

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**PEM YAKIT HÜCRELERİNDE PLATİNSİZ METAL  
NANOKOMPOZİT KATALİZÖRLER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Kimyager Nurten SAYAR**

**Anabilim Dalı: KİMYA  
Programı: KİMYAGERLİK**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Figen KADIRGAN**

**HAZİRAN 2008**

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana her türlü olanağı sağlayan, ilgisini ve desteğini esirgemeyen ve her türlü konuda bana yardımcı olan hocam, Prof. Dr. Figen KADIRGAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve yaptığı katalizör senteziyle çalışmalarına katkıda bulunan hocam, Araş. Gör. Sibel ÖZENLER'e, laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan ve her türlü desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Kıvılcım TOPBAŞ ve Ayşegül YÖRÜR'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezin bilgisayar yazılımındaki yardımlarından dolayı Endüstri Mühendisi Caner ORAL'a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve bana her türlü desteği sunan ve destekleriyle bana güç veren değerli aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2008

Nurten SAYAR

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	viii
SUMMARY	x
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	3
2.1 Yakıt pilleri	3
2.1.1 Yakıt pillerinin çalışma prensipleri	5
2.2 İletken polimeriler	6
2.3 Pirool ve Polipirool	8
2.3.1 Polipiroolin sentezi	8
2.3.2 Polipiroolün iletkenliğini etkileyen faktörler	11
2.4 Kobalt Metali	11
2.5 Spektroskopik yöntemler	12
2.5.1 Termogravimetrik analiz (TGA)	12
3. DENEYSEL KISIM	13
3.1 Deneysel yöntem	13
3.2 Elektrokimyasal hücre	13
3.2.1 Çalışma elektrodu	13
3.2.2 Yardımcı elektrot	13
3.2.3 Referans elektrot	14
3.3 Çalışma Koşulları	14
3.3.1 Kullanılan kimyasal malzemeler	14
3.3.2 Çalışma elektrodunun hazırlanması	15
3.3.3 Karbon destekli PPy destek maddesinin sentezi	15
3.3.4 Kobalt katalizörünün hazırlanması	15
3.3.5 Karbon destekli PPy destek maddesi mürekkebinin hazırlanması	15
3.3.6 Karbon destekli kobalt katalizörü mürekkebinin hazırlanması	16
3.3.7 Karbon destekli PPy ve kobalt katalizörü mürekkebinin uygulanması	16
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	17
4.1 Platin elektrot üzerinde oksijenin indirgenmesi	17
4.2 %15PPy-Co/C elektrodunun elektrokimyasal davranışları (Azot ortamı)	18
4.2.1 %15PPy-Co/C elektrodunun oksijen indirgenmesinde Azot ortamında sıcaklık etkisinin incelenmesi	18
4.3 %5PPy-Co/C Elektrodunun elektrokimyasal davranışları (Azot ortamı)	19

4.3.1 %5PPy-Co/C elektrodunun Oksijen indirgenmesinde Azot ortamında sıcaklık etkisinin incelenmesi	19
4.4 Co/C elektrodunun elektrokimyasal davranışları (Azot ortamı)	20
4.4.1 Co/C elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi ....	20
4.4.2 %15 PPy-Co/C, %5PPy-Co/C ve Co/C katalizörlerin 75 <sup>0</sup> C karşılaştırılması (Azot Ortamı)	21
4.5 %15PPy-Co/C elektrodunun elektrokimyasal davranışları (O <sub>2</sub> Ortamı)	22
4.5.1 %15PPy-Co/C elektrodunun oksijen indirgenmesinde sıcaklığın etkisi (Oksijen ortamı)	22
4.6 %5PPy-Co/C elektrodunun elektrokimyasal davranışları (O <sub>2</sub> ortamı)	23
4.6.1 %5PPy-Co/C elektrodunun oksijen indirgenmesinde sıcaklığın etkisi (Oksijen ortamı)	23
4.7 Co/C elektrodunun elektrokimyasal davranışları (Oksijen ortamı)	24
4.7.1 Co/C elektrodunun oksijen indirgenmesinde sıcaklığın etkisi (Oksijen ortamı)	24
4.7.2 %15 PPy-Co/C, %5PPy-Co/C ve Co/C katalizörlerin 75 <sup>0</sup> Cde karşılaştırılması (Azot ve oksijen Ortamı)	25
4.8 %15 PPy-Co/C katalizörünün Azot ve Oksijenli ortamda 75 <sup>0</sup> C'de karşılaştırılması	26
4.9 %5 PPy-Co/C katalizörünün Azot ve Oksijenli ortamda 75 <sup>0</sup> C'de karşılaştırılması	27
4.10 Co/C katalizörünün Azot ve Oksijenli ortamda 75 <sup>0</sup> C'de karşılaştırılması	28
4.11 Tafel Analizleri	32
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	33
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	38

## **KISALTMALAR**

**PPy** : Polipirol

## TABLO LİSTESİ

## Sayfa No

<b>Tablo 1.1</b> Yakıt pili çeşitlerinin özellikleri verilmiştir.[4] .....	4
<b>Tablo 4.1</b> Camsı karbon elektrodu destekli %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda $\Delta H^*$ aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi.....	29
<b>Tablo 4.2</b> Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda $\Delta H^*$ aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi.....	31
<b>Tablo 4.3</b> Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C ,%5PPy-Co/C ve Co/C katalizör sistemlerinin transfer katsayıları. 75 °C, 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20mV.s <sup>-1</sup> .....	32

## ŞEKİL LİSTESİ

## Sayfa No

Şekil 1.1 Yakıt pili çalışma şeklini gösteren düzenek.[5].....	6
Şekil 2.1 Polipirrolün oluşum mekanizması.....	9
Şekil 2.2 Kobalt Pourbax Diyagramı.....	12
Şekil 4.1 Camsı karbon elektrodu destekli Pt-ETEK/C elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	17
Şekil 4.2 Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C katalizörün oksijenin indirgenmesinde N <sub>2</sub> ortamında sıcaklığın etkisi. 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	18
Şekil 4.3 Camsı karbon elektrodunda %5PPy-Co/C katalizörün oksijenin indirgenmesinde N <sub>2</sub> ortamında sıcaklığın etkisi. 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	19
Şekil 4.4 Camsı karbon elektrodunda Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde N <sub>2</sub> ortamında sıcaklığın etkisi 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	20
Şekil 4.5 Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C , %5PPy-Co/C ve Co/C katalizörlerin oksijenin indirgenmesinde N <sub>2</sub> ortamında 75 <sup>0</sup> C’de karşılaştırılmaları. 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	21
Şekil 4.6 Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi.(O <sub>2</sub> ortamı) 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	22
Şekil 4.7 Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi.(O <sub>2</sub> ortamı) 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	23
Şekil 4.8 Camsı karbon elektrodunda Co/C elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi(O <sub>2</sub> ortamı) 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	24
Şekil 4.9 %15 PPy-Co/C, %5PPy-Co/C ve Co/C katalizörlerin 75 <sup>0</sup> Cde karşılaştırılması (Azot ve oksijen Ortamı) 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	25
Şekil 4.10 Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde 75 <sup>0</sup> C de O <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> ortamında karşılaştırılması. 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	26
Şekil 4.11 Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde 75 <sup>0</sup> C de O <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> ortamında karşılaştırılması. 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	27
Şekil 4.12 Camsı karbon elektrodunda Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde 75 <sup>0</sup> C de O <sub>2</sub> ve N <sub>2</sub> ortamında karşılaştırılması. 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	28
Şekil 4.13 Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	29
Şekil 4.14 Camsı karbon elektrodu destekli %5PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M HClO <sub>4</sub> , v=20 mV.s <sup>-1</sup> .....	30

# PEM YAKIT HÜCRELERİNDE PLATİNSİZ METAL NANOKOMPOZİT KATALİZÖRLER

## ÖZET

Yakıt pili genel olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren güç sistemleridir. Yakıt pillerinde yakıt olarak çeşitli maddeler kullanılmaktadır. Alkoller yüksek reaktiflik oranları, sıvı çözeltilerdeki çözünürlükleri ve kolay yük depolama kabiliyetleri nedeniyle özellikle tercih edilir. Yakıt seçiminin önemli olmasının yanında katalizör seçimine de çok önemlidir. Katalizör sisteminin yakıt maddesi ile reaksiyon vermemeli, yüksek aktiviteye sahip olmalı ve önemli bir parametre ucuz olmalı. Platin ve platin gibi değerli metaller pahalı olmasından dolayı yakıt pili için bir dezavantaj olmaktadır. Bunlara alternatif iletken maddeler geliştirilmiştir.

İletken polimerler konjuge çift bağ içermelerinden dolayı yarı iletken sınıfında yer alırlar. Bu nedenle elektrokimyasal prosesler için de kullanılmaktadır. İletken polimerlerden biri olan Polipirol iletkenliğinin iyi olması, hava ortamında stabil kalması ve dayanıklılığından dolayı seçilmiştir.

Bu çalışmada yakıt pilleri ünitesinin katot bölümü için geliştirilen katalizör sistemi incelenmiştir. Camsı karbon elektrodu üzeri için sentezlenen ve destek maddesi olarak kullanılan PPy incelenmiştir. Bu PPy destek maddesi üzerine katalizör olarak kobalt metali uygulanarak oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için incelenmiştir. Oksijenin indirgenmesindeki katalitik özellikleri döngülü voltametri ile ölçülerek ve elektrolit olarak perklorik asit varlığında ölçümler alınmıştır. Yapılan çalışmada katalizör sistemlerini oksijen indirgenmesinde sıcaklığın etkisi belirtilmiştir. Sentezlenerek hazırlanan destek maddesi polipirol sisteminin TGA ve FT-IR analizleri de yapılmıştır.



# **THE NON-PLATINIUM METAL NANOCOMPOSITE CATALYSTS IN PEM FUEL CELLS**

## **SUMMARY**

In a general view, fuel cell is the power system that turns the chemical energy into electric energy. In fuel cell different kinds of substances are used as fuel. The alcohol is especially preferred because of its high reactive rate, resolution in its and the ability to carry weight. Apart from the fuel selection the catalyst selection is also important. The catalyst system must not give reaction against the fuel, must have a high activity and the most important parameter is that it must be cheap. Platin and such precious metals are not preferred because of their price. And this is a disadvantage. Alternatively, conductor substances are improved. The conductor polymers are classified as semiconductors because of the fact that they include conjugate double band. That is why they are used for the electrochemical processes. Polypyrrole, one of the conductor polymers, is preferred because it has a high conductance, its ability to stay stable in open-air and its endurance.

In this work, the catalyst system which is improved for the cathode part of the fuel cell unit is analysed. PPY, that is synthesised for the vitreous carbon electrode and used as the supported material, has been analysed. Onto this PPY support substance cobalt metal is applied and this oxygen reaction is analysed. Catalytic of specific in oxygen reduction reaction was measured with cyclic voltametry and in the media of perchloric acid. In this work, in the reduction of oxygen on catalyst system the effect of temperature is specified. Additionally, the supporting material that is prepared at the end of synthesis of polypyrrole system's TGA and FT-IR are analysed.

# 1 GİRİŞ VE AMAÇ

Yakıt pilleri temiz, çevreye zarar vermeyen, yüksek verime sahip ve yakıt türüne karşı esnek enerji dönüştürücüleridir. Bir buhar kazanı veya türbin kullanılmadan, sadece kimyasal reaksiyon ile elektrik enerjisi üretilir. Hidrojen (H<sub>2</sub>) ve oksijen (O<sub>2</sub>) arasındaki elektrokimyasal reaksiyon ile elde edilen ve toplam verimlilikleri % 80'lere kadar ulaşabilen yakıt pilleri, sürekli çalışan piller veya elektrokimyasal makinalar olarak da bilinir. Başlangıçta uzay araçlarını güçlendirmek için geliştirilen yakıt pilleri, temiz enerji üretimi ve yüksek verimleri ile enerji tasarrufu sağlayan bir güç kaynağı olarak, gelecekteki enerji sektörü için ümit vermektedir. Yakıt pillerinin işlevsel anlamda bilinen normal tersinir bataryalardan farkı, bataryalarda iki şarj arasında belirli bir elektrik enerjisi geriye alınmasına karşı, yakıt pillerinde oksitleyici ve yakıtın pilden geçtiği süreç içinde elektrik enerjisi üretiminin devam etmesidir. Atık olarak su ve ısı elde edilmesi ve özellikle minimum seviyedeki emisyonları yakıt pillerinin avantajları arasındadır.

Yakıt pillerinin verimlerinin artırılması;

- a. Gaz yakıt-elektrot-elektrolit temas yüzeylerinin artırılması (ör. gözenekli elektrot kullanımı),
  - b. Elektrotlarla birlikte veya elektrotlar üzerinde katalizörlerin kullanımı,
  - c. Daha uygun elektrolitin bulunması,
  - d. Basıncın artırılması,
  - e. Sıcaklığın artırılması,
  - f. Uygun yakıtın ya da yakıt değişikliğinin sağlanması,
- gibi faktörlere bağlıdır.

Halen sınırlı bazı alanlardaki güç ihtiyacını karşılamakta olan yakıt pilleri, hidrokarbon yakıtları ve oksitleyici olarak da havayı kullanan tiplerinin geliştirilmesiyle, yakın bir gelecekte otomotiv alanında ve günümüzün geleneksel

güç kaynaklarına ciddi bir rakip olması beklenmektedir. Yakıt pillerinin temiz taşıt teknolojisinde devrim yapacağı iddia edilmektedir.

Proton geçirgen membran teknolojisine (PEM, Polymer Electrolyte Membrane) sahip düşük sıcaklıkta yakıt hücrelerinin uygulamasını sınırlayan temel problemlerin çözülmesi gerekmektedir. Katalizör olarak kullanılan malzemelerin günümüz şartlarına göre çok pahalı olması, yakıt pilleri teknolojisi için bir dezavantaj olmaktadır. Katalizör olarak başta Platin (Pt) metali olmak üzere pek çok pahalı ve değerli element kullanılmaktadır. Bu problemin giderilmesi için Pt elementine karşı Pt'nin aktivitesine ulaşmak amacıyla geliştirilen iletken malzemeler ve iletken polimerler kullanılmaktadır.

Literatürde iletken polimerler ve iletken polimerlerden Polipirol ve metal desteği olan Kobalt anlatılmıştır. Bu katalizör maddelerinin yakıt hücrelerinde oksijen indirgenme reaksiyonuna karşı gerçek özgül aktiviteleri platininkine çok yakınlık göstermektedir.

Bu çalışmanın amacı; oksijen indirgenme reaksiyonunda kullanılmak üzere değerli ve pahalı Pt elementine karşı geliştirilen polimer destekli katalizörlerin aktivitelerini inceleyip karşılaştırmaktır. Çeşitli karbon destekli iletken polimer maddeleri kimyasal olarak sentezlenmiştir.

Sentezlenen katalizörler karbon malzemelere depolanarak hazırlanmış ve oksijen indirgenme reaksiyonundaki elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Bu çalışmada voltametrik yöntemler kullanılmıştır. Hazırlanan katalizör sistemlerinin oksijen indirgenme reaksiyonunun kinetiği potansiyel tarama hızı ve sıcaklığın etkisi ile incelenmiştir.

## 2 GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

### 2.1 Yakıt pilleri

Yakıt pilleri, 1839'da keşfedilmiş, 1932'de üzerinde gelişmeler sağlanmış ve 1952 yılında NASA tarafından uzay çalışmalarında enerji sağlayıcı olarak kullanılan yakıt pilleri, 1960'lı yıllarda ilk yakıt hücreli traktör yapımı ile kara ulaşımında kullanıma sunulmuş 1980'li yıllarda yakıt hücreli tren, 1990'lı yıllarda yakıt hücreli denizaltı ve uçak ile gelişim göstermiş son yıllarda kara araçlarında ve güç santrallerinde yaygın araştırma ve uygulama konusudur.

Yakıt pili güç sistemlerine karşı ilginin giderek artması, temiz çevre, küresel ısınma, enerji kaynaklarının tükenmeye yüz tutması ve var olan kaynakların politik olarak kararsız bölgelerde bulunması gibi nedenlerden kaynaklanmaktadır. Hidrojence zengin herhangi bir madde potansiyel bir yakıt kaynağı olabilir. Bunlar; doğal gaz, petrol türevleri, sıvı propan ve gazlaştırılmış kömür gibi fosil kökenli yakıtlar veya etanol, metanol ya da hidrojen gibi yenilenebilir yakıtlar olabilir. Oksijenle hidrojenin reaksiyonu su ürettiğinden, bu reaksiyondan kirlenici ürün çıkışı söz konusu değildir. [1-3].

Yakıt pilleri, bünyesinde kullanılan elektrolitin cinsine göre çeşitli isimler alır. Bunlar;

Fosforik asit yakıt pili

Katı oksit yakıt pili

Erimiş karbonat yakıt pili

Polimer elektrolit yakıt pili (PEM)

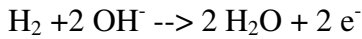
Alkali yakıt pili

**Tablo 1.1** Yakıt pili çeşitlerinin özellikleri verilmiştir.[4]

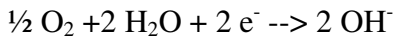
	<b>Fosforik Asit Yakıt Pili</b>	<b>Katı Oksit Yakıt Pili</b>	<b>Erimiş Karbonat Yakıt Pili</b>	<b>Polimer Elektrolit Yakıt Pili</b>	<b>Alkali Yakıt Pili</b>
<b>Elektrolit</b>	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yittria (YSZ)	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit
<b>Elektrolitteki Taşıyıcı</b>	H <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup>	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>
<b>Hücre Materyali</b>	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslanmaz Çelik, vb.	Karbon	Karbon
<b>Güç Yoğunluğu (W/kg)</b>	120-180	15-20	30-40	350-1500	35-105
<b>Yakıt Türü</b>	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub> , Hidrokarbonlar	H <sub>2</sub>
<b>Sıcaklık</b>	200 °C	1 000 °C	600-700 °C	80 °C	80 °C
<b>Güç Üretim Verimi</b>	% 37-42	% 60-70	% 45-60	% 60	% 42-73
<b>Uygulama Alanları</b>	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs)	Ticari Uyg., Sanayi Uyg., Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları

Bir Yakıt pilinde;

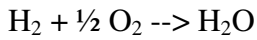
(Anot) Hidrojen elektrotunda;



(Katot) Oksijen elektrotunda;



ve Toplam;



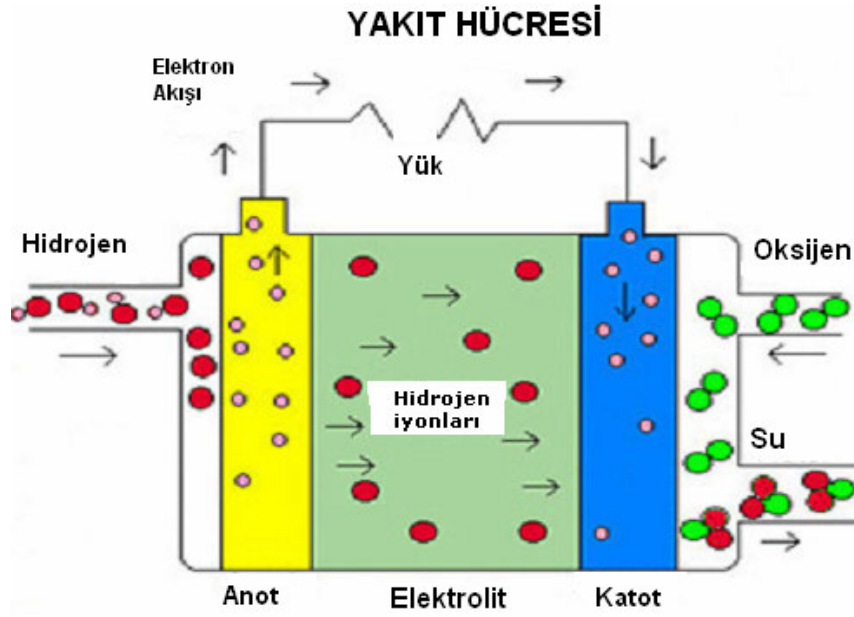
kimyasal reaksiyonları olmaktadır.

### 2.1.1 Yakıt pillerinin çalışma prensipleri

Hidrojen, anot elektrotta, oksijen ise katot elektrotta gönderilir. Anot elektrotta gönderilen hidrojen molekülü, anot üzerinde yer alan kanalcıklardan geçerken elektron bu molekülden ayrılır ve molekül iyon yapıya dönüşür.

Elektron geçişine izin vermeyen elektrolit yalnızca hidrojen iyonunun geçişine ve katot elektrotta ulaşmasına izin verir. Elektron ise harici bir devreden katoda iletilir. Katotta buraya gönderilen O<sub>2</sub> elektrolit üzerinde gelen hidrojen iyon ve dış devreden gelen elektron reaksiyona girerek çevrim tamamlanır. Açığa ise emisyon olarak saf su çıkar. Dış devre üzerindeki elektron hareketi ise elektrik akımını oluşturur. Bu akım doğru (DC) bir akımdır. Reaksiyon sonucu ayrıca ısı enerjisi de elde edilir. Yakıt pillerinde reaksiyon hızını arttırmak için katalizör kullanımı da söz konusudur.

Yakıt pilinde anot, katot ve elektrolitten oluşan her bir birime “Membran Elektrot Birimi” (MEA, Membrane Electrolyte Assembly) denir. Her bir MEB’den sağlanan elektriksel gerilim değeri 1.2 volt seviyelerinde iken bu değer gerçek değer olarak 1 voltun altına düşer. Yüksek gerilim elde etmek için ise her bir MEA seri olarak bağlanır ve istenilen gerilim düzeyine ulaşılır. Bu sisteme Yakıt Pili Ünitesi adı verilir. Daha yüksek akım elde etmek içinse temelde yüksek akımlara ulaşmak için reaksiyona giren molekül sayısını arttırmak gereklidir. Bu ise anot, katot ve elektrolit yüzeylerinin arttırılması ile sağlanır.[2]



**Şekil 1.1** Yakıt pili çalışma şeklini gösteren düzenek.[5]

Bugün yakıt hücrelerinin birkaç çeşidi, polimer elektrolit yakıt hücreleri( PEFCs polymer electrolyte fuel cells ) sıfır emisyon araçlar için yüksek potansiyelde bir güç kaynağı olarak bilinmektedir. Ancak ticari olarak uygulanabilir olması için PEFCs, yakıt hücresi elektrotlarında platin ve platin destekli katalizörlerin yüksek maliyetinden dolayı sorunlar ortaya çıkmaktadır. [3,6]

Değerli metal katalizörleri, karbon destekli Pt, 80-100 °C sıcaklık aralığında oksijen indirgenmesi ve yakıt oksidasyonu için kullanılmaktadır. Yüksek maliyetin yanı sıra PEFCs yetersiz performans dayanıklılığı, katot katalizöründen kaynaklı, katalizör taşınımı, elektrot aktif yüzey alanının eksikliği ve destek karbonun korozyonu gibi etkilerden problem yaşamaktadır. [7,8]

## 2.2 İletken polimeriler

Yaygın olarak kullanılmakta olan naylon, lâstik, plâstik ve polivinil klorür (PVC) bilim adamlarının tamamen yapay malzeme üretme çalışmalarının sonucunda ortaya çıkmıştır. Plastikler bilimsel adıyla polimerler iş yerlerinden evlere, evlerden sokaklara kadar pek çok yerde kullanılmaktadır. Polimerler, monomer adı verilen küçük moleküllerin art arda dizilmesiyle oluşan uzun zincirli yapılardır. Yani Polimer malzemeler birbirine benzer küçük molekül birimlerinin zincir şeklinde birbirine eklenerek meydana getirdiği dev moleküllerden oluşur. Bu moleküller

naylon poşetlerden, araba lâstiklerine; çocuk oyuncaklarından, kışın giydiğimiz botların tabanlarına kadar pek çok şeyin temel yapısında yer alır. Polimerler ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi olan maddeler olarak bilinirler ve bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. 1970’li yıllarda, Shirakowa rastlantısal olarak poliasetileni üretti. Yakın bir zaman önce poliasetilen filminin bazı maddelerle katkılanarak metalik özellik gösterdiğinin belirlenmesi ile iletken malzeme olarak da kullanılabilceğı düşünölmüştür. Daha sonra Heeger ve Mac Diarmid bu polimeri bir biçimde oksitlemeyi, yani “dop etmeyi” başardılar. Böylece, birdenbire bu yalıtkan malzemenin iletken hale gelebildiğı ortaya çıktı. Sonraları poliasetilenle yapılan çalışmalar, yerini doğrudan sentez sonucunda iletken hale gelebilecek malzemelere bıraktı. İletken polimerler, 1979’lu yıllardan beri bilinen ve uygulamaları olan malzemelerdir. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğere üstün özellikleridir.[7] Metaller elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde grubunu oluşturur. Ancak metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimer gibi şekillendirilemezler. Korozyon metaller için bir başka sorundur. Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini polimerin özellikleriyle birleştirerek tek bir malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma noktası olmuştur.

1979’da polipinöl denen malzemenin, elektrolitik yöntemlerle elektrot üzerinde üretildiğinde kendiliğinden iletken hale geldiğı saptandı. Bir süre sonra da pirol ve tiyofen adı verilen malzemelerin türevlerinden iletken maddelerin sentezlenmesi gerçekleştirildi. Bu polimerler, bazı özel uygulamalar için, örneğinin, ikincil pillerin üretiminde kullanılıyordu. İkincil pillerde polimeri elektrot olarak kullanmak, gaz ya da kimyasal algılayıcılar (sensörler) yapmak, ışığı dışarı yayan cihazlar üretmek gibi alanlarda uygulanmaktadır. Örneğinin iletken polimerler, çok düşük akımlar üretmeleri ve çok uzun ömürlü olmaları nedeniyle kalp pillerinde elektrot olarak kullanıldılar. Yine bu malzemelerin elektromanyetik kalkanlamada kullanılabilceğı anlaşıldı. Radyo frekansı ya da kızılötesi dalgalar, gönderilen bütün radyasyonu emdikleri için bu polimerler radar dalgalarına karşı görünmez cihazların yapımında kullanıldı. İletken polimerlerin bir diğere kullanım alanı da “akıllı pencereler”in üretimi oldu. Belirli bir kalınlığın altında üretilen iletken polimerlerde, polimere uygulanan



gerilime göre malzeme renk değiştirebiliyor, dolayısıyla camın ışık geçirgenliği güneşe göre ayarlanabiliyor.[9]

### **2.3 Pirol ve Polipirol**

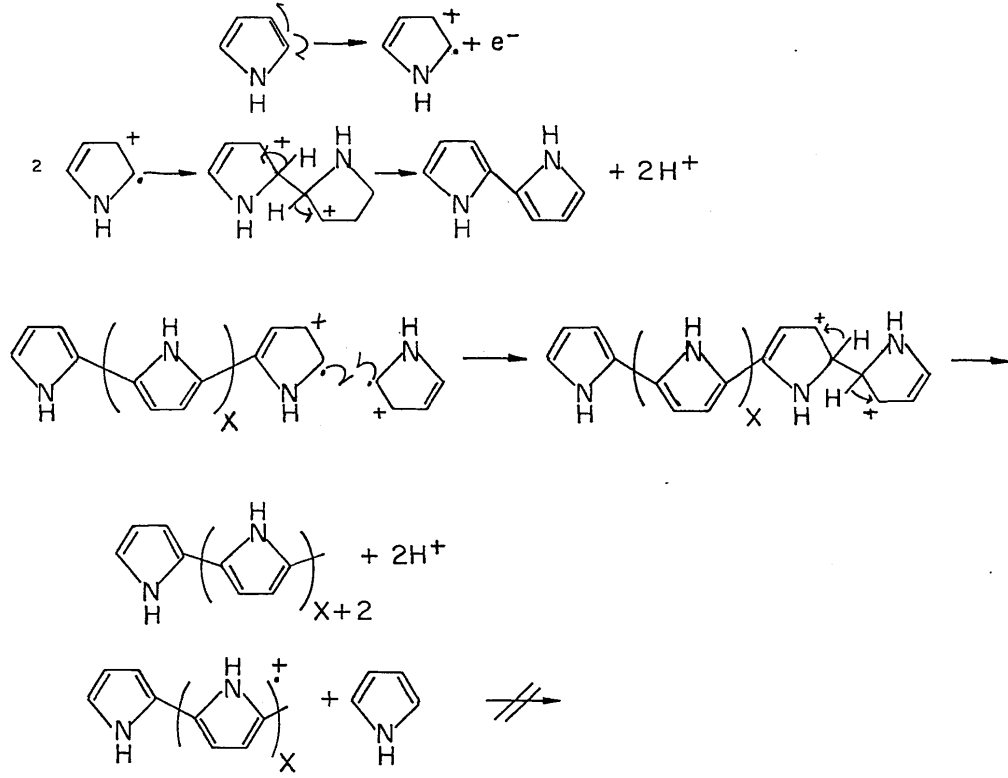
Elektriksel iletkenliği olan polimerler elektronik özelliklerinden dolayı son 20 yılda çok dikkat çekmektedirler. Bilinen tüm iletken polimerlerden biri olan polipirol en iyi mekanik özellikleriyle hetero ve homo polimerlerin iletkenliği açısından uzun süreli dayanıklı olmasından dolayı ticari uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır.

Pirol ilk olarak 1916'da siyah pirol diye bilinen bir amorf tozu veren H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile pirolin oksidasyonu ile polimerleştirilmiştir. Polipirol kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenmektedir. Pirolin elektrokimyasal sentezi Dall'Olio nin çalışmasıyla başlamıştır. Dall'Olio bir Pt elektrot üzerinde sülfirik asit çözeltisinde pirolin elektrokimyasal oksidasyonu ile pirol siyahlıkları elde etmiştir.[10] 1979 da polipirolün sentezi için iletkenliğe etki edecek ve arttıracak maddelerin kullanılması büyük gelişmeler göstermiştir ve o zamandan beri bu maddelerin geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır.

Son zamanlarda araştırmalar polipirolin fiziksel özelliğinin geliştirilmesi üzerinde durulmuştur. (rneğin dayanıklılığı veya mekanik özellikleri gibi). Böylelikle znebiyen polipiroler bazı geliştirilen tekniklerle mevcuttur. Bunlara karıştırma veya karma oluşumda denebilir. Tüm bu olanaklar polipirolin atmosferik dayanıklılığın gelişmesinin yanı sıra özel teknolojik uygulamalarda kullanımı için mümkündür. Örneğin sensörler, bataryalar, moleküler cihazlar veya modifiye edilmiş elektrotlar gibi. [9, 11]

#### **2.3.1 Polipirolin sentezi**

Polipirolin sentezi için kullanılan 2 temel metot vardır. Bunlar elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyon olarak isimlendirilir. Kimyasal metodun en temel avantajı düşük maliyette istenilen miktarda madde üretimine bağlı olmasıdır bunu elektrokimyasal metod ile başarmak zordur. şekilde[11] polipirolün oluşum mekanizması gösterilmiştir.



**Şekil 2.1** Polipirolün oluşum mekanizması

### 2.3.1.1 Polipirolün kimyasal sentezi

Pirol ilk olarak 1916'da kimyasal olarak organik çözücülerde çözünmeyen yapı olarak polimerleştirildi. Genelde siyah pirol tozları ozon, nitrik asit, demir klorit, kurşundioksit, asetik asitte  $H_2O_2$  içeren oksidasyon maddelerinin varlığında hazırlanmaktadır. Peroksit veya hazırlanan kimyasal metodlar  $10^{-10}$ - $10^{-11}$  S.cm<sup>-1</sup> iletkenliği ile oksidatif maddelerde başarılı biçimde sonuçlanmıştır. Bu yalıtkan polipiroler halojenik elektron alıcılarla doplanabilir veya yüklenebilir. Örneğin brom ve iyot  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> de sabit bir iletkenliğe ulaşmıştır.

Asit veya peroksit yalıtkan maddelerinde hazırlanan polipirolerin düşük iletkenliği polimerdeki pirol halkalarının yüksek doyumluk derecesiyle ilişkilidir. Bu durum ya Hidrojen doyumluğu yada Oksijene katılmasıyla açıklanabilir.

Pirol polimerizasyonu için kullanılan oksidasyon maddelerinden biri oksidatif geçiş metal iyonlarıdır. Bunlara örnek olarak  $FeCl_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Fe(ClO_4)_3$ ,  $Fe(SO_4)_3$ ,  $K_3Fe(CN)_6$ ,  $FeBr_3$ ,  $CuCl_2$ ,  $CuBr_2$  gibi maddeler verilebilir. Bunların iletkenliği 200

ile  $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>'dir. Demir tuzları yüksek iletken polipirol komplekslerinin kimyasal sentezi için kullanılan en genel oksidantlardır.

Geçiş metal iyonu, elektron alıcı, başlatıcı zincir adımı pirolin II sistemi ile bir alıcı-verici kompleksi oluşturur.

Genelde polimer iletkenliği sentezin sıcaklığı, reaksiyon zamanı, çözücü, oksidant maddenin konsantrasyonu ve monomerin bir fonksiyonu olarak değişiklik gösterir. Buna göre FeCl<sub>3</sub>'ün pirolün polimerizasyonu için optimum reaktant Fe(III)/monomer oranı yaklaşık olarak 2.4 olarak belirlenmiştir.[12] Ayrıca iletkenliği FeCl<sub>3</sub>ün metanol çözeltisinde sentezlenen polipirolün 190Scm<sup>-1</sup> olarak belirtildi.[13]

### **2.3.1.2 Polipirolün elektrokimyasal sentezi**

Polipirol için bulunan tüm metodlar arasında elektrokimyasal prosedür yüksek iletkenliğe sahip polipirolleri elde etmek için en kullanışlı metottur. Polipirolün elektrokimyasal sentezinin genel detayları diğer iletken polimerlere benzerdir. Örneğin politiyofen veya polifuran gibi. Basit bir elektrokimyasal hücrede bir anodik akımın akışı (çözücü, bir elektrolit ve monomer (pirol) içeren bir çözelti) yükseltilebilir. Bu durumlarda pirolün elektrokimyasal polimerizasyonu hızlı bir prosedür olmaktadır yani anodik akımın başlamasından kısa bir zaman sonra elektrot polimerik bir film ile kaplanır. Deneysel şartlar zor değildir çünkü ortamın basıncı ve sıcaklığında ve sulu çözeltide çalışılır.

Polipirolün elektrokimyasal sentezinin diğer sentezlere göre bazı avantajları bulunmaktadır. Elektrokimyasal sentezler elektrot yüzeyinde iletken polimerin doğrudan aşılmasına olanak sağlar. Monomerik oksidasyon için gerekli olan elektriksel potansiyel doplu yada yüklü polimerden daha yüksek olduğu için polimer direk olarak polimer durumundan elde edilir. Sonuç olarak iletken polimerlerin özellikle PPy 'ün elektrokimyasal olarak sentezi hızlı, kolay ve temizdir çünkü katalizör yoktur ve çözücü olarak su kullanılır.

Pirolin elektrokimyasal polimerleşmesi ile ilişkili 2 temel problem ortaya çıkmaktadır. Bunlardan birincisi, PPy nin üretiminde büyük miktarlar kullanılmasıdır. İkinci problem, sentezin durumuna göre polimerin özelliklerini düzeltmedeki zorluklardır.[14, 15]

### **2.3.2 Polipirolün iletkenliğini etkileyen faktörler**

Elektrokimyasal ve kimyasal olarak polipirolün iletkenliğini etkileyen bazı etkenler vardır.

#### **2.3.2.1 Sıcaklık etkisi**

Metallerde ve metalik özellik gösteren maddelerde iletkenlik sıcaklık artışı ile azalmaktadır. Bunun aksine yalıtkanlarda ise sıcaklık artışı ile iletkenlik artmaktadır. Polipirolün iletkenliğinin düşük sıcaklıklarda daha yüksek olduğu ortaya çıkmıştır. Örneğin düşük sıcaklıklarda (0- 5 °C) demir tuzları sulu çözeltide en iyi iletkenliği elde etmek için kullanılır. Buna benzer bir davranış organik çözücülerde pirolün kimyasal oksidasyonunda araştırılmıştır.[16]

#### **2.3.2.2 Çözücü etkisi**

Machida ve çalışma grubu tarafından yapılan bir araştırmada polipirolün iletkenliği farklı çözücüler kullanarak karşılaştırılmıştır. Pirol polimerizasyonunda kullanılan çözücünün su ve alkol gibi gruplardan oluşması iletkenliği artıran etmenler olduğu ortaya çıkmıştır. Metil alkol kullanımında ise en iyi iletkenlik değerine ulaştığı görülmüştür.[17]

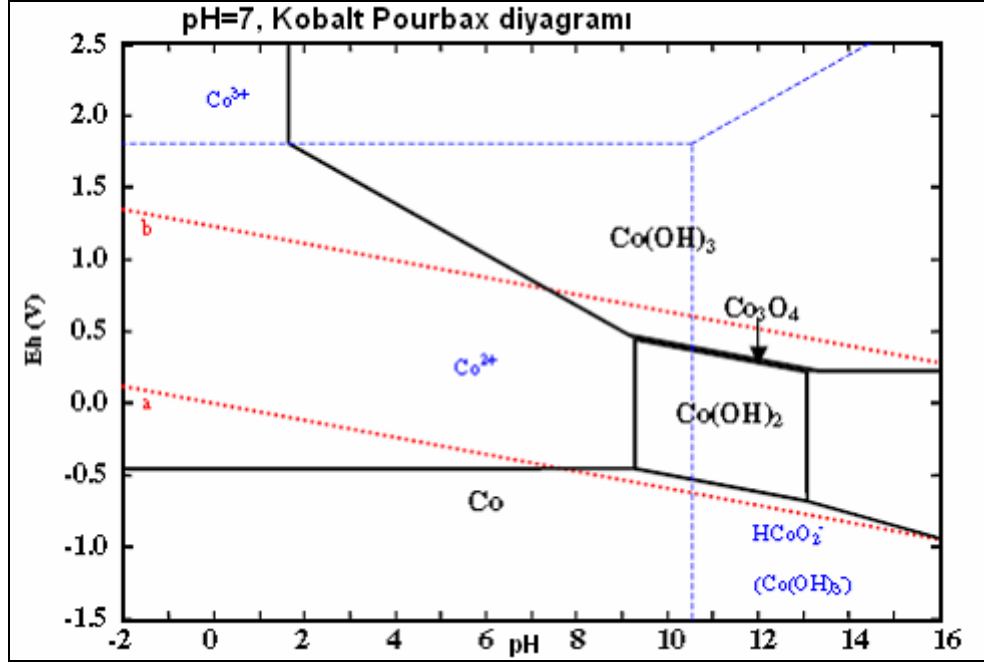
#### **2.3.2.3 Oksidant etkisi**

Oksidant etkisi polipirol'ün iletkenliğine etki eden önemli bir unsurdur. İyi bir oksidant maddesi olan demir tuzlarının konsantrasyonundaki artış polipirolün iletkenliğinin düşmesine sebep olur. Buna sebep bazı ikinci veya yan ürünün kopolimerizasyonundan dolayı denebilir.[18]

## **2.4 Kobalt Metali**

Kobalt parlak, sert ve gümüş-gri bir metaldir. Kobalt çeşitli maden cevherinde bulunur. Saf kobalt doğada bulunmaz ama bileşikleri pek çok formda doğal olarak meydana gelir. Kobaltın küçük miktarları kayalar, toprak, su, bitkiler ve hayvanlarda bulunur. Kobalt manyetik çelikler, paslanmaz çelikler ve gaz ve jet tribünlerinin yapımında kullanılan alaşımlarda kullanılır. Kobalt metali görünüşleri, sertliği ve

oksidasyona olan direncinden dolayı elektrokaplama sıklıkla kullanılır. Kobalt demir, nikel ve diğer metallerle alaşımlar oluşturur. [19]



Şekil 2.2 Kobalt Pourbax Diyagramı

## 2.5 Spektroskopik yöntemler

### 2.5.1 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA) sıcaklık değişimine bağlı olarak bir örnek üzerindeki madde kayıplarını belirlemek için yapılan bir çeşit analizdir. TGA analizinde sıcaklık, sıcaklık değişimi ve ağırlık önemli bir parametredir. TGA genel olarak maddelerin örneğin polimerlerin bozunma sıcaklığını belirlemede maddede absorplanan nem içeriğini, maddedeki organik ve inorganik bileşiklerin seviyesini, patlayıcıların bozunma noktalarını ve kalan çözücülerini tayin etmede kullanılır. Ayrıca, yüksek sıcaklık oksidasyonundaki korozyon kinetiğini anlamada yardımcı olur. Analiz genel olarak örnekle dolu bir kap ile yüksek ve doğru hassasiyetli bir terazi içerir. Örnek sıcaklık ölçme düzenekli ısıtılmış küçük bir fırına yerleştirilir. Ortam, istenmeyen reaksiyonlar yada oksidasyonu engellemek için inert bir gaz ile temizlenir. Bir bilgisayar cihaz kontrolü için kullanılır. Analizler, sıcaklığın kademeli olarak artırılmasıyla uygulanır ve sıcaklığa karşı ağırlık eğrileri oluşur. Elde edilen bilgilerden sonra, grafik ve diğer işlemler yapılır. [20].

### **3 DENEYSEL KISIM**

#### **3.1 Deneysel yöntem**

Deneysel çalışmamız süresince tüm elektrokimyasal ölçümler PGZ-402 impedans spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel yöntem olarak döngülü voltametri kullanılmıştır. Kimyasal olarak sentezlenen karbon ve polimer destekli katalizör sistemlerinin katalitik aktivitelerinin ölçülmesinde çalışma elektrodu üzerine iki sınır potansiyel değerinin zamanın lineer fonksiyonu olarak uygulanmasıyla elde edilen döngülü voltametri yöntemi kullanılmıştır.

#### **3.2 Elektrokimyasal hücre**

Deneyslerimizde elde edilen katalizör sistemleri üzerinde oksijen indirgenme ölçümleri 50 cm<sup>3</sup> kapasiteli, beş boyunlu, çeşitli sıcaklıklarda çalışabilmesi için bir termostata bağlı çift cidarlı pyreks hücre içerisinde ölçümler yapılmıştır. Bu beş boyunlu hücrenin orta girişi çalışma elektrodu için çevresi ise referans elektrot, yardımcı elektrot ve gaz giriş çıkışları için kullanılmaktadır.

##### **3.2.1 Çalışma elektrodu**

Üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur. Çalışma elektrotları incelenen reaksiyonun türüne göre farklılık göstermektedir. Organik reaksiyonların kinetiği ve mekanizması için küre disk veya levha şeklinde ki elektrotlar kullanılmaktadır. Çalışma elektrodu çözücü veya çözelti bileşenleri ile herhangi bir reaksiyon vermemelidir.

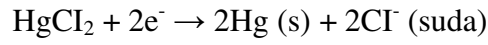
##### **3.2.2 Yardımcı elektrot**

Dış devreden akım geçmesini sağlayan elektrottur. Aynı zamanda çalışma elektrodu üzerinde elektrik alanı yığınlarının simetrik bir dağılıma sahip olmasını sağlar. Bu tel

örgü veya spiral şeklinde olabilir. Ayrıca yardımcı elektrodun yüzey alanı, çalışma elektrodun yüzey alanından büyük olmalıdır

### 3.2.3 Referans elektrot

Çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmemizi sağlayan elektrottur. Hücreden ayrı bir hazne içine konularak Luggin köprüsü ile hücreye bağlanmıştır. Çalışmalarımızda kullandığımız referans elektrot Hg/HgCl<sub>2</sub>/KCl (NHE 244mV) elektrottur. Kalomel yarı hücresinde elektrot şöyledir:



Kullanılan referans kalomel elektrodun standart hidrojen elektroda karşı potansiyeli oda sıcaklığında ve doymuş KCl içinde 0,244 V dur.

Elektrot ince kalomel ile kaplanmış elementel cıvadan oluşur (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Bu kalomel KCl ile sature edilmiş sulu (akışkan) solüsyon ile temas halindedir.

(Cl<sup>-</sup> iyonunun değişmemesi için KCl ile saturasyonu sağlanır.)

### 3.3 Çalışma Koşulları

Ölçümlerde temizlik faktörü çok önemlidir. Çünkü kirletici etkenler metalik katalizörlerin yüzeyi üzerinde adsorbe olarak aktif merkezleri bloke ederler ve böylece elektrokatalitik aktivite reaksiyon mekanizmasını önemli ölçüde değiştirirler. Bu nedenle çalışmalarda MILLIPORE MILLI-Q sisteminden elde edilmiş, direnç değeri 18 mΩ.cm<sup>-1</sup> olan taze hazırlanmış tridistile su kullanılmıştır.

Oksijen indirgenmesi ölçümlerinde ise 20 dakika elektrot saf oksijen gazı ile doyurulduktan sonra ölçümler esnasında oksijen gazının akışı muhafaza edilmiştir. Hücre temizliği denemelerinde ise azot gazı kullanılmıştır. Çalışmaların tümü 0,1 M HClO<sub>4</sub> destek elektroliti varlığında gerçekleştirilmiştir.

#### 3.3.1 Kullanılan kimyasal malzemeler

Katalizörlerin kimyasal sentezinde hidrojen peroksit (%30, Merck) asiti içinde pirol (Acros), doplayıcı olarak lityumperklorat (Merck) ve propilen karbonat(Merck),

destek olarakta Vulcan XC-72 (cabot international) kullanılmıştır. Elektrolit olarak kullanılan çözelti, tridistile su içinde hazırlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerin oksijen indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri  $\text{HClO}_4$  (Merck) varlığında ölçülmüştür.

### **3.3.2 Çalışma elektrodunun hazırlanması**

Çalışma elektrodu olarak camısı karbon elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun her ölçüm öncesi temizliği yapılmıştır. Temizlik için çalışma elektrodunun yuvarlak karbon yüzeyi sırasıyla üç çeşit alümina tozları ile dairesel hareketlerle bir keçe üzerinde temizlenip önce distile su sonra etanol içerisinde on dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir.

### **3.3.3 Karbon destekli PPy destek maddesinin sentezi**

PPy destek maddesi doplayıcı maddenin 2 farklı miktarı kullanılarak kimyasal olarak sentezlenmiştir. 5g karbon tozu ve 24g pirol yaklaşık  $0^\circ\text{C}$  de 1 saat bekletilir, sonra oluşan karışıma 10 ml %30 luk  $\text{H}_2\text{O}_2$  eklenir ve tüm karışım yaklaşık  $-20^\circ\text{C}$  de 15 saat tekrar bekletilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen madde 2 lt distile edilmiş su ile yıkandı, filtre edildi ve önce  $25^\circ\text{C}$  de vakumda sonra  $60^\circ\text{C}$  de vakum altında 14 saat bekletildi. Daha sonra oluşan bu karışım ikiye bölündü ve her birine doplayıcı madde olarak %5 ve %15 oranında  $\text{LiClO}_4\text{-PC}$  eklenerek 48 saat  $25^\circ\text{C}$  de karıştırıldı. Bu karışım sırasıyla distile su ve etanol ile yıkanarak filtre edildi ve son olarakta vakum altında  $60^\circ\text{C}$  de 5 saat kurutuldu.[21,22]

### **3.3.4 Kobalt katalizörünün hazırlanması**

Kobalt katalizörü grubumuzdaki diğer arkadaşlarımız tarafından sentezlenmiştir. Kobalt katalizörü destek maddesi olan PPy ile birlikte kullanılmıştır.

### **3.3.5 Karbon destekli PPy destek maddesi mürekkebinin hazırlanması**

Kimyasal sentez sonucu elde edilen Vulcan XC-72 destekli PPy destek maddesinden 35 mg alınarak 2500  $\mu\text{l}$  tridistile su ve 500 $\mu\text{l}$  nafion çözeltisi ile karıştırılarak 3 saat ultrasonik su banyosunda bekletildi. Elektrot yüzeyine uygulamadan önce 20 dakika ultrasonik su banyosunda bekletildi. Elde edilen mürekkep camısı karbon çalışma elektrodunun geometrik yüzeyi oranında bir mikropipet yardımıyla elektrot yüzeyine uygulandı.[23,25]



### **3.3.6 Karbon destekli kobalt katalizörü mürekkebinin hazırlanması**

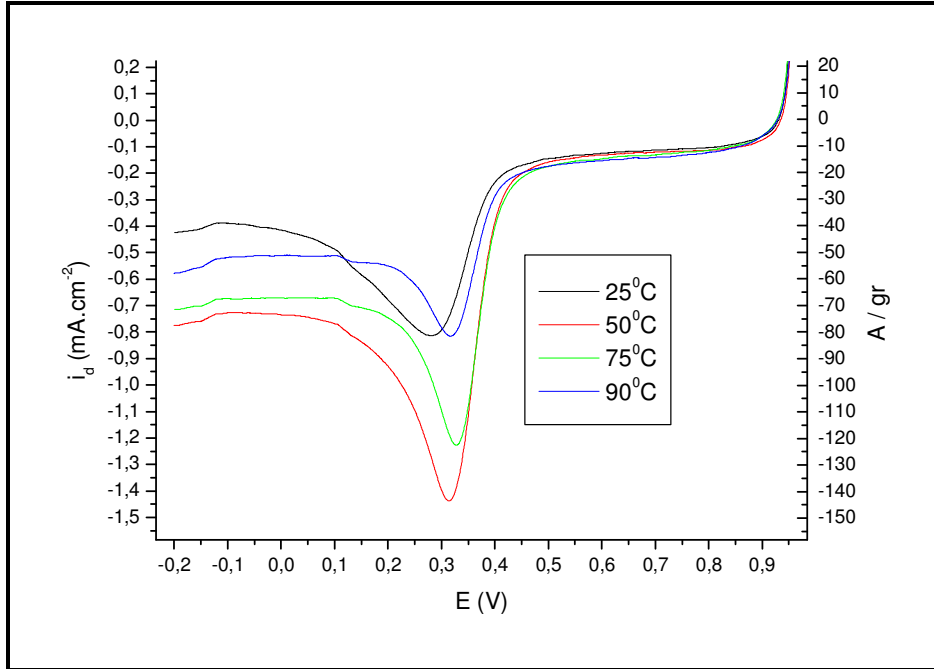
Kimyasal sentez sonucu elde edilen kobalt katalizörü mürekkebi polipirol destek maddesi mürekkebinin hazırlanışı ile aynı yöntemle hazırlanıp uygulanmıştır.

### **3.3.7 Karbon destekli PPy ve kobalt katalizörü mürekkebinin uygulanması**

Camsı karbon üzerine önce hazırlanan PPy destek maddesi uygulandı, kurumaya bırakıldı. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra kobalt metali içeren ikinci mürekkep bu PPy destek maddesi üzerine aynı oranlarda uygulanıp ve kurumaya bırakıldı

## 4 SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

### 4.1 Platin elektrot üzerinde oksijenin indirgenmesi

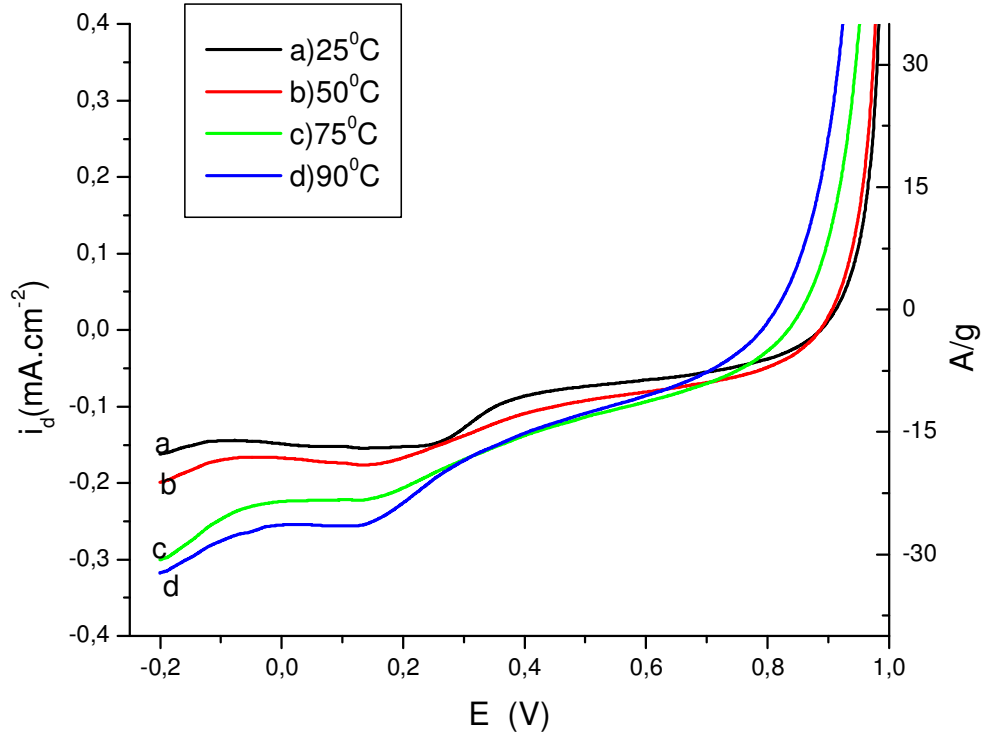


**Şekil 4.1** Camsı karbon elektrodu destekli Pt-ETEK/C elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. 0,1M HClO<sub>4</sub>,  $v=20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

Şekil 4.1'deki platin elektrodun 25 °C ve 90 °C sıcaklıklardaki oksijenin indirgenme akım yoğunluklarının karşılaştırılması sonucunda sıcaklık artışıyla birlikte negatif yönde artış olmuştur ancak belli bir sıcaklıktan sonra akım yoğunluğunda azalma olmuştur. Platin elektrodun 25 °C'de oluşturduğu eğrinin yaklaşık 0,4V potansiyel değerinden hemen hemen potansiyel eksenine paralel ilerlemiş olması difüzyon sınır akımının varlığını göstermektedir.

## 4.2 %15PPy-Co/C elektrodunun elektrokimyasal davranışları (Azot ortamı)

### 4.2.1 %15PPy-Co/C elektrodunun oksijen indirgenmesinde Azot ortamında sıcaklık etkisinin incelenmesi

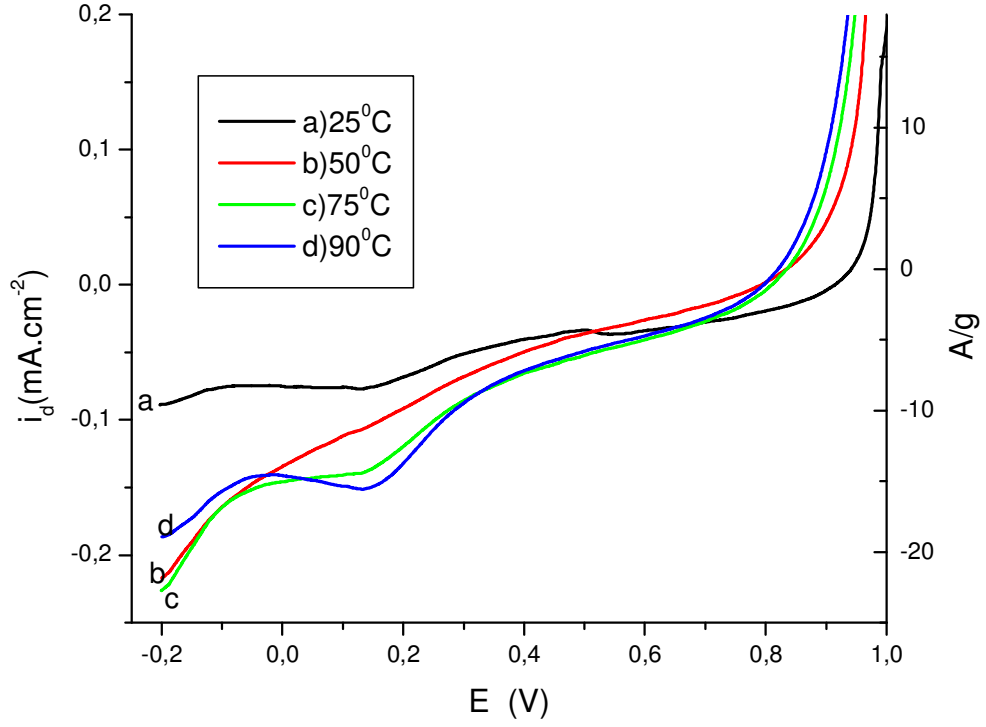


**Şekil 4.2** Camsey karbon elektrodunda %15PPy-Co/C katalizörün oksijenin indirgenmesinde N<sub>2</sub> ortamında sıcaklığın etkisi. 0,1M HClO<sub>4</sub>, v=20 mV.s<sup>-1</sup>

Şekil 4.2’de %15PPy-Co/C katalizörünün azot ortamında oksijen indirgenmesinin farklı sıcaklıklarda akım yoğunlukları potansiyele karşı çizilen eğriler görülmektedir. 75 °C’de akım yoğunluğunun -0,30 mA olduğu gözlenmiştir.

### 4.3 %5PPy-Co/C Elektrodunun elektrokimyasal davranışları (Azot ortamı)

#### 4.3.1 %5PPy-Co/C elektrodunun Oksijen indirgenmesinde Azot ortamında sıcaklık etkisinin incelenmesi

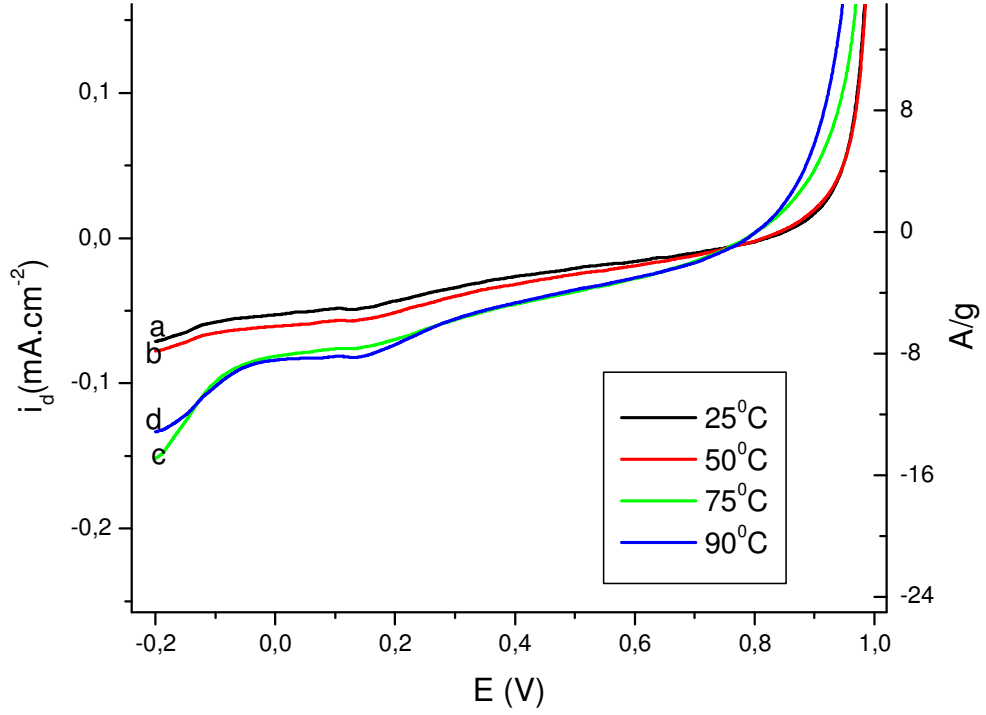


**Şekil 4.3** Camı karbon elektrodunda %5PPy-Co/C katalizörün oksijenin indirgenmesinde N<sub>2</sub> ortamında sıcaklığın etkisi. 0,1M HClO<sub>4</sub>, v=20 mV.s<sup>-1</sup>

Şekil 4.3'de %5PPy-Co/C katalizörünün azot ortamında oksijen indirgenmesinin farklı sıcaklıklarda akım yoğunlukları potansiyele karşı çizilen eğriler görülmektedir. 75 °C'de akım yoğunluğunun -0,22mA olduğu gözlenmiştir

#### 4.4 Co/C elektrodunun elektrokimyasal davranışları (Azot ortamı)

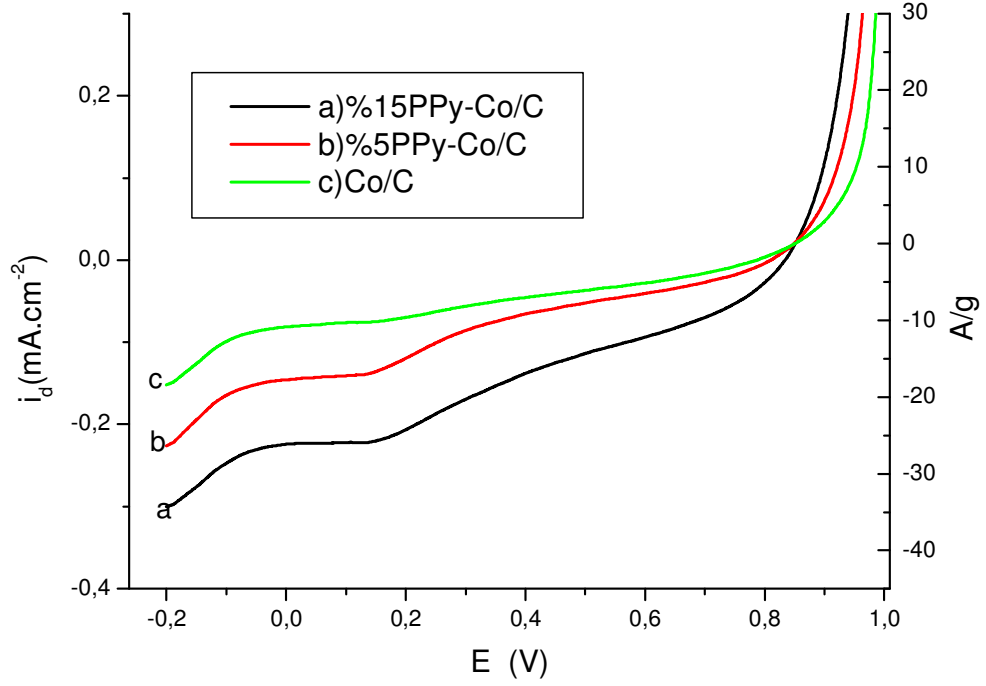
##### 4.4.1 Co/C elektrodu üzerinde oksijen indirgenmesinde sıcaklığın etkisi



**Şekil 4.4** Camsı karbon elektrodunda Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde  $N_2$  ortamında sıcaklığın etkisi  $0,1M HClO_4$ ,  $v=20 mV.s^{-1}$

Şekil 4.4'de Co/C katalizörünün azot ortamında oksijen indirgenmesinin farklı sıcaklıklarda akım yoğunlukları potansiyele karşı çizilen eğriler görülmektedir.  $75^{\circ}C$ 'de akım yoğunluğunun  $-0,15mA$  olduğu gözlenmiştir

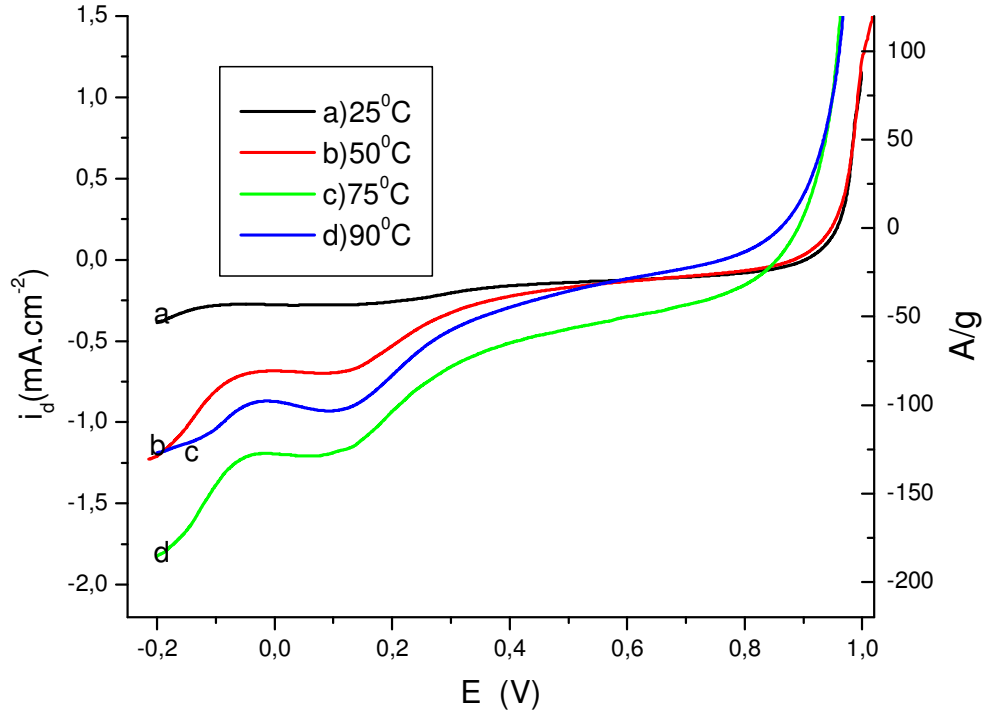
**4.4.2 %15 PPy-Co/C, %5PPy-Co/C ve Co/C katalizörlerin 75<sup>0</sup>C karşılaştırılması (Azot Ortamı)**



**Şekil 4.5** Camlı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C , %5PPy-Co/C ve Co/C katalizörlerin oksijenin indirgenmesinde N<sub>2</sub> ortamında 75<sup>0</sup>C'de karşılaştırılmaları. 0,1M HClO<sub>4</sub>,  $v=20$  mV.s<sup>-1</sup>

#### 4.5 %15PPy-Co/C elektrodunun elektrokimyasal davranışları (O<sub>2</sub> Ortamı)

##### 4.5.1 %15PPy-Co/C elektrodunun oksijen indirgenmesinde sıcaklığın etkisi (Oksijen ortamı)



**Şekil 4.6** Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi.(O<sub>2</sub> ortamı) 0,1M HClO<sub>4</sub>,  $v=20$  mV.s<sup>-1</sup>

Sıcaklığın oksijen redüksiyonu reaksiyonuna etkisi 25°C ile 90°C arasındaki sıcaklıklarda incelenmiştir. 0,3V potansiyel değerinde indirgenmenin başladığı görülmektedir.

Çizilen grafiğin eğiminden, aşağıdaki bağıntı gereğince aktivasyon enerjisi değerini hesaplamak mümkündür.

$$\frac{\delta \log(i)}{\delta \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{-\Delta H^*}{2.303 R} \quad (4.1)$$

Burada

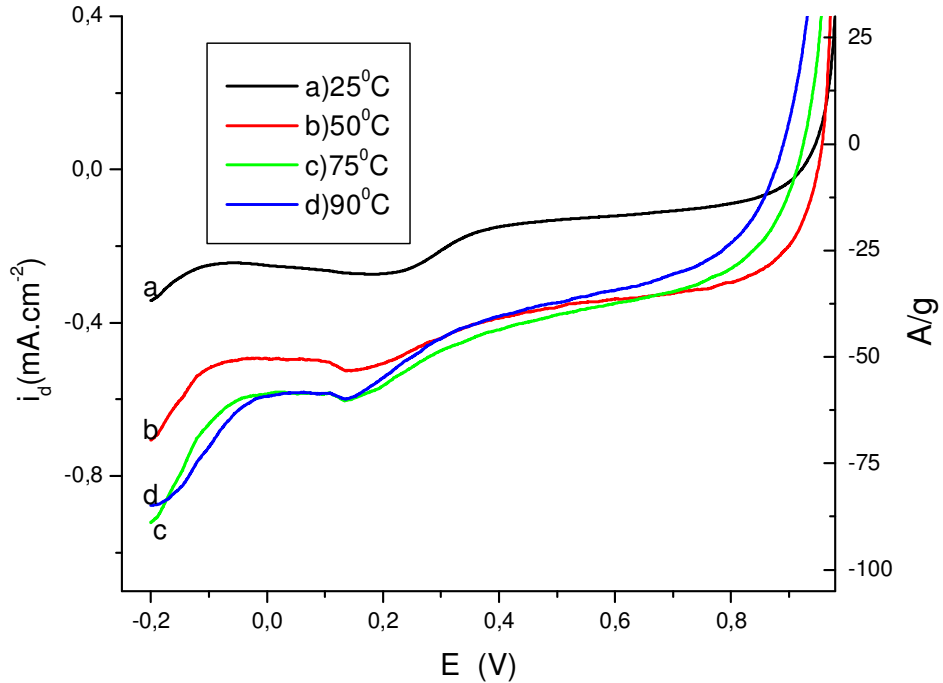
$\Delta H^*$  :aktivasyon enerjisi ( $\text{j.mol}^{-1}$ )

$R$  :gaz sabiti;  $8.314\text{j.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$T$  :sıcaklık (K)

#### 4.6 %5PPy-Co/C elektrodunun elektrokimyasal davranışları ( $\text{O}_2$ ortamı)

##### 4.6.1 %5PPy-Co/C elektrodunun oksijen indirgenmesinde sıcaklığın etkisi (Oksijen ortamı)



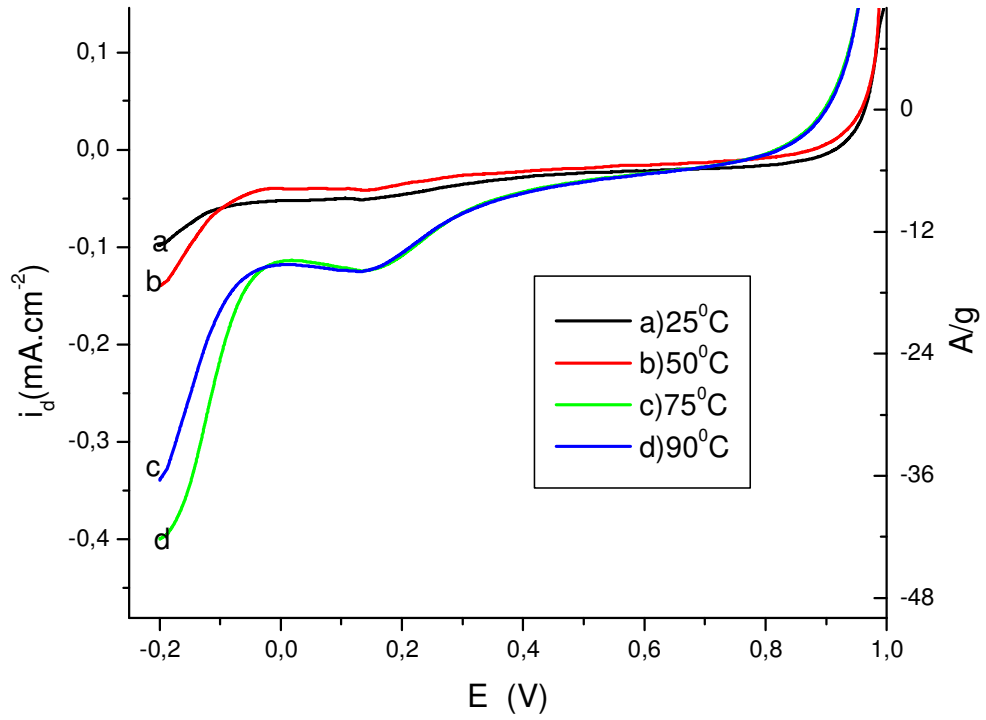
**Şekil 4.7** Camlı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. ( $\text{O}_2$  ortamı)  $0,1\text{M HClO}_4$ ,  $v=20\text{ mV.s}^{-1}$



Şekil 4.7 de camsı karbon elektrodu destekli %5PPy-Co/Vulcan XC-72 katalizör sistemine sıcaklığın etkisi belirtilmektedir. Bu katalizör sisteminde de oksijenin indirgenme akım yoğunluğuna sıcaklığın etkisi incelendiğinde -0,3V potansiyel değerinde 25<sup>0</sup>C sıcaklıkta gösterdiği -0,335mA.cm<sup>-2</sup> akım değerinden 75<sup>0</sup>C de -0,919mA.cm<sup>-2</sup> akım değerine ulaşarak 2,75 misli oranında bir artış göstermiştir

#### 4.7 Co/C elektrodunun elektrokimyasal davranışları (Oksijen ortamı)

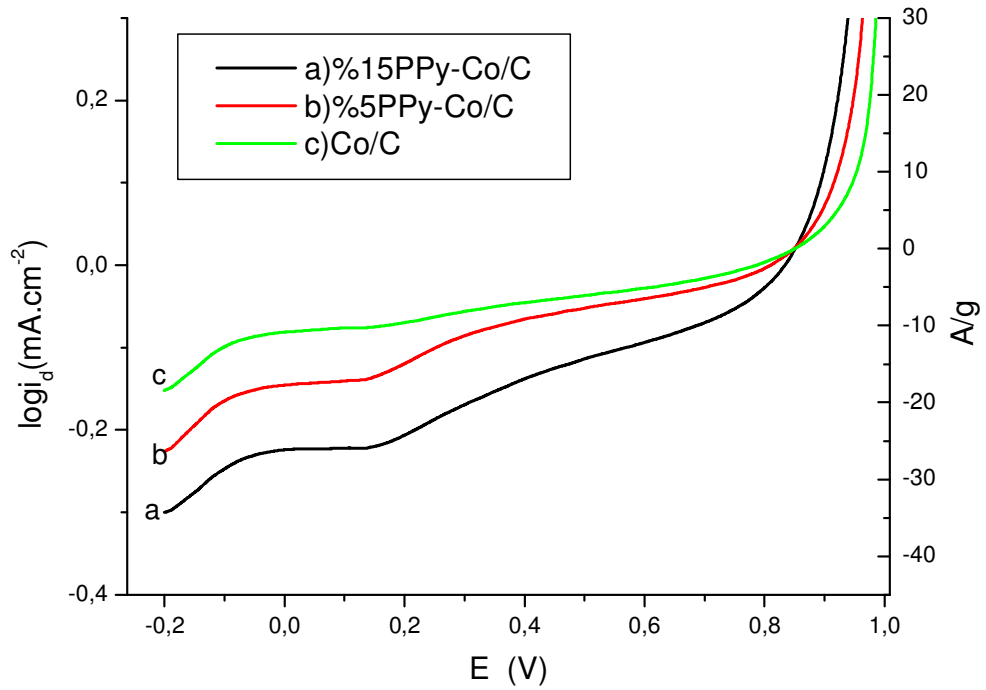
##### 4.7.1 Co/C elektrodunun oksijen indirgenmesinde sıcaklığın etkisi (Oksijen ortamı)



Şekil 4.8 Camsı karbon elektrodunda Co/C elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi(O<sub>2</sub> ortamı) 0,1M HClO<sub>4</sub>, v=20 mV.s<sup>-1</sup>

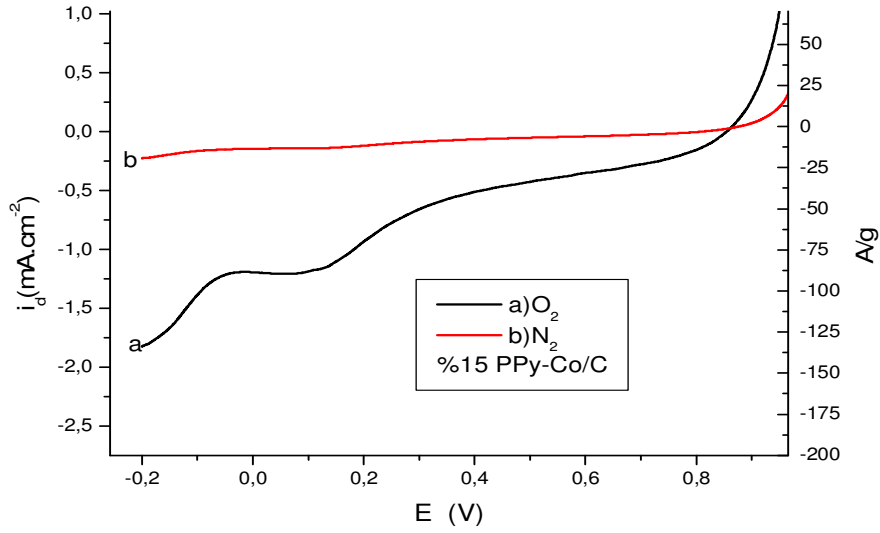
Şekil 4.8 de camısı karbon elektrodu üzerinde Co/C katalizör sistemine sıcaklığın etkisi belirtilmektedir. Bu katalizör sisteminde de oksijenin indirgenme akım yoğunluğuna sıcaklığın etkisi incelendiğinde -0,3V potansiyel değerinde 25<sup>0</sup>C sıcaklıkta gösterdiği -0,099mA.cm<sup>-2</sup> akım değerinden 75<sup>0</sup>C de -0,39mA.cm<sup>-2</sup> akım değerine ulaşarak 11 misli oranında bir artış göstermiştir.

#### 4.7.2 %15 PPy-Co/C, %5PPy-Co/C ve Co/C katalizörlerin 75<sup>0</sup>Cde karşılaştırılması (Azot ve oksijen Ortamı)



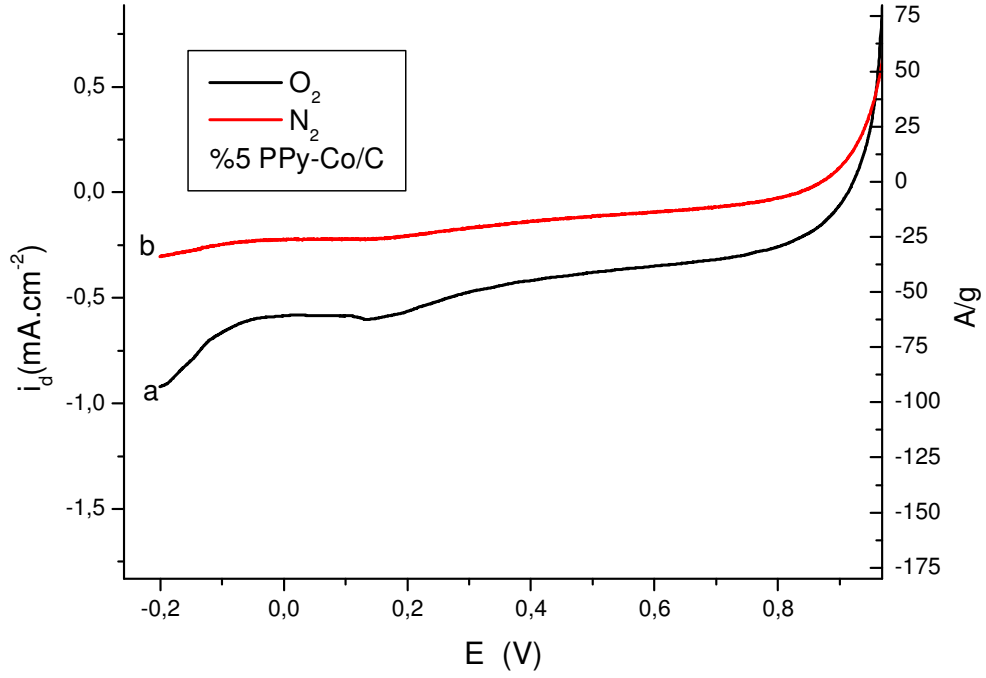
Şekil 4.9 %15 PPy-Co/C, %5PPy-Co/C ve Co/C katalizörlerin 75<sup>0</sup>Cde karşılaştırılması (Azot ve oksijen Ortamı) 0,1M HClO<sub>4</sub>, v=20 mV.s<sup>-1</sup>

#### 4.8 %15 PPy-Co/C katalizörünün Azot ve Oksijenli ortamda 75<sup>0</sup>C'de karşılaştırılması



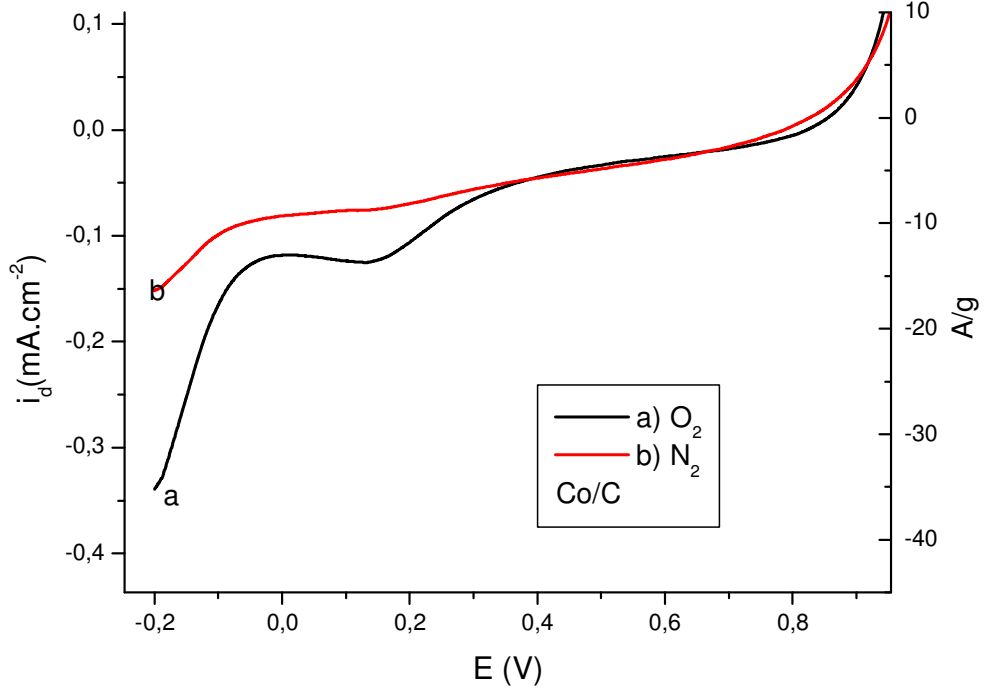
Şekil 4.10 Camlı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde 75<sup>0</sup>C de O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> ortamında karşılaştırılması. 0,1M HClO<sub>4</sub>, v=20 mV.s<sup>-1</sup>

#### 4.9 %5 PPy-Co/C katalizörünün Azot ve Oksijenli ortamda 75°C'de karşılaştırılması

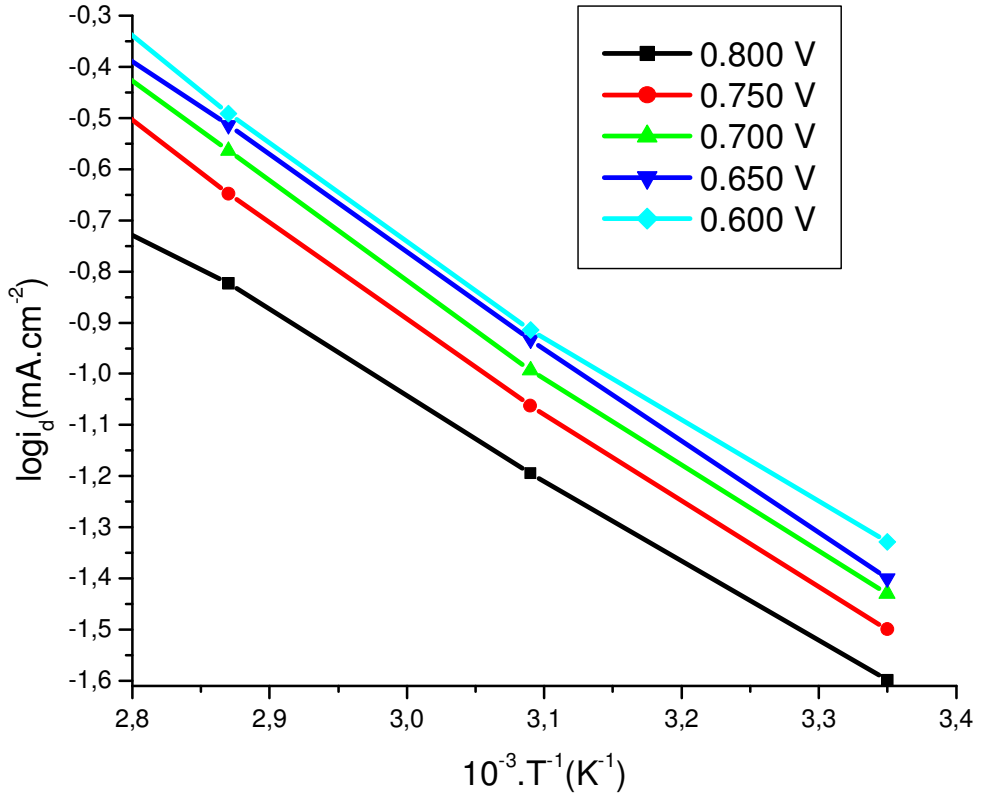


**Şekil 4.11** Camlı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde 75°C de O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> ortamında karşılaştırılması. 0,1M HClO<sub>4</sub>,  $v=20$  mV.s<sup>-1</sup>

#### 4.10 Co/C katalizörünün Azot ve Oksijenli ortamda 75<sup>0</sup>C’de karşılaştırılması



**Şekil 4.12** Camsı karbon elektrodunda Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde 75<sup>0</sup>C de O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> ortamında karşılaştırılması. 0,1M HClO<sub>4</sub>,  $\nu=20$  mV.s<sup>-1</sup>



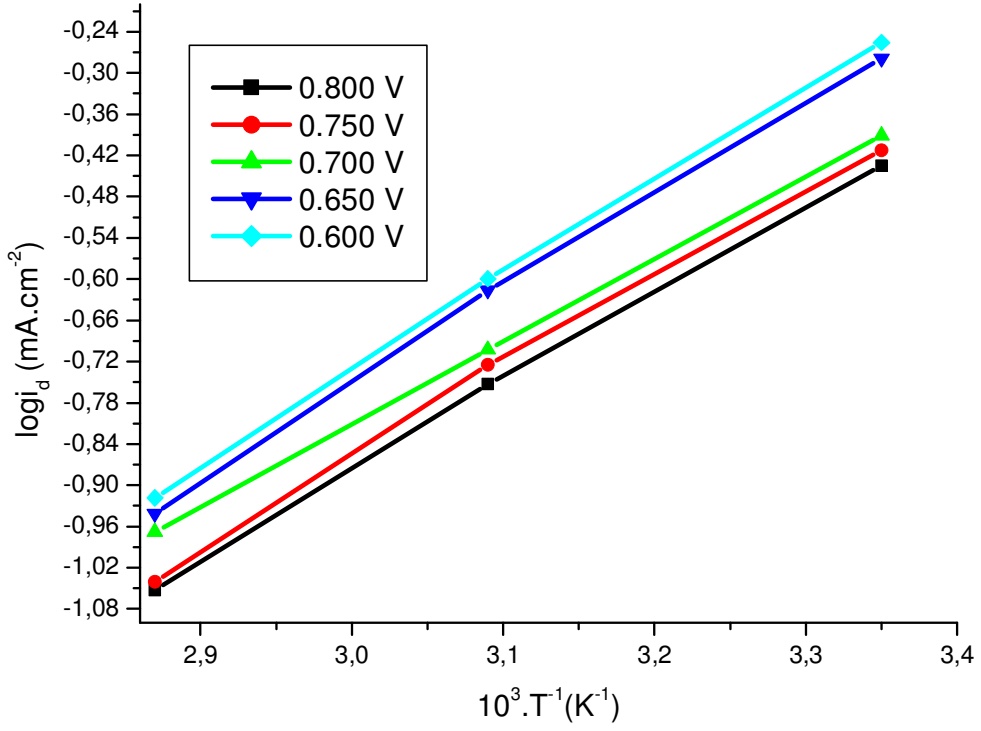
**Şekil 4.13** Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M HClO<sub>4</sub>, v=20 mV.s<sup>-1</sup>

**Tablo 4.1** Camsı karbon elektrodu destekli %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda  $\Delta H^*$  aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi.

E (V)	0,8	0,75	0,70	0,65
( $\delta \log i / \delta (1/T)$ )	1,57996	1,82741	1,83747	1,83988
$\Delta H^*$ (j.mol <sup>-1</sup> )	30,25	34,98	35,18	35,22

Sıcaklığın camsı karbon destekli %15PPY-Co/C katalizör sisteminin oksijen indirgenme reaksiyonu mekanizmasına etkisini incelediğimizde şekil 4.13'den tablo 4.1 deki değerler elde edilmiştir. Potansiyelin fonksiyonu olarak  $\Delta H^*$  değerinin artması oksijen indirgenme reaksiyonu mekanizmasında adsorpsiyon kinetiğinin

etkin olduğu anlaşılmaktadır. Tablo 4.1 den görüleceği üzere camsı karbon destekli %15PPy-Co/C katalizör sisteminde  $\Delta H^*$  değerlerindeki artış bu sistemde adsorpsiyon kinetiğinin etkin olduğu bir oksijen indirgenme reaksiyonu mekanizması göstermektedir.



**Şekil 4.14** Camsı karbon elektrodu destekli %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M HClO<sub>4</sub>,  $v=20 \text{ mV.s}^{-1}$

**Tablo 4.2** Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda  $\Delta H^*$  aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	0,8	0,75	0,70	0,65
$(\delta \log i / \delta (1/T))$	1,27823	1,25525	1,2238	1,20249
$\Delta H^*$ (J.mol <sup>-1</sup> )	24,47	24,42	23,43	23,02

Şekil 4.14'den elde edilen değerlerin gösterildiği tablo 4.2 incelendiğinde Camsı karbon elektrodu destekli %5PPy-Co/C katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda  $\Delta H^*$  aktivasyon enerjisinin potansiyelin fonksiyonu ile değişiminde bir azalma olması reaksiyon mekanizması üzerinde elektron transfer kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir. Elektron transfer kinetiğini denklemlerle açıklamak mümkündür.

$$\frac{\delta \log(i)}{\delta(E)} = \frac{\alpha n F}{2.303 R T} \quad (4.2)$$

Burada

F : faraday sabiti (96490 C.mol<sup>-1</sup>)

E : Potansiyel (V)

T : Sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti (J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

Camsı karbon destekli PPy-Co/C katalizör sistemlerinin oksijen indirgenmesi reaksiyonundaki  $\Delta H^*$  değerleri karşılaştırıldığında %15PPy-Co/C olan katalizör sisteminin daha yüksek  $\Delta H^*$  değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedenide



polimerleştirme aşamasından sonra ilave edilen dop maddesinin miktarının yüzdece fazla olmasından kaynaklanmaktadır.

#### 4.11 Tafel Analizleri

$$\frac{\delta \log(i)}{\delta(E)} = \frac{\alpha n F}{2.303 R T} \quad (4.3)$$

Burada

$i$  : Akım yoğunluğu ( $A.cm^{-2}$ )

$F$  : Faraday sabiti ( $96490 C.mol^{-1}$ )

$E$  : Potansiyel (V)

$\alpha$  : transfer katsayısı

$n$  :  $e^-$  sayısı

$R$  : Gaz sabiti ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ )

$T$  : Sıcaklık (K)

**Tablo 4.3** Camsı karbon elektrodunda %15PPy-Co/C, %5PPy-Co/C ve Co/C katalizör sistemlerinin transfer katsayıları.  $75^{\circ}C$ ,  $0,1M HClO_4$ ,  $v=20mV.s^{-1}$

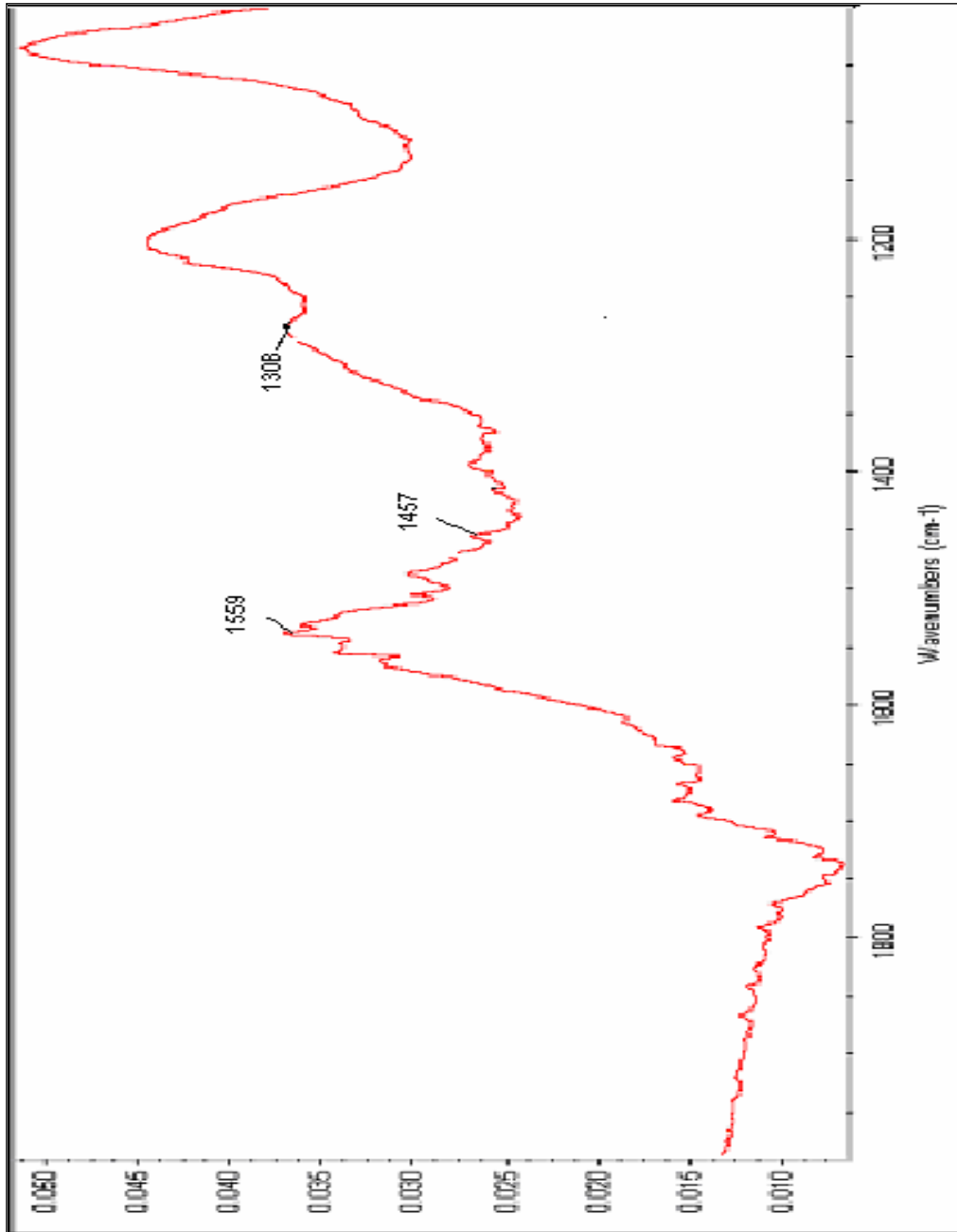
katalizör sistemi	$(\delta \log i / \delta(E))$	$\alpha n$	$n$
%15 PPy-Co/C	1,5962	0,04785	0,0957
%5 PPy-Co/C	0,67	0,0462	0,0925
Pt-ETEK	0,58325	0,0403	0,0805

## 5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

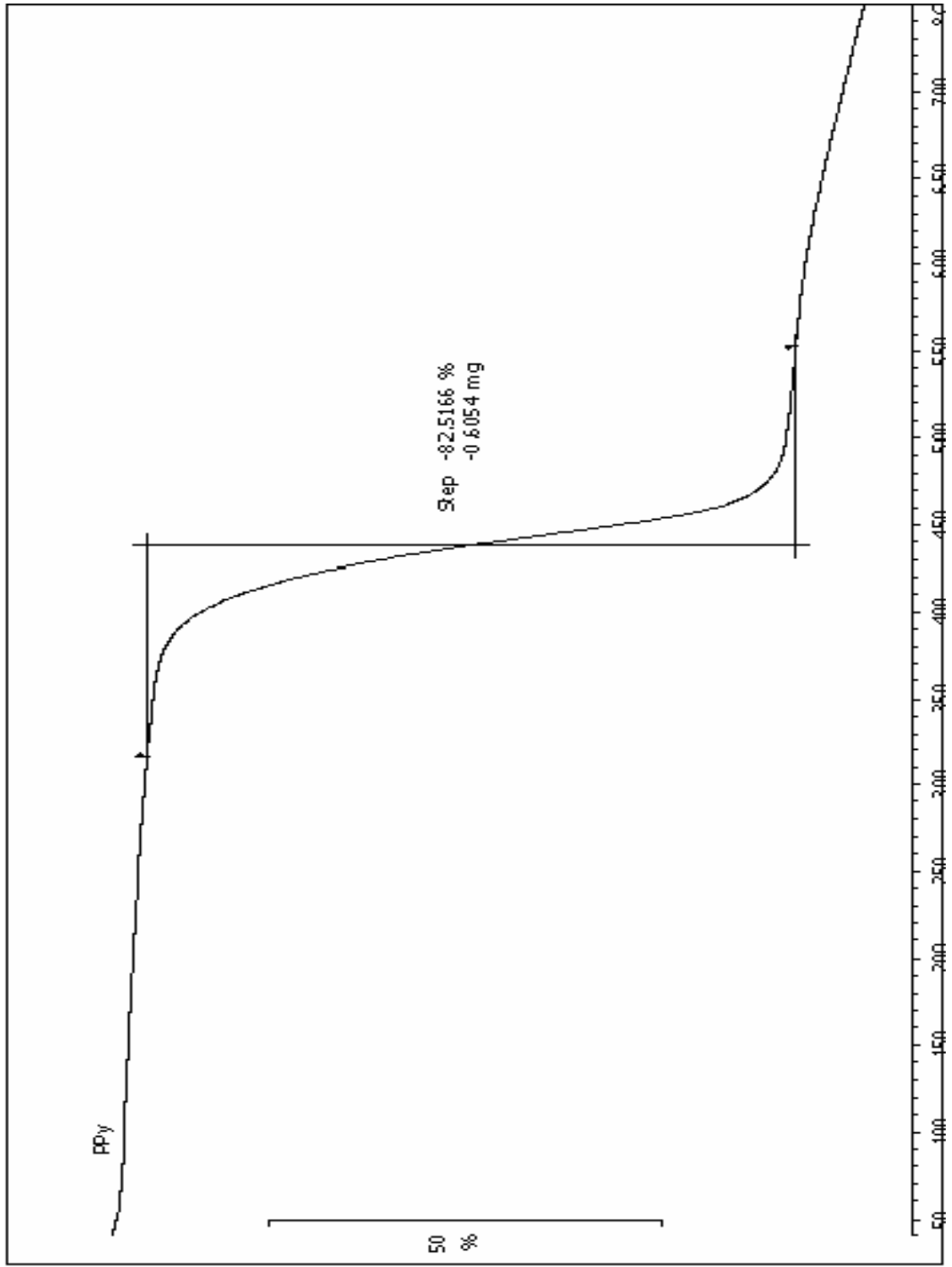
Deneysel çalışmamızda, Polipirol, yakıt pili araştırmalarımızda kullanmakta olduğumuz katot katalizörü ile birlikte denenerek oksijen indirgenmesi aktivitesi araştırılmıştır. Sentezlenen destek maddesi polipirol ve katalizör olarak kobalt metali oksijen indirgenmesi aktiviteleri aynı şartlar altında sabit potansiyel sınırlar arasında (-0,2V ve 1 V) negatif tarama ile incelenmiştir. Elde edilen voltamogramlar oksijenin indirgenmesinde sentezlenen maddeler yüksek akım yoğunluğuna sahip platin elektrodun voltamogramlarıyla karşılaştırıldığında en yüksek aktiviteyi platin elektrodu , %15 oranında doplayıcı madde içeren PPy-Co/C katalizör sisteminin gösterdiği saptanmıştır.

Sıcaklığın artışı ile birlikte en yüksek verim artışı %15PPY-Co/C içeren katalizör sistemlerinde görölmüştür. Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak akım yoğunlukları incelenerek oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda hazırlanan katalizör sistemlerinde hangi mekanizmanın etkin olduğu saptanmıştır. %15PPy-Co/C katalizöründe reaksiyon mekanizmasında adsorpsiyon kinetiği etkin olurken %5PPy-Co/C katalizör sisteminde elektron transfer kinetiği etkin olduğu gözlenmiştir.

Katalizör sistemlerinde kullandığım destek maddesi Polipirolün yüzdece fazla olan maddenin daha fazla etkinlik gösterdiği gözlenmiştir. Tafel analizlerinde de daha fazla bu etkinliğin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni sentezde doplayıcı maddenin miktarının fazla olması olarak gösterilebilir.



Polipirol için FT-IR diyagramı



Polipirol için TGA diyagramı

## KAYNAKLAR

- [1] High-Efficiency, Direct-Hydrogen Fuel Cell System For Automobiles, 1999. The U.S Department of Energy (DOE).
- [2] Hydrogen Fuel Cell Electric Vehicle. 1997. The Times @ Toyota, Wittmann, Arizona.
- [3] **D.K. Lynn**, Fuel Cell Systems for Vehicular Applications. SAE . 800059, (1980).
- [4] [http://www.eie.gov.tr/hidrojen/yakit\\_pilleri.html](http://www.eie.gov.tr/hidrojen/yakit_pilleri.html)
- [5] <http://www.unido-ichet.org>
- [6] **G.W.C. Kaye and T.H. Laby** in Tables of physical and chemical constants, Longman, London, UK, 15th edition, 1993.
- [7] **Wang, B.** Recent development of non-platinum catalyst for oxygen reduction J. Power Sources 152, 1-15 (2005)
- [8] **Bashyam, R. ve Zelenay, P.**, 2006. A new class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells.
- [9] [www.tubitak.gov.tr](http://www.tubitak.gov.tr)
- [10] **A.Dall'Olio, Y. Dascola, V.Varacca, V. Bocchi**, Comptes Rendus C267, 433 (1968)
- [11] **Sargin, S.P.**, 1994. Polimerization mechanism of polypyrroles, Yüksek Lisans Tezi, M.E.T.U
- [12] **S. P. Armes**, Optimum Reaction Conditions for the Polymerization of Pyrrole by Iron (III) Chloride in Aqueous Solution, Synthetic Metals 20, 365 (1987)
- [13] **A. Pran, Z. Kucharski, C. Budrowski, M. Zagorska, S. Kirchene, J. Suwalski, G. Dehe, S. Lefrant**, *Journal of Chem.Phys.* **83**, 5923 (1985)

- [14] **Barnes H.A Hutton J.F Walters, K.** An introduction on reology, Elsevier Oxford New york (1989)
- [15] **Murthy, A.S, Reddy K.S** Preparation of polypyrrole in aqueous media. *Journal of meterial sience letters* 3, **3**, 745 (1984)
- [16] **R.E. Myers**, Chemical Oxidative Polymerization as a Synthetic Route to Electrically Conducting Polypyrroles. *Journal of Electron. Material.* **15**, 61 (1986)
- [17] **Nalwa H.S.** 1997. Handbook of organic conductive molecules and polymers: Vol.2. Conductive polymers: synthesis and electrical properties Ibaraki, Japan
- [18] **S. Rapi, V.Bachi, G.P. Gadrini**, Synth. Metals 24, 217 (1987)
- [19] <http://periodic.lanl.gov/elements/27.html>
- [20] [http://www.msel.nist.gov/Nanotube2/Practice%20Guide\\_Section%202\\_TGA.pdf](http://www.msel.nist.gov/Nanotube2/Practice%20Guide_Section%202_TGA.pdf)
- [21] **Yeong Suk Choi, Sang Hoon Joo, Seol-Ah Lee, Dae Jong You, Hansu Kim, Chanho Pak, Hyuk Chang, and Doyoung Seung P.O** Surface Selective Polymerization of Polypyrrole on Ordered Mesoporous Carbon: Enhancing Interfacial Conductivity for Direct Methanol Fuel Cell Application. *Macromolecules*, **39** (9), 3275 -3282, (2006)
- [22] **Kaden, H.; Jahn, H.; Berthold, M.** Solid State Ionics 2004, 169,129
- [23] [http://www.jmfuelcells.com/HISPEC\\_Customer\\_Chart.pdf](http://www.jmfuelcells.com/HISPEC_Customer_Chart.pdf).
- [24] **F. Kadirgan, F. Fıçıcıoğlu, I. Becerik**, Electrocatalytic Properties of Platinum doped Polyaniline and Polypyrrole Electrodes, Turkish Journal of Chemistry, 22 (1998) 91
- [25] **P.J. Sebastian, A.L. Ocampo, J. Moreira**, 2001. J. New Mat. Electroanal. Chem. 481, 2001
- [26] **P.J. Sebastian, F.J. Rodrigez**, 1999. J. New Mat. Electrochem. Systems 2, 107.

## **ÖZGEÇMİŞ**

14 Nisan 1983 tarihinde Kırıkkale’de doğdu. İstanbul Avcılar Lisesini bitirdikten sonra 2001 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne girdi.2005 yılında buradan mezun olduktan sonra bir dönem İTÜ yabancı Diller Fakülte’sinde İngilizce Hazırlık Öğrenimi gördü. 2006 yılında İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.