

**PEM YAKIT PİLİ KATALİZÖRLERİ İÇİN DESTEK
MALZEMESİ OLARAK İLETKEN POLİMER/KARBON
KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Fulya MEMİOĞLU

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Yrd. Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN
2012
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PEM YAKIT PİLİ KATALİZÖRLERİ İÇİN DESTEK MALZEMESİ
OLARAK İLETKEN POLİMER/KARBON KOMPOZİTLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Fulya MEMİOĞLU

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ERZURUM
2012**

Her Hakkı Saklıdır



**T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**



TEZ ONAY FORMU

**PEM YAKIT PİLİ KATALİZÖRLERİ İÇİN DESTEK MALZEMESİ OLARAK
İLETKEN POLİMER/KARBON KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Yrd. Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN danışmanlığında, Fulya MEMİOĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 31/12/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hüseyin OKUR

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN

İmza :

Üye : Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER

İmza :

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 110M081

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PEM YAKIT PİLİ KATALİZÖRLERİ İÇİN DESTEK MALZEMESİ OLARAK İLETKEN POLİMER/KARBON KOMPOZİTLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fulya MEMİOĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN

Yakıt pilleri reaktan gazlar sağlandığı sürece kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine doğrudan çeviren elektrokimyasal araçlardır. Diğer enerji dönüşüm sistemlerine göre daha sessiz ve daha verimli çalışmaktadır. Tüm bu avantajlara ve endüstriyel talebe rağmen yakıt pilleri uzun dönem çalıştıklarında meydana gelen performans kayıplarından dolayı ticarileşememiştir. Bu araştırmada PEM yakıt pili katalizörleri için destek malzemesi olarak iletken polimer/karbon kompozitleri geliştirilmiştir. İletken polimer olan polipirol (PPy) veya poli(3,4-etilendioksitiyofen) (PEDOT) ile iletken polimer/karbon kompozitleri monomerlerin karbon üzerinde kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Kompozitlerin elektriksel iletkenlikleri farklı dopantlar kullanılarak artırılmıştır. Ayrıca uzun dönem yakıt pili koşullarında kompozitlerin karbon korozyonuna dayanımının artırılması hedeflenmiştir. Hazırlanan kompozitlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonu yapılarak en iyi performansa sahip malzemeye ulaşılmaya çalışılmıştır. PPy/karbon ve PEDOT/karbon kompozitlerinin PEM yakıt pillerinde destek olarak kullanılmaları açısından gelecek vaat eden alternatifler oldukları görülmüştür.

2012, 86 sayfa

Anahtar Kelimeler: PEM yakıt pili, iletken polimer, polipirol, poly(3,4-etilendioksitiyofen)

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTING POLYMER/CARBON COMPOSITES AS PEM FUEL CELL CATALYST SUPPORT

Fulya MEMİOĞLU

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN

Fuel cell are the electrochemical devices that convert the chemical energy into electricity directly as soon as the reactants supplied. These devices operate more silent and efficient when compared to conventional systems. Despite the numerous advantages of the fuel cells and demand from various industries, they have not been commercialized so far due to decreasing of performance of PEMFCs during the long term operation. In this study, conducting polymer/carbon composites were synthesized as catalyst support materials for PEM fuel cells. Polymer/carbon composites with Polypyrrole (PPy) or Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) were prepared by in situ chemical oxidative polymerization of monomer on carbon black. Conductivities of the polymer/carbon composites were increased with the addition of different dopants. Furthermore, it was aimed to decrease the performance losses due to the carbon corrosion in long term fuel cell operations. The prepared composites were tested physicochemically and electrochemically to reach the best performance. At the overall, the PPy/C and PEDOT/C composites seem to be a alternative support for the possible utilization in PEM fuel cells.

2012, 86 pages

Keywords: PEM fuel cell, conducting polymer, polypyrrole, poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, gerek çalışmalarımın planlanması ve yürütülmesinde gerekse teorik ve deneysel aşamalarında yardımcı olan danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN'e teşekkür ederim. Kişisel ve profesyonel eğitimim süresince bir bilim insanı ve hoca olarak derinliği, özgün bakış açısı, hoşgörüsü, samimiyeti ve teşviki paha biçilemez oldu.

Aynı zamanda çalışmamın tamamlanmasında büyük katkısı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Tuba ÖZNÜLÜER'e ve Sayın Doç. Dr. Metin AK'a teşekkür ederim. Sayın Prof. Dr. Hüseyin OKUR'a sergilediği iyi niyetli yaklaşım için teşekkür ederim.

Başından sonuna dek bu çalışmayı gerçekleştirdiğim süre boyunca anlayış, manevi destek ve dostlukları ile yanımda olan arkadaşlarım Asena Hilal ÖNDER, Mehmet Yaşar KALAFAT, Gamze BOZKURT, Çağla DENİZ, Mehtap AYGÜN, Arş. Gör. Özlem KARAGÖZ, Semra ERKARACA ve Meva AKDENİZ'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında değerli katkılarından dolayı Kimya Mühendisliği Bölümünün ve Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün araştırma görevlilerine ayrıca teşekkür ederim. Ayrıca TGA analizleri için Sayın Dr. Hatice BAYRAKÇEKEN'e teşekkür ederim.

TÜBİTAK, 110M081 nolu proje ile araştırmayı desteklemiştir. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Son olarak sevgi, ilgi ve destekleriyle daima yanımda olan, varlıklarından destek aldığım ailemin tek tek bütün üyelerine teşekkür ederim.

Fulya MEMİOĞLU

Aralık, 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. PEM Yakıt Pilleri	5
2.2. PEM Yakıt Pili Katalizörleri	8
2.2.1. Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR)	10
2.2.2. Oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR)	11
2.2.3. PEM Yakıt Pili Katalizörlerinde Bozunmalara Sebep Olan Mekanizmalar	12
2.3. İletken Polimerler	17
2.3.1. Polipirrol/karbon (PPy/C).....	17
2.3.2. PEDOT/karbon (PEDOT/C).....	25
2.3.3. İletken polimer/karbon kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri.....	30
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	33
3.1. Deneysel Yöntem	33
3.1.1. Kullanılan kimyasallar	33
3.1.2. PPy/C kompoziti hazırlama yöntemi.....	34
3.1.3. PEDOT/C kompoziti hazırlama yöntemi	36
3.2. Kompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri	38
3.2.1. FTIR çalışmaları.....	38
3.2.2. XRD çalışmaları	38
3.2.3. TGA çalışmaları	38
3.2.4. Elektrokimyasal karakterizasyon	38
3.2.5. Elektriksel iletkenlik ölçümleri	41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	43

4.1. PPy/C Kompozitleri	43
4.2. PEDOT/C Kompozitleri	62
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	78
KAYNAKLAR	80
EKLER.....	86
EK 1.....	86
ÖZGEÇMİŞ	87

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

A_1	Oksidasyon Pikinin Altında Kalan Alan
A_2	Pelet Yüzey Alanı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrad Derece
h	Kolon Yüksekliği
K	Çift Tabaka Direnci (Double Layer Capacitance)
L	Elektrot Üzerine Kaplanan Malzeme Miktarının Yüzey Alanına Oranı
m	Kütle
R	Ölçülen Pelet Direnci
S	Pelet Ölçüleri
S_a	İçi Boş Cam Silindirin Enine Alanı
S_b	Tarama Hızı
t	Perkolasyon eşiği Ağırlık Kesrinin Üssü
$V_{\text{mikropore}}$	Hacim
w	Pelet Kalınlığı
ρ	Karbon Siyahının Yoğunluğu
σ	İletkenlik
σ_0	Orantı Katsayısı
ν	Karbon Örneğinin DBP (dibutyl phthalate) Değeri
Φ	Ağırlık Kesri
Φ_c	Kritik Hacimsel Yüzde

Kısaltmalar

APS	Amonyum Persülfat
CNT	Karbon Nanotüp
CSA	Kamfor Sülfonik Asit
CTAB	Cetrimonium bromide

CV	Çevrimsel Voltametri
DMSO	Dimetil Sülfoksit
EDOT	3,4-ethylenedioxythiophene
EG	Etilen Glikol
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
MWCNT	Çok Katmanlı Nanotüp
NAFION	Sülfonatlı Tetrafloroetilen Tabanlı Floropolimer Kopolimeri
PEDOT	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)
PEM	Polimer Elektrolit Membranlı
PSS	Polistiren Sülfonik Asit
p-TSA	Paratoluen Sülfonik Asit
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
TGA	Termogravimetrik Analiz
XRD	X-ray Kırınım

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. PEM yakıt pili.....	5
Şekil 2.2. PEM yakıt pili çalışma prensibi.....	6
Şekil 2.3. PEM yakıt pili bileşenleri	7
Şekil 2.4. PEM yakıt pili katalizör tabakasındaki taşınım mekanizması.....	10
Şekil 2.5. Düşük sıcaklık yakıt pili karbon destekli Pt katalizörlerindeki bozunma mekanizmaları	14
Şekil 2.6. Destek malzemesi üzerinde Pt aglomerasyonu ve destek malzemesinden karbon korozyonu sonucu Pt'in ayrılması.....	15
Şekil 2.7. Çevrimsel voltametri ile yapılan uzun dönem hızlandırılmış degradasyon testleri a) Vulcan b) BP2000	17
Şekil 2.8. Pirolün APS varlığında polimerizasyonu	19
Şekil 2.9. Dimer oluşum mekanizması	20
Şekil 2.10. Trimer dikasyonu oluşumu ve polimerleşmenin devamı	20
Şekil 2.11. Polaron ve bipolaron oluşumu	21
Şekil 2.12. Pirolün oksidatif polimerizasyonu sırasında olası bağlanma yolları	22
Şekil 2.13. Polipirol/CNT kompoziti sentez mekanizması.....	23
Şekil 2.14. Polipirol/CA kompoziti sentez mekanizması	24
Şekil 2.15. EDOT'un asitle katalizlenen dimerizasyon ve trimerizasyonu	27
Şekil 2.16. Oksidant olarak sodyum persülfat kullanılarak PEDOT sentezlenmesi.....	28
Şekil 2.17. Oksidasyonla EDOT'dan PEDOT:PSS oluşumu	29
Şekil 2.18. PEDOT:PSS/CNT oluşum mekanizması.....	30
Şekil 3.1. 25°C'de p-TSA kullanılarak gerçekleştirilen PPy/C kompoziti sentezi.....	35
Şekil 3.2. 25°C'de sentezlenmiş PPy/C kompoziti	36
Şekil 3.3. Standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi	39
Şekil 3.4. Dört nokta prob tekniğiyle iletkenlik ölçümü.....	42
Şekil 4.1. a) 25°C'de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere b) 0°C'de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere c) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait FTIR sonuçları	45

Şekil 4.2. a) 0°C de dopant SDS ile b) 0°C de stabilizatör ile hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ve c) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahına ait FTIR sonuçları	47
Şekil 4.3. a) 25°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere b) 0°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere c) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait XRD sonuçları.....	49
Şekil 4.4. a) 0°C’de dopant SDS ile b) 0°C’de stabilizatör ile hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ve c) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahına ait XRD sonuçları	51
Şekil 4.5. a) 25°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere b) 0°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere c) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait TGA sonuçları	53
Şekil 4.6. Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve 0°C’de dopant SDS ile hazırlanmış kompozitlere ait TGA sonuçları	54
Şekil 4.7. Vulcan XC72’ye ait CV sonucu	55
Şekil 4.8. a) 25°C p-TSA ilave edilmeden b) 25°C p-TSA ilave edilerek hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait CV sonuçları	56
Şekil 4.9. a) 0°C p-TSA ilave edilmeden b) 0°C p-TSA ilave edilerek c) 0°C p-TSA ilave edilmeden SDS ilave edilerek hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait CV sonuçları.....	59
Şekil 4.10. Elektriksel iletkenliğin pres basıncı ile değişimi	61
Şekil 4.11. Hazırlanmış bulunan PPy/C (p-TSA yok) ve PPy/C (p-TSA var) kompozitlerine ait iletkenlik eğrileri.....	62
Şekil 4.12. Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve 25°C’de farklı miktarlarda PSS kullanılarak sentezlenen PEDOT:PSS/C kompozitlerine ait FTIR sonuçları	63
Şekil 4.13. a) 25°C’de farklı miktarlarda PSS kullanılarak sentezlenen PEDOT:PSS/C kompozitlerine ve b) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahına ait XRD sonuçları	64

Şekil 4.14. Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve 25°C’de farklı miktarlarda PSS kullanılarak sentezlenen PEDOT:PSS/C kompozitlerine ait TGA sonuçları.....	65
Şekil 4.15. a) 25°C PEDOT:CSA/C (DMSO/EG) b) 25°C PEDOT:PSS/C (DMSO/EG) c) PEDOT:PTSA/C (DMSO/EG) kompozitlerine ait FTIR sonuçları	67
Şekil 4.16. a) 25°C PEDOT:CSA/C (DMSO/EG) b) 25°C PEDOT:PSS/C (DMSO/EG) c) PEDOT:PTSA/C (DMSO/EG) kompozitlerine ait XRD sonuçları	70
Şekil 4.17. a) 25°C PEDOT:CSA/C (DMSO/EG) b) 25°C PEDOT:PSS/C (DMSO/EG) c) PEDOT:p-TSA/C (DMSO/EG) kompozitlerine ait TGA sonuçları	72
Şekil 4.18. a) 25°C DMSO ilave edilerek b) 25°C EG ilave edilerek hazırlanmış PEDOT:CSA/C kompozitlerine ait CV sonuçları.....	74
Şekil 4.19. a) 25°C DMSO ilave edilerek b) 25°C EG ilave edilerek hazırlanmış PEDOT:PSS/C kompozitlerine ait CV sonuçları.....	75
Şekil 4.20. a) 25°C DMSO ilave edilerek b) 25°C EG ilave edilerek hazırlanmış PEDOT:PTSA/C kompozitlerine ait CV sonuçları.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Yakıt pili çeşitlerinin genel özellikleri	2
Çizelge 3.2. Pedot/C kompozitlerinin sentez prosedürleri.....	37
Çizelge 4.1. Kompozitlerin elektrokimyasal oksidasyondan öncesi ve sonrası durum için mevcut yükleri	57
Çizelge 4.2. PPy/C Kompozitlerine ait elektriksel iletkenlik değerleri	60
Çizelge 4.3. Farklı karbon yüzdeleri ile sentezlenmiş PPy/C kompozitlerine ait iletkenlik değerleri.....	61
Çizelge 4.4. PEDOT/C kompozitlerinin elektrokimyasal oksidasyondan öncesi ve sonrası durumları için mevcut yükler	76
Çizelge 4.5. PEDOT/C kompozitlerine ait elektriksel iletkenlikler	77

1. GİRİŞ

Yakıt pilleri elektrokimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştüğü araçlardır. Yakıt pilleri, 19. yüzyılın sonunda geliştirilmiştir. 1839 yılında Sir William Grove, seyreltik sülfürik asit çözeltisine daldırılmış iki platin elektrottan oluşmuş bir sistem kullanarak hidrojen ve oksijen üretmeyi başarmıştır (Larminie *et al.* 2003). Sonraki yıllarda ise Grove, kullandığı sistemden elli tanesini birleştirerek daha fazla elektrik üretebilmiştir. Yakıt pili terimi ilk olarak 1889'da Ludwig Mond ve Charles Langer tarafından Grove'un çalışmalarının tekrarlanmasıyla ortaya konulmuştur. Mond ve Langer havayı oksijen kaynağı olarak, endüstriyel kömür gazını ise hidrojen kaynağı olarak kullanmış ve 1.5 kW güç üreten ve %50 verimle çalışan bir yakıt pili geliştirmiştir. Wilhelm Oswalt 1894'de kömür türevli yakıtlar ile çalışan elektrokimyasal bir hücre yapmıştır. 1932 yılına gelindiğinde de Francis T. Bacon ilk başarılı yakıt pilini geliştirmiştir. Aynı senenin sonlarında Harry Karl Ihring, 20 beygirlik güce sahip bir yakıt piliyle çalışan traktör dizayn etmiştir ve bu buluş ile günümüzdeki modern yakıt pilleriyle çalışan makinelerin üretiminin yolu açılmıştır (Kaplan 2008)

İlk işlevsel yakıt pilleri, Apollo uzay programı için 1960'larda yapılmıştır. Gemini uzay programında ise General Electric tarafından üretilen ilk PEM (Polimer Elektrolit Membranlı) yakıt hücresi kullanılmıştır. 1960'lara gelindiğinde NASA, yakıt pili teknolojisine oldukça ciddi yatırımlar yapmıştır ve yakıt pillerinin hafif olmaları ve zararlı yan ürün vermemeleri sayesinde günümüzde de hala uzay projelerinde tercih edilmektedirler. Aynı zamanda yakıt pillerinin kullanılması; yüksek verim, düşük gürültü ve titreşim, yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlar da sağlamaktadır (Larminie *et al.* 2003).

Geliştirilmekte olan bir çok yakıt pili türü bulunmaktadır. Bunlar kullanılan yakıt ve oksitleyici türü, yakıtın yakıt pili dışında (external reforming) veya içinde (internal reforming) işlenişi, elektrolit tipi, işletim sıcaklığı, yakıtın besleme biçimi vb. gibi çok değişik şekillerde sınıflandırılabilir (Anonim 2012). Mevcut yakıt pillerinin çalışma

şartları Çizelge 1.1’de özetlenmiştir. Diğer yakıt pili çeşitleri ile kıyaslandığında proton değişim membranlı (PEM) yakıt pilleri yüksek verimleri, sessiz çalışmaları ve çevreye zararlı herhangi bir atık ihtiva etmemeleri bakımından en çok dikkat çeken yakıt pilleridir (Barbir 2005).

Çizelge 1.1. Yakıt pili çeşitlerinin genel özellikleri

	Fosforik Asit Y.P.	Katı Oksitli Y.P.	Erimiş Karbonat Y.P.	Polimer Elektrolit Y.P.	Alkali Yakıt Pili	Doğrudan Metanol Y.P.
Elektrolit	Fosforik Asit	Çinko üzerine tutturulmuş Yitria (YSZ)	Karbonat	Polimer iyon değişim filmi	Potasyum hidroksit	Sülfürik Asit veya Polimer
Elektrolitteki Taşıyıcı	H ⁺	O ₂ ²⁻	CO ₃ ²⁻	H ⁺	OH ⁻	H ⁺
Hücre Materyali	Karbon	Seramik vb.	Ni, Paslanmaz çelik vb.	Karbon	Karbon	Karbon
İşletme Sıcaklığı (°C)	200 °C	1000 °C	600 - 700 °C	80 °C	80 °C	50 - 120 °C
Güç Üretim Verimi (%)	% 37 - 42	% 60 - 70	% 45 - 60	60%	% 42 - 73	% 30 - 40
Güç Yoğunluğu (W/kg)	120 - 180	15 - 20	30 - 40	350 - 1500	35 - 105	40
Yakıt Türü	Hidrojen, Hidrokarbonlar, Fosil yakıtlar	Hidrojen, Hidrokarbonlar	Hidrojen, Hidrokarbonlar	Hidrojen, Hidrokarbonlar	Hidrojen	Metanol
Uygulama Alanları	Ticari Uyg. (Oteller, Hastaneler vs)	Ticari Uyg., Sanayi Uyg., Elektrik Santralleri	Elektrik Santralleri	Ulaşım Araçları, Askeri Sistemler	Uzay Çalışmaları	Taşıma, Bilgisayar, Cep telefonu
Geliştiriciler	International Fuel Cells	Westinghouse, ZTEK	M-C Power, Inter.Corp.	DOW Chem., H-Power	International Fuel Cells	Ballard Power Systems, Cinerity

PEM yakıt pillerinin en önemli bileşeni elektrokimyasal yarı reaksiyonların ve proton iletiminin meydana geldiği membran-elektrot yapılarıdır (Alberti *et al.* 2003). PEM yakıt pilinde yüksek performans elde edilebilmesi için membranın çok yüksek proton iletimi sağlaması ve elektrotların yarı reaksiyonlar için çok aktif olmaları gerekir. PEM yakıt pillerinde hem oksidasyon hem de redüksiyon reaksiyonları için platin katalizörü yaygın olarak kullanılmaktadır. Platin yüzeyini artırmak için yüksek yüzey alanına sahip karbon destekler üzerinde platin nanoparçacıkları farklı yöntemler kullanılarak oluşturulmaktadır. Kullanılan farklı katalizör hazırlama yöntemlerinin hepsindeki amaç yüksek homojen bir dağılıma ve oldukça küçük nanoparçacık boyutuna ulaşmaktır. Dolayısıyla iyi bir dağılımın sağlanması için kullanılan destek malzemesinin yapısal özellikleri büyük önem taşımaktadır (Ye *et al.* 2005). Ayrıca anotta elektrokimyasal

reaksiyon sonucu oluşan elektronun katalizör yüzeyinden akım toplayıcıya kadar ulaşabilmesi için karbon desteklerin elektron taşınımını kolaylaştırmak için yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olmaları gerekmektedir (Antolini 2009). Katalizörün aktivitesi karbon destek üzerindeki nanoparçacığın partikül boyutu ve partikül boyut dağılımının iyi olması, kullanılan katalizör hazırlama yöntemi, katalizör destek malzemesinin yapısal özellikleri, kullanılan platin taşıyıcısının özellikleri ve karbon destek üzerindeki aktif platinlerin ulaşılabilirliği gibi birçok parametreye bağlıdır (Fang *et al.* 2008).

Yakıt pili teknolojisi uzun yıllardan beri var olmasına rağmen günümüze kadar ticarileşmemiştir. Bunun en önemli sebebi hem yakıt pillerinin yüksek maliyeti hem de yakıt pili bileşenlerinin uzun dönem çalışma koşullarında geleneksel sistemlerle mücadele edebilecek uzun ömre sahip olmamalarıdır (O'Hayre *et al.* 2002). Uzun dönem çalıştıklarında yakıt pili bileşenlerinde meydana gelen bozunmalar yakıt pili performansını düşürmektedir. PEM yakıt pillerine baktığımızda anot ve katot elektrot olarak karbon destekli platin katalizörler kullanılmaktadır. Elektrokataliz ve katalizör tabakasının dayanıklılığı PEM yakıt pilleri açısından önemli bir faktördür. Katalizör tabakasının en kritik özelliği etkili aktif bir alana sahip olmasıdır çünkü bütün reaksiyonlar katalizör tabakasının elektrokimyasal bakımdan aktif olan yüzeyinde meydana gelmektedir.

Uzun dönem çalışma koşullarında yakıt pili ortamında katalizörün aktivitesinin ve bazı özelliklerinin karbon destek üzerindeki platin nanoparçacıklarının çözünmesi, göç etmesi veya aglomere olması gibi sebeplerden değişmesinden ve destek malzemesi olan karbonun da korozyona uğramasından dolayı PEM yakıt pili performansını düşürmektedir (Schmittinger *et al.* 2008). Katalizörde meydana gelen aktivite kayıplarının sebepleri şöyledir: i) parçacık boyutunun büyümesinden dolayı toplam metal yüzey alanının ve elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanının azalması ii) oksijen redüksiyon reaksiyonundaki Tafel eğimi potansiyelinin düşmesi ve iii) Karbon korozyonundaki artıştır (Borup *et al.* 2006; Ball *et al.* 2007). Platin bozunma mekanizması şu şekildedir: i) Pt parçacıklarının aglomerasyonu ve parçacık boyutunun

büyümesi ii) Pt lerin kaybedilmesi ve yeniden dağılımın oluşması iii) safsızlıklar tarafından platinin zehirlenmesi (Büchi *et al.* 2009). Karbon korozyonu mekanizması ise hidroliz reaksiyonunun izlediği elektron transferi ve karbondioksit oluşumu ile olduğu düşünülmektedir: i) tam olmayan oksidasyon sonucu yüzey oksit gruplarının karbon yüzeyinde oluşumu ii) tam oksidasyon sonucu gaz halinde karbondioksit oluşumu (Büchi *et al.* 2009).

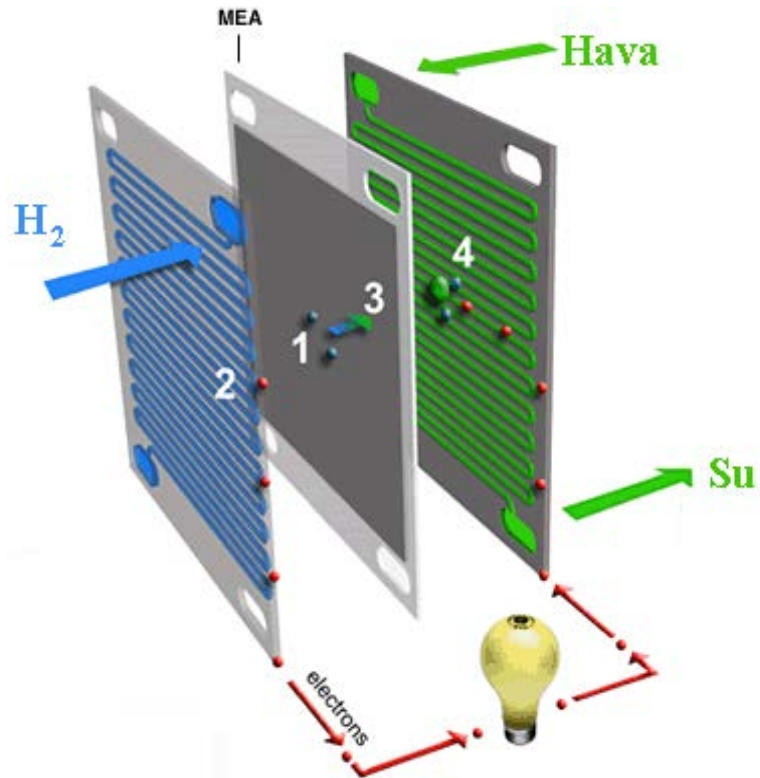
PEM yakıt pilinin uzun dönem çalışmalarında performansını artırabilmek için karbon destekli katalizörlerde yukarıda bahsedilen karbon destekte meydana gelen oksidasyonun en aza indirgenmesi gerekmektedir. Bunun için literatürde sade karbon destek yerine iletken polimerler veya karbon/iletken polimer kompozitlerinin destek malzemesi olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur (Zhao *et al.* 2008; Huang *et al.* 2009). İletken polimerlerin oksidasyona karşı olan yüksek dirençlerinden dolayı alternatif destek malzemeleri olabilecekleri görülmüştür.

Bu çalışmada, yakıt pilinin uzun dönem çalışmasında karbon destek üzerinde meydana gelen karbon oksidasyonunu azaltmak için oksidasyona karşı dirençli iletken polimerler karbon ile kompozit haline getirilerek bu negatif etki azaltılmaya çalışılmıştır. İletken polimer olarak polipirol ve PEDOT kullanılarak ticari karbon siyahı Vulcan XC72 ile kompozit haline getirilmiş ve hazırlanan destek malzemelerinin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

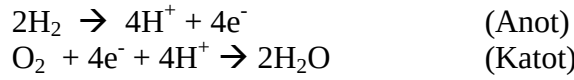
2.1. PEM Yakıt Pilleri

Bir çok yakıt pili ile karşılaştırıldığında PEM yakıt pilleri öne çıkan bir seçenektir. PEM yakıt pilleri bir pil gibi oldukça basit bir çalışma mantığına sahiptir ve anotla katot olarak isimlendirilen iki elektrotla bunları birbirinden ayıran bir membrandan ibaret bir sistemdir (Şekil 2.1) (Xin 2008). PEM yakıt pilinin çalışma prensibi termodinamik, elektrokimya, hidrodinamik ve kütle transfer teorilerine dayanmaktadır (Kılıçoğlu 2012).

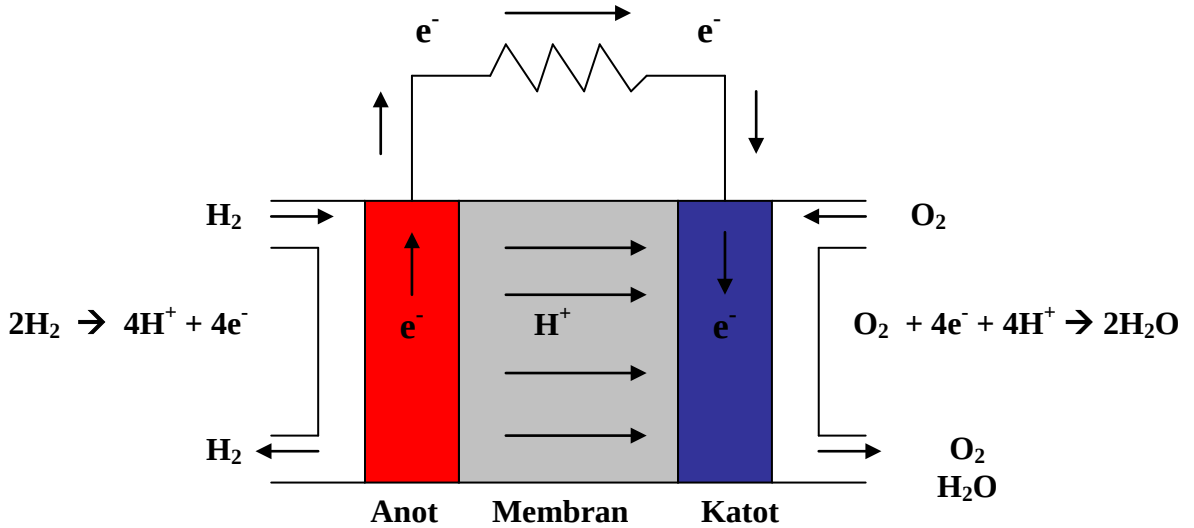


Şekil 2.1. PEM yakıt pili

Şekil 2.1’de verilmiş olan PEM yakıt pili şemasından (Anonim 2012) da görüldüğü gibi hidrojen gazı anot kısmına, oksitleyici gaz da (hava veya oksijen) katot kısmına sürekli olarak beslenmektedir. PEM yakıt pilindeki anot ve katot elektrotlar Pt içeren karbon destekli katalizörlerdir (Costamagna *et al.* 2001). Anotta oluşan protonlar, proton geçirgen membrandan geçerek katottaki oksijenle birleşir ve suyu oluşturur. Anot ve katot yarı reaksiyonları aşağıdaki gibidir.



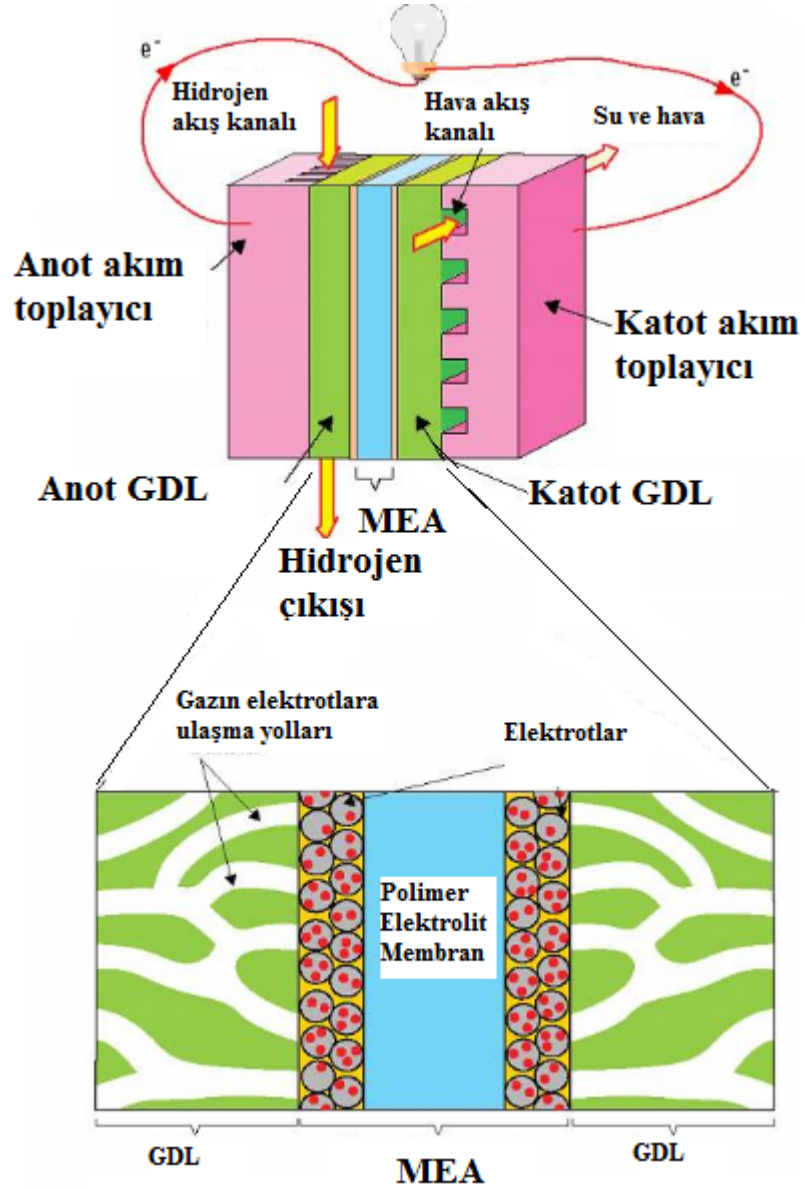
Anotta karbon destekli Pt elektrot yardımıyla yakıt hidrojen proton ve elektronlarına ayrılır. Proton iletim özelliğine sahip membrandan geçen protonlar katota gelir ve burada dış bir devre yardımı ile toplanan elektronlar ve oksijen/hava ile reaksiyona girerek suyu oluştururlar. PEM yakıt pili çalışma prensibi Şekil 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.2. PEM yakıt pili çalışma prensibi

PEM yakıt pilinin en önemli kısmı yarı reaksiyonların meydana geldiği ve proton iletiminin sağlandığı membran-elektrot (MEA) yapılarıdır. Tekli bir yakıt pili anot, katot, membran, gaz difüzyon tabakaları (GDL), akım toplayıcı, gaz dağıtım plakaları, conta ve tutucu son plakalardan oluşmaktadır. Yakıt pilinde iyi performans elde

edebilmek için yakıt pilini oluşturan her bir bileşenin hem malzeme hem de tasarım açısından optimize edilmesi gerekmektedir. PEM yakıt pili bileşenleri Şekil 2.3’de verilmektedir (Thompson 2012).



Şekil 2.3. PEM yakıt pili bileşenleri

PEM yakıt pilinde proton iletken membran olarak çoğunlukla Teflon ve perflorosülfonik asitin kopolimeri olan Nafion kullanılır (Barbir 2005). Anot elektrotta oluşan protonlar proton iletken membrandan geçerek katot tarafına ulaşırlar. Katalizör

tabakası olarak çoğunlukla karbon destekli platin kullanılır. Karbon desteği hem Pt için yüksek yüzey alanı sağlar hem de poröz akım toplayıcı olan GDL ile Pt katalizör arasında elektriksel iletkenlik sağlar (Qi *et al.* 1998). Elektrotlar PEM yakıt pilinde ya elektrot destek malzemesi olan gaz difüzyon tabakaları (GDL) üzerine uygulanarak veya direkt olarak membrana uygulanarak oluşturulabilirler. GDL ler ya karbon kağıt ya da karbon bez olabilmektedir (Chu *et al.* 2003). GDL ile katalizör tabakasına destek, gazların geçişine imkan verir ve ayrıca elektriksel iletkenlik sağlamış olur. Gaz akış plakaları grafit veya metallerin uygun gaz kanalı geometrilerinde işlenmesi ile elde edilir. Bu plakaların görevi akım toplanması, ısı iletimi, gaz akışı ve oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılmasıdır (Hoogers 2003).

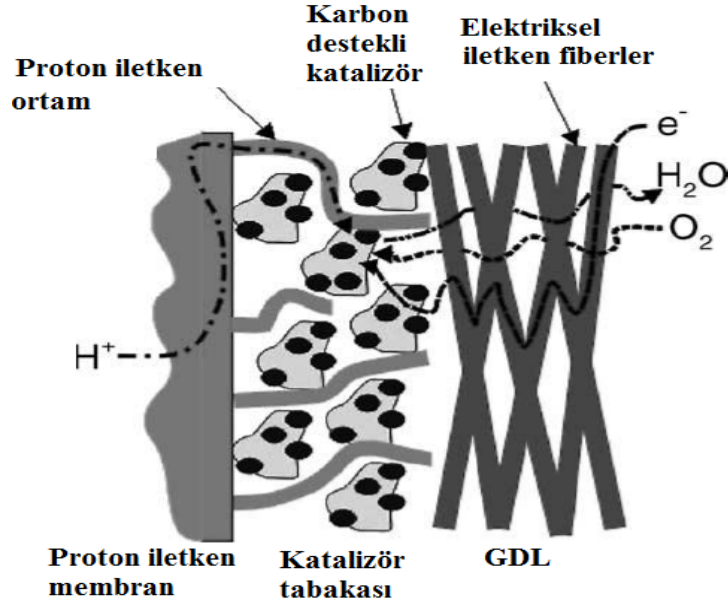
2.2. PEM Yakıt Pili Katalizörleri

Yakıt pillerinin çeşitli endüstriler açısından sahip olduğu talebe ek olarak çok sayıda avantajı göz önüne alındığında sorulması gereken soru neden hali hazırda ticari açıdan yaygınlaşmadığıdır (Khorasani *et al.* 2010). Yakıt pillerinin ticarileşmesi önündeki engeller yüksek maliyet ve yakıt pillerinin uzun dönem çalışmalarında bileşenlerde meydana gelen bozunmadır (Chung *et al.* 2009). Kullanım ömrünü belirlemede yararlanılan testler çok uzun süre gerektirdiği için çoğunlukla bileşenlere hızlandırılmış bozunma testleri uygulanır ve bileşenlerin dayanıklılığı belirlenir (Bayrakçıken *et al.* 2010). Uzun süre dayanıklılığını koruyabilen yakıt pili katalizörlerinin geliştirilmesi, maliyet ve yakıt pili performansları bakımından PEM yakıt pillerinin ticarileşmesinde kritik bir role sahiptir (Chung *et al.* 2009; Lobato *et al.* 2010).

Platin PEM yakıt pillerinin anot ve katotundaki elektrokimyasal reaksiyonlarda son derece aktif bir metaldir ve eğer Pt verimli bir şekilde kullanılabilirse PEM yakıt pillerinin performansı da artırılabilir (Nørskov *et al.* 2004). Ayrıca katalizör karışımının bileşimi, bütünlüğü, morfolojisi, tanecik boyutu, elektronik durumu gibi parametreler yüksek derecede etkin katalizörler elde etmek amacıyla kontrol edilmelidir (BaeH *et al.* 2010). Platinin yüzey alanını artırmak üzere genellikle yüksek yüzey alanına sahip karbon destek olarak aktif karbon, karbon siyahı, karbon nanotüpler ve karbon aerogeller

kullanılırlar (Sharma *et al.* 2009; An *et al.* 2010). Vulcan XC-72 karbon siyahı üstün özellikleri sayesinde çok daha yaygın olarak tercih edilen bir katalizör desteğidir (BaeH *et al.* 2010). Bu destek karbonlar hem metalin yüzey alanını artırıp hem de elektriksel iletkenliği sağlamaktadırlar. Bu karbon malzemeler mikropor (<2 nm), mezopor (2-50 nm) ve makroporlardan (>50 nm) oluşmaktadır. Dolayısıyla eğer oluşturulan Pt metalinin parçacık boyutu çok küçük ise (1-2 nm) bu parçacıklar mikroporlara gidebilir. Bu da PEM yakıt pilindeki katı membran elektrolitin metal ile temasını kötü yönde etkilediğinden performansı düşürür. Dolayısıyla hem parçacık boyutunun ayarlanması hem de uygun destek malzemesinin seçimi çok önemlidir. İdeal bir katalizör desteğinin yüksek yüzey alanı ile destek üzerinde yüksek metal yüklemesi ve metal parçacıkların yüksek dağılımı elde edilebilir. Yüksek iletkenlik veya yüksek derecede grafitizasyon özelliği ile elektron taşınmasına karşı oluşan direnç azaltılabilir. Kütle taşınımını sağlamak için sahip olduğu uygun bir gözenek yapısı ile hem gaz geçişi kolaylaşmakta, hem de oluşan yan ürünlerin atılmasına olanak sağlamaktadır. Yüzeyde istenilen fonksiyonel gruplara sahip olmalı ve metal parçacıkları yüzeye kolayca bağlanabilmelidir.

PEM yakıt pilinde kullanılan karbon destekli platin katalizör ile pilde kullanılan katı polimerik membran arasındaki proton iletkenlik bağlantısı katalizör çözeltisinde kullanılan Nafion ile sağlanmaktadır. Şekil 2.4'de katalizör tabakasındaki taşınım mekanizması görülmektedir (Litzster *et al.* 2004).



Şekil 2.4. PEM yakıt pili katalizör tabakasındaki taşınım mekanizması

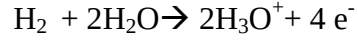
PEM yakıt pilinden yüksek bir performans alabilmek için iyi bir protonik ve elektronik iletkenliğin katalizör ve membran arasında sağlanması gerekmektedir.

Katotta oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR), anotta ise hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) meydana gelmektedir ve ORR, HOR'den çok yavaş olduğundan katottaki katalizör ve katalizör miktarı büyük önem kazanmaktadır. ORR deki bu yavaşlık PEM yakıt pilindeki verim kayıplarının ana kaynağıdır. Katalizörün aktivitesi ve aktif olarak kullanılabilirliği elektrolit ve Pt parçacıkları arasındaki temasa (Pan *et al.* 2005) ve parçacık boyutuna bağlı olarak değişir.

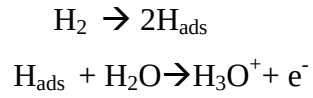
2.2.1. Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR)

Hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR), yakıt pilinin anot bölgesinde meydana gelmektedir. HOR net reaksiyonu için literatürde Tafel-Volmer veya Heyrovsky-Volmer mekanizmaları önerilmektedir (Larminie *et al.* 2003).

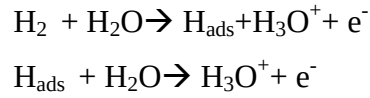
Tüm yarı hücre reaksiyonu



Tafel-Volmer mekanizması



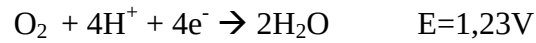
Heyrovsky-Volmer mekanizması



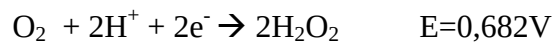
2.2.2. Oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR)

Oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR), yakıt pilinin katot elektrotunda meydana gelmektedir. ORR için elektrolitin pH değerine bağlı olarak iki reaksiyon mekanizması önerilmektedir (Hamann *et al.* 1998)

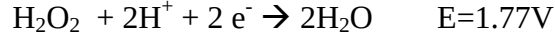
Doğrudan indirgenme



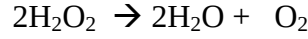
İndirekt indirgenme



ileri bir indirgenme ile



veya kimyasal bozunma ile



Katotta hedef reaksiyon doğrudan indirgenmedir. İndirekt indirgenmede oluşan hidrojen peroksit katalizörün yardımı ile radikal oluşumuna sebep olabilir ve bu da membran için korozyon bir ortam oluşturduğundan pil performansını düşürmektedir (Kunimoto *et al.* 2006). Dolayısıyla pilde kullanılan katalizörlerin doğrudan indirgemeyi sağlayacak özelliklere sahip olması gerekmektedir.

2.2.3. PEM Yakıt Pili Katalizörlerinde Bozunmalara Sebep Olan Mekanizmalar

Katalizör tabakasında meydana gelen kayıplar hem malzeme hem de yapıdan kaynaklanmaktadır. Düşük sıcaklık yakıt pillerinden olan PEM yakıt pillerinin ticarileşmemesinin en önemli nedenlerinden biri uzun dönem çalışma koşullarında karbon destekli Pt katalizörlerin elektrokimyasal yüzey alanlarında meydana gelen azalmadır. Katalizörlerde uzun dönem çalışma koşullarında meydana gelen aktivite kayıplarının sebepleri aşağıdaki gibidir (Yuan *et al.* 2011);

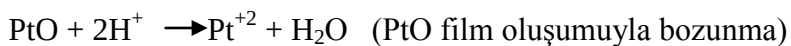
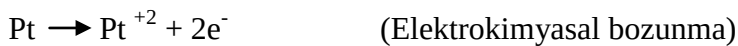
- 1) Pt'in karbon destek üzerinde göç etmesi ve aglomerasyonu
- 2) Pt'in çözünmesi
- 3) Karbon korozyonu

Pt'in karbon destek üzerinde göç etmesi ve bir araya gelerek daha büyük bir parçacık oluşturması Şekil 2.5 (A)'da gösterilmektedir (Büchi *et al.* 2009). Parçacık boyutu büyümesi sırasındaki itici güç boyut büyüdüğünde parçacığın toplam yüzey enerjisinin azalmasıdır. Bu durumda Pt çözünmesi gözlenmez ve bu mekanizma ile spesifik bir parçacık boyut dağılımı oluşur (Büchi *et al.* 2009). Bu durumda boyut büyümesine bağlı

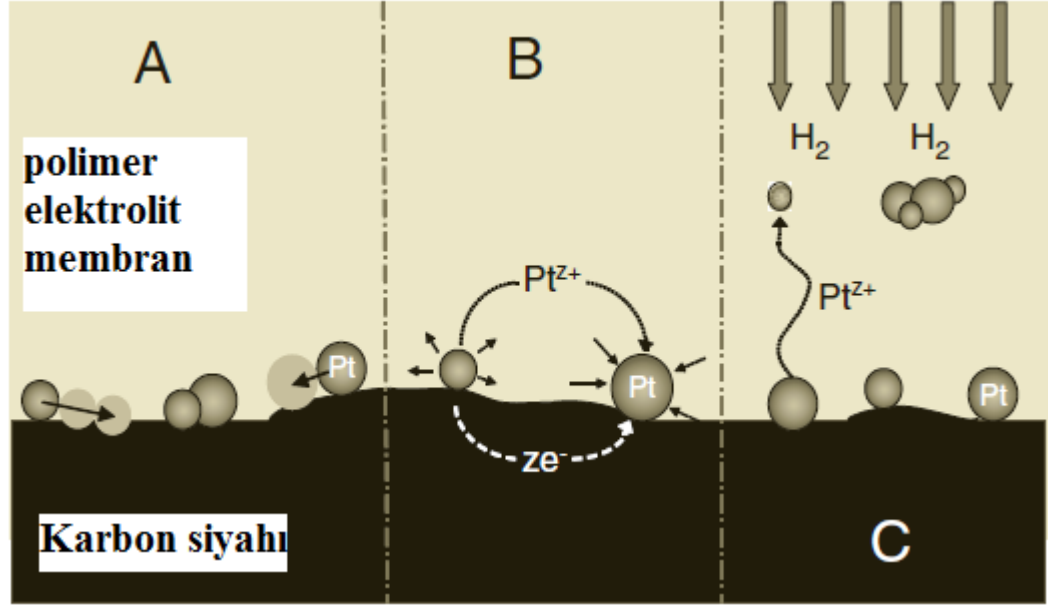
olarak katalizörün elektrokimyasal yüzey alanı oldukça azalmaktadır. Pt'in göç etme mekanizması çoğunlukla 0.8 V'un altındaki potansiyellerde çalışılır çünkü düşük potansiyel değerlerinde Pt çözünmesi oldukça azdır ve böylece Pt çözünme ve göç etme mekanizmaları birbirini çok etkilemez (Büchi *et al.* 2009).

Şekil 2.5 (B) de elektrokimyasal Ostwald olgunlaşması gösterilmektedir. Bu mekanizmada Pt'in çözünmesi ve daha sonra daha büyük parçacıklar üzerine yeniden birikmesi söz konusudur ki buna "Ostwald olgunlaşması" denir. Eğer Pt elektrolitte kısmen çözünme özelliğine sahip ise küçük parçacıkların kimyasal potansiyelleri büyük parçacıklardan fazla olduğundan elektrolitte çözünme gerçekleşmiş olacaktır (Büchi *et al.* 2009). Böylece hem çözünen Pt parçacıkları elektrolitten geçecek hem de elektronlar karbon destek yoluyla büyük parçacıkların yüzeyine birikecektir (Cheng *et al.* 2011). Parçacık boyutu azaldıkça kimyasal potansiyel artar ve çözünme hızlanır çünkü sistemin toplam enerjisinin azalması için küçük parçacıklar büyük parçacıklar üzerine gelerek parçacık büyümesine sebep olurlar (Virkar *et al.* 2007). PEM yakıt pilleri oldukça zorlu çalışma şartlarında kullanılmaktadır. Anot tarafındaki katalizör tabaka H₂ atmosferinde indirgenmekte ve öte yandan katot tarafı yüksek potansiyel altında yükseltgenme şartlarına maruz kalmaktadır. Katalizördeki sorun çoğunlukla platinin çözünmesi ve uzun dönem devam eden çalışmalarda katalizör tabakadaki karbon desteğinin korozyona uğramasıdır. Platinin çözünmesi katalizör morfolojisinin değişmesine yol açar ve böylece elektrotun elektrokimyasal aktif yüzeyinde azalmaya ve yüzeyine bağlanmış platin partiküllerinde karbon taneciklerinin çözünmesi ya da kaybolmasından kaynaklanan karbon desteğinin korozyona uğramasına yol açmaktadır.

Platinin çözünmesi :



Şekil 2.5 (C) de Pt'in çözündükten sonra membrana difüze olup daha sonra anottan gelen hidrojenle indirgenmesi mekanizmasını göstermektedir. Çözünen Pt'in membrana difüzyonundaki itici güç elektroozmotik sürüklenme ve/veya konsantrasyon gradiyent difüzyonudur (Büchi *et al.* 2009).

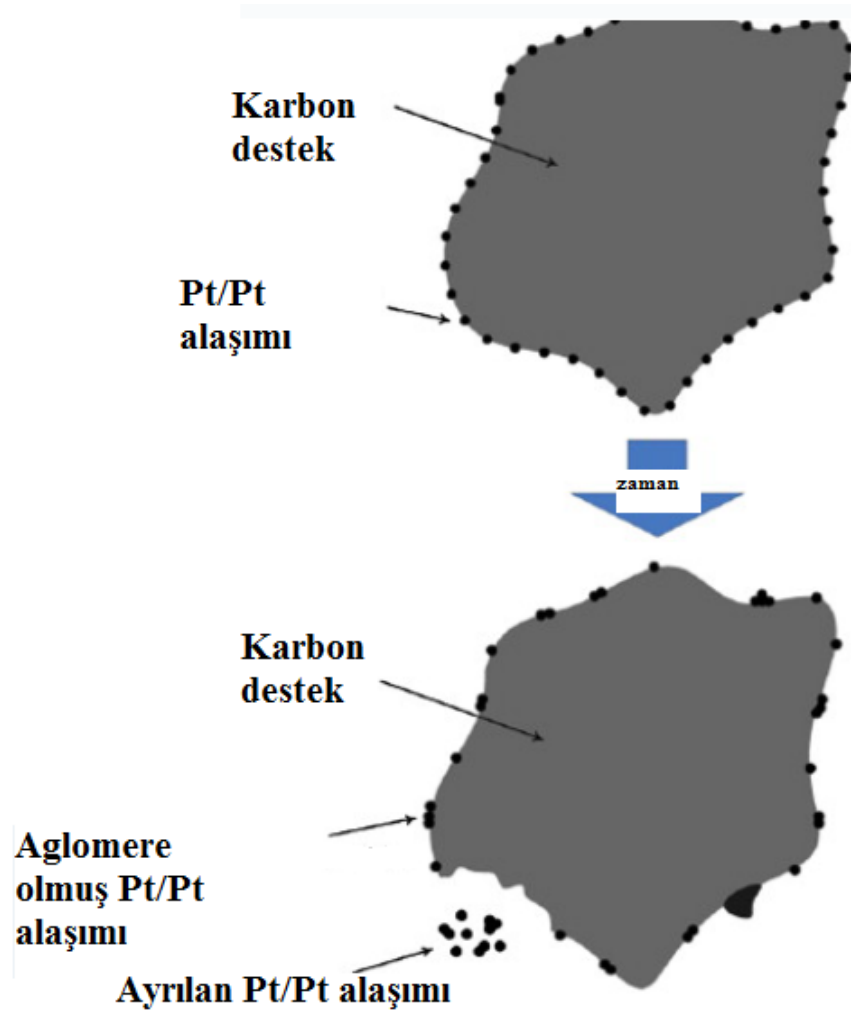


Şekil 2.5. Düşük sıcaklık yakıt pili karbon destekli Pt katalizörlerindeki bozunma mekanizmaları

*(A) parçacığın göç etmesi ve büyümesi (B) küçük parçacıklarından Pt'in çözünmesi ve büyük parçacıklar üzerine yeniden birikmesi (elektrokimyasal Ostwald olgunlaşması) (C) Pt'in çözünmesi ve anottan gelen hidrojen molekülleri ile indirgenip membranda birikmesi

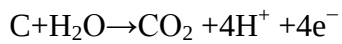
PEM yakıt pili katalizörlerinde uzun dönem çalışma koşullarında gözlemlenen bir diğer bozunma mekanizması karbon korozyonudur. Karbon desteklerinde meydana gelen korozyon elektriksel izolasyona ve Pt nanoparçacıklarının topaklanmasına sebep olmaktadır bu da elektrokimyasal yüzey alanının azalmasıyla sonuçlanır (Golikand *et al.* 2010). Şekil 2.6'da uzun dönem yakıt pili çalışma koşullarına bağlı olarak Pt aglomerasyonu ve karbon korozyonuna bağlı olarak destekten Pt'in ayrılması görülmektedir (Golikand *et al.* 2010). Karbon korozyonu kısaca şöyle özetlenebilir; uzun dönem çalışma koşullarında karbon destek üzerinde artan fonksiyonel oksit gruplarının daha fazla yükseltgenerek karbonun karbondioksit olarak ortamı terk etmesi olayıdır. Katalizör tabakasındaki bozunma anot ve katot korozyonu olmak üzere iki

sınıfa ayrılabilir. Aslında anot tarafındaki katalizör, katalizörün dayanıklılığını daha az etkilemektedir (Şayin 2011).



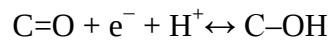
Şekil 2.6. Destek malzemesi üzerinde Pt aglomerasyonu ve destek malzemesinden karbon korozyonu sonucu Pt'in ayrılması

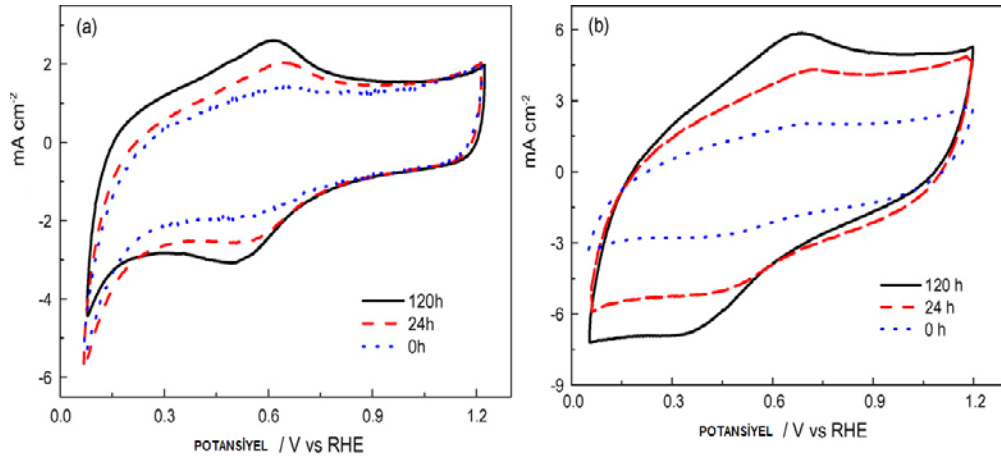
Elektrokimyasal bir sistemde, karbon oksidasyonu sıklıkla aşağıdaki reaksiyonla gözlenir:



ve bu reaksiyonun termodinamik potansiyeli 0.207 V'tur yani 0.2 V'un üzerindeki potansiyelerde karbonun elektrokimyasal oksidasyonu termodinamik olarak mümkündür (Shao *et al.* 2007). Karbonun yüzey kimyası karbon yüzeyinin elektrokimyasal korozyonu ile değişmektedir. Karbon oksidasyonu ile bazı Pt parçacıkları karbon destekten ayrılabilirler ve buda katalitik aktivitenin azalmasına ve karbon destek-Pt arasındaki etkileşimin azalmasına sebep olabilir (Wang *et al.* 2007). Bu durumda karbon kaybı ve karbon destek üzerindeki Pt'in kaybı söz konusu olmaktadır. Dolayısıyla oksitlenen karbon destek malzemesinin yakıt pillerinin ömrünü azalttığı ve performans kayıplarına sebep olduğu bulunmuştur. Bu negatif etkiyi azaltacak alternatif destek malzemelerinin kullanımı gerekmektedir.

Wang *et al.* (2007) tarafından yapılan çalışmada çevrimsel voltametri ile yapılan uzun dönem hızlandırılmış degradasyon testlerinde farklı yüzey alanına sahip iki karbon siyahı (Vulcan, BP2000) destek malzemesinde meydana gelen oksidasyon aşağıda Şekil 2.7'de verilmektedir. Şekilden de görülebileceği gibi uzun dönem hızlandırılmış degradasyon testlerinde her iki karbon da okside olmaktadır. Bu karbonlardan Vulcan 250 m²/g ve BP2000 de 1500 m²/g yüzey alanına sahiptir. Farklı poröz yapıları sahip bu karbon desteklerin her ikisinde de oksidasyon gözlenmiştir. Şekilden görülebileceği gibi süre uzadıkça 0.6 V ta bariz bir pik meydana gelmektedir. Bu pik karbon siyahı yüzeyinde meydana gelen hidrokinon-kinon (HQ-Q) redoks reaksiyonu sonucu oluşan yüzeydeki oksit oluşumundan kaynaklanmaktadır. HQ-Q redoks alanında meydana gelen reaksiyonu Wang *et al.* (2007) aşağıdaki reaksiyonla açıklamışlardır.





Şekil 2.7. Çevrimsel voltametri ile yapılan uzun dönem hızlandırılmış degradasyon testleri a) Vulcan b) BP2000

Yakıt pillerinin uzun dönem çalışmaları sırasında karbon destekler üzerinde karbon yüzey oksit grupları meydana gelir ve dahası bu karbon oksidasyonu yakıt pillerinde performans kayıplarına sebep olan ve karbon korozyonu olarak isimlendirilen karbon dioksit oluşumlarına yol açar (Bruijn *et al.* 2008). Karbon oksidasyonu aktif yüzey alanını düşürebilir ve por morfolojisi ve por yüzey karakteristiklerinde değişmeye neden olabilir.

2.3. İletken Polimerler

2.3.1. Polipirol/karbon (PPy/C)

Pirol heterosiklik aromatik bir bileşiktir ve kaynama noktası 131°C, erime noktası -23°C, molekül ağırlığı 67,09 g/mol, kırılma indisi 1,5090 ve yoğunluğu ise 0,967 g/cm³ 'tür. Hem pirol hem de türevleri halkada yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan bileşiklerdir. Bundan dolayı bu bileşikler elektrofilik ve yer değiştirme reaksiyonlarına karşı son derece aktif iken, nükleofilik reaksiyonlara karşı aktiflikleri daha azdır (Cesur 2008). Pirolün verimi, elektrofilik süstitüsyon reaksiyonu 2 ve 5 pozisyonlarında yüksek, 3 ve 4 pozisyonlarında düşüktür. Polipirol ilk kez 1968 senesinde elektrokimyasal olarak sentezlenmiş olup, sulu ya da susuz ortamda çeşitli dopant anyonlarından yararlanılarak kimyasal ve elektrokimyasal olarak hazırlanmıştır.

Polipirolün sentezinin kolaylığı, optik ve elektriksel özellikleri, oksitlenmiş haldeki kararlılığı ve teknolojik uygulamalar bakımından kullanışlı olması gibi bir takım sebeplerden dolayı en çok çalışılan iletken polimerlerden biridir. İletken polimerler içinde polipirol (PPy) son yıllarda katalitik materyal uygulamalarında yüksek elektriksel iletkenlik, yüksek spesifik direnç (100 Fg^{-1}), yüksek kimyasal ve termal dayanıklılık ile özellikle basitçe sentezlenmesi, çevre dostu olması gibi üstün yönleriyle bir hayli fazla sayıda araştırmaya konu olmuştur (Zhao *et al.* 2010).

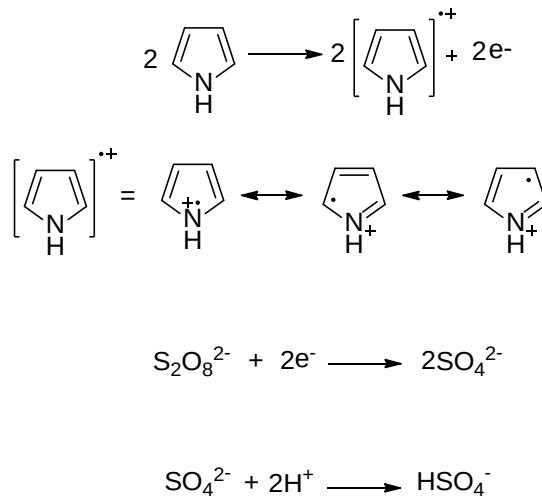
Son yirmi yıl boyunca polipirol ile çalışmalar özellikle kararlılık ve işlenebilirlik gibi fiziksel özelliklerinin geliştirilmesi üzerine kurulmuştur. Bu alandaki bir çok çalışma polipirol türevleri, kompozitleri ve karışımları üzerine gerçekleştirilmiştir. Polipirol en çok şarj edilebilir piller, iletken tekstiller ve gaz ayırma proseslerinde membran olarak kullanılabilmektedir. Kompozit malzemeler sentezlenirken polimerin mekaniksel özelliklerinin iyileştirilmesi ve iletkenlik özelliklerinin muhafaza edilmesi gerekmektedir. Sonuç olarak iki polimer matrisin kombinasyonu, ilginç elektriksel ve mekaniksel özellikleri olan yeni bir polimerin oluşturulması sağlanmalıdır. İletken malzemelerin mekaniksel özelliklerini iyileştirmek için ticari yalıtkan polimerlerle kompozitleri hazırlanmaktadır (Şen 2007).

Polipirol de diğer iletken polimerler gibi yükseltgenerek polimerleşmektedir. Burdan yola çıkarak polipirolün polimerleşme mekanizmasını ve iletkenliğini açıklayabilmek için genel olarak iletken polimerlerdeki mekanizmaya bakmak yeterlidir. Elektroaktif monomerik ünitelerin zincir konjugasyonu iletken polimerlerin temel özelliğidir. Monomerler elektron sistemi yoluyla etkileşime girmektedirler. Doping işlemi olarak adlandırılan işlem iletken polimerlerin hazırlanması için uygun bir reaktif ile konjuge bağlarına sahip polimerlerin indirgemesi veya yükseltgemesidir. Bu işlemle polimerde değerlik kabuğundaki elektronlar yükseltgen reaktif ile koparılır ve değerlik kabuğu pozitif yüklü hale gelir ya da indirgen reaktif ile boş iletkenlik bandına bir elektron verilebilir. Dopant ortamda bulunan karşı iyonlardır. Sırasıyla ‘doping’ işlemi; yükseltgenme sonucu polimer zinciri üzerinde pozitif yükler oluşacağından ‘p-tipi doping’, indirgenme sonucu polimer zinciri üzerinde negatif yükler oluşacağından ‘n-

tipi doping' olarak ifade edilmektedir. Elektrokimyasal ve kimyasal olarak doping işlemi gerçekleştirilebilmektedir. Genel olarak anyonlar ile dop edilmiş (p-tipi) polipirolün her 3-4 pirol biriminden birinde pozitif yük bulunduğu düşünülmektedir (Bredas 1985).

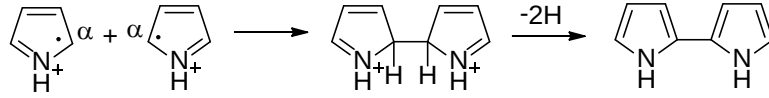
Şekil 2.8'de PPy'ye ait polimerizasyon prosesi verilmiştir. Teorik olarak polipirolün tam olarak dop edilmiş polimer yapısında elde edilebilmesi için bir birim pirole karşılık 1.15 birim APS (Amonyum Persülfat) alınması gerekmektedir. Oksidant olarak APS kullanıldığında bisülfat HSO_4^- ve SO_4^{2-} iyonları başlıca dopant anyonlarıdır.

Pirol monomerinin APS ile yükseltgenmesi polimerizasyon işleminin ilk adımıdır. Pirolün yapısında radikal katyon oluşmaktadır ve oluşan bu radikal katyonu kendi içinde rezonans yapılarına sahiptir.



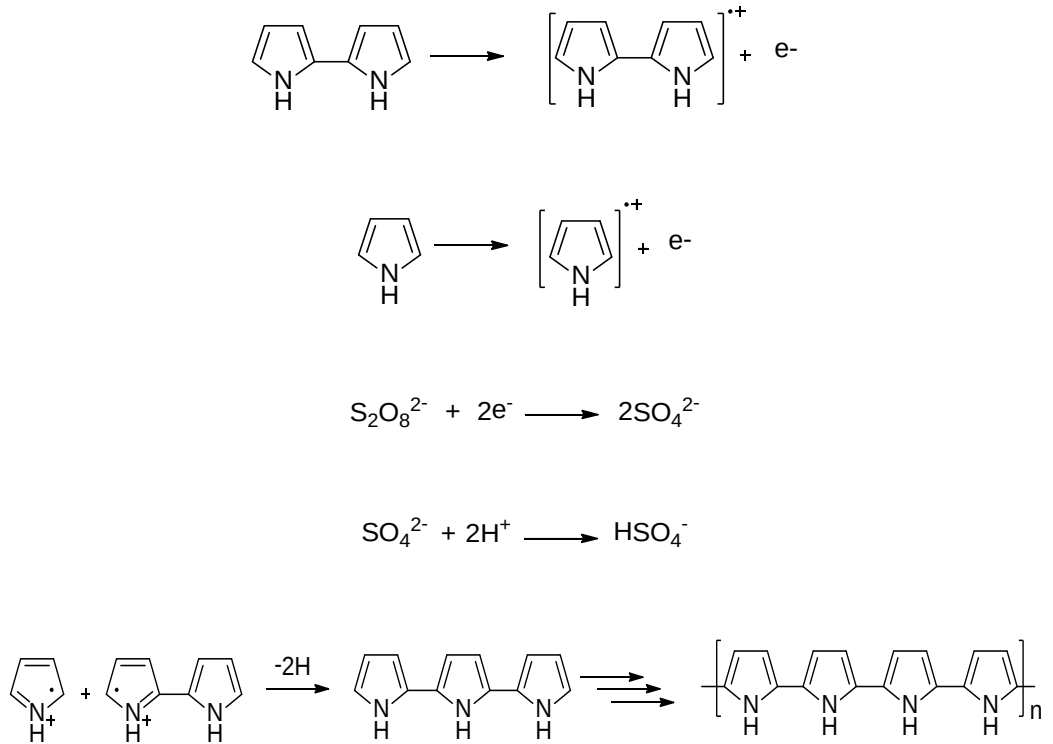
Şekil 2.8. Pirolün APS varlığında polimerizasyonu

Meydana gelen radikal katyon, paylaşılmamış en fazla elektron yoğunluğuna sahip diğer bir radikal katyonla α -pozisyonları arasında bağ yaparak dihidromer dikatyon yapısını oluşturmaktadır. Bu yapı hidrojen atomu atılarak da kararlı yapıdaki dimer oluşur (Şekil 2.9).



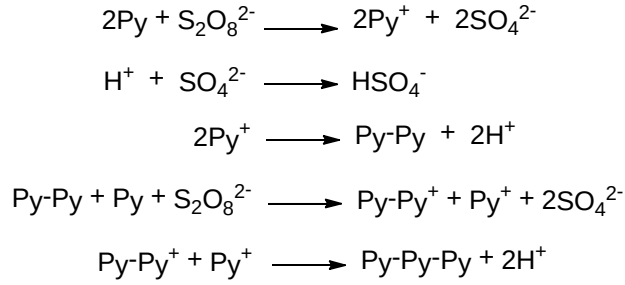
Şekil 2.9. Dimer oluşum mekanizması

Meydana gelen dimer öncelikle tekrar yükseltgenerek radikal katyonu, sonrasında bu radikal katyon ise α -pozisyonu çok reaktif bölge olduğundan bu konumda birleşerek trimer dikatyonu oluşturmak üzere tepkimeye girmekte ve polimerleşme bu şekilde devam etmektedir (Şekil 2.10).

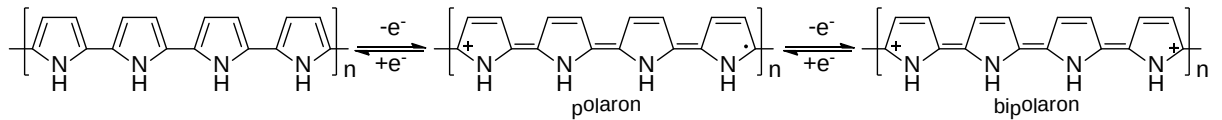


Şekil 2.10. Trimer dikatyonu oluşumu ve polimerleşmenin devamı

Py, pirol monomerini, Py^+ radikal katyonu temsil edecek şekilde polipirolün APS varlığında polimerleşme mekanizması aşağıdaki gibi özetlenebilir.



Bu biçimde radikal-radikal reaksiyonlarıyla sırasıyla dimer, trimer ve oligomer oluşumu sonucunda meydana gelen nötral yapıdaki yalıtkan polipirol filmleridir. İletken olmayan nötral yapılar polimerleşme esnasında APS ile yükseltgenerek iletken polipirolü oluşturmaktadır. Polipirolün yükseltgenmesi polaron yapıları, polaron yapıların bir elektron kaybetmesi de bipolaron yapıları meydana getirmektedir. Polipirol, polimer zinciri üzerindeki polaron ve bipolaron yapıları sayesinde yüksek iletkenlik göstermektedir. Şekil 2.11’de polipiroldeki polaron ve bipolaronların oluşum mekanizması gösterilmektedir. Özetlenirse pirolün polimerleştirilmesinde APS indirgenerek hem polimerleşme için radikal katyonun oluşumu hem de oluşan polimeri yükseltgeyerek polaron ve bipolaronların oluşumu sağlanmaktadır.

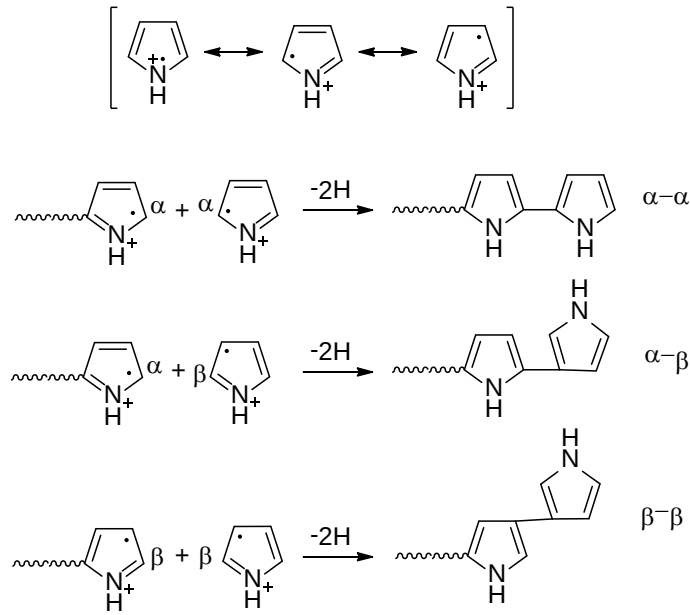


Şekil 2.11. Polaron ve bipolaron oluşumu

Ortamda bulunan anyonlarla (SO_4^{2-} , HSO_4^- ve PTS^-) polipirol üzerindeki pozitif yükler karşılanmaktadır. Deneysel prosedürler incelendiğinde polipirolü dop edebilecek 2 anyon tipi ile karşılaşılmaktadır. APS’nin indirgenmesiyle (SO_4^{2-} , HSO_4^-) ve polimerleşme ortamına ilave edilen p-toluensülfonik asitin çözünmesiyle oluşan p-toluensülfonat (PTS^-) meydana gelen anyonlardır. Polimerleşme ortamına eklenen PTS^- ’nin iki farklı işlevi bulunmaktadır. Birincisi ortamdaki diğer anyonlar gibi polipirol için dopant anyonu olarak davranmasıdır. İkinci ve daha önemli görevi ise polipirole göre daha küçük moleküllü PTS^- polimer zincirleri içerisinde kalarak zincirlerin birbirinin üzerinde yığılmasını önleyerek bir nevi plastikleştirici olarak davranmasıdır.

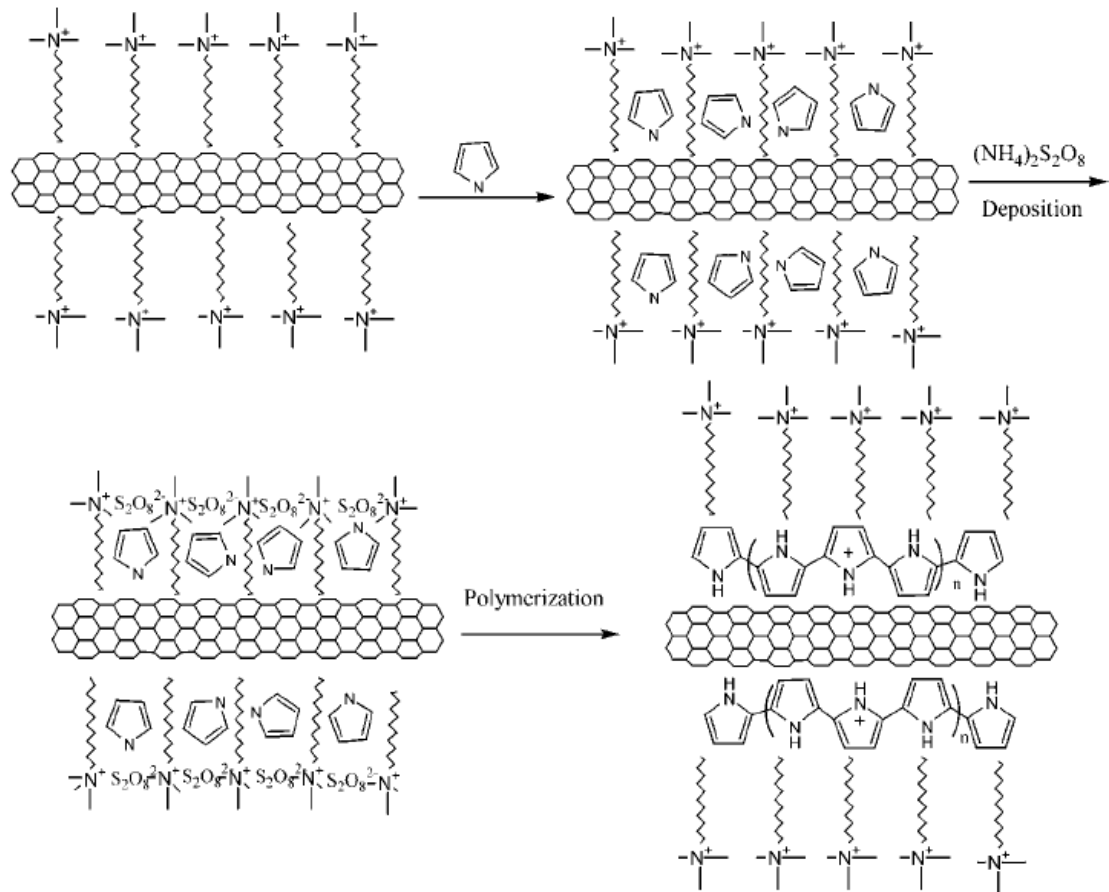
Bilindiği gibi plastikleştiriciler polimer zincirlerinin daha kolay hareket etmesine olanak tanıyarak polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarını düşürürler. Tüm bu etkiler sayesinde de bu tür polimerlerin iletkenlikleri plastikleştirici içermeyen polimerlere nazaran daha yüksektir. Kısacası PTS^- anyonlar hem dopant anyonu hem de plastikleştirici olarak davranarak polipirölün daha yüksek elektriksel iletkenlik sergilemesini sağlamaktadır.

Deneysel prosedürlerden görülmektedir ki tüm polimerleşme reaksiyonları düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Bu durumun sebebi polimerleşmenin daha kontrollü bir şekilde yürütülmesi sağlanarak yan reaksiyonların önlenmesidir. Yukarıda mekanizması verilen polimerleşme mekanizmasında piroller her seferinde birbirlerine α - pozisyonlarından bağlanarak polimerleşmektedir. Bu gerçekleşmesi istenen bir durumdur ve bu şekilde elde edilen polimerin iletkenliği de yüksek olmaktadır. Ancak sıcaklık arttıkça polimerleşme hızı arttığından dolayı α -bağlanmalar yanında β -pozisyonlarından bağlanmalarda oluşmakta, β -pozisyonundan bağlanmalar arttıkça da elde edilen polimerdeki π - π orbitallerinin delokalizasyonu azalmakta ve konjugasyon dolayısıyla da iletkenlik azalmaktadır. Şekil 2.12’de polimerlerdeki olası bağlanmalar gösterilmiştir.



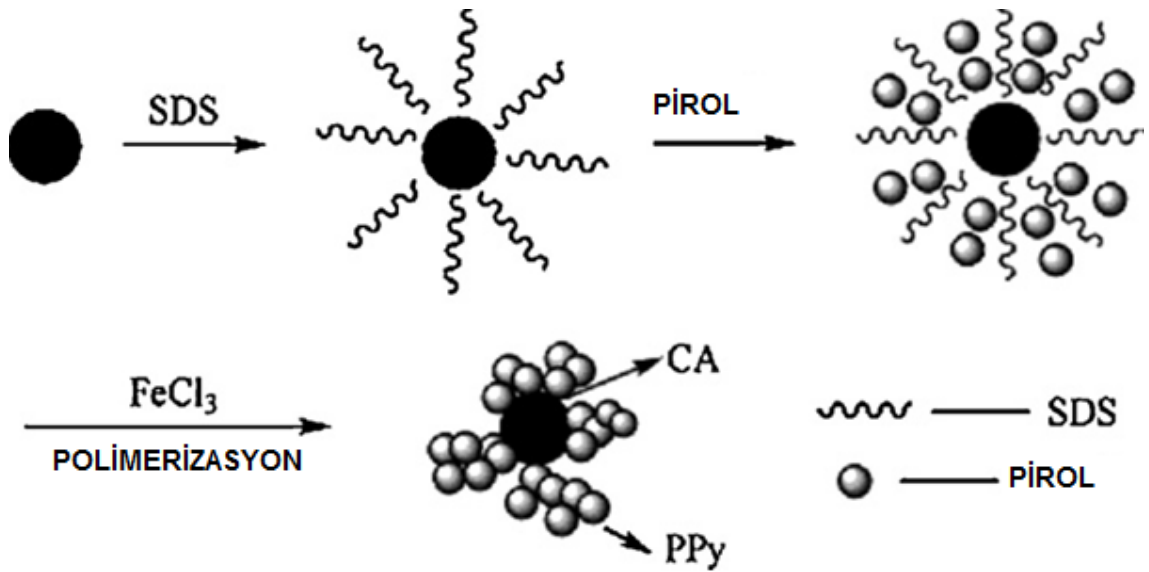
Şekil 2.12. Pirolün oksidatif polimerizasyonu sırasında olası bağlanma yolları

Polipirol/CNT (karbon nanotüp) kompoziti oluşum mekanizması Şekil 2.13’da gösterilmiştir. Sürfaktan sayesinde öncelikle karbon nanotüpler arasındaki bağlantılar kopar ve sürfaktan molekülleri düzenli bir şekilde karbon nanotüpler üzerine adsorplanır. $(CTA)_2S_2O_8$ suda çözünmediği için sürfaktan CTAB (Cetrimonium bromide) aktive olmaz sonuç olarak pirol ve karbon nanotüpler çökelti içinde hapsolurlar. Pirol ve $S_2O_8^{2-}$ arasında redoks reaksiyonu meydana geldiğinde, $(CTA)_2SO_4$ ’nin suda çözünebilirliğinden dolayı floküler çökelti yavaş yavaş meydana gelir ve sürfaktan CTAB rejenere olur. Aynı zamanda polipirol de karbon yüzeyine yığılır. Ürün olarak meydana gelen polipirol/CNT nano yapıdaki süspansiyon rejenere olan sürfaktan tarafından sabitlenir (Zhang *et al.* 2004).



Şekil 2.13. Polipirol/CNT kompoziti sentez mekanizması

Şekil 2.14’de mikroemülsiyon kimyasal polimerizasyon metoduyla, sürfaktan olarak SDS (Sodyum Dodesil Sülfat) kullanılarak PPy/C sentez mekanizması gösterilmiştir. PPy/C sentezi iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk olarak SDS ve karbon karıştırılır. Daha sonra pirol de ilave edilir. Son olarak da oksidant olarak FeCl_3 reaksiyona katılır ve böylece polimerizasyon işlemi gerçekleşir (An *et al.* 2010).



Şekil 2.14. Polipirol/CA kompoziti sentez mekanizması

Bu çalışmada sentezlenen kompozitlerde nanotüp yerine karbon siyahı kullanılmıştır. Ayrıca sürfaktan olarak da CTAB yerine SDS ve oksidant olarak APS kullanılmıştır. Polimerizasyon mekanizması benzerdir.

PPy ve PPy’nin karbonla olan kompozitleri yakıt pili uygulamalarında kullanılmaktadır (Zhao *et al.* 2008). Nano yapıda polipirol/karbon kompozitini naftalin sülfonik asitle doplamış ve hidrojenin indirgenme/yükseltgenmesi ile metanolün oksidasyonu reaksiyonlarında katalizör desteği olarak kullanmışlardır ki bu da karbon siyahına kıyasla daha iyi elektrokatalitik aktivite göstermiştir (Huang *et al.* 2009). PEM yakıt pillerinin katodunda katalizör desteği olarak kullanılmak üzere kimyasal oksidatif polimerizasyon yardımıyla polipirol sentezlemiştir ve elde ettikleri malzeme yakıt pili performansı bakımından ticari katalizörlerle rekabet edebilecek düzeyde olmuştur.

Selvaraj *et al.* (2007) mikro yakıt sistemlerinde akışkanların hareketindeki düzensiz davranışlardan doğan ve enerji yoğunluğunu düşüren parazitik kayıpları önlemek maksadıyla polimerizasyon metodundan yararlanarak çok katmanlı karbon nanotüplerle PPy (PPY-CNT) kompozitleri hazırlamışlar ve daha sonra da bu kompozitler üzerine Pt ve Pt-Pd deposizyonu gerçekleştirmişlerdir. Yalın olarak PPY-CNT kompozitleriyle de bir kıyaslama yapılmamışsa da sonuç olarak molekül yapısında oldukça iyi bir dağılım sağlanmış ve uzun dönemde korozyona dayanıklı oldukları görülmüştür.

Zhao *et al.* (2009) doğrudan metanol yakıt pillerindeki (DMFCs) iki önemli problem olan katalizörde kullanılan metalin maliyeti ve uzun dönemde katalizörün kullanılamaz hale gelmesine sebep olan karbon korozyonu sorunlarının aşılmasına yönelik olarak Pt-Co/PPy-MWCNT (çok katmanlı karbon nanotüp) katalizörünü oluşturmuşlardır. Araştırma kapsamında hazırlanan katalizöre çevrimsel voltametri testleri uygulanmış ve malzemenin CO toleransının iyi olduğu bildirilmiştir.

Qu *et al.* (2010) doğrudan metanol yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılması öngörülen Pt/PPy-MWCNT kompozitini hazırlamışlardır. Aynı zamanda Py/MWCNT oranının etkilerini belirlemeye çalışmışlardır. 0-1 V aralığında 50 mV s^{-1} tarama hızıyla gerçekleştirilen çevrimsel voltametri testleri göstermiştir ki PPy içeren katalizör daha iyi bir korozyon direncine sahiptir.

2.3.2. PEDOT/karbon (PEDOT/C)

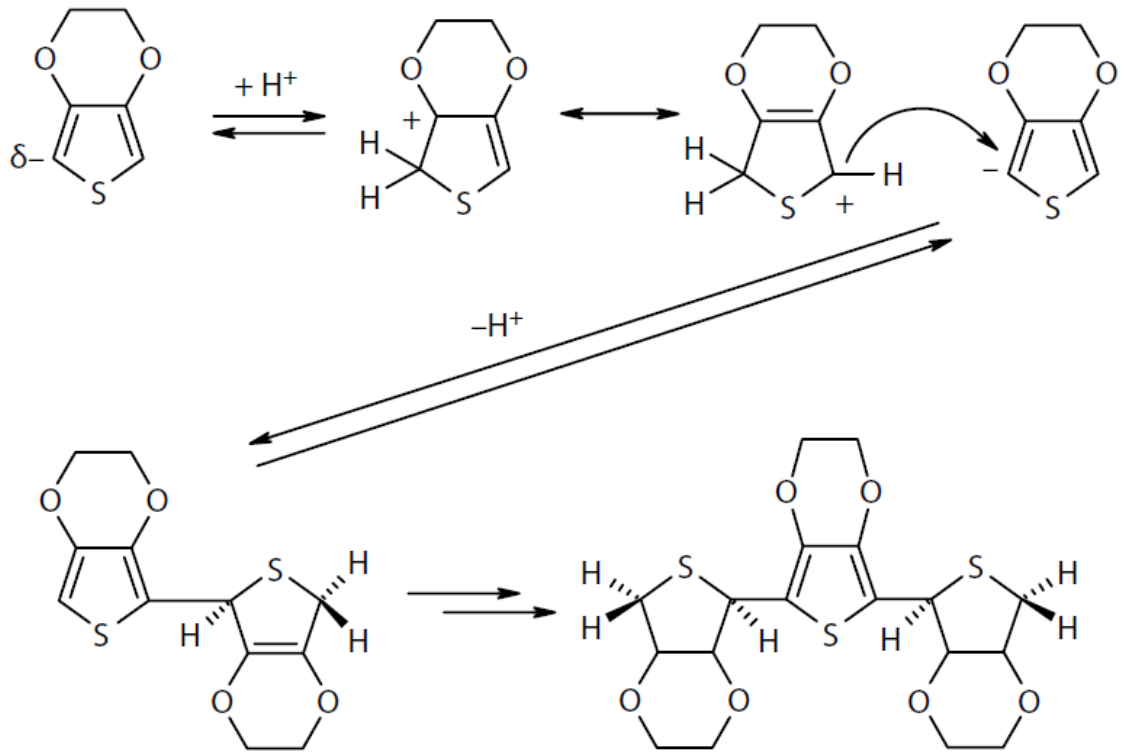
Bir tiyofen türevi olan ve EDOT (3,4-ethylenedioxythiophene)'un polimerleştirilmiş hali olan PEDOT (poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), son zamanlarda elektronik ve opto elektronik cihazların üretimi aşamasında çalışan bir çok bilim adamı açısından ilgi çekici olmuştur. Kapalı formülü $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$ olan PEDOT'un ve monomerinin kaynama noktası 193°C 'dir. EDOT monomeri, dioksietil grubuyla yer değiştirmiş '3' ve '4' pozisyonundaki hidrojenli, 5 üyeli bir tiyofen halkasından meydana gelmiştir. Konjuge polimerler arasında PEDOT, uygun katkı maddelerinin kullanılması durumunda iletkenliği oldukça yükselebilen bir yapıya sahiptir (Güneş 2011).

En kayda değer EDOT reaksiyonları oksidasyon reaksiyonlarıdır ki bunlarda bir yük dengeleyici vazifesi yapan katkılایıcı zıt iyonların (anyonların) bulunduğu ortamda iletken oligomerlerin polimer materyallere dönüşümü şeklinde gerçekleşmektedir. Bir dizi farklı reaksiyon çeşidi de mevcuttur ancak iletken polimer oluşumuyla sonuçlanmamaktadır. EDOT'un ve sadece sınırlı sayıda türevinin, kuvvetli asit kullanılarak tiyofen halkasındaki α -pozisyonunda yükseltgenebilmesi basit fakat mekanik açıdan oldukça önemli bir özelliktir. Örneğin sülfürik asit, organik sülfonik asitler ya da daha kuvvetli bir asit olan trifluoroasetik asit tarafından yükseltgenmesiyle daha aktif bir form olan elektrofilik $[EDOT-H]^+$ meydana gelir. Hidroklorik asit kullanımı bazı yan reaksiyonlara sebep olurken trikloro asetik asit ise fluoro analoglarına nazaran çok daha az aktiftir. $[EDOT-H]^+$ tersinir olarak bir diğer EDOT molekülünün C-2 kısmına eklenebilir. Yeni oluşan ara form tekrar yükseltgenerek dimerik bir yapı olan 1,4-dihidro-tiyofen türevine dönüşebilir.

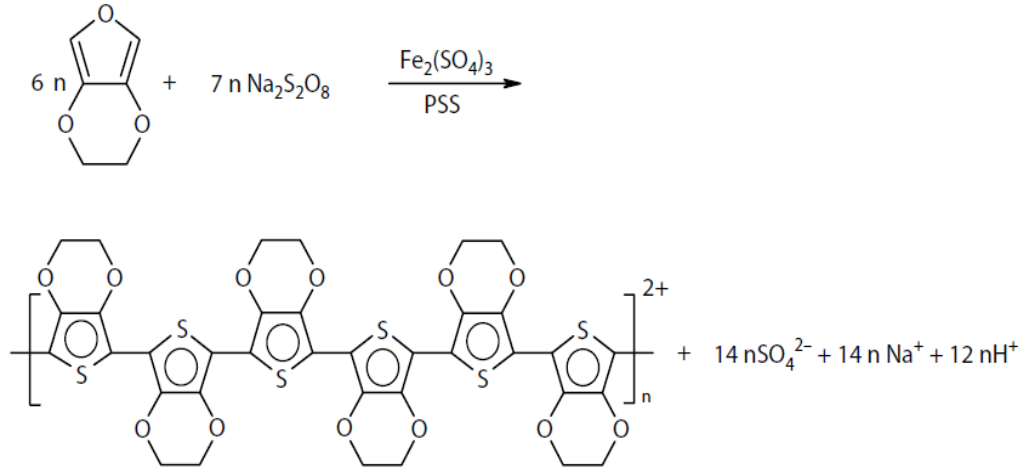
Şekil 2.15'de EDOT'un asitle katalizlenen dimerizasyonu ve trimerizasyonu gösterilmektedir. Reaksiyon başka bir EDOT ilavesi olmadan trimer yapısının oluşacağı aşamaya kadar devam eder çünkü dimerik yapıdaki ürünün C-5 kolayca yükseltgenebilir. Bütün aşamaların tersinir olmasından dolayı nicel miktarda dimer ya da trimer yapıda EDOT elde etmek mümkün değildir ve sınırlayıcı bileşen olan trimer yapısı oluşunca denge noktasına erişilmiş olur. Örneğin kolon kromatografisi kullanılarak izolasyon, ayırma ve saflaştırma yapıldığında katı haldeki dimer ya da trimer bileşenler stabildir ancak aynı zamanda da havayla temas ettiklerinde renk değiştirme eğilimindedirler. En çok yönlü oksidantlar peroksidisülfatlardır ve peroksidisülfatlar içinde de nanovalent katyonlar olan sodyum, potasyum ve amonyumdur.

Şekil 2.16'deki reaksiyonda her bir mol EDOT başına iki mol proton açığa çıkmaktadır. Oluşan PEDOT molekülünde her PEDOT halkasında altı tane tiyofen bulunmaktadır ve molekül +2 yüke sahiptir. Bu çalışmada oksidant olarak APS kullanılmıştır ve demir bileşiği ilavesi de yapılmamıştır ancak mekanizma yine de benzerdir. Polimerizasyon reaksiyonları APS ile daha hızlıdır. Teoride EDOT'un tam olarak dop edilmiş polimer

yapısında elde edilebilmesi için bir birim EDOT'a karşılık 1.15 birim APS alınması gerekir. APS oksidant olarak kullanıldığında bisülfat HSO_4^- ve sülfat SO_4^{2-} iyonlarının başlıca dopant anyonlarıdır.

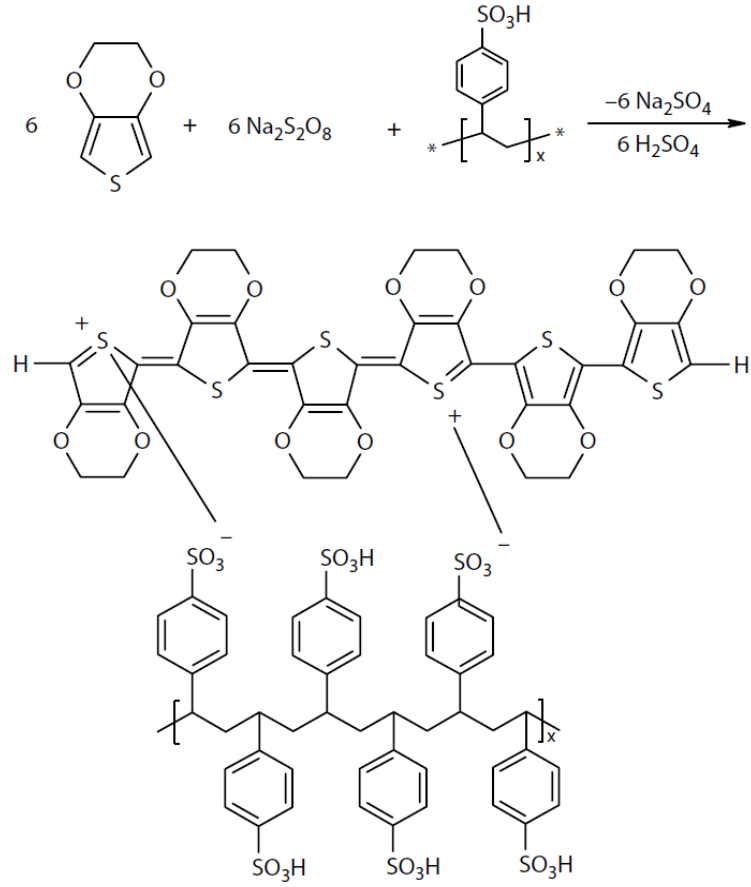


Şekil 2.15. EDOT'un asitle katalizlenen dimerizasyon ve trimerizasyonu



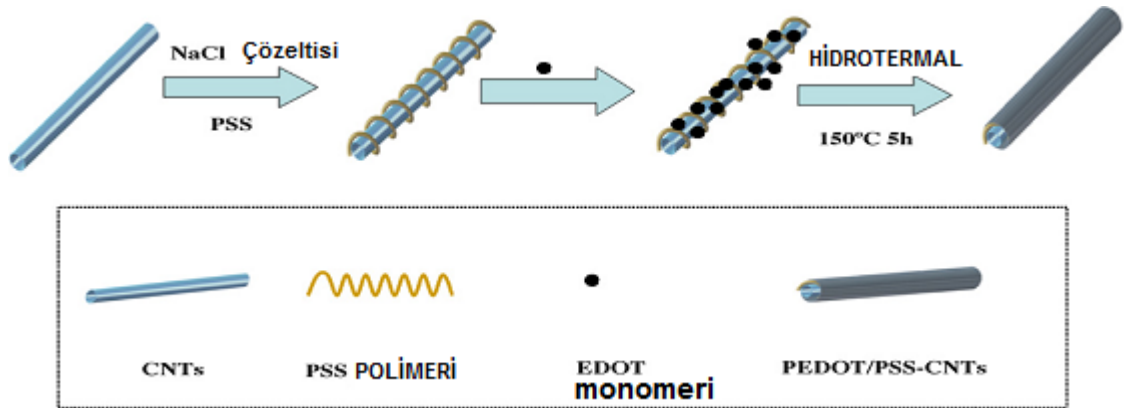
Şekil 2.16. Oksidant olarak sodyum persülfat kullanılarak PEDOT sentezlenmesi

Persülfatlar EDOT'dan PEDOT iletken kompleksi oluşturmada en iyi peroksidik oksidantlardır. Polistirensülfonik asit kullanılarak tüm reaksiyon Şekil 2.17'deki gibi gösterilebilir. Sodyum tuzu haricindeki örneğin amonyum peroksisülfat ya da potasyum peroksisülfatlar da yeterli olabilmektedir (Elschner *et al.* 2011).



Şekil 2.17. Oksidasyonla EDOT'dan PEDOT:PSS oluşumu

Şekil 2.18'de PEDOT:PSS/CNT polimerizasyonu şematik olarak gösterilmiştir (Chen *et al.* 2009). Reaksiyonda öncelikle karbon nanotüp ve PSS reaksiyona girmiştir. Sonrasında ortama EDOT monomeri de eklenip karıştırma işlemine devam edilmiştir. Bu çalışma kapsamında hazırlanan kompozitlerde nanotüp yerine karbon siyahı kullanılmış ve kimyasal oksidatif polimerizasyon kullanılarak kompozitler elde edilmiştir.



Şekil 2.18. PEDOT:PSS/CNT oluşum mekanizması

Qi *et al.* (1998) PEM yakıt hücrelerinde kullanılabilecek Pt/PEDOT/PSS üzerinde çalışmışlardır. EDOT monomerinin çözünürlüğünün iletkenliğe etkileri de gözlemlenmiştir. Daha düşük iletkenlik değerlerine rağmen ($0,3 \text{ S cm}^{-1}$) daha seyreltik ortamda hazırlanan PEDOT/PSS, EDOT süspansiyonundan sentezlenene göre çok daha iyi bir performans sergilemiştir. Nihai sonuçlar göstermiştir ki iletken polimerler kullanılarak yüksek performansa sahip yakıt pili katalizörleri üretmek mümkündür .

Drillet *et al.* (2007) Pt-PEDOT/C kompoziti sentezleyerek DMFC'lerde yararlanılabilecek farklı bir malzeme seçeneği öne sürmüştür. Bir kaç hafta süreyle açık havada bekletildiğinde reaksiyon tabakasında çarpıcı bir şekilde morfoloji değişimi gözlemlenmiştir.

Tıntula *et al.* (2010)'da PEDOT-PSSA ve Pt/PEDOT-PSSA kompozitleri sentezleyerek karakterizasyonlarını gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada sentezlenen PEDOT-PSSA kompozitinin PEM yakıt hücreleri için korozyona oldukça dirençli katalizör destek materyali olduğu görülmüştür.

2.3.3. İletken polimer/karbon kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri

İletken polimer kompozitler antistatik yüzey ve korozyona dayanıklı materyaller (Farshidfar *et al.* 2006), PEM yakıt pilleri gibi yakıt sistemlerinin elektrotları

(Memioğlu *et al.* 2012), elektromanyetik yüzey kaplamaları, sensörler, mikrodalga adsorpsiyonu ve LED (light emitting diode) (Gupta *et al.* 2010) gibi çok çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

Öte yandan yalıtkan polimerlerin elektriksel dirençleri de karbon siyahı gibi iletken bir katkıyla birleştirilerek azaltılabilmektedir. Sürekli bir iletken yapı oluşturmak için kritik miktarda katkıya ihtiyaç vardır ve bu durumda malzemeyi iletken hale getirmek için gerekli değer perkolasyon eşiği (percolation threshold) olarak adlandırılmaktadır (Gubbels *et al.* 1994). Başka bir deyişle iletken polimerlerin yapısındaki konjuge çift bağlar elektronların konjuge bağ boyunca hareket etmelerine imkan sağlamakta ve böylece polimer elektriksel olarak iletken hale gelmektedir (Muthulakshmi *et al.* 2006).

Janzen yapının perkolasyon eşiği üzerindeki etkilerini incelemiş ve partiküllerin birbirleriyle yaptıkları bağ sayılarına odaklanmıştır. Aynı zamanda Φ_c 'e bağlı olarak karbon siyahı/katkılı polimer sistemindeki karbon siyahının bazı özelliklerini gösteren bir eşitlik geliştirmiştir. Eşitlik:

$$\phi_c = 1/(1+4 \rho v)$$

şeklinde. Φ_c kritik hacimsel yüzde, ρ karbon siyahının yoğunluğu, v karbon örneğinin cm^3/g cinsinden DBP (dibutyl phthalate) değeridir (Zou *et al.* 2002).

Bununla birlikte polipirrol iletken katkı olarak kabul edildiğinde polimer hacmini ölçmenin zorluğu göz önüne alınmış ve iletken polimerin ağırlıkça yüzdesi olan Φ_c ve Φ kullanılmıştır (Huang *et al.* 2005). Polimerin iletkenliği aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilmektedir.

$$\sigma = \sigma_0 (\phi - \phi_c)^t, \quad \phi > \phi_c$$

Φ ağırlık kesri, Φ_c perkolasyon eşiği ağırlık kesri, σ_0 ve t ise sırasıyla orantı katsayısı ve perkolasyon eşiği ağırlık kesrinin üssüdür (Battisti *et al.* 2010).

Belirtilen sıkıştırma (packing) faktör kesrinde aynı partikül boyutundaki karbon siyahları için partiküller arasındaki bağların sayıları kıyaslanabilir. Burada Φ mikroporlara sahip karbon siyahı partiküllerinin hacimsel oranı olarak tanımlanmıştır ve karbon örneğinin mevcut hacmi aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilmektedir:

$$\Phi = ((m/\rho_{He}) + V_{mikropore}) / (S_a \cdot h)$$

m karbon siyahının kütlesi, ρ_{He} karbon siyahının gerçek yoğunluğu (helyum değişimiyle) $V_{mikropore}$ t-plot metoduyla nitrojen adsorpsiyonundan elde edilen datalardan bulunan hacim, S_a içi boş cam silindirin enine alanı ve h karbon siyahı örneğinin kolon yüksekliğidir (Pantea *et al.* 2003).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

PEM yakıt pillerinin katalizörlerinde kullanmak için kimyasal açıdan dayanıklı destek malzemelerine duyulan ihtiyaç alternatif malzemelerin sentezini gerektirmiştir. Bu çalışmanın amacı PEM yakıt pili katalizörlerinde destek malzemesi olarak kullanılabilecek, kimyasal olarak dayanıklı, uzun dönem yakıt pili çalışmalarında meydana gelecek oksidasyona karşı direnci yüksek ve yüksek elektriksel iletkenliklere sahip kompozitleri sentezlemektir. Bu amaçla öncelikle karbon siyahı ve pirol monomeri kimyasal oksidatif polimerizasyonla PPy/C kompozitine dönüştürülmüş, dopantın (p-toluensülfonik asit ya da sodyum dodesil sülfat), stabilizatörün (amil alkol), ve polimerizasyon sıcaklığının kompozit üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bunların yanında farklı oranlarda karbon içeren PPy/C kompozitlerinin karakterizasyonu da gerçekleştirilmiştir. Deneylerde oksidant olarak APS kullanılmıştır çünkü kullanımı daha yaygın olan FeCl_3 ile kıyaslandığında polimerizasyon süresi daha kısa olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının düşürülmesinde amaç polimerizasyon hızını düşürmektir çünkü zaten APS gibi hızlı oksidasyon sağlayan bir kimyasal kullanıldığında polimerizasyon hızındaki düşüş telafi edilebilmektedir.

Aynı zamanda PPy/C kompozitlerinin dışında karbon siyahı ve EDOT monomerinden PSS (Polistiren Sülfonik Asit), CSA (Kamfor Sülfonik Asit) ya da p-TSA (Paratoluen Sülfonik Asit) katılarak yine oksidatif polimerizasyon metoduyla PEDOT:PSS/C, PEDOT:CSA/C ve PEDOT:p-TSA/C kompozitleri sentezlenmiş ve farklı dopantların (Dimetil Sülfoksit (DMSO) veya Etilen Glikol (EG)) etkileri incelenmiştir.

3.1. DeneySEL Yöntem

3.1.1. Kullanılan kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan Vulcan XC-72 Cabot firmasından temin edilmiştir. Vulcan XC-72 kullanılmadan önce nitrik asitle ön muameleye tabi tutulmuştur. Pirol (Merck) de

kullanılmadan önce distile edilmiştir. Deneyde kullanılan etanol, iso-amil alkol ve aseton Merck firmasından temin edilmiştir. Oksidant olarak amonyum persülfat (APS, Sigma Aldrich), dopant olarak paratoluensülfonik asit (p-TSA, Sigma Aldrich) ve sodyum dodesil sülfat (SDS) kullanılmıştır.

3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT, Aldrich) monomer olarak kullanılmıştır. Deneyde dopant olarak polisitirensülfonik asit (PSS, Aldrich), kamforsülfonik asit (CSA, Aldrich), etilen glikol (EG, Aldrich) ve dimetilsülfoksit (DMSO, Aldrich) kullanılmıştır.

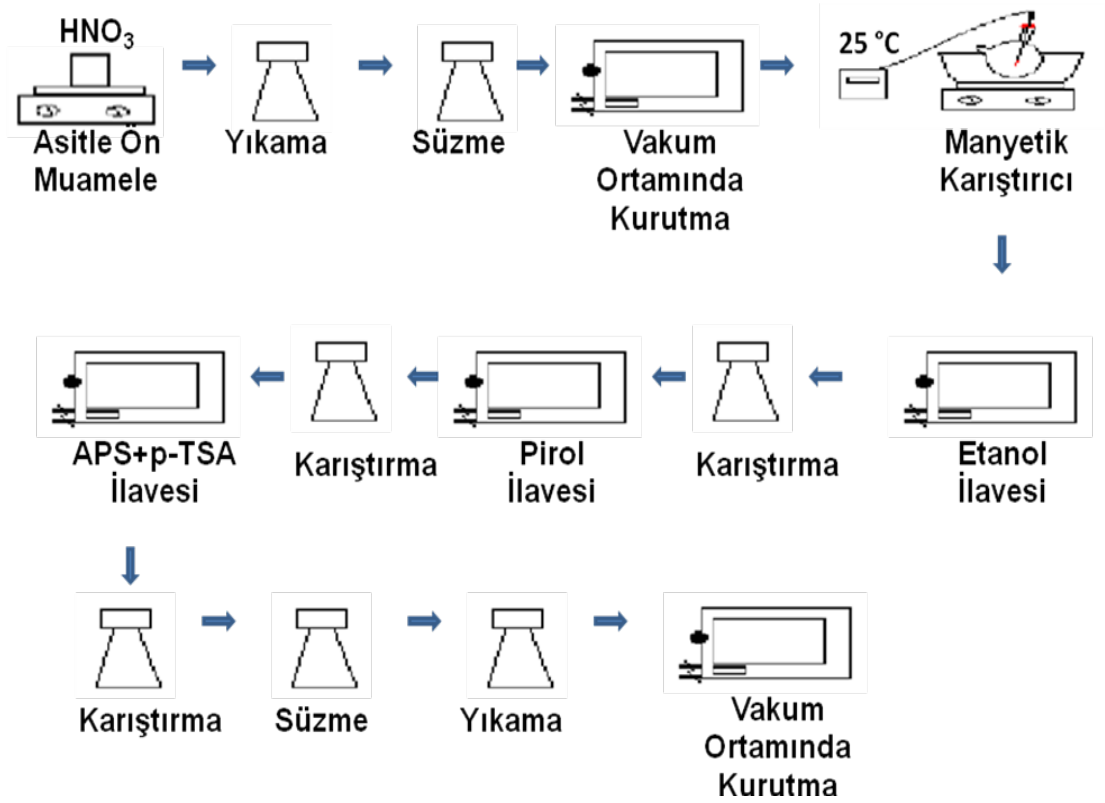
Deneylerde kullanılmış olan karbon aşağıda anlatıldığı şekilde ön muameleye tabi tutulmuştur. İlk olarak Vulcan XC-72 üzerine nitrik asit ve saf su eklenerek manyetik karıştırıcıda 40 dakika karışmaya bırakılmıştır. Sonrasında karışım süzülüp ve kurumak üzere etüve konulmuştur. Nitrik asitle ön muamele oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Aktif hale getirilmiş karbon tamamen kuruduktan sonra deneylere geçilmiştir.

3.1.2. PPy/C kompoziti hazırlama yöntemi

PPy/C kompozitlerinin hazırlanmasında farklı deney koşulları incelenmiştir. Sıcaklığın etkisini gözlemleyebilmek için 25°C ve 0°C’de deneyler yapılmıştır. Ayrıca dopant etkisinin incelenmesinde p-TSA, SDS ve stabilizatörün ilave edildiği ve edilmediği durumlarda sentez yapılmıştır.

Metot 1.

Deney 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. PPy/C kompozitleri Şekil 3.1’de gösterildiği gibi pirolün karbon siyahı üzerinde kimyasal oksidatif polimerizasyonu metodundan yararlanılarak sentezlenmiştir.



Şekil 3.1. 25°C’de p-TSA kullanılarak gerçekleştirilen PPy/C kompoziti sentezi

Öncelikle karbon ve etanol hızlı bir biçimde 30 dakika süreyle karıştırılmıştır. Karışım pirol eklendikten sonra 30 dakika daha karıştırma yapılmıştır. APS ve p-TSA çözeltileri de eklendikten sonra karışım 24 saat karıştırılmıştır. Karıştırma işleminden sonra karışım süzölmüştür. Elde edilen katı yıkanmış ve kurumaya bırakılmıştır. Sentezlenen PPy/C kompozitinin görüntüsü Şekil 3.2’de verilmektedir.



Şekil 3.2. 25°C’de sentezlenmiş PPy/C kompoziti

Diğer malzeme sentezi deneylerinde takip edilen ilk prosedürde bir takım değişiklikler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 3.1’de diğer deney koşulları özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. PPy/C kompozitlerinin sentez prosedürleri

DENEY NO	SICAKLIK (°C)	OKSİDANT	DOPANT
1	25	APS	p-TSA
2	25	APS	-
3	0	APS	p-TSA
4	0	APS	-
5	0	APS	SDS
6	0	APS	-
7	0	APS	iso-amil alkol

3.1.3. PEDOT/C kompoziti hazırlama yöntemi

PEDOT/C kompozitlerinin hazırlanmasında farklı hazırlama koşulları incelenmiştir.

Metot 1.

Deney 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. PEDOT/C kompozitleri EDOT'un karbon siyahı üzerinde kimyasal oksidatif polimerizasyon metodu kullanılarak sentezlenmiştir. Nitrik asitle muamele edilmiş karbon ve etanol manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılmıştır. Karışıma EDOT eklenmiş ve 30 dakika daha karıştırma yapılmıştır. Son olarak karışıma APS ve ilgili dopant ilave edilmiş ve 24 saatlik karıştırma süresi başlatılmıştır. Sonrasında karışım süzölmüş ve etanol ile yıkanmıştır. Nihai ürün kurumaya bırakılmıştır. Polipirole benzer olarak deney şartları Çizelge 3.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2. Pedot/C kompozitlerinin sentez prosedürleri

NO	SICAKLIK (°C)	OKSİDANT	BİRİNCİL DOPANT	İKİNCİL DOPANT
1	25	APS	1xPSS	-
2	25	APS	0.5xPSS	-
3	25	APS	2xPSS	-
4	25	APS	PSS	DMSO
5	25	APS	PSS	EG
6	25	APS	CSA	DMSO
7	25	APS	CSA	EG
8	25	APS	p-TSA	DMSO
9	25	APS	p-TSA	EG

3.2. Kompozitlerin Karakterizasyon Yöntemleri

3.2.1. FTIR çalışmaları

Hazırlanan kompozitlerin yapısının belirlenebilmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektrometresi (Perkin Elmer Spectrum One) kullanılmıştır. Spektrumlar $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve oda sıcaklığında elde edilmiştir.

3.2.2. XRD çalışmaları

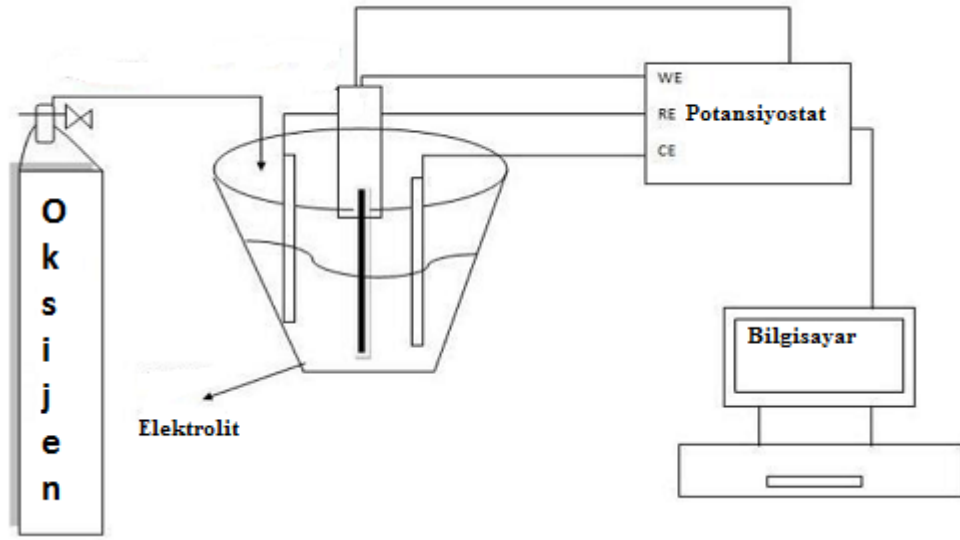
Kompozitlerin X-Ray analizleri için Rigaku Miniflex X-ray diffractometer $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406\text{ \AA}$) kullanılmıştır. Ölçümler $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında yapılmıştır.

3.2.3. TGA çalışmaları

Kompozitlerin termal davranışlarının tayini için Termogravimetrik Analiz Sistemi (TGA, Netzsch STA 409 PC Luxx Thermal analyzer) kullanılmıştır. Analizler, 20°C/dak ısıtma hızında $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, 60 ml/dak akış hızıyla beslenen hava atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Elektrokimyasal karakterizasyon

Kompozitlerin elektrokimyasal karakterizasyonları yani karbon oksidasyon karakteristikleri çevrimsel voltametri (CV) yöntemi ile yapılmıştır. CV sistemi Pine Instrument'ten temin edilmiştir ve Versastat 3 potentiostat'la kombine edilmiştir. CV analizleri çalışma (glassy carbon; GC), referans (Ag/AgCl) ve karşı (Pt wire) elektrotlardan oluşan standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi ile yapılmıştır. Bu sistem Şekil 3.3'de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre sistemi

Çalışma Elektrotu (WE): Gerçekleştirilmek istenen elektrokimyasal reaksiyon WE’de meydana gelmektedir. Deneylerde camsı (glassy) karbon disk elektrot kullanılmıştır. Referans ve karşıt elektrotların kullanılmasının amacı çalışma elektrodunun numunenin uygulanmak istenilen doğru potansiyel gibi gerekli şartlarda çalışmasını sağlamaktır.

Referans Elektrot (RE): Referans elektrodun fonksiyonu WE’nin ve numunenin yüzeylerinde potansiyeli mümkün olduğunca doğru şekilde ölçmektir.

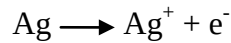
Karşıt Elektrot (CE): Karşıt elektrodun işlevi ise RE ve WE arasına doğru potansiyel farkını uygulamaktır. CE olarak platin tel kullanılabilir.

WE ve RE arasındaki potansiyel farkının WE’de olması istenen potansiyele eş olduğu farzedilmektedir. Eğer WE’de ölçülen potansiyel WE’de olması istenilen potansiyel değilse, CE ve WE arasına potansiyel artırılarak ya da azaltılarak değiştirilebilir. Eğer WE’de oksidasyon reaksiyonu ve daha sonra CE’de indirgenme reaksiyonu meydana gelirse CE’deki reaksiyonla WE’deki yük transfer reaksiyonuna eş ve zıttır. Bu numunenin elektriksel olarak nötr kalmasını sağlamaktadır. RE, WE’ye uygulanan voltaj için bir referans sağlamaktadır. Uygulanan voltaj WE’nin yüzeyinde bulunan

türün (molekül ya da iyon) indirgenmesi ya da yükseltgenmesi için yeterli olmalıdır. Gerekli voltaj araştırılan türe elektron ilave edilmesi ya da elektron çıkarılması yoluyla belirlenebilir.

Çünkü voltaj haricen (potansiyostat ya da batarya vasıtasıyla) uygulandığında referans noktası sabit bir değer olarak elde edilebilmektedir. Eğer referans noktası değeri zamanla değişiyorsa harici voltajda buna bağlı olarak değiştirilmelidir. Karşı elektrot olarak çoğunlukla platin tel kullanılır çünkü inert bir metaldir. WE’de olması istenen indirgenme ya da yükseltgenme reaksiyonları meydana gelir ve eğer indirgenme reaksiyonu WE’de olursa CE’de de yükseltgenme reaksiyonu gerçekleşmektedir. WE’de meydana gelen reaksiyona göre reaksiyonun yürümesi için gereken voltajla akım arasındaki ilişki belirlenir. WE ile RE arasındaki potansiyel farkının ölçülmesi WE’den akımın geçmesi için gerekli potansiyel değişiminin bulunmasını sağlamaktadır. Normalde RE, WE’den bir bölmeyle ayrılmakta ve RE’ye elektrolit içeren bir tuz köprüsüyle bağlanmaktadır. Bu elektrolitin yığın özelliklerinin ara yüzey özelliklerinden ayrılmasına imkan sağlamaktadır. Ek direnci mümkün olduğu kadar bertaraf etmek için ikisi WE’de akımın kesilmesine de sebep olmadan mümkün olduğu kadar yakın yerleştirilmelidir.

RE, elektrolite elektron veren ya da elektron koparan standart bir redoks reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlamaktadır. Ag/AgCl, RE elektrodu metal bir Ag tel ile AgCl tuzundan meydana gelmektedir. Temel reaksiyon:



şeklindedir (Bayrakçeken 2008).

Hazırlanan kompozitlerin oksidasyon karakteristikleri yukarıda detayları verilen CV sistemi ile araştırılmıştır. Deneylerde elektrolit olarak 0.1 molarlık HClO₄ çözeltisi kullanılmıştır. CV testine tabi tutulacak olan kompozitlerin belirli miktarları ile saf su, 1,2-propandiol ve %20 Nafion çözeltisi (Aldrich) karışım haline getirilmiştir. Bu

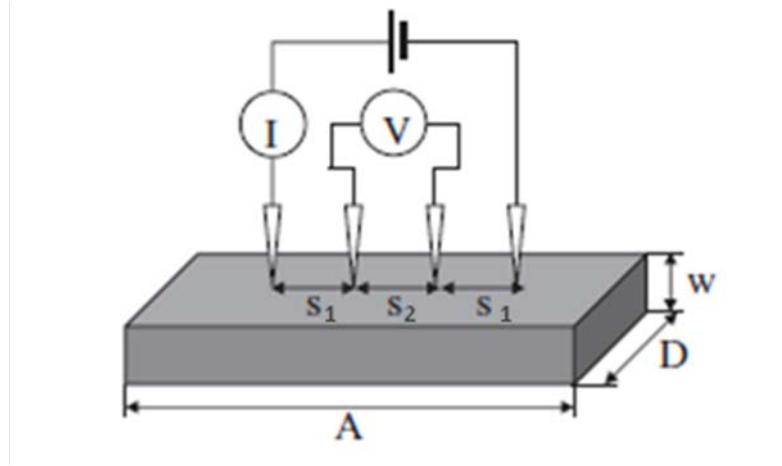
karışım daha sonra homojenizer (Ultraturrax) yardımıyla homojen hale getirilmiştir. Deneylere başlanmadan önce elektrolit çözeltisi 30 dakikalık süre için azot gazına maruz bırakılmış ve böylece çözünmüş halde bulunan oksijenin ortamdan uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Elektrokimyasal oksidasyon prosedürü şu şekildedir; öncelikle elektrokimyasal oksidasyondan önce 0-1,2 V aralığında oksidasyona uğratılmamış elektrot için 50 çevrimden sonra çevrimsel voltamogram için alınmıştır. Sonrasında elektrokimyasal oksidasyona uğratmak için elektrotta 24 saatlik bir süre boyunca 1,2 V'luk sabit bir potansiyel uygulanmıştır. 24 saatlik sürenin bitiminde 0-1,2 V potansiyel aralığında 50 çevrimden sonra oksidasyona uğratılmış elektrot için çevrimsel voltamogram alınmıştır. Karbon, PPy/C ya da PEDOT/C kompozitlerinin oksidasyon karakteristikleri elektrokimyasal oksidasyona maruz bırakılmadan öncesi ve sonrası için incelenmiştir. Ek 1'de elektrokimyasal yüzey alanının hesaplanması açıklanmıştır.

3.2.5. Elektriksel iletkenlik ölçümleri

İletken bir malzemenin temel özelliği elektriksel özdirencidir. Elektriksel özdirenci malzemedeki serbest elektronların bulunabilirliği ile belirlenir. Serbest elektronların bulunabilirliği de moleküler seviyede malzemenin fiziksel bağlanma özellikleri ile tayin edilir. Bir malzemenin özdirenci ölçülerek o malzemenin özellikleri hakkında bilgi edinilebilir. İletkenliği doğru bir biçimde ölçerken karşılaşılabilecek problemlerden biri ölçüm yapılan elektrotlar ile numune arasındaki kontakt iletkenliğidir. Bu problemi çözmede dört nokta iletkenlik ölçüm (four point probe) tekniği kullanılır (Şen 2007).

Dört nokta iletkenlik ölçüm tekniğiyle, preslenmiş numunenin direncinin ölçümünde kullanılan sistemin şematik görünümü Şekil 3.4'de verilmiştir. Bir doğru akım güç kaynağı yardımıyla iki dış probdan sabit I akımı dikdörtgen pelete uygulanır ve diğer iki iç probdan da sabit voltaj ölçülür (Mironov *et al.* 2007). Elde edilen V-I diyagramının eğiminden peletin direnci elde edilir. Denklem 1 kullanılarakta peletin iletkenliği hesaplanabilir.



Şekil 3.4. Dört nokta prob tekniğiyle iletkenlik ölçümü

Bu çalışma da kullanılan ölçüler şöyledir: $S_1=2$ mm, $S_2=2$ mm, $A=15$ mm, $D=10$ mm, $W=1$ mm. Peletler dikdörtgen bir kalıp yardımıyla laboratuar tipi pres kullanılarak hazırlanmıştır. Pres basıncı 14 ton olarak alınmıştır.

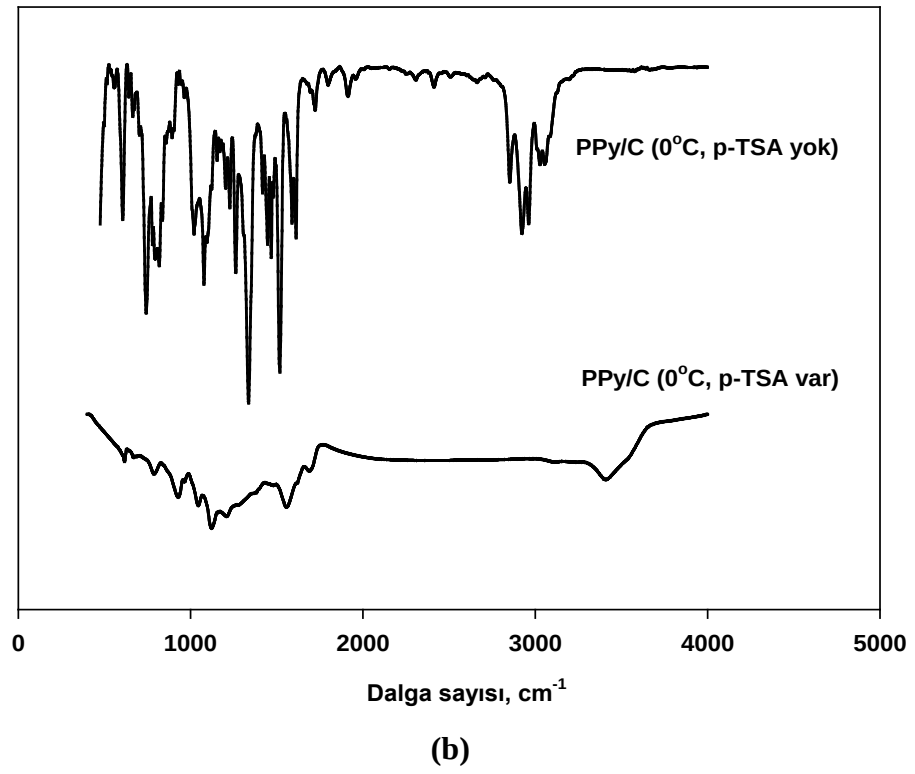
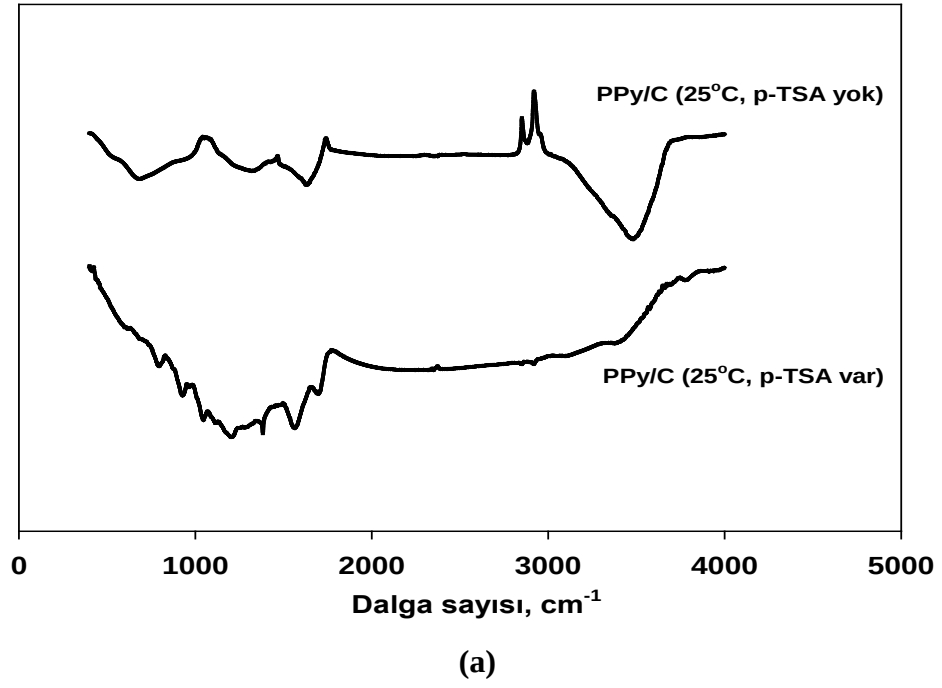
$$\sigma = \frac{w}{R \cdot A_2} \quad (1)$$

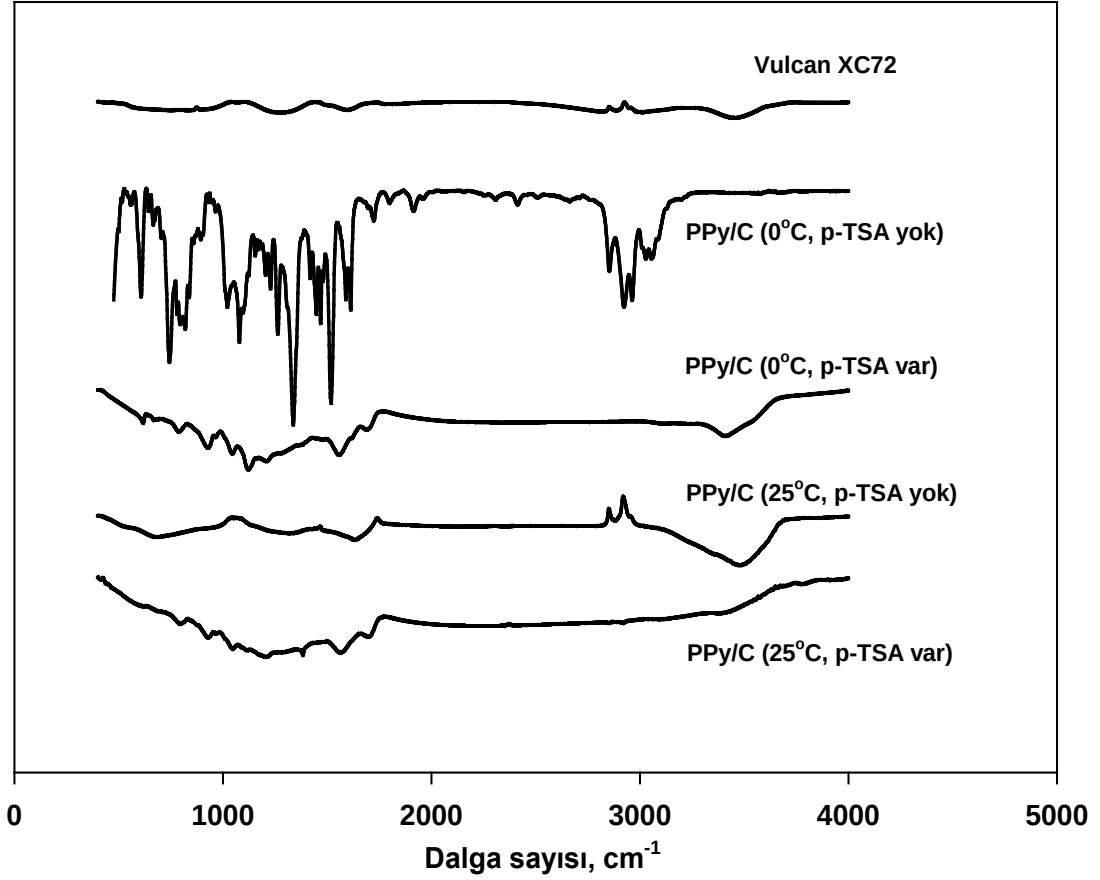
σ (S/cm) iletkenlik, w peletin kalınlığı, R ölçülen pelet direnci ve A_2 ise peletin yüzey alanıdır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. PPy/C Kompozitleri

Deneylerde ticari karbon destek olan karbon siyahı Vulcan XC72 (C) ile iletken polimerlerden kompozitler hazırlanmıştır. Ticari karbon destek Vulcan XC72 nitrik asit ile muamele edilerek deneylerde kullanılmıştır. Nitrik asit ile muamele edilmiş saf karbona ve farklı koşullarda hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait FTIR sonuçları Şekil 4.1’de gösterilmektedir. PPy/C kompozitlerinin özelliklerine reaksiyon sıcaklığının (0°C ve 25°C) ve farklı dopantların etkileri incelenmiştir. Sade karbona ait FTIR sonuçlarında net olarak dört pik görülmektedir. Bunlar 1277, 1599, 2890 ve 3509 cm⁻¹ de bulunmaktadır. Bu piklerden 1277 cm⁻¹’deki C-N gerilme titreşimine ve 1599 cm⁻¹’deki ise C=C temel gerilmesine karşılık gelmektedir (Chen *et al.* 2007). 2890 cm⁻¹’deki bant C-H bağının gerilme titreşimine denk gelmektedir (Konwer *et al.* 2010). 3509 cm⁻¹’deki bant ise O-H gerilmesiyle uyumludur (Sahoo *et al.* 2007).



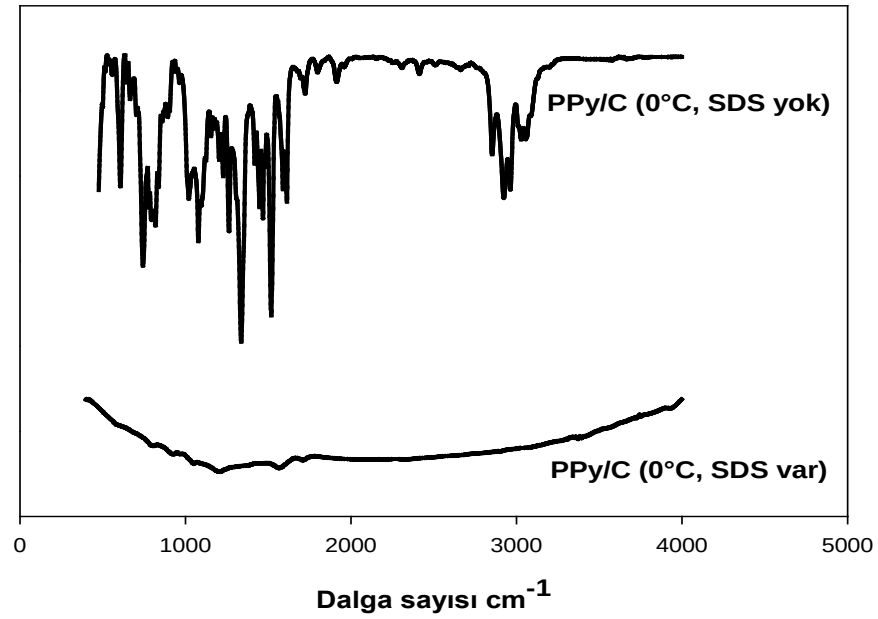


(c)

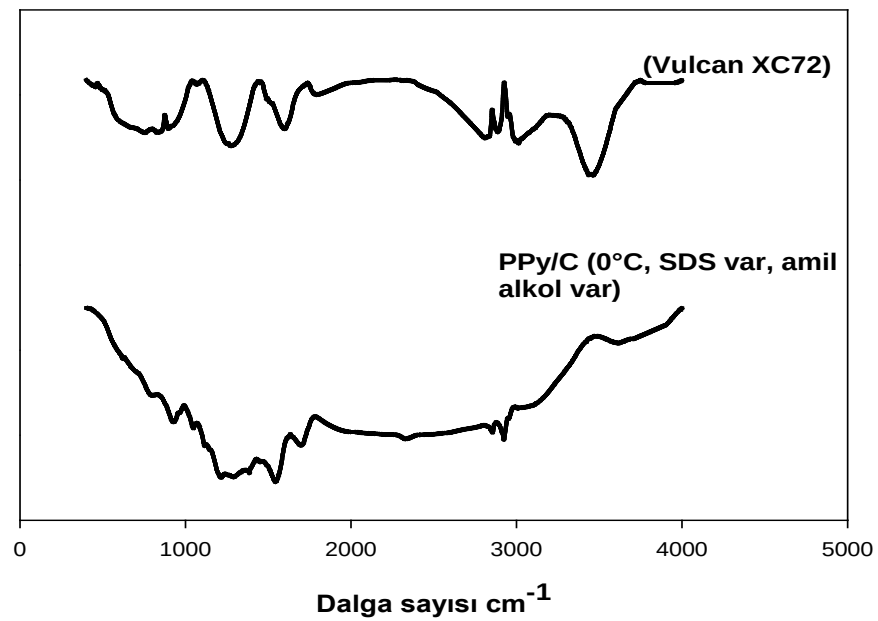
Şekil 4.1. a) 25°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere b) 0°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere c) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait FTIR sonuçları

Şekil 4.2’de 0°C ve 25°C’de p-TSA dopantı eklenerek hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait FTIR sonuçları görülmektedir. p-TSA ile hazırlanan PPy/C kompozitleri 783, 919, 1564, 1710, 3411 cm^{-1} dalga sayılarında beş keskin pike sahiptir. 783 ve 919 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler polimerleşmiş pirolün varlığını göstermektedir (Ju *et al.* 2008). 1564 cm^{-1} dalga sayısındaki pik pirol halkasını göstermektedir (Mi *et al.* 2010). 1710 cm^{-1} deki pik C=O gerilme modunu gösteriyor ki bu da COOH grubunun oluşumunu işaret etmektedir. 3411 cm^{-1} ’deki pik COOH grubundaki OH gerilme modunu göstermektedir (Park *et al.* 2008). 0°C’de elde edilen pikler daha belirgindir. P-TSA ile hazırlanan PPy/C kompozitlerde de yedi tane açık pik görülmektedir. Bunlar 740, 1076, 1260, 1336, 1515, 1612, 2858 cm^{-1} ’de görülmektedir.

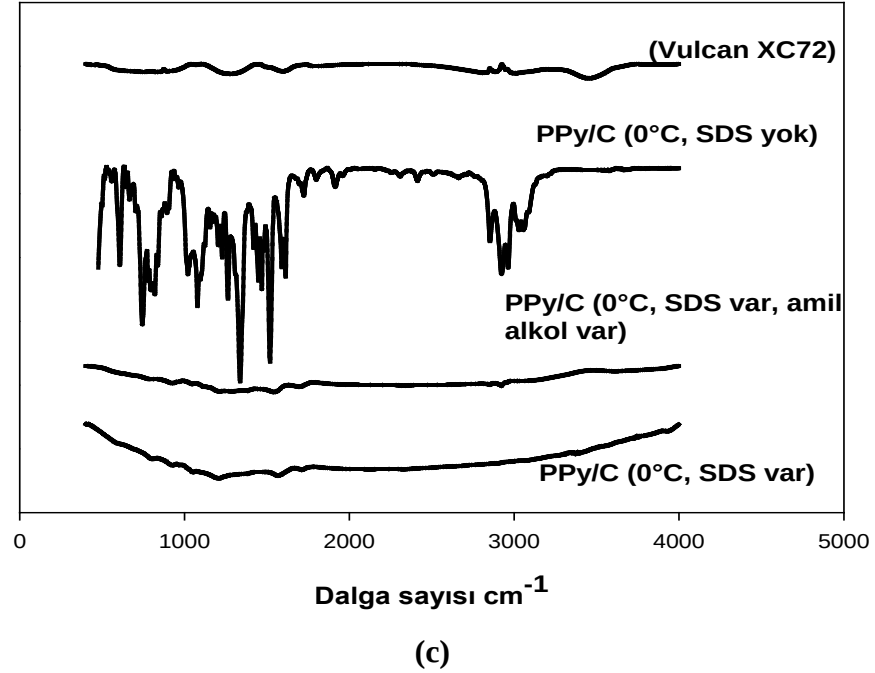
740 cm^{-1} deki polimerize olmuş pirolü göstermektedir (Selvaraj *et al.* 2007). 1076 ve 1515 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla C-N gerilmesine ve halka temel titreşimine ait karakteristik bantlara karşılık gelmektedir (Sahoo *et al.* 2007). 1260 cm^{-1} 'deki pik C-O gerilme moduna karşılık gelmektedir ve 1612 cm^{-1} deki pik karbondaki C=C grafitik gerilme modunu ifade etmektedir (Park *et al.* 2008).



(a)



(b)

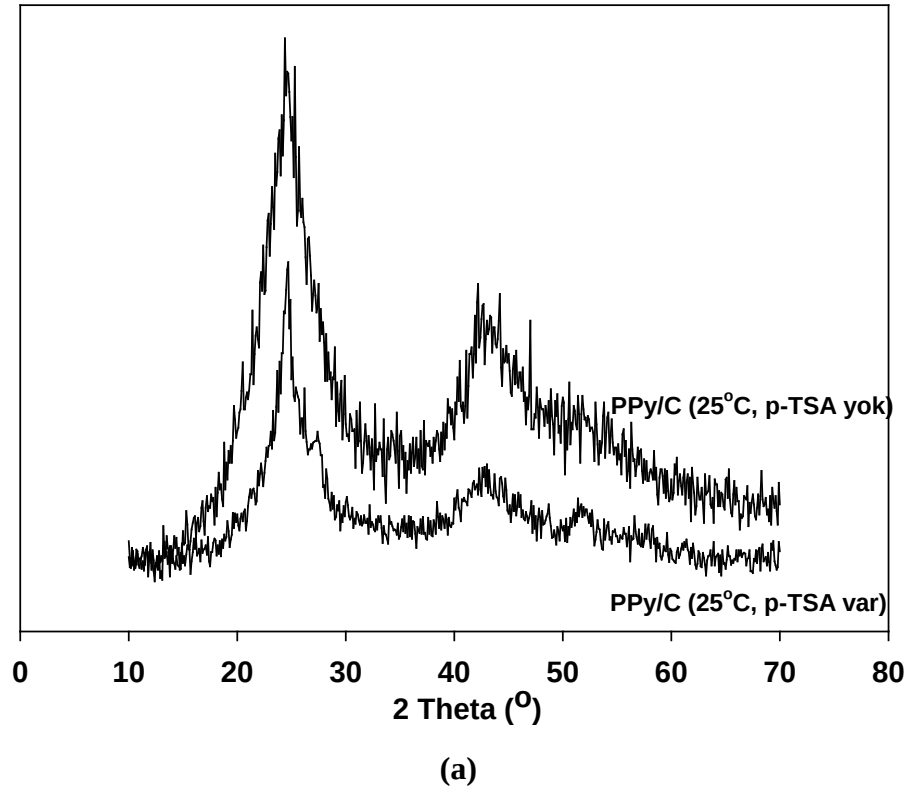


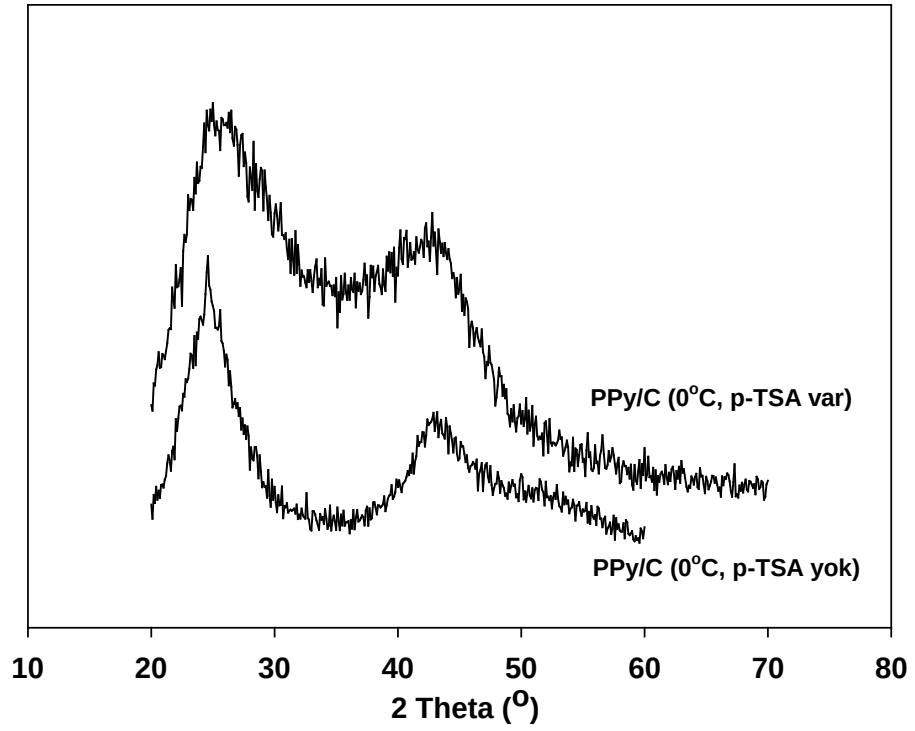
Şekil 4.2. a) 0°C de dopant SDS ile b) 0°C de stabilizatör ile hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ve c) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahına ait FTIR sonuçları

SDS ile hazırlanan ve stabilizatör içermeyen PPy/C kompoziti 792, 930, 1206, 1565 ve 1714 cm^{-1} dalga sayılarında beş keskin pike sahiptir. Stabilizatör ve SDS kullanılarak elde edilen PPy/C kompoziti ise 919, 1206, 1544, 1702, 2857, 3619 cm^{-1} dalga sayılarında altı pike sahiptir. 792, 919 ve 930 cm^{-1} dalga sayılarındaki pikler polimerleşmiş pirolün varlığını göstermektedir (Ju *et al.* 2008). 1206 cm^{-1} dalga sayılı pikler C-O gerilme moduna karşılık gelmektedir. 1702 ve 1714 cm^{-1} dalga sayılı piklerde C=O gerilme modunu işaret etmektedir ki bu da COOH grubunun oluşumunu gösterir. 3619 cm^{-1} dalga sayılı pikte COOH grubundaki OH gerilme modunu göstermektedir (Park *et al.* 2008). 1565 cm^{-1} dalga sayılı pik pirol halkasının varlığını göstermektedir (Mi *et al.* 2010). 1544 cm^{-1} halka temel titreşimine ait banta karşılık gelmektedir (Sahoo *et al.* 2007). Son olarak 2857 cm^{-1} dalga sayılı pik ele alındığında bunun da C-H bağının gerilme titreşimine denk geldiği söylenebilir (Konwer *et al.* 2010).

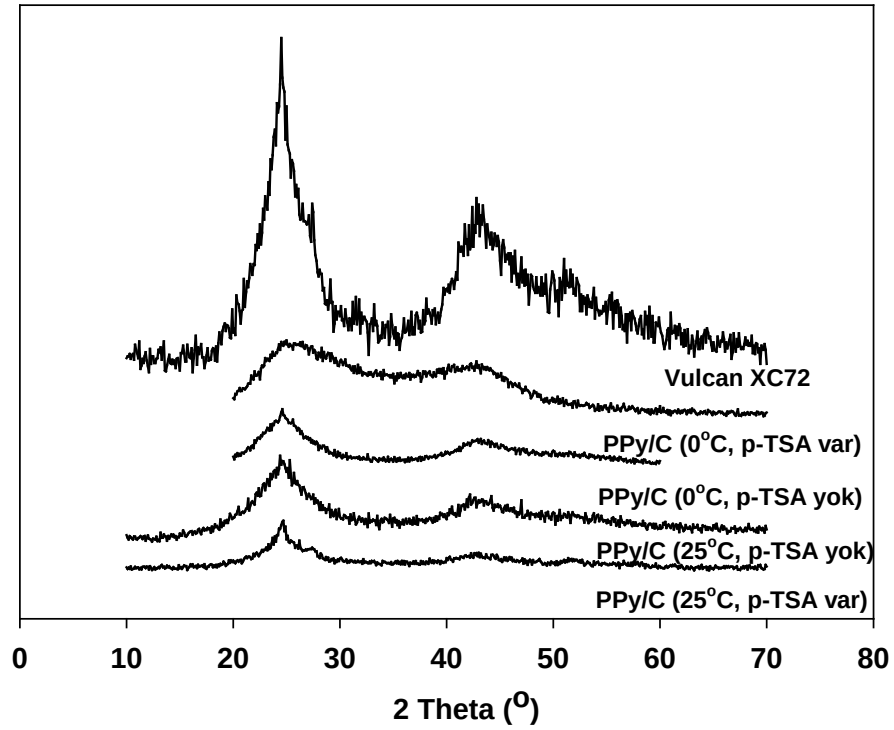
0°C ve 25°C’de sentezlenmiş ve p-TSA ile katkılanmış PPy/C kompozitlerine ait XRD sonuçları Şekil 4.3 (a)-(c) ve Şekil 4.4 (a)-(c) de ise 0°C’de hazırlanmış SDS ve amil

alkol ile katkılanmış PPy/C kompozitlerine ait XRD sonuçları verilmektedir. PPy/C kompozitine ait pikler kırınım açısı ve pik şiddeti yönünden karbon ve PPy arasında karakteristik göstermektedir. 26,3°'deki pik grafitin (0 0 2) düzlemine aittir. Nitrik asit ile muamele edilmiş karbona ait 24,5° ve 42,8°'de bulunan pikler karbon atomuna aittir (Lee *et al.* 2010). Bütün malzemeler yaklaşık $2\theta=24^\circ$ ve 44° 'de geniş pikler vermektedir. Bunlar karbonun grafitik kristal yapısına ait (0 0 2) ve (1 0 0/1 0 1) düzlemlerini göstermektedir.



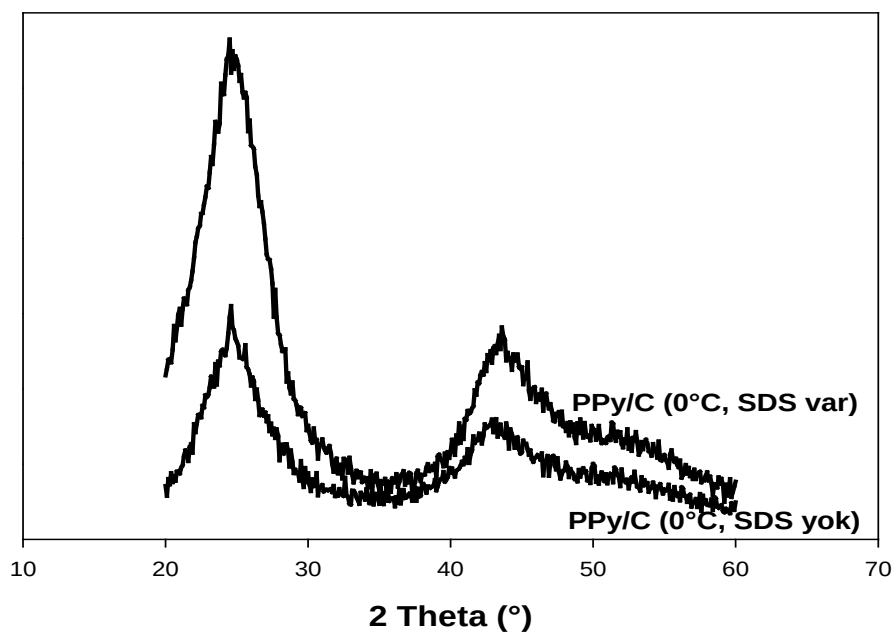


(b)

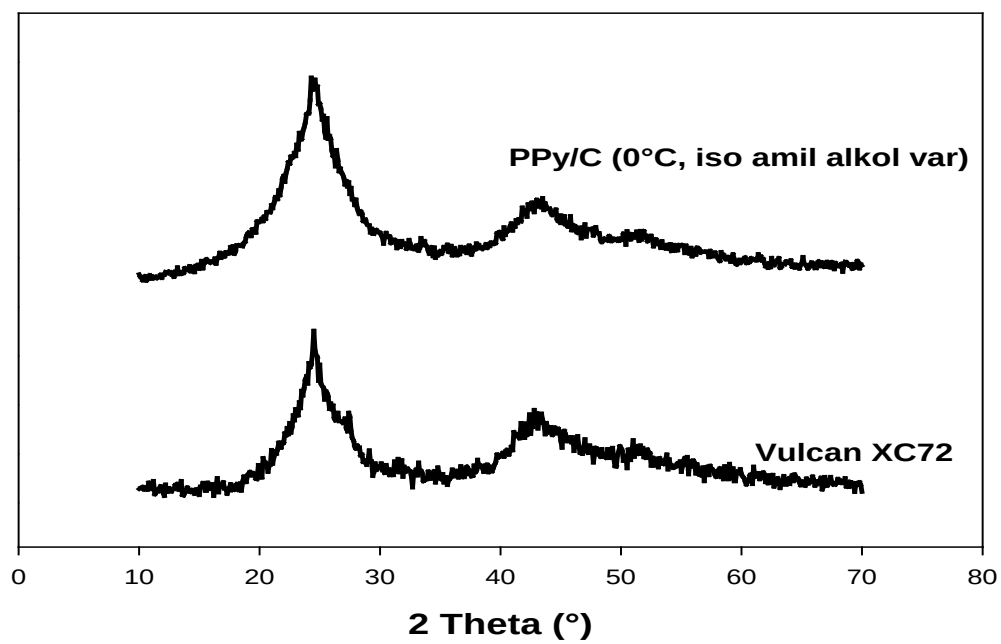


(c)

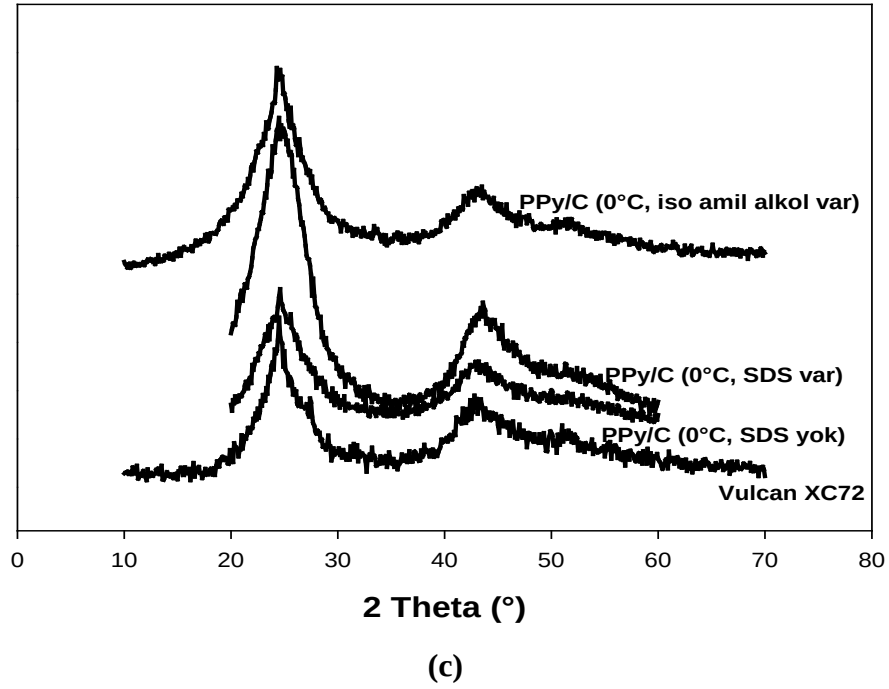
Şekil 4.3. a) 25°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere b) 0°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere c) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait XRD sonuçları



(a)

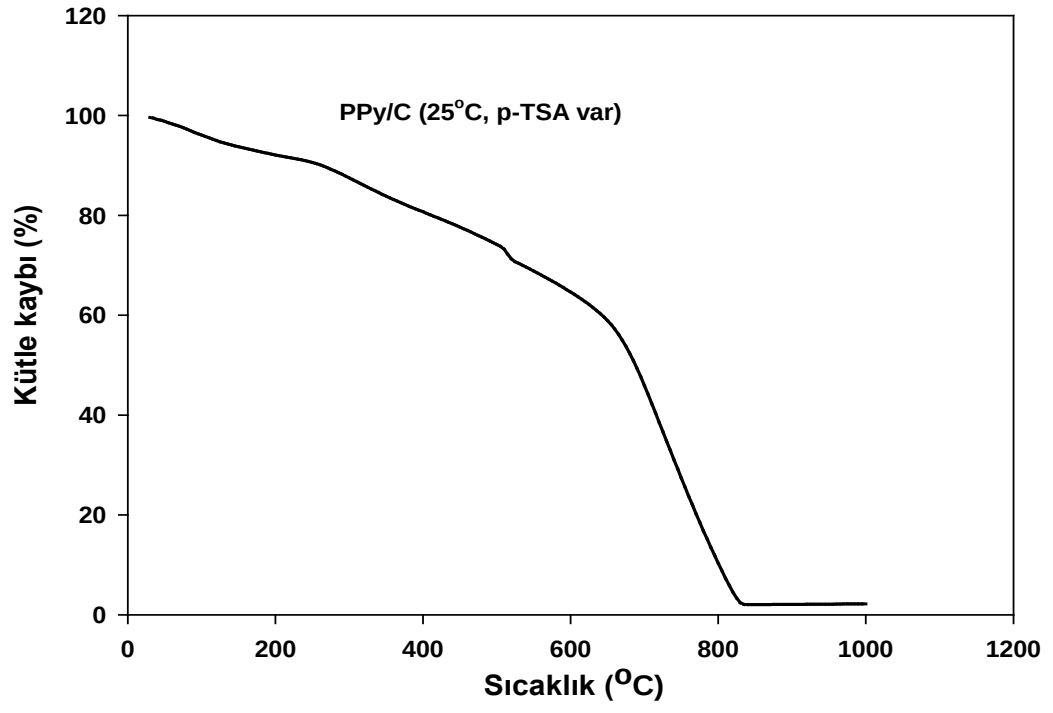


(b)

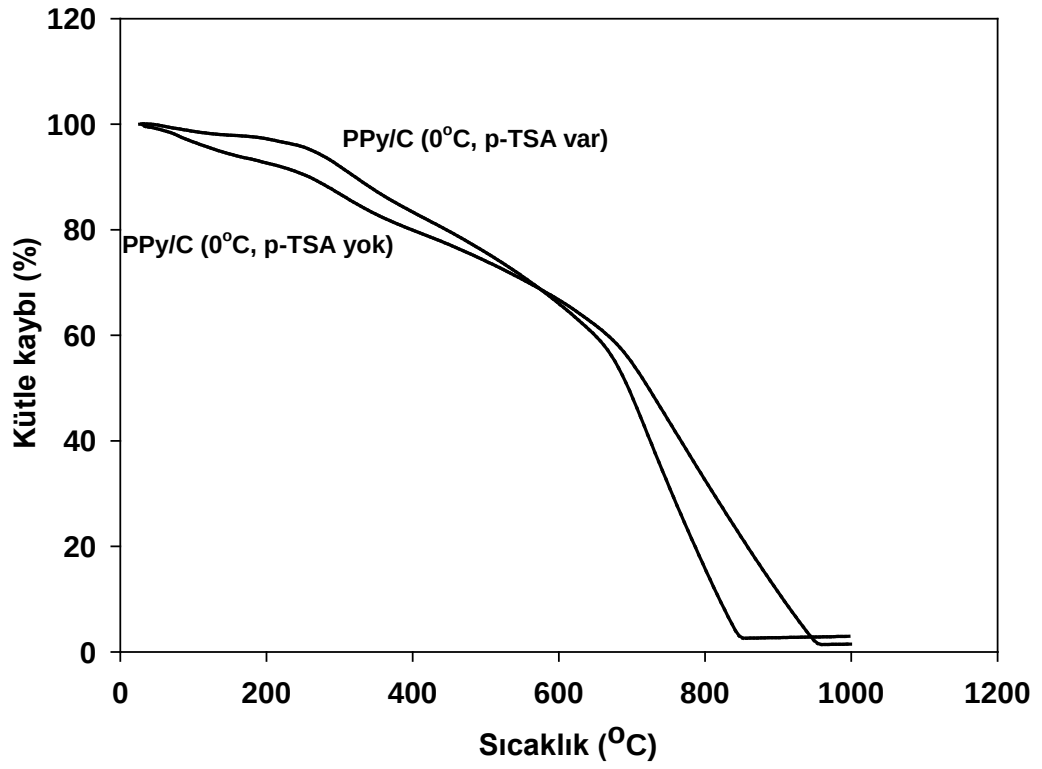


Şekil 4.4. a) 0°C’de dopant SDS ile b) 0°C’de stabilizatör ile hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ve c) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahına ait XRD sonuçları

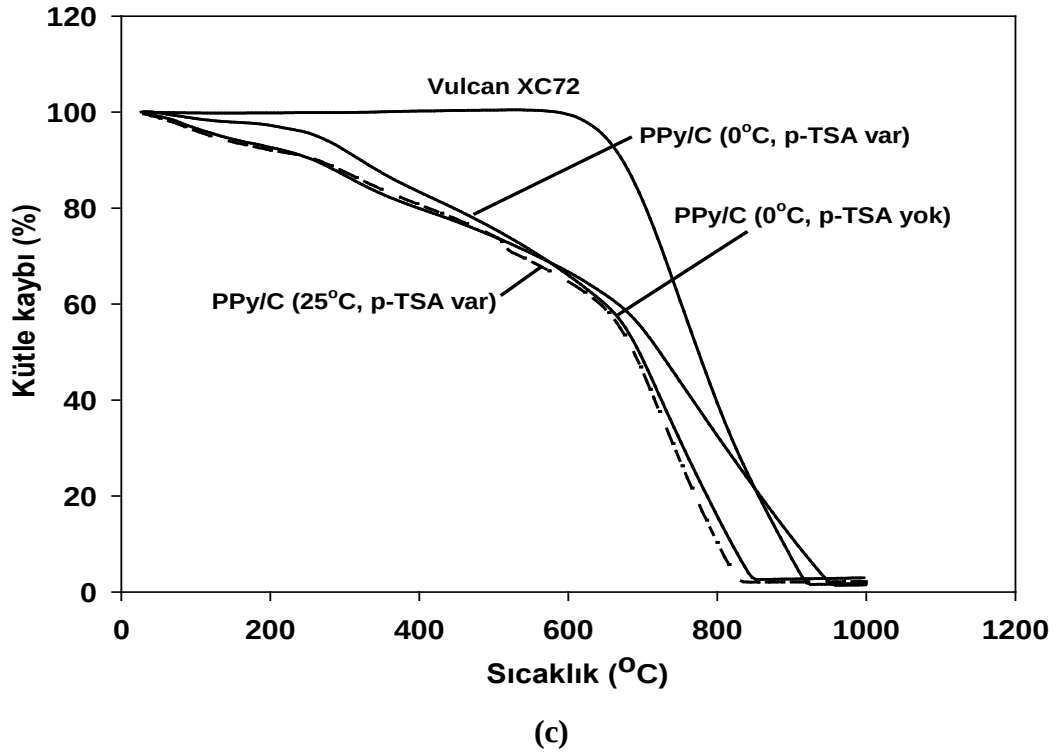
TGA polimerlerin termal kararlılığını incelemeye yarayan yararlı bir yöntemdir. PPy/C ve sade karbona ait TGA sonuçları Şekil 4.5 (a)-(c)’de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi sade karbon için yaklaşık 50-600°C de hemen hemen bir bozunma gözlenmemiştir. PPy e karbon eklenmesi ile termal kararlılığı artmıştır. 0°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış PPy/C dopantsız duruma göre ve 25°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış PPy/C’a göre daha fazla termal kararlılık göstermiştir.



(a)

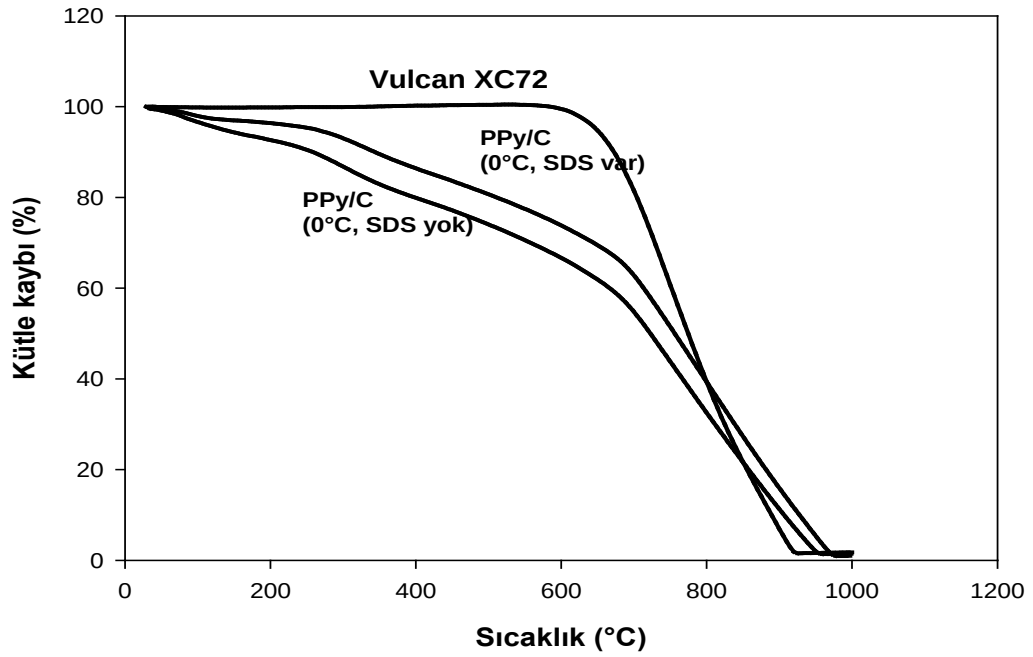


(b)



Şekil 4.5. a) 25°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere b) 0°C’de dopant p-TSA ile hazırlanmış kompozitlere c) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait TGA sonuçları

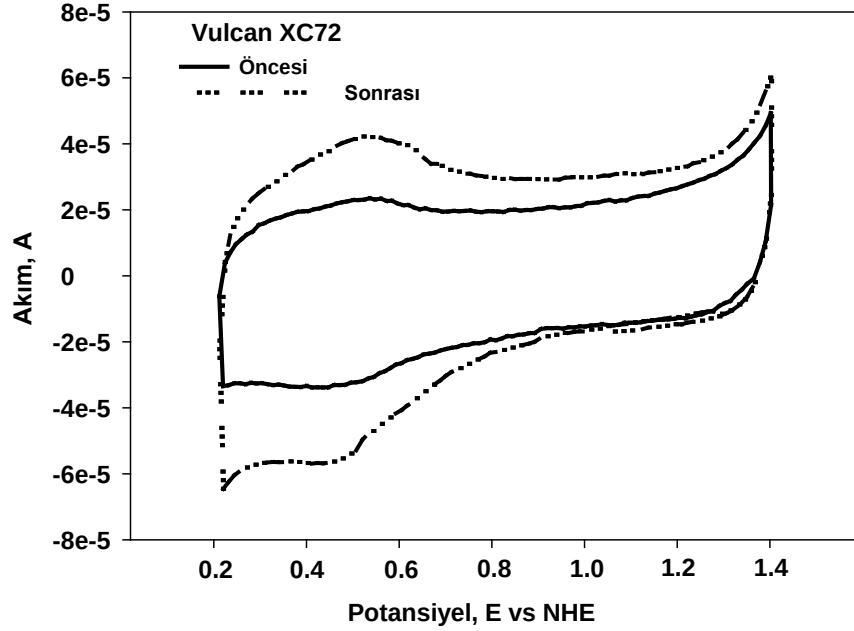
SDS içeren ve içermeyen PPy/C kompozitleri ile sade karbona ait TGA sonuçları Şekil 4.6’da verilmiştir. Dopant içeren PPy/C polimerleri dopant içermeyen bileşiklere göre çok daha fazla bir termal kararlılık göstermiştir.



Şekil 4.6. Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve 0°C’de dopant SDS ile hazırlanmış kompozitlere ait TGA sonuçları

Deneylerde ticari karbon destek olan karbon siyahı Vulcan XC72 (C) ile iletken polimerlerden kompozitler hazırlanmıştır. Farklı koşullarda hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait CV sonuçları Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9’da gösterilmektedir.

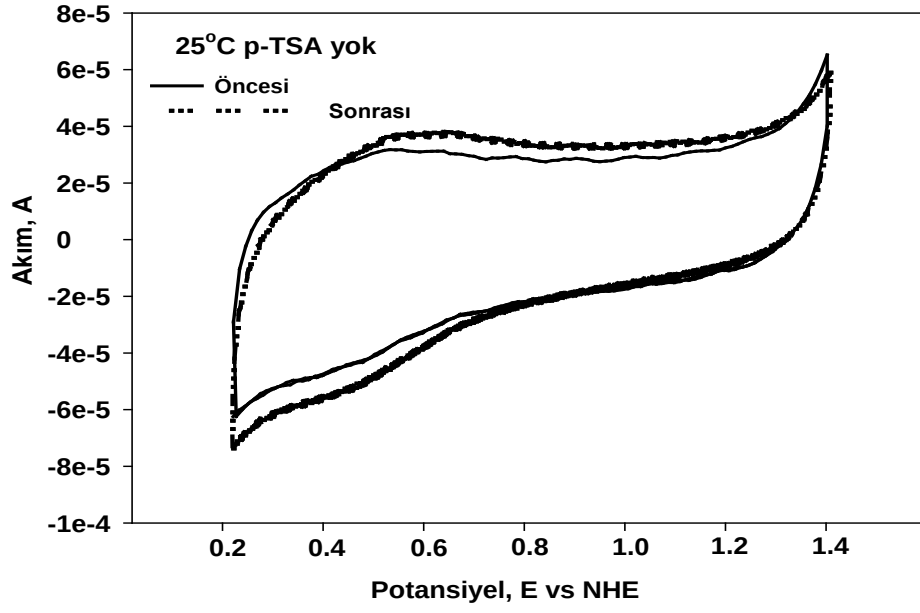
Şekil 4.7 karbon siyahının elektrokimyasal oksidasyondan önceki ve sonraki durumları için elde edilen CV’leri göstermektedir. Karbonun oksidasyon piki elektrokimyasal oksidasyondan sonra daha belirgin hale gelmiştir (Ju *et al.* 2008), çünkü yüzey oksitleri karbon destek üzerindeki hidrokinon-kinon (HQ-Q) redoks çiftlerine benzerdir (Wang *et al.* 2007).



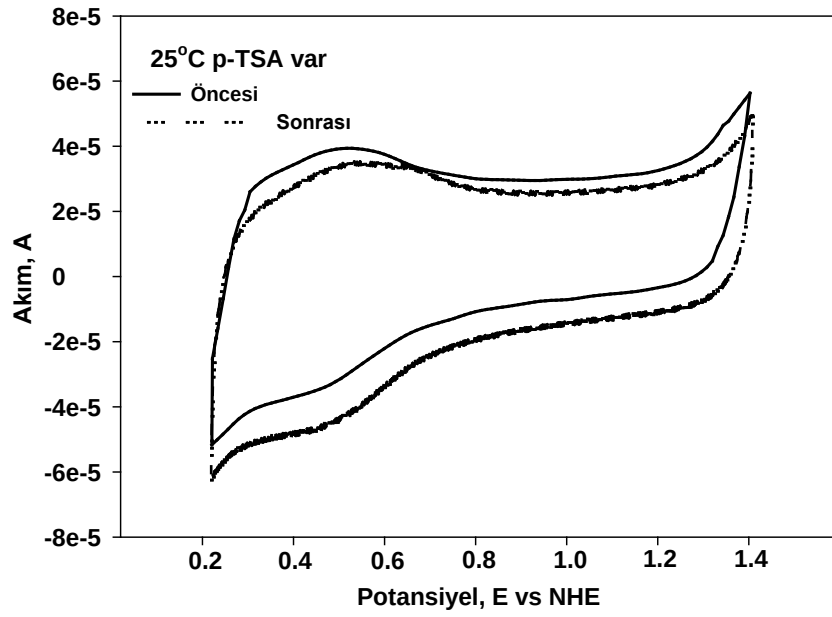
Şekil 4.7. Vulcan XC72'ye ait CV sonucu

Karbon siyahı amorf kümeler biçiminde birikim göstermektedir. Bu kümeler oksidasyonun başlamasına sebep olan bol miktarda kusur (defect) bulundurmaktadır (Mi *et al.* 2010). Bu kusurlar kuazi-grafitik kristaller arasındaki tanecik sınırlarına yerleştirilmekte ve sonuçta kusurlu bölgelerin alanları BET yüzey alanından daha kayda değer olmaktadır (Park *et al.* 2008). Çizelge 4.1'de karbon siyahı ve PPy/C kompozitlerinin karbon oksidasyon piklerinin alanları elektrokimyasal oksidasyonun öncesi ve sonrası için verilmiştir ve 0.4-0.6 V arasında karbon oksidasyon pikinin altında kalan alan hesaplanarak yük artışı da belirlenmiştir. Bu tablodan yola çıkılarak yük artışının en fazla karbon siyahında olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.8, 25°C'de p-TSA içeren ve içermeyen PPy/C kompozitlerinin çevrimsel voltamogramlarını göstermektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.8. a) 25°C p-TSA ilave edilmeden b) 25°C p-TSA ilave edilerek hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait CV sonuçları

Kompozitlerin çift tabaka kapasitansları (double layer capacitance, DLC) oksidasyon sonrasında artmıştır ki bu da yüzey üzerindeki yüzey oksit gruplarının artmasıyla açıklanabilir. DLC deki artış p-TSA ile doplanmış PPy/C kompoziti için daha yüksek çıkmıştır. Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi elektrokimyasal oksidasyonun öncesinde p-TSA ile doplanmış PPy/C kompozitinin karbon oksidasyon pik alanı p-TSA içermeyene göre daha yüksek olsa da elektrokimyasal oksidasyondan sonra oksidasyona bağlı olarak p-TSA içermeyen PPy/C kompozitinin yük artışı daha fazla olmuştur. p-TSA dopantı, polimer/dopant sisteminin kristallliğini ya da kimyasal kusur sayısını değiştirerek iç ve dış dengeyi etkileyecek yük taşıyıcılar olarak görev yapmaktadır (Selvaraj 2007).

Çizelge 4.1. Kompozitlerin elektrokimyasal oksidasyondan öncesi ve sonrası durum için mevcut yükleri

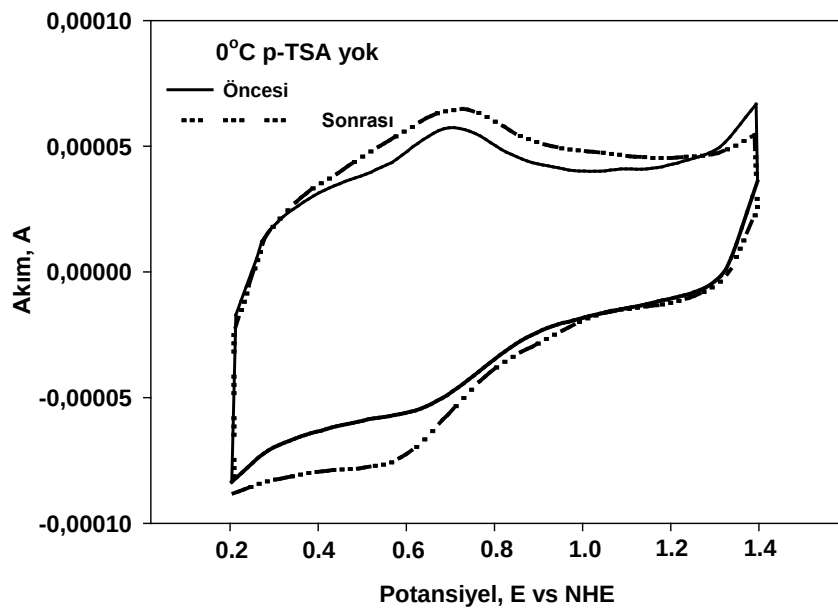
Malzeme	EO’dan Önceki Yük (Q) (mC/cm ²)	EO’dan Sonraki Yük (Q) (mC/cm ²)	Yük Değişimi (mC/cm ²)
Karbon (Vulcan XC72)	0,055	0,272	0,217
PPy/C (25°C, p-TSA sız)	0,020	0,087	0,067
PPy/C (25°C, p-TSA lı)	0,243	0,274	0,030
PPy/C (0°C, p-TSA sız)	0,286	0,326	0,04
PPy/C (0°C, p-TSA lı)	NA	NA	NA
PPy/C (0°C, p-TSA sız SDS lı)	NA	NA	NA

EO: Elektrokimyasal Oksidasyon

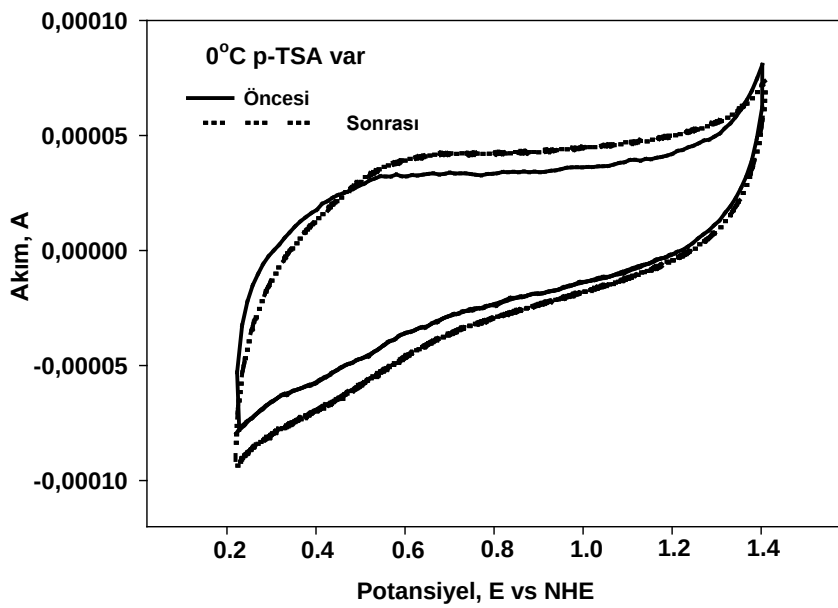
NA: Elektrokimyasal oksidasyon sonrasında belirgin bir pik gözlenmemiştir

0°C’de sentezlenmiş a) p-TSA içermeyen b) p-TSA içeren c) p-TSA içermeyen SDS içeren PPy/C kompozitleri için elektrokimyasal oksidasyondan öncesine ve sonrasına ait çevrimsel voltamogramlar Şekil 4.9’da verilmiştir. 0°C’de p-TSA içermeyen kompozit için elektrokimyasal oksidasyon öncesi oldukça belirgin bir pik gözlenmiştir ve kimyasal oksidasyon sonrasında da bu pik daha açık bir hale gelmiştir. 0°C’de p-TSA içermeyen kompozite ait FTIR sonuçlarından elde edilen kimyasal gruplar yüzey oksit

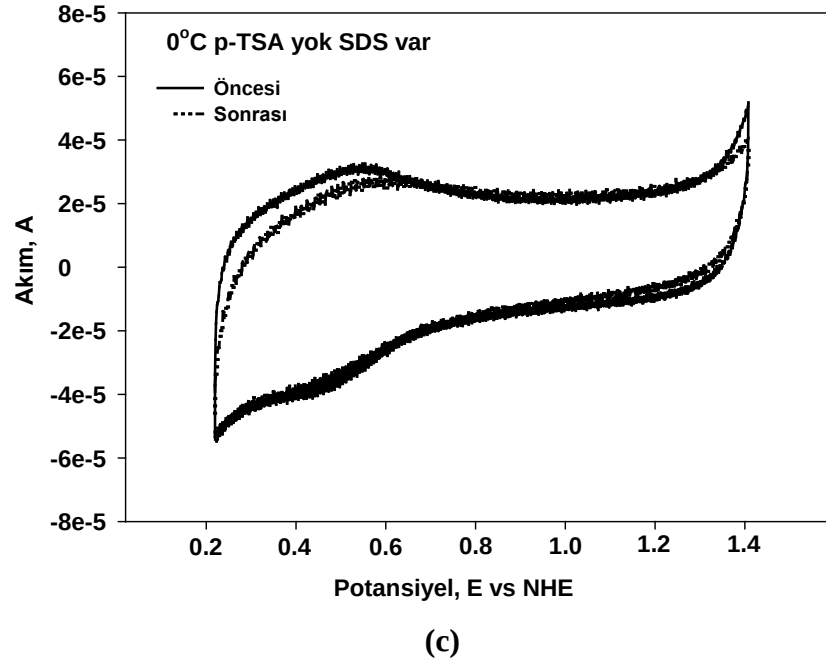
oluşumlarını artıran yüksek kusurlu kısımlarını göstermektedir. Çizelge 4.1 göstermektedir ki sentezlenen kompozitler kıyaslandığında oksidasyona karşı en iyi dirence sahip olan malzeme 0°C 'de sentezlenmiş p-TSA içeren malzemedir. Ayrıca en fazla oksidasyona uğrayan malzeme elektrokimyasal oksidasyondan önce p-TSA içermeyen PPy/C kompozitidir. Şekil 4.9 (b) PPy/C'nin p-TSA ile doplanması esnasında farklı Faradaik reaksiyonların meydana gelmediğini doğrulamıştır.



(a)



(b)



Şekil 4.9. a) 0°C p-TSA ilave edilmeden b) 0°C p-TSA ilave edilerek c) 0°C p-TSA ilave edilmeden SDS ilave edilerek hazırlanmış PPy/C kompozitlerine ait CV sonuçları

Dopant/polimer sisteminin doğasını ve termal stabilitesini etkileyen düşük sıcaklıkta sentezlenmiş polipirol kompoziti uzun konjugasyon mesafesi, yapısal sıra, daha az yapısal kusur ve yüksek iletkenlik özelliklerini göstermiştir (Selvaraj 2007). 0°C’de p-TSA içermeyen ve SDS içeren PPy/C kompoziti için elektrokimyasal oksidasyon işleminin öncesi ve sonrasına ait olan çevrimsel voltamogram Şekil 4.9 (c)’de verilmiştir. Bu kompozit SDS ilavesinin kompozit özelliklerini geliştirdiğini kanıtlar nitelikte iyi bir oksidasyon direnci göstermiştir.

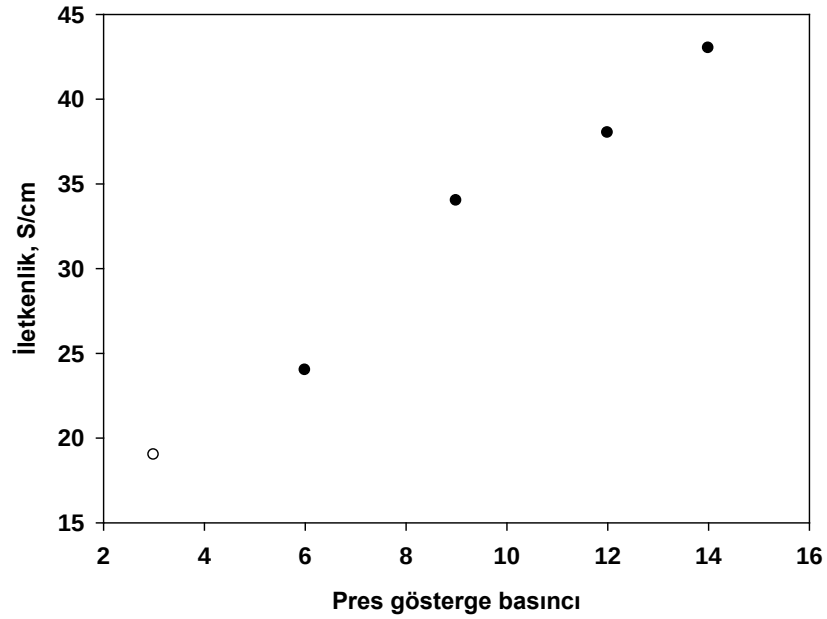
PEM yakıt pillerinde katalizör desteği olarak yararlanılması muhtemel PPy/C kompozitlerinin dayanıklılıkları çevrimsel voltametri testleriyle incelenmiştir. Karbon ve PPyC kompozitlerindeki yüzey oksit grupları oluşumları 1,2 V’luk sabit potansiyel uygulanması ile gerçekleştirilen elektrokimyasal oksidasyondan yararlanılarak gerçekleştirilmiştir. PPy yapısına değişik dopantların ilavesinin ve farklı polimerizasyon sıcaklıklarının iletkenlik üzerine etkileri de belirlenmeye çalışılmıştır (Çizelge 4.2). Dopant ilavesi kompozitlerin kusurlu kısımlarını etkilemektedir ve bu durumda farklı iletkenlik değerlerinin elde edilmesine neden olmaktadır. Kompozitlerin elektriksel

iletkenliği p-TSA eklenmesiyle artmıştır ve ayrıca SDS ilavesinin de iletkenliği artırdığı gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 25°C'den 0°C'ye dışürölmesi iletkenlik üzerinde önemsenecek bir etki yapmamıştır. Elektrokimyasal karakterizasyon ortaya çıkarmıştır ki 0°C'de p-TSA ile hazırlanmış kompozitler karbon siyahına ya da diğer PPy/C kompozitlerine nazaran oksidasyona karşı çok daha dirençlidir.

Çizelge 4.2. PPy/C Kompozitlerine ait elektriksel iletkenlik değerleri

Malzeme	İletkenlik (S/cm) (± 5)
Karbon (Vulcan XC72)	24
PPy/C (25°C, p-TSA'lı)	43
PPy/C (25°C, p-TSA'sız)	11
PPy/C (0°C, p-TSA'lı)	48
PPy/C (0°C, p-TSA'sız)	18
PPy/C (0°C, p-TSA'sız SDS'li)	56

25°C'de p-TSA ile hazırlanan PPy/C kompozitinin iletkenliğine pres basıncının etkisi incelenmiş (şekil 4.10) ve basına bağlı olarak iletkenliğin artışı gözlenmiştir. Pelet pres gösterge basıncı arttıkça kontak direnci azalmıştır ve buna bağlı olarak da elektriksel iletkenlik artmıştır. Elektriksel iletkenliğin sıkışma basıncına bağlı olduğu bilinmektedir (Pantea *et al.* 2001). Medalia (1986) bu durumu malzemelerin birbirine yaklaşmasından kaynaklanan temas direncinin azalmasına bağlamaktadır.

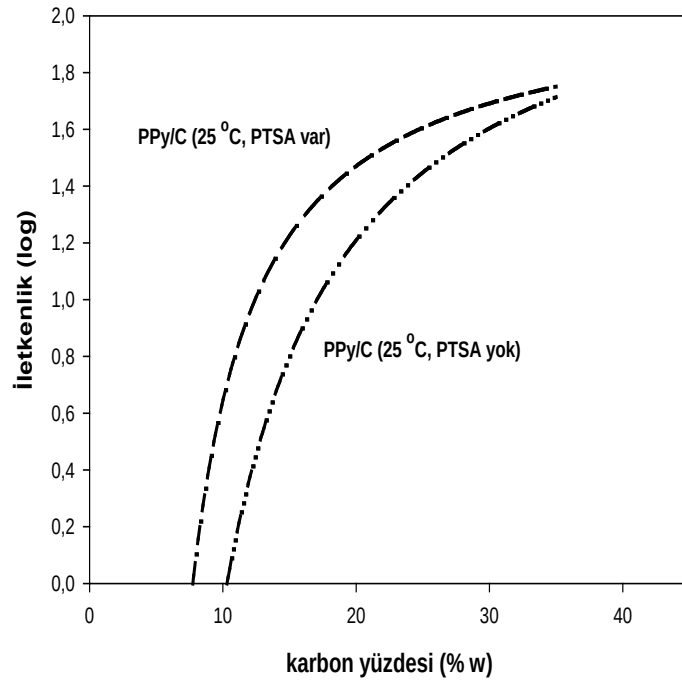


Şekil 4.10. Elektriksel iletkenliğin pres basıncı ile değişimi

P-TSA içeren ve içermeyen PPy/C kompozitlerinin iletkenlikleri karşılaştırıldığında (Çizelge 4.3, Şekil 4.11) iletkenlik eşik değerinin (perkolasyon eşiği) yakın olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.3. Farklı karbon yüzdeleri ile sentezlenmiş PPy/C kompozitlerine ait iletkenlik değerleri

Karbon (% ağı.)	PPy/C (p-TSA yok) (S/cm) (± 5)	PPy/C (p-TSA var) (S/cm) (± 5)
5	0,000474	0,002631
6	0,010736	0,117646
7	0,028523	0,401063
12	4,359025	5,763621
16	3,545219	16,29726
20	29,94366	34,42216
25	18,88887	42,51877
35	59,60935	70,19736

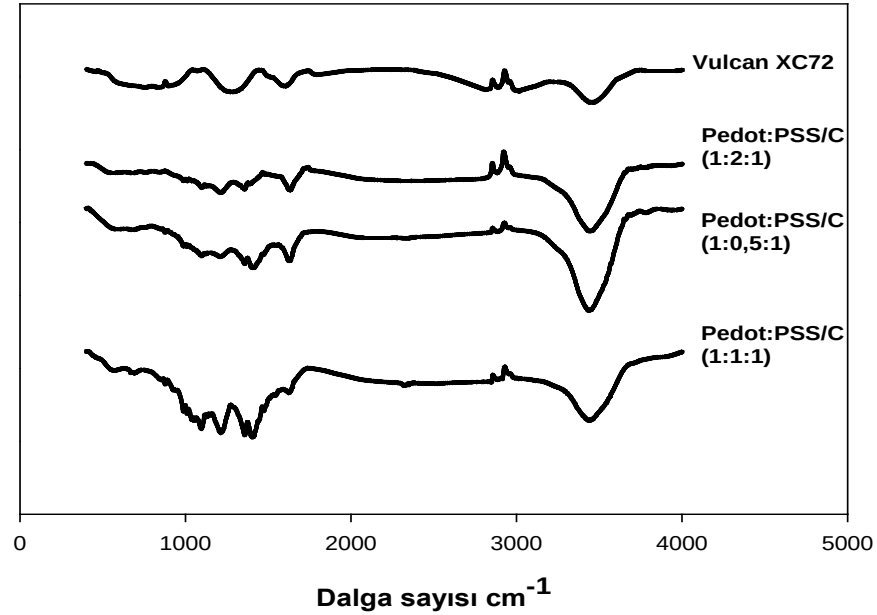


Şekil 4.11. Hazırlanmış bulunan PPy/C (p-TSA yok) ve PPy/C (p-TSA var) kompozitlerine ait iletkenlik eğrileri

4.2. PEDOT/C Kompozitleri

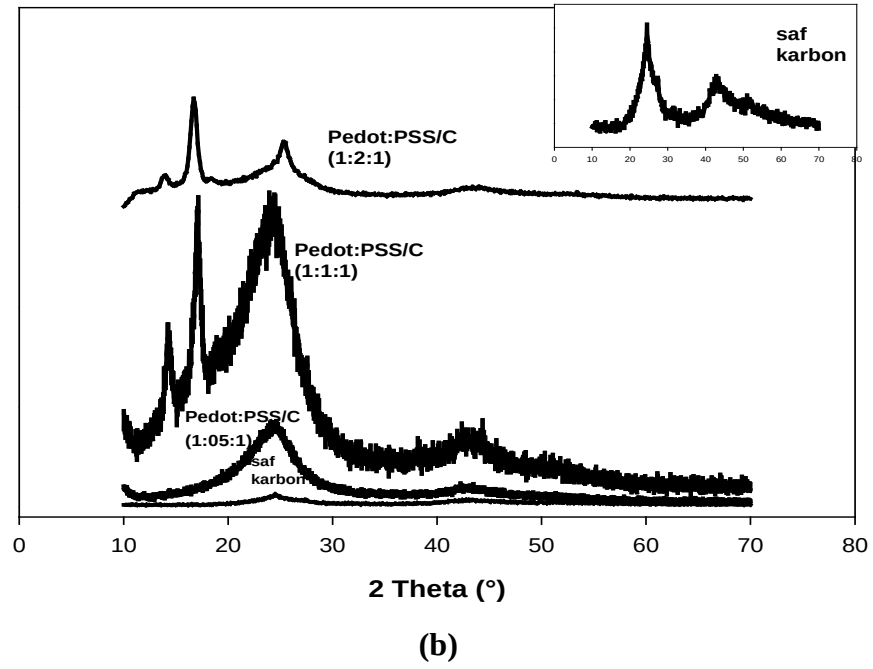
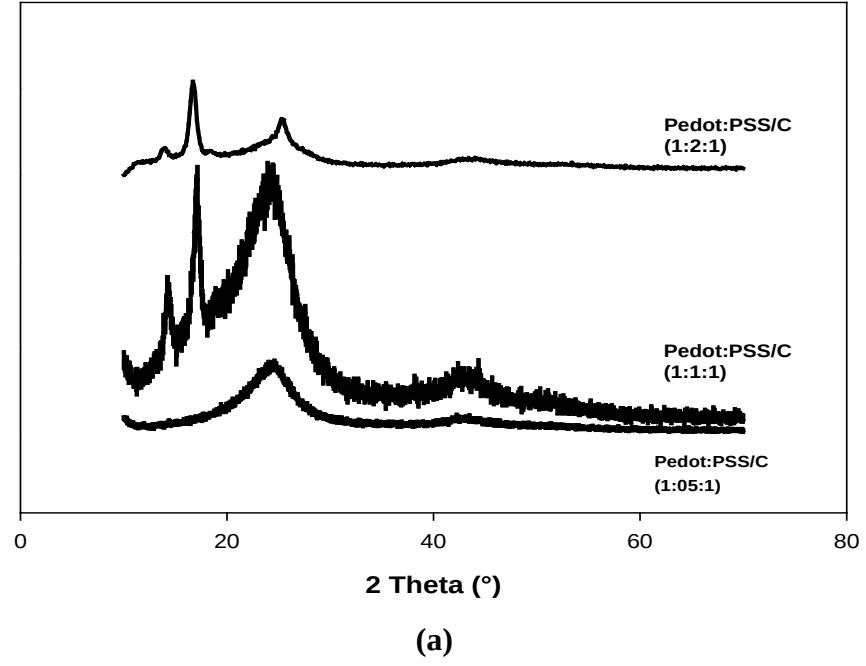
Şekil 4.12’de nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve 25°C’de farklı miktarlarda PSS kullanılarak sentezlenen PEDOT:PSS/C kompozitlerine ait FTIR sonuçları gösterilmektedir. PEDOT:PSS/C kompozitleri ile karşılaştırma amaçlı gösterilmiş olan sade karbon değerleri PPy/C da gösterilen sade karbonla aynı değerlerdir. Farklı PSS miktarları ile hazırlanan PEDOT:PSS/C kompozitleri incelendiğinde her birinin belli başlı altı keskin pik sergiledikleri görülmektedir. PEDOT:PSS/C (1:0.5:1) için 1099, 1194, 1407, 1628, 2898, 3428, PEDOT:PSS/C (1:1:1) için 1089, 1206, 1353, 1628, 2898, 3428 ve PEDOT:PSS/C (1:2:1) için de 1079, 1206, 1353, 1628, 2877 ve 3439 cm^{-1} dalga sayılarındanadır. 1099, 1089, 1079 cm^{-1} dalga sayıları aromatik PSS halkasındaki C-H titreşimine (Chen *et al.* 2009), 1194 ve 1206 cm^{-1} C-O gerilme titreşimi veya aromatik düzlem içi C-H eğrilme titreşimi veya C-N alifatik gerilme titreşimine uymaktadırlar. 1407 ve 1353 cm^{-1} metilen C-H eğrilme titreşimine işaret etmektedir. 2898 ve 2877 cm^{-1} alifatik metilen CH_2 için asimetric C-H

gerilme titreşimlerine uymaktadır. Son olarak 3428 ve 3439 cm^{-1} dalga sayılı pikler ise aromatik C-H gerilme titreşimi $=\text{C}-\text{H}$ 'a uymaktadır (Elschner *et al.* 2011).



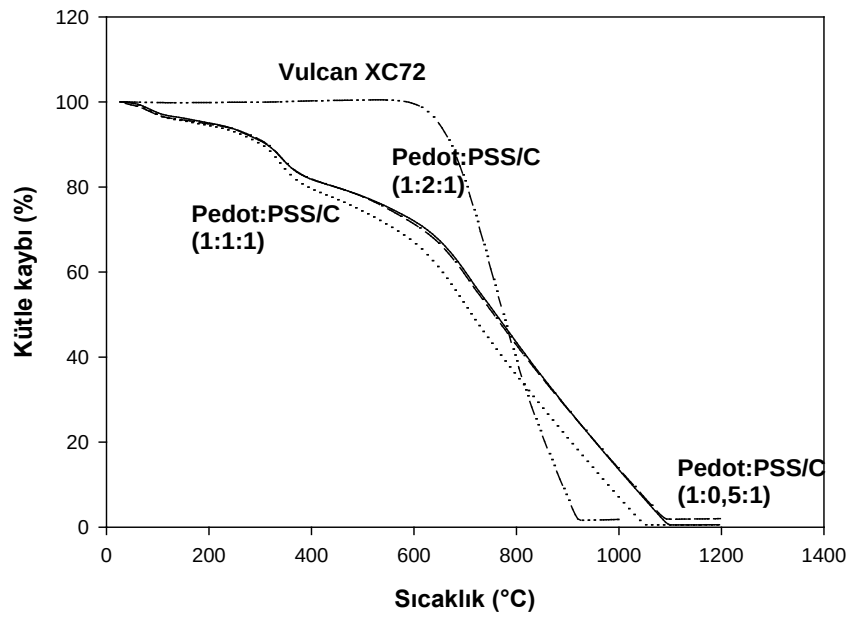
Şekil 4.12. Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve 25°C’de farklı miktarlarda PSS kullanılarak sentezlenen PEDOT:PSS/C kompozitlerine ait FTIR sonuçları

Şekil 4.13’de sade karbon ve farklı PSS miktarları içeren kompozit malzemelerin XRD pikleri gösterilmiştir. Literatürde PEDOT:PSS için verilmiş olan XRD grafiği incelendiğinde yaklaşık 25°’de PEDOT piki mevcuttur fakat elde ettiğimiz sonuçlarda bu pik bu açıdaki karbonun piki ile çakışmaktadır (Arbizzani *et al.* 2008). Yaklaşık 43°’de yer alan diğer pik ise karbona aittir (Reddy *et al.* 2002). Literatürde ortorombik yapıdaki PEDOT filmlerinin XRD analizlerine benzer olarak PEDOT piklerinin difraksiyon indisleri 2θ ’da 11,2°, 18,1° ve 23,5°’e bağlı 200, 300, 400 ve 6,6°, 13,0° ve 25,8°’e bağlı 100, 200 ve 400 olarak verilmiştir (Niu *et al.* 2001).



Şekil 4.13. a) 25°C’de farklı miktarlarda PSS kullanılarak sentezlenen PEDOT:PSS/C kompozitlerine ve b) Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahına ait XRD sonuçları

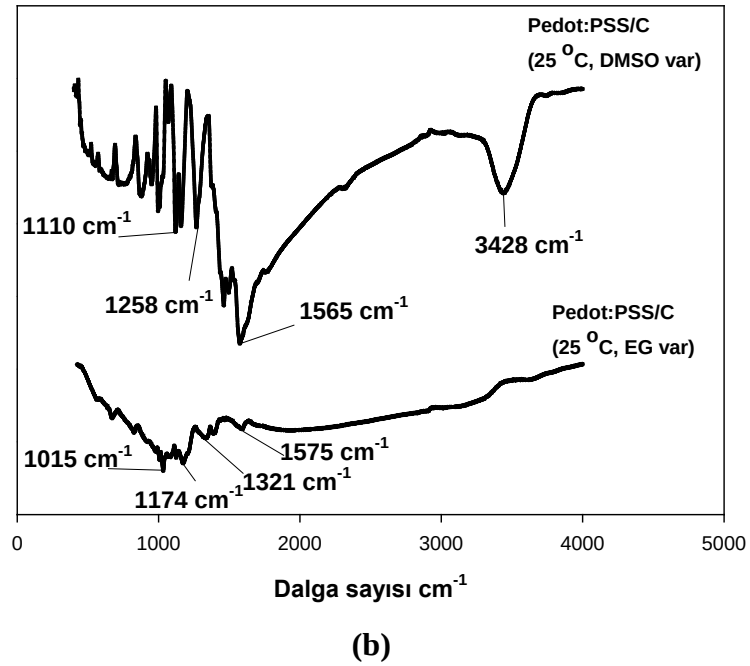
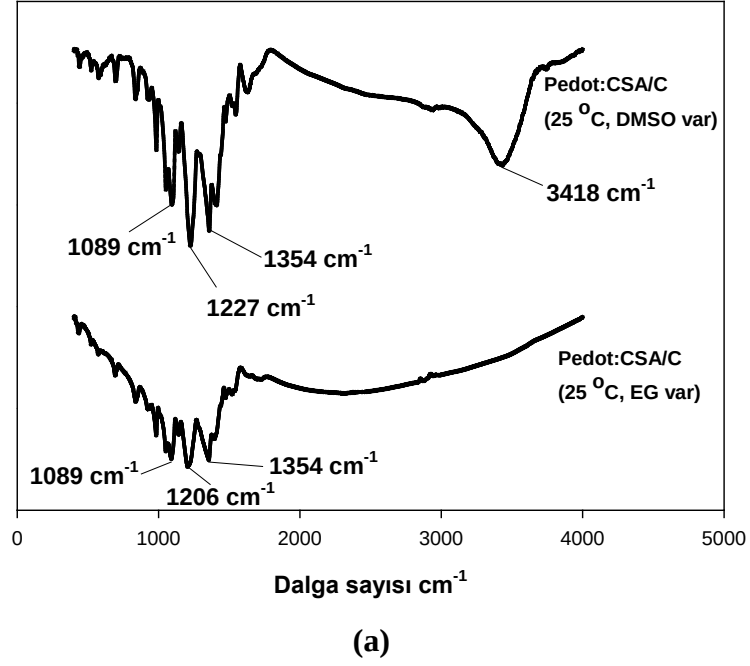
PEDOT:PSS/C ve sade karbona ait TGA sonuçları Şekil 4.14’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi 50-600°C’de neredeyse hiç bozunma gerçekleşmemiştir. 100°C ile 200°C arasında meydana gelen kütle kaybı molekül yapısında bulunan suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Farklı PEDOT:PSS/C kompozitlerinin bozunma eğilimleri gerçekleşmesi beklendiği biçimde olmuştur. Diğer iletkenliği yüksek konjuge polimerlerin aksine, PEDOT oldukça karardır (Elschner *et al.* 2011).

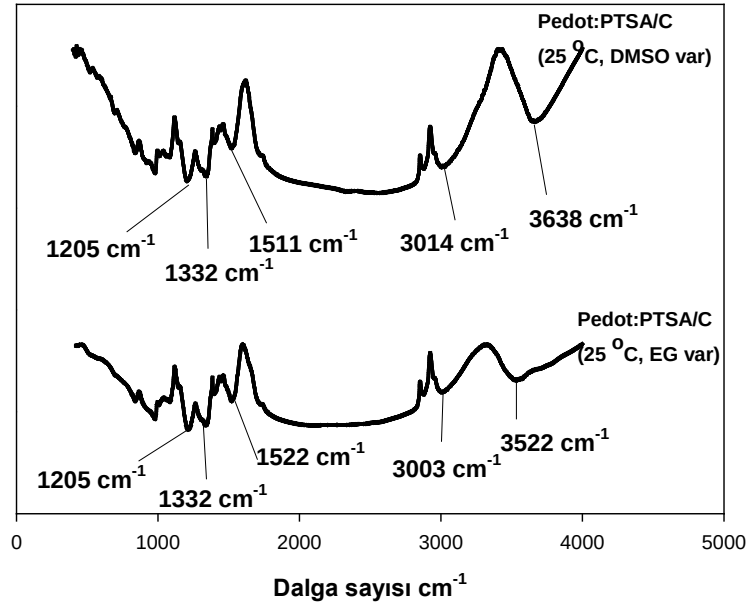


Şekil 4.14. Nitrik asit ile muamele edilmiş Vulcan XC72 karbon siyahı ve 25°C’de farklı miktarlarda PSS kullanılarak sentezlenen PEDOT:PSS/C kompozitlerine ait TGA sonuçları

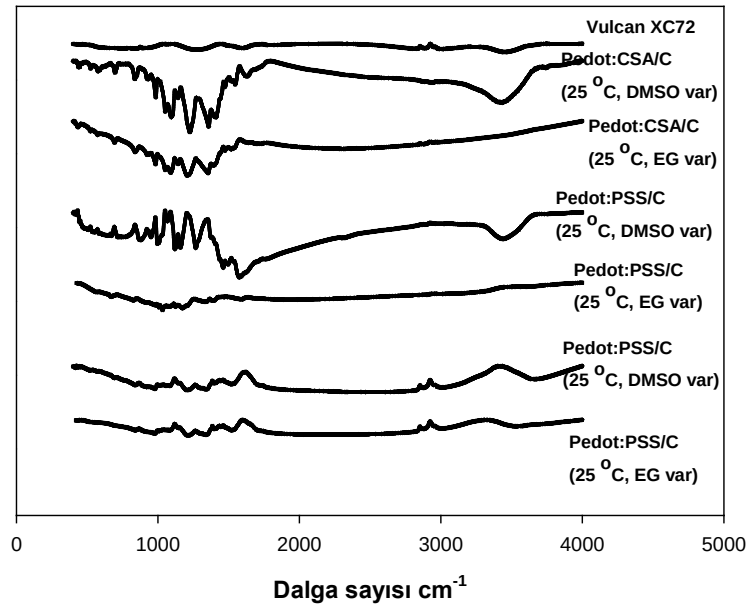
PEDOT:CSA/C, PEDOT:PSS/C ve PEDOT:p-TSA/C’a ait FTIR sonuçları Şekil 4.15’de verilmiştir. PEDOT:CSA/C (DMSO var) için 3418, 1354, 1227, 1089, PEDOT:CSA/C (EG var) için 1354, 1206, 1089, PEDOT:PSS/C (DMSO var) için 3428, 1565, 1258, 1110, PEDOT:PSS/C (EG var) için 1575, 1321, 1174, 1015, PEDOT:p-TSA/C (DMSO var) için 3638, 3014, 1511, 1332, 1205 ve PEDOT:p-TSA/C (EG var) için 3522, 3003, 1522, 1332, 1205 cm^{-1} dalga boylarındadır. 1089 ve 1015 cm^{-1} dalga sayıları aromatik halkadaki C-H titreşimine uymaktadır (Chen *et al.* 2009). 1258, 1227, 1206, 1205, 1206, 1174, 1110 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler ise C-O gerilme titreşimi veya aromatik düzlem içi C-H eğrilme titreşimi veya C-N alifatik gerilme titreşimlerinin sonucudur. 1575, 1565, 1522, 1511, 1354, 1332 ve 1321 cm^{-1} dalga sayıları ise metilen

C-H eğrilme titreşimini yansıtmaktadır. 3014 ve 3003 ise alifatik metilen CH_2 için asimetrik C-H gerilme titreşimini göstermektedir. Son olarak 3638, 3522, 3428 ve 3418 cm^{-1} dalga boyları aromatik C-H gerilme titreşimi $=\text{C-H}$ 'a uymaktadır (Elschner *et al.* 2011).





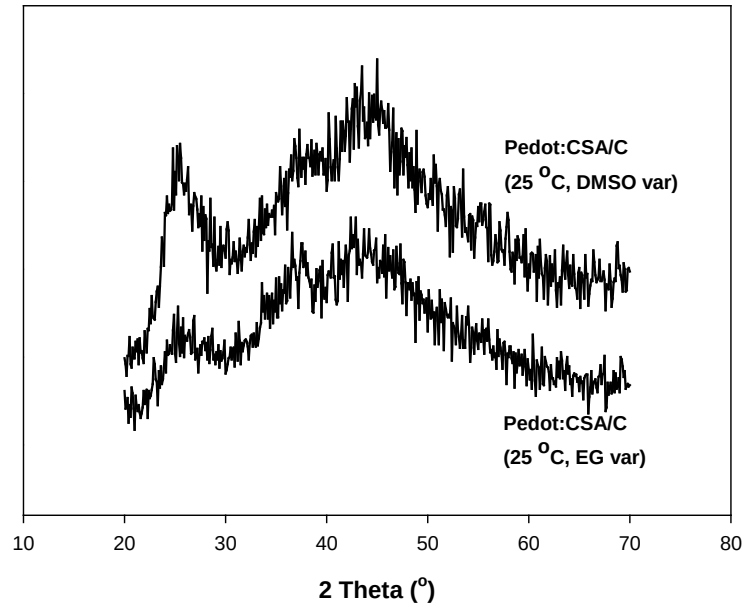
(c)



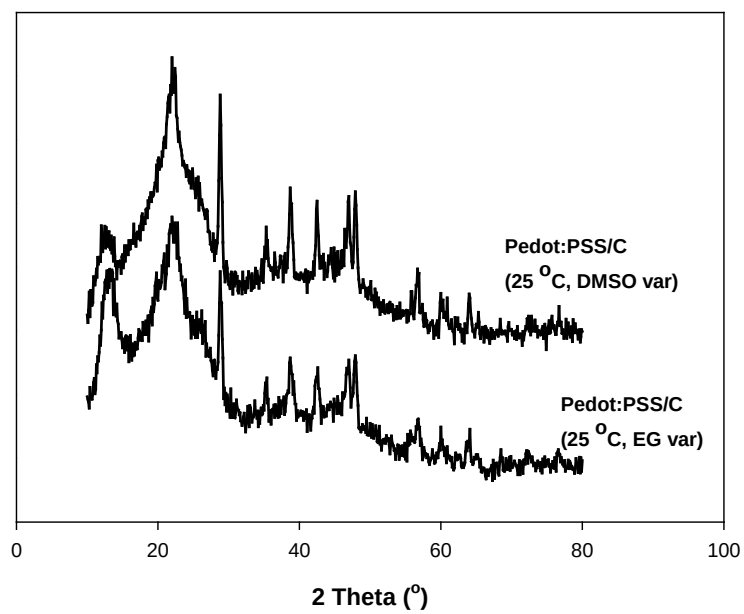
(d)

Şekil 4.15. a) 25°C PEDOT:CSA/C (DMSO/EG) b) 25°C PEDOT:PSS/C (DMSO/EG) c) PEDOT:PTSA/C (DMSO/EG) kompozitlerine ait FTIR sonuçları

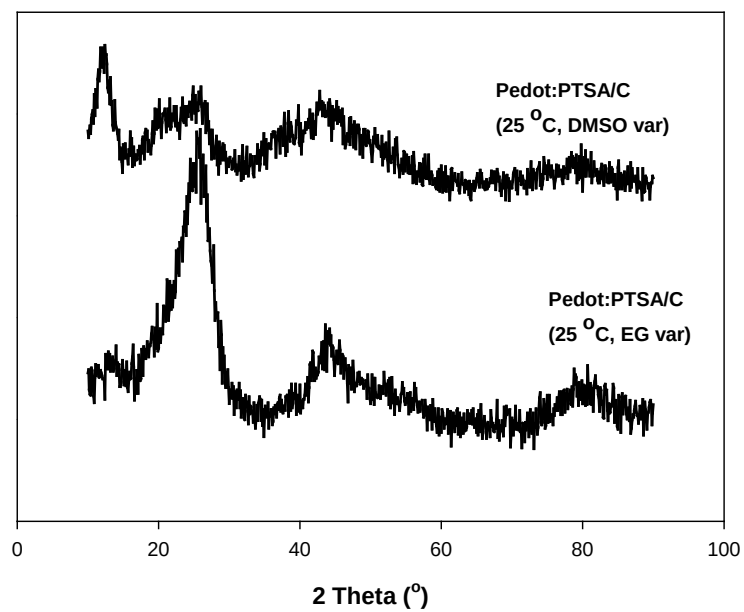
Şekil 4.16'da PEDOT:CSA/C, PEDOT:PSS/C ve PEDOT:p-TSA/C kompozitlerine ait XRD sonuçları verilmiştir. Genel olarak bakıldığında her bir malzemeye ait XRD sonucunda iki tane belirgin pik olduğu görülmüştür. Literatür incelendiğinde yaklaşık 25°'de PEDOT piki mevcuttur ancak elde edilen sonuçlarda bu pik bu açıdaki karbonun piki ile çakışmaktadır (Arbizzani *et al.* 2008). Yaklaşık 43°'de yer alan diğer pik ise karbona aittir (Reddy *et al.* 2002). Bütün malzemeler için elde edilen XRD grafikleri incelendiğinde özellikle de PSS ile hazırlanan kompozitler göz önüne alındığında DMSO ve EG'ye ait piklerinde diğer piklerle çakıştığı tespit edilmiştir.



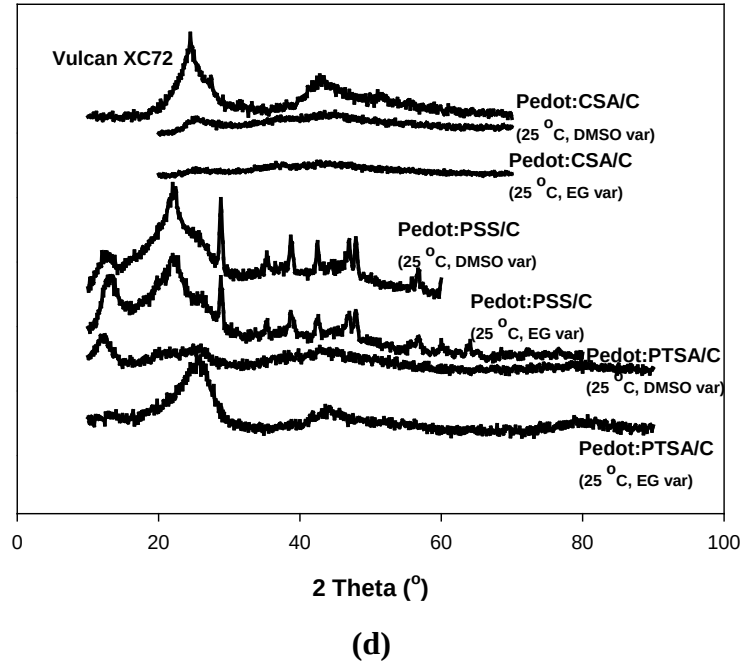
(a)



(b)

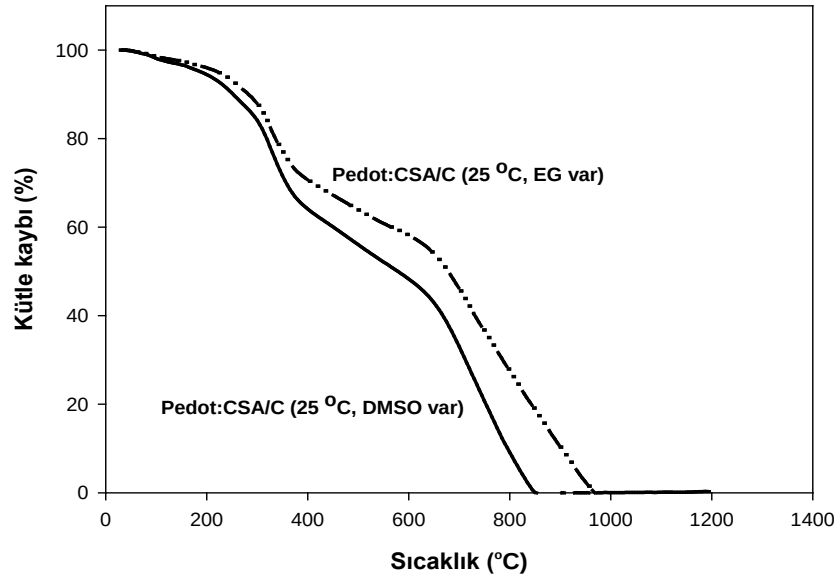


(c)

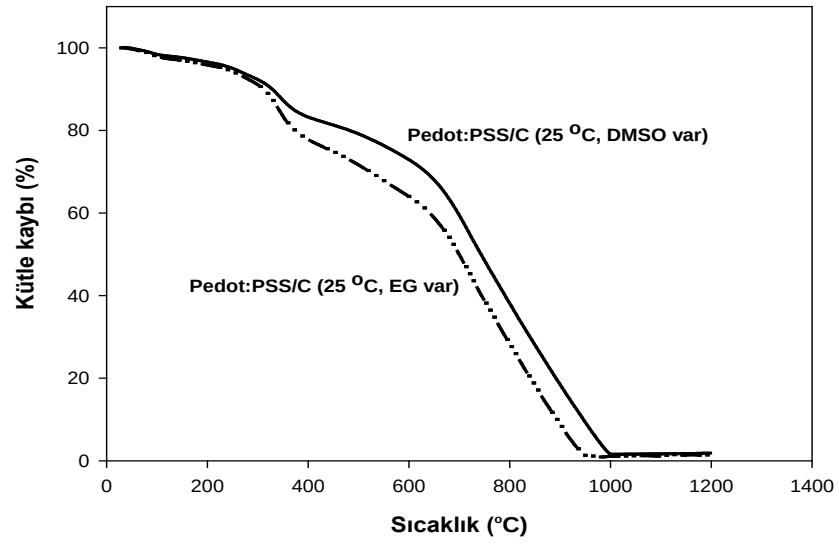


Şekil 4.16. a) 25°C PEDOT:CSA/C (DMSO/EG) b) 25°C PEDOT:PSS/C (DMSO/EG) c) PEDOT:PTSA/C (DMSO/EG) kompozitlerine ait XRD sonuçları

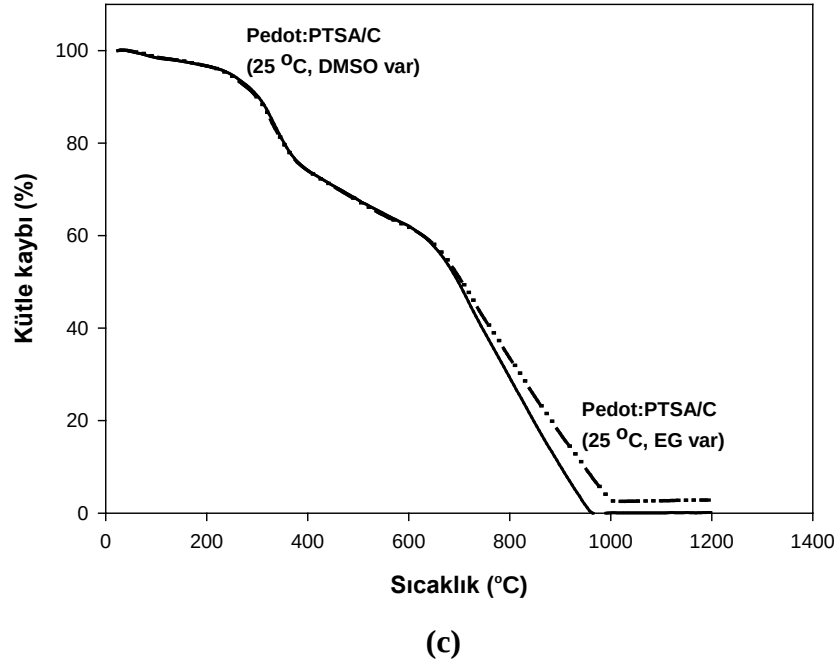
Şekil 4.17’de farklı dopantlarla hazırlanmış PEDOT/C kompozitlerine ait TGA sonuçları görülmektedir. Kompozitler içinde termal olarak en kararlı yapıya sahip kompozitin PEDOT:PSS’e DMSO eklenmesi ile elde edilen malzeme olduğu gözlenmiştir.



(a)



(b)



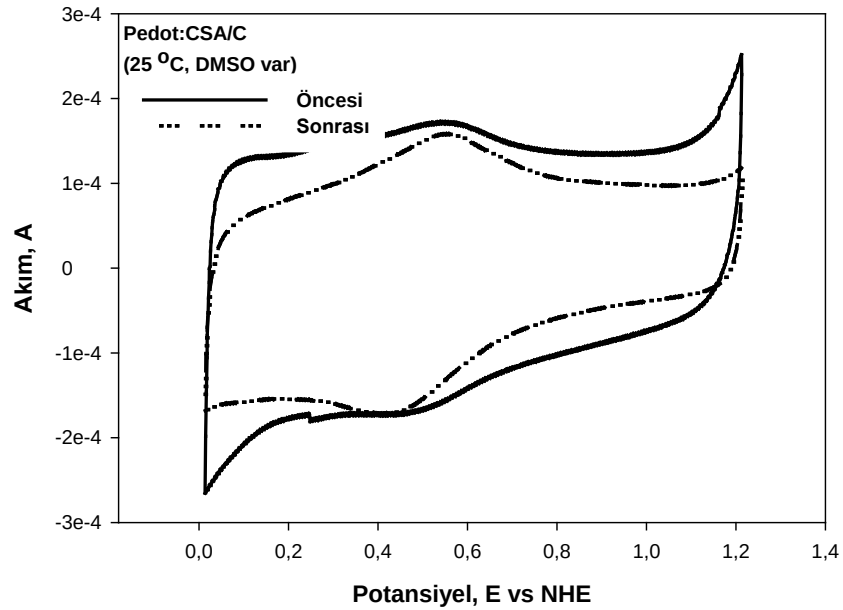
Şekil 4.17. a) 25°C PEDOT:CSA/C (DMSO/EG) b) 25°C PEDOT:PSS/C (DMSO/EG) c) PEDOT:p-TSA/C (DMSO/EG) kompozitlerine ait TGA sonuçları

25°C’de farklı dopantlar kullanılarak sentezlenmiş PEDOT/C kompozitlerine ait CV sonuçları Şekil 4.18-20’de gösterilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon prosedürü için aynen PPy/C kompozitlerinde olduğu gibi elektrotlara 24 saatlik bir süre boyunca 1,2 V’luk sabit bir potansiyel uygulanmıştır. PEDOT:CSA/C, PEDOT:PSS/C ve PEDOT:p-TSA/C’un DMSO ve EG’li kompozitlerin oksidasyon karakteristikleri elektrokimyasal oksidasyona maruz bırakılmadan öncesi ve sonrası için incelenmiştir.

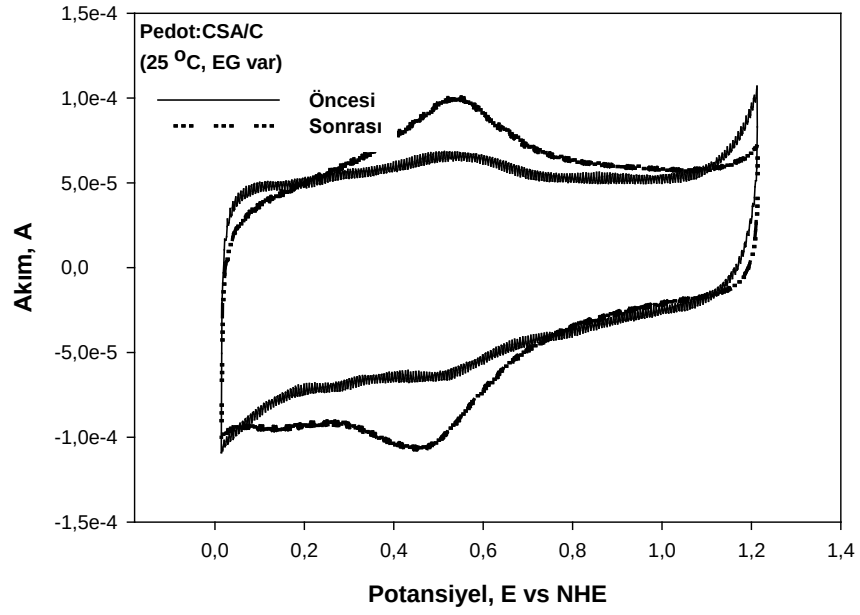
Şekil 4.18’de 25°C’de PEDOT:CSA/C kompozitlerine DMSO ve EG eklenerek hazırlanmış kompozitlere ait CV sonuçları verilmiştir. Her iki kompozit için de elektrokimyasal korozyondan sonra yüksek miktarda karbon yüzey oksit gruplarının arttığı karşılık gelen pik alanının artması ile gözlenmiştir. Karbon oksit gruplarına ait piklerin alanları hesaplanmış ve Çizelge 4.4’de verilmiştir. Her iki kompozit kıyaslandığında EG ile doplanmış kompozitlerin daha fazla okside olduğu ve daha az oksidasyon direncine sahip olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.19’da 25°C’de PEDOT:PSS/C kompozitlerine DMSO ve EG eklenerek hazırlanmış kompozitlere ait CV sonuçları verilmiştir. Bu kompozitlerin CV sonuçlarına bakıldığında elektrokimyasal oksidasyon yapılmadan önce de kompozitlerde oksidasyon piklerinin mevcut olduğu gözlenmiştir. 25°C’de PEDOT:CSA/C kompozitleri ile kıyaslandığında PEDOT:PSS/C kompozitlerine göre EG eklendiğinde daha az bir karbon korozyonu olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.20’de 25°C’de PEDOT:p-TSA/C kompozitlerine DMSO ve EG eklenerek hazırlanmış kompozitlere ait CV sonuçları verilmiştir. Çizelge 4.4’den de görülebileceği gibi PEDOT:p-TSA/C kompozitlerine EG eklenmesi ile elde edilen kompozitlerin daha fazla karbon korozyonu direncine sahip olduğu gözlenmiştir.

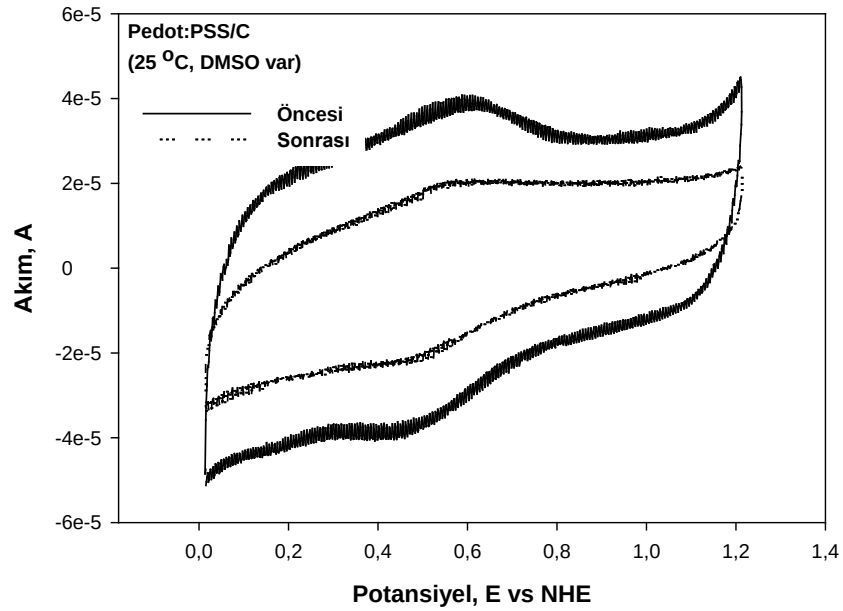


(a)

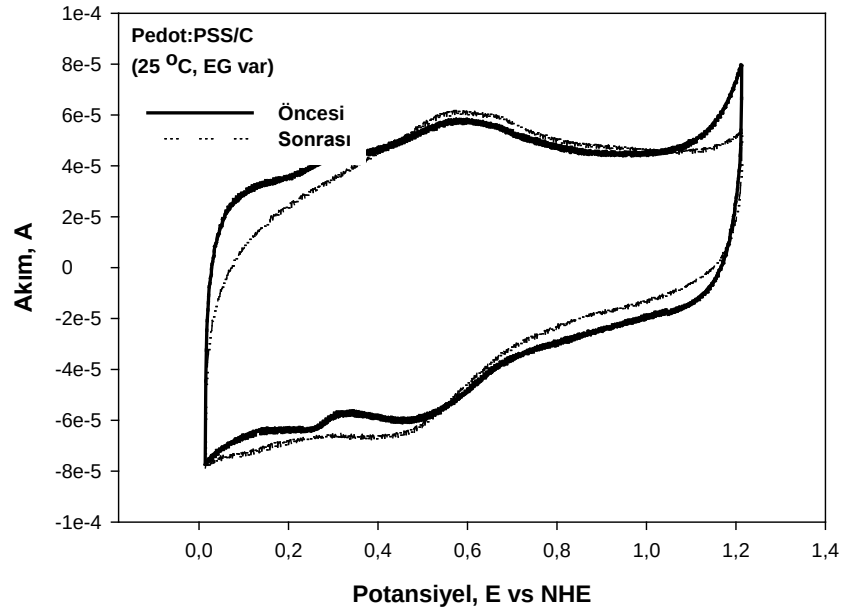


(b)

Şekil 4.18. a) 25°C DMSO ilave edilerek b) 25°C EG ilave edilerek hazırlanmış PEDOT:CSA/C kompozitlerine ait CV sonuçları

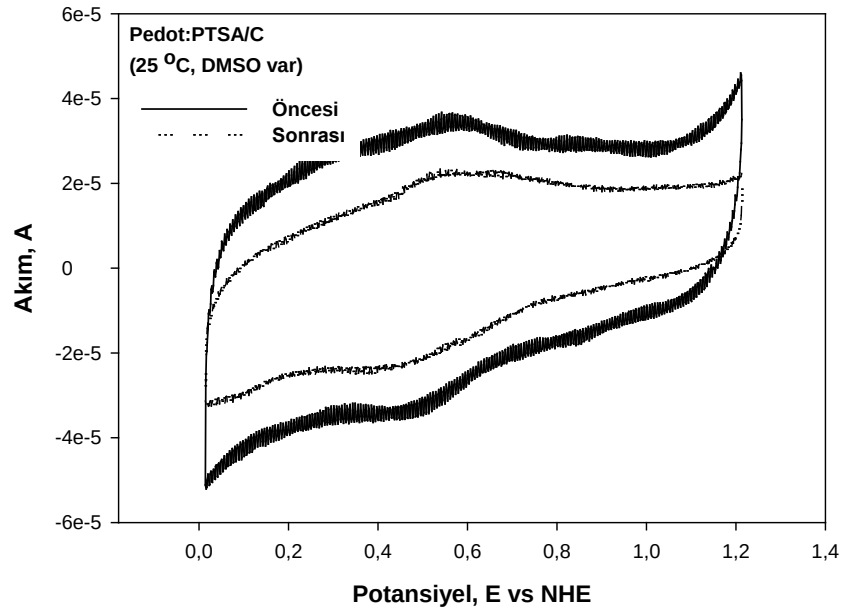


(a)

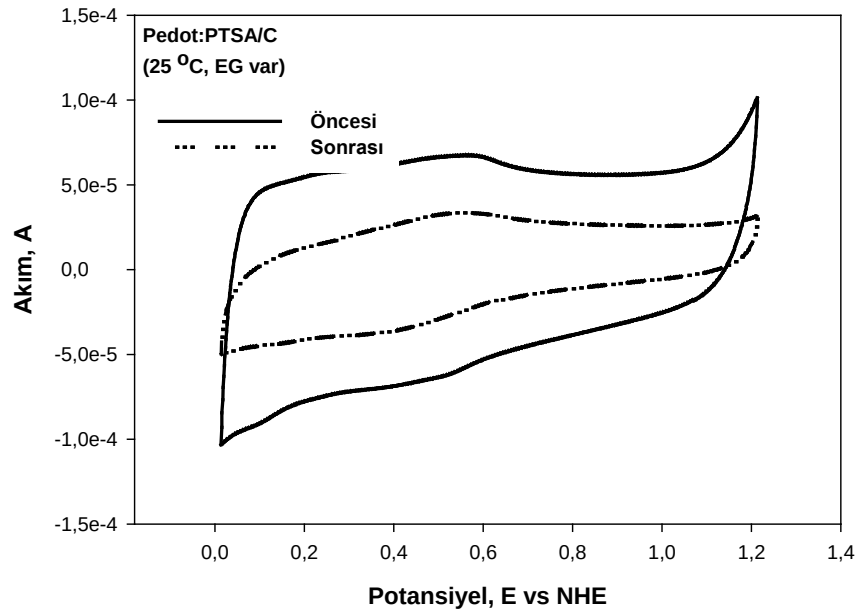


(b)

Şekil 4.19. a) 25°C DMSO ilave edilerek b) 25°C EG ilave edilerek hazırlanmış PEDOT:PSS/C kompozitlerine ait CV sonuçları



(a)



(b)

Şekil 4.20. a) 25°C DMSO ilave edilerek b) 25°C EG ilave edilerek hazırlanmış PEDOT:PTSA/C kompozitlerine ait CV sonuçları

Çizelge 4.4. PEDOT/C kompozitlerinin elektrokimyasal oksidasyondan öncesi ve sonrası durumları için mevcut yükler

Malzeme	EO'dan Önceki Yük (Q) (mC/cm ²)	EO'dan sonraki Yük (Q) (mC/cm ²)	Yük Değişimi (mC/cm ²)
PEDOT:CSA/C (25 °C DMSO'lu)	0,243	0,469	0,227
PEDOT:CSA/C (25 °C EG'li)	0,188	0,987	0,798
PEDOT:PSS/C (25 °C DMSO'lu)	NA	NA	NA
PEDOT:PSS/C (25 °C EG'li)	0,288	0,384	0,096
PEDOT:p-TSA/C (25 °C DMSO'lu)	0,077	0,089	0,013
PEDOT:p-TSA/C (25 °C EG'li)	NA	NA	NA

EO: Elektrokimyasal Oksidasyon

NA: Elektrokimyasal oksidasyon sonrasında belirgin bir pik gözlenmemiştir

Farklı karbon yüzdelerinde hazırlanmış PPy/C kompozitleri ile PEDOT:CSA/C, PEDOT:PSS/C ve PEDOT:p-TSA/C kompozitlerinin elektriksel iletkenlikleri standart dört nokta prob tekniği ile ölçülmüştür. Çizelge 4.5’de farklı katkı malzemeleriyle sentezlenmiş PEDOT/C kompozitlerine ait iletkenlik değerleri verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde p-TSA ile hazırlanmış olan malzeme dışında diğer malzemeler için EG ilave edilmesi DMSO katılmasına göre iletkenliği daha fazla artırmıştır. Karbon/polimer kompozitlerindeki elektriksel iletkenlik mekanizmaları iletkenlik yolu teorisi, elektron tünelleme teorisi ve elektrik alan ısıma teorisi olarak sınıflandırılabilir (Li *et al.* 2008).

Çizelge 4.5. PEDOT/C kompozitlerine ait elektriksel iletkenlikler

Malzeme	İletkenlik (S/cm) (± 5)
Karbon (Vulcan XC72)	24
PEDOT:PSS/C (PEDOT:PSS/1:0.5)	85
PEDOT:PSS/C (PEDOT:PSS/1:1)	101
PEDOT:PSS/C (DMSO’lu)	81
PEDOT:CSA/C (25 °C, DMSO var)	88
PEDOT:CSA/C (25 °C, EG var)	121
PEDOT:PSS/C (25 °C, DMSO var)	81
PEDOT:PSS/C (25 °C, EG var)	101
PEDOT:p-TSA/C (25 °C, DMSO var)	119
PEDOT:p-TSA/C (25 °C, EG var)	118

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

PEM yakıt pillerinde anot ve katot elektrot olarak çoğunlukla destekli katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörlerde yaygın olarak kullanılan katalizör destek malzemesi olan karbon destekleri uzun dönem yakıt pili çalışma koşullarında oksidasyona uğrayıp yakıt pili performansını düşürmektedir. Dolayısıyla yakıt pilinin ticarileşememesinin önemli nedenlerinden biri yakıt pilinin diğer malzemelerinde meydana gelen bozunmalar gibi katalizörde de meydana gelen bozunmalardır. Bu çalışmada, bu sorunu gidermek için katalizör destek malzemesi olarak sade karbona alternatif olabilecek iletken polimer/karbon kompozitleri, iletken polimerlerin karbon siyahı üzerinde kimyasal oksidatif polimerizasyonu ile sentezlenmiş ve bu kompozitlerin fizikokimyasal ve elektrokimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kompozitlerin elektriksel iletkenlik ve oksidasyon direncinin artırılması için farklı deney koşulları ve farklı dopantlar kullanılmıştır.

Hem PPy/C hem de PEDOT/C kompozitlerine ait IR, XRD ve TGA sonuçları incelendiğinde literatüre benzer sonuçlar elde edildiği ve hazırlanan kompozitlerin hedeflenen malzeme özelliklerine sahip oldukları görülmüştür. PEM yakıt pili katalizöründe destek malzemesi olarak bir malzemenin kullanılabilmesi için iyi bir elektriksel iletkenliğe sahip olması gerekmektedir. Sentezlenen kompozitlere farklı birincil ve ikincil dopantlar (plastikleştiriciler) eklendiğinde elektriksel iletkenliğin sade karbona göre oldukça fazla arttığı gözlenmiştir. PPy/C'a ait iletkenlik sonuçları karşılaştırıldığında dopant içeren malzemelerin iletkenliğinin sade karbona nazaran yüksek olduğu görülmektedir, PEDOT/C kompozitlerine ait iletkenlik değerleri ele alındığı zaman p-TSA ile hazırlanmış olan malzemeler istisna olmak üzere ikincil dopant olan EG'nin DMSO'ya nispetle iletkenliği daha fazla artırdığı anlaşılmıştır.

Sentez koşulları ve kullanılan dopant malzemeleri değiştirildiğinde hem PPy/C hem de PEDOT/C kompozitlerinin bir kısmının yakıt pili uzun dönem çalışma koşullarının oksidatif ortamına oldukça dirençli oldukları gözlenmiştir. PPy/C kompozitleri kendi aralarında kıyaslandığında 0°C'de p-TSA dopantı ile hazırlanan kompozitin

oksidasyona en çok dirençli olduğu bulunmuştur. PEDOT/C kompozitleri ele alındığında ise p-TSA ve EG ile hazırlanmış kompozitin PEDOT/C kompozitleri içinde en iyi sonucu vermiştir. Fakat görülmüştür ki hem PPy/C hem de PEDOT/C kompozitleri kıyaslandığında en iyi sonucu 0°C’de p-TSA dopantı ile hazırlanan kompozit vermiştir.

Genel olarak ele alındığında PPy/C ve PEDOT/C kompozitlerinin özelliklerini değiştirmek ve geliştirmek için ortam koşulları daha da iyileştirilebilir. PEM yakıt pillerinde kullanılabilecek destek malzemeleri olarak sentezlenen bu malzemelerin gelecek vaat ettiği görülmüştür.

Sonraki çalışmalar için sentezlenen bu kompozitlerde polimerlerin karbon ile ne şekilde kompozit oluşturduğunun irdelenmesi kompozitlerin özelliklerinin geliştirilmesi açısından önem taşımaktadır. Ayrıca kompozitlerin yüzey alanlarının belirlenip ve yüzey alanlarının artırılmasına yönelik çalışmalar da kompozit özelliklerini geliştirecektir.

KAYNAKLAR

- Alberti, G., Casciola M., 2003. Composite membranes for medium temperature Pem fuel cells. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 129–154.
- An, H., Wang, Y., Wang, X., Zheng, L., Wang, X., Yi, L., Bai, L. and Zhang, X., 2010. Polypyrrole/carbon aerogel composite materials for supercapacitor. *Journal of Power Sources*, 195, 6964-6969.
- Anonim, 2012. http://yakitpili.com/?page_id:11 (23.12.2012)
- Anonim, 2012. http://yakitpili.com/?page_id=15 (23.12.2012)
- Antolini, E., 2009. Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts. *Appl Catal B Environ*, 88 (1–2), 1–24.
- Arbizzani, C., Biso M., Manfredi, E. and Mastragostino, M., 2008. Methanol oxidation pEDOT-PSS/PtRu in DMFC. *Journal of Power Sources*, 178, 584-590.
- Aydın, M., 2007. PEM Yakıt Pilinin İki Boyutlu Modellemesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- BaeH, B., Ryu, C. H., Byun, B. S., Jung, S. H. and Choi, S. H., 2010. Facile synthesis of novel Pt-Ru@PPy/MWNT electrocatalysts for direct methanol fuel cells. *Current Applied Physics*, 10, 44-50.
- Ball, S. C., Hudson, S. L., Thompsett, D., Theobald, B., 2007. An investigation into factors affecting the stability of carbons and carbon supported platinum and platinum/cobalt alloy catalysts during 1.2 V potentiostatic regimes at a range of temperatures. *Journal of Power Sources*, 171, 18-25.
- Barbir, F., 2005. *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*. Elsevier Academic Press: USA.
- Battisti, A., Skordos, A. A. and Partridge, I. K., 2010. Percolation threshold of carbon nanotubes filled unsaturated polyesters. *Composites Science and Technology*, 70, 633-637.
- Bayrakçeken, A., 2008. Platinum and platinum-ruthenium based catalysts on various carbon supports prepared by different methods for PEM fuel cell applications. Doktora Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bayrakçeken, A., Cangül, B., Zhang, L. C., Aindow, M. and Erkey, C., 2010. PtPd/BP2000 electrocatalysts prepared by sequential supercritical carbon dioxide deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11669-11680.
- Borup, R. L., Davey, J.R., Garzon, F. H, Wood, D. L., Inbody, M. A., 2006. PEM fuel cell electrocatalyst durability measurements. *Journal of Power Sources*, 163, 76-81.
- Bredas, J. L., 1985. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 118, 49-56.
- Bruijn, F. A., Dam, V. A. T. and Janssen, G. J. M., 2008. Review: durability and degradation issues of PEM fuel cell components. *Fuel Cells*, 1, 3-22.
- Büchi, F. N., Inaba, M. and Schmidt, T. J., 2009. *Polymer electrolyte fuel cell durability*. Springer, New York.
- Cesur, E., 2008. Polipirölün Asidik Çözeltilerde Elektrokimyasal Olarak Eldesi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Zonguldak.
- Chen, L., Yuan, C., Dou, H., Gao, B., Chen, S. and Zhang, X., 2009. Synthesis and electrochemical capacitance of core-shell poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly

- (sodium 4-styrenesulfonate)-modified multiwalled carbon nanotube nanocomposites. *Electrochimica Acta*, 54, 2335-2341.
- Chen, Y. S., Li, Y., Wang, H. C. and Yang, M. J., 2007. Gas sensitivity of a composite of multi-walled carbon nanotubes and polypyrrole prepared by vapor phase polymerization. *Carbon*, 45, 357-363.
- Cheng, T. T. H., Rogers, E., Young, A. P., Ye, S., Colbow, V. and Wessel, S., 2011. Effects of crossover hydrogen on platinum dissolution and agglomeration. *Journal of Power Sources* 196 (19), 7985-7988.
- Chu H.S., Yeh C. and Chen F., 2003. Effects of porosity change of gas diffuser on performance of proton exchange membrane fuel cell. *Journal of Power Sources*, 123, 1-9.
- Chung, C. G., Kim, L., Sung, Y. W., Lee, J. and Chung, J. S., 2009. Degradation mechanism of electrocatalyst during long-term operation of PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 8974-8981.
- Costamagna, P. and Srinivasan, S., 2001. Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part I. Fundamental scientific aspects. *Journal of Power Sources*, 102, 242-252.
- Çavuşoğlu, A., 2010. Yakıt Pilleri ve Kullanım Alanları. <http://www.belgeler.com/blg/niq/yakit-pilleri-ve-kullanim-alanlari-fuel-cells-and-their-applications> (23.12.2012).
- Drillet, J. F., Dittmeyer, R. and Jüttner, K., 2007. Activity and long-term stability of PEDOT as Pt catalyst support for the DMFC anode. *J Appl Electrochem*, 37, 1219-1226.
- Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lövenich, W., Merker, U. and Reuter, K., 2011. PEDOT- Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer. CRC Press, USA.
- Fang, B., Kim, J. H., Lee, C., Yu, J. S., 2008. Hollow macroporous core/mesoporous shell carbon with a tailored structure as a cathode electrocatalyst support for proton exchange membrane fuel cells. *J Phys Chem*, 112, 639-645.
- Farshidfar, A., Asl, V. H. and Nazokdast, H., 2006. Electrical and Mechanical Properties of Conductive Carbon Black/Polyolefin Composites Mixed with Carbon Fiber. *Composites 2006 Conventional and Trade Show American Composites Manufacturers Association*, USA.
- Golikand, A. N., Lohrasbi, E. and Asgari, M., 2010. Enhancing the durability of multi-walled carbon nanotube supported by Pt and Pt-Pd nanoparticles in gas diffusion electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (17), 9233-9240.
- Gubbels, F., Jerome, R., Teyssie, Ph., Vanlathem, E., Deltour, R., Calderone, A., Parente, V. and Bredas, J. C., 1994. Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool To Design Electrical Conductive Composites. *Macromolecules*, 27, 1972-1974.
- Gupta, K., Chakraborty, G., Ghatak, S., Jana, P. C. and Meikap, A. K., 2010. Synthesis, magnetic, optical and electrical transport properties of the nanocomposites of polyaniline with some rare earth chlorides. *Journal of Applied Physics*, 108, 073701-10.
- Güneş, T., 2011. Plazma yöntemiyle Pedot ince filmlerin üretilmesi, karakterizasyonu ve Güneş pillerine uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çanakkale.

- Hamann, C. H., Hamnett, A. and Vielstich, W., 1998. *Electrochemistry*, 1. Baskı, Wiley-VCH, Weinheim.
- Hoogers G., 2003. *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press, USA.
- Huang, B., Kang, G. and Ni, Y., 2005. Electrically conductive fibre composites prepared from polypyrrole-engineered pulp fibres. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 83, 896-903.
- Huang, S.Y. Ganesan, P. and Popov, B. N., 2009. Development of conducting polypyrrole as corrosion-resistant catalyst support for polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) application. *Applied Catalysis B: Environmental*, 93, 75-81.
- Ju, Y. W., Choi, G. R., Jung, H. R. and Lee, J. W., 2008. Electrochemical properties of electrospun PAN/MWCNT carbon nanofibers electrodes coated with polypyrrole. *Electrochimica Acta* 53, 5796-5803.
- Kavak, K., 2005. Dünyada ve Türkiye’de Enerji Verimliliği ve Türk Sanayiinde Enerji Verimliliğinin İncelenmesi. *İktisadi Sektörler ve Koordinasyon Genel Müdürlüğü*, <http://ekutup.dpt.gov.tr/sanayi/verimlilik/kavakk/enerji.pdf> (23.12.2012).
- Khorasani, M. R. A., Asghari, S., Mokmeli, A., Shahsamandi, M. H. and Imani, B. F., 2010. A diagnosis method for identification of the defected cell(s) in the PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 9269-9275.
- Kılıçoğlu, A. E., Altun H. PEM yakıt pili simulasyon modeli. Niğde Üniversitesi, www.emo.org.tr/ekler/fc4264cb3d47970_ek.doc (23.12.2012).
- Konwer, S. and Dloi, S. K., 2010. Synthesis and characterization of polypyrrole/graphite composites and study of their electrical and electrochemical properties. *Materials Chemistry and Physics*, 124, 738-743.
- Kunimoto, T., Inaba, M., Nakayama, Y., Ogata, K., Umebayashi, K., Tasaka, A., Iriyama, Y., Abe, T. and Ogumi, Z., 2006. Durability of perfluorinated ionomer membrane against hydrogen peroxide. *Journal of Power Sources*, 158, 1222-1228.
- Larminie, J., Dicks, A., 2003. *Fuel Cell Systems Explained*. 2.Baskı, John Wiley&Sons, USA.
- Lee, Y., Lee, K., Kim, D., Lee, D. and Kim, J., 2010. Polypyrrole-carbon nanotube composite films synthesized through gas-phase polymerization. *Synthetic Metals* 160, 814-818.
- Li, Z. H., Zhang, J. and Chen, S. J., 2008. Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber. *XPRESS Polymer Letters*, 2(10), 695-704.
- Litzster, S. and McLean G., 2004. PEM fuel cell electrodes. *Journal of Power Sources*, 30, 61-76.
- Lobato, J., Canizares, P., Rodrigo, M. A., Linares, J. J. and Pinar, F. J., 2010. Study of the influence of the amount of PBI-H₃PO₄ in the catalytic layer of a high temperature PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 1347-1355.
- Medalia, A. L., 1986. Electrical Conductivity in Carbon Black Composites. *Rubber Chem. Technol*, 59, 432-456.
- Memioğlu, F., Bayrakçeken, A., Öznülüer, T. and Ak, M., 2012. Synthesis and characterization of polypyrrole/carbon composite as a catalyst support for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*, XXX, 1-7.

- Mi, H., Zhang, X., Xu, Y. and Xiao, F., 2010. Synthesis, caharacterization and electrochemical behavior of polypyrrole/carbon nanotube composites using organometallic-functionalized carbon nanotubes. *Applied Surface* 256, 2284-2288.
- Mironov, V. S., Kim, J. K., Park, M., Lim, S. and Cho, W. K., 2007. Comparison of electrical conductivity data obtained by four-electrode and four point probe methods for graphite-based polymer composites. *Polymer Testing* 26, 547-555.
- Muthulakshmi, B., Kalpana, D., Pitchumani, S. and Renganathan, N. G., 2006. Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 158, 1533-1537.
- Niu, L., Kvarnström, C., Fröberg, K. and Ivaska, A., 2001. Electrochemically controlled surface morphology and crystallinity in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films. *Synthetic Metals*, 122, 425-429.
- Nørskov, J. K., Rossmeisl, J., Logadottir, A., Lindqvist, L., Kitchin, J. R. and Bligaard, T., 2004. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *Journal of Physical Chemistry B.*, 108(46), 17886-17892.
- O'Hayre, R., Lee, S. J., Cha, S. W., Prinz, F. B., 2002. A sharp peak in the performance of sputtered platinum fuel cells at ultra-low platinum loading. *Journal of Power Sources*, 109, 483-493.
- Pan, M., Tang, H. L., Jiang, S. P. and Liu, Z., 2005. Self-assembled membrane-electrode-assembly of polymer electrolyte fuel cells. *Electrochemistry Communications* 7, 119-124.
- Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S. and Roy, C., 2003. Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology. *Applied Surface Science*, 217, 181-193.
- Park, H. M., Kim, K. H., Lee, S. H., Park, D. H., Hong, Y. K. and Joo, J., 2008. Electrochemical polymerization of polypyrrole (PPy) and poly(3-hexylthiophene) (P3HT) using functionalized single-wall carbon nanotubes. *Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects* 313-314, 72-76.
- Paşaoğlu, A., 2006. Hidrojen Yakıtlı, Çok Amaçlı Bir Bileşik Isı-Güç Santrali Tasarımı, Teknik ve Ekonomik Analizleri. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Qi Z., Lefebvre M.C. and Pickup P.G., 1998. Electron and proton transport in gas diffusion electrodes containing electronically conductive proton-exchange polymers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 459, 9-14.
- Qi, A. and Pickup, P. G., 1998. High performance conducting polymer supported oxygen reduction catalysts. received (in Columbia, MO, USA), Accepted 23rd September 1998.
- Qu, B., Xu, Y., Lin, S., Zheng, Y. and Dai, L., 2010. Fabrication of Pt nanoparticles decorated PPy-MWNTs composites and their electrocatalytic activity for methanol oxidation. *Synthetic Metals*, 160, 732-742.
- Reddy, K. R., Jeong, H. M., Lee, Y. and Raghu, A. V., 2002. Synthesis of MWCNTs-Core/Thiophene Polymer-Sneath Composite Nanocables by a Cationic Surfactant-Assisted Chemical Oxidative Polymerization and Their Structural Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, DOI 10, POLA.

- Sahoo, N. G., Jung, Y. C., Yoo, H. J. and Cho, W. J., 2007. Influence of carbon nanotubes and polypyrrole on the thermal, mechanical and electroactive shape memory properties of polyurethane nanocomposites. *Composites Science and Technology* 67, 1920-1929.
- Schmittinger, W., Vahidi A., 2008. A review of main parameters influencing long-term performance and durability of PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 180, 1-14.
- Selvaraj, V., Alagar, M. and Kumar, K., S., 2007. Synthesis and characterization of metal nanoparticles-decorated PPY-CNT composite and their electrocatalytic oxidation of formic acid and formaldehyde for fuel cell applications. *Applied Catalysis B: Environmental* 75, 129-138.
- Shao, Y., Yin, G. and Gao, Y., 2007. Understanding and approaches for the durability issues of Pt-based catalysts for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, 171, 558–566.
- Sharma, R. K., Kishore, R. and Zhai, L., 2009. Multiwall carbon nanotube supported poly (3,4 ethylenedioxythiophene)/manganese oxide nano-composite electrode for supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 54, 7148-7155.
- Şayin, E. S., 2011. Parameters influencing long term performance and durability of PEM fuel cells. Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Şen, S., 2007. Polivinilferrosen/polipirol kompozitlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta.
- Thompson, E. L., 2012. Electron Microscope Analysis of Low Temperature Damage in PEM Fuel Cells. Department of Chemical Engineering, University of Rochester, Rochester, N Y.
<http://www.optics.rochester.edu/workgroups/cml/opt307/spr05/eric/>
(23.12.2012).
- Tıntula, K. K., Pitchumani, S., Sridhar, P. and Shukla, A. K., 2010. PEDOT-PSSA as an alternative support for Pt electrodes in PEFCs. *Bull. Mater. Sci.*, Vol 33, No. 2., 157-163.
- Virkar, A. V. and Zhou, Y., 2007. Mechanism of catalyst degradation in proton Exchange membrane fuel cells. *Journal of Electrochemical Society* 154, B540-B547.
- Wang, J., Yin, G., Shao, Y., Zhang, S., Wang, Z. and Gao, Y., 2007. Effect of carbon black support corrosion on the durability of Pt/C catalyst. *Journal of Power Sources*, 171, 331-339.
- Xin, J., 2008. Chemically modified electrodes: A supramolecular assembly approach. Doktora Tezi, George T. Flowers Dean Graduate Schools, Alabama.
- Ye, S., Vijn A.K., 2005. Cobalt-carbonized aerogel nanocomposites electrocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Int J Hydrogen Energy*, 30 (9), 1011–1015.
- Yuan, X. Z., Li, H, Zhang, H, Martin, J. and Wang, H., 2011. A review of polymer electrolyte membrane fuel cell durability test protocols. *Journal of Power Sources*, 196, 9107– 9116.
- Zhang, X., Zhang, J., Wang, R., Zhu, T. and Liu, Z., 2004. Surfactant-Directed Polypyrrole/CNT Nanocables: Synthesis, Characterization and Enhanced Electrical Properties. *ChemPhysChem*, 5, 998-1002.

- Zhao, H., Li, L., Yang, J. and Zhang, Y., 2008. Nanostructured polypyrrole/carbon composite as Pt catalyst support for fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 184, 375-380.
- Zhao, H., Yang, J., Li, L., Li, H., Wang, J. and Zhang, Y., 2009. Effect of over-oxidation treatment of Pt-Co/polypyrrole-carbon nanotube catalysts on methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3908-3914.
- Zhao, Y., Yang, X., Tian, J., Wang, F. and Zhan, L., 2010. A facile novel approach toward synthetic polypyrrole oligomers functionalized of multi-walled carbon nanotubes as PtRu catalyst support for methanol electro-oxidation. *Journal of Power Sources*, 195, 4634-4640.
- Zou, J. F., Yu, Z. Z., Pan, Y. X., Fang, X. P. and Ou, Y. C., 2002. Conductive Mechanism of Polymer/Graphite Conducting Composites with Low Percolation Threshold. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40, 954-963.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Erzurum’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı. 2003 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi’nden, 2007 yılında, Kimya Mühendisi ünvanıyla mezun oldu. 2009 yılında, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Proses ve Reaktör Tasarımı Ana Bilim Dalı’nda Yüksek Lisansa başladı.