

**YAKIT PİLLERİNDE İLETKEN POLİMERLERİN
ANODİK VE KATODİK KATALİZÖRLER ÜZERİNE
MATRİKS ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Metin DAĞDEVREN
(509031214)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Aralık 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Ocak 2007**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Figen KADIRGAN

Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Servet TİMÜR (İ.T.Ü)

Doç.Dr. Esmâ SEZER (İ.T.Ü.)

OCAK 2007

ÖNSÖZ

Bu tez hocamın bana karşı sabrı, güveni ve desteği olmasa idi belki de olmayacaktı. O yüzden hocam Prof. Dr. Figen KADIRGAN'a teşekkürü bir borç bilirim. Geç de olsa, onu mahcup etmediğim için sevinçliyim.

İnanmanın başarmanın yarısı olduğu düsturundan hareketle, bana her daim sabır telkin eden başta yakın arkadaşlarım olmak üzere, yaptığı katalizör senteziyle çalışmalarına katkıda bulunan Araş. Gör. Tuba Arıkan'a, laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan Araş. Gör. Seden Beyhan'a ve Analitik Kimya Anabilim dalındaki hocalarım ve çalışma arkadaşlarıma şükranlarımı sunuyorum.

Ailem, hayattaki en büyük sermayem, onlar olmasaydı belki de bunların hiçbirisi olmazdı. Beni bugünlere getiren sevgili annem ve babama, desteğini her zaman hissettiğim kız kardeşime, benim bugünlere gelmemde katkılarından ötürü teşekkürü bir borç bilirim.

Metin DAĞDEVREN

Aralık 2006

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	2
2.1 Hücreler.....	2
2.1.1 Kritik işlemler ve hücre ekipmanları.....	3
2.2 Hücrelerin istiflenmesi.....	5
2.3 Yakıt Pili Sistemleri.....	5
2.4 Yakıt Pili Tipleri.....	6
2.4.1 Polimer Elektrolit Yakıt Pilleri (PEFC).....	7
2.4.2 Alkalın Yakıt Pili (AFC).....	8
2.4.3 Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC).....	9
2.4.4 Ergimiş Karbonat Yakıt Pili (MCFC).....	9
2.4.5 Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC).....	10
3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	11
3.1 Polianilin (Pani).....	11
3.1.1 Yapısı ve İsimlendirilmesi.....	12
3.1.2 Polianilin Sentez Yöntemleri.....	12
3.2 Metanolün elektrooksidasyonuna ilişkin çalışmalar.....	13
4. DENEYSEL YÖNTEM VE KOŞULLAR.....	15
4.1 Deneysel Yöntemler.....	15
4.1.1 Döngülü Voltametri.....	15
4.1.2 Elektrokimyasal Hücre.....	15
4.1.2.1 Çalışma Elektrodu.....	15
4.1.2.2 Yardımcı Elektrot.....	15
4.1.2.3 Referans Elektrot.....	15
4.2 Deneysel Koşullar.....	16
4.2.1 Elektrolit Çözeltiler.....	17
4.2.2 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması.....	17
4.3 Karbon Destekli Pt-Pd Katalizörü Mürekkebinin Hazırlanması.....	19
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME.....	20
5.1 Paninin Elektrot Üzerine Nasıl Süreleceğinin Tespiti.....	20
5.2 Çeşitli Elektrotların Metanol Ortamında Oksidasyonu.....	21
5.2.1 Pani Elektrodun Metanol Ortamında Oksidasyonu.....	21
5.2.2 Pt-Pd Elektrodunun Pani Varlığında ve Yokluğunda Metanol Oksidasyonu.....	21
5.2.3 Pani-Pt-Pd Elektrodunun Metanol Ortamında Oksidasyonu.....	22
5.2.3.1 Pani-Pt-Pd Elektrodunun Farklı Metanol Konsantrasyonlarda Oksidasyonu.....	23
5.2.3.2 Pani-Pt-Pd Elektrodunun Farklı Sıcaklıklarda Metanol Ortamında Oksidasyonu.....	24
5.2.4 Pt-Pd Elektrodunun Metanol Ortamında Oksidasyonu.....	25

5.2.4.1 Pt-Pd Elektrodunun Farklı Sıcaklıklarda Metanol Ortamında Oksidasyonu.....	25
5.3 Çeşitli Elektrotların H ₂ Gazı Ortamında Oksidasyonu.....	26
5.3.1 Çeşitli Elektrotların H ₂ -CO Gazı Ortamında Oksidasyonu.....	27
5.4 Tafel Analizleri.....	28
5.4.1 Çeşitli elektrotların metanol oksidasyonuna ilişkin Tafel analizleri.....	29
5.4.1.1 Pani-Pt-Pd elektrodunun metanol oksidasyonuna ilişkin Tafel analizleri.....	29
5.4.1.2 Pt-Pd elektrodunun metanol oksidasyonuna ilişkin Tafel analizleri.....	30
5.4.1.3 Pani-Pt-Pd elektrodunun ve Pt-Pd elektrodunun metanol oksidasyonuna ilişkin Tafel analizlerinin karşılaştırılması.....	31
5.4.2 Pani-Pt-Pd elektrodunun H ₂ ve H ₂ -CO gazı ortamlarındaki oksidasyonuna ilişkin Tafel analizleri.....	32
5.4.2.1 Çeşitli elektrotların H ₂ ve H ₂ -CO gazı ortamlarındaki oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.....	33
5.5 Pani-Pt-Pd ve Pt-Pd elektrotların akım oranlarının incelenmesi.....	33
5.5.1 Pani-Pt-Pd ve Pt-Pd elektrotların metanol oksidasyonunda akım oranlarının incelenmesi.....	34
5.5.2 Pani-Pt-Pd ve Pt-Pd elektrotların H ₂ ortamındaki oksidasyon oranlarının incelenmesi.....	34
5.6 Sıcaklık etkisinin incelenmesi.....	35
5.6.1 Pani-Pt-Pd elektrodu üzerinde sıcaklık etkisinin incelenmesi.....	36
5.7 Reaksiyon mertebesinin tayini.....	37
5.8 Pani elektrodunun oksijen ortamında redüksiyonu	37
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	39
KAYNAKLAR.....	41
ÖZGEÇMİŞ.....	42

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Şematik olarak yakıt pili	3
Şekil 2.2	Yakıt pilinde birim hücre ve istiflenme.....	5
Şekil 1.3	Yakıt pilinin işleyişi.....	6
Şekil 3.1	Leucoemeraldin'in dört oksidasyon basamağı.....	12
Şekil 4.1	Çalışma Elektrodu.....	16
Şekil 4.2	Elektrokimyasal hücre düzeneği.....	18
Şekil 4.3	Platinin standart voltamogramı	18
Şekil 5.1	Elektrot üzerine sürülecek katalizörlerin sıralamasına ilişkin oksidasyon eğrisi	20
Şekil 5.2	Pani elektrodunun farklı metanol konsantrasyonlarında oksidasyonu, N ₂ gazı atmosferi).....	21
Şekil 5.3	Pt-Pd elektrodunun Pani varlığında ve Pani yokluğunda metanole karşı elektrooksidasyonu	22
Şekil 5.4	Pani-Pt-Pd elektrodunun 25°C'de farklı metanol konsantrasyonlarında oksidasyon eğrileri.....	23
Şekil 5.5	Pani-Pt-Pd elektrodunun 50°C'de farklı metanol konsantrasyonlarında oksidasyon eğrileri.....	23
Şekil 5.6	Pani-Pt-Pd elektrodunun 75°C'de farklı metanol konsantrasyonlarında oksidasyon eğrileri	24
Şekil 5.7	Pani-Pt-Pd elektrodunun 25, 50 ve 75°C'de 1M metanol ortamında oksidasyon eğrileri	24
Şekil 5.8	Pt-Pd elektrodunun 25, 50 ve 75°C'de 1M metanol ortamında oksidasyon eğrileri	25
Şekil 5.9	Pani-Pt-Pd, Pt-Pd ve Pt-Etek elektrotların H ₂ gazı ortamında oksidasyonu.....	26
Şekil 5.10	Pani-Pt-Pd, Pt-Pd ve Pt-Etek elektrotların H ₂ -CO karışım gazı ortamında oksidasyonu	27
Şekil 5.11	Pani-Pt-Pd elektrodunun üç farklı sıcaklıkta 1M metanol ortamındaki elektro-oksidadasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.....	28
Şekil 5.12	Pani-Pt-Pd elektrodunun 75°C'de farklı metanol konsantrasyonlardaki elektro-oksidadasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.....	29
Şekil 5.13	Pt-Pd elektrodunun üç farklı sıcaklıkta 1M metanol ortamındaki elektro-oksidadasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.....	30
Şekil 5.14	Pani-Pt-Pd elektrodunun H ₂ ve H ₂ -CO gazı ortamlarındaki oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri	31
Şekil 5.15	Çeşitli elektrotların H ₂ gazı ortamlarındaki oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri .	32
Şekil 5.16	Pani-Pt-Pd elektrot ve Pt-Pd elektrodun 1M metanol ortamındaki oksidasyonlarının	33
Şekil 5.17	Pani-Pt-Pd elektrot ve Pt-Pd elektrodun H ₂ ortamındaki oksidasyonlarının oranı.....	34

Şekil 5.18	Pani-Pt-Pd elektrodunun 1M metanol ortamında oksidasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.....	35
Şekil 5.19	Pani-Pt-Pd elektrodu için reaksiyon mertebesi tayini.....	36
Şekil 5.20	Pani elektrodunun N ₂ ve O ₂ ortamlarında indirgenmesi.....	37

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	Yakıt pili tipleri ve temel özellikleri.....	8
Tablo 4.1	Polianilinin spesifik özellikleri.....	19
Tablo 5.1	Pani-Pt-Pd elektrodunun üç farklı sıcaklıkta 1M metanol ortamındaki elektro oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları.....	29
Tablo 5.2	Pani-Pt-Pd elektrodunun 75°C’de farklı metanol konsantrasyonlardaki elektro-oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron	30
Tablo 5.3	Pt-Pd elektrodunun üç farklı sıcaklıkta 1M metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri.....	30
Tablo 5.4	Pani-Pt-Pd elektrodunun ve Pt-Pd elektrodunun metanol oksidasyonuna ilişkin Tafel analizlerinin karşılaştırılması ve transfer edilen elektron yılarının oranı.....	31
Tablo 5.5	Pani-Pt-Pd elektrodunun H ₂ ve H ₂ -CO gazı ortamlarındaki oksidasyonunda transfer edilen elektron sayıları.....	32
Tablo 5.6	Çeşitli elektrotların H ₂ gazı ortamlarındaki oksidasyonunda transfer edilen elektron sayıları.....	33
Tablo 5.7	1M metanol ortamındaki Pani-Pt-Pd elektrodunun aktivasyon enerjisi hesabı..	36

YAKIT PİLLERİNDE İLETKEN POLİMERLERİN ANODİK VE KATODİK KATALİZÖRLER ÜZERİNE MATRİKS ETKİSİ

ÖZET

Elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlar sebebiyle, elektro-katalizörler yük depolama amacıyla teknolojik araştırmalara konu olmaktadır.

Yakıt pili en genel haliyle kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren sistemlerdir. Burada alkoller de doğrudan oksidasyona uğratılmak suretiyle yakıt pillerinde kullanılabilirler. Alkoller yüksek reaktivite oranları, sıvı çözeltilerdeki çözünürlükleri, kolay yük depolama kabiliyetleri sebebiyle yakıt pillerinde özellikle tercih edilirler.

İletken polimerler konjuge çift bağ içermeleri sebebiyle yarı iletkenler sınıfında yer alırlar. Bu nedenle elektrokimyasal prosesler için de düşünülmesi doğaldır. Nitekim bazı iletken polimerler katalitik etkileri bakımından incelenmişlerdir. Bu iletken polimerler içerisinde Polianilin, gerek kimyasal ve elektro-kimyasal sentezindeki kolaylık, gerekse hava ortamında stabil kalmasından ötürü bilhassa araştırma konusu olmuştur. Bu polimerin oksidasyon basamağı, yakıt pilleri oksidasyonunun potansiyel aralığı içerisinde yer almaktadır.

İletken polimerler, modifiye edilmek ya da platin-platin grubu metallerle matris olarak karıştırılmak suretiyle doğrudan ya da dolaylı olarak yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılabilir. Nitekim çalışmamıza konu olan araştırmada da Pani, diğer katalizörlerle karıştırılarak mürekkep hazırlanmak suretiyle ölçümleri alınmıştır.

Metanolün elektro-oksidasyonu yakıt pili çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır. Platin ve platin bazlı elektrotların metanol oksidasyonu ile ilgili birçok araştırma literatürde yerini almıştır. Reaksiyon, katalizör yüzeyine karşı oldukça hassastır. Zaten metanolün oksidasyonunda ilk basamak, metanolün katalizör yüzeyine tutunması basamağıdır. Metanolün yanma ürünü olan CO'nun elektrot yüzeyine kuvvetli tutunması, zehirlenme dediğimiz aktif yüzey alanının azalmasına yol açmaktadır.

Çalışmamız iki kısma ayrılmaktadır. Birinci kısımda metanolün çeşitli konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda oksidasyonu farklı elektrolitlerle incelenmiştir. Farklı sıcaklık çalışarak, elektrot reaksiyonunun aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Farklı konsantrasyonlarla ise reaksiyon mertebesi tayin edilmiştir. Reaksiyon mertebesi Pani-Pt-Pd katalizörü için 0,287 bulunmuştur. Bu değer, katalizör kinetiğinin konsantrasyonla uyumlu olmaktan ziyade absorpsiyon kinetiğine yakın olduğunu gösterir. İkinci kısımda ise oda sıcaklığında H₂ ve H₂-CO gazının yakıt olarak kullanıldığı ölçümler alınmış olup, burada sadece CO gazının elektrot zehirlenmesine etkisi incelenmiştir.

İncelediğimiz Pani-Pt-Pd elektrodunun katalitik özellikler bakımından diğer Pt ve Pt grubu katalizörlere göre çok daha iyi sonuçlar verdiği görüldü. Pani-Pt-Pd elektrodu CO zehirlenmesine karşı daha stabil olmakta, daha yüksek akım yoğunluğuna erişmekte ve düşük aşırı potansiyellerde oksidasyon reaksiyonu vermektedir. Bunun sonucu olarak, hazırladığımız elektrodun üzerinde bir takım iyileşmeler yapılmasına devam etmek suretiyle

çok daha iyi sonuçlar vereceği, yakıt pili araştırmalarında kullanabileceğimizi söylemek mümkündür.

THE MATRIX EFFECT OF CONDUCTING POLYMERS ON THE ANODIC AND CATHODIC CATALYST OF FUEL CELLS

SUMMARY

Because of their reactions occurring at the electrode-electrolyte interface, electro catalysis has mainly concerned technological investigations related to energy storage.

The direct oxidation, in a fuel cell, of organic compounds derived from biomass, such as alcohols is a very attractive way of converting chemical energy into electrical energy. Moreover these alcohols are very interesting fuels due to a lot of advantages: relatively high reactivity, small toxicity, high solubility in aqueous electrolytes and easy storage and supply.

Electronically conducting polymers with conjugate structures have been investigated extensively and reviewed in view of their varied applications. The electronic conductivity of polymers, which is as high as the metallic conductivity, attracts great interest from an electrochemical viewpoint. Some conducting polymers have been studied for their catalytic behavior towards electrochemical reactions. Among this type of polymers, polyaniline has been studied extensively as it is easy to synthesize by chemical and electrochemical routes, and it is stable under normal experimental conditions. The polymer is a conductor in its partially oxidized state, which occurs in the potential range where most organic fuels oxidize.

The possibility of dispersing metallic particles inside the polymer to obtain an electrocatalytically active Pani electrode is very attractive. In this respect, it has been reported that modified Pani electrodes have catalytic properties for organic fuel oxidation. It has also been claimed that the use of a rigid matrix of conductive polymers allows a better dispersion of electrocatalytic particles to be obtained because agglomeration is prevented. Thus, a larger portion of the surface is able to participate in the selected reaction.

The electro oxidation of methanol is important in view of its application in fuel-cell technology, and it has been widely investigated on platinum-based electrodes and reviewed in the literature. The reaction is sensitive to the catalytic nature of the electrode surface since dissociative adsorption of methanol is a primary step in the mechanism. Formation of several adsorbed intermediates and their accumulation on the electrode surface cause poisoning of catalyst during long periods of the reaction.

Among noble metals, platinum has the highest catalytic activity for methanol oxidation. Studies of methanol adsorption and oxidation on single-crystal surfaces of platinum have demonstrated that methanol is sensitive to these surfaces. The adsorption of methanol to form linearly bonded CO is most extensive on Pt and Pt surfaces having terraces. The major limiting factor in the catalytic reaction is the formation of adsorbed CO, which acts as a surface poison. It is known that adsorbed CO on Pt is distributed in islands where the oxidation of CO only takes place on the edge of the island. If the islands were assumed to be located on terraces of the structure, Pt surfaces with different morphology would be expected to behave differently in the electro oxidation of methanol. Platinum as an electro-catalyst for methanol oxidation is not sufficiently active but there is an enhancement in its catalytic

activity when it is combined with other materials that act as promoters, providing oxygen to facilitate the oxidation of chemisorbed CO.

The aim of the present work is to prepare a catalytic system using conducting polyaniline as a matrix with platinum and platinum based electrodes to determine its catalytic activity in the electro-oxidation of methanol.

The only experimental technique employed through out of the thesis is cyclic voltammetry. Cyclic voltammetry is usually performed by connecting an electrochemical potentiostat to an electrochemical cell. The cell contains a test solution and three electrodes: working, reference and auxiliary. Special electronic circuitry within the potentiostat permits the working electrode potential to be controlled with respect to the reference electrode without any appreciable current flowing at the reference electrode. Rather, the current is forced to flow between the working electrode and the auxiliary electrode. Cyclic voltammograms are recorded as current vs. potential graphs. It is possible to obtain detailed information about the system of interest from these voltammograms which are also called electrochemical spectrum.

In the first part of the work, several electrodes (Pt-Pd, Pani-Pt-Pd, Pani, Pani-Pt) were prepared. Methanol solvents in different concentration were prepared. The electrodes in methanols solvents were investigated with concentration and temperature. In the second part of the work, electrodes were investigated in the supported electrolyte with H₂ and H₂-CO medium.

The calculated reaction order is approximately 0,287. This value shows that the reaction rate of aniline based Pt-Pd electrode's oxidation is not proportional to the concentration and that adsorption may play a role under these conditions.

As a result, it is possible to use polyaniline based electrodes for electro-oxidation of methanol.

1. GİRİŞ

PEM yakıt hücrelerinde platin içeriği $0.1-0.4 \text{ mg/cm}^2$ olan gaz difüzyon hidrojen elektrotları, saf hidrojen kullanıldığında çok iyi bir performans sergilemelerine karşılık çok az miktarda CO varlığı elektrot yüzeylerini zehirlenmekte ve performans düşmektedir. Bu problem pek çok araştırmaya konu olmuş, yüksek sıcaklıklarda (80°C gibi) bile 0.4V luk potansiyel düşüşleri gözlenmiştir. Hidrojenin elektrokimyasal oksidasyonunda CO'nin engelleyici etkisi, Pt-CO bağlarının Pt-H bağlarından daha güçlü olmasından kaynaklanır. Bu güçlü bağlar H_2 nin Pt elektrot üzerinde disosiyasyon olarak adsorplanmasına ve oksidasyonuna engel olur.

Hidrojen gazının ise doğal gazdan veya metanolden reforming ile elde edilmesi sırasında içinde % 2 oranına kadar CO bulunabilir. CO'nin bu zehirleyici etkisini azaltmak için denenebilecek olasılıkların birincisi yakıt hücresinin sıcaklığını yükseltmektir. Ancak PEM yakıt hücrelerinde Nafion membran kullanıldığında bu 80°C ile sınırlıdır. İkinci yol ise H_2 -CO karışımları için CO'ye karşı etki vermeyen ancak yakıt hücresinin çalışma şartlarında iyi sonuçlar veren yeni katalizörlerin geliştirilmesidir. Yeni bimetalik veya tri metalik nano-alaşımlar, CO'nin katalize edilmesinde iyi sonuçlar verebilir. Platin grubu metaller arasında hazırlanacak bi-metalik sistemler katalizörün CO toleransını arttırmak için iyi bir çözüm olabilir.

Bütün bunlara ilaveten iletken polimerlerin göstermiş oldukları iletkenlik ve geniş kullanım alanları sebebiyle son yıllarda kazanmış olduğu popülerite nedeniyle dikkatler yakıt pili araştırmalarında bu konu üzerine yoğunlaşmıştır. Bilindiği üzere iletken polimerler modifiye edilmek suretiyle ya da doğrudan yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılabilir. Çalışmamızda bimetalik olarak sentezlenen Pt-Pd alaşım katalizörü polianilin ile birlikte PEM yakıt pili araştırmalarında voltametrik yöntemlerle incelenmiştir.

Ölçümlerimizin Tafel analizleri ve kinetik incelemeleri yapılmış, aktivasyon enerjileri ve transfer katsayıları hesabı bulunmuştur. Bu sonuçlardan yola çıkarak reaksiyon kinetiğinin nasıl olabileceği yorumlanmaya çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİ

Yakıt pilleri yakıtlardaki kimyasal enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren, düşük kirlilik ve yüksek enerji verimi ile gelecek vaadeden elektrokimyasal ekipmanlardır. Geleneksel enerji üreteçlerinin mekanik iş ve ısı üretirken karşılaştığı (Carnot çevrimi gibi) temel termodinamik kısıtlamalar yakıt pillerinde görülmezler. Yakıt pillerinde hidrojen ve oksijenin reaksiyonu dışında yanma olayı görülmediği gibi çok düşük düzeyde kirlilik olur. Fakat tıpkı diğer bataryalarda olduğu gibi yakıt pillerinde de sürekliliği sağlayabilmek için indirgen ve yükseltgenlerin zaman zaman ortama ilave edilmeleri gerekmektedir.

Yakıt pilleri prensipte elektroliz tepkimelerini çağrıştırırlar. Gerçekten de bazı yakıt pilleri elektrolizde olduğu gibi tersinir çalışabilmekte ve böylece enerji depolanması mümkün olabilmektedir.

Birçok yakıt pili sistemi için ortak ekipmanlar şöyledir: [1]

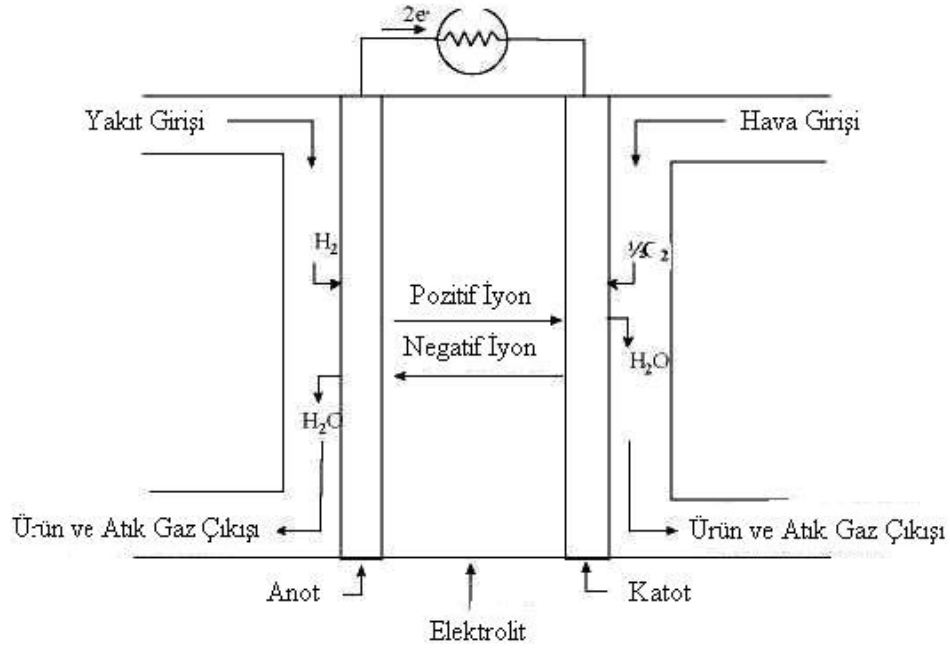
- Hücre, elektrokimyasal reaksiyonun cereyan ettiği ortam
- Yığın hücreler, (birim) hücrelerin elektriksel iletkenliği sağlayacak şekilde birleşip istenen düzeyde bir çıkış potansiyeli oluşturduğu ortam
- Ortam ısısı, yan proseslerin potansiyel kontrolü gibi sistemin kontrolünün sağlanmasına yönelik denge ünitesi

2.1 Hücreler

Birim hücreler (unit cells), yakıt pilinin çekirdeğini oluştururlar. Bu birimler, yakıt ortamında kimyasal enerjiyi elektrokimyasal enerjiye dönüştürürler. Basitçe, anot ve katot elektrotlar ve bu elektrotlarla temas halinde bulunan elektrolitten oluşan bir yapısı vardır. Basit bir hücre şeması Şekil 1-1 de görülmektedir.

Tipik bir yakıt pilinde, anottan sürekli olarak yakıt ve katottan da yükseltgen (ki çoğunlukla havanın oksijeni) beslemesi yapılır. Elektrolitin temas ettiği yüzey boyunca elektrotlar üzerinde bir akım oluşturmak üzere elektrokimyasal reaksiyonlar yürümeye başlar. Birçok açıdan bakıldığında yakıt pilleri ile tipik bataryalar arasında benzerlikler görüle de, birkaç noktada farklılıklar arz etmektedir.

Batarya bir enerji depolama cihazıdır ki kendi enerjisini içinde barındırır. Kimyasal reaktanlar tükendiğinde bataryada elektrik enerjisi üretimi durur. Yakıt pilinde ise yakıt beslemesi yapıldığı müddetçe sürekli olarak enerji dönüşümü mümkün olabilmektedir.



Şekil 2.1 Şematik olarak yakıt pili

Yakıt pilleri, yakıt ve elektrolitlerin farklı oluşlarına göre sınıflandırılmışlardır. Bugün birçok yakıt pili, yakıt olarak ya hidrojeni ya da zenginleştirilmiş hidrojen içeren sentez gazını kullanmaktadır. Hidrojen anot reaksiyonları için yüksek derecede reaktif olmakla birlikte, fosillerden yenilenebilir yakıtlara, elektrolize kadar geniş bir sahada üretilebilmektedir. Benzer şekilde, en çok tercih edilen oksidan bugün artık oksijendir ki bunu havadan tedarik etmek mümkündür. Hidrojen ve oksijen kriyojenik halde depolanarak uzay araştırmalarında da kullanılabilmekte, reaksiyon ürünü sadece su olmaktadır.

2.1.1 Kritik işlemler ve hücre ekipmanları

Bir yüzeyin elektrokimyasal bakımdan aktif olabilmesi için reaktan gazına maruz kalması ve elektrotla elektriksel bağlantı kurulması, elektrolitle iyonik etkileşim

içinde olması ve reaksiyonun istenen verimde gerçekleşebilmesi için yeterli miktarda katalizör ihtiva etmesi gerekir. Bütün yakıt pilleri için yukarıda saydığımız şartların herbiri elektrokimyasal olarak sistemin performansına ciddi derecede tesir eder.

- Likit yakıt pillerinde, reaktan gaz ince elektrolit filme difüzlenerak poroz yüzeyi belli oranda nemlendirerek elektrot yüzeyindeki aktif bölgelerle elektrokimyasal olarak etkileşir. Eğer poroz elektrot yüzeyinde aşırı miktarda elektrolit barınmakta ise, reaktan gazın elektrotla difüzlenermesi ve reaksiyon vermesi zorlaşır. Bu da performansın istenilenden daha düşük çıkması demektir. Bu bakımdan elektrot, elektrolit ve elektrot yüzeyine difüzleneren gaz fazları arasında bir denge tutturulmalıdır.
- Katı elektrolit yakıt pillerinde işi zorlaştıran, elektriksel ve iyonik olarak elektroda ve elektrolitle temas halinde olan, reaktan gazı ile etkileşmiş ve arayüzeyin büyük bir kısmında aktif bölgeler oluşturmuş katalizör sistemini adapte edebilmektir.

Geçtiğimiz yirmi yıl boyunca, bazı yakıt pillerindeki (birim) hücre performansları ciddi bir artış göstermiştir. Elektrolit tabakasının kalınlığını düşürme çalışmaları, geliştirilmekte olan elektrot ve elektrolit malzemeler hücrelerin çalışılan sıcaklık aralığını daha da genişletmiştir.

İlave olarak, elektrokimyasal reaksiyonları kolaylaştırmak için, herbir hücre komponentinin bir takım kritik fonksiyonları olması lazımdır. Elektrolit sadece çözünmemiş reaktanları elektroda taşımakla kalmaz, aynı zamanda elektrotlar arasında iyonik yük bağlantısını da sağlar. Böylece Şekil 1-1 de gösterildiği gibi hücrenin elektriksel devresini tamamlar. Aynı zamanda fiziksel bir bariyer oluşturarak, yakıt ve oksidant gaz akıntılarının doğrudan birbirine karışmasını da önler.

Poroz yüzeyli elektrotların hücrede elektrokimyasal reaksiyonların yürüyebilmesi için gerekli ortamı sağlamasının yanısıra başka fonksiyonları da vardır. Bunlar:

- 1) İyi bir elektriksel iletkenliği olan malzemeden yapılmış olmalıdır. Böylece elektronların gerek ara yüzeye, gerekse diğer hücrelere taşınmalarını sağlayabilmelidir.

- 2) Reaktan gazlarının hücre boyunca eşit bir şekilde dağılımını sağlar.
- 3) Reaksiyon ürünlerinin verimli bir şekilde atık gazla uzaklaşmasını sağlar.

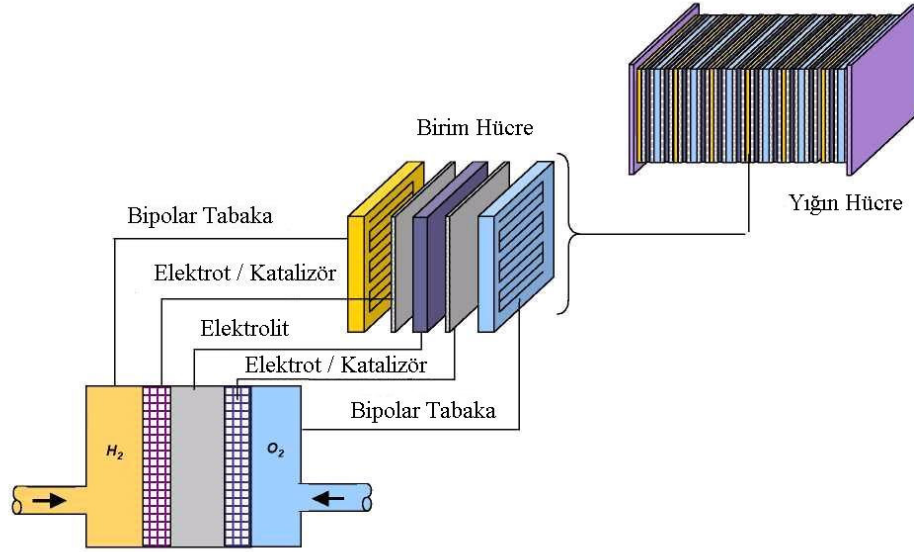
2.2 Hücrelerin istiflenmesi

Arzu edilen çıkış potansiyelini elde edebilmek için (birim) hücrelerin birbirleriyle elektriksel iletimlerini kaybetmeyecek şekilde birleştirilmeleri, başka bir deyişle istiflenmeleri lazımdır. Genellikle istiflenme çoklu birim hücrelerin seri ve iletken olacak şekilde birbirlerine bağlanmalarıyla olmaktadır. Değişik istifleme düzenlemeleri geliştirilmiştir. Bunlardan en sık kullanılanı düzlemsel-çift kutuplu istifleme Şekil 1-2 de gösterilmiştir.

2.3 Yakıt Pili Sistemleri

İstiflemeye ek olarak, yakıt pili için bir takım alt sistemlere ve ekipmanlara da gereksinim vardır. Bunlar yakıt pilinin türü, kullanılan yakıt ve uygulamaya bağlı olarak değişmektedir. Birçok yakıt pil sistemini şunları içermektedir:

- *Yakıtın hazırlanması:* Saf yakıtlar hariç bazı yakıtların safsızlık içermesi ihtimaline karşı ön işleminden geçmesi lazımdır. Bazen de termal olarak ortam sıcaklığına uygun hale getirilir.
- *Hava desteği:* Birçok yakıt pili sisteminde ya bir kompresör ya da filtresi bulunan bir hava üfleyiciye rastlamak mümkündür.
- *Termal denetim:* Bütün yakıt pili sistemlerinde yakıt pili istiflerinin sıcaklıklarının denetimlerine dikkat edilmesi gerekir.
- *Su denetimi:* Reaksiyon ürünü su olmasına rağmen, bazı yakıt pillerinde suya ihtiyaç duyulmaktadır. Yakıtı ek olarak su beslerken, işlemin düzgün yürümesi açısından su denetim sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.
- *Voltaj dengeleme ekipmanı:* Yığın içindeki her bir birim yakıt pili hücresi farklı voltaj çıkışına sahiptir. Bu da pratikte istenen durum değildir. Voltajın belli bir değere dengelenmesi lazımdır.



Şekil 2.2 Yakıt pilinde birim hücre ve istiflenme

Yukarıda saydığımız ve yakıt pili için hayati önem arzeden bu ekipmanlar ağırlık ve hacimlerine bağlı olarak fiyata da etki etmektedir.

2.4 Yakıt Pili Tipleri

Yakıt pilleri için en sık kullanılan sınıflandırma elektrolit türüne göre yapılandır. Bunlar da:

- 1) polimer elektrolit yakıt pili (PEFC),
- 2) alkalın yakıt pili (AFC),
- 3) fosforik asit yakıt pili (PAFC),
- 4) Ergimiş karbonat yakıt pili (MCFC) ve
- 5) katı oksit yakıt pili (SOFC) olarak sıralanabilir.

Elektrolit seçimi yakıt pilinde çalışılacak olan sıcaklık aralığında belirleyici unsurdur. Çalışılacak sıcaklık aralığı da fizikokimyasal ve termomekanik olarak sistemde kullanılacak olan malzemelerin niteliğinde etkendir. Sıvı elektrolitler yüksek buhar basınçları ve yüksek sıcaklıklarda degradasyona uğramaları dolayısıyla 200 °C hatta daha aşağı sıcaklıklarla sınırlandırılırlar. Çalışma sıcaklığı aynı zamanda

yakıt prosesleme aşamasının da derecesini belirler. Düşük sıcaklıklarda bütün yakıt tamamen hidrojene çevrilip, yakıt pili ortamına verilir. İlâveten düşük sıcaklıkta çalışılan yakıt pillerinde anot katalizörleri (ki genelde Pt) CO ile zehirlenir. Yüksek sıcaklık yakıt pillerinde ise CO, hatta CH₄ hidrojene dönüştürülebilir veya elektrokimyasal olarak yükseltgenebilir. Böylece zehirlenme etkisi bertaraf edilmiş olur. Tablo 2.1 temel yakıt pili tiplerinin karakterlerine topluca bir bakış getirmiştir.

2.4.1 Polimer Elektrolit Yakıt Pilleri (PEFC)

Burada kullanılan elektrolit yüksek proton iletkenliğine sahip, iyon değiştirici membran olup florlanmış sülfonik asit polimerlerinden ya da benzer polimerlerden sentezlenmiş malzemelerdir. Bu yakıt pilindeki tek likit sudur. Bu yüzden korozyon problemleri düşük derecededir. Hem anot hem de katot elektrotlarda Pt katalizörlü karbon elektrotlar kullanılır.

Su denetimi bu yakıt pilinde önemlidir, zira membran yüzeyi proses boyunca nemli kalmalıdır. Dolayısıyla kullanılacak olan su çabucak buharlaşmamalıdır. Daha önce de söylendiği gibi burada da membran çalışma sıcaklığının belirlenmesinde etken faktördür. Ki genelde bu yakıt pilinde 100 °C nin altında, çoğunlukla da 60 ila 80 °C arasındaki sıcaklıklarda çalışılır. Sıcaklık düşük olduğu için CO zehirlenmesi olasılığına karşı zenginleştirilmiş hidrojen gazı kullanılır. Çok iyi bir yakıt prosesleme yapılmalıdır, zira anot katalizörü en ufak bir kirlilikten (CO, sülfür türleri, halojenler) dahi zehirlenmektedir. Diğer yakıt pillerine oranla yüksek oranda katalizör depolaması yapılmalıdır.

Polimer elektrolit yakıt pilleri şu an en çok tercih edilen, üzerinde en fazla araştırma yapılan sistemlerdir. Şu an birçok araştırmacı otomobiller ve taşınabilir uygulamalarda bu yakıt pilini kullanmayı hedefleyen çalışmaları yürütmektedirler.

Avantajlar: Katı elektrolite sahip oluşu, gaz geçişine karşı direnç sağlar. Düşük operasyon sıcaklığı, hızlı bir başlangıç sağlar.

Dezavantajlar: Dar bir sıcaklık aralığında çalışıyor oluşu termal denetim problemlerine sebep olur. Aynı şekilde ortaya çıkan suyun denetimi de bir sorundur. Bu yakıt pilleri ortamdaki CO, sülfür, amonyak gibi eser elementlere karşı hassastırlar ve zehirlenirler.

Tablo 2.1 Yakıt pili tipleri ve temel özellikleri

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC
Elektrolit	Polimerik İyon Değiştirici Membran	Asbest Matriks Ortamda KOH	SiC içinde Likit Fosforik Asit	LiAlO ₂ Ortamında Ergimiş Karbonat	Seramik
Elektrot	Karbon	Geçiş Metalleri	Karbon	Nikel ve Nikel Oksit	Madeni Seramik, Sermet
Katalizör	Platin	Platin	Platin	Elektrot malzeme	Elektrot malzeme
Bağlantı	Karbon ya da Metal	Metal	Grafit	Paslanmaz Çelik ya da Nikel	Nikel, Seramik veya Çelik
İşlem Sıcaklığı (C°)	40–80	65–220	205	650	600–1000
Taşıyıcı İyon	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ⁻	O ⁻
Hücre Ekipmanı	Karbon	Karbon	Grafit	Paslanmaz Çelik	Seramik

2.4.2 Alkalın Yakıt Pili (AFC)

Bu yakıt pilinde kullanılan elektrolit KOH olup, konsantrasyonuna göre operasyon sıcaklığı değişmektedir. Eğer %85’lik konsantrasyonda KOH kullanılıyorsa operasyon sıcaklığı ~250 °C iken, daha düşük (%35-50) KOH konsantrasyonlarında operasyon sıcaklığı <120 °C’nin altına düşmektedir. Elektrolit genellikle asbest gibi bir matriks ortamında tutulup, elektrokatalizörün büyük bir kısmı (ki bunlar Ni, Ag, metal oksitleri, soy metaller olabilir) kullanılır.

CO ortamı zehirler. CO₂ ise KOH ile reaksiyona girerek, K₂CO₃ oluşturur ki buda elektroliti değiştirir. Havada bulunabilecek en küçük oranda bir CO₂ bile, yakıt pilinin potansiyelini etkileyecektir. Genellikle bu yakıt pilinde de yakıt olarak H₂ tercih edilmektedir.

Avantajlar: Aktif O_2 elektrot kinetiği ve birçok katalizörle çalışabilme esnekliği sebebiyle diğer yakıt pilleriyle karşılaştırıldığında harika bir performans sunmaktadır.

Dezavantajlar: Elektrolitin CO_2 'e olan aşırı hassasiyeti, yakıt olarak kullanılan H_2 'nin aşırı saf olmasını gerektirmektedir. Dolayısıyla kullanılacak olan reformer, beraberinde CO ve CO_2 ayrıştırıcı da bulundurulmalıdır. Eğer ortam havası kullanılacaksa, havadaki CO_2 mutlaka ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Tabii bu durumda da sistemin büyüklüğü ve maliyeti etkilenmiş olacaktır.

2.4.3 Fosforik Asit Yakıt Pili (PAFC)

Konsantrasyonu %100 olan fosforik asit, bu yakıt pilinde elektrolit olarak kullanılır. Bu durumda da operasyon sıcaklığı 150 ila 220°C arasında değişmektedir. Düşük sıcaklıkta fosforik asit düşük iyonik iletkenidir ve Pt elektrokatalizörünün CO tarafından yoğun bir şekilde zehirlendiği görülür. Diğer sık kullanılan asitlerle kıyaslandığında, fosforik asidin bağlı stabilitesi daha yüksektir. Özellikle 100 ila 220°C arası sıcaklıklarda yüksek işlem verimi görülmektedir. İlave, %100 konsantre fosforik asit suyun buhar basıncını düşürdüğü için, bu yakıt pilinde su denetimi problem olmaktan çıkar. Her iki elektrotta da Pt kullanılan bu yakıt pilinde, matriks ortamını korumak için silikon karbid kullanılmaktadır.

Avantajlar: PAFC'ler, CO zehirlenmesine PEMFC ve AFC'lerden daha az duyarlıdır. İşlem sıcaklığı genel yapı malzemelerinin kullanımı nedeniyle hala düşük düzeydedir. Sistem verimi %37 ila %42 arasında değişmektedir ki bu birçok PEFC sisteminden daha yüksek düzeydedir.

Dezavantajlar: Katottaki oksijen redüksiyonu AFC'lerden daha düşük düzeydedir ve bundan dolayı Pt katalizörü kullanmayı gerektirmektedir. PEMFC'den daha az kompleks bir yapıda olmasına rağmen, iyi bir performans elde edebilmesi için bünyesinde "water gas shift reactor" bulunduran kapsamlı bir yakıt işlemci gerektirmektedir. Son olarak, fosforik asidin yüksek korozif yapısı, özellikle yığın elektrotlarda pahalı malzeme kullanımı gerektirmektedir.

2.4.4 Ergimiş Karbonat Yakıt Pili (MCFC)

Bu yakıt pilinde $LiAlO_2$ seramik matriks ortamı içinde tutulan alkali karbonatların bir kombinasyonu elektrolit olarak kullanılmaktadır. Yakıt pili

600 ila 700°C arasında bir sıcaklıkta çalışırken alkali karbonatlar bu sıcaklık

aralığında oldukça iletken ergimiş tuzları oluştururlar. Burada iletkenliği karbonatlar sağlamaktadır. Yüksek işlem sıcaklıklarında Ni (anot) ve NiO (katot) reaksiyonu yükseltmek için uygundur. Soy metallerin kullanıma gerek olmadığı gibi birçok hidrokarbon da yakıt olarak kullanılabilir. MCFC’de çalışmalar sabit sistemler ve deniz taşımacılığında yoğunlaşmıştır.

Avantajlar: Bağlı olarak yüksek operasyon sıcaklığının birtakım yararları vardır. Nikel elektrotlar yeterli aktiviteyi gösterdiği için pahalı elektrokatalizörlere gerek duyulmaz. CO zehirlenme korkusu olmaksızın birçok hidrokarbon yakıt olarak kullanılabilir.

Dezavantajlar: Yüksek sıcaklık beraberinde bu sıcaklığa dayanıklı malzeme, mekanik dayanıklılık problemini getirmektedir. Kullanılan elektrolit çok korozyif ve mobil özellikte olduğundan, nikel ve yüksek kalitede paslanmaz çelik kullanımını zorunlu kılmaktadır. Bu bir bakıma grafit kullanmaktan iyidir belki ama fiyat olarak normal çeliğe göre pahalı olduğunu belirtmek gerekmektedir.

2.4.5 Katı Oksit Yakıt Pili (SOFC)

Bu yakıt pilinde elektrolit poroz olmayan metal oksit bir katıdır. İyonik iletkenliğin oksijen iyonları tarafından sağlandığı hücrede, işlem sıcaklığı 600 ila 1000°C arasındadır. Tipik olarak anot malzemesi Co-ZrO₂ veya Ni-ZrO₂ iken, katot malzemesi Sr doplanmış LaMnO₃’tür.

Avantajlar: En uzun süre araştırma safhasında olan yakıt pilidir. 1950’lerden beri araştırmalar devam etmektedir. Katı seramik yapısında olması, hücrede görülebilecek korozyon problemlerini hafifletmektedir. Hücre kinetiği oldukça hızlı olan bu yakıt pilinde, CO de dahil olmak üzere birçok hidrokarbon kullanılabilir.

Dezavantajlar: Yüksek sıcaklık termal genleşmeye sebebiyet vermektedir. Bu yüzden fabrikasyon aşaması oldukça zordur ve dayanıklı malzemelerle çalışmak gerekmektedir.

3. LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Son yirmi beş yılda elektriksel iletkenliğe sahip polimerlere karşı ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu malzemeler çok önceleri değişik metotlarla elde edilmiş fakat iletkenliklerinin farkına varılamadığı için önemsenmemiştir. Bilim ve teknoloji alanında hızlı gelişmelere bağlı olarak yeni malzeme arayışları, iletken polimerlerle ilgili çalışmaların en etkili yürütücü kuvveti olmuştur. Bu çalışmalarda araştırmacılar polimerik malzemelere yarı iletkenlerin özelliklerini kazandırmaya çalışmaktadırlar. Daha da ileriye giderek, metaller ve yarı iletkenlerde doğal olarak var olmayan bazı malzeme özellikleri, iletken polimerlerle kazanılmaya çalışılmaktadır. Bu nedenlerle iletken polimerler genellikle sentetik metal veya organometal olarak da isimlendirilmektedir.

3.1 Polianilin (Pani)

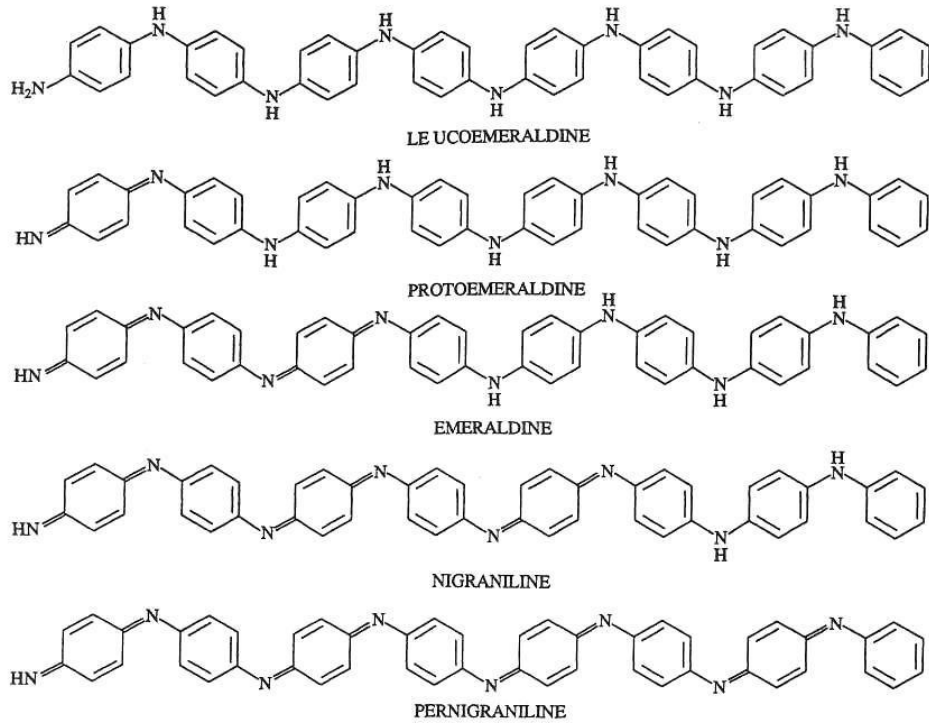
Gösterdiği iletkenlik sebebiyle son yıllarda büyük bir ilgi toplayan polianilin, esasında yüz yetmiş yıldır bilinmektedir. 1834 yılında Runge tarafından sentezlenen bileşiği anlamaya yönelik ilk çalışmayı Fritzche [2] yapmış ve “anilin siyahı” olarak isimlendirmiştir. Bu çalışma, anilinin kumaş boyamada uygulanmasına yönelik deneme ile Nietski [3] tarafından devam ettirilmiştir.

Geçen yıllar boyunca, birçok araştırmacı anilinin kimyasal ve elektrokimyasal ürünlerini incelediler. Lightfoot [4], Letheby [5], Yasin [6], Willstatter ve Dorogi [7], Coquillon [8], Green ve Woodhead [9], Hofnan [10], Datta Sen [11], Gilchrist [12], Buchener [13], Joffe ve Petrikina [14], Lantz ve Gascon [15,16], Goldschmidt [17,18] ve diğerleri. Yaptıkları çalışmalar ne yazık ki çok karışık ve anlaşılmayan birçok şey vardı. Jozefowicz [19-22] tarafından yapılan çalışmalar Pani'nin ne olduğunu anlamamıza yarayan ilk ciddi çalışmalardan biri olmuştur. 1980'lerde Bard ve arkadaşları [23], MacDiarmid ve arkadaşları [24,25] ve Genies ve arkadaşları [26-30] elektronik iletken polimerlerin yapısını aydınlatmaya yönelik çok ciddi çalışmalar yaptılar. Bu çalışmalar sonrakileri tetikledi ve Pani hakkında yapılan yayınlar yüzlerle ifade edilebilecek rakamlara ulaştı. Bu ilginin tek nedeni iletken polimerlerin geniş bir uygulama alanına sahip olması değil, aynı zamanda anilinin

ucuz olması, sentez kolaylığı ve oldukça kararlı bir malzeme olmasıdır.

3.1.1 Yapısı ve İsimlendirilmesi

Green ve Woodhead buldukları Pani türlerini isimlendirdiler. Onlar henüz Pani'nin yapısına dair birşey bilmiyorlar, yapının oktamerek bir molekül olduğunu düşünüyorlardı.



Şekil 3.1 Leucoemeraldin'in dört oksidasyon basamağı [31]

Yukarıdaki tablodaki isimlendirmeler bugün hala geçerli olmakla birlikte, başlarına “-poli” eki konularak kullanılmaktadır. Yukarıdaki türler içinde en çok emeraldin hakkında araştırma yapılmıştır. Polianilin ismi, yukarıdaki tabloda verilen türlerden sadece birini ya da birkaçını ifade eden yapılar için kullanılmaktadır.

3.1.2 Polianilin Sentez Yöntemleri

Pani'nin hazırlanmasında iki ana yöntem vardır. Bunlar:

- Uygun bir kimyasal oksidan (yükseltgen) madde ile anilinin doğrudan yükseltgenmesi (kimyasal sentez)

- Anilinin inert bir elektrot üzerinde anodik oksidasyonu (elektrokimyasal sentez)

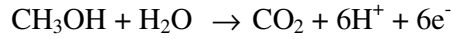
3.2 Metanolün elektrooksidasyonuna ilişkin çalışmalar

Bagotsky ve Vasil'ev [32] metanolün platin üzerindeki elektrokimyasal oksidasyonu işlemlerini üç gruba ayırmıştır.

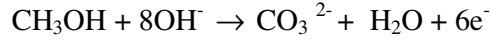
- Reaktifin dehidrojene olması ve katalitik olarak bozunması
- Organik molekülün elektroda doğrudan doğruya elektron transfer etmesi
- Organik molekülün elektrot yüzeyine adsorplanan ürünlerle etkileşimi

Toplam reaksiyonlar şu şekilde yazılabilir:

- i) Asidik ve nötral ortamda;

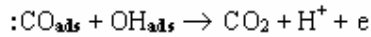
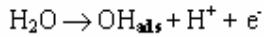
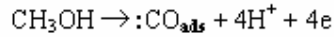


- ii) Bazik ortamda;



Bagotsky ve Wieckowski [33] metanolün platin üzerindeki bağlanışlarını açıklamışlardır. Buna göre metanolün platin üzerindeki oksidasyon mekanizması, ara ürünlerin oluşum hızına bağlı olarak :CO_{ads} veya COH_{ads} olmak üzere iki tiptir.

Biegler ve Woods [34] metanolün oksidasyonunda reaksiyon mekanizması için aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir:



Lamy ve grubunun yaptığı bir çalışmada Pt-Pd alaşım elektrotları asidik, bazik ve nötral ortamlarda metanol oksidasyonuna tabi tutulmuş, elektrot karakteristikleri ve stabilite testleri döngülü voltametrik yöntemle göre incelenmiştir[35]. Artan Pd miktarına bağlı olarak yüzey alanının büyüdüğü bulunmuştur. Bununla birlikte Pd

oranının % 15 olduğu alalımda CO zehirlenmesinin en az olduğu saptanmıştır.

N. Munichandraiah tarafından yapılan çalışmada Pt elektrod üzerine depolanmış Paninin sülfürik asitli ortamda metanolle elektro-oksidasyonu döngülü voltametri yöntemine göre incelenmiştir. Literatürden farklı olarak bu kez, Pani zerine herhangi bir partikül dispers edilmemiş ve yüksek konsantrasyonlarda metanol kullanılarak oksidasyon izlenmiştir. Kinetik adsorpsiyonunun Langmuir izotermini takip ettiği saptanmış, literatürdeki zerine Pt dispers edilmiş Pani elektroda göre katalitik etkinliği karşılaştırılmıştır [36].

4. DENEYSEL YÖNTEM VE KOŞULLAR

4.1 Deneyisel Yöntemler

Deneyisel çalışmalar döngülü voltametri yöntemine göre Volta Lab PGZ-301 potansiyostatı ile gerçekleştirilmiştir. Uygun solventlerde çözülerek mürekkep formları hazırlanan katalizörlerin katalitik özelliklerinin incelenmesinde, çalışma elektrodu üzerine iki sınır potansiyel değerinin zamanın lineer fonksiyonu olarak uygulanması ile elde edilen döngülü voltametrik yöntem esas alınmıştır.

4.1.1 Döngülü Voltametri

Bu yöntemde, sinyal jeneratörü tarafından üretilen üçgen şeklindeki sinyal, potansiyostat yardımıyla çalışma elektroduna uygulanmaktadır. Böylelikle çalışma elektrodunun gerilimi belirli iki sınır değer arasında (E_1 ve E_2) belirli bir tarama hızı (dE/dt) ile zamanla doğrusal olarak değiştirilmektedir. Uygulanan bu gerilim ile elektrotta gerçekleşen reaksiyonların sonucu açığa çıkan akım şiddeti, voltamogram olarak adlandırılan $I=f(E)$ eğrileri şeklinde kaydedilir.

4.1.2 Elektrokimyasal Hücre

Deneylerde aynı özelliklere sahip iki adet elektrokimyasal hücre ile çalışılmıştır. Bunlardan bir tanesinde elektrotlar perklorik asitli ortamda incelenmiş, diğerinde ise değişik konsantrasyonlarda metanol ortamında incelenmiştir. Bu hücreler üç elektrotlu, 50 cm³ kapasiteli, çift cidarlı, pyreks camdan imal edilmiş olup farklı sıcaklıklarda çalışabilmek için sirkülasyonlu bir termostata bağlanmıştır.

4.1.2.1 Çalışma Elektrodu

Elektrokimyasal reaksiyonun cereyan ettiği elektrottur. Burada dikkat edilmesi gereken husus, elektrodun ortamdaki çözelti ya da çözelti sistemleri ile tepkime vermemesi gerektiğidir. İkinci önemli husus, elektrodun sızdırmazlığının sağlanmasıdır ki, elektrot içine çözelti kaçması durumunda voltamogramda gürültüler görülür, sızdırma daha fazla ise voltamogram deformasyona uğrar. Bu gibi durumlarla karşılaşmamak için elektrot cam bir muhafaza içine yerleştirilmiş ve üzeri teflon bantla sıkıca sarılmıştır ve portatif hale getirilmiştir (Şekil 4.1).



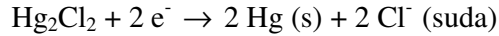
Şekil 4.1 Çalışma Elektrodu

4.1.2.2 Yardımcı Elektrot

Dış devreden akım geçişini sağlar, bir bakıma devreyi tamamlar. Düz tel örgü şeklinde olabildiği gibi, spiral sarmal şeklinde de olabilir. Çalışmalarımızda kullandığımız hücrelerden birinde spiral sarmal, diğerinde ise düz tel örgü şeklinde yardımcı elektrot kullandık. Yardımcı elektrodun yüzey alanı, çalışma elektroduna göre çok büyük olmalıdır. Bunun böyle olması, çalışma elektrodu üzerinde simetrik bir elektrik alanı dağılımını sağlar. Deneylerimizde kullandığımız yardımcı elektrodun yüzey alanını 100 cm^2 olarak kabul edip ölçümümüzü aldık.

4.1.2.3 Referans Elektrot

Çalışma elektrodunun polarizasyon seviyesini kontrol etmemizi sağlayan elektrottur. Hücreden ayrı bir hazne içine konularak Luggin kapileri ve tuz köprüsü ile hücreye bağlanmıştır. Çalışmalarımızda kullandığımız referans elektrot $\text{Hg}/\text{HgCl}_2/\text{KCl}$ (NHE 244 mV) elektrottur. Kullanılan kalomel referans elektrodun standart hidrojen elektroda karşı potansiyeli oda sıcaklığında ve doymuş KCl içinde 0,244 V'dur. Kalomel yarı-hücreinde ($\text{Hg}/\text{HgCl}_2/\text{KCl}$) elektrot reaksiyonu şöyledir:



Elektrot ince kalomel ile kaplanmış elementel cıvadan oluşur(Hg_2Cl_2). Bu kalomel KCl ile doyumlanmış solüsyon ile temas halindedir (Cl^- aktivitesinin değişmemesi için KCl ile doygunluk sağlanır).

4.2 Deneysel Koşullar

Her türlü elektrokimyasal ölçümde ortamın temizliği oldukça önemli yer tutar. Öyle ki, elektro-kataliz ölçümleri yapılırken ortamda bulunabilecek en düşük düzeyde kirlilik dahi, metal katalizör yüzeyi üzerine adsorbe olarak aktif yüzey alanını örter,

yani bloke eder. Böylece reaksiyon boyunca elektro-katalitik aktivite önemli ölçüde etkilenir.

Bunu önleyebilmenin ilk yolu, deneysel ölçümlere başlamadan evvel hücre ortamını ve metalik elektrotları her türlü kirlilikten arındırmaktan geçer. Hücrenin ve ekipmanlarının temiz olduğundan eminsek, tüm ölçümlerimizde kullanacağımız saf suyun deiyonize olmasına dikkat etmemiz gerekir. Biz bu amaçla tüm ölçümlerimizde Millipore Milli-Q cihazından elde edilmiş, direnci 18mΩ olan deiyonize su kullandık.

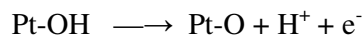
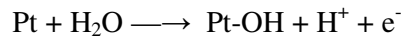
4.2.1 Elektrolit Çözeltiler

Elektrolit çözeltiler deiyonize su kullanılarak hazırlanmıştır. Deneylerimizin hepsinde kullandığımız destek elektrolitimiz 0,1 M HClO₄ çözeltisidir. Eğer azot ortamında ölçüm alınacaksa, ortamın oksijen ortamından arındırılması gerekir. Eğer H₂ veya H₂-CO ortamında ölçüm alınacaksa ortamın bu gazlara doyurulması gerekir. Eğer O₂ ortamında ölçüm alınıyorsa yine ortamın oksijene doyurulması gerekir. Hangi gaz ile çalışıyorsak, ortamın bu gazla doyurulması için en az 20 dk süre bu gazın elektrolit içinden geçirilmesi gerekir ve ölçüm alınırken de bu gazların geçirilmesine devam edilmelidir.

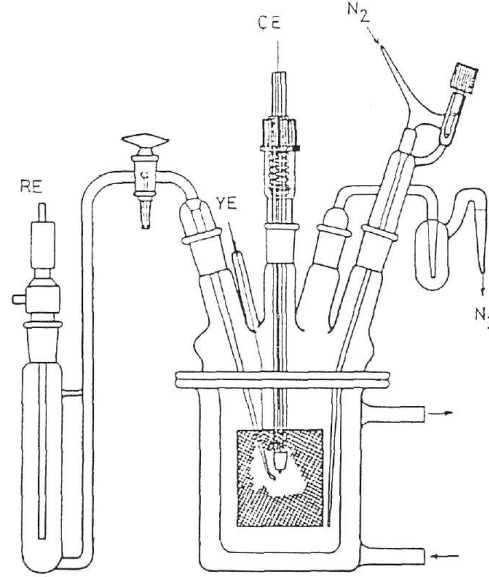
4.2.2 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Deneylerde, çalışmanın türüne göre iki farklı çalışma elektrodu kullanılmıştır. Hücre temizliği ölçümlerinde levha şeklinde Pt elektrot, katalizör aktivitelerinin ölçümlerinde ise C-paper destekli elektrot kullanılmıştır.

Deneylere başlamadan evvel hücrenin (Şekil 4.2) ve çalışma elektrodunun temizliğini kontrol etmek amacıyla standart Pt voltamogramı destek elektrolit ortamında alınır ve bu voltamogram (şekil 4.3) literatürdeki Pt voltamogramı ile karşılaştırılır. Her iki voltamogram da üst üste çıkışıyorsa, hücre temizdir diyebiliriz. Eğer tam tersi geçerli ise, voltamogramlar çıkışana dek ölçümlere devam etmemiz gerekmektedir. Aşağıda Pt elektrotun perklorik asit ortamında verdiği reaksiyon gösterilmektedir:



Elektro-katalitik ölçümlerde kullandığımız C-paper elektrotları temizlemek mümkün değildir. Bu yüzden her bir elektrot yalnızca bir defaya mahsus kullanılabilir. Ölçümü alınacak katalizör, uygun solventlerde çözüldükten sonra C-paper üzerine damlatılıp kurutulduktan sonra ölçümler alınmıştır. Burada C-paper elektrodun geometrik yüzey alanı 1 cm^2 dir.



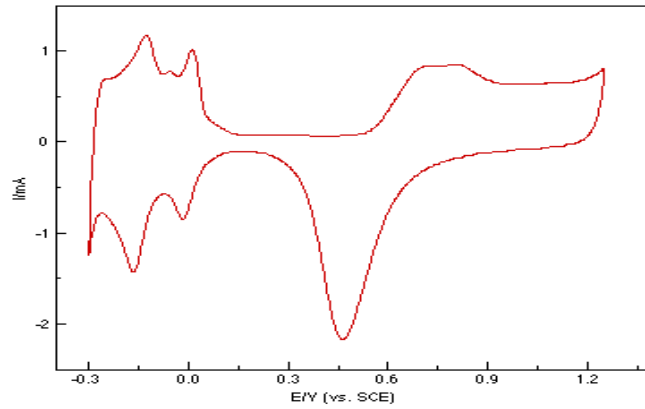
Şekil 4.2 Elektrokimyasal hücre düzeni

RE: Referans elektrot

CE: Çalışma elektrodu

N₂: Azot gazı giriş ve çıkışları

YE: Yardımcı elektrot



Şekil 4.3 Platinin standart voltamogramı

4.3 Karbon Destekli Pt-Pd Katalizörü Mürekkebinin Hazırlanması

Patentli bir çalışmadan yola çıkarak hazırlanan, Pt-Pd katalizörü, poliol yöntemiyle sentezlenmiş olup ağırlıkça %30'luk Pt-Pd alaşımı karbon üzerine (Vulcan XC-72) desteklendi[37].

Katalizör, elektrot yüzeyinde 0.4 mg/cm^2 olacak şekilde uygun çözücü sistemlerinde çözüldü. Bu amaçla sentezlenen katalizörden 90 mg alınıp, 2.4 mL su ve 5 mL nafion çözeltisi katılarak karışım yarım saat manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Hazırlanan mürekkepten elektrot üzerine, mikropipet yardımıyla 33 μL sürülüp kurutuldu.

Diğer taraftan Ormecon firmasının P9000 ismiyle ürettiği ticari bir ürün olan Polianilin tozu, deneylerimizde kullanıldı. Bu ürünün spesifik özellikleri tabloda görülmektedir (Tablo 4.1).

Tablo 4.1 Polianilinin spesifik özellikleri [38]

Görünüm	Koyu yeşil renkte toz
İletkenlik	$\sim 5 \text{ S/cm}$
Maksimum proses sıcaklığı	240°C
Yoğunluk	1.4 g/mL
Bozulma sıcaklığı	320°C
Çözünürlük	Çok güçlü organik çözücülerde bile az çözünür
Molekül ağırlığı	300.000 g/mol
Monomer / Asit oranı	2 / 1 (mol)

Çok kuvvetli çözücülerde bile zor çözünen pani tozu, DMF'te çözülmek ve manyetik karıştırıcıda yarım saat karıştırılmak suretiyle mürekkep formuna getirildikten sonra elektrot yüzeyinde 0.002 gr olacak şekilde hazırlandı.

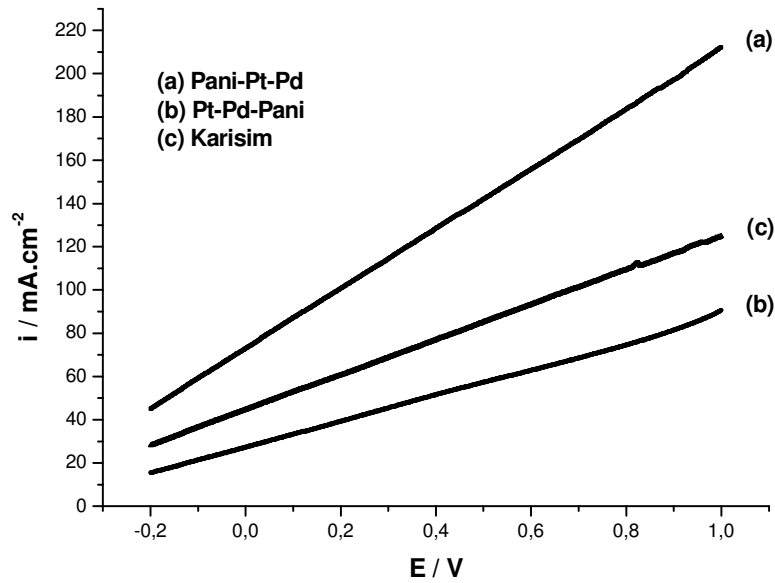
5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

5.1 Paninin Elektrot Üzerine Nasıl Süreleceğinin Tespiti

Pani, çalışılacak katalizör üzerine matriks bir ortam oluşturacağı için çalışma elektrodu üzerine nasıl sürüleceği önemlidir. Bu üç şekilde yapılabilir:

- Önce katalizör sonra Pani, elektrot üzerine sürülür.
- Önce Pani, sonra katalizör elektrot üzerine sürülür.
- Hem katalizör, hem Pani birlikte karıştırılarak karışım elektrot üzerine sürülür.

Bu amaçla çalışma elektrodu üç şekilde de hazırlanmış ve bu elektrotlarla ayrı ayrı ölçüm alınmıştır. (Şekil 5.1)



Şekil 5.1 Elektrot üzerine katalizörlerin uygulama sıralamasına bağlı olarak oksidasyon eğrisinin değişimi ($\text{C}_{\text{HClO}_4} = 0.1\text{M}$, $v = 25 \text{ mV.s}^{-1}$, H_2 gazı atmosferi)

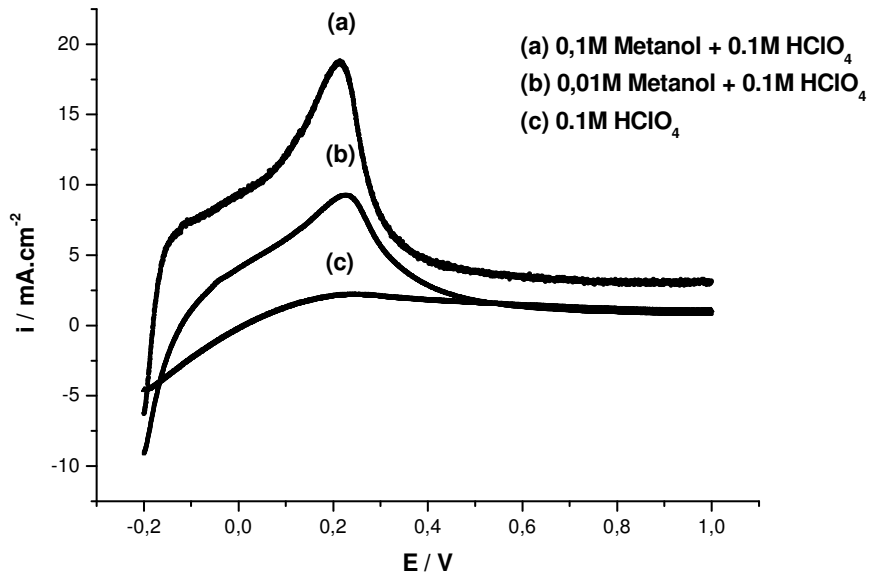
Farklı sıralarda katalizör sürülerek hazırlanan elektrotlarla alınan ölçümlerden de rahatlıkla anlaşılabileceği gibi, en yüksek akım yoğunluğu önce Paninin, sonra Pt-Pd

katalizörünün sürüldüğü elektrotla alınmıştır. Diğer iki elektrotla daha düşük sonuç alınması, Paninin Pt-Pd katalizör yüzeyinin bir kısmını örtmesinin sonucu olarak yorumlanmıştır. İster Pt-Pd katalizörü olsun, isterse diğer katalizörlerimizle olsun elektrot hazırlanırken bu sıralama takip edilmiştir.

5.2 Çeşitli Elektrotların Metanol Ortamında Oksidasyonu

5.2.1 Pani Elektrodun Metanol Ortamında Oksidasyonu

İletken polimerlerin yakıt pillerinde katalizör olarak kullanıldıkları, iletken polimerlerin Pt grubu metallerle modifiye edilmek suretiyle elektrokatalitik aktivite gösterdikleri bilinmektedir. Bunu doğrulamak maksadıyla, polianilinin tek başına başka katalizör eklenmeksizin elektrokatalitik aktivitesinin olup olmayacağını gözlemledik. Bu amaçla Pani mürekkebinden hazırlanan elektrot önce destek elektrolit (0.1M HClO_4) sonra da iki farklı metanol konsantrasyonunda incelendi (Şekil 5.2)

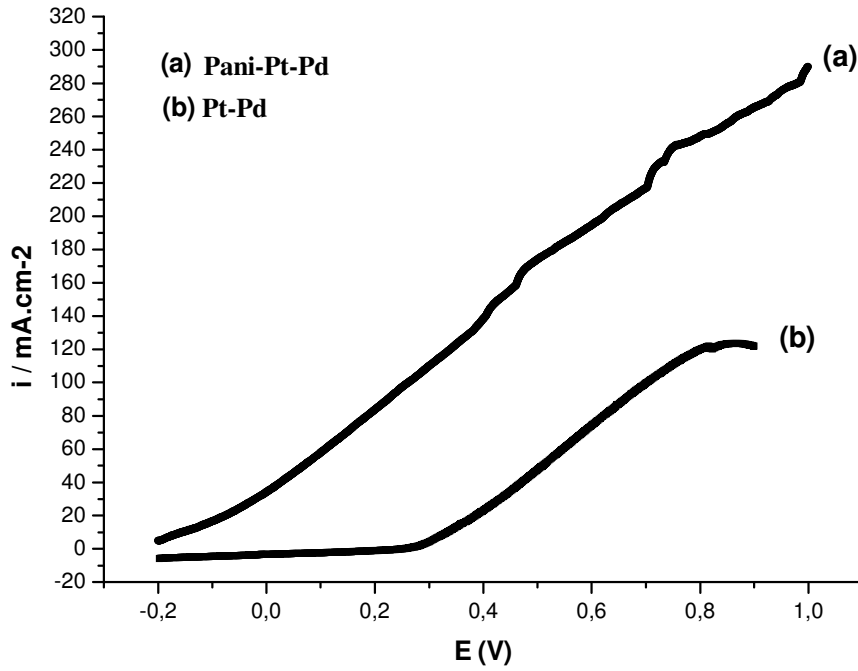


Şekil 5.1 Pani elektrodunun farklı metanol konsantrasyonlarında oksidasyonu ($v = 25 \text{ mV.s}^{-1}$, N_2 gazı atmosferi)

5.2.2 Pt-Pd Elektrodunun Pani Varlığında ve Yokluğunda Metanol Oksidasyonu

Polianilinin metanol ortamında elektrooksidasyonunu gördükten sonra, bu kez de Paninin Pt-Pd elektrodunun aynı ortamda oksidasyonuna pozitif bir katkısı olup olmadığını görmek amacıyla iki ayrı elektrot hazırlandı. Elektrotlardan birinde sadece Pt-Pd katalizörü olmasına karşılık, diğer elektrota hem Pani hem de Pt-Pd katalizörü sürüldü ve ölçümler alındı (Şekil 5.3)

Şekilden de görülebildiği gibi Pani, Pt-Pd katalizörünün metanol ortamındaki oksidasyonuna pozitif bir katkıda bulunmakla kalmayıp, elektrodun elektrokatalitik aktivitesini önemli ölçüde arttırmaktadır. Bununla birlikte, Pt-Pd elektrodunda 0.30 volt civarında görülen aşırı gerilim değerini çok daha aşağılara çekmiş, negatif potansiyel aralığında dahi pozitif akım vermiştir.

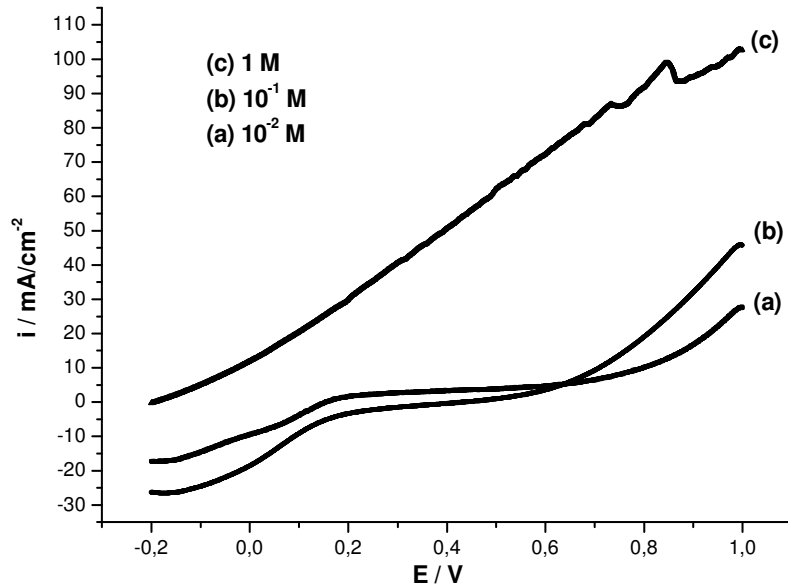


Şekil 5.3 Pt-Pd elektrodunun Pani varlığında ve Pani yokluğunda metanole karşı elektrooksidasyonu ($C_{\text{Metanol}} = 1\text{M}$, $v = 25\text{ mV.s}^{-1}$, $T = 75^\circ\text{C}$)

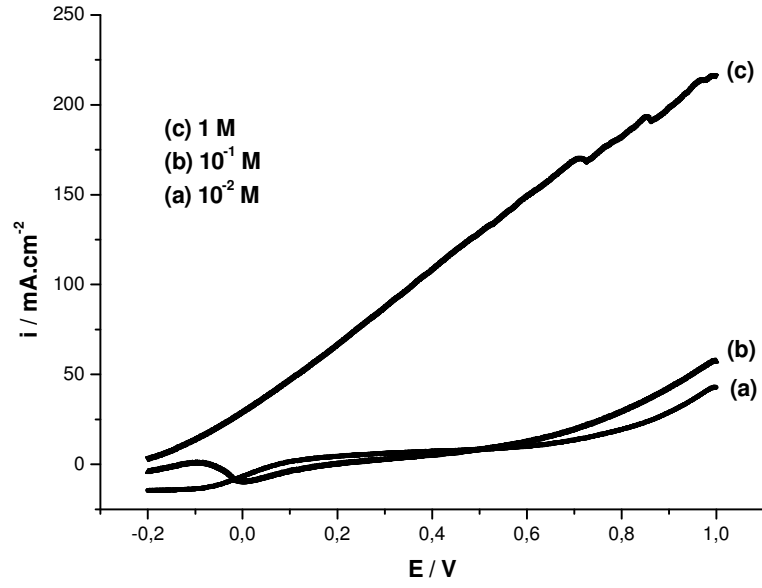
5.2.3 Pani-Pt-Pd Elektrodunun Metanol Ortamında Oksidasyonu

5.2.3.1 Pani-Pt-Pd Elektrodunun Farklı Metanol Konsantrasyonlarda Oksidasyonu

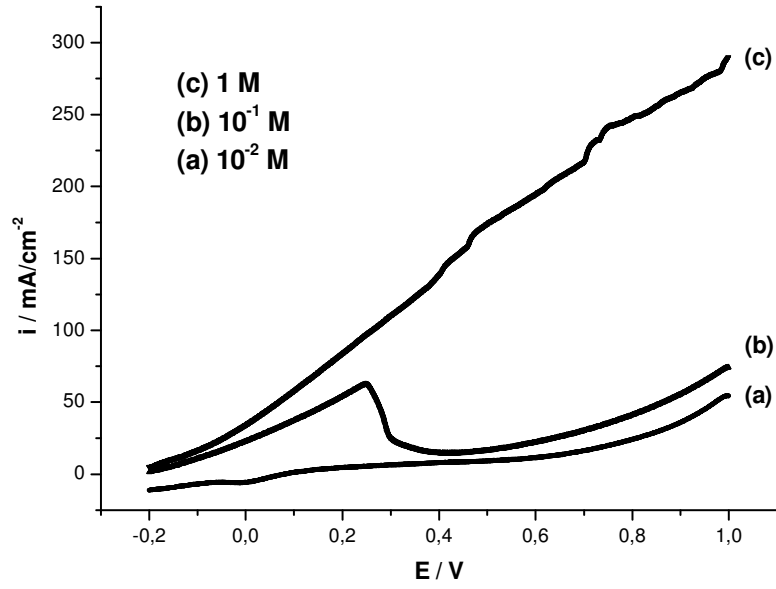
Pani-Pt-Pd elektrodunun 1M metanol ortamındaki elektrooksidasyonunu inceledikten sonra daha düşük metanol konsantrasyonlarındaki oksidasyonu da incelendi. Ölçüm sonuçlarını daha kolay değerlendirebilmek maksadıyla, konsantrasyonlar orantılı bir şekilde seyreltilti. Bu amaçla 1M metanolden seyreltmeye başlamak suretiyle sırasıyla 10^{-1} M, ve 10^{-2} M metanol çözeltileri, 0.1M HClO_4 içerecek şekilde HClO_4 çözeltisi ile seyreltilti. En seyreltikten en derişğe doğru olacak şekilde sırasıyla ölçümler alındı (Şekil 5.4 – Şekil 5.6)



Şekil 5.4 Pani-Pt-Pd elektrodunun 25°C’de farklı metanol konsantrasyonlarında oksidasyon eğrileri ($v = 25 \text{ mV.s}^{-1}$)

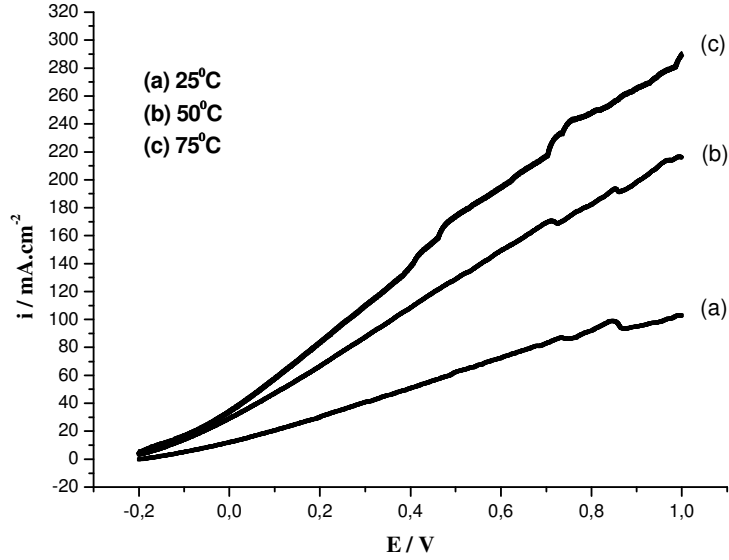


Şekil 5.5 Pani-Pt-Pd elektrodunun 50°C’de farklı metanol konsantrasyonlarında oksidasyon eğrileri ($\nu = 25 \text{ mV.s}^{-1}$)



Şekil 5.6 Pani-Pt-Pd elektrodunun 75°C’de farklı metanol konsantrasyonlarında oksidasyon eğrileri ($\nu = 25 \text{ mV.s}^{-1}$)

5.2.3.2 Pani-Pt-Pd Elektrodunun Farklı Sıcaklıklarda Metanol Ortamında Oksidasyonu



Şekil 1.7 Pani-Pt-Pd elektrodunun 25, 50 ve 75°C'de 1M metanol ortamında oksidasyon eğrileri ($v = 25 \text{ mV.s}^{-1}$)

En yüksek metanol konsantrasyonunda üç değişik sıcaklık için oksidasyon incelenmiş olup, Pani-Pt-Pd elektrodunun akım yoğunluğunun sıcaklıkla orantılı değiştiği gözlemlenmiştir (Şekil 5.7) Bunu da Nernst eşitliğinden yola çıkarak sıcaklık değişiminin doğrudan potansiyeli değiştirdiği

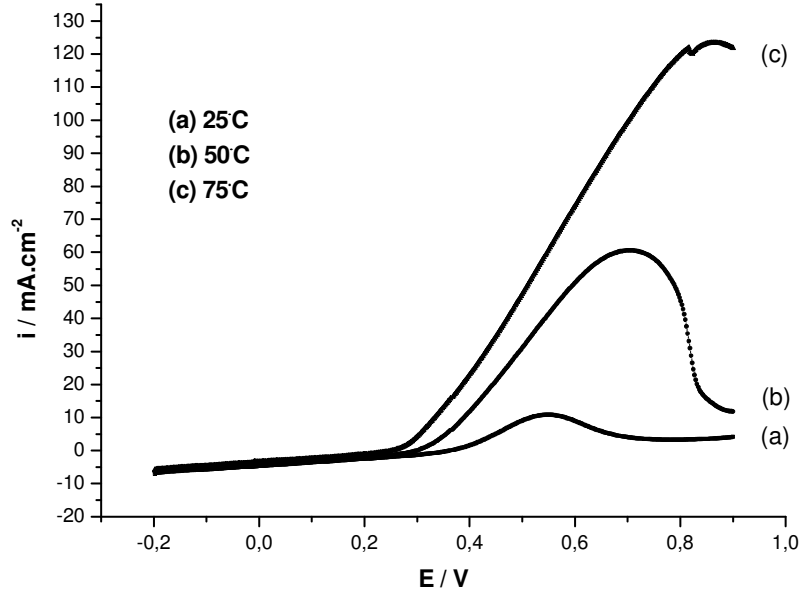
5.2.4 Pt-Pd Elektrodunun Metanol Ortamında Oksidasyonu

5.2.4.1 Pt-Pd Elektrodunun Farklı Sıcaklıklarda Metanol Ortamında Oksidasyonu

Pani eklenmemiş Pt-Pd katalizör mürekkebi elektrot üzerine sürülüp kurutulduktan sonra 1M metanol ortamında üç farklı sıcaklık değerinde oksidasyon incelenmiştir (Şekil 5.8)

Grafiklerden görüleceği gibi Pani ilave edilmemiş katalizörle hazırlanan elektrotta, Pani-Pd-Pd elektrotlarından farklı olarak bir oksidasyon piki gözlenmektedir. Sıcaklık arttıkça oksidasyon piki daha da büyümekte ve oksidasyon daha büyük

potansiyellerde sonlanmaktadır. Buna karşın sıcaklık arttıkça aşırı gerilim potansiyeli düşüş göstermektedir.

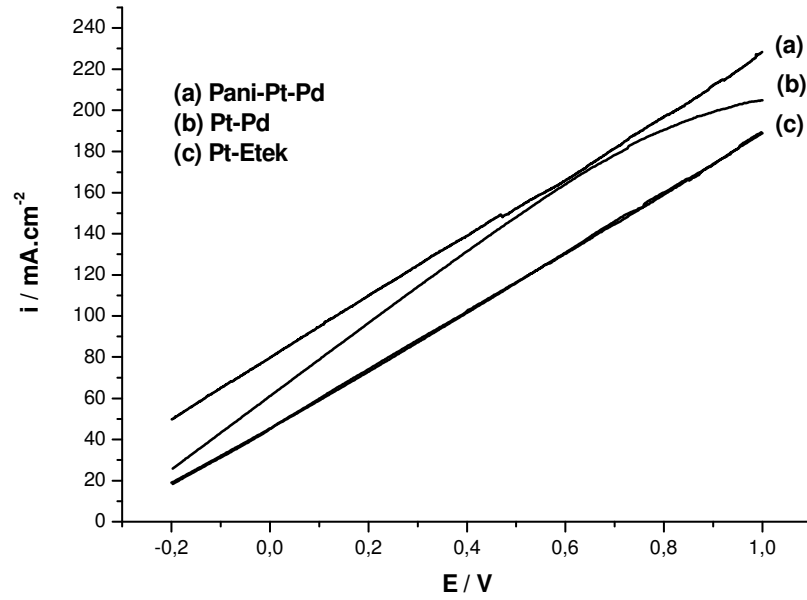


Şekil 5.8 Pt-Pd elektrodunun 25, 50 ve 75°C’de 1M metanol ortamında oksidasyon eğrileri ($v = 25 \text{ mV.s}^{-1}$)

5.3 Çeşitli Elektrotların H₂ Gazı Ortamında Oksidasyonu

Bilindiği gibi PEM yakıt pillerinde yakıt olarak H₂ gazı kullanılmaktadır. Bu kez, aynı elektrotlar yakıt olarak saf H₂ kullanan hücre ortamında test edilmiş, oksidasyon potansiyelleri ve buna karşılık akım yoğunlukları grafiksel olarak incelenmiştir (Şekil 5.9) Ölçümler oda sıcaklığında (25°C) ve destek elektrolit ortamında alınmıştır.

Grafikten de gözlemleneceği gibi, Pani-Pt-Pd elektrodu H₂ gazı ortamında en yüksek akım yoğunluğu değerine ulaşmış, düşük potansiyellerde bile yüksek akım yoğunluğu çıkışı yakalamıştır. Bununla birlikte, Pt-Pd elektrodunun da Pani olmadan da oldukça iyi sonuç verdiği söylenebilir.

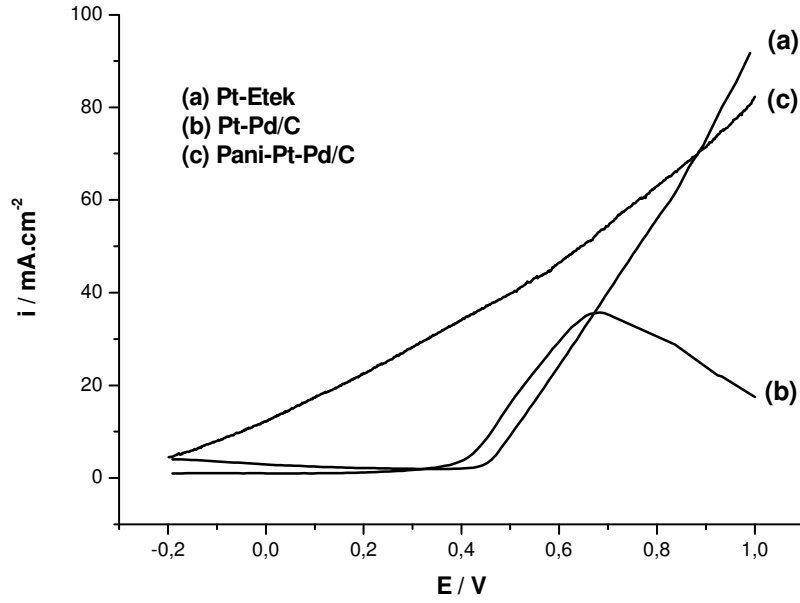


Şekil 5.9 Pani-Pt-Pd, Pt-Pd ve Pt-Etek elektrotların H_2 gazı ortamında oksidasyonu
($v = 25 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

5.3.1 Çeşitli Elektrotların H_2 -CO Gazı Ortamında Oksidasyonu

PEM Yakıt pillerinde saf hidrojen gazı ortamında oldukça iyi sonuçlar alınabilirken, ortamda bulunabilecek düşük düzeyde CO bile yakıt pilinin potansiyelini farkedilir biçimde azaltmaktadır. Çalıştığımız elektrotlarda CO'in etkisini gözlemlemek maksadıyla, bu kez içinde % 6 CO bulunduran H_2 gazı ile çalışıldı.

Grafikten de izlendiği gibi gerçekten de ortamdaki % 6'lık CO bile ciddi bir potansiyel düşüşüne sebebiyet vermektedir. Pt-Pd ve Pt-Etek elektrotların 0,4 V civarında aşırı gerilimleri gözlenirken, Pani-Pt-Pd elektrotta farkedilir bir aşırı gerilim gözlenmemektedir. Fakat buna rağmen ciddi bir akım düşüşü göze çarpmaktadır.



Şekil 5.10 Pani-Pt-Pd, Pt-Pd ve Pt-Etek elektrotların H₂-CO karışım gazı ortamında oksidasyonu ($\nu = 25 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

5.4 Tafel Analizleri

Polarizasyon eğrileri bize çalıştığımız ortamla ilgili grafiksel ilişkiyi vermesine rağmen, ortamda gerçekleşen reaksiyon ya da reaksiyonlara ilişkin detaylı bir bilgiyi doğrudan grafik vasıtasıyla öğrenmemiz zordur. Bu amaçla Tafel tarafından geliştirilmiş ve aşağıda verilmiş olan eşitlik vasıtasıyla söz konusu reaksiyonlara yönelik kinetik incelemeler daha detaylı olarak incelenebilmektedir.

$$\frac{\delta \log i}{\delta E} = \frac{\alpha n F}{2.303 RT} \text{ eşitliğine göre;}$$

i: akım yoğunluğu (mA.cm^{-2})

E: potansiyel (V)

α : transfer katsayısı

n: e⁻ sayısı

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

R: gaz sabiti ($8.314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

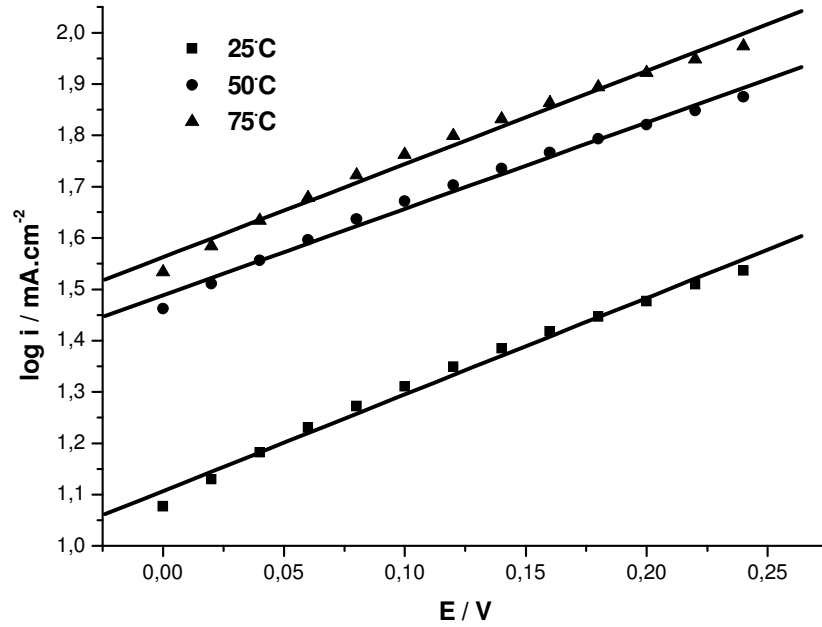
T: sıcaklık (K°)

5.4.1 Çeşitli elektrotların metanol oksidasyonuna ilişkin Tafel analizleri

5.4.1.1 Pani-Pt-Pd elektrodunun metanol oksidasyonuna ilişkin Tafel analizleri

Hatırlanacağı gibi Pani-Pt-Pd elektrodu ile hem sıcaklığın fonksiyonu olarak hem de konsantrasyonun fonksiyonu olarak metanol oksidasyon ölçümleri alınmıştır.

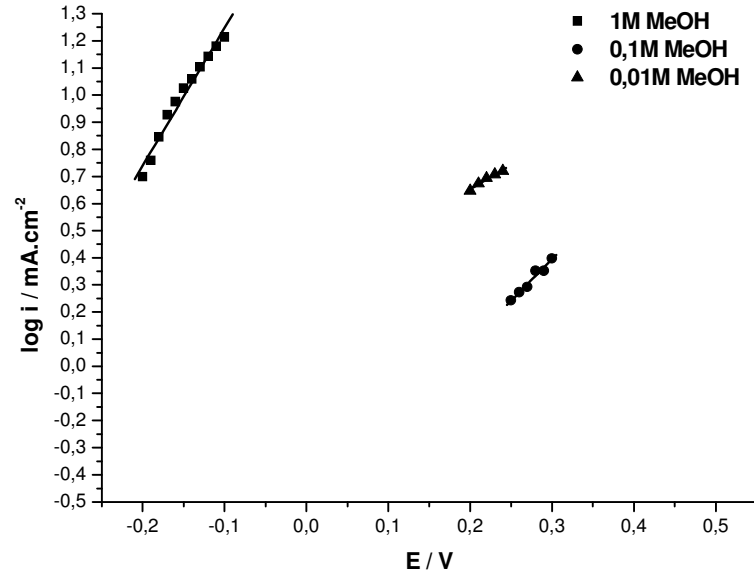
Bunların Tafel eğrileri ve analizlerini inceleyelim:



Şekil 5.11 Pani-Pt-Pd elektrodunun üç farklı sıcaklıkta 1M metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri

Tablo 5.1 Pani-Pt-Pd elektrodunun üç farklı sıcaklıkta 1M metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları

	$\delta \log i / \delta E$	αn	N
25°C	1,8820	0,408	0,204
50C	1,8338	0,434	0,217
75C	1,8165	0,466	0,233



Şekil 5.12 Pani-Pt-Pd elektrodunun 75°C’de farklı metanol konsantrasyonlardaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri

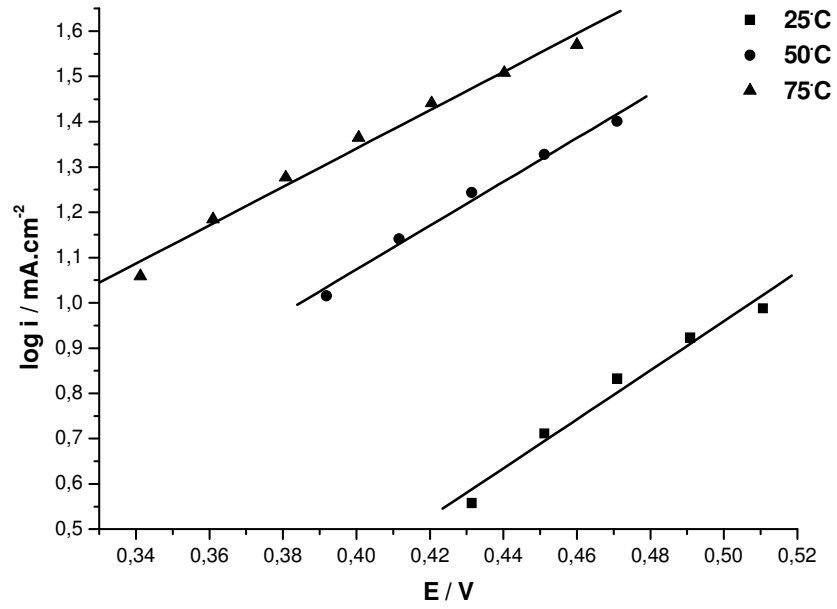
Tablo 5.2 Pani-Pt-Pd elektrodunun 75°C’de farklı metanol konsantrasyonlardaki elektro-oksidasyonuna ilişkin transfer edilen elektron sayıları

	$\delta \log i / \delta E$	αn	N
1 M	4,078	1,046	0,523
10⁻¹ M	3,064	0,786	0,393
10⁻² M	1,794	0,460	0,230

5.4.1.2 Pt-Pd elektrodunun metanol oksidasyonuna ilişkin Tafel analizleri

Tablo 5.3 Pt-Pd elektrodunun üç farklı sıcaklıkta 1M metanol ortamındaki elektro-oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri

	$\delta \log i / \delta E$	αn	N
25°C	7,1715	1,554	0,777
50C	7,0478	1,668	0,834
75C	7,0034	1,796	0,898



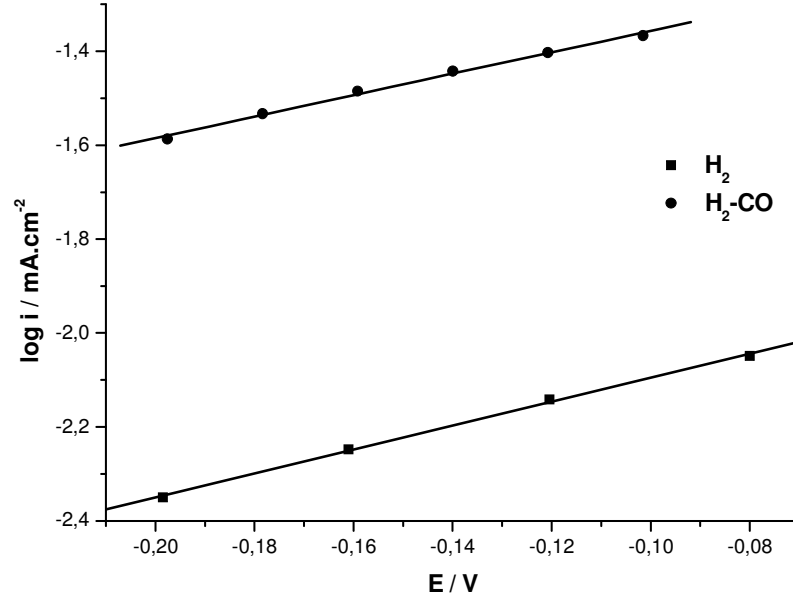
Şekil 5.13 Pt-Pd elektrodunun üç farklı sıcaklıkta 1M metanol ortamındaki elektro-oksidadasyonuna ilişkin Tafel eğrileri

5.4.1.3 Pani-Pt-Pd elektrodunun ve Pt-Pd elektrodunun metanol oksidadasyonuna ilişkin Tafel analizlerinin karşılaştırılması

Tablo 5.4 Pani-Pt-Pd elektrodunun ve Pt-Pd elektrodunun metanol oksidadasyonuna ilişkin Tafel analizlerinin karşılaştırılması ve transfer edilen elektron sayılarının oranı

	n (Pani-Pt-Pd)	n (Pt-Pd)	n (Pt-Pd) / n (Pani-Pt-Pd)
25°C	0,204	0,777	3,809
50C	0,217	0,834	3,843
75C	0,233	0,898	3,854

5.4.2 Pani-Pt-Pd elektrodunun H₂ ve H₂-CO gazı ortamlarındaki oksidasyonuna ilişkin Tafel analizleri

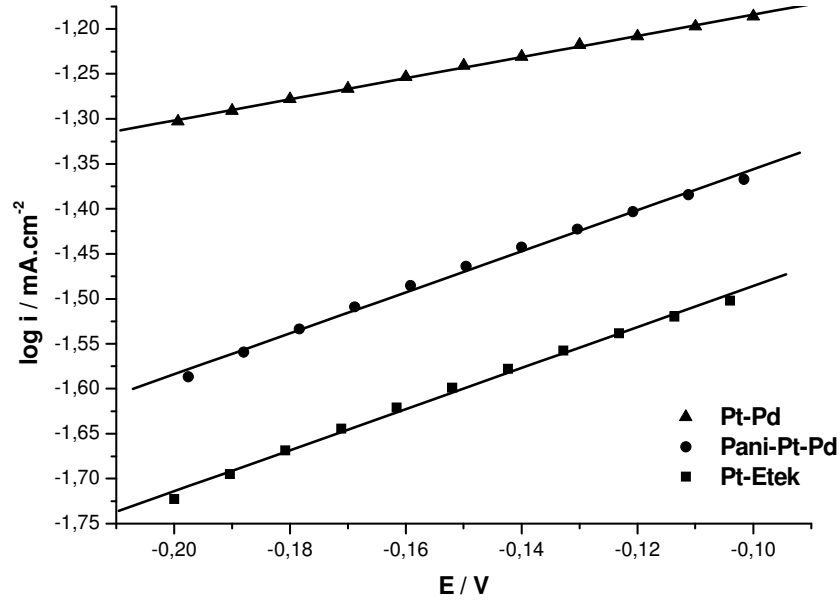


Şekil 5.14 Pani-Pt-Pd elektrodunun H₂ ve H₂-CO gazı ortamlarındaki oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri ($\nu = 25 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Tablo 5.5 Pani-Pt-Pd elektrodunun H₂ ve H₂-CO gazı ortamlarındaki oksidasyonunda transfer edilen elektron sayıları

	$\delta \log i / \delta E$	αn	N
H ₂	2,2771	0,494	0,247
H ₂ -CO	2,1838	0,472	0,236

5.4.2.1 Çeşitli elektrotların H₂ ve H₂-CO gazı ortamlarındaki oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri



Şekil 5.15 Çeşitli elektrotların H₂ gazı ortamlarındaki oksidasyonuna ilişkin Tafel eğrileri ($\nu = 25 \text{ mV.s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$)

Tablo 5.6 Çeşitli elektrotların H₂ gazı ortamlarındaki oksidasyonunda transfer edilen elektron sayıları

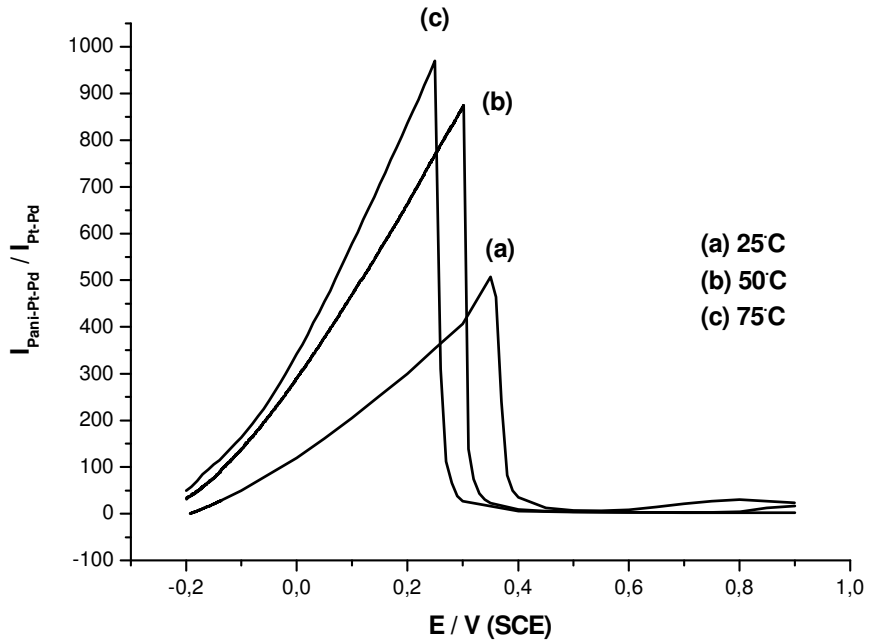
	$\delta \log i / \delta E$	αn	N
Pani-Pt-Pd	2,2771	0,494	0,247
Pt-Pd	1,1753	0,254	0,127
Pt-Etek	2,2848	0,496	0,248

5.5 Pani-Pt-Pd ve Pt-Pd elektrotların akım oranlarının incelenmesi

Farklı elektrotların metanol ve H₂ ortamlarındaki davranışlarını gözlemlemenin başka bir yolu da bunların aynı ortamda oksidasyon oranlarını incelemekten geçer. Çalışmalarımızın ana temasını oluşturan Pani içeren ve Pani içermeyen Pt-Pd elektrot için bu oranlar irdelenecektir.

5.5.1 Pani-Pt-Pd ve Pt-Pd elektrotların metanol oksidasyonunda akım oranlarının incelenmesi

Bu iki elektrodun 1M metanol içeren ortamdaki elektro-oksidasyonunu daha önce grafiksel olarak göstermiştik (Şekil 5.3, s.25). Bu grafikte de ortamda 1M metanol vardı ve sıcaklık 75°C idi. Bu kez tek bir sıcaklık değerinde değil, üç farklı sıcaklık değerinde iki elektrodun oksidasyon oranları akımlar birbirlerine oranlanmak suretiyle bulundu ve bir grafik altında toplandı (Şekil 5.16).



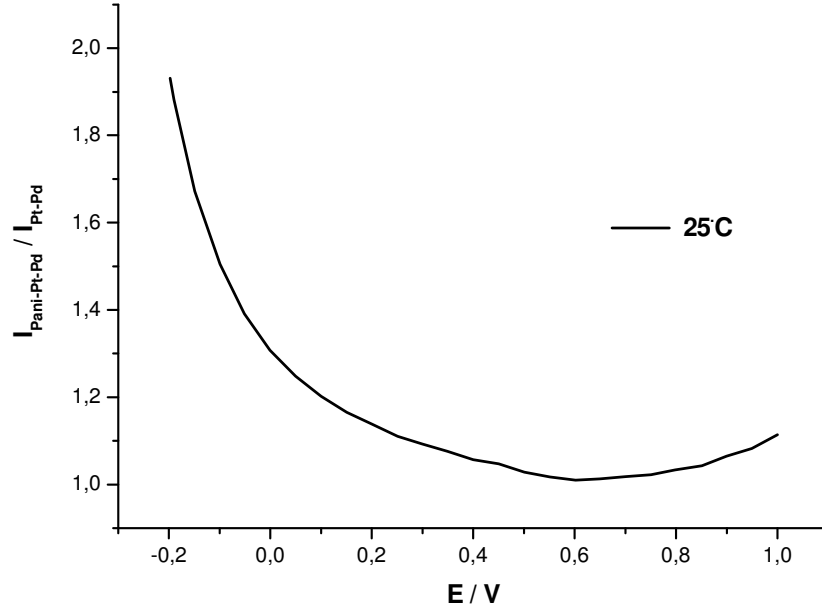
Şekil 5.16 Pani-Pt-Pd elektrot ve Pt-Pd elektrodun 1M metanol ortamındaki oksidasyonlarının oranı

Grafikten izlendiğinde Pani-Pt-Pd elektrodunun yüksek sıcaklıklarda daha yüksek oksidasyon akımı ürettiği, bununla birlikte aşırı gerilimin küçük potansiyellere kaydığı yani düştüğü sonucuna varılmaktadır.

5.5.2 Pani-Pt-Pd ve Pt-Pd elektrotların H_2 ortamındaki oksidasyon oranlarının incelenmesi

Daha önceden de belirtildiği üzere H_2 ölçümleri destek elektrolit ortamından 20 dk süreyle H_2 gazı geçirmek suretiyle yapılmıştır. Yalnız metanol ölçümlerinden farklı olarak burada sıcaklığın fonksiyonu çalışılmadığı için grafikte sadece 25°C için akım

oranı verilmiştir (Şekil 5.17).



Şekil 5.17 Pani-Pt-Pd elektrot ve Pt-Pd elektrodun H_2 ortamındaki oksidasyonlarının oranı

Grafik tek bir sıcaklık için incelendiği için akım oranlarının artış gösterip göstermeyeceği, aşırı gerilimin düşük potansiyel değerlerine kayıp kaymayacağı bilinmiyor. Burada yorumlayabileceğimiz tek şey potansiyel değeri arttıkça akım farkının azalış göstermesidir. 0,6 v civarında iki elektrot arasındaki akım en düşük düzeye inmekte, sonraki potansiyellerde az da olsa fark tekrar artmaktadır.

5.6 Sıcaklık etkisinin incelenmesi

Sıcaklığın oksidasyona etkisi üç farklı sıcaklık değerinde incelendi. Sıcaklık sadece reaksiyonun gidişatını göstermekle kalmaz, aynı zamanda bize elektrotta kullandığımız katalizörün aktivasyon enerjisini hesaplamamıza da imkan verir.

$$\frac{d \log i}{d(1000/T)} = -\frac{\Delta H}{2,303R}$$

Burada;

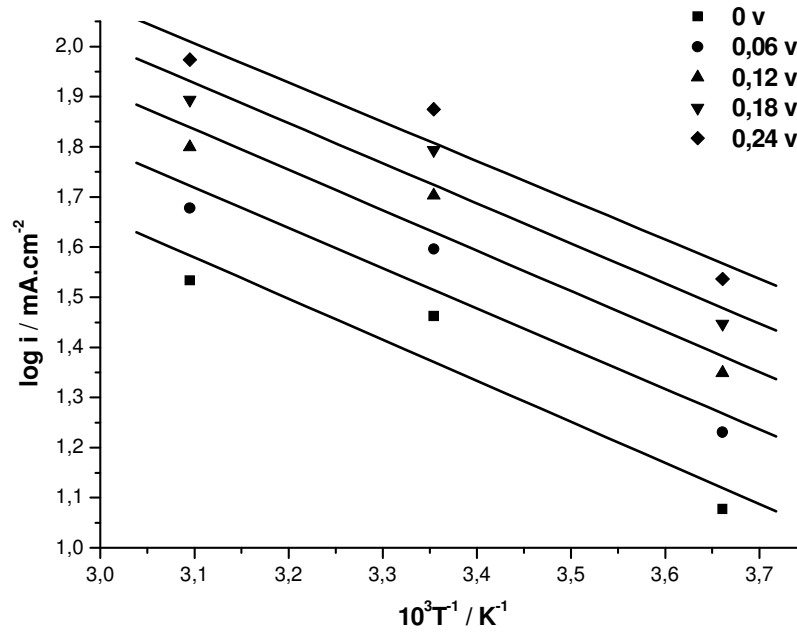
ΔH : aktivasyon enerjisi (Joule/mol)

i: akım yoğunluğu (mA.cm^{-2})

R: gaz sabiti ($8.314 \text{ J.K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T: sıcaklık (K°)

5.6.1 Pani-Pt-Pd elektrodu üzerinde sıcaklık etkisinin incelenmesi



Şekil 5.18 Pani-Pt-Pd elektrodunun 1M metanol ortamında oksidasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi

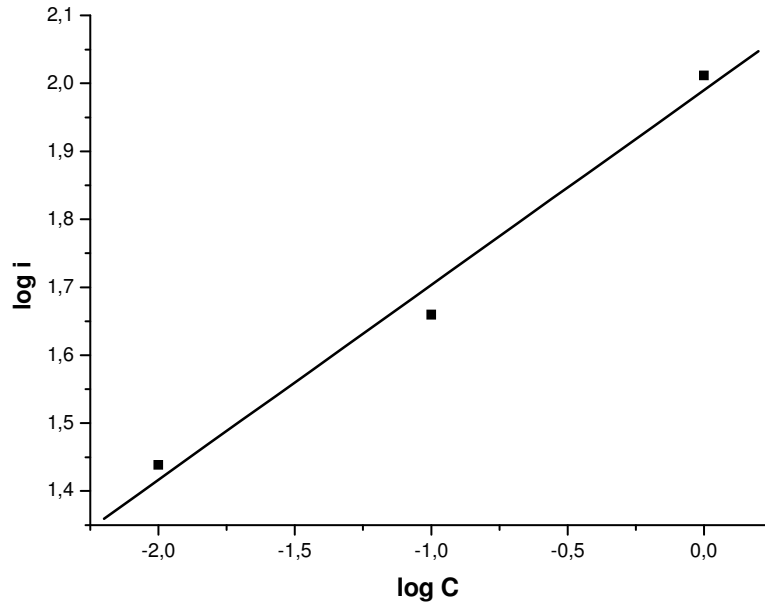
Tablo 5.7 1M metanol ortamındaki Pani-Pt-Pd elektrodunun aktivasyon enerjisi hesabı

E (V)	0	0,06	0,12	0,18	0,24
$\delta \log i / (\delta 10^3 / T)$	-0,8195	-0,8034	-0,8067	-0,7998	-0,7826
$\Delta H^* (\text{J.mol}^{-1})$	-15,691	-15,382	-15,446	-15,313	-14,984

Tablodaki aktivasyon enerji değerlerine bakılacak olursa Pani-Pt-Pd elektrodunun ortalama aktivasyon enerjisi $\Delta H^* = -15$ joule/mol civarındadır.

5.7 Reaksiyon mertebesinin tayini

Reaksiyon mertebesi tespit edilecek olan elektrodun aynı yakıt türü ortamı olmak üzere farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanıp, bunların ölçümleri teker teker alındığında elde edilen maksimum akım yoğunlukları konsantrasyona karşı logaritmik olarak grafiğe geçirilir. Bu iki parametre arasındaki oran doğrudan reaksiyon mertebesini verecektir. Deneylerde sadece Pani-Pd-Pd elektrodu ile konsantrasyon etkisi çalışıldığı için adı geçen elektrodun reaksiyon mertebesi bulunmuştur (Şekil 5.19).



Şekil 5.19 Pani-Pt-Pd elektrodu için reaksiyon mertebesi tayini

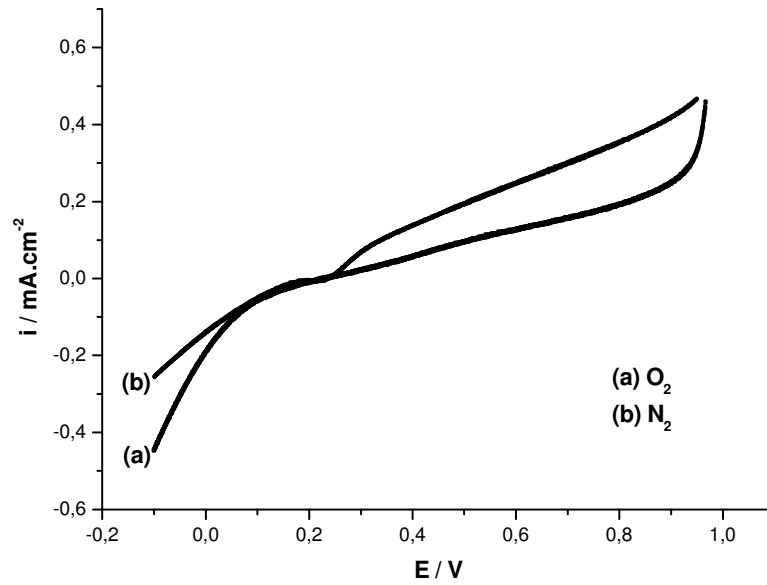
log i – log C arasındaki grafiğin eğiminden 0,287 değeri bulunmuştur.

5.8 Pani elektrodunun oksijen ortamında redüksiyonu

Pani ilave edilmiş elektrotların oksijene karşı katalitik etki gösterip göstermeyeceğini incelemekten evvel, hiçbir katalizör katılmamış Pani elektrodunun redüksiyonu incelenmiştir. Yakıt pili araştırmalarında, anot ve katot katalizörleri farklıdır. Zira hem yükseltgen hem de indirgen özellik gösteren bir katalizör bulmak zordur. Bu

noktadan hareketle, Pani için de benzer bir durum sözkonusudur. Pani, iletken formunu yükseltgenmiş türlerinde elde etmektedir. Dolayısıyla, deneye başlamadan kağıt üzerinde Paninin oksijen redüksiyonuna karşı pek iyi bir sonuç vermeyeceği söylenebilir.

Deneyde Pani elektrot destek elektrolit ortamında incelendi. Önce N_2 gazı ortamında sonra O_2 gazı ortamında ölçümü alındı. Sonuçlar üst üste grafiğe düşürülüp değerlendirildi (Şekil 5.20).



Şekil 5.20 Pani elektrodunun N_2 ve O_2 ortamlarında indirgenmesi

Görüleceği gibi, N_2 ve O_2 ortamlarında görülen aşırı potansiyelleri arasında bir fark yoktur. Bunun anlamı O_2 ortamında katalitik etki bakımından hiç bir pozitif etki görülmemesidir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Doğrudan metanol yakan yakıt pili araştırmalarında görülen problemlerin başında, katalizör yüzeylerinin CO tarafından absorbe edilmek suretiyle, elektroaktif yüzey alanının küçülmesi ve elde edilen akım yoğunluklarının düşmesi gelmektedir. CO zehirlenmesi olarak da anılan bu durum, birçok araştırmanın konusu olmuş ve halen de üzerinde en çok araştırma yapılan yakıt pili problemlerinden biridir. Deneysel çalışmalarımızda, Pani, yakıt pili araştırmalarımızda kullanmakta olduğumuz anot katalizörleriyle birlikte denenerek, CO zehirlenmesine karşı etkisi araştırılmıştır. Bu etki iki aşamada incelenmiştir. Birinci uygulamada metanol yakan yakıt pili teknolojisine sistemler hedef alınarak değişik metanol konsantrasyonlarında ve aynı konsantrasyonda metanolün farklı sıcaklıklarında ölçümler alınmak suretiyle sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi incelenmiştir. İkinci uygulamada hidrojen yakan yakıt pili teknolojisine sahip sistemler hedef alınmış, % 6 oranında CO bulunduran H₂ gazı yakıt olarak kullanılmak suretiyle katalizörlerin CO duyarlılığı ölçülmüştür.

Her iki araştırmada da, patentli bir çalışmadan incelenmek suretiyle sentezlenen Pt-Pd katalizörü kullanılmıştır. Bu katalizör Pani yokken ve Pani ilave edilmek suretiyle ayrı ayrı incelenmiştir. Bütün çalışmalarda Paninin bu katalizör üzerinde pozitif bir etkisi görülmüştür. Katalizörlerin kinetik incelemeleri tafel analizleri ve aktivasyon enerji hesabı yapılmak suretiyle incelenmiş, her bir katalizör için içerdiği şartlara göre transfer edilen elektron sayıları tespit edilmiş, Pani-Pt-Pd elektrodunun kinetiğinde geçerli olan reaksiyon mertebesi tayin edilmiştir. Reaksiyon mertebesi Pani-Pt-Pd katalizörü için 0,287 bulunmuştur. Bu değer, katalizör kinetiğinin konsantrasyonla uyumlu olmaktan ziyade absorpsiyon kinetiğine yakın olduğunu gösterir.

Sonuç olarak Polianilinin, yükseltgenmiş formlarının oldukça iyi bir iletkenlik göstermesi sebebiyle yakıt pillerinde doğrudan ya da diğer katalizörlere eklenmek suretiyle kullanılabileceği görülmüştür. Hava ortamında oldukça kararlı ve bozunmayan bu madde, yakıt pili uygulamalarında sadece anot katalizörü olarak etkili olabilmektedir. Yaptığımız redüksiyon çalışmalarında etkili sonuçlar alamadık.

KAYNAKLAR

- [1] **Fuel Cell Handbook**, EG&G Technical Services, Inc., 2004, 7th Edition
- [2] **J. Fritzsche**, J. Prakt. Chem., 1940, **20**, 453.
- [3] **R. Nietski**, Ber., 1878, **11**, 1093.
- [4] **Lightfoot**, Br. Patent, 1863, 151
- [5] **H. Letheby**, J. Am. Chem. Soc. Jpn., 1935, 10, 306.
- [6] **T. Yasin**, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1935, **10**, 306.
- [7] **R. Willstatter and S. Dorogi**, Ber., 1909, **42**, 4118.
- [8] **J. J. Coquillon**, Compt. Rend., 1875, **81**, 408.
- [9] **A.G. Gren and A.E. Woodhead**, J. Chem. Soc., 1910, **97**, 2388.
- [10] **K. A. Hofnan**, Ber., 1912, **45**, 3329.
- [11] **Datta Sen**, J. Am. Chem. Soc., 1917, **39**, 747.
- [12] **L. Gilchrist**, J. Phys. Chem., 1904, **8**, 539.
- [13] **H. T. Buchener**, Ber., 1907, **40**, 3412.
- [14] **I. S. Joffe and R. M. Petrikina**, J. Russ. Phys. Chem. Soc., 1930, **62**, 1101
- [15] **R. Lantz and J. Gascon**, Bull. Soc. Chim. Fr., 1960, 55
- [16] **R. Lantz and J. Gascon**, Bull. Soc. Chim. Fr., 1961, 727
- [17] **S. Goldschmidt**, Ber., 1920, **53**, 28.
- [18] **S. Goldschmidt**, Ber., 1922, **55**, 3220.
- [19] **M. Doriomedoff, F. H. Cristofini, R. De Surville, M. Josefowicz, L. T. Yu and R. Buvet**, J. Chim. Phys., 1971, **68**, 1055.
- [20] **M. Josefowicz, L. T. Yu, J. Perichon and R. Buvet**, J. Polym. Sci. C, 1969, **22**, 1187.
- [21] **L. T. Yu, J. Petit, M. Josefowicz, G. Belorgey and R. Buvet**, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 1965, **260**, 5026
- [22] **M. F. Combarel, G. Balorgey, M. Josefowicz, L. T. Yu and R. Buvet**, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 1966, **262**, 459
- [23] **C. M. Carlin, L. J. Kepley and A. J. Bard**, J. Electrochem. Soc., 1985, **132**, 353
- [24] **A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu and S. I. Yaniger**, Mol. Cryst., Liq. Cryst., 1985, **121**, 173
- [25] **A. G. MacDiarmid, N. L. D. Somasiri, W. R. Salaneck, I. Lundström, B. Liedberg, M. A. Hasan, R. Erlandsson and P. Konrasson**, Springer Series in Solid State Sciences, 1985, **63**, 218
- [26] **E. M. Geniès and C. Tsintavis**, J. Electronal. Chem., 1985, **195**, 109.

- [27] **E. M. Geniès, C. Tsintavis and A. A. Syed**, *Mo. Cryst., Liq. Cryst.*, 1985, **121**, 181
- [28] **E. M. Geniès and M. Lapkowski**, *Synth. Met.*, 1988, **24**, 61
- [29] **J. P. Travers, J. Chroboczek, F. Devreux, F. Genoud, M. Nechschein, a. a. Syed, E. M. Geniès and C. Tsintavis**, *Mol. Cryst., Liq. Cryst.*, 1985, 121, 195
- [30] **H. Kuzmany, E. M. Geniès and a. A. Syed**, *Springer Series in Solid State Sciences*, 1985, **63**, 223
- [31] **A. G. Green and A. E. Woodhead**, *J. Chem. Soc.*, 1910, **97**, 2388
- [32] **Bagotsky, V. S. , Vasil'ev, B.**, *Electrochimica Acta*, 1967, **12**, 1323
- [33] **Bagotsky, V. S., Wieckowski, A.**, *J. Electroanal. Chem.*, 1977, **78**, 229
- [34] **Biegler, T., Koch, D. F. A.**, *J. Electrochem. Soc.*, 1967, **114**, 904
- [35] **F. Kadirgan, B. Beden, J.M. Leger and C. Lamy**, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **125**, 89
- [36] **K. Rajendra Prasad, N. Munchandraiah**, *Journal of Power Sources*, 2002, **103**, 300
- [37] **Shanhong, M. S., Guoping M.**, 2001. Supported nanoparticle catalyst, United States Patent, No: 6686308 dated 03.12.2001
- [38] http://www2.ormecon.de/Products/PAni/datenbla/pulver_e.html

ÖZGEÇMİŞ

13.12.1976 tarihinde Tosya'da (Kastamonu) doğdu. İlk ve orta öğrenimini burada tamamladıktan sonra Bursa Uludağ Üniversitesi'nden 1999 yılında mezun oldu. 2001 yılında askerlik görevini tamamladıktan sonra İTÜ Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. 2003 yılından beridir İTÜ Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilimdalı'nda araştırma görevlisidir.