

POLİMER ELEKTROLİT MEMBRANLI (PEM) YAKIT PİLLERİ İÇİN İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT - KARBON NANOFİBER HİBRİT DESTEKLİ PLATİN ELEKTROKATALİZÖRLERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Begüm YARAR KAPLAN *

Alınma: 04.09.2020; kabul:24.05.2021

Öz: Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pillerinde elektrot yapısında kullanılan elektrokatalizörün verimliliğinin artırılması, maliyetinin düşürülmesi ve ticarileşmesi açısından oldukça önemlidir. Son yıllarda, ticari olarak kullanılan karbon siyahı destekli platin (Pt/C) elektrokatalizörün aktivite ve performans gibi dezavantajlarından dolayı yeni nesil elektrokatalizörlerin kullanımı oldukça dikkat çekmektedir. Bu sebeple, bu çalışmada indirgenmiş grafen oksit (rGO) ve karbon nanofiber (KNF) esaslı hibrit karbon yapısı katalizör destek malzemesi olarak kullanılmıştır ve bu destekler üzerine Pt nanoparçacıkları sentezlenmiştir. KNF ve rGO/KNF destekli Pt elektrokatalizörlerin (Pt/KNF ve Pt/rGO-KNF) sentezi için basit, çevre dostu ve düşük maliyetli bir teknik olan mikrodalga destekli (MW) sentez tekniği kullanılmıştır. Mikrodalga tekniği ile sentez sayesinde tek basamakta, hızlı ve verimli bir sentez geliştirilmiştir. Sentezlenen elektrokatalizörün fiziksel karakterizasyonu için X-ışını difraktometresi (XRD), RAMAN spektroskopisi ve geçirimli elektron mikroskopisi (TEM) teknikleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal aktivite analizi için döngüsel voltametri (CV) ve doğrusal taramalı voltametri (LSV) tekniği kullanılmıştır. Bunun dışında, yakıt pili içinde performans testleri gerçekleştirilmiştir. Pt/rGO-KNF Pt/KNF ile kıyaslandığında daha yüksek katalitik aktivite ve yakıt pili performansı (maksimum güç yoğunluğu: 447 mW.cm⁻²) göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, Pt/rGO-KNF hibrit katalizörlerin oldukça umut vaat eden PEM yakıt pili elektrot malzemeleri olduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Karbon nanofiberler, grafen, elektrokatalizör, PEM yakıt pilleri

Development of Reduced Graphene Oxide - Carbon Nanofiber Hybrid Supported Platinum Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells

Abstract: Increasing the efficiency of the electrocatalyst for polymer electrolyte membrane (PEM) fuel cell's electrode is very important in terms of lower the cost and commercialization. In recent years, the use of next generation electrocatalysts has received great attention due to the disadvantages such as low activity and performance of commercial carbon black supported platinum (Pt/C) electrocatalysts. Therefore, here, a hybrid carbon structure based on reduced graphene oxide (rGO) and carbon nanofiber (CNF) was used as a catalyst support and Pt nanoparticles were synthesized on these supports. The simple, environmentally friendly, and cheap microwave-assisted (MW) synthesis technique was used for the synthesis of Pt nanoparticles on rGO /CNF electrocatalysts (Pt/CNF and Pt/rGO-CNF). By means of microwave assisted synthesis, one-step, fast and efficient synthesis has been designed. Physical characterization of electrocatalysts have been performed by using X-ray diffraction (XRD), RAMAN spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM) techniques. Electrochemical activity of electrocatalysts were investigated by cyclic voltammetry (CV) and linear sweep voltammetry (LSV). Additionally, performance tests were carried out in the fuel cell. Pt/rGO-CNF showed higher catalytic activity and fuel cell performance (maximum power density: 449 mW.cm⁻²) compared to Pt/CNF. The obtained results show that the Pt/rGO-CNF hybrid catalysts are highly promising PEM fuel cell electrode materials.

Keywords: Carbon nanofibers, graphene, electrocatalyst, PEM fuel cells

* Sabancı Üniversitesi Nanoteknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (SUNUM), 34956, Tuzla-İstanbul, Türkiye

1. GİRİŞ

Fosil enerji kaynaklarının yetersiz olması ve hızla tükenmesinden dolayı son yıllarda alternatif enerji kaynaklarına olan ilgi giderek artmaktadır. Çevre dostu alternatif enerji kaynakları son yılların en önemli araştırma konularından biridir. Özellikle yakıt pilleri gibi enerji çevrimi, ve bataryalar, süperkapasitörler gibi enerji depolama sistemleri oldukça büyük önem arz etmektedir. Yakıt pilleri içinde polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pilleri; çalışma koşulları, kompakt yapısı, yüksek güç yoğunluğu ve kullandığı temiz yakıt bakımından en umut vadeci olanıdır. PEM yakıt pillerinde temel olarak; hidrojen yakıt, oksijen oksitleyici gaz olarak kullanılmaktadır ve gerçekleşen elektrokimyasal tepkimeler ile kimyasal enerji elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Bu elektrokimyasal tepkimeler, yakıt pillerinin kalbi olarak adlandırılan ‘membran-elektrot-bileşkesi’nde (MEA) gerçekleşmektedir. MEA’lar anot ve katot adı verilen iki elektrot ve bu iki elektrot arasında kalan proton (H⁺) iletkenliğine sahip polimerik membrandan oluşmaktadır. Hem elektrot hem de membran yapısında kullanılan malzemelerin kıstıtlı, pahalı ve düşük kararlılıkta olması bu temiz enerji sistemlerinin ticarileşmesinde en önemli engeldir (Acres, 2001; Sopian vd., 2006). PEM yakıt pilleri için son yıllarda geliştirilen malzemeler genellikle bu sorunlara çözüm bulma odaklıdır. Elektrot yapısında genellikle Pt yüklenmiş karbon katalizörler, membran yapısında genellikle sülfon grupları içeren perflorlanmış polimerler (en yaygın kullanılan ticari Nafion® membran) kullanılmaktadır.

Elektrot yapısındaki Pt katalizör, PEM yakıt pili yığının maliyetini oldukça arttırmaktadır. Bu sebeple literatürdeki çalışmalarda, Pt içeren alaşımlar (PtNi, PtFe, PtCu vb.) soy olmayan metaller (Fe, Co, Mn, Ni, Cu and Cr vb.) kullanılarak reaksiyon mekanizmaları, performansları ve dayanlıkları incelenmiştir. Bu metaller maliyeti düşürse de, Pt’den farklı katalitik mekanizma ve reaksiyon yolu izlemektedir. Düşük seçicilikleri nedeni ile hız belirleyici tepkime basamağında peroksit ara ürünleri oluşturma eğilimi göstermektedir. Bununla birlikte, bu tip katalizörler çok kolay korozyona uğradıkları için yakıt pilinin dayanıklılığını da azaltmaktadır (Lori ve Elbaz, 2020; Gasteiger ve diğ., 2005). Bu nedenle, PEM yakıt pilinin anot ve katot elektrotları için şimdiye kadar yapılan çalışmalarda Pt’nin yerini alacak bir metal bulunamamıştır. Fakat dünyadaki Pt rezervlerinin yakıt pillerinin ticarileşmesi halinde talebi karşılayacak miktarda olmaması bilim insanlarını elektrotlarda kullanılan Pt metalinin miktarının azaltmaya ve katalitik aktivitesini artıracak uygun malzemelerle desteklenerek yüzey alanının artırılmasına yöneltmiştir (Yarar Kaplan ve diğ., 2018; Sevim Yılmaz ve diğ., 2018; Daş ve diğ., 2019, Arici ve diğ., 2019). Pt metalinin yüzey alanını artırmak için, Pt nanoparçacıkları karbon destekler üzerine yüklenerek kullanılmaktadır. Dolayısı ile Pt’nin aktivitesinin artması yakıt pili performansını da arttıracaktır. Bunun yanı sıra, katotta gerçekleşen oksijen indirgenme tepkimesi (ORR), anottaki hidrojenin yükseltgenme tepkimesinden (HOR) yaklaşık altı-kat daha yavaştır (Gasteiger ve diğ., 2004). Bu nedenle katotta kullanılan katalizörün aktivitesinin yüksek ve homojen dağılımlı olması oksijen indirgenme tepkimesini kolaylaştıracaktır ve dolayısı ile PEM yakıt pili performansı artacaktır.

Literatürde şu ana kadar karbon siyahının yanı sıra diğer karbon malzemeler; mezogözenekli karbonlar (Song ve diğ., 2015; Shahgaldi ve Hamelin, 2015; Hsueh ve diğ., 2013), karbon kserojel (Figueiredo ve Pereire, 2013), karbon nanotüpler (Andersen ve diğ., 2013), karbon nanolifler (Álvarez ve diğ., 2012), gözenekli karbon nanolifler (Wang ve diğ., 2015) ve grafen (Daş ve diğ., 2017; Kundu ve diğ., 2011; Şanlı ve diğ., 2016) gibi diğer karbon malzemeler daha yüksek verimlilik ve/veya daha iyi dayanıklılık, form ve yapıya sahip olanını bulmak için araştırılmıştır. Son zamanlarda grafenin, son derece geniş yüzey alanı ve yüksek elektriksel iletkenliği nedeni ile katalizör desteği olarak kullanımı dikkat çekmiştir. Ancak grafen yaprakları üzerinde Pt sentezi sırasında grafen yapraklarının kümeleştiği gözlenmiştir. Bu sebeple, grafenin başka bir karbon malzeme ile mekanik olarak karıştırılarak kullanıldığı hibrit karbon desteklerin PEM yakıt pili katalizöründe kullanımı oldukça dikkat çekmektedir.

Özellikle karbon siyahı ile grafen hibrit destekli Pt katalizörler üzerine yapılan çalışmalarda karbon siyahının grafen yapraklarını tekrar çökmesini engelleyerek yüzey alanını arttırdığı ve sonuçta elde edilen elektrokatalizörün oldukça yüksek katalitik atviteye ve yakıt pili performansına sahip olduğu görülmüştür (Park ve diğ., 2011; Marinkas ve diğ., 2013, Yazar Kaplan ve diğ., 2018).

Kullanılan karbon destek ve katalizörün yanı sıra sentez yöntemi de elektrokatalizörün etkinliğinde öneme sahiptir. Katalizör/karbon destek kompozit (ya da hibrit) sentez yöntemleri arasında, mikro dalga (MW) destekli sentez literatürde birçok araştırmada kullanılmış ve performansları rapor edilmiştir (Kundu ve diğ., 2011; Sharma ve diğ., 2010; Daş ve diğ., 2017). Sharma ve diğ., MW yöntemi ile sentezlenen elektrokatalizörde karbon destek üzerinde metalik nanopartiküllerin iyi bir şekilde dağıldığını ve bunun da daha yüksek elektrokimyasal performansla sonuçlandığını bildirmişlerdir. MW destekli katalizör sentezinin; basitlik, sentez hızı, sentezlenen partiküllerin homojen dağılımı ve enerji tüketimi gibi avantajları vardır. Bu yöntem Pt nanoparçacıkların sentezine ek olarak, metal nanoparçacıkların sentezi için de kullanılabilir. Sentez sırasında uygulanan mikrodalga, bir indirgeyici varlığında karbon desteğin yüzeyindeki metalik iyonların indirgenmesi için gerekli enerjiyi sağlayarak reaksiyonların gerçekleşmesini sağlamaktadır (Daş ve diğ., 2017).

Literatürdeki bu bilgiler ışığında, bu çalışmada mikrodalga ile indirgeme yöntemi kullanılarak rGO ve KNF destekli Pt nanoparçacıklardan oluşan yeni tip hibrit elektrokatalizör geliştirilmiştir. Sentezlenen hibrit elektrokatalizörün yapısal ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Ayrıca yakıt pili testleri yapılarak, üretilen bu yapıların performans değerlendirilmesi de sunulmuştur.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

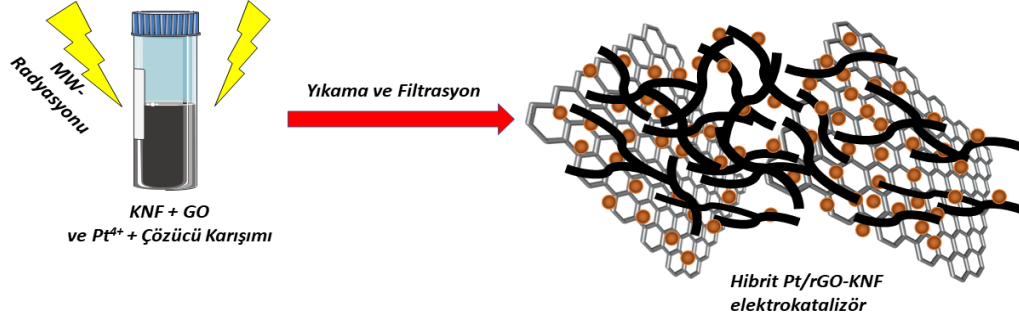
2.1. Kimyasallar

Grafen oksit ve karbon nanofiber Grupo Antolin Ingenieria SA firmasından sağlanmıştır. Nafion® çözeltisi (%20 kütlece), kloroplatinik asit (H_2PtCl_6), dimetilformamit (DMF) (C_3H_7NO), etilen glikol ve 2-propanol Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Membran-elektrot-bileşkesi (MEA) hazırlanmasında kullanılan Sigracet 39BC GDL gaz difüzyon tabakası, Nafion®NR212 membran, ve %30 Pt/Vulcan XC-72 FuelCellStore'den hesabından satın alınmıştır.

2.2. Deneysel

KNF, rGO-KNF destekli Pt nanoparçacıklarının sentezi mikrodalga yöntemi ile yapılmıştır. Pt/KNF ve Pt/rGO-KNF katalizörlerinin sentezi için öncelikle; 100 mg katalizör desteği (rGO-KNF için 50 mg rGO ve 50 mg KNF), 4:1 (hacimsel olarak) etilen glikol(EG)/izopropil alkol (IPA) çözücü karışımında tam dağılım sağlanana kadar 1 saat sonike edilmiştir. Sonrasında; 160 mg Pt öncüsü (H_2PtCl_6), 4 mL EG çözeltisine ilave edilmiştir ve 2 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Hazırlanan Pt öncülü çözelti, ilk olarak hazırlanan katalizör destek çözeltisine ilave edilmiştir ve birlikte 1 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu sentezde parçacık boyutu ortamın pH' sına oldukça bağlıdır. Literatürde en uygun pH değeri 12 olarak raporlanmıştır (Sharma ve diğ., 2010). Bu sebeple, 1 M NaOH çözeltisi hazırlanarak bir önceki basamakta hazırlanan Pt öncüsü/katalizör desteği çözeltisine damla damla ilave edilip pH 12'ye ayarlanmıştır. pH' sı ayarlanan çözelti daha sonra 65 saniye boyunca 500 W sabit güçte mikrodalga reaktöründe (Anton-Paar Mikrodalga Sentez Reaktörü Monowave 300) ışınlanarak destek üzerinde Pt nanoparçacıkların sentezi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonunda çözelti oda sıcaklığına inene kadar beklenmiştir. Mikrodalga reaktöründen alınan reaksiyon çözeltisi, Pt nanoparçacıkların boyutunu kontrol etmek için karışıma 0.5M HNO_3 çözeltisi damla damla ilave edilerek pH'ı 4'e ayarlanmıştır. Elde edilen Pt/katalizör deiyonize su ile yıkanarak filtre

edilmiştir. Elde edilen katalizörler 24 saat 60 °C' lik fırında kurutulmuştur. Bunun yanı sıra XRD ve RAMAN analizlerinde, mikrodalga ile sentezin GO'nun rGO' ya indirgenmesinde etkili olduğunu göstermek için sadece GO kullanılarak rGO'ya indirgenmiş ve sonuçlara eklenmiştir. Pt/rGO elektrokatalizör daha önceki bir çalışmada raporlandığı için bu çalışmada sonuçları sunulmamıştır (Kaplan ve diğ., 2018).



Şekil 1:

Hibrit Pt/rGO-KNF elektrokatalizörünün sentez basamaklarının şematik gösterimi

2.3. Karakterizasyon Yöntemleri

Sentezlenen hibrit elektrokatalizörlerin ve karbon desteklerin X-ışını kırınımı (XRD) ölçümleri Bruker D-8 Advance X-ışını Difraktometresi ile yapılmıştır. Cu K α ışınımının dalga boyu 0,154 nm'dir. Çalışma voltajı 40 kV, akımı 40 mA ve tarama hızı dakikada 2,4°' dir. XRD ölçümleri, 5°-90° arasında 2°'lik açılarla gerçekleştirilmiştir. Hibrit elektrokatalizörlerin Raman spektroskopisi incelemesi, Renishaw inVia Raman Spektrometresi ile 100-3200 cm⁻¹ spektrum aralığı olan 532 nm'de uyarma çizgisine sahip lazerle gerçekleştirilmiştir. Desteklenen Pt nanoparçacıklarının morfolojileri JEOL 2100 JEM HRTEM kullanılarak yüksek çözünürlüklü geçirimli elektron mikroskopisi (HRTEM) ile araştırılmıştır. Pt parçacık boyutu analizi için Image J programı kullanılmıştır.

Pt/KNF ve Pt/rGO-KNF elektrokatalizörlerin hidrojen yükseltgenme reaksiyonu (HOR) ve oksijen indirgenme reaksiyonu (ORR) performansları dahil olmak üzere elektrokatalitik aktivitesi, Gamry Instruments Referans 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA kullanılarak standard 3'lü elektrot sistemi ile analiz edilmiştir. Çalışma elektrodu olarak camsı karbon döner disk elektrodu (RDE) (Pine Instruments), Ag/AgCl referans elektrodu ve karşıt elektrot olarak Pt teli kullanılmıştır. Çalışma elektrodu yüzeyinde homojen katalizör mürekkebi örnekleri hazırlamak için mg elektrokatalizör, 1 mL DMF, 2-propanol (hacimce 1:4) karışımı/Nafion çözeltisi (%20) (50:1 kütlece) hazırlanmış ve ultrasonike edilmiştir. Hazırlanan katalizör mürekkebi, önceden cilalanmış camsı karbon elektrodun yüzeyine 20 μg_{Pt} .cm⁻² katalizör yüklemesi sağlanana kadar damlatılmıştır. Tüm HOR ve ORR ölçümleri sırasıyla N₂-doymuş ve O₂-doymuş elektrolit çözeltileri (0.1 M HClO₄) içerisinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Çalışma elektrodunun koşullandırılması; 100 mV.s⁻¹ tarama hızında, 50 döngü sayısı ile gerçekleştirilmiştir. Elektrotların koşullama basamağı sonrasında, aynı elektrolit kullanılarak -0,2 ile 1,2 V voltaj aralığında ve 50 mV.s⁻¹ tarama hızında HOR aktivitesinin tayini için CV eğrileri elde edilmiştir. Elektrokatalizörlerin ORR performansı, 0,0-1,0 V voltaj aralığında, 10 mV.s⁻¹ tarama hızında ve 1600 rpm dönüş hızı ile elde edilen LSV ölçümleri ile değerlendirilmiştir. Ölçülen tüm potansiyeller Eşitlik 1'de verilen Nernst denklemi kullanılarak bir tersinir hidrojen elektrodu (THE) ölçeğine dönüştürülmüştür.

$$E_{THE} = E_{Ref} + 0.059pH + E_{Ref}^0 \quad (1)$$

Sentezlenen elektrokatalizörlerin yakıt pili performanslarının değerlendirilmesi için tek hücreli yakıt pili testleri yapılmıştır. Bu bağlamda, anot ve katot tabakasının hazırlanması için farklı elektrot mürekkebi bileşimleri kullanılmıştır. Anot katalizör tabakası, ticari katalizörün (Pt/VC,% 30 Pt içeriği) ve Nafion çözeltisinin 2-propanol içinde dağıtılması ile hazırlanırken, katot elektrodu hazırlanması için 2-propanol içindeki sentezlenen Pt/rGO-KNF ve Pt/KNF elektrokatalizörleri ve Nafion çözeltisi (alkol içinde %20 ağırlıkça) kullanılmıştır. Hem anot hem de katot mürekkepleri 2 saat karıştırıldıktan sonra, 0,4 mg_{Pt} cm⁻² katalizör yüklemesi edilene kadar tekrar tekrar 5 cm² gaz difüzyon tabakası (GDL) üzerine spreyle edilmiştir. Daha sonra, membran-elektrot-bileşkeleri (MEA'lar) Nafion membranın hazırlanan anot ve katot arasına yerleştirilerek sıcak preslemesi ile üretilmiştir. MEA'lar Scribner Associates 850e yakıt pili test istasyonuna yerleştirilmiş, önceden en az 5 saat 1 A.cm⁻²'de şartlandırılmış ve 500 cm³.dak⁻¹. H₂/O₂ akış hızı kullanılarak, 80 °C' de, % 100 bağıl nemde test edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan yakıt pilinin fotoğrafı Şekil 2'de verilmiştir.



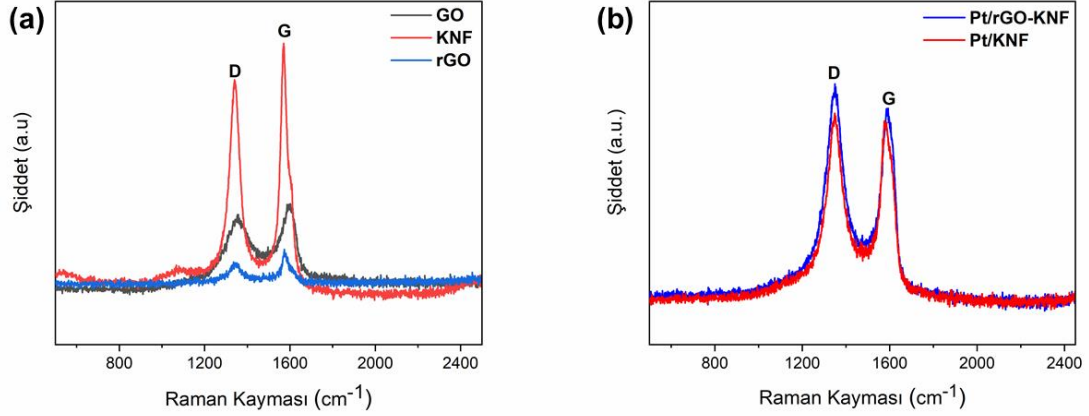
Şekil 2:
Yakıt pili performanslarının gerçekleştirildiği test cihazı

3. ARAŞTIRMA VE BULGULAR

3.1. RAMAN Analizleri

RAMAN spektroskopisi özellikle GO'dan rGO yapısına geçişteki düzenli düzensiz yapıları incelemek için önemli bir yöntemdir. Raman spektroskopisindeki 1590 cm⁻¹'deki G (sp²) bandı düzenli/aromatik yapıları ifade ederken 1340 cm⁻¹'de görülen D (sp³) bandı ise aromatik yapıdaki düzensizlikleri, amorf yapıları ve oksidasyon sonucunda oluşan alifatik yapıların varlığını işaret etmektedir (Mondal ve Jana, 2014). Bununla birlikte, literatürde Pt'nin karbon yapısına dahil olması ile sp² hibrit atomlarındaki ortalama alan boyutunun artması ile I_D/I_G (D bandı şiddetinin G bandı şiddetine oranı)'nin oranının GO ya göre artacağı rapor edilmiştir

(Şanlı ve diğ., 2016). Şekil 3 ve Tablo 1’de görüldüğü gibi GO’nun I_D/I_G oranı yapısındaki okside grupların varlığı ve düzenli yapının bozulmasından dolayı rGO’ya göre daha yüksektir. Ayrıca KNF ve rGO-KNF destekler üzerinde Pt sentezinden sonra da I_D/I_G oranı hem KNF, hem de rGO-KNF desteğe göre belirgin olarak artmıştır.



Şekil 3:

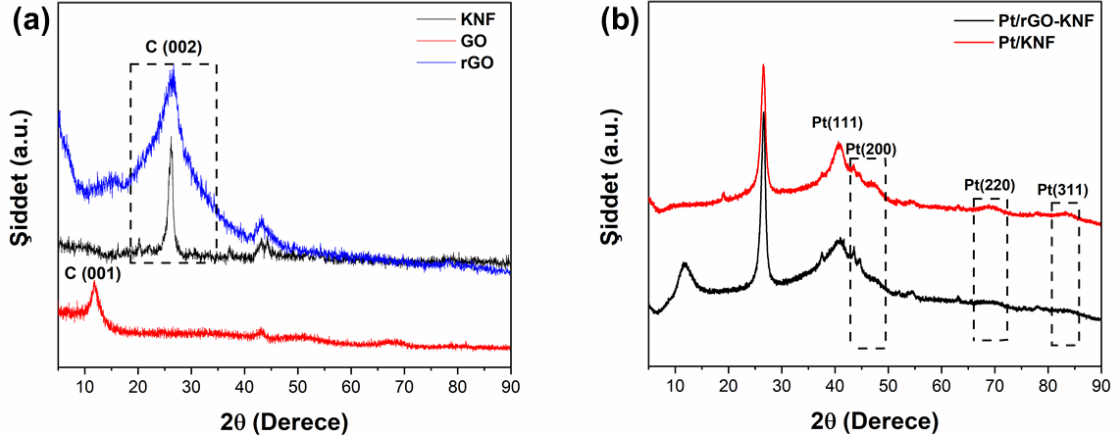
Sentezlenen kullanılan karbon desteklerin (a) ve sentezlenen elektrokatalizörlerin (b) RAMAN spektroskopisi

Tablo 1. Karbon destekler ve sentezlenen elektrokatalizörlerin I_D/I_G oranları

Örnek	I_D/I_G oranı
GO	0,79
rGO	0,70
KNF	0,84
Pt/rGO-KNF	1,15
Pt/KNF	1,01

3.2. XRD Analizleri

Sentezlenen elektrokatalizörlerin (Pt/KNF, Pt/rGO-KNF) ve desteklerin (GO, rGO ve KNF) içindeki fazları ve kristal yapısını tanımlamak için X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). XRD spektroskopisinden karakteristik pikler; indirgenmiş grafen için $2\theta=26,46^\circ$ ve GO için $2\theta=10,55^\circ$ değerlerinde görülmektedir. Şekil 4a’da GO’da görülen C(001) düzlemine ait $10,55^\circ$ pikinin rGO’da görülmemesi ve bu pikin yerine C(002) düzlemine ait $26,46^\circ$ pikinin rGO’da görülmesi literatürdeki sonuçlarla uyuşmakta ve GO’nun rGO’ya indirgenmiş olduğunu göstermektedir (Liao ve diğ., 2011; Karteri vd., 2015). Bununla birlikte Şekil 4b’de görülen $2\theta = 40^\circ, 46,7^\circ, 68^\circ$ ve 82° ’deki kırınım pikleri, sırasıyla Pt’nin FCC yapısının (111), (200), (220) ve (311) kristal düzlemlerine karşılık gelmektedir. Bu sonuç, Pt tuzunun başarılı bir şekilde karbon destekler üzerinde Pt kristaline indirgenmiş olduğunu göstermektedir (Şanlı ve diğ., 2016). Sonuç olarak mikrodalga destekli sentez sırasında GO’nun rGO’ya indirgenmiş olduğunu ve karbon destek malzemeler üzerinde kristal Pt nanoparçacıkların elde edildiğini göstermektedir.

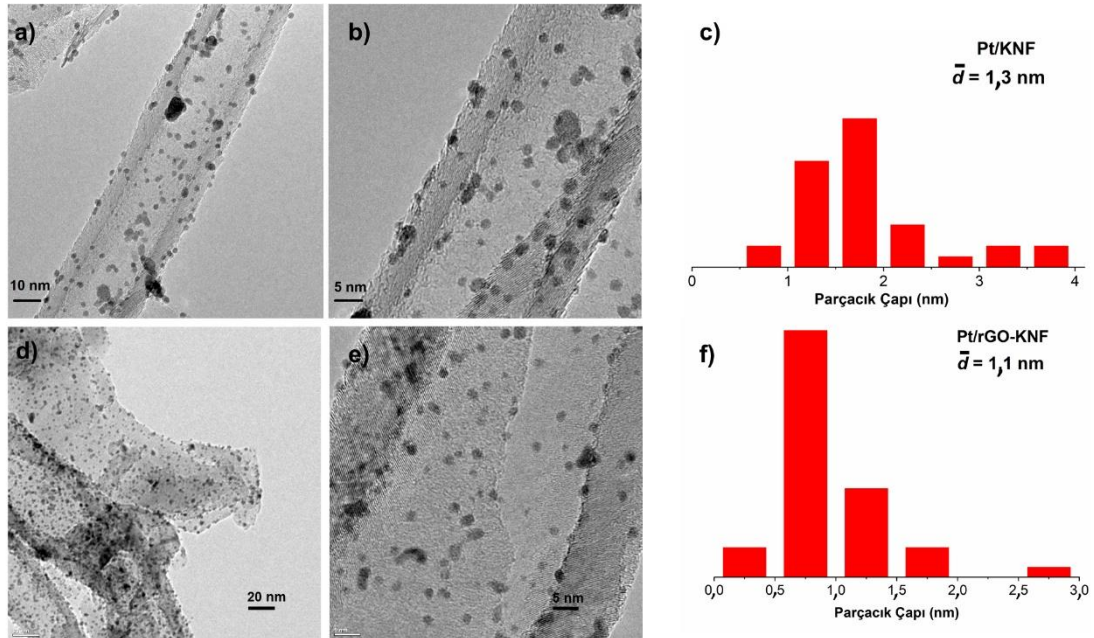


Şekil 4:

a) Hibrit elektrokatalizör sentezinde kullanılan karbon malzemelerin, b) Sentezlenen Pt/KNF ve Pt/rGO-KNF hibrit elektrokatalizörlerin XRD grafikleri

3.3. TEM Analizleri

Hazırlanan Pt/KNF ve Pt/rGO-KNF elektrokatalizörlerin TEM görüntüleri Şekil 5'te verilmiştir. Şekil 5a ve b'de görüldüğü üzere Pt nano parçacıkları KNF üzerinde kısmen kümeleşmiş olarak dağılmaktadır. Hibrit rGO-KNF destek üzerinde Pt nano parçacıkların dağılımı oldukça homojendir (Şekil 5d ve e). Bununla birlikte Pt'nin ortalama parçacık boyutu her iki destek üstünde oldukça küçüktür ve sırası ile Pt/KNF için 1,3 nm ve Pt/rGO-KNF için 1,1 nm'dir. Bu sonuç geniş yüzey alanına sahip grafen tabakalarının, Pt nanoparçacıklarının yüzeyde etkili bir şekilde ve kümeleşme olmadan dağılmasını sağladığını göstermektedir.



Şekil 5:

a, b (farklı büyütmelerde) Pt/KNF ve d, e (farklı büyütmelerde) Pt/rGO-KNF elektrokatalizörlerinin TEM görüntüsü, c (Pt/KNF için) ve f (Pt/rGO-KNF için) Pt parçacık buyutu dağılım grafiği

3.4. Elektrokimyasal Karakterizasyonlar

Dönüşümlü voltametre (CV) tekniği anotta gerçekleşen hidrojen yükseltgenme reaksiyonu aktivitesinin bir göstergesi olarak sentezlenen elektrokatalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanını hesaplamak için kullanılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak voltamogramların hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikleri altındaki alan hesaplanmıştır. Ardından Pt/KNF ve Pt/rGO-KNF elektrokatalizörlerin elektrokimyasal aktif yüzey alanı (ECSA) değerlerini hesaplamak için aşağıda verilen eşitlikte (Eşitlik 2) Q_H , H^+ adsorpsiyon/desorpsiyonu ile ilişkili ortalama toplam yükür ve teorik yük sabiti değeri $210 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ dir (Jung ve diğ., 2014; Hong ve diğ., 2016).

$$ECSA[\text{cm}^2 \frac{\text{Pt}}{\text{g}}] = \frac{\text{Yük}[Q_H, \mu \frac{\text{C}}{\text{cm}^2}]}{210 [\mu \frac{\text{C}}{\text{cm}^2}] \times \text{elektrottaki Pt miktarı} [g \frac{\text{Pt}}{\text{cm}^2}]} \quad (2)$$

Şekil 6a görüldüğü üzere, Pt/KNF ve Pt/KNF-rGO elektrokatalizörlerin CV grafikleri 0,6-1,2 V (THE)'de görülen Pt indirgenme/yükseltgenmesine ait iki pik ve 0,4 V (THE) altında görülen hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikine sahiptir. Pt/KNF-rGO, Pt/KNF'ye göre daha belirgin hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon pikine sahiptir ve dolayısı ile daha yüksek ECSA değeri (Tablo 2) elde edilmiştir. Bu sonuç, hibrit karbon destek yapısı sayesinde sentezlenen oldukça küçük ve homojen Pt nanoparçacıkların, daha fazla aktif kısma sahip olması ve hibrit desteğin daha yüksek iletkenlik ve dolayısı ile hızlı elektron transferine yardımcı olması ile açıklanabilir (Yılmaz ve diğ., 2018).

Sentezlenen elektrokatalizörlerin, katotta gerçekleşen oksijenin indirgenme reaksiyonu aktivitesi doğrusal taramalı voltametre (LSV) tekniği ile araştırılmıştır. Şekil 6b'de görüldüğü gibi Pt'nin yükseltgenme/indirgenme pikleri 0,2-1,1 V (THE)' da (dönüşümlü hidrojen elektroduna karşı) görülmüştür. LSV eğrisinde görüldüğü üzere difüzyon limitli akım bölgesi 0,6 V (THE)' un altındadır ve karışık kinetik-difüzyon kontrol bölgesi 0,7 V-0,9 V (THE) aralığındadır. LSV eğrisinde kinetik akım (i_k) kullanılarak aşağıda verilen Koutecky-Levich (Eşitlik 3 ve 4) eşitliği ile kütle aktivite (Eşitlik 5) hesaplanmıştır (Zecevic ve diğ., 1997; Lim ve diğ., 2009).

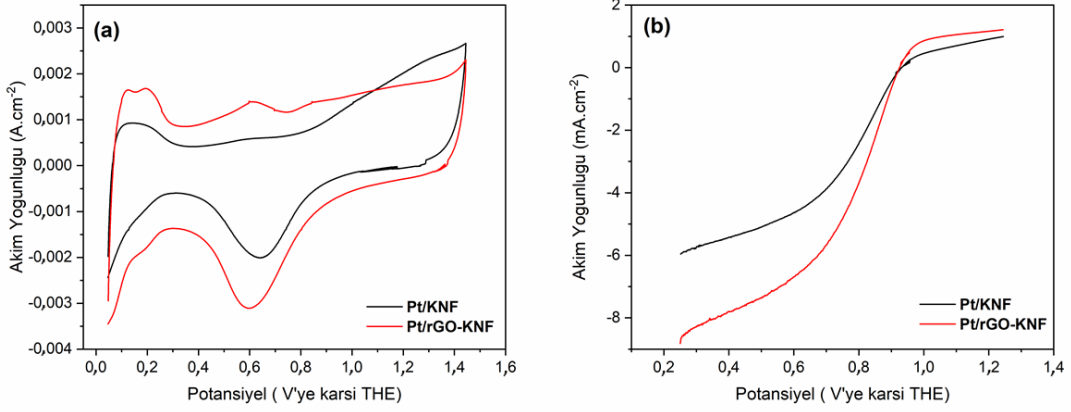
$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} \quad (3)$$

$$i_k = \frac{ixi_d}{i_d - i} \quad (4)$$

$$\text{kütle aktivitesi} = \frac{i_k}{m} \quad (5)$$

Yukarıdaki eşitliklerde, i deneysel olarak ölçülen akım, i_k kinetik akım, i_d difüzyon-limitli akım ve m Pt miktarıdır.

Tablo 2'de görüldüğü gibi aynı miktarda Pt miktarına sahip Pt/rGO-KNF ($0,148 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1} \text{ Pt}$) Pt/KNF'ye ($0,082 \text{ A}\cdot\text{mg}^{-1} \text{ Pt}$) göre 0,8 V (THE)'de daha yüksek kütle aktivitesine sahiptir (Şekil 6b ve Tablo 2). Bu sonuç hibrit destek yapısının kümeleşme olmuş grafen tabakaları ve nanolifli yapıyı engellediği için O_2 'nin difüzyonunu kolaylaştırarak daha çok aktif reaksiyon bölgesi sağlaması ve Pt parçacıkların kümeleşmesini engellemesinden kaynaklanmaktadır (Yılmaz ve diğ., 2018). ECSA ve kütle aktivite değerleri birbirini desteklemektedir ve Pt/rGO-KNF elektrokatalizörün katilitik aktivitesinin Pt/KNF'ye göre daha iyi olduğunu doğrulamaktadır.

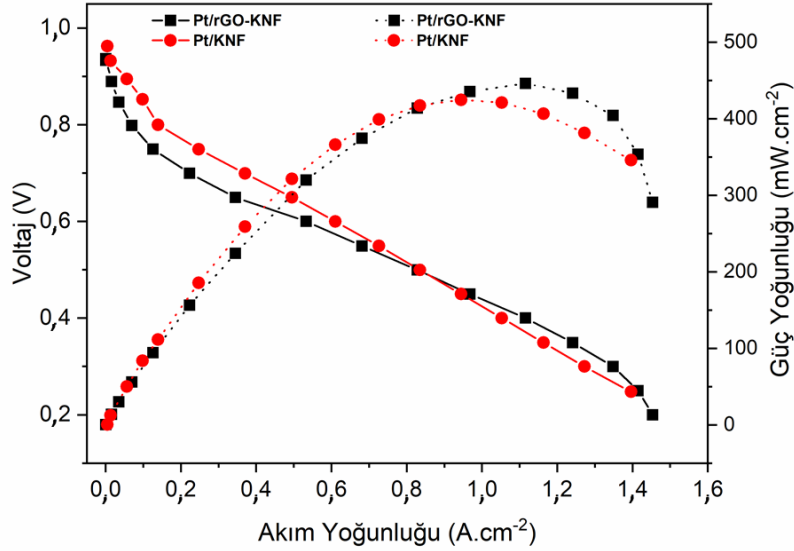


Şekil 6:

Sentezlenen Pt/KNF ve Pt/rGO-KNF elektrokatalizörlerin a) dönüşümlü voltametri (CV), b) doğrusal taramalı voltametri (LSV) eğrileri

3.5. Tek Hücreli Yakıt Pili Performans Testleri

Şekil 7’de Pt/KNF ve Pt/rGO-KNF elektrokatalizörlerin polarizasyon grafikleri verilmiştir. Özellikle voltaj-akım yoğunluğu eğrisinde aktivasyon kayıplarının olduğu bölgede (düşük akım yoğunluğunda) Pt/KNF elektrokatalizörde belirgin düşüş görülmüştür. Bunun yanında Tablo 2’de görüldüğü gibi Pt’nin daha yüksek katilitik aktivitesinden dolayı hibrit Pt/rGO-KNF (maksimum güç yoğunluğu: 449 mW.cm⁻²) elektrokatalizörün güç çıktısı Pt/KNF’ye (maksimum güç yoğunluğu: 418 mW.cm⁻²) göre yüksektir (Yarar Kaplan ve diğ., 2020). Bu sonuç Pt/KNF’nin düşük ECSA ve kütle aktivitesi sonucunu desteklemektedir.



Şekil 7:

Pt/KNF ve Pt/rGO-KNF elektrokatalizörleri kullanılarak hazırlanan MEA’ların yakıt pili polarizasyon ve güç yoğunluğu grafiği

Tablo 2. Sentezlenen elektrokatalizörlerin elektrokimyasal aktif alan, kütle aktivitesi ve maksimum güç yoğunluğu değerleri

Elektrokatalizör	Elektrokimyasal Aktif Yüzey Alanı (ECSA) (m ² .g ⁻¹)	0,8 V'daki Kütle Aktivitesi (A.mg ⁻¹ Pt)	Maksimum Güç Yoğunluğu (mW.cm ⁻²)
Pt/KNF	51,9	0,082	418
Pt/KNF-rGO	73,4	0,148	449

4. SONUÇ

Özetle, bu çalışma ile PEM yakıt pilleri için, kolay ve etkili bir yöntem olan mikrodalga destekli sentez yöntemi ile sentezlenmiş yepyeni hibrit karbon yapısı (rGO-KNF) destekli Pt (Pt/rGO-KNF) elektrokatalizörleri geliştirilmiştir. Kullanılan karbon destekler, Pt/KNF ve Pt/rGO-KNF elektrokatalizörleri fiziksel yöntemlerle karakterize edilmiştir ve Pt nanoparçacıkların hem KNF hem de hibrit rGO-KNF üzerinde indirgendiği başarıyla doğrulanmıştır. Ardından, elektrokimyasal karakterizasyonları ve yakıt pili testleri gerçekleştirilerek, yakıt pili performansları ve katalitik davranışları incelenmiştir. Hem karbon nanolifler, hem de grafen tabakaları sentez sırasında yeniden paketlenip çökme eğilimi gösterse de böyle bir sentez yaklaşımı ile homojen bir karbon destek yapısı özelliği göstermiş Pt nanoparçacıkların kullanım etkililiğini arttırmıştır ve dolayısı ile katalitik aktivite de artmıştır. Pt/rGO-KNF hibrit elektrokatalizör, Pt/KNF elektrokatalizöre göre yüksek hidrojen yükseltgenme tepkimesi ve oksijen indirgenme tepkimesi aktivitesi göstermiştir. Hibrit karbon yapısı, özellikle liflerin topaklanmasını engellediğinden, oksijen için daha çok erişilebilir katalitik bölge sağladığı düşünülmektedir. Elde ettiğimiz bu sonuçlarla paralel olarak yakıt pili testinde de Pt/rGO-KNF'nin daha iyi yakıt pili performansına ve güç çıktısına sahip olduğu görülmüştür. Çalışmamız, KNF'nin rGO ile oluşturulan hibrit karbon yapısının sadece katalitik aktiviteyi değil, aynı zamanda KNF ile rGO arasındaki yakıt hücresinin performansını da önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Yazar, bilinen herhangi bir çıkar çatışması veya herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile ortak çıkar bulunmadığını onaylamaktadırlar.

YAZAR KATKISI

Begüm Yazar Kaplan çalışmanın kavramsal ve tasarım süreçlerinin belirlenmesi ve yönetimi, veri toplama ve veri analizi, veri analizi ve yorumlama, makale taslağının oluşturulması, fikirselleştirilmesinin eleştirel incelenmesi, son onay ve tam sorumluluk alanlarına katkı sağlamıştır.

KAYNAKLAR

1. Acres, G.J.K. (2001) Recent advances in fuel cell technology and its applications, *Journal of Power Sources*, 100, 60–66. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00883-7
2. Álvarez, G., Alcaide, F., Cabot, P.L., Lázaro, M.J., Pastor, E., Solla-Gullón, J. (2012) Electrochemical performance of low temperature PEMFC with surface tailored

- carbon nanofibers as catalyst support, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 393-404. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.09.055
3. Andersen, S.M., Borghei, M., Lund, P., ve diğ. (2013) Durability of carbon nanofiber (CNF) & carbon nanotube (CNT) as catalyst support for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Solid State Ionics*, 23, 94-101. doi: 10.1016/j.ssi.2012.11.020
 4. Arici, E., Kaplan, B. Y., Mert, A. M., Gursel, S. A., & Kinayyigit, S. (2019) An effective electrocatalyst based on platinum nanoparticles supported with graphene nanoplatelets and carbon black hybrid for PEM fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(27), 14175-14183.
 5. Daş, E., Gürsel, S.A., Şanlı, L.I., Yurtcan, A.B. (2017) Thermodynamically controlled Pt deposition over graphene nanoplatelets: effect of Pt loading on PEM fuel cell performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42, 19246-19256. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.210
 6. Daş, E., Kaplan, B. Y., Gürsel, S. A., ve Yurtcan, A. B. (2019) Graphene nanoplatelets-carbon black hybrids as an efficient catalyst support for Pt nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Renewable Energy*, 139, 1099-1110. doi:10.1016/j.renene.2019.02.137
 7. Figueiredo, J.L. ve Pereira, M.F.R. (2013) Synthesis and functionalization of carbon xerogels to be used as supports for fuel cell catalysts, *Journal of Energy Chemistry*, 22, 195-201. doi: 10.1016/S2095-4956(13)60025-X
 8. Gasteiger, H. A., Kocha, S. S., Sompalli, B., ve Wagner, F. T. (2005) Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Applied Catalysis B: Environmental*, 56(1-2), 9-35. doi: 10.1016/j.apcatb.2004.06.021
 9. Gasteiger, H. A., ve Yan, S. G. (2004) Dependence of PEM fuel cell performance on catalyst loading, *Journal of Power Sources*, 127(1-2), 162-171. doi: 10.1016/j.jpowsour.2003.09.013
 10. Hong, T.Z., Xue, Q., Yang, Z.-Y., Dong, Y.-P. (2016) Great-enhanced performance of Pt nanoparticles by the unique carbon quantum dot/reduced graphene oxide hybrid supports towards methanol electrochemical oxidation, *Journal of Power Sources*, 303,109–117. doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.10.092
 11. Hsueh, Y.J., Yu, C.C., Lee, K.R., ve diğ. (2013) Ordered porous carbon as the catalyst support for proton-exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*. 38,10998-11003. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.01.007
 12. Jung, J.H., Park, H.J., Kim, J., Hur, S.H., (2014) Highly durable Pt/graphene oxide and Pt/C hybrid catalyst for polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of Power Sources*, 248, 1156-1162. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.10.055
 13. Kaplan, B. Y., Haghmoradi, N., Biçer, E., Merino, C., ve Gürsel, S. A. (2018) High performance electrocatalysts supported on graphene based hybrids for polymer electrolyte membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(52), 23221-23230. doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.222
 14. Karteri, İ., Karataş, Ş., Al-Ghamdi, A., Yakuphanoglu, F., (2015) The electrical characteristics of thin film transistors with graphene oxide and organic insulators, *Synthetic Metals*, 199, 241– 245. doi: 10.1016/j.synthmet.2014.11.036
 15. Kundu, P., Nethravathi, C., Deshpande, P.A., Rajamathi, M., Madras, G., Ravishankar, N. (2011) Ultrafast microwave-assisted route to surfactant-free ultrafine Pt nanoparticles on

- graphene: synergistic co-reduction mechanism and high catalytic activity, *Chemistry of Materials*, 23, 2772-2780. doi: 10.1021/cm200329a
16. Liao, K.H., Mittal, A., Bose, S., Leighton, C., Mkhoyan, K.A., Macosko, C.W., (2011) Aqueous only route toward graphene from graphite oxide, *ACS Nano*, 5(2), 1253-1258. doi:10.1021/nn1028967
 17. Lim, B., Jiang, M., Camargo, P.H.C., Cho, E.C., Tao, J., Lu, X., Zhu, Y., Xia, Y. (2009) Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction, *Science*, 324, 1302-1305. doi: 10.1126/science.1170377
 18. Lori, O., ve Elbaz, L. (2020) Recent advances in synthesis and utilization of ultra-low loading of precious metal-based catalysts for fuel cells, *ChemCatChem*, 12(13), 3434-3446 doi:10.1002/cctc.202000001
 19. Marinkas, A., Arena, F., Mitzel, J., Prinz, G. M., Heinzl, A., Peinecke, V. ve Natter, H. (2013) Graphene as catalyst support: The influences of carbon additives and catalyst preparation methods on the performance of PEM fuel cells, *Carbon*, 58, 139-150. doi: 10.1016/j.carbon.2013.02.043
 20. Mondal, A. ve Jana, N. R., (2014) Surfactant-free, stable noble metal-graphene nanocomposite as high performance electrocatalyst, *ACS Catalysis*, 4(2), 593-599. doi: 0.1021/cs401032p
 21. Park, S., Shao, Y., Wan, H., Rieke, P. C., Viswanathan, V. V., Towne, S. A., ... ve Wang, Y. (2011), Design of graphene sheets-supported Pt catalyst layer in PEM fuel cells. *Electrochemistry communications*, 13(3), 258-261. doi: 10.1016/j.elecom.2010.12.028
 22. Shahgaldi, S. ve Hamelin, J. (2015) Improved carbon nanostructures as a novel catalyst support in the cathode side of PEMFC: a critical review, *Carbon*, 94, 705-728. doi: 10.1016/j.carbon.2015.07.055
 23. Sharma, S., Ganguly, A., Papakonstantinou, P., ve diğ. (2010) Rapid microwave synthesis of CO tolerant reduced graphene oxide-supported platinum electrocatalysts for oxidation of methanol, *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 19459-19466. doi: 10.1021/jp107872z
 24. Song, J., Li, G., Qiao, J. (2015) Ultrafine porous carbon fiber and its supported platinum catalyst for enhancing performance of proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta*, 177, 174-180. doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.142
 25. Sopian, K., Daud, W.R.W., (2006) Challenges and future developments in proton exchange membrane fuel cells, *Renewable Energy*, 31(5), 719-727. doi: 10.1016/j.renene.2005.09.003
 26. Şanlı, L.I., Bayram, V., Yarar, B., Ghobadi, S., Gürsel, S.A. (2016) Development of graphene supported platinum nanoparticles for polymer electrolyte membrane fuel cells: effect of support type and impregnation-reduction methods, *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 3414-3427. doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.12.166
 27. Wang, Y., Jin, J., Yang, S., Li, G., Qiao, J. (2015) Highly active and stable platinum catalyst supported on porous carbon nanofibers for improved performance of PEMFC, *Electrochimica Acta*, 177, 181-189. doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.134
 28. Yarar Kaplan, B., Haghmoradi, N., Jamil, E., Merino, C., Alkan Gürsel, S. (2020) Platinum nanoparticles decorated carbon nanofiber hybrids as highly active electrocatalysts for polymer electrolyte membrane fuel cells, *International Journal of Energy Research*, 44(13), 10251-10261. doi: 10.1002/er.5646
 29. Yılmaz, M. S., Kaplan, B. Y., Metin, Ö., ve Gürsel, S. A. (2018) A facile synthesis and assembly of ultrasmall Pt nanoparticles on reduced graphene oxide-carbon black hybrid for

enhanced performance in PEMFC, *Materials & Design*, 151, 29-36. doi: 10.1016/j.matdes.2018.04.041

30. Zecevic, S.K., Wainright, J.S., Litt, M.H., Gojkovic, S.L., Savinell, R.F. (1997) Kinetics of O₂ Reduction on a Pt Electrode Covered with a Thin Film of Solid Polymer Electrolyte, *Journal of Electrochemical Society*, 144, 2973–2982.

