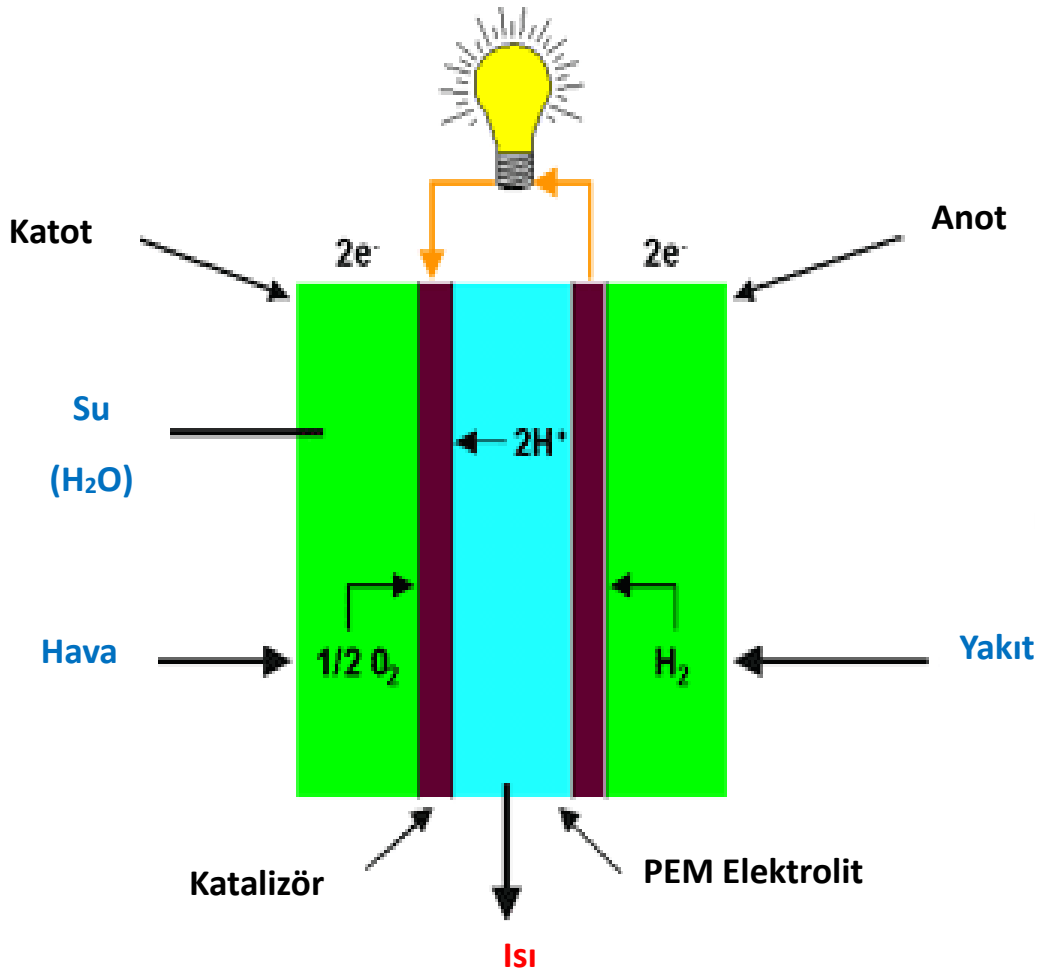
### 2.3. Yakıt Hücresinin Çalışma Şekli

Yakıt hücreleri piller gibi çalışır, ancak bitmezler veya yeniden şarj edilmeleri gerekmez. Yakıt sağlandığı sürece elektrik ve ısı üretirler. Bir yakıt hücresi, bir elektrolitin etrafına sıkıştırılmış iki elektrottan, bir negatif elektrot (anot) ve bir pozitif elektrot (katot) oluşur.

Anoda hidrojen gibi bir yakıt beslenir ve katoda hava beslenir. Bir hidrojen yakıt hücresinde, anottaki bir katalizör, hidrojen moleküllerini katoda farklı yollar izleyen protonlara ve elektronlara ayırır. Elektronlar harici bir devreden geçerek bir elektrik akışı oluşturur. Protonlar elektrolit yoluyla katoda göç eder ve burada su ve ısı üretmek için oksijen ve elektronlarla birleşirler (Şekil 3.2).

Hidrojen ve oksijen yakıt hücresinde, hidrojen ve oksijen gazı, sulu potasyum hidroksit (KOH) gibi bir elektrolitin hareket edebildiği gözenekli bir diskle birbirine bağlanan ayrı bölmelere kabarcıqlanır. Platin gibi bir katalizörle karıştırılmış inert grafit elektrotlar her bölmeye daldırılır. İki elektrot bir tel ile bağlandığında, elektrot, tel ve elektrolit kombinasyonu tam bir devre oluşturur ve hücrede bir oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu gerçekleşir: hidrojen gazı, anotta veya hidrojen elektrodunda su oluşturmak üzere

oksitlenir; bu işlemde elektronlar serbest bırakılır ve telden katoda veya oksijen elektroduna akar; ve katotta elektronlar oksijen gazıyla birleşerek onu indirger. Yaklaşık 250 °C' de ve 50 atmosferlik bir basınçta çalışan modern hidrojen - oksijen hücresi, yaklaşık 1 voltluk maksimum voltaj verir. Yakıt hücrelerinin geliştirilmesini engelleyen en önemli sorunlardan biri, kataliz teorisinin geliştirilmesi ve yeterli aktiviteye, korozyon direncine ve reaksiyon ürünlerinin zehirleyici etkisine dayanıklı katalizörlerin üretimi için pratik yöntemlerin geliştirilmesi gereksinimidir [6].



Şekil 4.2. Hidrojen ile çalışan bir PEM yakıt hücresi [6].

#### 2.4. Yakıt Hücresi Türleri

Yakıt pilleri, öncelikle kullandıkları elektrolit türüne göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırma, hücrede meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonların türünü, gereken katalizör türlerini, pilin çalıştığı sıcaklık aralığını, gereken yakıtı ve diğer faktörleri belirler. Şu anda geliştirilmekte olan ve her birinin kendine özgü avantajları, sınırlamaları ve potansiyel uygulamaları olan

birkaç yakıt hücresi türü vardır: Polimer Elektrolit Membranlı Yakıt Hücreleri, Doğrudan Metanol Yakıt Hücreleri, Alkali Yakıt Hücreleri, Fosforik Asit Yakıt Hücreleri, Erimiş Karbonat Yakıt Hücreleri, Katı Oksit Yakıt Hücreleri ve Tersinir Yakıt Hücreleri [4]. Ayrıca yakın zamanda geliştirilen mikrobiyal yakıt hücreleri vardır.

#### **2.4.1. Polimer elektrolit membranlı yakıt hücresi**

Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt hücreleri (proton değişim membranlı yakıt hücreleri olarak da bilinir) yüksek güç yoğunluğu sağlar ve diğer yakıt hücrelerine kıyasla düşük ağırlık ve hacim avantajları sunar. PEM yakıt hücreleri, elektrolit olarak katı bir polimer (genelde nafion membran kullanılır) ve platin veya platin alaşımlı katalizör içeren gözenekli karbon elektrotlar kullanır. Çalışmak için yalnızca hidrojene, havadan oksijene ve suya ihtiyaç duyarlar. Genellikle depolama tanklarından veya reformerlerden sağlanan saf hidrojenle yakıtlanırlar.

PEM yakıt hücreleri nispeten düşük sıcaklıklarda, yaklaşık 80°C civarında çalışır. Düşük sıcaklıkta çalışma, bunların hızlı bir şekilde başlatılmasını sağlar (daha az ısınma süresi) ve sistem bileşenlerinde daha az aşınmaya neden olur, bu da daha iyi dayanıklılıkla sonuçlanır. Ancak, hidrojenin elektronlarını ve protonlarını ayırmak için metal bir katalizörün (tipik olarak platin) kullanılması gerekir ve bu da sistem maliyetine eklenir. Platin katalizör ayrıca karbon monoksit zehirlenmesine karşı son derece hassastır ve hidrojen bir hidrokarbon yakıttan türetilmişse yakıt gazındaki karbon monoksiti azaltmak için ek bir reaktör kullanılmasını gerekli kılar. Bu reaktör de maliyete eklenir. PEM yakıt hücreleri öncelikle ulaşım uygulamaları ve bazı sabit uygulamalar için kullanılır. PEM yakıt hücreleri özellikle otomobil, otobüs ve ağır hizmet tipi kamyonlar gibi araç uygulamalarında kullanıma uygundur [4].

#### **2.4.2. Doğrudan metanol yakıt hücresi**

Doğrudan metanol yakıt hücresi, elektrolit olarak proton iletken bir polimer membran kullanması açısından PEM hücresine benzer. Bununla birlikte, metanolü doğrudan anot üzerinde kullanır, bu da yakıt dönüştürücüye olan ihtiyacı ortadan kaldırır. Bu yakıt hücreleri, dizüstü bilgisayarlar ve pil şarj cihazları gibi taşınabilir elektronik cihazlara güç sağlamak için ilgi çekicidir. Metanol, hidrojenden daha yüksek bir enerji yoğunluğu sağlar ve bu da onu taşınabilir cihazlar için çekici bir yakıt haline getirir. Doğrudan metanol yakıt hücreleri,

metanolün hidrojeninden daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması nedeniyle bazı yakıt hücresi sistemlerinde tipik olan yakıt depolama sorunlarının çoğuna sahip değildir; ancak benzin veya dizel yakıtından daha azdır. Metanol, benzin gibi sıvı olduğu için mevcut altyapımızı kullanarak taşınması ve halka sunulması da daha kolaydır. Doğrudan metanol yakıt hücreleri genellikle cep telefonları veya dizüstü bilgisayarlar gibi taşınabilir yakıt hücresi uygulamaları için güç sağlamak amacıyla kullanılır [4].

### 2.4.3. Fosforik asit yakıt hücresi

Fosforik asit yakıt hücreleri elektrolit olarak sıvı fosforik asit kullanır (asit, Teflon bağlı bir silikon karbür matrisinde bulunur) ve platin katalizör içeren gözenekli karbon elektrotlar kullanır ve modern yakıt hücrelerinin "ilk nesli" olarak kabul edilir. En uygun hücre tiplerinden biridir ve ticari olarak kullanılan ilk hücredir. Bu tür yakıt hücreleri genellikle sabit güç üretimi için kullanılır, ancak bazı fosforik asit yakıt hücreleri şehir otobüsleri gibi büyük araçlara güç sağlamak için kullanılmıştır.

Bu yakıt hücreleri, karbon monoksitin anottaki platin katalizöre bağlanması ve yakıt hücresinin verimliliğini azaltması nedeniyle karbon monoksit tarafından kolayca "zehirlenen" PEM hücrelerinden daha fazla hidrojene dönüştürülmüş fosil yakıtlardaki safsızlıklara karşı toleranslıdır. Fosforik asit yakıt hücreleri, elektrik ve ısı eş üretimi için kullanıldığında %85'den fazla verimlidir ancak tek başına elektrik üretmede daha az verimlidir (%37-%42). Fosforik asit yakıt hücreleri verimliliği, genellikle yaklaşık %33 verimlilikte çalışan yanma tabanlı enerji santrallerinden yalnızca biraz daha fazladır. Aynı ağırlık ve hacim göz önüne alındığında diğer yakıt hücrelerinden daha az güçlüdürler. Sonuç olarak, bu yakıt hücreleri genellikle büyük ve ağırdır. Fosforik asit yakıt hücreleri ayrıca pahalıdır. Diğer yakıt hücresi türlerine göre çok daha yüksek pahalı platin katalizör yüklemeleri gerektirirler, bu da maliyeti artırır [4].

### 2.4.4. Alkali yakıt hücresi

Alkali yakıt hücreleri (AYH'ler), geliştirilen ilk yakıt hücresi teknolojilerinden biriydi ve ABD uzay programında, uzay aracında elektrik enerjisi ve su üretmek için yaygın olarak kullanılan ilk tipti. Bu yakıt hücreleri, elektrolit olarak su içinde bir potasyum hidroksit çözeltisi kullanır ve anot ve katotta bir katalizör olarak çeşitli değerli olmayan metalleri kullanabilir. Son yıllarda, elektrolit olarak bir polimer membran kullanan yeni AYH'ler yani anyonik değişim

membranlı yakıt hücreleri (ADMYH'ler) geliştirilmiştir. AYH katalizör malzemelerinin aktivitesi büyük ölçüde ilerlemiştir, ancak uzun vadeli kararlılığın sağlanması bir zorluk olmaya devam etmektedir. Genel olarak platin grubu metallerin (PGM'ler) kullanılması yoluyla büyük ADMYH performansları bildirilmektedir, bu nedenle PGM olmayan malzemelerle ilgili Ar-Ge'nin önemi vurgulanmaktadır.

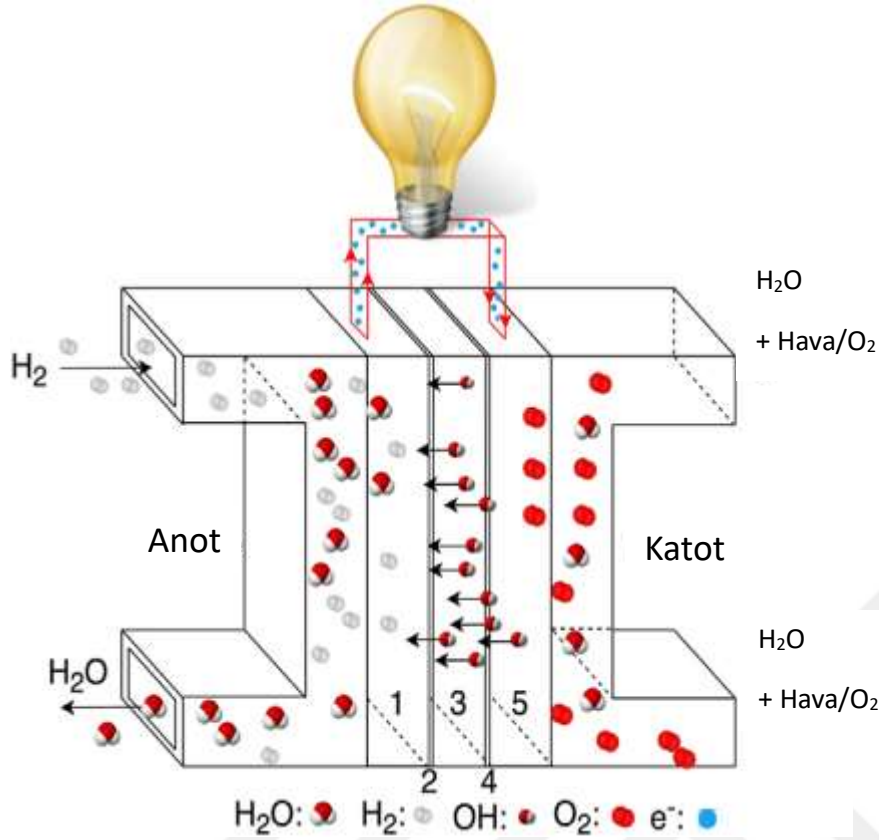
Bu yakıt hücresi türü için temel bir zorluk, karbondioksit (CO<sub>2</sub>) zehirlenmesine karşı hassas olmasıdır. Aslında, havadaki az miktardaki CO<sub>2</sub> bile karbonat oluşumu nedeniyle hücre performansını ve dayanıklılığını önemli ölçüde etkileyebilir. Sıvı elektrolitli alkali hücreler, elektrolit rejenerasyonuna izin veren ve elektrolitte karbonat oluşumunun etkilerini azaltmaya yardımcı olan bir devridaim modunda çalıştırılabilir, ancak devridaim modu paralel devre akımlarıyla ilgili sorunlar ortaya çıkarır. Sıvı elektrolit sistemleri ayrıca ıslanabilirlik, artan korozyon ve diferansiyel basınçlarla başa çıkma zorlukları gibi ek endişelerden zarar görebilmektedir. Alkali membran yakıt hücreleri (ADMYH'ler) bu endişeleri giderir ve sıvı elektrolitli AYH'lere göre CO<sub>2</sub> zehirlenmesine karşı daha düşük bir duyarlılığa sahiptir. Ancak, CO<sub>2</sub> yine de performansı etkiler ve ADMYH'lerin performansı ve dayanıklılığı hala PEMFC'lerin gerisindedir. ADMYH'ler W ile kW ölçeğindeki uygulamalar için değerlendirilmektedir. ADMYH'lerin karşılaştığı zorluklar arasında karbondioksit dayanıklılık, membran iletkenliği ve dayanıklılığı, daha yüksek sıcaklıklarda çalışma, su yönetimi, güç yoğunluğu ve anot elektrokatalizi yer almaktadır [4].

#### Alkali bazlı yakıt hücrelerinin standart bileşenleri

Sıvı veya polimer elektrolit kullanan alkali bazlı bir yakıt hücresinin genel işleyişi Şekil 2.3'te gösterilmektedir. Burada katman 1 ve 5, anot/katot gaz difüzyon tabakası (GDT) temsil eder, katman 2 ve 4 anot/katot katalizör tabakası (KT) ve katman 3 sıvı/polimer elektrolittir.

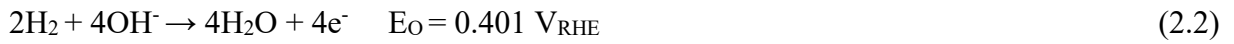


Eşitlik 2.1'de gösterildiği gibi GDT'ye nüfuz ettikten ve KT'ye ulaştıktan sonra su ve elektronlar üretmek için elektrolit içindeki hidroksit iyonları ile reaksiyona giren anoda nemlendirilmiş hidrojen gazı sağlanır.



Şekil 2.5. Alkali bazlı yakıt hücrelerinin esasları [7].

Şekil 2.6’te görüldüğü gibi nemlendirilmiş bir oksijen kaynağı, tipik olarak saflaştırılmış hava/oksijen, su ile birlikte katoda beslenir. Suda çözünen oksijen gazı, KT katodunda indirgenerek hidroksit iyonları oluşturur ve bu iyonlar, anotta meydana gelen hidrojen oksidasyon reaksiyonuna (HOR) katılmak üzere elektrolit boyunca yayılır.



Eş. 2.2 ve Eş. 2.3’teki redoks reaksiyonları, Eş. 2.4’te verilen genel mekanizmayı oluşturmak için birleştirilir [7].





### 3. ANYON DEĞİŞİM MEMBRANLI YAKIT HÜCRELERİ

Anyon değiştirici membranlar yakıt hücresi (YH) teknolojilerinde kullanım için ümit vaat etmektedir. Ancak, performans, kararlılık, dayanıklılık, mekanik dayanım ve düşük maliyetli üretim yöntemleri dahil olmak üzere anyon değiştirici membranlar (ADM) ana akım hale gelmeden önce ele alınması gereken birçok zorluk vardır. Genel olarak, ADM'ler sıvı bazlı alkali sistemlere göre daha iyi CO<sub>2</sub> toleransı, elektroliz durumunda daha saf hidrojenin eldesi, azaltılmış gaz geçişi ve YH'ler için daha yüksek açık devre voltajı ve artan verimlilik gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır. Ayrıca YH'ler için katı hal elektroliti sayesinde taşma ve sızma sorunu da büyük ölçüde önlenir [7].

#### 3.1. Anyon Değişim Membranlı Yakıt Hücresi Bileşenleri

##### 3.1.1. Anyon değişim membranları ve iyonomerler

Anyon değişim membranı, ADM elektroliz sistemlerinin temel bileşenlerinden biridir. Hidroksil iyonlarını katot odasından anot odasına aktarır ve pratik elektrokimyasal işlem sırasında gaz geçişini ve elektron geçişini engellerler. ADM'ler, ana zincir olarak bir hidrokarbon polimer omurgasından ve anyon değiştirici fonksiyonel gruplardan oluşan bir yan zincirden oluşur. Polimerik omurga, divinilbenzeni bağlamak için tipik olarak polisülfon veya polistiren kullanır ve tipik iyon değişim grupları, amonyum veya fosfonyum grupları içerenlerdir. İyi iyon değişim membranları aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır: yüksek geçirgenlik, iyi iyonik iletkenlik, sağlam termal ve mekanik stabilite ve üstün kimyasal kararlılık [8].

##### 3.1.2. Katalizörler

###### *Platin grubu metaller*

Platin, 0,94 V<sub>RHE</sub> başlangıç potansiyeli (onset potential), 0,8 V<sub>RHE</sub>'de 31,5 mA/cm<sup>2</sup> kinetik akım yoğunluğu ve diğer tüm PGM'lere benzer şekilde oksijenin dört elektron indirgemesi ile OİR için en etkili katalizördür. Pt ve diğer PGM'lerin yüksek maliyeti nedeniyle yüklemeyi azaltmak için nanoparçacıkların kullanımı veya geçiş metaller ile PGM'lerin alaşımlanması gibi çeşitli teknikler kullanılmıştır.

Platin alaşımları genellikle saf Pt'den daha yüksek aktivite ve kararlılık gösterir. Alaşımların artan elektrokatalitik aktivitesi, çeşitli teorilerle, özellikle Pt-Pt'nin bağ mesafesindeki bir düşüşle, dolayısıyla oksijen adsorpsiyonunun desteklenmesiyle açıklanmıştır. Ek olarak Pt 5d yörünge elektron yoğunluğu ve yüzey oksit katmanlarının varlığı. Paladyum (Pd), benzerliklerinden dolayı alaşım olarak veya saf formunda kullanılan Pt'nin yerine kullanılan temel PGM katalizörüdür. Pt, saf formlarında Pd'den daha iyi performans gösterir, ancak Pd-TM alaşımı bu eğilimi tersine çevirir [7].

#### *PGM olmayan soy metaller*

Nadirliğinin aksine, altın (Au), Alkali OİR'ye karşı en aktif elektrokatalizrdr ve 0,1 M NaOH'deki 0,34 V'luk düşük aşırı potansiyel, 0,1 M perklorik asitteki Pt'yi (0,48 V) bile geçmektedir. Kataliz masraflarını azaltmak için altın alaşımları da araştırılmıştır. Gümüş (Ag), OİR'ye yönelik yüksek aktivitesi ve nispeten düşük maliyeti nedeniyle Pt'nin potansiyel yedeği olarak kabul edilen başka bir asil metaldir [7].

#### *Geçiş metalleri ve metal oksitleri*

Geçiş metal oksitleri, katalizör malzemelerinin bir alt kategorisini temsil eder, Manganez oksitler, düşük maliyetleri, OİR'ye yönelik iyi katalitik aktiviteleri ve manganezin (Mn) en yaygın onuncu element olması ve bolluğu nedeniyle dikkat çekmiştir. Geçiş metaller bazlı malzemeler, yüksek bollukları, makul maliyetleri ve yüksek pH'ta korozyona karşı dayanıklılıkları nedeniyle PGM'lerin yerini alacak şekilde kapsamlı bir şekilde incelenmektedir [7].

#### *Heteroatom katkılı karbon bazlı katalizörler*

Metal olmayan katkılı karbon katalizörler, PGM'lerinin yerini almak için yeni bir olasılığı temsil eder, azot ve bor gibi heteroatomların karbon siyahı veya karbon nanotüpler gibi destek malzemelerinde katkı maddesi olarak kullanımı en uygun sonuçları vermiştir. Esas olarak dört elektron yolu üzerinden ilerler ve başlangıç ve yarım dalga potansiyeli ve sınırlayıcı akım yoğunluğu (limiting current density) açısından Pt/C (kütlece % 20) ile karşılaştırılabilir bir performansa sahiptir.

Azot ve bor gibi heteroatomların katkı maddesi olarak geçiş metal bazlı katalizörlerde kullanılması, alkalın OİR katalizör malzemelerinin geliştirilmesinde yerleşik bir uygulamadır. Heteroatomları katkı maddesi olarak kullanarak elektronik yapı geçiş metallerinin sayısı değişir, böylece hidrojen bağlama enerjisi değişir ve OİR etkinliği artar [7].

### 3.1.3. Oksijen indirgeme reaksiyonu

Katodik oksijen indirgeme reaksiyonu, yakıt hücresinin kullanıma girmesinden bu yana, yakıt hücresi katalizör gelişimi açısından ilgi odağını işgal etmiştir. OİR, ara maddeleri ve birkaç uygulanabilir reaksiyon yoluna yol açan dört çift proton ve elektron aşamasının transferini içeren karmaşık bir süreçtir.

Eş. 2.3'te görüntülenen ideal OİR ayrıca doğrudan 4 elektronlu yol olarak da adlandırılır, çünkü bu reaksiyonun ilerleyebileceği iki olası yoldan birini oluşturur (genel olarak kabul edildiği gibi). OİR, ara maddeleri ve dört bağlı proton ve elektron basamağının transferini içeren ve birkaç uygulanabilir reaksiyon yoluna yol açan karmaşık bir süreçtir. Mekanizmanın kesin ilerleyişi konusunda hâlâ belirsizlik mevcut ve tam karakterizasyonu, alanının önde gelen zorluklarından biri olarak görülüyor. Alkali OİR'deki yüksek pH nedeniyle süperoksit ve peroksit iyonları diğer reaksiyonda yer alır, alternatif “2 + 2 elektron” yolu Eş. 3.1 ve Eş. 3.2'de gösterilmektedir.



Peroksit iyonu solvent ve elektronlarla reaksiyona girerek hidroksit iyonları oluşturur.



Üretilen peroksit için başka bir yol, Eş. 3.3'te gösterildiği gibi dioksijen ve OH<sup>-</sup> oluşturan katalitik ayrışmayı içerir



İki olası reaksiyon yolu nedeniyle, katalizi en verimli yolla, yani dört elektronlu yolla destekleyen katalizör malzemeleri üretmeye önem verilmektedir [7].

## 3.2. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

### 3.2.1. Heteroatom katkılı katalizör hazırlama

Bu yöntemler genellikle hedef atomları içeren karışımların pirolizine dayanmaktadır. Karışımın öncüsü, aktif bölgeleri oluşturmak için boru şeklinde bir fırında termal olarak ayrıştırılır ve ardından son işlem uygulanır. Karışımın öncüsü, karbon iskeleti, karbon iskeleti olarak termoliz polimerleri kullanan katalizörler gibi farklı tasarım ilkelerine göre çeşitli bileşimlere sahiptir [9].

### 3.2.2. Metal bazlı katalizör hazırlama

Katalizör hazırlama yöntemlerinin ve koşullarının katalizörün fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve dolayısıyla etkinlik ve seçiciliklerine büyük etkisi bulunmaktadır. Bir katalizör hazırlanırken takip edilen basamaklar şu şekilde sıralanabilir: Uygun metal tuzlarının çeşitli yöntemler kullanılarak destek üzerine dağılımının sağlanması; kurutma ve kalsinasyon ve son olarak indirgeme yardımıyla metal tuzlarının etkin metalik faza geçişi.

Katalizörlerin hazırlanmasında en sık kullanılan yöntemler emdirme, çöktürme/ birlikte çöktürme yöntemleridir. Bu yöntemler ile hazırlanan katalizörler arasındaki en belirgin fark, emdirme ile hazırlanan katalizörlerde etkin metal ile destek maddesinin iki ayrı faz oluşturması, çöktürme ile hazırlanan katalizörlerde ise oluşan katının bütünüyle iç içe bir yapıya sahip olmasıdır. Emdirme yöntemi diğer yöntemlere kıyasla katalizör hazırlamada en kolay yöntemdir fakat özellikle yüksek metal içeriğine sahip katalizörlerde yüksek homojenlik isteniyorsa, çöktürme daha iyi bir yöntemdir [10].

#### *Emdirme yöntemi*

Katalizör hazırlama yöntemleri arasında en yaygın olarak kullanılan ve basit olan yöntemdir. Özellikle etken madde pahalı olduğu durumlarda ve katalizör için önceden belirlenmiş bir gözenek yapısı istendiğinde bu yöntem kullanılır. Emdirme yönteminin temelinde genellikle gözenekli olan desteğin, metal içerikli çözelti ile teması vardır. Bu temasın ardından karışım bir süre bekletilir. Daha sonra ise kurutma, şekil verme ve kalsinasyon işlemleri uygulanır.

Kullanılan çözeltiler miktarlarına bağlı olarak emdirme yöntemi, kuruluğa kadar emdirme ve ıslak emdirme olmak üzere iki çeşittir. Kullanılan çözeltiler miktarlarına bağlı olarak emdirme yöntemi kuruluğa kadar emdirme ve ıslak emdirme olmak üzere iki çeşittir. Kuruluğa kadar emdirme yönteminde metal bileşenin istenilen miktarını içeren bir çözeltiler gözenek hacmini doldurmak amacıyla tablet şeklindeki desteğe eklenir. Bu yöntem kolaylık, düşük maliyet, kontrol edilebilirlik ve tekrar elde edilebilir metal içerik yönünden avantajlıdır.

Maddeler metal bileşenin çözeltilisine daldırılır. Bulamaç daha önceden belirlenen bir zaman süresince karıştırılır ve süzülür. Daha sonra kurutma, şekil verme, kalsinasyon ve gerekirse indirgeme işlemlerine maruz bırakılır. Kuruluğa kadar emdirme yöntemi genellikle metal içeriği kontrol edilebilir katalizörler ve düşük adsorpsiyon kapasitesine sahip destekler istendiği zaman kullanılır. Islak emdirme yöntemi ise metal tuzlarının destek ile tam bir etkileşim içinde olması istendiği durumda kullanılır.

Gerek kuruluğa kadar emdirme yöntemi gerekse ıslak emdirme yöntemi, çöktürme yöntemine göre daha az işlem gerektirir (yıkama ve süzme işlemlerine gerek duyulmadığı için) ve daha az ekipmanla yapılır [10].

### *Çöktürme yöntemi*

Çöktürme, basit olarak adından da anlaşılacağı gibi sıvı bir çözeltilerden katı elde etme yöntemidir. Endüstride en çok oksit temelli katalizörlerin üretiminde kullanılan bir yöntemdir. Çökelmeye neden olan maddelerin çözeltileri ile metal veya bileşik çözeltilerinin karıştırılması sonucunda hidroksit ve/veya karbonatları şeklinde çöktürülmesi esasına dayanır. Metallerin nitrat tuzları ucuz olmaları, elde edilebilir olmaları ve en önemlisi suda çözünürlük özelliklerinin yüksek olması nedeniyle çok tercih edilirler. Katalizör için zehir özelliği taşıyan bir kalıntı bırakmaması nedeni ile en çok tercih edilen çöktürücü madde alkali amonyum hidroksittir.

Karıştırma hızı, çöktürme sıcaklığı, çöktürücülerin eklenme şekli ve eklenme hızı, çözeltilerinin iyonik derişimleri, çöktürme pH'ı ve işlem zamanı çökelme sonucunu etkileyen maddelerdir. Çöktürme yöntemi iki aşamadan oluşur: çözeltilerden etkin maddenin çökmesi ve destek maddesi ile etkileşim. Destek maddesinin dış yüzeyindeki topraklanmayı engellemek için alkali çözeltilerinin yavaş olarak eklenmesi ve iyi bir karıştırma sağlanmalıdır.

Çöktürme işlemlerinin ardından süzme ve yıkama işlemi gerçekleşir. Yıkama aşamasında üç temel olay meydana gelmektedir: gözeneklerin ve iç partikül yüzeylerinin içine ara sıvının yerleşmesi, çökeltme sonunda katı üzerindeki ya da katı içindeki iyonların ya da adsorplanmış moleküllerin seyreltilmesi yoluyla desorpsiyon, ve istenmeyen iyonların kalsinasyon ile ayrılacak diğer iyonlara değişimi.

Birlikte çöktürme yöntemi ise katalizör etkin maddelerini içeren sulu çözeltilerden istenen maddenin uygun tepkime pH'ında çöktürülmesi yöntemidir. Bu katalizör hazırlama yöntemi özellikle yüksek metal içeriğine sahip katalizörlerde kararlılık, ürünün homojenliği ve nano büyüklükte metal kristallerin elde edilmesi yönünden emdirme yöntemine kıyasla daha fazla tercih edilmektedir [10].

### *Poliol yöntemi*

Poliol yöntemi, boyut, şekil, bileşim ve kristalinite açısından iyi tanımlanmış metal nanokristallerin hazırlanması için sağlam bir stratejidir. Tipik sentez, uygun bir kaplama maddesinin varlığında ve yükseltilmiş bir sıcaklıkta poliols tarafından metal öncüsünün indirgenmesini gerektirir. Figlarz ve ark. (1988), Co, Ni ve Cu parçacıkları da dahil olmak üzere metal tozlarını sentezlemek için poliols yöntemini geliştirmişler. Metal tuzlarını farklı oranlarda etilen glikol içinde karıştırıp, ardından sülfürik asit eklemiş ve kaynama noktasına gelene kadar ısıtmışlardır. Elde edilen parçacıklar oldukça düzgün ve iyi tanımlanmıştır. Ayrıca, reaksiyon sıcaklığını düşürürken başlangıç metal öncüsünün etilen glikol oranının artırılması, parçacık boyutunun artmasına yol açmıştır. Metal parçacıkları, büyüme adımından ayrılan homojen bir nükleasyon yoluyla oluşturulmuştur [11]. Bundan sonra, poliols yolu farklı boyut, şekil, bileşim ve kristaliniteye sahip metal nanokristaller kontrollü sentezi için büyük ilgi görmüştür. Bu, poliols çözücüler, kapatma maddeleri, indirgeyici maddeler, metal öncül konsantrasyonları ve atom türleri dahil olmak üzere çeşitli temel parametrelere dayanmaktadır. Tipik polioller, 1, 2-propilen glikol ve 1, 5-pentandioldür. Poliollerin hassas seçimi, hem metal nanokristallerin çekirdeklenmesini hem de büyümesini yönlendirir. Bunun nedeni, yüksek sıcaklıklarda poliollerin çeşitli aldehit ve keton türlerine oksitlenerek metal öncüllerin indirgenmesini sağlamasıdır [11].

### *Diğer yöntemler*

Belirtilen katalizör hazırlama yöntemlerinin haricinde literatürde pek çok katalizör hazırlama yöntemleri vardır. Bu yöntemler de katalizörün nasıl hazırlanabileceği ve kullanılabilmesi hakkında bilgi vermesine rağmen çok az kullanılmaktadırlar. Islak karıştırma, ısı füzyon, iyon değişimi, değişik kimyasal tepkimeler, katı-sıvı özütme ve buharlaştırma yöntemleri diğer katalizör hazırlama yöntemlerine birer örnektir. Islak karıştırma yönteminde bileşenler ya tek başına hidrojel veya kristal sulu çökeltiler ya da kuru maddeler olabileceği gibi her ikisini de içerebilir. Amonyak sentezi için kullanılan destekli demir katalizörü ısı füzyon yöntemiyle hazırlanır. Katı-sıvı özütme prosesi kullanılarak hazırlanan katalizörler içinde en çok bilinen örnek ise hidrojenasyon tepkimeleri için yüksek etkinliğe sahip olması ile bilinen Raney Nikel katalizörüdür. Katalizör kostik çözeltisi kullanarak nikel-alüminyum alaşımından alüminyumun ekstrakte edilerek geride gözenekli yapıdaki nikel katalizörü bırakması ile oluşur.

Günümüzde özellikle otomobillerdeki katalitik dönüştürücüler için en fazla kullanılan katalizör hazırlama yöntemi ise kaplama “washcoating” yöntemidir. Tek parça halindeki destek maddesi bu katalizörlerin bir bileşenidir. Bu katalizör genellikle bal ile kaplanması ile hazırlanmaktadır. Katalizörde yüksek toplam yüzey alanı elde etmek için öncelikle bal peteği şeklindeki destek maddesi sinterleşmenin önlenmesi için farklı katkı maddeleri ile kaplanmaktadır. Daha sonra katkı maddesi ile kaplanan destek maddesi katalizör etkin maddesinin sulu çözeltisi içerisine batırılmaktadır.

Katalizör hazırlama işleminden sonra uygulanan kurutma işleminin amacı ise metal tuzu çözeltinin uzaklaştırılmasıdır. Eğer metal tuzu ile destek arasındaki etkileşim zayıf ise metal tuzunun yeniden dağılımı gerçekleşebilir. Kurutma işlemi hızının katalizör peletindeki metal bileşen dağılımı üzerine çok büyük etkisi vardır. Kalsinasyon işlemi sırasında ise gözenek boyut dağılımında değişiklik, etkin faz oluşumu, mekanik özelliklerin dengelenmesi, kimyasal olarak su ve karbondioksit bağlarının kopması gibi olaylar gerçekleşir. Destekli metal katalizörün son etkinlik kazandığı basamak metal tuzlarının ya da oksitlerinin hidrojen ve bazen de karbon monoksit ile metalik hale indirgenmesidir. Faz değişimi, katalitik bileşimin sinterleşmesi ve metal ile destek arasındaki etkileşim indirgeme sıcaklığına bağlı olarak gerçekleşir [10].

### 3.3. Fiziksel Karakterizasyon Teknikleri

#### 3.3.1. X-ışını kırınımı

X-ışını kırınımı, hem amorf hem de yarı kristalin polimerleri incelemek için önemli bir araçtır. Malzemenin mikro yapısının kafes parametreleri, kusurların varlığı, kristalografik yönelimler (doku) ve kristallik derecesi dahil olmak üzere birçok özelliğini analiz etmek için kullanılabilir. Tipik bir X-ışını kırınımı deneyinde, polimer numune kısa dalga boyuna sahip bir elektromanyetik radyasyon biçimi olan X-ışını radyasyonuna maruz bırakılır. X-ışını radyasyonu genellikle vakumlu bir tüpte hızlı elektronlarla bir metal hedefi bombardıman ederek üretilir. Bu şekilde oluşturulduğunda, radyasyon genellikle iki bileşenden oluşur: sürekli bir beyaz radyasyon spektrumu ve bombardıman edilen metale bağlı bir frekansa sahip üst üste bindirilmiş bir çizgi spektrumu. X-ışını demeti numuneden geçtiğinde yoğunluğunu üssel olarak kaybeder. Bu nedenle, X-ışını penetrasyonunun derinliği, malzemeye ve X-ışını kaynağının enerjisine bağlıdır. Olay X-ışınları demeti kısmen emilir, kısmen saçılır ve geri kalanı numuneden değiştirilmeden iletilir. Saçılma, olay X-ışını demeti ile malzemedeki elektronlar arasındaki etkileşimden kaynaklanır ve kırınan X-ışınları, olay demetinin numune yönelimine göre açısına bağlı kırınım desenleri oluşturmak için birbirleriyle etkileşime girer. Bu bağlamda, saçılma ve kırınım kelimeleri birbirinin yerine kullanılır [12].

#### 3.3.2. X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS)

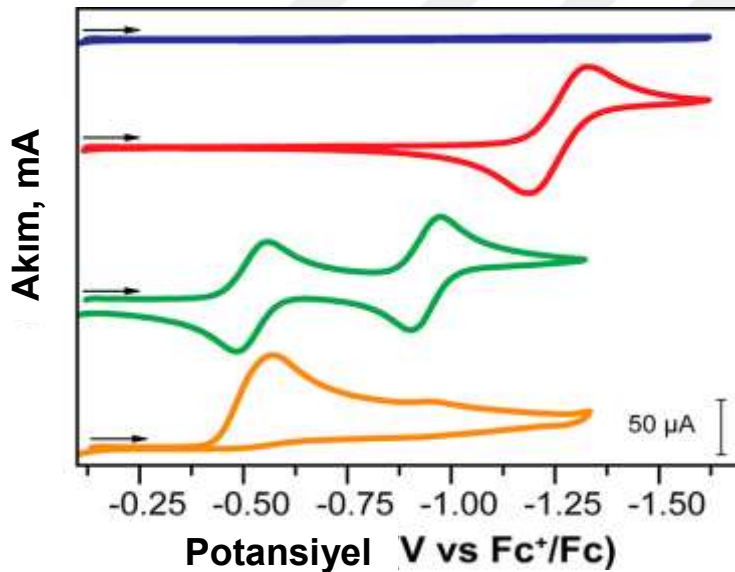
XPS günümüzde en yaygın olarak uygulanan yüzey analiz tekniğidir. Katının yüzey bölgesindeki atomlardan gelen foton uyarılı elektronların enerji dağılımının ölçümlerine dayanır. Periyodik tabloda yalnızca ~30 faktörle değişen bir hassasiyetle hidrojen hariç tüm elementleri tespit edebilir. Mutlak hassasiyet, elemente bağlı olarak ~% 0,01-0,3 arasında değişmektedir. Elektron bağlama enerjileri atomun kimyasal durumuna duyarlıdır ve bu, atomların kimyasal durumunu belirlemek için kullanılır. Bu özelliğinden dolayı, XPS tekniği kimyasal analiz için elektron spektroskopisi adıyla da bilinir. Tahribatsız bir tekniktir (bazı organik maddelerde X-ışını demetinin verdiği hasar önemli olabilse de) ve genel olarak diğer elektron veya iyon darbe tekniklerinden (Auger elektron spektroskopisi ve ikincil iyon kütle spektroskopisi) daha az tahrip edicidir. Teknik, ~1–10 nm'lik bir sondaj derinliği ile oldukça yüzey hassasiyetine sahiptir. Tespit edilen yüzey alanı 1 cm×1µm×3 kadar küçük ve XPS görüntüleme, mevcut nesil XPS spektrometrelerinin ortak bir özelliği haline gelmiştir. Son

yıllarda, yüksek parlaklığa sahip yeni nesil senkrotron ışık kaynakları kullanılarak 100 nm aralığında yanal çözünürlükler elde edilmiştir. Spektrometrenin özel tasarımı sayesinde XPS, gaz ve sıvı numuneleri analiz etmek için kullanılabilir, ancak çoğunlukla katılar için kullanılır [13].

### 3.4. Katalizör Aktivite Ölçümü

#### 3.3.1. Döngülü voltametri (CV)

Döngülü voltametri, moleküler türlerin indirgenme ve oksidasyon süreçlerini araştırmak için yaygın olarak kullanılan güçlü ve popüler bir elektrokimyasal tekniktir. CV, katalizi içeren elektron transferi ile başlatılan kimyasal reaksiyonları incelemek için de paha biçilmezdir. İnorganik kimyacılar elektrokimyayı benimsedikçe, literatürdeki makaleler genellikle Şekil 3.1 gibi şekiller içerir [14].



Şekil 3.1. N<sub>2</sub> altında bir elektrodun voltamogramları.  $v = 100$  mV/s'de 0,25 M [NBu<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] CH<sub>3</sub>CN çözeltisinde kaydedilen voltamogramlar [14].

Şekil 3.1'deki izlere voltamogram veya döngüsel voltamogram denir. X eksenini sisteme uygulanan bir parametreyi temsil eder, burada uygulanan potansiyel (E), y eksenini ise tepkidir, burada geçen sonuç akımıdır (i). Akım eksenini bazen etiketlenmez (bunun yerine grafiğe bir ölçek çubuğu eklenir). CV verilerini raporlamak için yaygın olarak iki kural kullanılır, ancak verileri elde etmek ve çizmek için kullanılan işaret kuralını açıklayan bir ifade nadiren sağlanır. Her iz, verileri kaydetmek için potansiyelin tarandığı yönü gösteren bir ok içerir. Ok, ilk

segmentin (veya ileri tarama) başlangıcını ve tarama yönünü gösterir ve açıklama, deneyin koşullarını gösterir. Şekil 3.1'nin açıklamasında önemli bir parametre mevcuttur: " $v = 100$  mV/s". Bu değere tarama hızı ( $v$ ) denir. Deney sırasında potansiyelin saniyede 100 mV hızında (tarama hızı) doğrusal olarak değiştirildiği görülmektedir [14].

#### *Elektrolit çözeltisinin hazırlanması*

CV deneyi sırasında elektron transferi gerçekleştiğinden, çözeltideki iyonların göçü yoluyla elektriksel nötrlük korunur. Elektronlar elektrottan analite aktarılırken, iyonlar yükü telafi etmek ve elektrik devresini kapatmak için çözeltide hareket eder. Destekleyici elektrolit adı verilen bir tuz, çözelti direncini azaltmaya yardımcı olmak için çözücüde çözülür. Çözücü ve destekleyici elektrolit karışımına genellikle elektrolit çözeltisi denir [14].

#### *Elektrotların seçimi ve kullanıma hazırlanması*

Şekil 3.1'nin başlığı, cam karbon çalışma elektrodu, cam karbon karşı elektrodu ve  $Ag^+/Ag$  psödoreferans elektrodu dahil olmak üzere üç elektrotlu bir kurulumun kullanıldığını gösterir. Bu kurulum, döngüsel voltametri dahil olmak üzere yaygın elektrokimyasal deneyler için tipiktir ve üç elektrot sırasıyla bir çalışma elektrodu, karşı elektrodu ve referans elektrodu temsil eder. Akım çalışma ve karşı elektrotlar arasında akarken, referans elektrot, kararlı bir referans reaksiyonuna göre uygulanan potansiyeli doğru bir şekilde ölçmek için kullanılır [14].

Çalışma elektrodu, ilgi duyulan elektrokimyasal olayı gerçekleştirir. Bir potansiyostat, çalışma elektrodunun uygulanan potansiyelini referans elektrot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak kontrol etmek için kullanılır. Çalışma elektrodunun en önemli yönü, ilgi duyulan potansiyel aralığında redoks-inert malzemedir oluşmasıdır. Çalışma elektrodu türü, farklı potansiyel pencereleri sağlamak veya ilgi duyulan türlerin yüzey adsorpsiyonunu azaltmak/artırmak için deneyden deneye değiştirilebilir.

İlgi duyulan elektrokimyasal olay çalışma elektrot yüzeyinde gerçekleştiğinden, elektrot yüzeyinin son derece temiz ve yüzey alanının iyi tanımlanmış olması zorunludur. Elektrotları parlatma prosedürü elektrot türüne göre değişir ve laboratuvarıdan laboratuvara değişebilir. Camsı karbon veya platin gibi elektrotlar kullanıldığında, temiz elektrot yüzeyleri mekanik parlatma yoluyla hazırlanabilir. Parçacıkları gidermek için elektrot daha sonra ultra saf suda

sonikasyona tabi tutulur. Ayrıca, cilalama prosedüründen kalan herhangi bir adsorbe edilmiş türü çıkarmak için genellikle geniş bir potansiyel penceresinde basit elektrolitte birkaç CV taraması gerçekleştirmek gerekir. Bu, taramalar üst üste gelene ve hiçbir tepe gözlemlenmeyene kadar tekrarlanabilir. Bu prosedüre bazen elektrodun önceden işlenmesi denir [14].

Referans elektrot, iyi tanımlanmış ve kararlı bir denge potansiyeline sahiptir. Bir elektrokimyasal hücrede diğer elektrotların potansiyelinin ölçülebileceği bir referans noktası olarak kullanılır. Uygulanan potansiyel bu nedenle tipik olarak belirli bir referansa "vs" olarak bildirilir. Hücrede kullanılan elektrolitten bağımsız bir elektrot potansiyeline sahip birkaç yaygın olarak kullanılan (ve genellikle ticari olarak temin edilebilen) elektrot düzeneği vardır. Sulu ortamlarda kullanılan bazı yaygın referans elektrotları arasında doymuş kalomel elektrot (SCE), standart hidrojen elektrot ve AgCl/Ag elektrot bulunur. Bu referans elektrotlar genellikle çözeltiden gözenekli bir frit ile ayrılır. Bağlantı potansiyellerini en aza indirmek için referans bölmesindeki çözücü ve elektrolitin deneyde kullanılanla eşleştirilmesi en iyisidir [14].

Çalışma elektroduna, analitin indirgenmesi (veya oksidasyonu) meydana gelebilecek şekilde bir potansiyel uygulandığında, akım akmaya başlar. Karşı elektrodun amacı elektrik devresini tamamlamaktır. Akım, çalışma elektrodu ve karşı elektrot arasında elektron akışı olarak kaydedilir. Karşı elektrotta meydana gelen reaksiyonun kinetiğinin çalışma elektrodunda meydana gelenleri engellememesini sağlamak için, karşı elektrodun yüzey alanı çalışma elektrodunun yüzey alanından daha büyüktür. Karşı elektrot olarak genellikle platin tel veya disk kullanılır, ancak karbon bazlı karşı elektrotlar da mevcuttur.

Çalışma elektrodunda bir indirgemeyi incelerken, karşı elektrotta bir oksidasyon meydana gelir. Bu nedenle, karşı elektrot mümkün olduğunca inert olacak şekilde seçilmelidir. Karşı elektrotlar, deneye bağlı olarak yan ürünler üretebilir, bu nedenle, bu elektrotlar bazen fritli bir bölme ile sistemin geri kalanından izole edilebilir [14].



## 4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Azot katkılandırılmış karbonlar, kendi başına oksijen indirgenme aktivitesi sağlayabilmekte, ayrıca yüklü metal nanopartiküllerin yüzey özelliklerine etki ederek aktivitelerini yükseltebilmektedir. Asidik şartlarda, N-katkılı platin grubu-dışı metaller platin grubu metallerle kıyasla düşük aktivite gösterebilirler de, ADM yakıt hücrelerinin alkali şartlarında bu tür düşük maliyetli katalizörler kullanılarak pratik uygulamalar için gerekli ve yeterli aktivite sağlanabilmesi mümkündür. Bu türden katalizörlerin geliştirilmesinde iki husus önem arz etmekte olup, bunlardan ilki katalizöre geniş bir temas yüzeyi sağlayabilecek karbon yapının geliştirilmesi ve yüzeyinin azot ile katkılandırılmasıdır.

### 4.1. Fe-N-C Katalizörleri

Bir Fe-N-C katalizörü, ana üretim platformu olarak Pajarito Powder, LLC'de uygulanan değiştirilmiş VariPore™ yöntemiyle sentezlenmiştir. Katalizör malzemelerinin fiziko-kimyasal karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak yapılmıştır. Dönen halka-disk elektrot (RRDE) ölçümleri için, çalışma elektrotu olarak GC diski olan camsı karbon disk/Pt halkasından oluşan sabit bir disk ucu kullanılmıştır. Sonuçlardan, Fe-N-C malzemesinin yaklaşık 7 nm gözenek boyutuyla mezo gözenekli olduğu anlaşılarak uygulanan VariPore™ yönteminin başarısını gözlenmiştir. SEM-EDS kullanılarak yapılan elementel bileşim analizi hem demirin (kütlece %1) hem de azotun (kütlece %7) varlığını göstermiş, böylece katkılama başarılı olmuştur. Fe-N-C malzemesi, açıkça tanımlanmış difüzyonla sınırlı bir akım platosu ile birlikte tek bir oksijen indirgeme dalgası sergilemiş ve genel elektrokimyasal oksijen indirgeme davranışı, ticari Pt/C'ye çok benzer olmuştur. Polarizasyon verilerinden Fe-N-C malzemesinin OİR'ye karşı mükemmel elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Maksimum güç yoğunluğu ( $P_{max}$ ) değerine göre Fe-N-C malzemesi Pt/C ile elde edilen  $P_{max}$ 'ın %88'ini göstermiştir. Fe-N-C için daha düşük bir  $P_{max}$  değerinin arkasındaki neden, daha kalın bir katot katalizör katmanına ve dolayısıyla yüksek akım yoğunluklarında daha karmaşık su yönetimine atfedilmiştir [15].

Polimer elektrolit yakıt hücresi uygulamaları için demir ve azotla birlikte katkılı grafen bazlı aktif bir OİR elektrokatalizörü hazırlamak için basit bir sentez yöntemi kullanılmıştır. OİR katalizörlerinin sentezi için karbon kaynağı olarak ticari olarak temin edilebilen grafen (Gra) ve grafen oksit (GO) olmak üzere iki farklı grafen bazlı malzeme kullanılmıştır. Dönen disk elektrot (RDE) yöntemiyle gerçekleştirilen yarı hücre deneyleri, Fe-N-Gra'nın alkali ortamda

Fe-N-GO'dan çok daha yüksek OİR elektrokatalitik aktivite gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Bu, farklı fiziko-kimyasal yöntemlerle gösterildiği gibi, Fe-N-GO ile karşılaştırıldığında Fe-N-Gra'da mevcut olan daha yüksek yüzey alanına, mikro/mezoporöz yapıya ve daha fazla miktarda Fe-Nx/amin parçalarına atfedilmiştir. Fiziko-kimyasal analizlere (XPS, <sup>57</sup>Fe Mössbauer spektroskopisi, ICP-MS) göre, burada kullanılan çok basit katkılama prosedürü başarılı olmuştur çünkü sentezlenen materyallerin her ikisi de Fe ve azot parçaları içermiş ve katkısız materyallere göre önemli ölçüde daha iyi OİR performansı ortaya çıkarmıştır. Dolayısıyla, OİR katalizörü olarak Fe-N-Gra, hem proton değişim membranı (PDM) hem de AEM yakıt hücresi testlerine uygulanmak üzere seçilmiştir. Bununla birlikte, Fe-N katkılı grafen, alkali koşullarda Fe-N-GO'dan başlangıç potansiyeli ve yarı dalga potansiyeli açısından çok daha yüksek OİR katalitik aktivitesi sergilemiştir. Asit çözeltisinde Fe-N-Gra katalizörü ile gerçekleştirilen yarı hücre deneyleri, alkali ortamda elde edilen sonuçlara kıyasla OİR 'ye karşı biraz daha düşük elektrokatalitik aktivite sergilemiştir. Ayrıca Fe-N-Gra katalizörü ile gerçekleştirilen AEM yakıt hücresi testleri, PDMYH sonuçlarına göre daha iyi performans ortaya koymuştur [16].

Alkali ortamda çalışmak üzere özel olarak geliştirilmiş, yüksek performanslı bir ticari oksijen indirgeme katalizörü, ADMYH'lerin çalıştırıldığı katotta gösterilmiş ve kanıtlanmıştır. H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reaksiyona giren gazlarla, Fe-N-C katotlarından yapılan ADMYH'ler, 2 W/cm<sup>2</sup>'yi (H<sub>2</sub>/hava ile >1 W/cm<sup>2</sup>) aşan bir tepe güç yoğunluğu elde etmiş ve 150'den fazla süreyle çok iyi voltaj dayanıklılığıyla çalışmıştır. Bu ADMYH'ler ayrıca 100 mA/cm<sup>2</sup>'nin 0,9 V'sinde iR-düzeltilmiş bir akım yoğunluğunu gerçekleştirmiştir. Son olarak, ikinci bir konfigürasyonda, Fe-N-C katotları düşük yüklü PtRu/C anotlarıyla (cm<sup>2</sup> başına 0,125 mg PtRu, cm<sup>2</sup> başına 0,08 mg Pt) eşleştirilip, mg PGM başına 10,4 W (mg Pt başına 16,25 W) spesifik güç göstermiştir [17].

#### 4.2. Co-N-C Katalizörleri

Baz yapı olarak titanyum karbürden türetilmiş karbon ve katkı maddeleri olarak FeCl<sub>3</sub> veya CoCl<sub>2</sub> ile birlikte disiyandiamit kullanılarak, kontrol edilebilir gözenekli bir yapıya sahip, alkali ortamda oldukça aktif bir OİR katalizörünün üretilmesine yönelik bir yöntem gösterilmiştir. Ortaya çıkan geçiş metali-azot ortak katkılı karbür türevli karbon (CDC) (M/N/CDC) katalizörü, 0,1 M KOH'deki etkinliğin ticari kütlece % 46,1 Pt/C'ninkine yaklaşmasıyla OİR elektrokatalizi için oldukça etkili bulunmuştur. Katalizör malzemeleri ayrıca elektrokimyasal aktivitede artışa neden olan morfoloji ve bileşimdeki değişiklikleri karakterize etmek için

taramalı elektron mikroskobu, Raman spektroskopisi ve X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile araştırılmıştır. SEM ve XPS analizi, metal ve azot katkılanmanın, daha büyük CDC parçacıkları arasında karbon nanotüplerin oluşumunu katalize eden ve katalizör malzemelerinin elektrokatalitik özelliklerini artıran M-N<sub>x</sub> aktif bölgeleri ve metal parçacıkları oluşturduğunu doğrulamıştır. Katalizörlerin spesifik yüzey alanı ve gözenek hacmi, daha az gözenekliliğe sahip fazların oluşması nedeniyle azalır, ancak genel gözenek boyutu dağılımı, daha büyük mezogözeneklerin eklenmesiyle benzer kalmıştır. H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> alkali membranlı yakıt hücresinde M/N/CDC katot malzemelerinin membran elektrot düzenekleri performansı, Pt/C için 90 mW/cm<sup>2</sup>'ye kıyasla ulaşılan en yüksek güç yoğunluğu 80 mW/cm<sup>2</sup> ile test edilmiştir. Alkali ortamdaki M/N/CDC malzemelerinin oksijen indirgeme aktiviteleri ticari Pt/C'ninkine yakın; Fe/N/CDC ise Co/N/CDC'den biraz daha aktif olmuştur. Tokuyama A201 anyon değiştirme membranını kullanan tek bir hücrede, M/N/CDC katalizörleriyle ulaşılan maksimum güç yoğunluğu, ticari Pt/C'ninkinden yalnızca 10 mW/cm<sup>2</sup> daha düşük gözlemlenmiştir [18].

Kobalt ve azot katkılı karbür türevi karbon/karbon nanotüp (CDC/CNT) kompozitleri hazırlanmış ve bir ADMYH katodu için O<sub>2</sub> elektrokatalizörleri olarak kullanılmıştır. Katkılama için, bir kobalt tuzu ve bir azot kaynağı (disyandiamid, üre veya melamin) kullanılarak yüksek sıcaklıkta piroliz uygulanmıştır. Katkılama sırasında, N<sub>2</sub> fizisorpsiyon sonuçlarıyla doğrulandığı gibi yeni mezogözenekler oluşmuş, taramalı transmisyon elektron mikroskobu ile tespit edildiği gibi katalizörler üzerinde atomik olarak dağılmış kobalt mevcuttu ve N-piridinik ve Co-N<sub>4</sub> X-ışını fotoelektron spektroskopisi ile gösterildiği gibi baskın N içeren türler olmuştur. Bu, CDC ve CNT'lerin yanı sıra kobalt tuzu ve azot öncülerinin kullanılmasının elektrokatalizörlerin hazırlanmasında avantajlı olduğunu göstermiştir. Üç katalizör malzemesinin tümü, alkali ortamda O<sub>2</sub>'nin elektro-indirgenmesine karşı benzer şekilde iyi elektrokatalitik aktivite ve 10000 tekrarlı potansiyel döngüsünden sonra çok iyi bir kararlılık göstermiştir. Katot malzemesi olarak Co-N-CDC/CNT katalizörü ve heksametil-p-terfenil poli (benzimidazolyum) membranı, 577 mW/cm<sup>2</sup> maksimum güç yoğunluğuna ulaşarak mükemmel ADMYH performansı sergilemiştir [19].

Vulcan XC-72 karbon (CF-VC) üzerinde desteklenen kobalt ferrit (CF) nanopartikülleri, kolay, ölçeklenebilir bir solvotermal yöntemle oluşturulmuştur. CF-VC, XRD, TEM ve XPS ile iyi bir şekilde karakterize edilmiştir. Nano boyutlu CF parçacıkları, dar parçacık boyutu dağılımına sahip küresel olmuştur. RDE ölçümlerinden, CF-VC katalizörü, 0,71 V'lik (RHE'ye kıyasla) yarım dalga potansiyeli ile iyi bir ex situ aktivite ve ayrıca dört elektronlu tam bir indirgeme

geçiren çok büyük bir oksijen fraksiyonu ile düşük peroksit verimi göstermiştir. Her ne kadar CF-VC katalizörünün içsel aktivitesi literatürdeki diğer PGM içermeyen katalizörler kadar yüksek olmasa da, bu katalizörün gerçekten parladığı yer ADMYH'lerin çalıştırılması olduğu vurgulanmıştır. Tek hücreli  $5 \text{ cm}^{-2}$  ADMYH'de katot olarak kullanıldığında, CF-VC içeren elektrot  $1350 \text{ mW/cm}^2$  (iR düzeltilmeli:  $1660 \text{ mW/cm}^2$ )  $\text{H}_2/\text{O}_2$  üzerinde çalışan  $4 \text{ A/cm}^2$ 'den fazla sınırlı tepe güç yoğunluğuna ve kütle aktarımına ulaşmayı başarmıştır.  $\text{H}_2/\text{Hava}$  ( $\text{CO}_2$  içermeyen) üzerinde çalışan aynı katot,  $670 \text{ mW/cm}^2$ 'lik bir tepe güç yoğunluğuna (iR düzeltilmiş:  $730 \text{ mW/cm}^2$ ) ve  $2 \text{ A/cm}^2$ 'den fazla kütle aktarımı sınırlı akım yoğunluğuna ulaşmayı başarmıştır. Bu tepe gücü ve ulaşılabilir akım yoğunlukları bugüne kadar literatürde bildirilen en yüksek değerler arasında olduğu belirlenmiştir [20].

### 4.3. M-N-C Katalizörleri İçeren Diğer Metaller (Mn, Ni, Ti vb.)

Elektrokimyasal olarak yüksek aktif yüzey alanı elde etmek için gümüş nanokatalizörü (kütlece % 40) ticari mezogözenekli karbon destek malzemesi (Ag/C) üzerine iki farklı yaş kimyasal yöntem kullanılarak çöktürülmüştür. Ag bazlı katalizör malzemeleri, indirgeyici ajanlar olarak hidrazin hidrat ve  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak ECS004201 ve ECS004601 adlı iki gözenekli karbon desteği kullanılarak hazırlanmıştır. Tüm katalizörler için Ag parçacık boyutları, indirgeyici madde olarak  $\text{NaBH}_4$  kullanılarak hazırlanan numune için en küçük boyutla birlikte 20 ile 31 nm arasında değişmiştir. Katalizör malzemeleri taramalı elektron mikroskobu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, X-ışını kırınımı, termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiş ve döner disk elektrot yöntemi kullanılarak alkalın ortamda OİR'ye göre değerlendirilmiştir. Ag sıyırma, EDS ve termogravimetrik analizler, hazırlanan tüm katalizörlerde mevcut Ag miktarının kütlece %40 civarında olduğunu doğrulamıştır. Ag/C'nin alkali ortamda doğrudan dört elektronlu bir yol yoluyla oksijen indirgenmesine yol açtığını belirtmekte fayda var. Tüm katalizör malzemeleri, dört elektronlu bir yola sahip 0,1 M KOH'da nispeten daha yüksek elektrokatalitik OİR aktiviteleri sergilemiştir. Tüm katalizörler arasında Ag/4201\_HH,  $38 \text{ Ag}^{-1}$  ile en büyük kütle aktivitesini ve en pozitif yarım dalga potansiyelini göstermiştir. Ag/4601\_BH4 bazlı katotlu ADMYH,  $65 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{H}_2$  ve  $\text{O}_2$  gazları ile diğer tüm katalizör örnekleriyle karşılaştırıldığında en yüksek performansı ( $310 \text{ mW/cm}^2$ ) sergileyerek ticarileştirme için potansiyel uygulanabilirliği ortaya koymuştur [21].

Sağlam bir sentez yoluyla metal-azot-karbon (M-N-C) elektrokatalizörlerini sentezlemek için geçiş metali (Fe, Co, Mn ve Cu) emdirilmiş melamin-floroglisinol-formaldehit (MPF)

polimerik ağları incelenmiştir. Katalizörler, OİR aktiviteleri nedeniyle değişken metal içerikleri ve farklı piroliz sıcaklığı optimizasyonları yoluyla taranmıştır. Kontrollü sentez yöntemi, OİR performansını arttırmak için verimli aktif merkezlere sahip katalizörlerin belirgin dokusal özelliklerine yol açmıştır. Bunların arasında, sentezlenen MPF/Fe (kütlece % 5) ve MPF/Co katalizörleri, yüksek aktivite ( $E_{1/2} = 0,81$  V) ve mükemmel kararlılık ( $E_{1/2} = 10$  mV) açısından alkali ortamda OİR'ye karşı oldukça arzu edilen elektrokatalitik performans sergilemiştir ve bildirilen son teknoloji PGM içermeyen OİR katalizörleriyle karşılaştırılabilir bu durum oldukça aktif M-Nx bölgelerine ve katalizörlerin hiyerarşik gözenekli yapısına atfedilmiştir. Katalizörlerin kontrollü sentezi ve türetilmiş dokusal özellikleri, OİR performansının artırılmasında hayati bir rol oynayan verimli katalitik olarak aktif bölgelerle sonuçlanmıştır. Ayrıca MPF/Fe ve MPF/Co katalizörlerinin hiyerarşik gözenekli yapısı mükemmel elektrokatalitik performansa katkıda bulunmuştur. Ayrıca, geliştirilen elektrokatalizörler tarafından yarı hücrede olağanüstü elektrokimyasal kararlılık ve ADMYH'de ( $347 \text{ mW/cm}^2$ 'ye kadar) yüksek tepe güç yoğunluğu sağlanmıştır. Bu bağlamda, mevcut çalışma, çeşitli elektrokimyasal uygulamalar ve yenilenebilir enerji dönüşüm cihazları için yüksek verimli M-N-C katalizörlerinin geliştirilmesine rehberlik edeceği bildirilmiştir [22].

Metal tuzları ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) ve 1,3,5-benzotrikarbosilik asit karışımının doğrudan pirolizi yoluyla yüksek OİR aktivitesine sahip bir bakır-karbon (Cu-C) katalizörü hazırlamak için  $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de  $\text{N}_2$  akışı altında basit ve etkili bir yöntem geliştirilmiştir. Cu-C katalizörünün,  $0,81$  V yarı dalga potansiyeli ve  $0,1$  M KOH elektrolitte dört elektron transfer yolu ile OİR'ye karşı üstün katalitik aktivite sergilediği bulunmuştur. Genel olarak, değerli olmayan metal katkılı karbon malzemelerin yüksek OİR katalitik aktivitesinde azotun önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Cu-C malzemelerinin üstün katalitik aktivitesi için azotun gerekli olmadığı gösterilmiştir. Hem Cu parçacıklarının hem de karbon substratındaki gömülü Cu atomlarının OİR aktif bölgelerini sağladığı öne sürülmüştür. Ek olarak, piroliz sırasında çinkonun çıkarılmasına rağmen, öncüye Zn tuzunun eklenmesi, artan katalitik aktivite için önemli bulunmuştur. Piroliz sırasında Zn'nin buharlaşması, katalizörün geniş yüzey alanına neden olup katalitik işlem sırasında kütle transferine faydalı olmuştur. OİR'yi kolaylaştıran Zn atomlarının uzaklaştırılmasıyla çok sayıda karbon kusurunun oluşturulabileceğinden bahsedilmiştir [23].

#### 4.4. Çoklu Metalik M1-M2-N-C Katalizörleri

Elektrokimyasal OİR için oldukça aktif elektrokatalizörler, aynı anda reaktif karbonitrit şablonu ve bir azot kaynağı için bir öncü olarak görev yapan 5-metilresorsinol, Co ve/veya Fe tuzları ve disiyandiamidden yüksek sıcaklıkta piroliz yoluyla hazırlanmıştır. Alkali çözelti içindeki OİR katalizörlerinin elektrokatalitik aktivitesi RDE yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Katalizörler alkali ortamda dikkate değer OİR aktivitesi, yüksek metanol toleransı ve kısa süreli testlerde iyi kararlılık göstermiştir. Bimetalik asitle işlenmiş numune, tek metalli muadillerinden daha yüksek OİR aktivitesi sergilemiş olup Pt/C (kütlece %20) katalizörününkiyle karşılaştırılabilir olduğu belirtilmiştir. Üstün aktivite, yüksek yüzey metali ve azot içeriğine atfedilmiştir. Katot katalizörü olarak bir poli-(heksametil-p-terfenilbenzimidazolyum) membran ve FeCoNC-at kullanılarak ADMYH testlerinde yüksek bir tepe güç yoğunluğu değeri ( $P_{max} = 415 \text{ mW/cm}^2$ ) elde edilmiştir. Bu, ADMYH uygulaması için uygun aktif OİR katalizörlerinin, basit ve kolayca ölçeklenebilir bir prosedür kullanılarak ucuz ve bol miktardaki öncülerden hazırlanabileceğini göstermiştir [24].

N-katkılı karbonlu (nanotabaka/nanotüp hibritleri) üzerinde atomik olarak dağılmış Mn/Fe tekli atomları (SA'lar) ve Fe nanopartiküllerini (NP'ler) içeren yeni bir elektrokatalizör, basit bir piroliz yöntemiyle üretilmiştir. Bu yüksek aktiviteli OİR elektrokatalizörü, daha yüksek yarım dalga potansiyeline ( $E_{1/2} = 0,91 \text{ V}$ ) ve alkali çözeltilerde üstün uzun vadeli dayanıklılığa sahip olmuş ve Pt/C katalizörlerinden daha iyi performans göstermiştir, bu da Mn/Fe SA'lar ile Fe-NP'ler arasındaki sinerjik etkileşime atfedilmiştir. FeNP'ler/MnFeSA'lar-NC-25, FeNP'ler/FeSA'lar-NC'ye göre daha güçlü reaktan adsorpsiyon kabiliyetine ve daha düşük bir ayrışma enerji bariyerine sahip olup O-O bağını kırmaya ve OİR kinetiğini hızlandırmaya yardımcı olmuştur. Bu çalışma, yüksek OİR aktivitesi ve stabilitesine sahip karbon bazlı elektrokatalizörlerin sentezlenmesi için bir yöntem sunmuş ve N-katkılı karbonlu malzemeler içinde kapsüllenmiş çeşitli aktif bölgelerin, PGM içermeyen elektrokatalizörler için rekabetçi bir aday sınıfı olabileceğini göstermiştir [25].

#### 4.5. Metal İçermeyen N-C Katalizörleri

Oldukça aktif, değerli olmayan metal katalizörler üretmek ve sentez parametrelerinin yüksek pH koşullarında OİR aktivitesi üzerindeki etkisini incelemek için bir sentez yöntemi sunulmuştur. Elektrokatalizörler, silisyum karbür türevi karbonun (SiCDC) 1,10-fenantrolin,

demir (II) asetat ve isteğe bağlı olarak polivinilpirolidon ile kuru veya ıslak koşullarda  $ZrO_2$  ile bilyeli öğütme ve ardından  $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de piroliz ile işlevselleştirilmesiyle hazırlanmıştır. Katalizörler taramalı ve transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, X-ışını absorpsiyon spektroskopisi,  $N_2$  fizisorpsiyonu ve indüktif olarak eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi ile karakterize edilmiştir. Bilyalı öğütme koşullarının optimize edilmesiyle, SiCDC'den türetilen katalizörlerin yüksek BET alanını olumsuz etkilemeden SiCDC taneciklerinin boyutunun  $>1\text{ mm}$ 'den  $200\text{ nm}$ 'ye düşürülmesi sağlanmıştır. Bu, hem dönen disk elektrotta hem de ADMYH ortamlarında OİR aktivitesinin artmasına ve yakıt hücresindeki katot katmanının kütle taşıma özelliklerinin iyileştirilmesini sağlamıştır. Artan yüzey azot içeriği ve Fe bazlı aktif bölgelerin iyi dağılımı ( $\% 92\text{ Fe-N}_x$  olarak), RDE modunda artan aktivitenin nedenleri olarak tanımlanmıştır. Öğütmeden kaynaklanan herhangi bir olumsuz etki olmadan parçacık boyutunun küçültülmesi nedeniyle, en iyi katalizör, ADMYH'de  $0,9\text{ V}$ 'de  $52\text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğuna ve  $356\text{ mW/cm}^2$  maksimum güç yoğunluğuna ulaşarak aynı koşullarda test edilmiş ticari katot katalizörü Pt/C'yi geride bırakmıştır [26].

Azot katkılı karbür türevli karbon/karbon nanotüp (CDC/CNT) kompozitleri hazırlanıp ilk kez ADMYH için katot elektrokatalizörü olarak kullanılmıştır. CDC/CNT kompozitleri, farklı azot kaynaklarının varlığında yüksek sıcaklıkta piroliz kullanılarak azot ile katılanmıştır. Seçilen dört azot öncüsü, yani siyanamid, disiyandiamid, üre ve melamin, OİR aktivitesi açısından benzer sonuçlar göstermiştir; dolayısıyla bunlardan herhangi biri, karbon nanomateryallerin azot katkısı için kullanılabilir. Dönen disk elektrot ölçümlerinde tüm N-CDC/CNT katalizörleri, SCE'ye karşı  $-0,25\text{ V}$  civarında yarım dalga potansiyeli ile alkali çözeltide OİR için iyi elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Melamin ile katılanmış N-CDC/CNT katalizörleriyle yapılan ek testler, malzemenin metanole karşı mükemmel tolerans sergilediğini ve alkali ortamda  $10.000$  potansiyel döngüden sonra iyi stabilite sergilediğini ve ilgili  $E_{1/2}$  değerlerinin  $10$  ve  $14\text{ mV}$  olduğunu göstermiştir. Heksametil-p-terfenil poli (benzimidazolyum) ADMYH testinde, katot katalizörü olarak N-CDC/CNT'nin  $310\text{ mW/cm}^2$  tepe güç yoğunluğuyla çok iyi performans sergilediği sonucuna varılmıştır. N-CDC/CNT kompozitlerinin ADMYH'ler ve alkalın direkt metanol yakıt hücreleri için umut verici katot katalizörleri olduğu ortaya çıkmıştır [27].

Poliakrilonitril (PAN), stiren-akrilonitril kopolimer (SAN) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) kompozit elyaflar (PAN/SAN/CNT) elektrospinleme yoluyla hazırlanmıştır. Elektrospun fiberler, OİR için elektrokatalizör malzemeleri üretmek üzere havada önceden

stabilizasyon yapılarak veya yapılmadan (250 °C'de) N<sub>2</sub> atmosferinde daha fazla pirolize (800-1200 °C) tabi tutulmuştur. OİR alkalın çözeltide doğrusal tarama voltametri ve RDE yöntemiyle incelenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu görüntüleri, pirolize edilmiş PAN/SAN/CNT fiberlerinin görünür MWCNT'lere sahip boru şeklindeki yapısını ortaya çıkarmıştır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi sonuçlarına göre hazırlanan katalizörlerin karbon, oksijen ve azotten oluştuğu görülmüştür. RDE sonuçlarına göre, OİR'ye yönelik en aktif katalizör (sırasıyla 0,1 M KOH'da SCE'ye karşı - 0,13 V ve - 0,29 V başlangıç ve yarı dalga potansiyeli), stabilize edilmemiş PAN/SAN/CNT fiberlerinin pirolize edilmesiyle elde edilmiştir. 1100 °C'de pirolize tabi tutulan SAN/PAN/CNT-1100 malzemesinin OİR aktivitesi, XPS tarafından tespit edilen piroliz-N ve grafitik-N türlerine atfedilmiştir. Karbon-oksijen işlevselliklerinin varlığı, gözenekli boru şeklindeki yapı, yüksek ID/IG oranı ve MWCNT'lerin dahil edilmesi de gelişmiş OİR performansı için faydalı olmalı beklenmiştir. Ek olarak, katalizör mürekkebi içindeki Nafion bağlayıcı miktarı, katalizörün elektroda iyi yapışmasını ve katalizör bütünlüğünü sağlayacak şekilde optimize edilmiştir. Elektrospun materyallerin havada stabilizasyonunun piroliz ürünlerinin verimini arttırdığı tespit edilirken, en yüksek OİR performansı stabilize edilmemiş katalizör materyalinde gözlemlenmiştir. Stabilize edilmemiş katalizörlerin stabilize edilmiş malzemelere kıyasla daha yüksek OİR aktivitesi, mevcut çalışmada MWCNT içeren malzemeler durumunda daha görünür ve daha yüksek toplam MWCNT miktarı ile açıklanmıştır. Bu çalışmada elde edilen OİR sonuçları, düşük sıcaklıktaki yakıt hücresi uygulamaları için elektrospun PAN bazlı kompozit fiberlerden hazırlanan asil olmayan metal katot katalizörlerinin büyük potansiyelini göstermiştir [28].

PEM ve ADM yakıt hücreleri için düşük maliyetli katalizörlerin geliştirilmesini hedef alan birçok çalışma yapılmıştır. Temelde çalışmalar platin grubu metalleri içermeyen katalizörler üzerine yoğunlaşmaktadır. Bu doğrultuda, azot katkılandırılmış karbon yapılar kullanıldığında ucuz metallerin kayda değer aktivite sağlayabildiği bilinmektedir. Literatürde azot katkılandırılmış karbon çeşitleri (mezogözenekli karbonlar, karbon nanotüpler, aerogeller vs.) ile çeşitli metaller (Fe, Co, Cr, Mn vs.) üzerine çalışmalar yapılmıştır. Genel olarak, Fe, Co ve Mn metalleri en ümit verici sonuçları veren metaller olup yapılan çalışmaların büyük bölümünün konusunu oluşturmaktadır. Karbon siyahı ise kolay üretilebilirliği, makrogözenekli yapısı sayesinde difüzyondan kaynaklı performans kayıplarını düşürebilmesi gibi avantajlarına rağmen katkılandırma çalışmalarında nadir olarak çalışılmıştır. Öztürk ve ark. (2021) karbon siyahını farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi ile başarılı bir şekilde katkılandırmışlardır [3]. Oh ve ekibi (2019) ise azot katkılandırılmış karbon siyahının metal yüklemesi olmadan dahi önemli

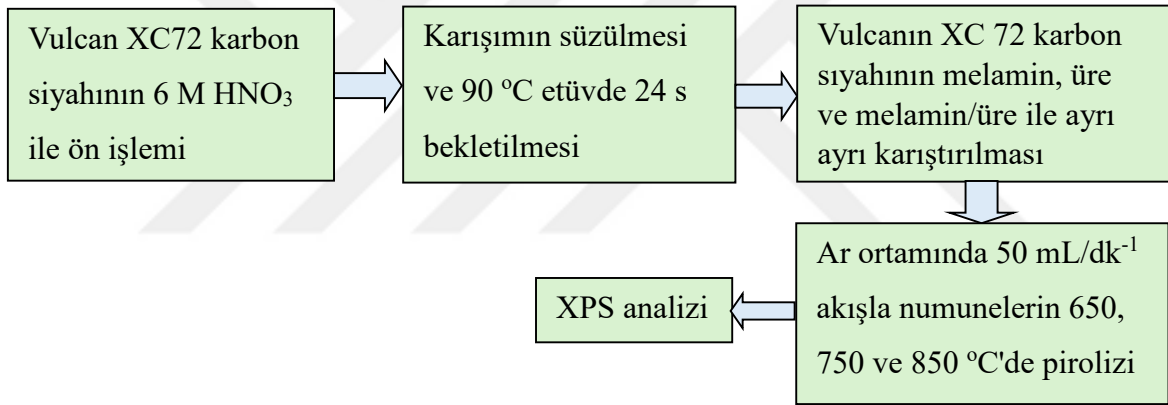
OİR aktivitesi gösterdiğini kaydetmişlerdir [2]. Azot katkılı karbon siyahı ile desteklenmiş metallerin oksijen indirgenme aktivitesi ise nadiren çalışılmış bir konudur. Yang ve ekibi (2019), N-katkılı karbon siyahı destekli Pd Fe ve Ni ile alaşımlanmış Pt katalizörlerin OİR aktivitesini çalışmışlardır [29].

Platin grubu olmayan metallerin azot katkılı karbon siyahı üzerindeki aktiviteleri ise nadiren çalışılmış olup özgün bir konudur. N katkılı karbon siyahı destekli Mo ve Zn metallerin OİR aktivitesi henüz çalışılmamıştır. Fe metali ise katkılanmış karbon yapılarında sıklıkla kullanılan bir metal olup karşılaştırma amacı ile çalışılmıştır. Mo ve Zn metallerin oksijen indirgenme reaksiyonuna karşı aktivite sergileyebildiği bazı ender bulunan çalışmalarca gösterilmiştir. Özellikle Zn metali, geçiş grubu metallere farklı özellikler sergileyebilmesi, d-orbitalini tamamen doldurabilmesi gibi özellikleri ile diğer metallere ayrılmakta ve çalışmanın diğer bir özgün yönünü oluşturmuştur. Çalışmanın sonucunda, karbon siyahı katkılı Mo ve Zn metallerin fiziksel özellikleri ile oksijen indirgenme aktiviteleri belirlenerek literatürün bu alanındaki boşluğu doldurulmasına katkı sağlamıştır.

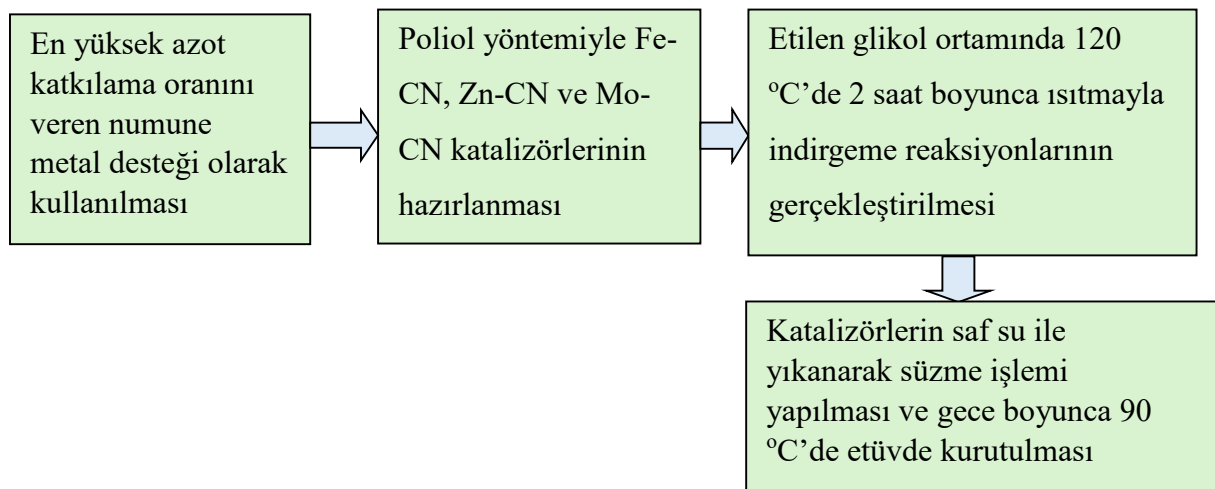


## 5. DENEYSEL YÖNTEM

Yapılan çalışma, farklı azot katkılandırılmış karbon sentezi, azot katkılandırılmış karbon üzerine metal yüklenerek katalizör sentezi, fiziksel karakterizasyon ve elektrokimyasal karakterizasyon aşamalarını içermektedir. İlk aşamada, karbon siyahı üzerine azot katkılanmak için farklı azot kaynakları kullanılmıştır. En iyi Azot katkılayan azot kaynağı belirlenmiş ve katalizör çalışmaları bu karbon siyahı üzerine devam etmiştir (Şekil 5.1). Daha sonra, N- katkılandırılmış karbon (C-N) destek üzerine poliol tekniği ile Mo, Zn ve Fe metallerinin yüklemesi yapılmıştır (Şekil 5.2). M-N-C katalizörlerin sentezi önce N- katkılı karbonun sentezini, sonrasında da N katkılı karbona metal nanopartiküllerin yüklenmesi basamaklarını içermiştir. Son olarak destek malzemesi ve katalizörler fiziksel karakterizasyon ve elektrokimyasal aktivite ölçümlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 5.1. Karbon siyahının azot ile katkılandırılması



Şekil 5.2. Azot Katkılandırılmış Karbon Destekli Metal (Mo, Zn, Fe) Katalizörlerin Hazırlanması

### 5.1. Farklı Azot Katkılandırılmış Karbon Siyahı Sentezi (NC)

Azot katkılandırma işlemi azot kaynağı varlığında argon ortamında yüksek sıcaklıkta piroliz ile gerçekleştirilmiştir. Son teknoloji ürünü karbon bazlı nanomalzemelerin toplu üretimi çok gelişmiş ve maliyetli süreçler. Sonuç olarak, uygun maliyetli karbon bazlı malzemeler kullanılarak verimli OİR elektrokatalizörlerinin geliştirilmesi gereklidir. Yaygın ve ucuz bir karbon malzemesi olan karbon siyahı, çeşitli uygulamalarda katkı maddesi ve destek olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. OİR elektrokatalitik sistemlerinde, çeşitli çalışmalar karbon siyahları metal (Pt, Fe ve Co) içeren aktif türler veya kompozit malzemelerdeki katkı maddeleri için destek olarak iyi performans gösterdiğini göstermiştir [2].

Azot kaynağının etkisini incelemek için üç farklı öncü maddeler kullanılmış (melamin, üre ve melamin ile üre karışımı). Piroliz işlemi öncesinde, ticari Vulcan XC72 (karbon siyahı), aktifleşmesi ve yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı gibi özelliklerinin artırılması için 6 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile 3 saat süreyle ön işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra elde edilen karışım süzülüp ve 90 °C sıcaklıktaki etüvde bir gün bekletilmiştir. Daha sonra melamin, üre ve son olarak melamin / üre (1:1 w/w) ve 0,5 gr Vulcan ile fiziksel olarak karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Tüm numunelerde C/N oranı 1/3 olarak belirlenmiştir. Elde edilen numuneler argon ortamında sıcaklığın kademeli olarak arttırılmasıyla sırasıyla 650, 750 ve 850 °C'de 50 mL/dk<sup>-1</sup> akış hızı ile bir buçuk saat içerisinde pirolize tabi tutulmuştur. Isıtma işleminden sonra numuneler Ar purjü altında oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak Çizelge 5.1'de verilen dokuz ayrı numune elde edilmiştir.

Çizelge 5.1 Pirolizden elde edilen malzemelerin kodları

Malzeme kodu	Açıklaması
MC-650	650 °C'de melamin ile katkılanmış karbon siyahı
MC-750	750 °C'de melamin ile katkılanmış karbon siyahı
MC-850	850 °C'de melamin ile katkılanmış karbon siyahı
ÜC-650	650 °C'de üre ile katkılanmış karbon siyahı
ÜC-750	750 °C'de üre ile katkılanmış karbon siyahı
ÜC-850	850 °C'de üre ile katkılanmış karbon siyahı

Çizelge 5.1. (devamı) Pirolizden elde edilen malzemelerin kodları

Malzeme kodu	Açıklaması
MÜC-650	650 °C'de melamin-üre karışımı ile katkılanmış karbon siyahı
MÜC-750	750 °C'de melamin-üre karışımı ile katkılanmış karbon siyahı
MÜC-850	850 °C'de melamin-üre karışımı ile katkılanmış karbon siyahı

## 5.2. Azot Katkılandırılmış Karbon Destekli Metal (Mo, Zn, Fe) Katalizörlerin Hazırlanması

İlk aşamada sentezlenen azot katkılı karbon siyahlarından en yüksek katkılama oranını veren azot kaynağı ve sıcaklık şartları belirlenmiş ve 650°C'de piroliz edilen melaminli numune metal desteği olarak kullanılmasına karar verilmiştir. Çalışma kapsamında Fe/N-C, Zn/N-C ve Mo/N-C olarak üç ayrı katalizör hazırlanmıştır. İlk olarak azot katkılandırılmış karbon siyahı (125 mg), 25 mL etilen glikol (EG) içerisinde süspanse edilmiştir. Toplam metal yüklemesi kütlece %20 olacak şekilde, uygun miktarlarda  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  toz halinde, manyetik karıştırma altında karışıma ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımının pH ölçeği, NaOH sulu çözeltisi kullanılarak 12'ye ayarlanmıştır. İndirgeme reaksiyonları, karışımın 120 °C'de 2 saat süreyle ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiştir; bu sırada yüksek saflıkta argon gazı, çözülmüş oksijeni çıkarmak için reaksiyon sisteminden geçirilmiştir. Daha sonra elde edilen karışım, saf su ile yıkanarak süzme işlemi yapılmıştır. Elde edilen katalizörler gece boyunca 90°C'de etüvde kurutulmuştur. Toplam metal yüklemesi tüm katalizörler için kütlece % 20'da tutulmuş olup hesaplamalar EK-1'de verilmiştir. Elde edilen katalizörler Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Hazırlanan katalizörler

Hazırlanan katalizörler	Metal kaynağı	Yükleme miktarı, % kütle	İndirgeme sıcaklığı, °C	Destek maddesinin (C-N) piroliz sıcaklığı, °C
Fe-CN	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	20	120	650
Zn-CN	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			
Mo-CN	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			

### 5.3. Fiziksel Karakterizasyon

Bu aşamada, katalizörlerin kristalografik özellikleri ve metalik fazların tespiti için X-ışın kırınım spektroskopisi (XRD) analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analizi, Bruker D8 Advance XRD marka modellenmiş cihazda ve tarama aralığı 10-90 derece/dk, tarama hızı ise 1 der./dk olarak belirlenerek yapılmıştır. Kristal boyutunun Eş. 5.1'de verilen Scherrerden denkleminde hesaplanmıştır.

$$D = \frac{0,94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.1)$$

Burada,  $\lambda$  kullanılan X-ışını demetinin dalga boyu,  $\beta$  pik noktasının yarı maksimumdaki tam genişliği ve  $\theta$  Bragg açısıdır [30].

Yüzey elementel bileşiminin ve azotun hangi fazlarda yapıya katkılındığının tespiti için ise X-ışın fotoelektron spektroskopisi tekniği kullanılmıştır. Ölçümler X-Ray006 400 $\mu$ m ışın kaynağına sahip bir Thermo Scientific/ K-Alpha cihazda yapılmıştır. Genel tarama 0-1350 eV aralığında 1 eV/s tarama hızında, kısmi taramalar ise azot piklerine karşılık gelen 390-410 eV aralığında 0,1 eV/s adımla yapılmıştır.

### 5.4. Elektrokimyasal Karakterizasyon

Hazırlanan katalizörlerin alkali elektrolit ortamdaki oksijen indirgeme aktiviteleri döngülü voltametri (CV) tekniği ile incelenmiştir. Döngülü voltametri analizi, gümüş klorür (Ag/AgCl) referans elektrot olarak ve karşıt elektrodu olarak platin elektrodu kullanılarak geleneksel üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodu olarak kullanılan camısı karbon elektrodun yüzeyinde 10 mg metal katalizörleri, kütlece % 5'lik 100  $\mu$ L nafyon ve 200  $\mu$ L saf su ile karışımı içeren çözeltisi yayılmış ve CV için bir kurutma makinesi ile oda sıcaklığında kurutulmuştur. CV ölçümleri oda sıcaklığında oksijen ile doyurulmuş 0,1 M'lik KOH elektrolit içerisinde ölçülmüştür. Elektrolit çözeltisinden ölçümlerden önce 20 dk süre ile oksijen gazı geçirilmiştir. Daha yüksek elektrolit konsantrasyonu, CV'lerdeki pikler daha geniş hale gelir ve pik alanı, düşük konsantrasyon için keskin redoks pikine kıyasla daha büyüktür ancak, yüksek elektrolit konsantrasyonu genellikle elektrot yüzeyinde ve/veya akım toplayıcısında korozyona neden olur ve bu da cihaz performansını etkilemektedir [31].

Potansiyel gerilim, 10 mA tarama hızında -1000 mV ile 200 mV arasında bir dalga değiştirilerek voltamogramlar elde edilmiştir. CV deneyleri bütün numuneler için en az  kere tekrarlanarak kararlı sonuçlar elde edilebilmiştir.





## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Katalizörler sentezlendikten sonra gerek yapısal gerekse elektrokimyasal karakterizasyon için analizlere gönderilmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

### 6.1. Farklı Azot Kaynaklarının Katkılamaya Etkisi

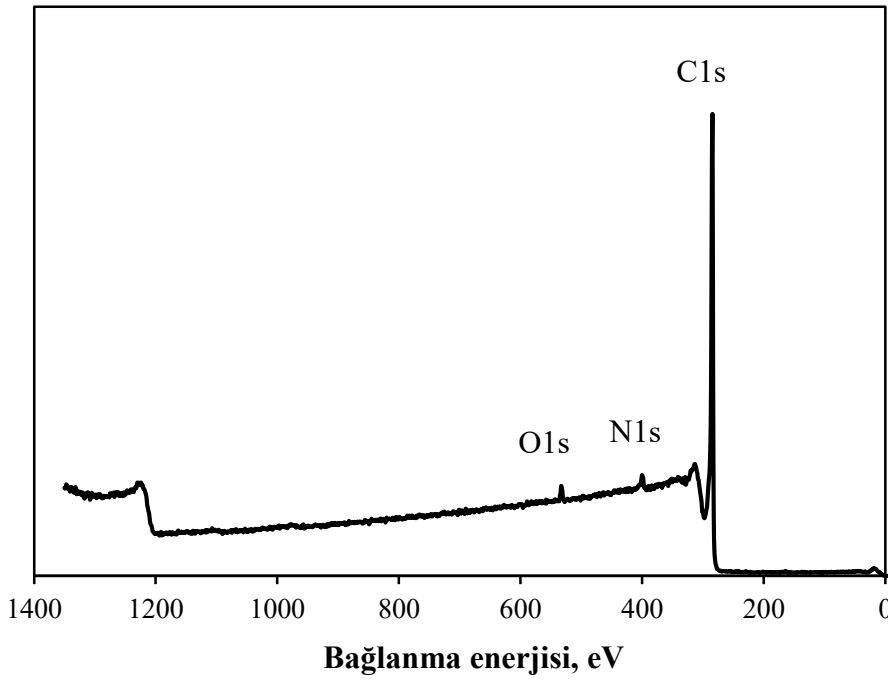
Piroliz sonucu azot kaynağının yapısında artan sıcaklıkla N içeriğinin azalması beklenmektedir. Melaminin endotermik polimerizasyonu-yoğunlaşmasının ürünleri, yaklaşık 350 °C'de (melam), 450 °C'de (melem), 600 °C'de (melon) ve daha fazla ısıtıldığında (grafitik karbon nitrit) açığa çıkan amonyak ile birlikte aşamalı olarak oluşmaktadır [3]. Üre ayrışmasını dört sıcaklık bölgesine sınıflandırmıştır. Oda sıcaklığından 190 °C'ye kadar olan ilk sıcaklık rejimi, 133 °C'den başlayarak üre erimesini ve buharlaşmasını içerir. Artan sıcaklıkla üre, amonyak ve izosiyamik aside ayrışır, ikincisi biüret, siyanürik asit ve ammelit oluşumuna yol açar. 190-250 °C'lik ikinci sıcaklık bölgesi, siyanürik asit ve ammelit oluşturan çeşitli yan reaksiyonların eşlik ettiği biüret ayrışmasına ayrılmıştır. 225 °C'de eriyiğin, kanıt olmaksızın farklı yan ürünlerin iyonik oluşumlarından kaynaklandığı varsayılan yapışkan, katı bir matrise dönüştüğü gözlemlenmiştir. Az miktarda ammelit, ammelin ve melaminin yanı sıra, 250 °C'de gözlemlenen ana bileşen siyanürik asittir. 250 ila 360 °C arasındaki üçüncü sıcaklık aralığı, siyanürik asidin süblimleşmesini ve ayrışmasını temsil eder. Ammelit, ammelin ve melaminin, 360 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kademeli olarak ayrıştığı ve dördüncü sıcaklık bölgesini işaretlediği öne sürülmüştür. Ammelitin 600 °C'de ve ammelinin 700 °C'de ortadan kalktığı açıklanmıştır [32].

Çizelge 6.1. XPS analizi ile belirlenen numunelerin elementel bileşimleri

Sıcaklık (°C)	Numuneler								
	Melamin + C (MC)			Üre + C (ÜC)			Melamin + Üre + C (MÜC)		
	N %	C %	O %	N %	C %	O %	N %	C %	O %
650	2,49	95,7	1,81	1,5	94,77	3,68	1,77	95,92	2,31
750	1,51	95,87	2,62	1,11	95,26	3,62	1,68	96,5	1,82
850	1,07	94,7	4,23	1,01	96,34	2,65	1,12	95,74	3,15

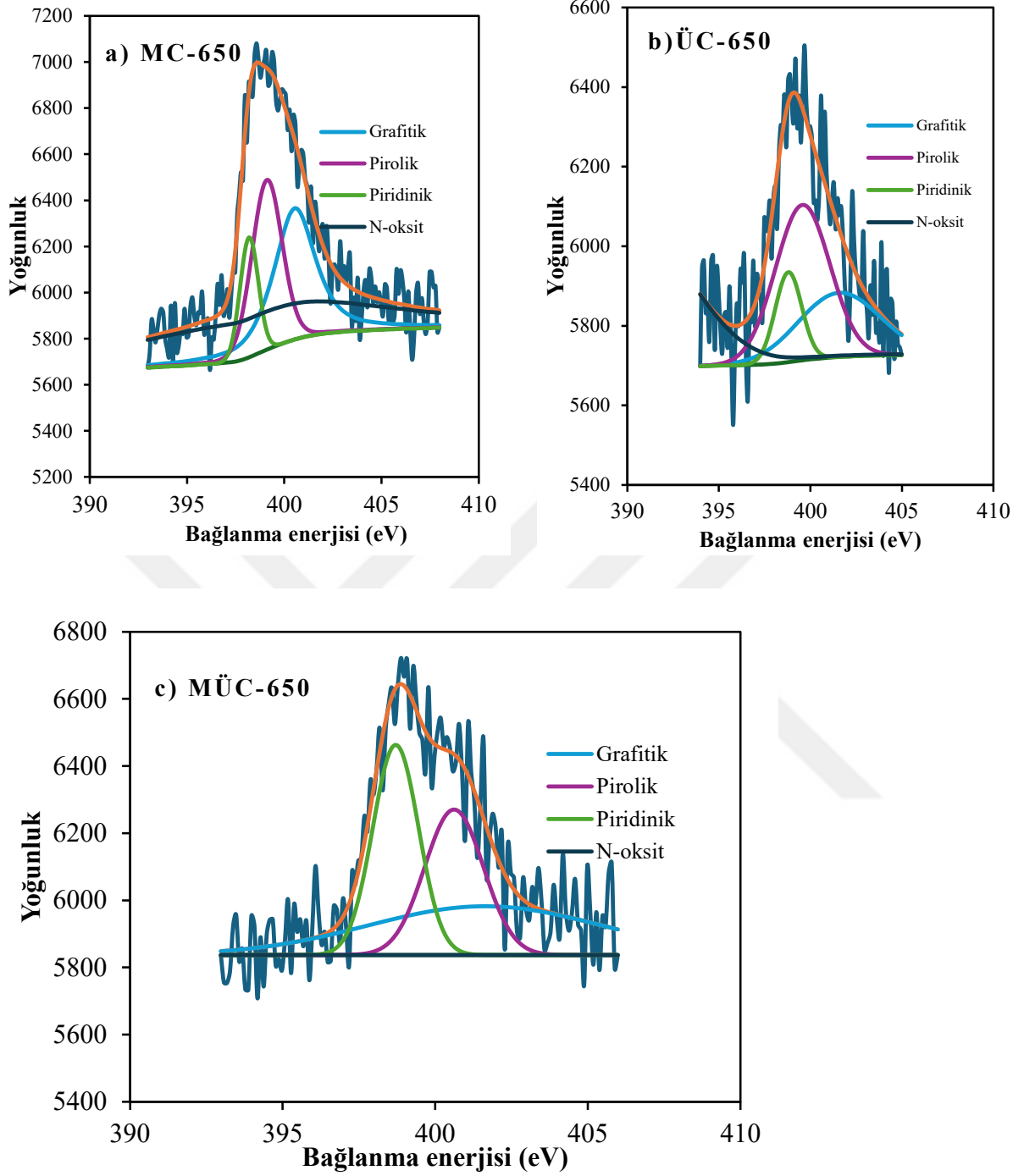
Çizelge 6.1'de görüldüğü üzere tüm numunelerde artan sıcaklık ile birlikte azot miktarı azalmıştır. 650 °C'de ısıtılan melamin ve karbon siyahı içeren numunenin en yüksek azot miktarına sahip olduğu bulunmuştur. Literatürde belirtildiği gibi, artan sıcaklıkla azalan N miktarları, N-katkılamanın her bir numune için başarılı olduğunu göstermektedir. N katkı karbon numunelerinde piroliz sırasında artan sıcaklıkla N içeriği için azalmaktadır [3]. Öte yandan üre içeren numuneler en düşük miktarda azot katkı numuneye sahip olduğu gözlenmiştir. Üre ile melamin karışımının azot miktarına melamin kadar bir etkisi olmamasına rağmen saf üreden daha iyi performans göstermiştir. En düşük azot miktarı olarak % 1,01'lik içerikle ÜC-850 örneğinde meydana gelmiştir. MC-650 numunesinden sonraki en yüksek azot miktarı (% 1,77) MÜC-650 numunesinde elde edilmiştir. Böylece, dokuz numune için XPS analizinden elde edilen sonuçlara göre 650 °C'de % 2,49'luk içerik ile en yüksek azot miktarına sahip olan MC-650 numunesi ile metal yüklemesi işlemine devam edilmiştir.

N1s, C1s ve O1s piklerinin bütün numunelerin geniş spektrumunda varlığı tespit edilmiştir (Şekil 6.1). Elementel analiz ile tutarlı olarak artan sıcaklıkla N miktarının düşmesi ile beraber N1s pikinin yoğunluğu da azalmıştır. 400 eV'luk bağlanma enerjisi civarında N1s atom pikinin varlığını MC-650 numunesinde gözükmekte fakat diğer numunelerde aşırı düşük yoğunluktan dolayı zor algılanmaktadır. 650 °C'de melamin ile sentezlenen MC-650 numunesine ait genel tarama sonucu Şekil 6.1'de verilmiştir. Sentezlenen diğer numunelerin XPS inceleme spektrumları (geniş spektrum) Ek-2'de gösterilmiştir.



Şekil 6.1. MC-650 örneğinin XPS genel tarama grafiği

Katalizörlerde farklı N türlerinin varlığını değerlendirmek için, N1s spektrumları dekonvolüsyonu yapılmıştır. Grafit-N ve piridinik-N türlerinin OİR'de anahtar rol oynadığı gösterilmiştir. Grafit-N gruplarının yalnızca O<sub>2</sub> moleküllerinin komşu karbon atomları üzerinde ayrışmasını arttırmakla kalmayıp aynı zamanda karbon ve oksijen atomları arasında güçlü kimyasal bağların oluşmasını teşvik ederek OİR aktivasyon enerjisini azalttığı ileri sürülmüştür. Yüksek piridinik-N içeriği sıklıkla yüksek OİR aktivitesi ile ilişkilidir. Bununla birlikte, diğer bazı çalışmalar pirolük-N'nin aktiviteden sorumlu olduğunu bildirmiştir [33]. Şekil 6.2'de görüldüğü gibi kısmi tarama sonrasında örneklerin piridinik ve pirolük azot atomları açısından zengin olduğu keşfedilmiştir. Pirolük azot atomları saf melamin ve saf üre içeren numunelerde en çok karşılaşılan N atomu olurken melamin ile üre karışımı içeren numunelerde ise piridinik atomu daha baskın olmuştur. Grafitik N atomunun en yüksek değeri (% 22,7) MC-650 numunesinde elde edilmiş fakat diğer numunelerde hep % 15 değerinin altında olmuştur. N-oksit azot tipi ise değeri % 23 olduğu MC-850 numunesinden başka örneklerde varlığı hiçe sayılacak kadar az bulunmuştur.



Şekil 6.2. a) MC-650 b) ÜC-650 c) MÜC-650 numunelerinin N1s XPS spektrumları

Ayrıca çizelge 6.2'ye bakılırsa sıcaklığın N atom tipleri üzerindeki etkisi pek belirgin olmadığı ve N atom miktarlarının sıcaklık ile bağımsız bir şekilde değiştiği algılanabilir. Diğer malzemelerin XPS N1s spektrumları EK-3'te verilmiştir. Bunlardan 650 °C'de % 2,49'lük içerik ile en yüksek azot miktarına sahip olan MC-650 numunesi ile metal yüklemesi işlemine devam edilmiştir.

Çizelge 6.2. Farklı azot atomlarının yüzdeleri

Numune	% Grafitik	% Piroliz	% Piridinik	% N-oksit
MC-650	22,7	58,1	17,9	1,2
MC-750	0	75,2	24,7	0
MC-850	4,6	45,5	26,1	23,6
ÜC-650	2,7	70,9	26,2	0
ÜC-750	0	80,7	15,3	3,9
ÜC-850	8,6	25,7	65,6	0
MÜC-650	4,6	36,6	58,7	0
MÜC-750	8,1	24,0	67,8	0
MÜC-850	14,0	20,7	64,3	0

Ngidi ve ark. (2019) azot öncüllerinin seçimi, karbon malzemesindeki azotun atomik yüzdesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu ve azot açısından zengin kaynak, karbon malzemesindeki uygun fizikokimyasal özellikler ve geliştirilmiş bir elektriksel iletkenlik özelliği sağladığını ve enerji depolama aygıtlarında daha kullanışlı hale geldiğini keşfetmişlerdir [34]. Ayrıca bir çalışmada melaminden hazırlanan grafen oksitlerin üreden hazırlanana göre daha yüksek azot katkılanma konsantrasyonuna sahip olduğu ortaya koymuştur. Bu bulgu, melamin öncülünün, üre öncülüne göre daha verimli bir N-katkılanma işlemine tabi tutulduğunu göstermiştir [35].

Çizelge 6.3'te bu çalışmada farklı piroliz sıcaklıklarında melamin ile doplanmış karbon siyahının elde edilen N miktarları ve literatürdeki bazı sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Ele alınan bütün çalışmalarda artan sıcaklıkla N miktarının azalma eğiliminde olduğu gözlenebilmektedir. Ancak Öztürk ve ekibi (2021) tarafından yapılan çalışmada 600 °C sıcaklığında önemli miktarda N miktarı öne çıkmaktadır. Bu, melaminin T < 750 °C'de piroliz edilmesi durumunda, melaminin eksik ayrışmasının bir sonucu olarak kütle geri kazanımının %100 olması gerçeğine atfedilmiştir [3]. Öbür çalışmada N-katkılanma 500 °C'de piroliz de yapılmıştır fakat elde edilen N miktarı bu çalışmada 650 °C'deki piroliz sonucunda elde edilene kıyasla biraz daha düşük olmuştur. Normalde düşük sıcaklıkta N miktarı yüksek olması beklenmektedir.

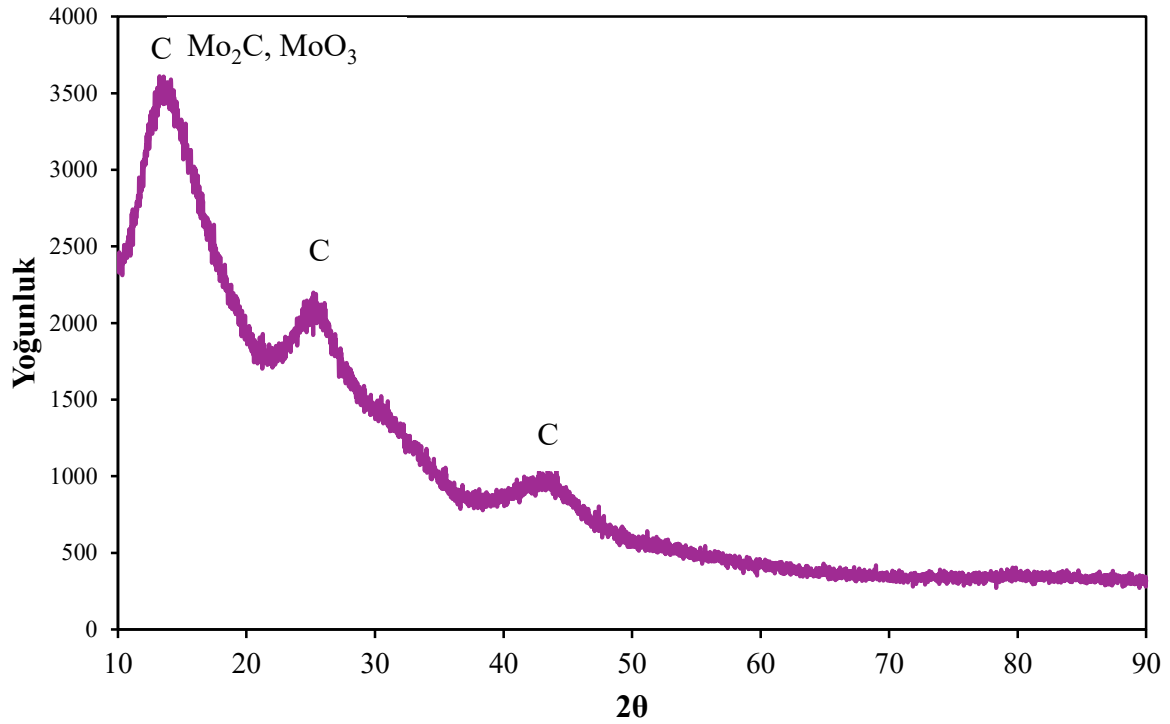
Çizelge 6.3. Farklı piroliz sıcaklıklarında melamin ile doplanmış karbon siyahının N miktarlarının karşılaştırılması

Sıcaklık (°C)	N miktarı (%)	Kaynak
500	1,99	[36]
600	1,52	
700	1,14	
800	1,08	
600	40,2	[3]
700	5,5	
800	1,9	
900	1,5	
650	2,49	Bu çalışma
750	1,51	
850	1,07	

## 6.2. M-CN Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

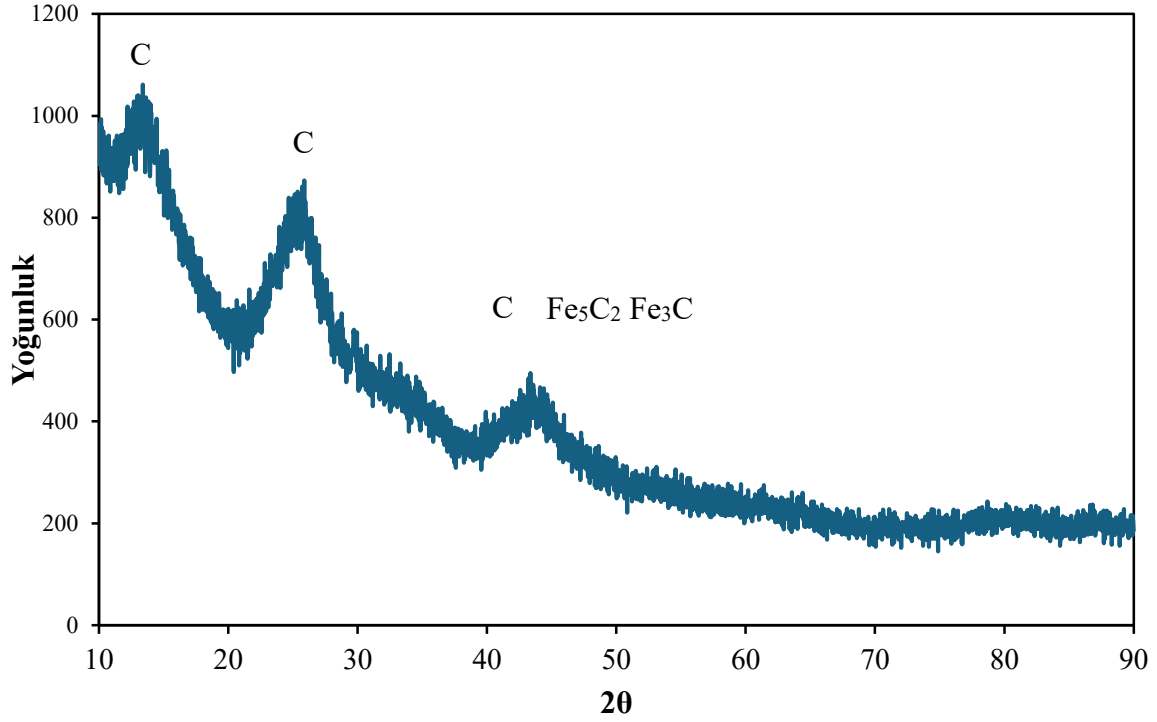
Toplam N içeriğinin OİR elektrokatalitik aktivitesi üzerindeki etkisine ilişkin olarak literatürde hala anlaşmazlıklar bulunmaktadır. Genel olarak tüm çalışmalarda, karbon bazlı malzemelerin OİR elektrokatalitik aktivitesinin, karbon nanomalzeme yapısına azotun dahil edilmesi nedeniyle geliştiği vurgulanmaktadır. Bununla birlikte, OİR için hangi tür azot işlevselliklerinin en aktif olduğu konusunda hâlâ tartışma sürmektedir (örneğin grafitik-N, piridinik-N veya pirolik-N ve toplam N içeriğinin OİR aktivitesinde önemli bir rol oynayıp oynamadığı) [33]. Destek olarak (en yüksek N miktarı içeren) azot katkılanmış karbon siyahı (MC-650) üzerine poliol yöntemi ile Fe, Mo ve Zn yüklemesi yapılmıştır. Bu karar sadece tek bir numune ile çalışmaya devam edilmesi üzerine verilmiştir. Metal yüklü katalizörlerin kristaliniteleri ve yapılarını incelemek için X-ışını kırınım analizinden yararlanılmıştır.

Katalizör numunelerinin tümü, grafit karbonun kristalin (002) ve (100) düzlemlerini temsil eden, sırasıyla 26 ve 43,6 ° civarındaki pikleri göstermektedir [37, 38].



Şekil 6.3. Mo-CN katalizörünün X-Işını Kırınımı

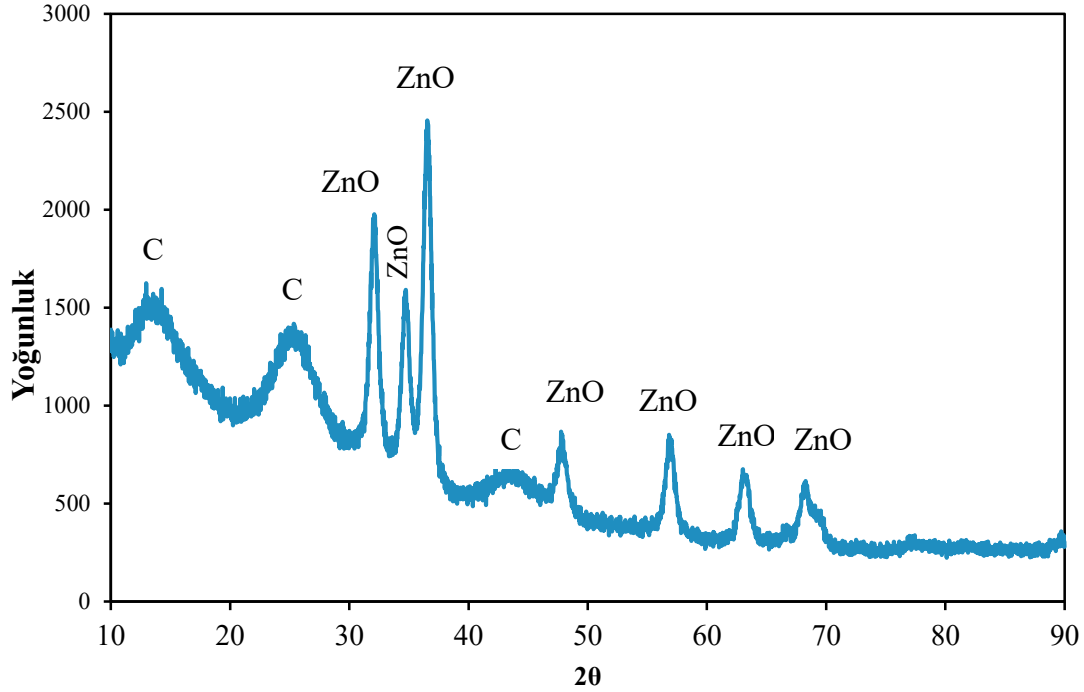
Yapılan XRD analizi sonucunda Mo-CN katalizöründe molibden karbür ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ), molibden oksti ( $\text{MoO}_3$ ) ve karbon malzemelerinin varlığı beklenilmektedir (Şekil 6.4), ancak literatürden elde edilen bilgilere göre  $13^\circ$  civarındaki görülen ve (020) düzlemi ile temsil edilen pikin,  $\text{Mo}_2\text{C}$  ve  $\text{MoO}_3$  malzemelerine ait olduğu ortaya çıkmıştır [39-41]. Tek bir pik ile  $\text{Mo}_2\text{C}$  ve  $\text{MoO}_3$  malzemelerinin varlığı kesinleşmesi zordur, dolayısıyla katalizörün yapısında çoğunlukla karbon malzemeleri bulunmaktadır.



Şekil 6.4. Fe-CN katalizörünün X-Işını Kırınımı

Fe-CN katalizöründe C grafit ortorombik, grafitik karbon, demir oksitler ve demir karbürlerin ( $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) oluşumları beklenilmektedir (Şekil 6.4).  $43^\circ$  civarındaki pik grafitik karbona atfedilmektedir, ayrıca literatüre bakılırsa  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  ve  $\text{Fe}_3\text{C}$  malzemelerine de ait denk gelen pikler ve (112) düzlemi ile temsil edilmektedir [42-44].  $13^\circ$ 'deki pik C grafit ortorombik malzemesine eşit olduğu düşünülmektedir. Mo-CN katalizöründe de olduğu gibi tek bir pik ile  $\text{Fe}_5\text{C}_2$  ve  $\text{Fe}_3\text{C}$  malzemelerinin veya demir oksitlerin varlığı kesinleşmesi zordur, dolayısıyla katalizörün yapısında çoğunlukla karbon malzemesi bulunmaktadır.

Mo ve Fe metalleri içeren katalizörlerin Zn metali ile hazırlanana göre iyi kristaller vermemesi, Mo ve Fe metallerinin karbon siyahının mikrogözeneklerinin içinde yerleşemediğinden ya da katalizörler hazırlanırken %20'dan aşırı düşük miktarda depolandığından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6.5. Zn-CN katalizörünün X-Işını Kırınımı

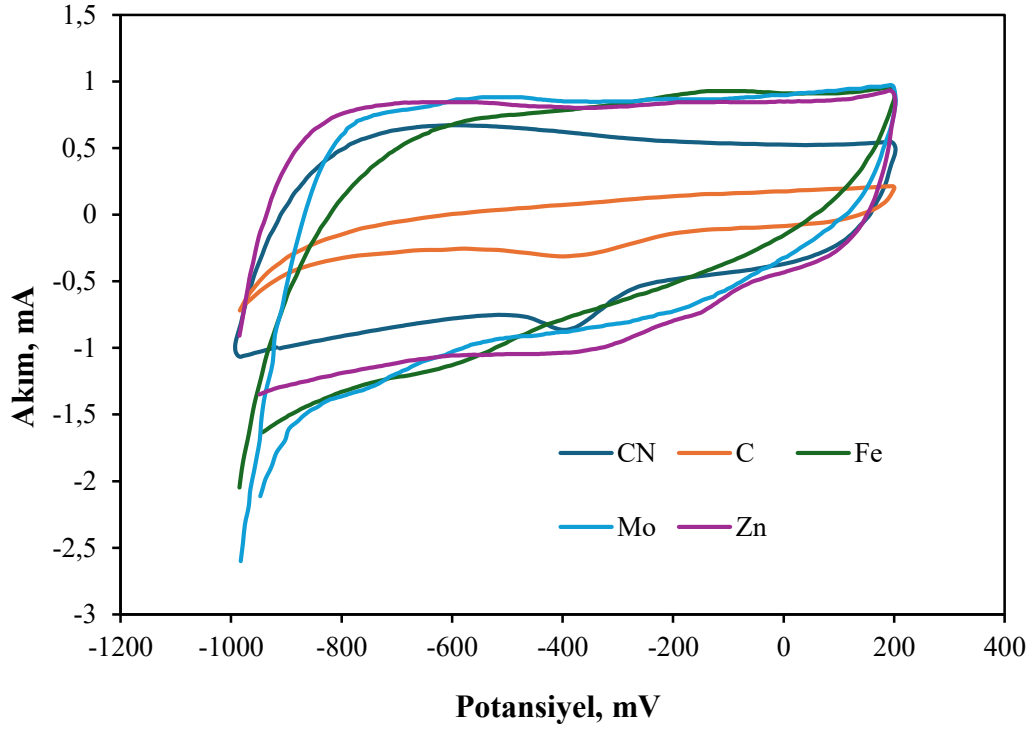
Zn-CN katalizöründe çinko oksit (ZnO), çinko karbür ( $ZnC_8$ ) ve grafitik karbon gibi karbon malzemelerinin oluşumu beklenilmektedir. Şekil 6.5'te, 13, 25 ve 43° civarındaki pikler C malzemelerini temsil ederken 32; 34,72; 36,5; 48; 57; 63 ve 67,9° civarlarındaki piklerin ZnO malzemesini temsil ettiği ve sırasıyla (100), (002), (101), (102), (110), (103) ve (201) düzlemleri ile temsil edildiği keşfedilmiştir [45, 46]. Bu katalizör, piklerin uzunluğu ve sayılarına bakıldığında hazırlanan diğer katalizörlere göre daha kristalik ya da kararlı yapıda olduğu görülmektedir. Zn metalinin destek malzemesine yüklenmesi başarılı olduğu açıkça fark edilmektedir. Scherrer denkleminde 36,5° civarındaki en şiddetli pike göre malzemenin kristal boyutu 8,25 nm olarak hesaplanmıştır.

### 6.3. Katalizörlerin Elektrokatalitik Aktiviteleri

Fe-CN, Mo-CN ve Zn-CN katalizörlerinin katodik ortamda elektrokatalitik aktivitelerini incelemek CV yönteminden yararlanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.6'da verilmiştir. CV'nin şeklinden değişik bilgiler edinilebilir. Her zaman bir çift pik gösterir: katodik taramada indirgeme için bir pik (alttaki pik) ve anodik taramada oksidasyon için bir pik (yukarıdaki pik). Metal içermeyen CN katalizörü - 400 mV potansiyelinde - 0,877 mA'lık bir akım ile güzel bir aktivite sergilemiştir. Oh ve ekibi (2019) tarafından yapılan çalışmada da tutarlı olmuştur metal içermeyen azot katkılanmış karbon siyahının katodik ortamda önemli bir aktivite göstermiştir [2].

Zn-CN katalizörü CN katalizörü -381,2 mV potansiyelinde -1,0 mA'lık bir akım ile CN katalizöründen biraz daha iyi bir performans göstermiştir. Bu yüksek aktivite, XRD sonuçları da gösterdiği gibi bunun başarılı bir metal yüklemesinden kaynaklandığı ifade edilmesi ile mümkündür. Buna benzer çok çalışma olmamasına rağmen literatüre bakılırsa, Li ve ark. (2019) geliştirdikleri Zn-NC katalizörünün gerçek enerji dönüşüm cihazları için potansiyelini değerlendirmek amacıyla bir Zn-O<sub>2</sub> pili oluşturarak katalizörün akım yoğunluğunu 100 mA/cm<sup>2</sup> olarak bulmuşlar [47].

Fe-CN katalizörü, Zn-CN katalizöründen sonra - 375,2 mV potansiyelinde - 0,75 mA'lık bir akım ile yüksek bir aktivite göstermiştir. Genelde literatürde Fe yüklü katalizörlerin yüksek performansları rapor edilmektedir, buradaki Fe-CN katalizörünün aktivitesinin literatürdekiler kadar önemli olamaması hazırlanan katalizörün yapısına bağlanmıştır. Güncel yapılan bir çalışmada O<sub>2</sub> için grafit fazlı karbon nitrürden türetilen yüksek verimli Fe/N katkılı karbon katalizörleri (Fe-NC) hazırlanmıştır. 5,97 mA/cm<sup>2</sup> sınırlayıcı akım yoğunluğu ile Pt/C katalizörüne yakın iyi bir elektrokatalitik özelliğe sahip olmuştur [48].



Şekil 6.6. Döngülü voltametri sonuçları

Mo-CN katalizörü ise düşük bir pik potansiyeline sahip olduğu halde (-180,6 mV), Fe-CN katalizörüne yakın -0,7 mA değerinde bir akım vermiştir. Azot ile doplanmış karbon siyahı üzerine yüklü Mo katalizörleri (Zn için de söz konusudur) oldukça nadir çalışılmış bir konu olup literatürde performansların mukayese edilmesi zordur, fakat yapılan bir çalışmada azot katkılı gözenekli karbon nanofiberlere gömülü molibden karbür nanopartikülleri ile üretilen bir katalizör  $4,6 \text{ mA/cm}^2$ 'lik akım yoğunluğu değerine sahip olduğu bildirilmiştir [49].

Çizelge 6.4. Hazırlanan katalizörlerin OİR aktiviteleri

Katalizör	Pik potansiyeli, mV	Pik potansiyelinde akım yoğunluğu, $\text{mA/cm}^2$
Zn-CN	- 381,2	- 20,41
Mo-CN	- 180,6	- 14,28
Fe-CN	- 375,2	- 15,30
CN	- 400	- 17,89

Çizelge 6.5’de sentez edilen katalizörlerin OİR için akım yoğunluğu değerleri literatürde bildirmiş bazı performanslar ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, bir CV deneyi sırasında ölçülebilir bir elektrokimyasal reaksiyonun oluşmaya başladığı potansiyeli olarak ifade edilen başlangıç potansiyeli (onset potential), hazırlanan Zn-CN, Mo-CN, Fe-CN ve CN katalizörleri için, sırasıyla -800, -900, -800 ve -950 mV elde edilen CV sonuçlarından yaklaşık olarak belirlenmiştir. Literatürde N katkılı karbon destekli Zn katalizörüne dair başlangıç potansiyeli bilgilerine ulaşılammıştır ancak yapılan bir çalışmada, sentez edilen katalizörlerden N katkılı karbon destekli Fe katalizörü RDE deneyinde 0,96 V’luk başlangıç potansiyeli ile en iyi elektrokatalitik özelliğe sahip olmuştur [48]. Wang ve ekibi (2017) tarafından hazırlanan N katkılı karbon nanofiber destekli Mo katalizörü ise RDE deneyinde 0,9 V’luk bir başlangıç potansiyeli ile dikkat çekici OİR katalitik aktivitesi göstermiştir [49]. Oh ve ark. (2019) doğrusal tarama voltametri (LSV) yöntemini kullanarak hazırladıkları en iyi CN katalizörü ticari Pt/C katalizörü ile karşılaştırarak başlangıç potansiyel değerleri sırasıyla 970 mV ve 950 mV olarak bulmuşlardır [2].

Çizelge 6.5. Katalizörlerin OİR elektrokimyasal aktivitelerinin literatür ile karşılaştırılması

Katalizör	Akım yoğunluğu, mA/cm <sup>2</sup>	Başlangıç potansiyeli, mV	Yöntem	Kaynak
N-katkılı karbon destekli Zn	- 20,41	- 800	CV	Bu çalışma
N-katkılı karbon destekli Mo	- 14,28	- 900	CV	Bu çalışma
N-katkılı karbon destekli Fe	- 15,30	- 800	CV	Bu çalışma
N katkılı karbon	- 17,89	- 950	CV	Bu çalışma
N katkılı karbon destekli Zn	100	-	RDE	[47]
N katkılı karbon nanofiber destekli Mo	4,6	900	RDE	[49]
N katkılı karbon destekli Fe	5,97	960	RDE	[48]
CN	6,13	970	LSV	[2]
Ticari Pt/C	5,09	950	LSV	[2]

## 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında, N-katkılı karbon siyahı ile desteklenmiş üç tane metal katalizör geliştirilmiştir. İlk olarak, farklı öncüler kullanılarak azot ile katkılanmış karbon siyahı numuneleri hazırlanmış ardından hazırlanan numunelerden en fazla azot miktarı içeren ile Mo, Fe ve Zn olmak üzere metal yüklemesi yapılmıştır. Katkılanmanın etkisi ve hazırlanan katalizörlerin etkinlikleri incelenmiştir.

Hazırlanan metal yüklü katalizörlerin en iyisi - 381,2 mV'luk bir pik potansiyelde - 1,0 mA'lik bir akıma sahip olmuştur. Metal yüklemesi olmadan CN katalizörü tek başına - 400 mV potansiyelinde -0,877 mA'lik bir akım ile geriye kalan metal katalizörlerden daha önemli OİR elektrokimyasal aktivitesi sergilemiştir. Fe-CN katalizörü Zn-CN malzemesinden sonra - 375,2 mV potansiyelinde - 0,75 mA'lik akımı kayderken Mo-CN katalizörü -180,6 mV potansiyelinde en düşük - 0,7 mA değerinde bir akıma sahip olmuştur.

Yapılan bu çalışmada farklı azot kaynakları ile karbon siyahının piroliz sonucunda en yüksek N miktarı içeren numuneye metal yüklemesi yapılmıştır fakat bütün numunelere metal yüklemesi yapılarak farklı sonuçlar elde edilebilir böylece literatüre bir katkının sağlanması mümkündür çünkü incelenen bazı çalışmalardan görüldüğü gibi toplam N miktarı veya N atom türlerinin katalitik aktiviteye etkileri hala tartışılır bir konudur. XRD sonuçlarına göre Mo ve Fe metallerinin MC-650 numunesine depolanması başarılı olmamıştır ve bunu kesinleştirmek için metal yüklemesinden sonra XPS analizi gibi ekstra analizlerin yapılmasında fayda vardır. Fe ve Mo metallerinin genelde yüksek elektrokatalitik aktiveye sahip fakat burada pek görülmemesinin sebebi XRD sonuçlarına dayanılarak destek malzemesine iyi yüklenememesi söz edilebilir.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi sonucunda, karbon siyahı katkılı Mo ve Zn metallerinin fiziksel özellikleri ile oksijen indirgenme aktiviteleri belirlenerek literatürün bu alanındaki boşluk doldurulduğu ve elde edilen sonuçlar, geliştirilecek katalizörlerin doğrudan platin grubu katalizörler yerine kullanılabileceğini göstermesi dahi nasıl geliştirilebilecekleri ve alternatifleri hakkında bilgi sağlayabildiği düşünülmektedir. Temiz enerji kaynaklarının giderek daha fazla önem kazandığı günümüzde, ADM yakıt hücrelerinde kullanılabilir düşük maliyetli katalizörlerin geliştirilmesi enerji sektörüne ve ulusal ekonomiye büyük katkılar sağlayacaktır.



## KAYNAKLAR

1. Lilloja, J., Kibena-Poldsepp, E., Sarapuu, A., Kaarik M., Kozlova J., Paiste P., Kikas A., Treshchalov, A., Leis, J., Tamm, A., Kisand, V., Holdcroft, S., Tammeveski, K. (2022). Transition metal and nitrogen-doped mesoporous carbons as cathode catalysts for anion-exchange membrane fuel cells. *Applied Catalysis B: Environmental*, 306, 121113.
2. Oh J., Park S., Jang, D., Shin Y., Lim, D. ve Park, S. (2019). Metal-free N-doped carbon blacks as excellent electrocatalysts for oxygen reduction reactions, *Carbon*, 145, 481-487.
3. Öztürk, A., Bayrakçeken Y., A. (2021). Preparation and characterization of melamine-led nitrogen-doped carbon blacks at different pyrolysis temperatures, *Journal of Solid State Chemistry*, 296, 121972.
4. İnternet: Office of Energy Efficiency & Renewable Energy – EERE. URL: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cells>, Son Erişim Tarihi: 20. 12. 2023.
5. İnternet: Electrochemistry Encyclopedia. URL: <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-f03-fuel-cells.htm>, Son Erişim Tarihi: 20. 12. 2023.
6. İnternet: The Free Dictionary by Farlex. URL: <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/fuel+cell>, Son Erişim Tarihi: 20. 12. 2023.
7. Ferriday, T., B., Middleton, P., H. (2021). Alkaline fuel cell technology - A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 18489-18510.
8. Li, C., Baek, J., B. (2021). The promise of hydrogen production from alkaline anion exchange membrane electrolyzers. *Nano Energy*, 87, 106162.
9. Zhang, Y., Zhu, S., Wang, X., Jin Z., Ge, J., Liu, C., Xing, W. (2023). Heteroatom-doped MNC catalysts for oxygen reduction reactions: Doping strategies and active site regulation, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 943, 117506.
10. İnternet: Katalizör kavramı. URL: <https://9lib.net/article/kataliz%C3%B6rhaz%C4%B1rlamakatal%C4%91z%C3%B6rkavramihidrojenoksidasyonu%C3%BCretim-i-kataliz%C3%B6r.wye1o00z>, Son Erişim Tarihi: 15.06.2024.
11. Eid, K., Wang, H., Wang, L. (2017). *In Micro and Nano Technologies, Supra-Materials Nanoarchitectonics*. William Andrew Publishing: 135-171.
12. Elgrishi, N., Rountree, K., J., McCarthy, B., D., Rountree, E., S., Eisenhart, T., T., and Dempsey, J., L., (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95 (2), 197-206.
13. Adams, F. (2005). *X-ray absorption and diffraction*, Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition). Elsevier, 365-377.
14. Tougaard, S. (2005). *Surface analysis | X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition). Elsevier, 446-456.

15. Lilloja, J., Mooste, M., Kibena-Poldsepp, E., Sarapuu, A., Zulevi, B., Kikas, A., Piiirsoo, H-M., Tamm, A., Kisand V., Holdcroft S., Serov A., Tammeveski K. (2021). Mesoporous iron-nitrogen co-doped carbon material as cathode catalyst for the anion exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 8, 100052.
16. Sibul, R., Kibena-Poldsepp, E., Ratso, S., Kook, M., Sougrati, M., T. .... (2020). Iron- and Nitrogen-Doped Graphene-Based Catalysts for Fuel Cell Applications. *ChemElectroChem*, 7, 1739–1747.
17. Adabi, H., Shakouri, A., Hassan, N., Varcoe, J., R., Zulevi, B... (2021). High-performing commercial Fe-N-C cathode electrocatalyst for anion-exchange membrane fuel cells. *Natural Energy*, 6, 834–843.
18. Ratso, S., Kruusenberg, I., Kaarik, M., Kook, M., Puust, L... (2017). Highly efficient transition metal and nitrogen co-doped carbide-derived carbon electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*, 375, 233-243.
19. Lilloja, J., Kibena-Poldsepp, E., Sarapuu, A., Kodali, M., Chen Y... (2020). Cathode Catalysts Based on Cobalt and Nitrogen-Doped Nanocarbon Composites for Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 3, 5375–5384.
20. Peng, X., Kashyap, V., Ng, B., Kurungot, S., Wang, L... (2019). High-Performing PGM-Free AEMFC Cathodes from Carbon-Supported Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Catalysts*, 9, 264.
21. Linge, M. J., Erikson, H., Mooste, M., Helle-Mai, P., Kaljuvee, T. .... (2023). Ag nanoparticles on mesoporous carbon support as cathode catalyst for anion exchange membrane fuel cell. *International Journal of Hydrogen energy*, 48, 11058-11070.
22. Akula, S., Mooste, M., Kozlova, J., Maike, K., Treshchalov, A. .... (2023). Transition metal (Fe, Co, Mn, Cu) containing nitrogen-doped porous carbon as efficient oxygen reduction electrocatalysts for anion exchange membrane fuel cells. *Chemical Engineering Journal*, 458, 141468.
23. Yang, L. P., Mi, J. L., Liang, J. H., Zu, Z. Y., Zhang, P. (2019). Copper-carbon: an efficient catalyst for oxygen reduction. *ACS Applied Energy Materials*, 2, 6295–6301.
24. Kisand, K., Sarapuu, A., Danilian, D., Kikas, A., Kisand, V ..... (2021). Transition metal-containing nitrogen-doped nanocarbon catalysts derived from 5-methylresorcinol for anion exchange membrane fuel cell application. *Journal of Colloid Interface Science*, 584, 263–274.
25. Bai, J., Fu, Y., Zhou, P., Xu, P., Wang, L., Zhang, J... (2022). Synergies of atomically dispersed Mn/Fe single atoms and Fe nanoparticles on N-doped carbon toward high-activity electrocatalysis for oxygen reduction. *ACS Applied Mater Interfaces*, 14, 29986–29992.
26. Ratso, S., Zitolo, A., Kaarik, M., Merisalu, M., Kikas, A .... (2021). Non-precious metal cathodes for anion exchange membrane fuel cells from ball-milled iron and nitrogen doped carbide-derived carbons. *Renewable Energy*, 167, 800–810.

27. Lilloja, J., Kibena-Pöldseppa, E., Sarapuu, A., Kikasb, A., Kisand, V... (2020). Nitrogen-doped carbide-derived carbon/carbon nanotube composites as cathode catalysts for anion exchange membrane fuel cell application. *Applied Catalysis B: Environmental*, 272, 119012.
28. Mooste, M., Kibena-Poldsepp, E., Vassiljeva, V., Merisalu, M., Kook, M... (2019). Electrocatalysts for oxygen reduction reaction based on electrospun polyacrylonitrile, styrene-acrylonitrile copolymer and carbon nanotube composite fibres. *Journal of Mater Science*, 54, 11618–11634.
29. Yang, H., Ko, Y., Lee, W., Züttel, A., Kim, W. (2019). Nitrogen-doped carbon black supported PteM (M = Pd, Fe, Ni) alloy catalysts for oxygen reduction reaction in proton exchange membrane fuel cell. *Materials Today Energy*, 13, 374-381.
30. Internet: XRD Crystallite Size Calculator (Scherrer Equation). URL: <https://instanano.com/all/characterization/xrd/crystallite-size/>. Son Erişim Tarihi: 05.08.2024.
31. Maria, J., Carmezim, C., and Santos, F. (2017). Electrolytes in Metal Oxide Supercapacitors, *Elsevier*, 49-78.
32. Tischer, S., Marion, B., Amsler, J., Schoch, G., Deutschmann, O. (2019). Thermodynamics and reaction mechanism of urea decomposition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 21, 16785-16797.
33. Sarapuu, A., Kibena-Pöldsepp, E., Borghei, M., and Tammeveski, K. (2018). Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal-nitrogen-carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(3), 776–804.
34. Ngidi, N. P. D., Ollengo, M. A., & Nyamori, V. O. (2019). Effect of Doping Temperatures and Nitrogen Precursors on the Physicochemical, Optical, and Electrical Conductivity Properties of Nitrogen-Doped Reduced Graphene Oxide. *Materials* 12, 3376.
35. Soo, L. T., Loh, K. S., Mohamad, A. B., Daud, W. R. W., and Wong, W. Y. (2016). Effect of nitrogen precursors on the electrochemical performance of nitrogen-doped reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 677, 112–120.
36. Kensy, C., Härtel, P., Maschita, J., Dörfler, S., Schumm, B., Abendroth, T., and Kaskel, S. (2020). Scalable production of nitrogen-doped carbons for multilayer lithium-sulfur battery cells. *Carbon*.
37. Pulidindi, I., (2016). Development and exploitation of carbon materials from plant sources. Thesis, Department of Chemistry Indian Institute of Technology Madras Chennai, India.
38. Wang., H., Da, H., Wang, R., et al. (2014). Beef-derived mesoporous carbon as highly efficient support for PtRuIr electrocatalysts and their high activity for CO and methanol oxidation. *South African Journal of Chemistry*, 67, 33–39.

39. İnternet: Study on the mechanism of partial oxidation of methane to synthesis gas over molybdenum carbide catalyst - Scientific Figure on ResearchGate. URL: [https://www.researchgate.net/figure/RD-patterns-of-molybdenum-carbide-treated-under-various-conditions\\_fig8\\_244508165](https://www.researchgate.net/figure/RD-patterns-of-molybdenum-carbide-treated-under-various-conditions_fig8_244508165). Son Erişim Tarihi: 26.07.2024.
40. Alemán-Vázquez, L.O., Torres-García, E., Villagómez-Ibarra, J.R. et al. (2005). Effect of the particle size on the activity of  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  catalysts for the isomerization of heptane. *Catalysis Letters*, 100, 219-226.
41. Reddy, R.K.K., Kailasa, S., Rani, B.G. et al. (2019). Hydrothermal approached 1-D molybdenum oxide nanostructures for high-performance supercapacitor application. *SN Applied Sciences*, 1, 1365.
42. Ahmadpoor, F., Shojaosadati, S. A., Delavari, H. H., Christiansen, G., and Saber, R. (2018). Synthesis of  $\text{Fe}_5\text{C}_2@\text{SiO}_2$  core@shell nanoparticles as a potential candidate for biomedical application. *Materials Research Express*, 5, 055038.
43. Lenin, T. M, G. (2014). *Development of iron-iron carbide composite by planetary milling and conventional sintering*. Master of Technology thesis, Department of Metallurgical and Materials Engineering National Institute of Technology, Rourkela, India.
44. Cha, S., Kim, H., Choi, H., Kim, C. S., Ha, K.-S. (2022). Effects of Silica Shell Encapsulated Nanocrystals on Active  $\chi\text{-Fe}_5\text{C}_2$  Phase and Fischer–Tropsch Synthesis. *Nanomaterials*, 12 (20), 3704.
45. Yahyaoui, A., Djebbar, M. R., Khene, L., Bouarroudj, T., Kahli, H., Bourayou, C. (2017). Assessment of exposure wheat triticum aestivum L. To zinc oxide nanoparticles (ZnO): Evaluation of oxidative damage. *Vasile Goldis University Press*, 271-280.
46. Mohd, S., Naqvi, A., Soleimani, H., Yahya, N., Irshad, K. (2014). Structural and optical properties of chromium doped zinc oxide nanoparticles synthesized by sol-gel method. *AIP Conference Proceedings*, 1621 (1), 530–537.
47. Li, J., Chen, S., Yang, N., Deng, M., Ibraheem, S., Deng, J., Wei, Z. (2019). Ultrahigh-loading Zn Single-atom Catalyst for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction in both Acidic and Alkaline Media. *Angewandte Chemie*, 21,58.
48. Wang, Y., Liu, W., Wang, R., Wang, Q., Luo, S., Hou, P., Zhang, Y., Yan, S., Liu, X., Guo, J. (2024). Preparation of High-Efficiency Fe/N-Doped Carbon Catalysts Derived from Graphite Phase Carbon Nitride for Reduction of Oxygen. *Catalysts*, 14 (4), 279.
49. Wang, H., Sun, C., Cao, Y., Zhu, J., Chen, Y., Guo, J., Zou, G. (2017). Molybdenum carbide nanoparticles embedded in nitrogen-doped porous carbon nanofibers as a dual catalyst for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions. *Carbon*, 114, 628–634.



**EKLER**

EK-1. Katalizör hazırlama işlemine ait hesaplamalar

$$\frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Fe}}+m_{\text{NC}}} = x_{\text{Fe}} = 0,20 \quad (5.1)$$

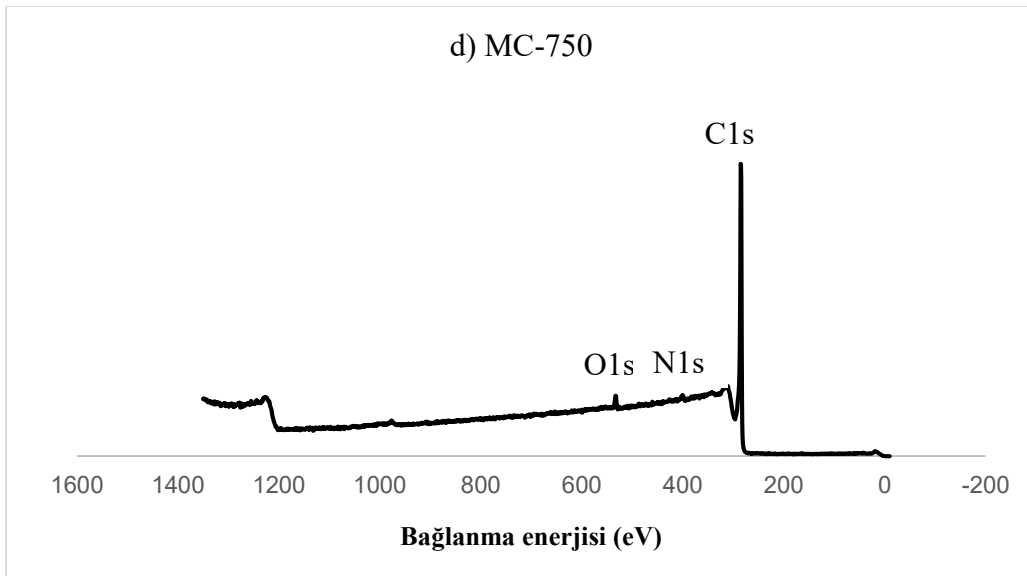
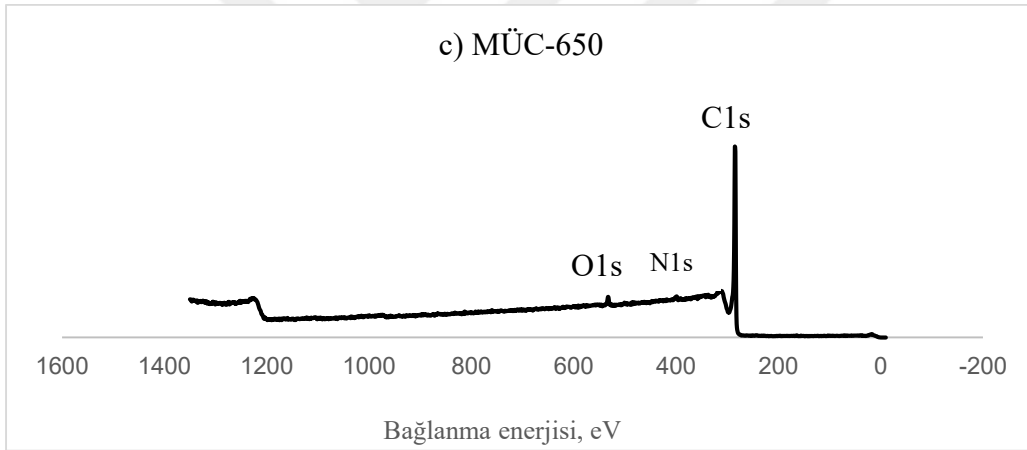
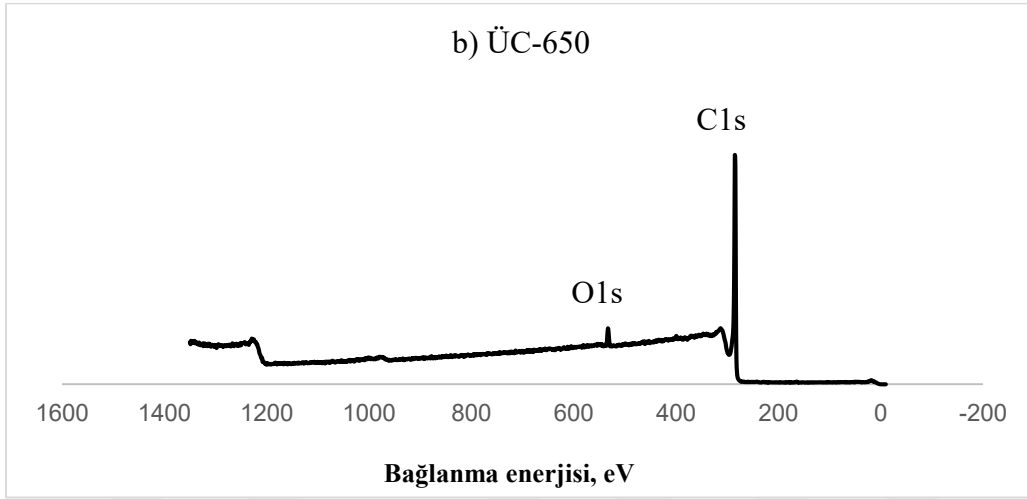
$$\frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{Fe}}+0,125} = 0,20 \rightarrow m_{\text{Fe}} = 0,031 \text{ g}$$

$$M_{\text{Fe}} = 56 \text{ g/mol ve } M_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}} = 404,4 \text{ g/mol}$$

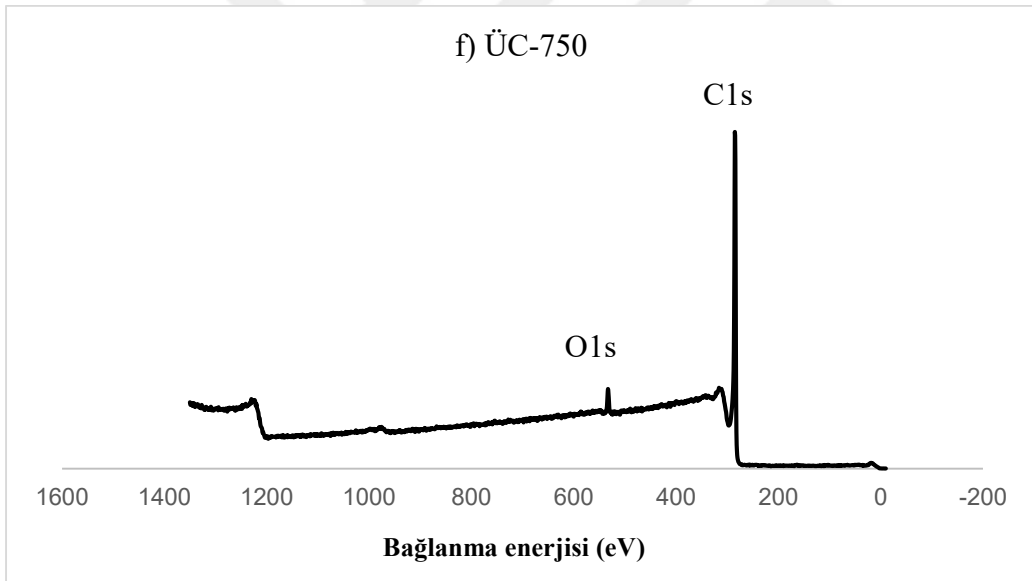
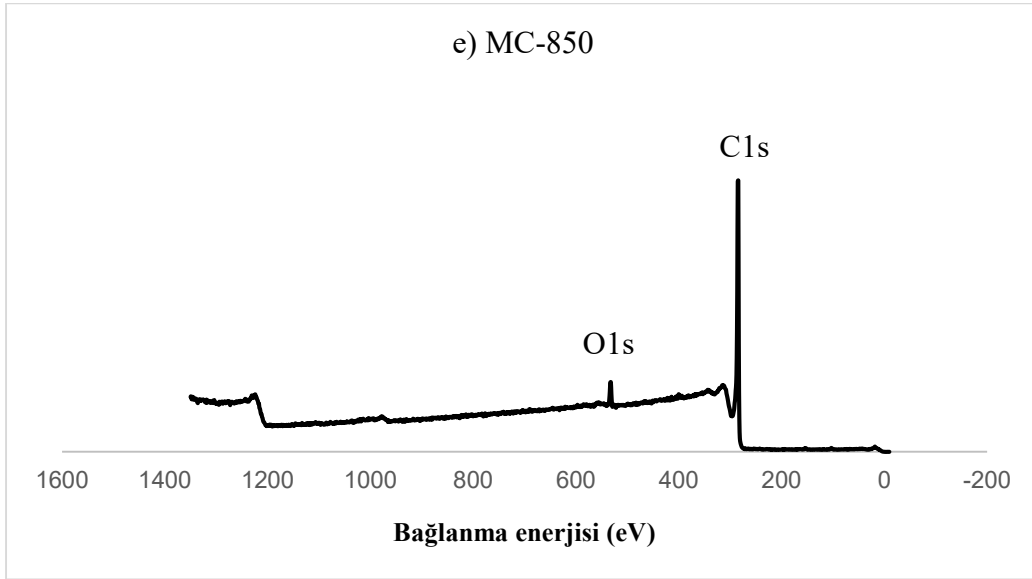
$$\frac{404,4 \text{ g } M_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}}{(m) \text{ g } M_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}} = \frac{56 \text{ g Fe}}{0,031 \text{ g Fe}}$$

Buradan kullanılması gereken  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  miktarı (m) 0,224 g olarak bulunmuştur. Burada  $m_{\text{Fe}}$  demirin kütlesi,  $m_{\text{NC}}$  karbon siyahının kütlesi,  $x_{\text{Fe}}$  demirin yüzdesi,  $M_{\text{Fe}}$  demirin atomik kütlesi ve  $M_{\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$  demir (III) nitrat nonahidratın atomik kütlesi ifade etmektedir. Diğer iki malzemeler için de hesaplamalar aynı şekilde yürütülerek kullanılan  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ve  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  miktarları sırasıyla 0,124 ve 0,057 g olarak belirlenmiştir.

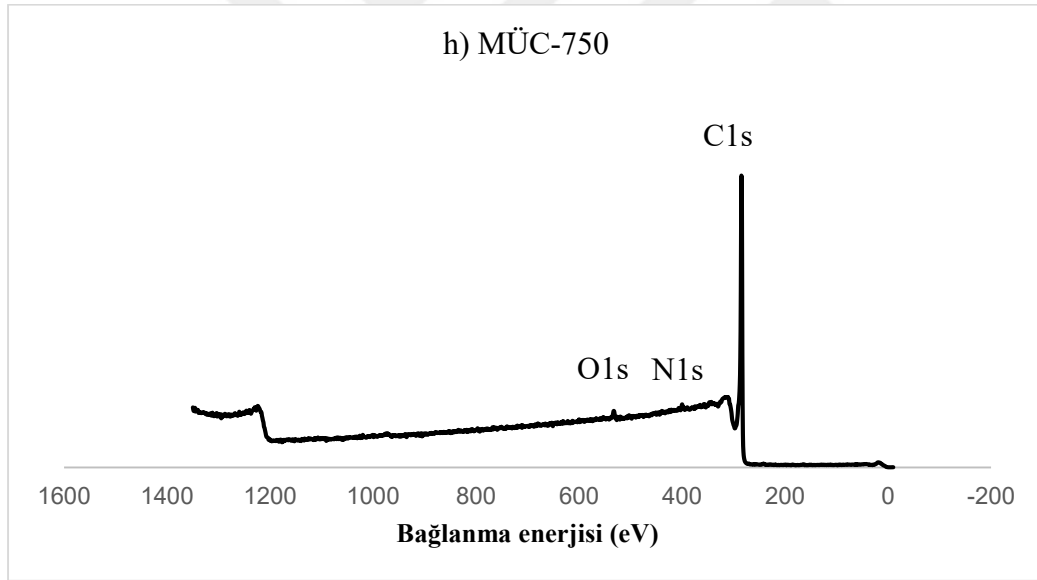
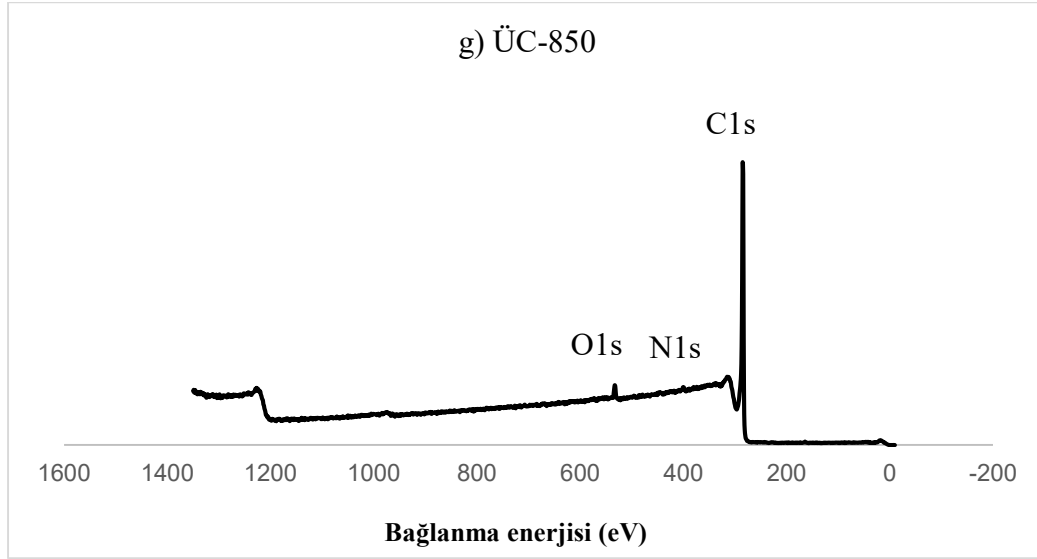
EK-2. b) ÜC-650 c) MÜC-650 d) MC-750 e) MC-850 örneklerinin genel tarama grafikleri



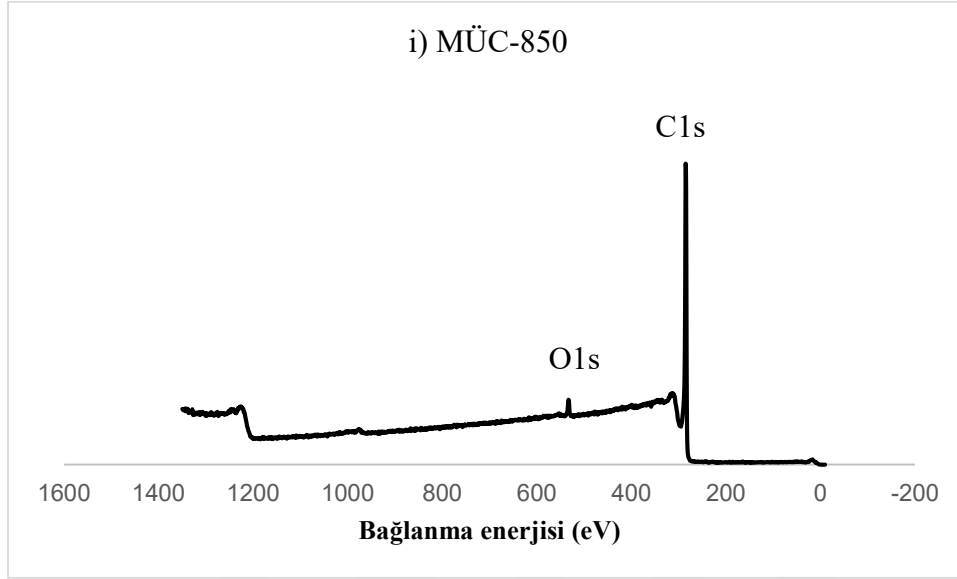
EK-2. (devam) e) MC-850 f) ÜC-750 örneklerinin genel tarama grafikleri



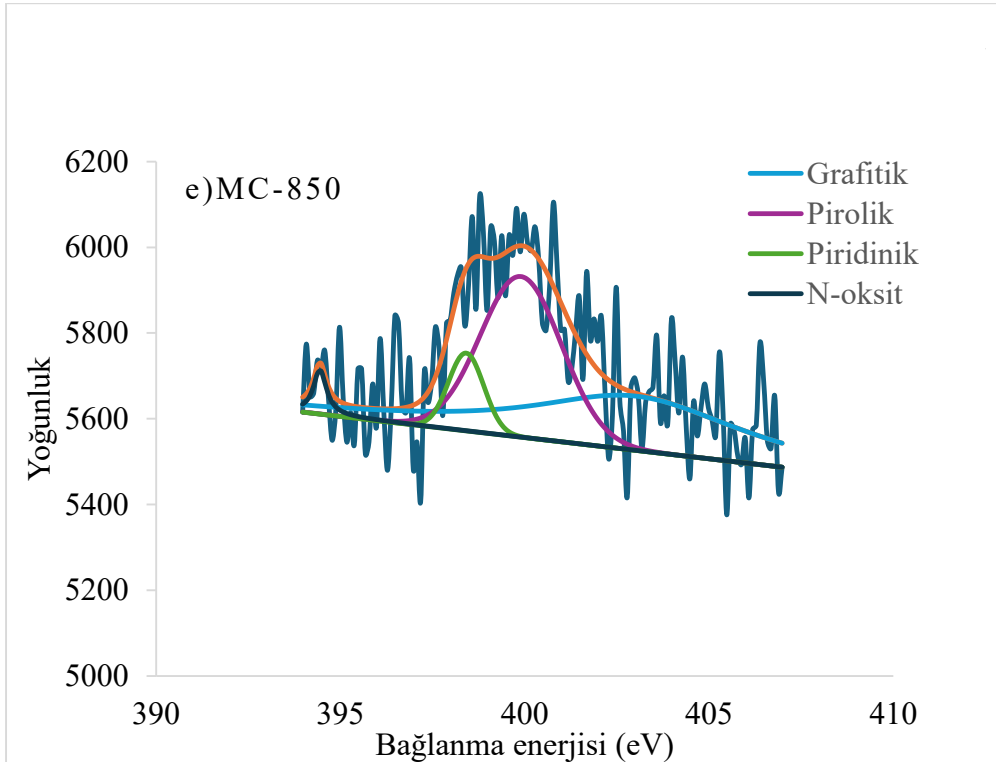
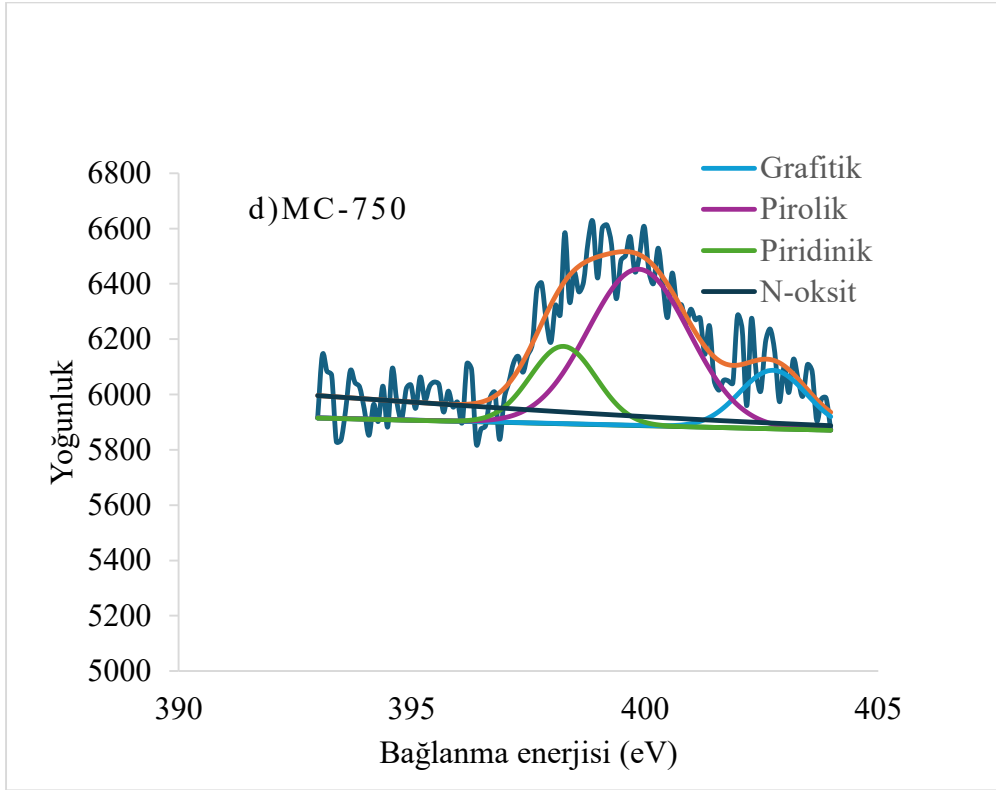
EK-2. (devam) g) ÜC-850 h) MÜC-750 numunelerinin genel tarama grafikleri



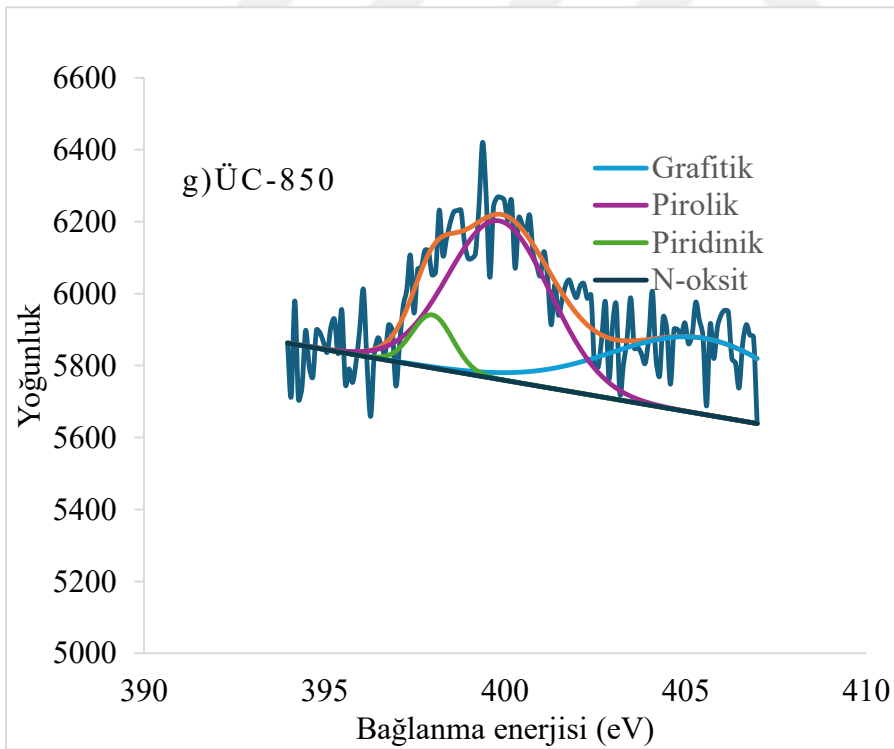
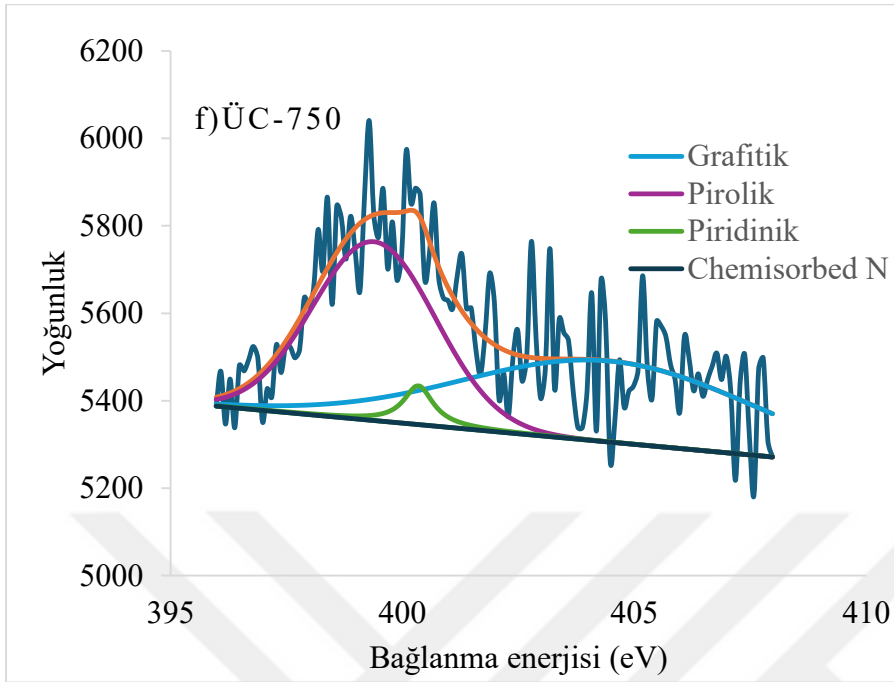
EK-2. (devam) i) MÜC-850 numunelerinin genel tarama grafikleri



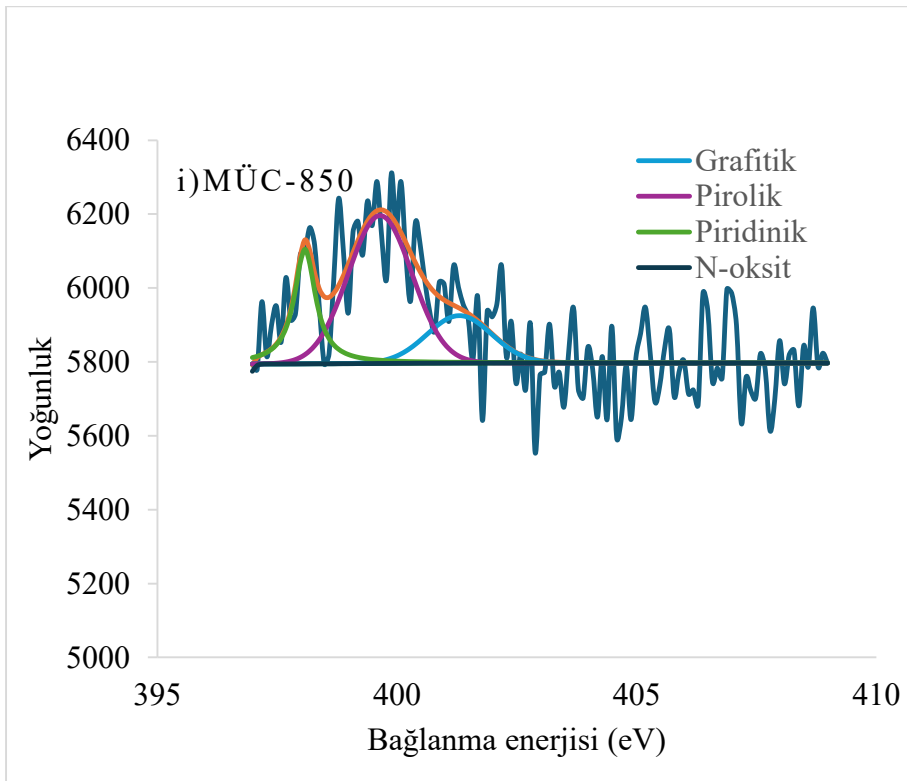
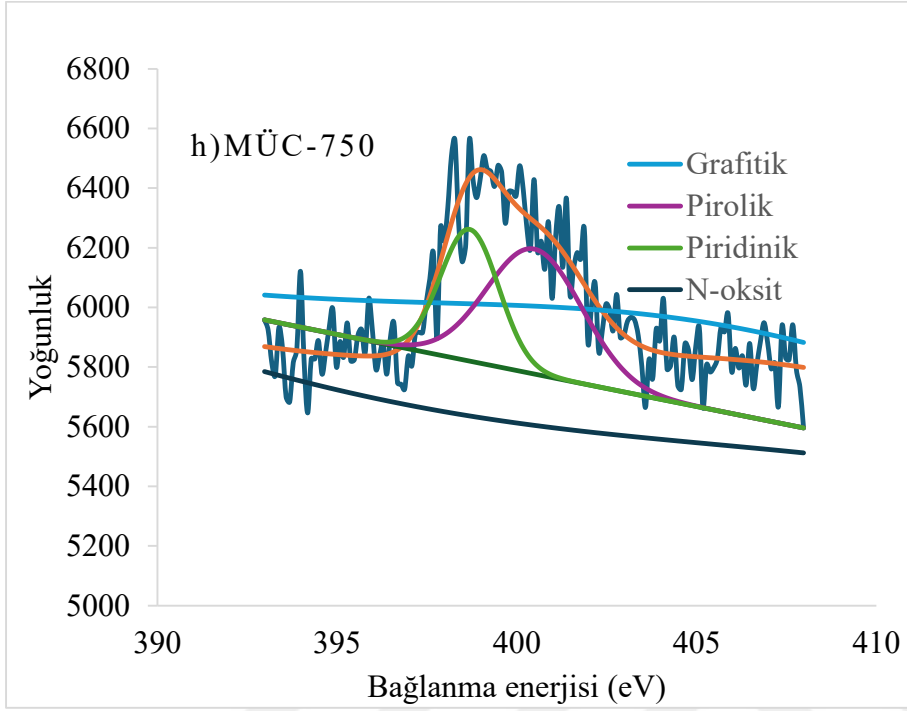
EK-3. d) MC-750 e) d) MC-850 numunelerinin XPS N1s spektrumları



EK-3. (Devamı) f) ÜC-750 g) ÜC-850 numunelerinin XPS N1s spektrumları



EK-3. (Devamı) h) MÜC-750 i) MÜC-850 numunelerinin XPS N1s spektrumları





*Gazili olmak ayrıcalıktır*