



**PEM Yakıt Pilleri için Kompozit Membranlar ve  
Elektrokatalizörlerin Geliştirilmesi ve Uzun Dönem  
Performanslarının Belirlenmesi**

**Proje No: 109M221**

Prof. Dr. İnci EROĞLU

Prof. Dr. Nurcan BAÇ

Yrd. Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN

Dr. Yılser DEVRİM

OCAK 2013

ANKARA

## ÖNSÖZ

Dünyadaki artan enerji ihtiyacını karşılamak için devam eden yeni enerji sistemleri arayışları içerisinde hidrojen enerjisinin özel bir yeri bulunmaktadır. Hidrojen ve havadaki oksijenle çalışan yakıt pilleri temiz enerji üretiminde kullanılan ve gelecekte de yaygın olarak kullanılması beklenen bir aygıttır. Proton değişim membranlı (PEM) yakıt pilleri düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması ve saf suyun dışında herhangi bir atık ortaya çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt pili. PEM yakıt pilleri anot ve katot olmak üzere iki adet elektrot içerir. PEM yakıt pillerinde anot, membran ve katotun birleşiminden oluşan ve pilin en önemli parçası olan bölüme membran elektrot birleşimi (MEA) adı verilmektedir. MEA'da kullanılan membran indirgenme ve yükseltgenme yarı reaksiyonlarını birbirinden ayırarak, hücredeki proton transferini sağlamakta, elektrotlar her bir yarı reaksiyonu gerçekleştirmekte ve gaz difüzyon tabakası ise yakıt ve oksidant gazların katalizör tabakasına ulaşmasını sağlayarak, hücrenin verimliliğini arttırmaktadır.

TÜBİTAK MİSAG Grubu tarafından desteklenen "PEM YAKIT PİLLERİ İÇİN KOMPOZİT MEMBRANLAR VE ELEKTROKATALİZÖRLERİN GELİŞTİRİLMESİ VE UZUN DÖNEM PERFORMANSLARININ BELİRLENMESİ" başlıklı bu projemiz Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yakıt Pili Teknolojisi Laboratuvarında 1990 yılından bu yana sürdürmekte olduğumuz araştırmaların bir devamı niteliğindedir.

Bu projede araştırmacı olarak görev alan Yeditepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Prof. Dr. Nurcan Baç deneyimi ve önerileriyle değerli katkılarda bulunmuştur. Atatürk Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünden Yardımcı Doçent Dr. Ayşe Bayrakçeken proje süresince her iki ayda bir gelerek ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümündeki laboratuvarında ve kendi bölümünde kurmuş olduğu laboratuvarında araştırmalara katkıda bulunmuş, yüksek lisans öğrencileri Burcu Güvenatam (proje bursiyeri) ve E. Seda Şayin'in (ODTÜ asistan) benimle birlikte ortak tez danışmanlığını yürütmüştür.

Dr. Yılser Devrim projede iki yıl doktora sonrası araştırmacı bursiyeri olarak, üçüncü yılda da araştırmacı olarak görev almıştır. Nanokompozit membran hazırlama konusunda projeye çok önemli katkıda bulunmuştur.

Projede doktora bursiyeri olarak görev alan Dr. Serdar Erkan Yakıt Pili Teknolojisi Laboratuvarı'nda yürütülen tüm araştırmalarda teknik sorumlu olarak görev almış, test istasyonunu kurmuş ve ultrasonik kaplama ile elektrot hazırlanması tekniğini geliştirmiştir. Bu

konuda özgün yaklaşımlar getirmiştir. Patent başvurusu yapılamamıştır ama bu geliştirilen teknoloji gerek dünyada gerekse ülkemizde öncü bir teknolojidir.

Projede mezopor karbon yapılar konusunu Dr. Berker Fıçıcılar önermiştir. Projeye asistan ve doktora öğrencisi olarak katkıda bulunmuştur. Doktora tezi 2011 yılı ODTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü en iyi tez ödülünü almıştır. Halen 19 Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümünde çalışmaktadır.

Projenin son bir yılında uzun dönem testlerinin yapılmasında proje bursiyerleri doktora öğrencisi S. Gökçe Avcıoğlu ve yüksek lisans öğrencisi Yasemin Saygılı görev almıştır.

Bu proje ile yakıt pili teknolojisinde uluslararası düzeyde ilerlemeler kaydettik. Sahip olunan teknolojik birikim, tecrübe ve araştırma imkanlarıyla, PEM yakıt pilleri ülkemizde üretilebilecektir, bu birikim uygulanabilecektir. Halen sürdürülmekte olan ve planlanan projelere bu raporda sunulan yaklaşımlar ve sonuçlar önemli bir kaynak olacaktır.

Bu projeye verdiği destek için TÜBİTAK MİSAG'a ve özverili çalışmalarıyla projenin başarılmasında emeği geçen tüm araştırmacılara şükranlarımı sunarım.

Saygılarımla,

Prof. Dr İnci Eroğlu

Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Kimya Mühendisliği Bölümü

Ankara

8 Ocak 2013

## İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ .....	1
2. KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU .....	3
2.1. Polisülfon (Poliarlen eter sülfon) membranların sülfolanması .....	3
2.1.1. Deneysel Yöntem .....	4
2.1.1.1. Post Sülfolama Yöntemi ile SPS hazırlanması .....	4
2.1.1.2. Membran Hazırlanması .....	6
2.1.1.3. sPS Karakterizasyon Yöntemleri .....	6
2.1.1.4. Sonuçlar ve Tartışma .....	7
2.2. Nanopartikül Hazırlanması .....	13
2.2.1. TiO <sub>2</sub> sentezi .....	13
2.2.2. SiO <sub>2</sub> ve TiSiO <sub>4</sub> Nanopartiküllerin Hazırlanması .....	14
2.2.3. Nanopartikül karakterizasyonu .....	16
2.3. Nanokompozit Membran Hazırlanması ve Karakterizasyonları .....	24
2.3.1. Nanokompozit Membran Karakterizasyon Yöntemleri .....	25
2.3.2. sPS-TiO <sub>2</sub> Nanokompozit Membran Karakterizasyon Sonuçları .....	27
2.3.3. Nafion Bazlı Nanokompozit Membran Karakterizasyon Sonuçları .....	30
2.3.3.1. Nafion-TiO <sub>2</sub> Nanokompozit membranlar .....	30
2.3.3.2. Nafion/SiO <sub>2</sub> ve Nafion/TiSiO <sub>4</sub> Nanokompozit membranlar .....	36
3. ELEKTROKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI .....	42
3.1. Karbon Destek ve Elektrokatalizör Hazırlanması .....	42
3.1.1. Deneysel Yöntem .....	42
3.1.1.1. Karbon destek malzemesi ve platin yüklenmiş elektrokatalizörlerin hazırlanması .....	42
3.2. Karakterizasyon Yöntemleri .....	47
3.3. Sonuçlar ve tartışma .....	48
3.3.1. SCMS ve HCMS malzemeleri .....	48
3.3.2. Destekli Pt Elektrokatalizörler .....	57
3.3.3. Destekli PtPd Elektrokatalizörler .....	64
4. YAKIT PİLİ PERFORMANS TESTLERİ .....	68
4.1. Deneysel Yöntem .....	68
4.1.1. Membran elektrot birleşimi (MEA) hazırlanması .....	68
4.1.2. PEM Yakıt Pili Testleri .....	69
4.2. Sonuçlar ve Tartışma .....	71

4.2.1.	Nanokompozit membranların PEM yakıt pili performansları .....	71
4.2.2.	Hazırlanan elektrokatalizörlerin PEM yakıt pili performansları .....	85
4.2.3.	Nanokompozit membranlar ile elektrokatalizörlerin PEM yakıt pili performansları .....	91
5.	UZUN DÖNEM PERFORMANS TESTLERİ .....	93
5.1.	Yakıt pili dışı membrana uygulanan testler .....	93
5.2.	Elektrokatalizörlere uygulanan Çevrimsel Voltametri (CV) testleri .....	95
5.2.1.	Ticari katalizörlerin uzun dönem CV testleri (5.2.1) .....	96
5.2.1.2.	Katalizör mürekkebindeki Karbon/Nafion (C/N) oranının uzun dönem performansa etkisi .....	103
5.2.2.	HCMS karbon destekle hazırlanan elektrokatalizörlerin uzun dönem CV testleri 107	
5.2.3.	Mikrodalga ısıtma yöntemiyle farklı koşullarda hazırlanan elektrokatalizörlerin uzun dönem CV testleri .....	113
5.2.3.1.	Farklı pH değerlerinde hazırlanmış katalizörlerin uzun dönem performansları .....	113
5.2.3.2.	Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin uzun dönem performansları.....	119
5.2.3.3.	Ticari karbon destek üzerindeki farklı Pt yüzdelerinde hazırlanmış elektrokatalizörlerin uzun dönem performansları.....	123
5.3.	Yakıt pili uzun dönem performans testleri.....	126
5.3.1.	Uzun dönem kararlılık test protokolü .....	126
5.3.2.	Nafion 212 membran ve ticari Pt/C katalizör kullanılarak hazırlanan membran elektrot birleşimi (MEA) Uzun Dönem Kararlılık Testi .....	127
5.3.3.	Kompozit membran ve sentezlen elektrokatalizör kullanılarak hazırlanan membran elektrot birleşimi (MEA) Uzun Dönem Kararlılık Testi .....	130
5.3.3.1.	Deneyisel çalışma 1 .....	132
5.3.3.2.	Deneyisel çalışma 2 .....	137
5.3.4.	Kompozit membran ve ticari elektrokatalizör kullanılarak hazırlanan membran elektrot birleşimi (MEA) Uzun Dönem Kararlılık Testi .....	141
6.	TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	147
7.	KAYNAKLAR.....	149

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. sPS polimerlerinin TMSCS oranına bağlı olarak değişen sũlfolama dereceleri .....	8
Tablo 2.2. TiO <sub>2</sub> nanopartikũl oluşumu reaksiyon koşulları.....	14
Tablo 2.3. TiO <sub>2</sub> nanopartikũl kristal yapısı ve kalsinasyon sıcaklığı .....	19
Tablo 2.4. SPS/TiO <sub>2</sub> nanokompozit membranların su tutma derecesi ve proton iletkenlik değerleri .....	29
Tablo 2.5. Farklı oranlarda TiO <sub>2</sub> içeren Nafion/TiO <sub>2</sub> membranların ısıl, mekanik özellikleri ve farklı sıcaklıklarda proton iletkenlikleri .....	30
Tablo 2.6. Nafion ve Nafion /inorganik madde kompozit membranların farklı sıcaklıklarda proton iletkenlikleri .....	39
Tablo 3.1. Sentezlenen Silika Örneğlerinin Değişen Parametrelere Göre Fiziksel Özelliklerindeki Farklılık (Yöntem 1) .....	48
Tablo 3.2. Yöntem 1 ve 2' ye göre hazırlanmış SCMS silika şablonlarının BET analizi karşılaştırması.....	52
Tablo 3.3 SCMS örneği için EDXS yüzdeleri .....	53
Tablo 3.4. HCMS karbon desteklerin yapısal özellikleri, Yöntem 1 (Y1), Yöntem 2 (Y2).....	54
Tablo 3.5 TGA analizinden elde edilen karbon destek üzerindeki Pt yükleri .....	62
Tablo 3.6. Hazırlanan katalizörlerin XRD analizi sonuçlarından elde edilmiş parėacık boyutları. ....	64
Tablo 3.7. PtPd/HCMS2 katalizörlerinin parėacık boyutları.....	65
Tablo 4.1. Ultrasonik kaplama cihazı parametreleri.....	69
Tablo 4.2. Hazırlanan katalizörlerin 0.6 ve 0.4 V taki akım ve güç yoğunlukları.....	89
Tablo 4.3 HCMS2 bazlı katalizörlerin 0.6 V ta anot veya katot olarak kullanıldığında elde edilen akım ve güç yoğunlukları .....	90
Tablo 5.1. Toplam metal yüzey alanı (SA) ve %Pt kullanımı.....	98
Tablo 5.2. Farklı Pt yüzdelerine sahip ticari katalizörlerin Pt çözümdürme testi öncesi ve sonrasındaki ESA değerleri.....	99
Tablo 5.3 Farklı Pt yüzdelerindeki ticari katalizörlerin karbon korozyonu öncesi ve sonrasındaki Elektrot Aktif Yüzey alanları (ESA) .....	100
Tablo 5.4. Farklı Pt yüzdesine sahip katalizörlerde karbon korozyon pik alanı ve elektron yükü .....	101
Tablo 5.5. Farklı Pt yüzdelerine sahip katalizörlerin potansiyel kayıpları.....	103
Tablo 5.6. Farklı C/N oranları için ESA değerleri .....	105

Tablo 5.7. Farklı C/N oranlarına sahip katalizörler için karbon korozyon pik alanları .....	106
Tablo 5.8. 17, 28 ve 32 wt % Pt/HCMS katalizörlerinin elektrokimyasal aktif yüzey alanlarının karşılaştırılması .....	108
Tablo 5.9. Pt/HCMS (32 %) elektrokatalizörün döngü sayısına bağlı olarak ESA değişimi .	110
Tablo 5.10. Farklı pH larda sentezlenmiş elektrokatalizörlerin SA ve Pt kullanım yüzdeleri .....	113
Tablo 5.11 Farklı pH değerlerinde hazırlanmış katalizörlerin ESA değerleri (Pt çözündürme testi) .....	115
Tablo 5.12. Farklı pH değerlerinde sentezlenmiş katalizörlerin karbon korozyonu testi öncesi ve sonrasındaki ESA değerleri .....	116
Tablo 5.13. Farklı pH değerlerinde sentezlenmiş katalizörlerin karbon korozyon pikleri ve elektron yükü.....	116
Tablo 5.14. Farklı pH ortamlarında hazırlanmış katalizörlerdeki potansiyel kayıpları .....	118
Tablo 5.15. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin SA ve %Pt kullanımları.....	119
Tablo 5.16 Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanan katalizörlerin ESA kayıpları. ....	120
Tablo 5.17 Farklı mikrodalgada kalma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin karbon korozyonu pik alanları ve elektron yükü.....	121
Tablo 5.18. Farklı mikrodalgada kalma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin degradasyon testlerinden sonraki potansiyel kayıpları. ....	123
Tablo 5.19. Farklı Pt yüklerine sahip elektrokatalizörlerin döngü sayısına bağlı olarak ESA değişimleri .....	125
Tablo 5.20. Uzun dönem kararlılık testlerinde kullanılan MEA ve hücre özellikleri .....	128
Tablo 5.21. 100 saatlik yakıt pili çalışması sonucunda farklı çalışma saatlerinde elde edilen OCV ve 0.5 V'daki akım yoğunluğu değerleri.....	129
Tablo 5.22. Deneylerde kullanılan hücre bileşenleri ve özellikleri .....	131
Tablo 5.23 Sistemde sabit ayarlanan sıcaklık, basınç ve akış hızı değerleri .....	132

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. PS polimeri türleri .....	3
Şekil 2.2. (a) Direk sentez, (b) Direk Sülfolama yöntemleri ile hazırlanmış sPS yapıları .....	4
Şekil 2.3. Post sülfolama yöntemi ile PS sülfolanması (% 100 sülfolanmış sPS).....	5
Şekil 2.4. sPS Membran Hazırlama Şeması ve çözücü ile etkileşmiş sPS yapısı. ....	6
Şekil 2.5. a) sPS (x:y)=(52.5:47.5) (mol:mol)ve b) PS polimeri NMR spektrumları .....	9
Şekil 2.6. a)PS, b)sPS-a (H formu) c)sPS-a (Na formu), d)sPS-c, e)sPS-b FTIR spektrumları .....	10
Şekil 2.7. sPS-b ve PS polimeri XRD spektrumu .....	12
Şekil 2.8. PS ve sPS TGA eğrileri .....	13
Şekil 2.9. Sol-jel yöntemi ile SiO <sub>2</sub> hazırlama yöntemi.....	15
Şekil 2.10. Asit katalizleme sol-jel reaksiyonu ile SiO <sub>2</sub> nanopartikül hazırlanması .....	15
Şekil 2.11. TiSiO <sub>4</sub> nanopartikül hazırlama şeması .....	16
Şekil 2.12. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilmiş TiO <sub>2</sub> nanopartiküllerinin FTIR spektrumları a) 650 °C, b) 500 °C, c) 450 °C .....	17
Şekil 2.13. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilmiş TiO <sub>2</sub> nanopartiküllerinin XRD spektrumları a) 650 °C, b)500 °C, c) 450 °C .....	18
Şekil 2.14.TiO <sub>2</sub> faz geçişine sıcaklığın etkisi.....	19
Şekil 2.15. TiO <sub>2</sub> nanopartiküllerin SEM görüntüleri a) 450 °C, b) 500 °C, C) 650°C kalsinasyon sıcaklıkları.....	20
Şekil 2.16. 500°C'de kalsine edilmiş TiO <sub>2</sub> nanopartikül EDS spektrumu .....	21
Şekil 2.17. Nanopartikül yapısının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi.....	21
Şekil 2.18. TiO <sub>2</sub> TG eğrisi. ....	22
Şekil 2.19. TiSiO <sub>4</sub> , TiO <sub>2</sub> ve SiO <sub>2</sub> nanopartiküllerin XRD spektrumları.....	23
Şekil 2.20. TiSiO <sub>4</sub> nanopartiküllerinin a) TiSiO <sub>4</sub> SEM görüntüsü, b) TiSiO <sub>4</sub> EDXA spektrumu, c) SiO <sub>2</sub> SEM görüntüsü, d) TiO <sub>2</sub> SEM görüntüsü .....	24
Şekil 2.21. Nafion bazlı nanokompozit membran hazırlanması.....	24
Şekil 2.22. sPs/TiO <sub>2</sub> nanokompozit membran hazırlanması .....	25
Şekil 2.23. Proton iletkenlik hücresi .....	27
Şekil 2.24. Proton iletkenlik ölçüm sistemi.....	27
Şekil 2.25. sPs, sPS/TiO <sub>2</sub> (%10 TiO <sub>2</sub> ) ve TiO <sub>2</sub> XRD spektrumları .....	28
Şekil 2.26. SPS/TiO <sub>2</sub> nanokompozit membranların TG eğrileri .....	29



Şekil 2.27. Nafion ve Nafion/TiO <sub>2</sub> kompozit membran FTIR spektrumu .....	31
Şekil 2.28. Farklı oranlarda TiO <sub>2</sub> içeren Nafion/TiO <sub>2</sub> membranların XRD spektrumları a) Nafion, b) NT-2.5, c)NT-5, d) NT-10.....	32
Şekil 2.29. Farklı oranlarda TiO <sub>2</sub> içeren Nafion/TiO <sub>2</sub> membranların TGA eğrileri .....	33
Şekil 2.30. Farklı oranlarda TiO <sub>2</sub> içeren Nafion/TiO <sub>2</sub> membranların su tutma derecelerinin sıcaklıkla değişimi .....	34
Şekil 2.31. Nanokompozit membranda proton transfer mekanizması .....	35
Şekil 2.32. Nafion/TiO <sub>2</sub> nanokompozit membranların SEM görüntüleri a) NT-2.5, b) NT-5, c) NT-10.....	36
Şekil 2.33. Nafion ve Nafion bazlı kompozit membranların XRD spektrumları .....	37
Şekil 2.34. Nafion ve Nafion bazlı kompozit membranların TGA eğrileri .....	38
Şekil 2.35. Nafion ve Nafion kompozit membranların 25-90°C sıcaklık aralığında su tutma dereceleri. ....	39
Şekil 2.36. a) Nafion/TiO <sub>2</sub> , b) Nafion/SiO <sub>2</sub> ve c) Nafion/TiSiO <sub>4</sub> nanokompozit membran SEM görüntüleri .....	40
Şekil 2.37. a) Nafion/TiO <sub>2</sub> , b) Nafion/SiO <sub>2</sub> ve c) Nafion/TiSiO <sub>4</sub> nanokompozit membran SEM görüntüleri .....	41
Şekil 3.1. (a) SCMS sentez sistemi (b) Üçlü donma-çözülme sistemi.....	44
Şekil 3.2 HCMS karbon desteği sentezinin bütün aşamalarının şematik gösterimi .....	45
Şekil 3.3 Mikrodalga ısıtma yöntemi ile katalizör hazırlanması .....	47
Şekil 3.4. SCMS-1' e ait olan N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin grafiği .....	49
Şekil 3.5. SCMS-1'e ait olan gözenek boyutu dağılım grafiği.....	50
Şekil 3.6. SCMS-1 Silika örneğinin SEM fotoğrafı .....	50
Şekil 3.7. HCMS-1' e ait olan N <sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin grafiği .....	51
Şekil 3.8. HCMS-1' e ait olan gözenek boyutu dağılım grafiği .....	51
Şekil 3.9. SCMS örneği EDXS analiz sonucu .....	53
Şekil 3.10. SCMS-01 TGA analizi.....	54
Şekil 3.11. HCMS 2.3 karbon desteği için N <sub>2</sub> adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi .....	56
Şekil 3.12. HCMS 2.3 karbon desteği için gözenek boyutu dağılımı .....	56
Şekil 3.13. HCMS karbon desteğinin TGA analizi.....	57
Şekil 3.14. 44 % Pt/Vulcan XC katalizörününTGA sonucu .....	58
Şekil 3.15. Pt/HCMS (%17) katalizörününTGA sonucu .....	58

Şekil 3.16. Pt/HCMS (%23) katalizörününTGA sonucu .....	59
Şekil 3.17. Pt/HCMS (%24) katalizörününTGA sonucu .....	59
Şekil 3.18. Pt/HCMS (%28) katalizörününTGA sonucu .....	60
Şekil 3.19. Pt/HCMS (%31) katalizörününTGA sonucu .....	60
Şekil 3.20. Pt/HCMS (%34) katalizörününTGA sonucu .....	61
Şekil 3.21. Hazırlanan katalizörlerin XRD sonuçları.....	63
Şekil 3.22. Pt-Pd/HCMS2 katalizörleri için XRD.....	65
Şekil 3.23. HCMS2 bazlı katalizörler için Pt 4f XPS spektrumu .....	66
Şekil 3.24. HCMS2 bazlı katalizörler için Pd 3d XPS spektrumu .....	66
Şekil 3.25. Pt/HCMS2, PtPd/HCMS2 (10:10) ve Pd/HCMS2 için tüm XPS spektrumu .....	67
Şekil 4.1. MEA hazırlama 1. Yöntem .....	68
Şekil 4.2. Ultrasonik kaplama cihazı .....	69
Şekil 4.3. Yakıt Pili test istasyonunun şematik gösterimi .....	70
Şekil 4.4. Yakıt Pili test istasyonunun resmi .....	71
Şekil 4.5. Nafion/TiSiO <sub>4</sub> nanokompozit membranlar ile alınan PEM yakıt pili performansları	72
Şekil 4.6 Nafion/TiSiO <sub>4</sub> nanokompozit membranlar ile farklı sıcaklıklarda elde edilen güç yoğunlukları.....	73
Şekil 4.7 Nafion/SiO <sub>2</sub> nanokompozit membranlar ile alınan PEM yakıt pili performansları ....	74
Şekil 4.8 Nafion/SiO <sub>2</sub> nanokompozit membranlar ile farklı sıcaklıklarda elde edilen güç yoğunlukları.....	74
Şekil 4.9 Nafion membran PEM yakıt pili performansları .....	75
Şekil 4.10 Nafion membran ile farklı sıcaklıklarda elde edilen güç yoğunlukları.....	76
Şekil 4.11 Membran kaplama ve GDL kaplama tekniği ile üretilen MEA' ların performanslarının karşılaştırılması.....	77
Şekil 4.12 GDL kaplama yöntemi ile hazırlanmış 0.32 mg Pt/cm <sup>2</sup> ve 0.4 mg Pt/cm <sup>2</sup> yüklü MEA' ların polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması .....	78
Şekil 4.13 Ultrasonik kaplama tekniği ile hazırlanan MEA' ların karbon destek üzerindeki Pt yüzdesinin yakıt pili performansına etkisi.....	79
Şekil 4.14 Yeni teknikle üretilen MEA' ların performanslarının ticari MEA ile karşılaştırılması. ....	80
Şekil 4.15 % 2.5 TiO <sub>2</sub> (ağ.) içeren Nafion/TiO <sub>2</sub> nanokompozit membranın (NT-2.5) farklı PEM çalışma sıcaklıklarında yakıt pili performansları (H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> akış hızı:0.1 L/dak, % 100 nemli) ...	81

Şekil 4.16 Nafion/TiO <sub>2</sub> nanokompozit membranların 80°C' de PEM yakıt pili performansları ...	82
Şekil 4.17 Nafion/TiO <sub>2</sub> nanokompozit membranların 90°C' de PEM yakıt pili performansları ...	82
Şekil 4.18 Nafion/TiO <sub>2</sub> nanokompozit membranların 100°C' de PEM yakıt pili performansları	83
Şekil 4.19 Farklı çalışma sıcaklıklarında sPS membran PEM yakıt pili performansı (H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> akış hızı:0.1 L/dak, % 100 nemli).....	84
Şekil 4.20 Farklı çalışma sıcaklıklarında sPS/TiO <sub>2</sub> nanokompozit membran PEM yakıt pili performansı.....	84
Şekil 4.21 Destek üzerinde farklı Pt yüzdesine sahip Vulcan bazlı katalizörlerin PEM yakıt pili performansı.....	85
Şekil 4.22 HCMS bazlı Pt katalizörlerin PEMFC polarizasyon eğrisi .....	86
Şekil 4.23 PEMFC polarization curve of the HCMS1 bazlı katot tarafı katalizörü ile hazırlanmış MEA PEMFC polarizasyon eğrisi (anot katalizörü 20% Pt/C, ETEK). .....	87
Şekil 4.24 HCMS2 bazlı katalizörler katot katalizörü olarak kullanıldığında PEM yakıt pili performans eğrisi (anot katalizör 20% Pt/C, ETEK, ticari katalizörü) .....	88
Şekil 4.25 HCMS2 bazlı katalizörler anot katalizörü olarak kullanıldığında PEM yakıt pili performans eğrisi (katot katalizör 20% Pt/C, ETEK, ticari katalizörü) .....	90
Şekil 4.26 Yakıt pili test istasyonu .....	91
Şekil 4.27 Nafion/TiSiO <sub>4</sub> nanokompozit membranlar ve elektrokatalizör ile hazırlanan MEA'in PEM yakıt pili performansı.....	92
Şekil 5.1. Fenton testi sonucunda açığa çıkan flor iyonu miktarları.....	94
Şekil 5.2. 24, 48, 72 saat sonucunda bozunmuş ve bozunmaya uğramamış Nafion membranların FTIR sonuçları.....	94
Şekil 5.3. Çevrimsel voltametri deney sistemi.....	96
Şekil 5.4. ETEK 50 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında CV testi sonucu (1000 çevrim) .....	97
Şekil 5.5. Farklı Pt yüzdesine sahip ticari katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki voltamogramları .....	97
Şekil 5.6. Farklı Pt yüzdelere sahip ticari katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki voltamogramları. ....	99
Şekil 5.7. Farklı Pt yüzdelere sahip katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki voltamogramları .....	100

Şekil 5.8. Farklı Pt yüzdelere sahip ticari katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki hidrodinamik voltamogram. ....	101
Şekil 5.9. Farklı Pt% lerine sahip katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları. ....	102
Şekil 5.10. Farklı Pt yüzdelere sahip katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları. ....	102
Şekil 5.11. Farklı C/N oranlarında katalizör çözeltisi ile hazırlanmış Pt/V (20 %) (E TEK) katalizörlerine ait voltamogram.....	104
Şekil 5.12. Hızlandırılmış degradasyondan sonra farklı C/N oranlarında katalizör çözeltisi ile hazırlanmış Pt/V (20 %) (E TEK) katalizörlerine ait voltamogram.....	104
Şekil 5.13. Karbon korozyonu testinden sonra farklı C/N oranlarında katalizör çözeltisi ile hazırlanmış Pt/V (20 %) (E TEK) katalizörlerine ait voltamogram.....	105
Şekil 5.14. Degradasyon testlerinden önceki hidrodinamik voltamogram.....	106
Şekil 5.15. Pt çözündürme testinden sonraki hidrodinamik voltamogram.....	107
Şekil 5.16. Karbon korozyon testinden sonraki hidrodinamik voltamogram.....	107
Şekil 5.17. 17, 28 ve 32 wt % Pt/HCMS katalizörlerinin 0.1 M HClO <sub>4</sub> elektrolitinde 500 döngüden sonraki 50 mV/s de çevrimsel voltamogramları.....	108
Şekil 5.18. Pt /HCMS (28 %) elektrokatalizörünün 0.1 M HClO <sub>4</sub> ve 50 mV/s tarama hızındaki çevrimsel voltamogramı (0-1.2 V aralığında).....	109
Şekil 5.19. Pt /HCMS (32 %) elektrokatalizörünün 0.1 M HClO <sub>4</sub> ve 50 mV/s tarama hızındaki çevrimsel voltamogramı (0-1.2 V aralığında).....	110
Şekil 5.20. Pt /HCMS (28 %) elektrokatalizörünün 0.1 M HClO <sub>4</sub> ve 50 mV/s tarama hızındaki çevrimsel voltamogramı (0.6-1.2 V aralığında).....	111
Şekil 5.21. Pt/HCMS (28%) elektrokatalizörün hidrodinamik voltamogramı.....	112
Şekil 5.22. Pt/HCMS (32%) elektrokatalizörün hidrodinamik voltamogramı.....	112
Şekil 5.23. Farklı pH değerlerinde sentezlenen katalizörlerin degradasyondan testlerinden önceki voltamogramları.....	114
Şekil 5.24. Farklı pH değerlerinde hazırlanan katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki voltamogramları.....	114
Şekil 5.25. Farklı pH değerlerinde hazırlanan katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki voltamogramları.....	115
Şekil 5.26. Farklı pH' larda hazırlanan katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki hidrodinamik voltamogramları.....	117

Şekil 5.27. Farklı pH' larda hazırlanan katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları .....	117
Şekil 5.28. Farklı pH' larda hazırlanan katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları .....	118
Şekil 5.29. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki voltamogramları .....	119
Şekil 5.30. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki voltamogramları.....	120
Şekil 5.31. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki voltamogramları .....	120
Şekil 5.32. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki ORR aktiviteleri.....	122
Şekil 5.33. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları.....	122
Şekil 5.34. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları .....	123
Şekil 5.35. Pt/V (32%) ticari karbon destekle hazırlanmış elektrokatalizörünün çevrimsel voltamogramı .....	124
Şekil 5.36. Pt/V (44%) ticari karbon destekle hazırlanmış elektrokatalizörünün çevrimsel voltamogramı .....	124
Şekil 5.37. Farklı döngü sayıları için ESA değişimi .....	125
Şekil 5.38. Nafion 212 membran 100 saat uzun dönem kararlılık testi (H <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> ).....	128
Şekil 5.39. Nafion 212 membran polarizasyon eğrisi (T <sub>hücre</sub> =70°C) .....	129
Şekil 5.40. Yakıt pili testi öncesi Nafion 212 membran ile hazırlanmış MEA kesiti SEM görüntüsü .....	130
Şekil 5.41. Yakıt pili testi sonrası Nafion 212 membran ile hazırlanmış MEA kesiti SEM görüntüsü .....	130
Şekil 5.42 Uzun süreli testlerde alınan yakıt pili polarizasyon ve güç eğrisi değişimi. ....	133
Şekil 5.43. Sabit voltajda (0.5V) zaman göre akım ve güç yoğunluğu .....	134
Şekil 5.44. Sentezlenen (a) elektrot-zar-elektrot bileşimi (b) membran ve katalizör yüzeyinin nanoSEM görüntüsü.....	134
Şekil 5.45. Sentezlenen katalizör yüzeyinin nanoSEM görüntüsü.....	135
Şekil 5.46. Sentezlenen katalizörün nanoSEM-EDS elementel analizi.....	135

Şekil 5.47. Sentezlenen membranın nanoSEM görüntüsü.....	136
Şekil 5.48. Sentezlenen membranın nanoSEM-EDS elemental analizi.....	136
Şekil 5.49. Uzun süreli testlerde alınan yakıt pili polarizasyon ve güç eğrisi değişimi. ....	137
Şekil 5.50. Yakıt pili zamana karşı açık akım voltajı .....	138
Şekil 5.51. Sabit voltajda (0.5V) zamana karşı yakıt pili akım ve güç yoğunluğu .....	138
Şekil 5.52. (a) Sentezlenen elektrot-zar elektrot kesit alanının (b) sentezlenen membran ve katalizör yüzeyinin nanoSEM görüntüsü .....	139
Şekil 5.53. Sentezlenen katalizör yüzeyinin nanoSEM görüntüsü.....	139
Şekil 5.54. Sentezlenen katalizör yüzeyinin SEM-EDS ile elemental analizi .....	140
Şekil 5.55. Sentezlenen membranın nanoSEM görüntüsü.....	140
Şekil 5.56. Sentezlenen membranın SEM-EDS ile elemental analizi .....	141
Şekil 5.57 Uzun süreli testlerde alınan yakıt pili polarizasyon ve güç eğrisi değişimi. ....	142
Şekil 5.58. Yakıt pili zamana karşı açık akım voltajı .....	143
Şekil 5.59. Sabit voltajda (0.5V) zamana karşı yakıt pili akım ve güç yoğunluğu .....	143
Şekil 5.60. (a), (b) Sentezlenen elektrot-zar-elektrot kesit alanının nanoSEM görüntüsü ...	144
Şekil 5.61. (a), Sentezlenen elektrot-zar kesit alanının, (b) Ticari katalizör yüzeyinin nanoSEM görüntüsü.....	144
Şekil 5.62. Ticari katalizör yüzeyinin nanoSEM-EDS elemental analizi.....	145
Şekil 5.63. Sentezlenen membranın nanoSEM görüntüsü.....	145
Şekil 5.64. Sentezlenen membranın nanoSEM-EDS elemental analizi.....	146

## ÖZET

Proton değişim membranlı (PEM) yakıt pilleri, hidrojen enerji sisteminin en önemli cihazlarından biridir. Her geçen gün ticari uygulaması yaygınlaşmaktadır. Bu yeni teknolojinin gelişiminde yer almamız önemlidir. Bu projenin amacı PEM yakıt pillerinin en önemli elemanı olan membran elektrot bileşimini oluşturan proton iletim özelliğine sahip zarların iyileştirilmesi, etkin karbon destek yapıların ve elektrokatalizörlerin hazırlanması, elektrot üretim teknolojisinin geliştirilmesi ve bu malzemelerin uzun dönem dayanıklılık testlerinin gerçekleştirilmesidir.

PEM yakıt pilinde en çok kullanılan proton iletken zar, Nafion'a, nano boyutta  $TiO_2$  ve  $SiO_2$  katkı malzemeleri eklenmesiyle elde edilen nano kompozit membranla PEM yakıt pilinin çalışma sıcaklığı artırılmıştır. Nano boyutta inorganik madde eklenmesiyle polimer ve inorganik partiküller arasında yüksek spesifik etkileşim yüzeyi sağlanmış ve yüksek sıcaklıklarda (80-110°C) membran yapısında bulunan kimyasal suyun dehidrasyonu önlenmiştir. Ayrıca membranın ısıl ve mekanik kararlılığı artırılmıştır.

Bu projede por yapısı silisyum bazlı bir kalıpla hazırlanan ve daha sonra bu yapının karbona dönüştürülmesiyle oluşturulan, içi boşluklu mezo gözenekli kabuk yapılı karbon destek malzemesi hazırlanmıştır. Bu malzemeye Pt nanoparçacıklar tutturularak özgün bir elektrokatalizör elde edilmiştir. Çevrimsel voltametri tekniğiyle elektrokatalizörlerin hidrojen oksidasyon ve oksijen redüksiyon reaksiyon aktiviteleri belirlenmiştir.

Geliştirilen kompozit membranlar ve elektrokatalizörlerin uzun süre dayanıklılık testleri uluslararası kabul gören protokollere göre pil içinde ve pil dışında yapılan testlerle belirlenmiştir.

Bu proje sonucunda ülkemizde PEM yakıt pilinin en önemli parçası olan membran –elektrot bileşenlerini en son teknolojiyle üretilebilir bilgi ve teknolojik birikim sağlanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** PEM yakıt pili, nanokompozit membran, elektrokataliz, Nafion, uzun dönem kararlılık testi, membran elektrot bileşeni, mikrodalga ısıtma yöntemi, karbon destek, ultrasonik kaplama yöntemi.

## **ABSTRACT**

Proton exchange membrane (PEM) fuel cell is one of the most important device for hydrogen energy system where hydrogen energy is providing a sustainable, clean and renewable energy use. Commercialization is spreading over day by day. We should be involved in this technological development. Membrane electrode assembly is the key part of PEM fuel cells; therefore the aim of this project is to improve its components such as to modify the proton exchange membrane, prepare new electrocatalyst, carbon support where as to develop a new electrode manufacturing method and to determine long term durability of these components.

Operating temperature of PEM fuel cells are increased by the preparation of nanocomposite polymeric membranes with the addition of nano-sized,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  into Nafion. Incorporation of nano sized inorganic materials in the membrane structure provided high specific interactions between the polymer and inorganic particles, and prevented loss of chemical water in the structure at high temperatures (80-110°C). Beside, thermal and mechanical stability of membrane have been improved.

In this project, hollow core mesoporous carbon material was prepared by using silicon-based templates for pore formation and then converting it to carbon. Unique electrocatalyst were obtained by incorporating Pt nanoparticles on this material. Hydrogen oxidation and oxygen reduction activities of the electrocatalysts were determined by using cyclic voltammetry technique.

Stability of newly developed materials for fuel cells have been determined by means of in-situ and ex-situ durability tests. Long term stability tests of the newly developed composite membranes and electrocatalysts have been performed according to internationally accepted protocols.

**Key words:** PEM fuel cell, nanocomposite membrane, electrocatalyst, Nafion, long term durability test, membrane electrode assembly, microwave, carbon support, ultrasonic coating method.



## 1. GİRİŞ

Yakıt pilleri, temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji uygulamalarının olmasından dolayı dünyadaki artan enerji ihtiyacını karşılayacak en önemli cihazlardan biridir. Proton değişim membran (PEM) yakıt pilleri düşük çalışma sıcaklığında yüksek verim elde edilmesi, sessiz çalışması ve herhangi bir atık ortaya çıkarmamasından dolayı en çok ilgi çeken yakıt pili türüdür. PEM yakıt pillerinin en önemli elemanı proton iletim özelliğine sahip polimerik membranlardır (BARBIR, 2005; ALBERTI, 2003).

Nafion (perflorosülfonik asit membran) PEM yakıt pillerinde yüksek kimyasal ve ısıl kararlılık, iyi mekanik özellikler ve yüksek proton iletkenliği sağlamasından dolayı en çok kullanılan membrandır. Ancak 80°C'nin üzerindeki uygulamalarda performans kayıplarının olması kullanımını sınırlandırmaktadır. Nafion membranda proton iletkenliği peflorosülfonik yapısında sülfonik asit gruplarının nemlenmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Yüksek çalışma sıcaklıklarına çıktığında membran yapısındaki suyun kaybedilmesi nedeniyle membranın proton iletkenliği düşmekte bunun yanında mekanik ve ısıl kararlılık zayıflamaktadır (BAUER, 2005; RAMANI, 2004). PEM yakıt pillerinin günlük kullanıma girmesi ve ticarileşebilmesi için öncelikle bu sınırlamaların giderilmesi gerekir.

Son yıllarda yakıt pili membranları ile yapılan çalışmalara bakıldığında yakıt pili için endüstri standardı kabul edilen Nafion'un özelliklerinin geliştirilmesi ve inorganik-organik kompozit polimer malzemeler ile ilgili yapılan çalışmaların önem kazandığı görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ki PEM yakıt pili uygulamalarında, membrandaki nemlenmeye bağlı performans kayıpları, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> vb. inorganik malzemeler ile hazırlanan kompozit membranlarla önlenilmektedir (MAURITZ,1998; HERRING,2006; CHEN, 2007). Kompozit membranlar polimer membran yapısı içerisinde inorganik partiküllerin dağılmasından oluşmaktadır. Polimer yapısına katılan inorganik partiküllerin miktarı, dağılımı ve boyutu membran özelliklerini etkilemektedir (BAGLIO, 2005).

PEM yakıt pili elektrotlarında en verimli olarak hem oksidasyon hem de redüksiyon reaksiyonları için elektronik iletkenliği olan karbon destekler üzerinde platin nanoparçacıkları kullanılmaktadır. Katalizörün aktivitesi metalin partikül boyutu ve partikül boyut dağılımının iyi olması, katalizör hazırlama yöntemi, katalizör destek malzemesinin yapısı, metal sağlayıcının özellikleri ve karbon destek malzemesi üzerindeki aktif metalin ulaşılabilirliği gibi birçok parametreye bağlıdır. Günümüzde denenmekte ve geliştirilmekte olan birbirinden farklı birçok karbon desteği bulunmaktadır. Bunların sahip olduğu değişik elektronik iletkenlik, morfolojik ve hidrofobik özellikleri performanslar üzerinde oldukça etkilidir. En yaygın olarak kullanılan karbon desteği Vulcan XC-72 karbon siyahıdır. Bu desteğin düzensiz gözenek

yapısında olması ayrıca bu porların boyutlarının oldukça geniş bir aralıkta değişmesi pil performansını olumsuz yönde etkileyebilir.

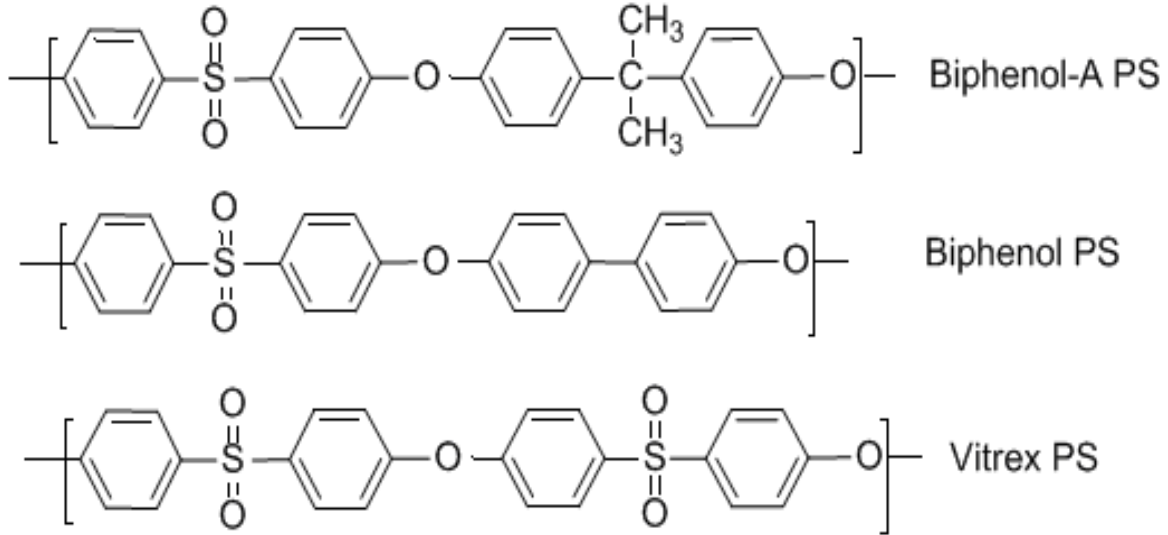
Bu projede PEM yakıt pillerinin günlük hayattaki kullanımının sağlanabilmesi için düşük maliyetli, pratik ve 80°C üstündeki sıcaklıklarda uzun süre performans gösterebilen kompozit membranlar ve yeni elektrokatalizörlerin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Yakıt pili bileşenlerinin geliştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalarda, geliştirilen malzemelerin sadece fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları veya kısa süreli performansları ile ilgili çalışmalar yeterli olmamaktadır. Geliştirilen malzemenin yakıt pilinde ulaşacağı maksimum çalışma ömrü de kullanımı etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Geliştirilen malzemeler gerekli fiziksel ve kimyasal kararlılığı sağlasa bile yakıt pili çalışma koşullarında düşük performans veya çok kısa çalışma ömrü gösterebilmektedir. Bütün bunlar göz önüne alınarak bu proje kapsamında hazırlanan kompozit membranların ve yeni destek yapılarının ticarileşme sürecinin en önemli parametrelerinden biri olan dayanıklılık ve kararlılıkları uzun dönem testleri ile belirlenmektedir.

## 2. KOMPOZİT MEMBRAN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

### 2.1. Polisülfon (Poliarlen eter sülfon) membranların sülfolanması

Polisülfon (PS) polimerleri mükemmel ısıl ve mekanik özellikleri, oksidasyon ve hidrolize karşı yüksek direnç göstermelerinden dolayı önemli termoplastikler arasında bulunmaktadır. Polisülfonların ticari olarak üretilen üç türü bulunmaktadır. Bunlar içerisinde Bifenol A bazlı olan en fazla talep gören ve ekonomik olanıdır (KERRES, 1998). PS polimerleri genel olarak Nafion'a göre daha düşük maliyet ile üretilmekte ve pek çok uygulamada yüksek kimyasal ve elektrokimyasal kararlılık göstermektedir. Diğer polimerler ile karşılaştırıldıklarında yakıt hücrelerinde oldukça fazla çalışma ömrüne ulaşmışlardır.

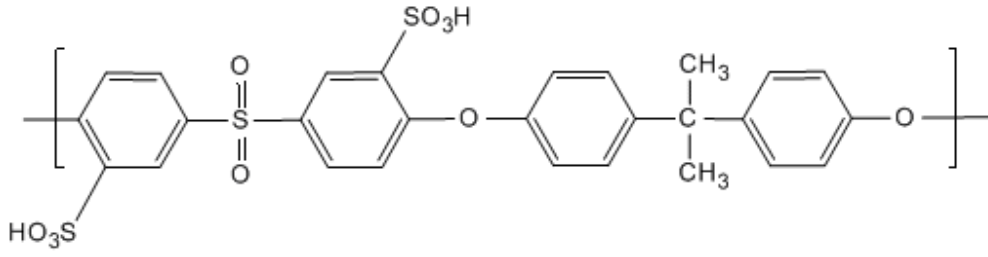
PS polimerlerinin PEM yakıt pili uygulamalarının yapılması için ilk olarak polimer yapısının çeşitli sülfolama ajanları ile sülfolanması gerekmektedir. Bu modifikasyonla PEM yakıt pili uygulamalarında proton iletimini için gerekli olan –SO<sub>3</sub>H grupları PS polimerlerinin yapısına eklenerek sülfolanmış polisülfon (SPS) yapısı elde edilir.



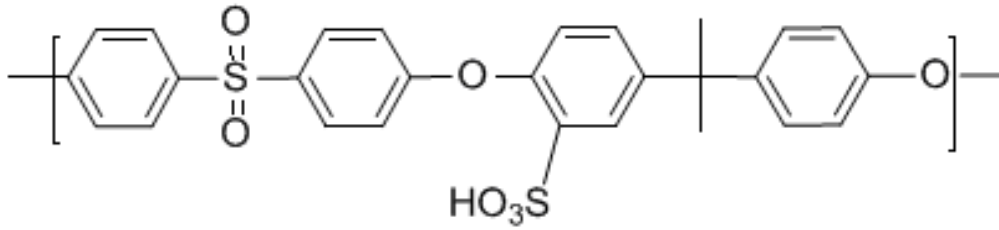
Şekil 2.1. PS polimeri türleri

PS'lar iki farklı yöntem kullanılarak sülfolanabilmektedir. Birincisi sülfolanmış monomerlerin direk kopolimerizasyonu (Şekil 2.2-a), ikincisi ise post sülfolama yöntemidir (Şekil 2.2-b) (BARADIE, 1998). Post sülfolama reaksiyonlarında, sülfonik asit grubu aromatik eter bağına sadece orto-pozisyonunda bağlanmaktadır. Daha kolay reaksiyon koşullarında sülfolama yapılmaktadır.

(a)



(b)



Şekil 2.2. (a) Direk sentez, (b) Direk Sülfolama yöntemleri ile hazırlanmış sPS yapıları

## 2.1.1. Deneysel Yöntem

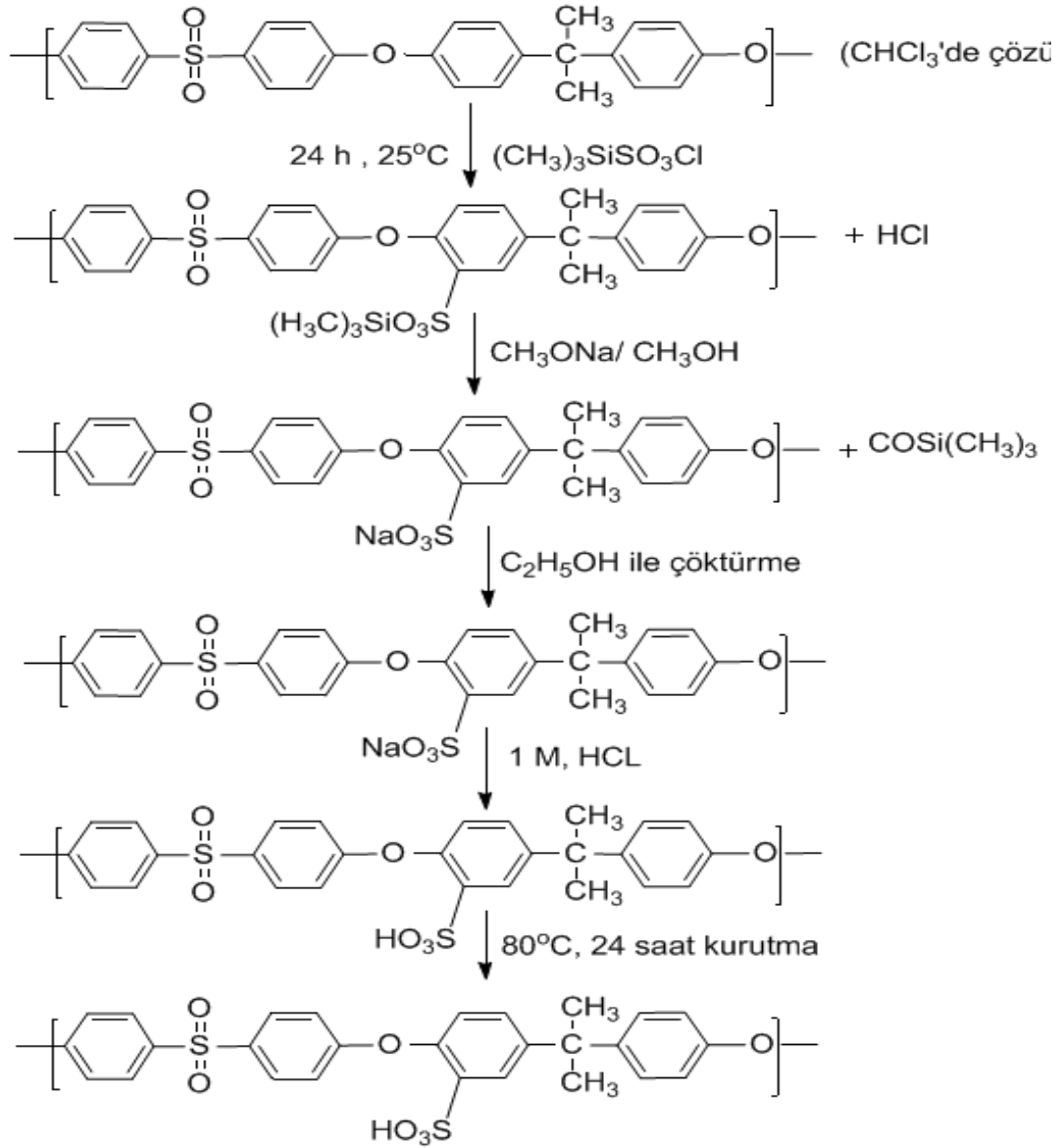
### 2.1.1.1. Post Sülfolama Yöntemi ile SPS hazırlanması

#### a) Kullanılan kimyasallar

Proje kapsamında kullanılan polisülfon polimerleri (PS) (Aldrich, ABD ve Acros, Belçika) satın alma yoluyla temin edilmiştir. Post sülfolama ajanı trimetilsiliklorosülfonat (TMSCS) (Aldrich, ABD) herhangi bir işleme tabii tutulmadan kullanılmıştır. Post sülfolama reaksiyonları kloroform (Aldrich, ABD) çözücüsü içerisinde gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan sülfolanmış polimerlerin reaksiyon ortamından izole edilmesinde kullanılan etanol (Aldrich, ABD) herhangi bir ön işleme tabii tutulmadan kullanılmıştır.

#### b) Post Sülfolama Yöntemi

PS polimerinin post sülfolanmasında sülfolama ajanı olarak TMSCS kullanılmıştır. Post sülfolama reaksiyonlarında 250 ml'lik üç boyunlu cam reaktör ile sürekli karıştıma yapılmıştır. İstenilen sülfolama derecesine bağlı olarak PS/TMSCS oranı 1.5-3 aralığında değiştirilmiştir. Post sülfolama reaksiyonu Şekil 2.3 'de verilen şemada anlatılmıştır. PS/TMSCS oranının 2.0 olması durumunda post sülfolama reaksiyonu aşağıdaki gibidir:

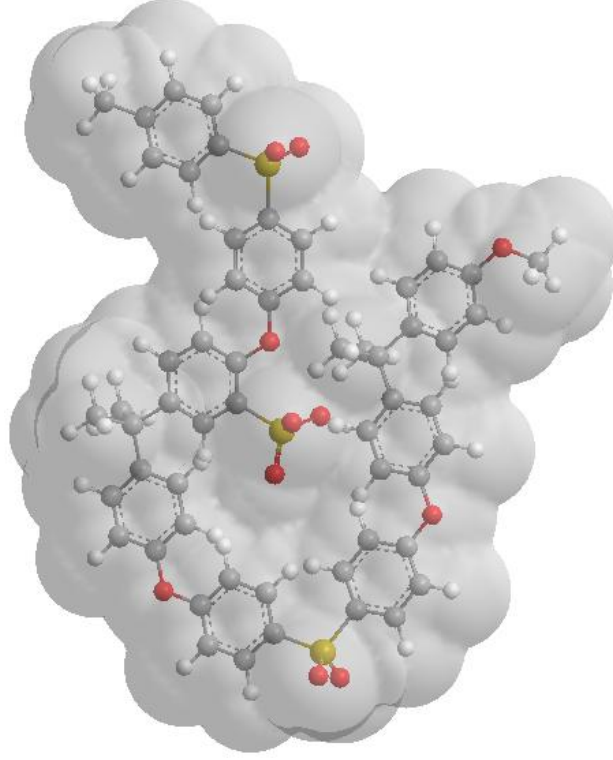


Şekil 2.3. Post sülfolama yöntemi ile PS sülfolanması (% 100 sülfolanmış sPS).

İlk olarak 5 gram PS (11.3 mmol) 100 mL kloroform içerisinde çözülür. Karışıma 3.48 ml TMSCS damla damla eklenir. Reaksiyon 24 saat boyunca  $25^\circ\text{C}$ 'de sürekli karıştırma yapılarak devam eder. Reaksiyon süresinin sonunda % 25'lik sodyum metoksi/metanol çözeltisinden (2.26 mmol/g PS) reaksiyon ortamına eklenerek 1 saat muamele edilerek silisülfonat PS polimeri sodyum sülfonat PS'e dönüştürülür. Sodyum sülfonat PS reaksiyon ortamından etanol ile çöktürme yapılarak ayrılır. Daha sonra birkaç defa etanol ve distile su ile yıkama yapılır. Sodyum sülfonat PS yapısının sülfolanmış sPS yapısına dönüştürülmesi için 1 M HCl ile muamele edilir. Deiyonize su ile yıkama yapıldıktan sonra Daha sonra  $110^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutma yapılır (LUFRANO, 2008).

### 2.1.1.2. Membran Hazırlanması

Hazırlanan sPS polimerleri (0.5 g) *N,N*, dimetil asetamid çözücüsü (10 ml) içerisinde çözülerek homojen bir çözelti elde edilmiştir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. sPS Membran Hazırlama Şeması ve çözücü ile etkileşmiş sPS yapısı.

Bu çözelti petri tabaklarına dökülere 80°C'de 24 saat kurutma yapılmıştır. Hazırlanan membranlar petri tabaklarından su ile şişirme yapılarak çıkartılır. Bu yöntem ile 80 µm kalınlığında membran elde edilmiştir.

### 2.1.1.3. sPS Karakterizasyon Yöntemleri

**FTIR çalışmaları:** Hazırlanan sPS polimerinin kimyasal yapısının belirlenebilmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektrometresi (Bruker IFS 66/S) kullanılmıştır. FTIR spektrumları için sPS'dan KBr içinde ağırlıkça yaklaşık 1/10 olacak şekilde pelletler hazırlanmıştır. Spektrumlar 4000–400 cm<sup>-1</sup> aralığında ve oda sıcaklığında 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükle elde edilmiştir. Her bir örnek için 40 tarama yapılmıştır.

**NMR çalışmaları:** Hazırlanan sPS polimerinin kimyasal yapılarının belirlenmelerinde Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (BRUKER BIOSPIN (300 MHz)) kullanılarak <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR analizleri yapılmıştır. Örnekler DMSO-d<sub>6</sub> çözücüsü kullanılarak, 6 mg örnek/1 ml

konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Spektrumlar 1-12 ppm aralığında tarama yapılarak elde edilmiştir.

**Elemental Analiz:** Sülfolanmış polimerlerin yapısındaki elementlerin yüzdeleri Elemental Analiz (LECO, CHNS-932) ile tayin edilmiştir. 950-1000°C'de yüksek sıcaklıkta yaklaşık  $2 \pm 0.0001$  mg olarak tartılan örneğin yakma yoluyla karbon (C), hidrojen (H), oksijen (O) ve kükürt (S) yüzdeleri tayin edilmiştir.

**TGA çalışmaları:** Isıl analizde Termogravimetrik Analiz Sistemi (TGA) (General V4.1C DuPont 2000) kullanılmıştır. Analizler, 10°C/dak ısıtma hızında 25–800°C sıcaklık aralığında, 100 ml/dak akış hızıyla beslenen N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri için 5-7 mg polimer örneği alüminyum krozelere yerleştirilerek preslenmiştir. Analizler, 10°C/dak ısıtma hızında 25–300°C sıcaklık aralığında, 100 ml/dak akış hızıyla beslenen N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

**XRD çalışmaları:** Polimerlerin X-Ray analizleri için 100 kV Philips twin tube X-ray diffractometer (PW/1050) CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) kullanılmıştır. Ölçümler  $1^\circ \leq 2\theta \leq 120$  aralığında belirlenmiştir.

#### 2.1.1.4. Sonuçlar ve Tartışma

Projede PS polimerlerinin sülfolanmasına TMSCS sülfolama ajanı olarak kullanılmıştır. Farklı sülfolama derecelerindeki sPS kimyasal yapılarının belirlenmelerinde ve sülfolama derecelerinin hesaplanmasında NMR kullanılmıştır. Sülfolama derecesi hesaplanmasında aşağıda verilen eşitlik kullanılmıştır (GUHATHAKURTA, 2010):

$$\text{Sülfolama derecesi (SD)} = \frac{16R}{1+2R} \quad (2.1)$$

$$R = \frac{A_2}{A_{(1, 1', 2, 2', 2'', 3, 3', 4, 4')}} \quad (2.2)$$

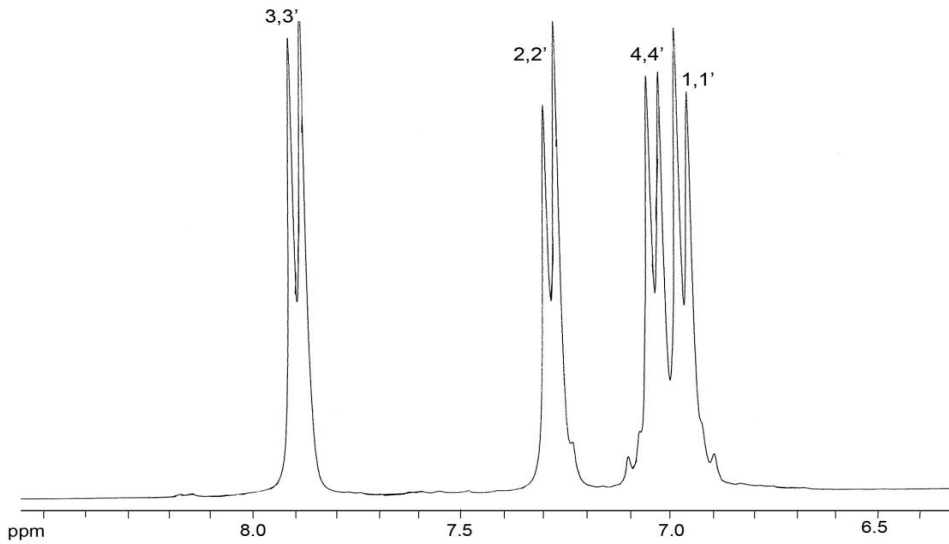
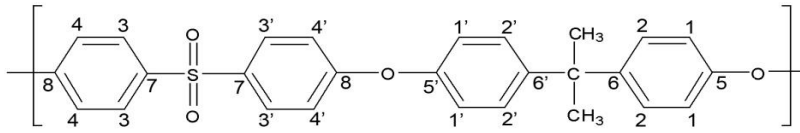
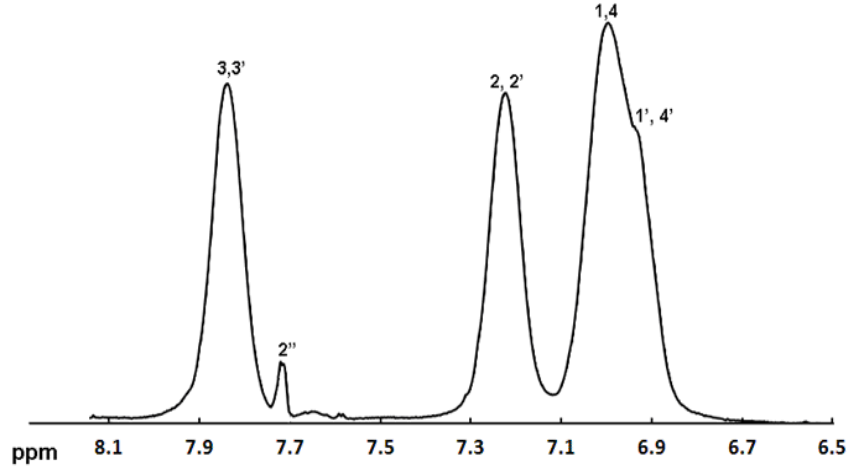
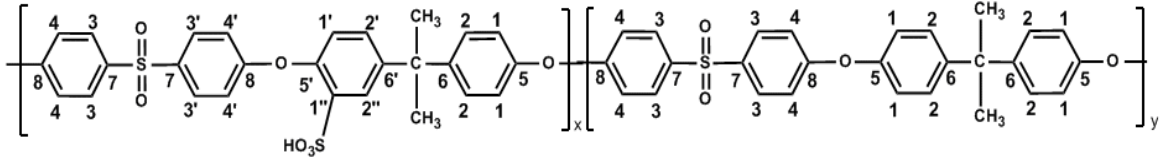
burada R; 7.79 ppm'deki pik altında kalan alanın tüm diğer aromatik protonlara ait pikler altında kalan alana oranına eşittir. NMR analizi ile hesaplanan sülfolama derecesi Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. sPS polimerlerinin TMSCS oranına bağlı olarak değişen sülfolama dereceleri

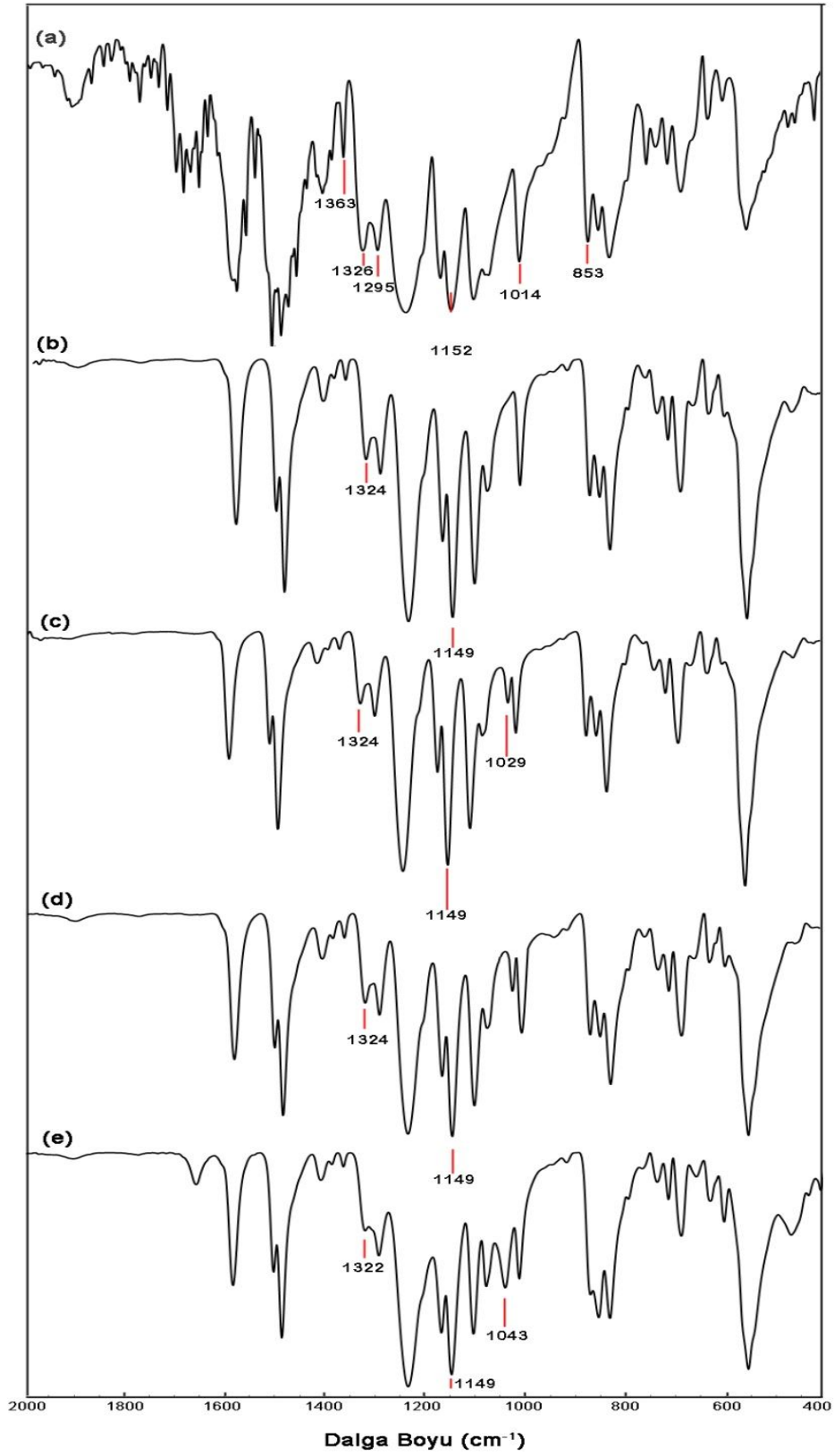
Örnek adı	Reaksiyon süresi (s)	Xca	Sülfolama derecesi (%)		IEC kapasitesi (meq/g)	Tg (°C)
			Elemental	H1-		
			Analiz	NMR		
PS	-	-	-	-	-	185
sPS-a	24	1.5	26.5	24.6	0.60	187
sPS-b	24	2.0	53.0	52.5	1.19	190
sPS-c	24	2.3	48.7	46.3	1.05	193
sPS-d	24	3.0	45.6	43.1	0.98	202

<sup>a</sup>; TMSCS/PS oranı (mol/mol)





Şekil 2.5. a) sPS (x:y)=(52.5:47.5) (mol:mol) ve b) PS polimeri NMR spektrumları



Şekil 2.6. a)PS, b)sPS-a (H formu) c)sPS-a (Na formu), d)sPS-c, e)sPS-b FTIR spektrumları

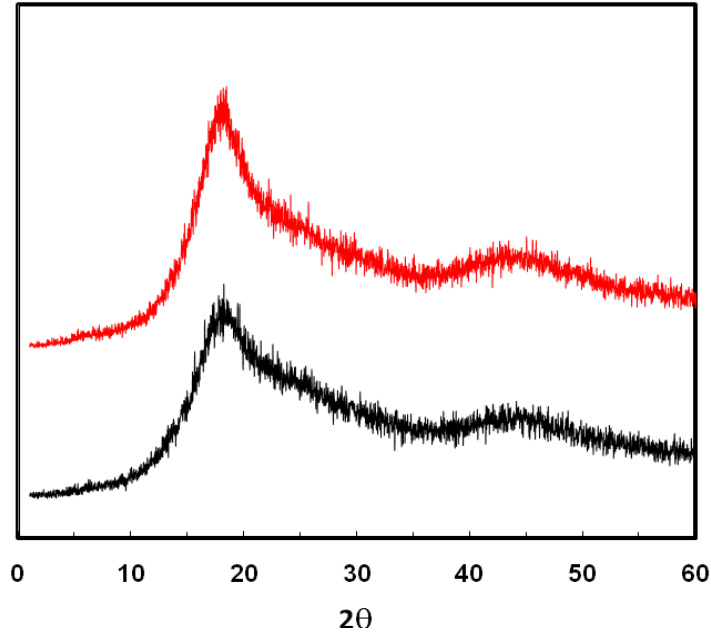
Sülfolanmış PS yapısı FTIR analizi ile de incelenmiş ve sülfolama reaksiyonu sonucunda PS yapısında meydana gelen değişimler saptanmıştır (Şekil 2.6). sPS ve PS spektrumları karşılaştırıldığında aromatik halkanın düzlem dışı deformasyona ait olan  $873\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki bantta sülfolama reaksiyonuna bağlı olarak azalma belirlenmiştir.

FTIR analizi sonucunda asidik formdaki sPS örneğinde (Şekil 2.6-b)  $1028\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda  $-\text{SO}_3^-$  gruplarına ait olan gerilim piklerinin görülmediği belirlenmiştir aynı sonuç lojoiu ve arkadaşları tarafından da belirlenmiştir (IOJOIU, 2006). Na formundaki örneklerde sülfolama reaksiyonu sonucunda yapıya eklenen  $-\text{SO}_3\text{Na}$  gruplarına ait olan bu pik gözlenmektedir.

$1295$  ve  $1325\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarındaki ikili bant ve  $1152\text{ cm}^{-1}$  dalga boyundaki absorpsiyon bantı sPS yapısının sülfon gruplarının asimetric ve simetric gerilim vibrasyonuna aittir.  $1014$  ve  $1363\text{ cm}^{-1}$  dalga boylarındaki absorpsiyon bantları sırasıyla makromolekül zincirindeki difenil eter birimlerinin ve/veya benzen halkasının düzlem içi vibrasyonuna ve alifatik izopropidin birimlerinin metil gruplarının simetric C-H eğilim deformasyonuna aittir (JOHNSON, 1984; GREGORIOU, 1997).

Sülfolanmamış PS örneğinde  $1152\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda belirlenen PS simetric gerilim bantı sülfolanmış örneklerde  $1149\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda belirlenmiştir.  $1324\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda saptanmış olan sülfon gruplarının asimetric gerilimine ait olan bantın yüksek sülfolama derecelerinde  $1321\text{ cm}^{-1}$  dalga boyuna kaydığı belirlenmiştir. Bu kayma yüksek sülfolama derecelerinde sülfon-sülfonat etkileşiminden kaynaklanmaktadır (DEIMEDE, 2000).

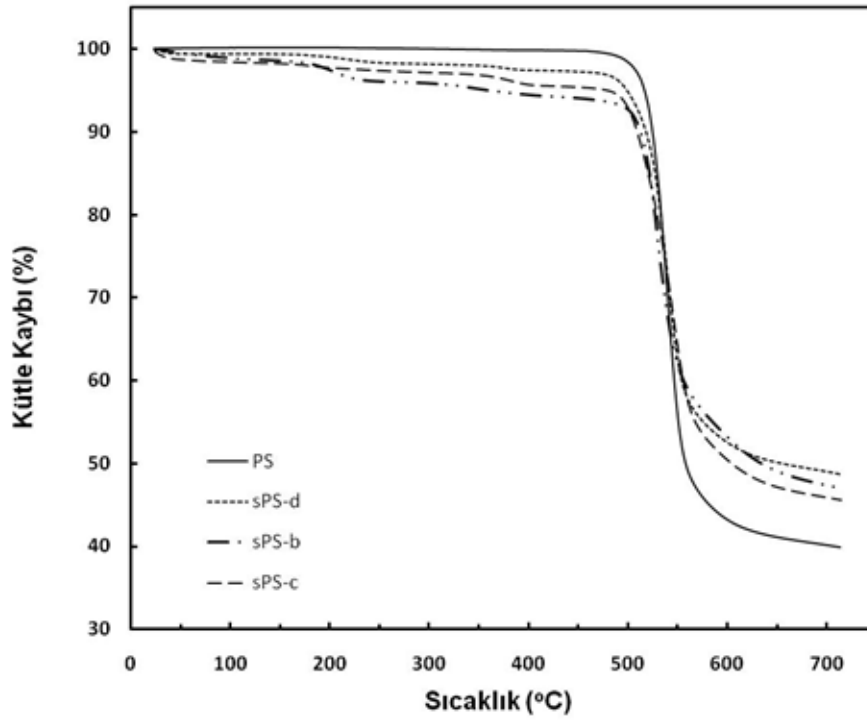
Projede, PS ve sPS mikro yapısı XRD analizi ile incelenmiş ve PS yapısının sülfolanması ile polimer yapısındaki yapısal modifikasyonlar olduğu saptanmıştır (Şekil 2.7). PS sert amorf yapıda bir polimer olduğu halde sPS yapısında 2 zayıf amorf pikleri belirlenmiştir. Sülfolama reaksiyonu sonucunda ortaya çıkan moleküller arası hidrojen bağlarının sPS yapısını daha düzenli yaptığı ve bunun da malzemeye yeni gelişen kristalik bir yapı sağladığı düşünülmektedir (STAITI 2001; KOPITZKE, 1999).



Şekil 2.7. sPS-b ve PS polimeri XRD spektrumu

sPS ve PS polimerlerinin ısıl özellikleri TGA ve DSC analizleri ile incelenmiştir. Şekil 2.8'de farklı sülfolama derecelerindeki sPS örneklerinin TGA eğrileri verilmiştir. PS polimeri oldukça kararlı bir yapıdadır ve 500°C'a kadar kütle kaybı meydana gelmemektedir. 500°C'den sonra tek basamaklı bozunma başlamakta ve maksimum kütle kaybının görüldüğü sıcaklık 538°C olarak saptanmıştır. Bu bozunma polimer ana zincir bozunmasından kaynaklanmaktadır. Sülfolanmış sPS örneklerinde literatürle benzer olarak üç basamaklı bozunma belirlenmiştir (KIM, 2002). 1. basamakta sPS yapısına absorplanan sudan kaynaklanan ~100°C'de başlayan bozunma görülmektedir. 200-400°C sıcaklık aralığında ise yapıdaki  $-SO_3H$  gruplarının bozunmasından kaynaklanan ikinci bozunma basamağı belirlenmiştir. Üçüncü bozunma basamağı ise 450°C'den sonra polimer ana zinciri bozunmasından kaynaklanmaktadır.

sPS örneklerinin DSC analizleri sonucunda sülfolama derecesinin artmasıyla camsı geçiş sıcaklığı değerlerinde artma belirlenmiştir. PS polimerinin  $T_g$  değeri 189°C iken sülfolama derecesinin artmasıyla  $T_g$  187-202°C aralığında artış göstermiştir. Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığına etki eden molekül simetrisi, molekül ağırlığı, yapısal kararlılık ve ikincil kuvvetlerin bulunması gibi çeşitli faktörler bulunmaktadır. Sülfolanmış polimerlerde sülfonik asit gruplarından kaynaklanan muhtemel ikincil kuvvetler polimer zincirinde ekstra kuvvetli etkileşimlere yol açmaktadır. Bunun sonucunda polimer zinciri bükülmezliği artmakta ve bu da  $T_g$  değerinde artışa neden olmaktadır (GAO, 2003).



Şekil 2.8. PS ve sPS TGA eğrileri

## 2.2. Nanopartikül Hazırlanması

### 2.2.1. TiO<sub>2</sub> sentezi

Proje kapsamında titanyum izopropoksit Ti(OiPr)<sub>4</sub> (97%, Aldrich, ABD) satın alma yoluyla temin edilmiştir. Sol-gel yönteminde kullanılan 2-propanol ve HNO<sub>3</sub> (Aldrich, ABD) herhangi bir işleme tabit tutulmadan kullanılmıştır.

TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin çözelti fazında hazırlanması hem partikül boyutu kontrolü hemde kararlı koloidal süspansiyonların hazırlanabilmesi açısından tercih edilmektedir (CHAE, 2003). TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri asidik ortamda TiCl<sub>4</sub>, titanyum izopropoksit veya titanil sülfat bazlı precursorlar (LEE, 2001; KESHMIRI, 2002; MARTIN, 1994) ve polar olmayan çözücülerde surfaktantlar kullanılarak ters misel yöntemi ile hazırlanabilmektedir (MORAN, 1999; STATHATOS, 1997).

Çalışmada TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin hazırlanmasında birkaç basamaklı ve hidroliz ve precursor çözeltilerinin karıştırılması ile gerçekleştirilen sol-gel yöntemi kullanılmıştır. Deneylerde precursor çözeltisi olarak titanyum izopropoksit Ti(OiPr)<sub>4</sub> (10 ml) ve 2-propanol (30 ml) (99%, Aldrich) karışımı, hidroliz çözeltisi olarak da su ve 2-propanol karışımı kullanılmıştır. Sol-gel reaksiyonunun ve TiO<sub>2</sub> nanokompozit özelliklerinin kontrol edilebilmesi için farklı oranlarda

su-propanol karışımı içeren hidroliz çözeltileri kullanılmıştır. Reaksiyonda ortam pH'ı HNO<sub>3</sub> eklenerek 3 olarak ayarlanmıştır (MAHSHID, 2007).



Hazırlanan precursor ve hidroliz çözeltileri oda sıcaklığında ilk olarak kuvvetli karıştırma yapılarak karıştırılmaktadır. Daha sonra karıştırma hızı azaltılarak oluşan TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin topaklaşmaları önlenmektedir (MAHSHID, 2009). Reaksiyon sonucunda oluşan TiO<sub>2</sub> nanopartiküller etanol ile yıkanıp 100°C'de kurutulmaktadır. Daha sonra nanopartiküller 450, 550 ve 650°C'de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Tablo 2.2. TiO<sub>2</sub> nanopartikül oluşumu reaksiyon koşulları

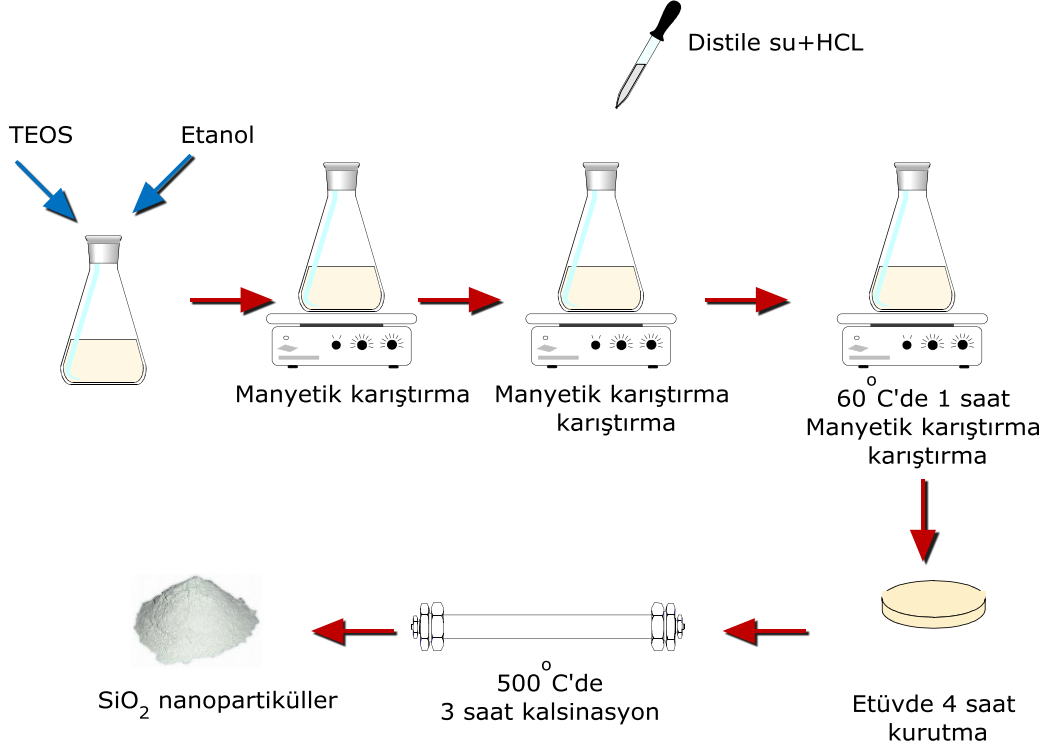
Deney No	Precursor çözeltisi		Hidroliz çözeltisi		Oluşan ürün	Süre (dak)
	(ml)		(ml)			
<b>Ti(OiPr)<sub>4</sub></b>		2-propanol	Su	2-propanol		
<b>TiO<sub>2</sub>-a</b>	10	30	50	500	Beyaz çökelek	20
<b>TiO<sub>2</sub>-b</b>	10	30	50	150	Jelimsi	20
<b>TiO<sub>2</sub>-c</b>	10	30	10	190	Sulu formda jel	4
<b>TiO<sub>2</sub>-d</b>	10	30	5	200	Jelformu	20

### 2.2.2. SiO<sub>2</sub> ve TiSiO<sub>4</sub> Nanopartiküllerin Hazırlanması

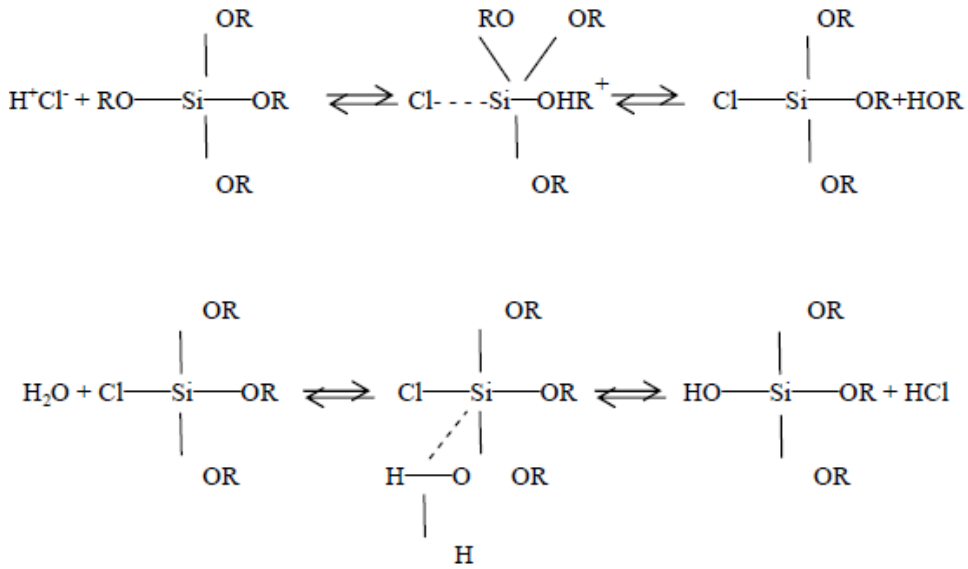
SiO<sub>2</sub> nanopartiküller hazırlanmasında tetraetil orto silikat (TEOS) (Aldrich, ABD), Etanol (Aldrich, ABD) ve yoğunlaştırılmış HCL kullanılmıştır. Nanopartikül hazırlamada kullanılan malzemeler herhangi bir işleme tabit tutulmadan kullanılmıştır.

Nano boyutta SiO<sub>2</sub> sentezi TEOS kullanılarak Sol-jel reaksiyonu ile Şekil 2.8'da verilen yöntemle hazırlanmıştır. Buna göre ilk olarak TEOS (30 ml) ve etil alkol (60 ml) (1:2; hacimce) behere konular ve br süre manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Diğer bir beherde distile su (60 ml) ve yoğunlaştırılmış HCl (2 ml) karıştırılarak TEOS-etil alkol çözeltisi üzerine damla damla sürekli karıştırma yapılarak eklenir. Elde edilen çözelti 60°C'de 1 saat karıştırılır. Karışım daha sonra oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan jel etüvde 4 saat kurutulur daha sonra

3 saat 500°C'de kalsinasyon yapılarak nanoboyutta SiO<sub>2</sub> toz olarak elde edilir (GAO, 2010). Asit katalizleme sol-jel reaksiyonu ile SiO<sub>2</sub> nanopartikül hazırlanması Şekil 2.9'da verilmektedir.



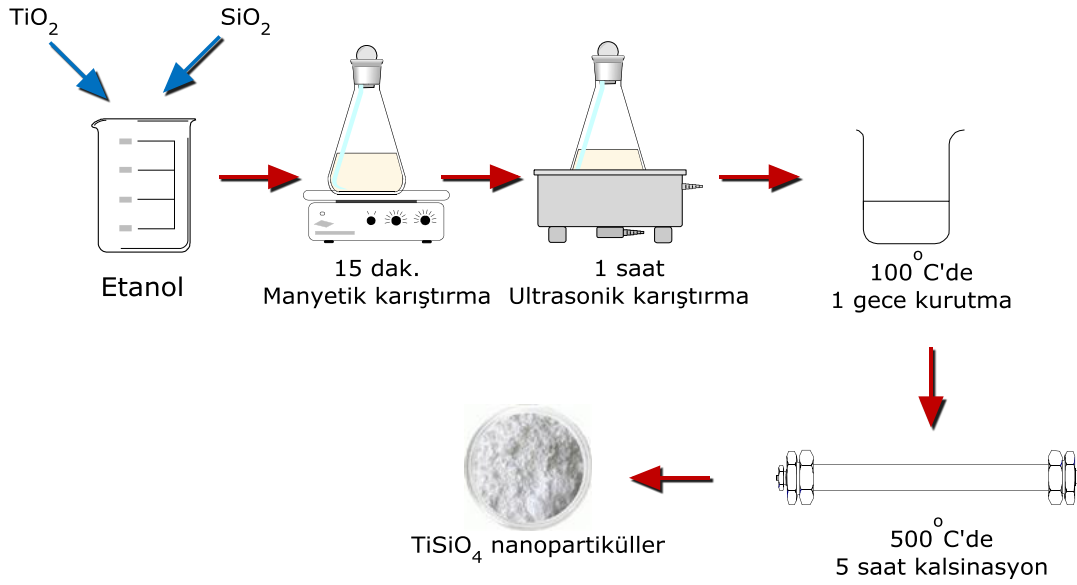
Şekil 2.9. Sol-jel yöntemi ile SiO<sub>2</sub> hazırlama yöntemi



Şekil 2.10. Asit katalizleme sol-jel reaksiyonu ile SiO<sub>2</sub> nanopartikül hazırlanması

TiSiO<sub>4</sub> sentezinde proje kapsamında hazırlanmış olan titanyum oksit (TiO<sub>2</sub>) ve SiO<sub>2</sub> (Aldrich), ABD kullanılmıştır. Nanopartikül hazırlamada kullanılan malzemeler (Aldrich, ABD) herhangi bir işleme tabit tutulmadan kullanılmıştır.

TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanopartikülleri (1:1 ağı.) 60 ml etanol içerisinde manyetik karıştırıcıda 15 dakika karıştırılır (Şekil 2.11). Daha sonra 1 saat ultrasonik karıştırma yapılır. Ultrasonik karıştırmadan sonra süspansiyon halindeki karışım 100°C'de 1 gece kurutulur. Daha sonra elde edilen katı haldeki nanopartiküller 500°C'de 5 saat kalsinasyona tabi tutulur (WEI, 2002).



Şekil 2.11. TiSiO<sub>4</sub> nanopartikül hazırlama şeması

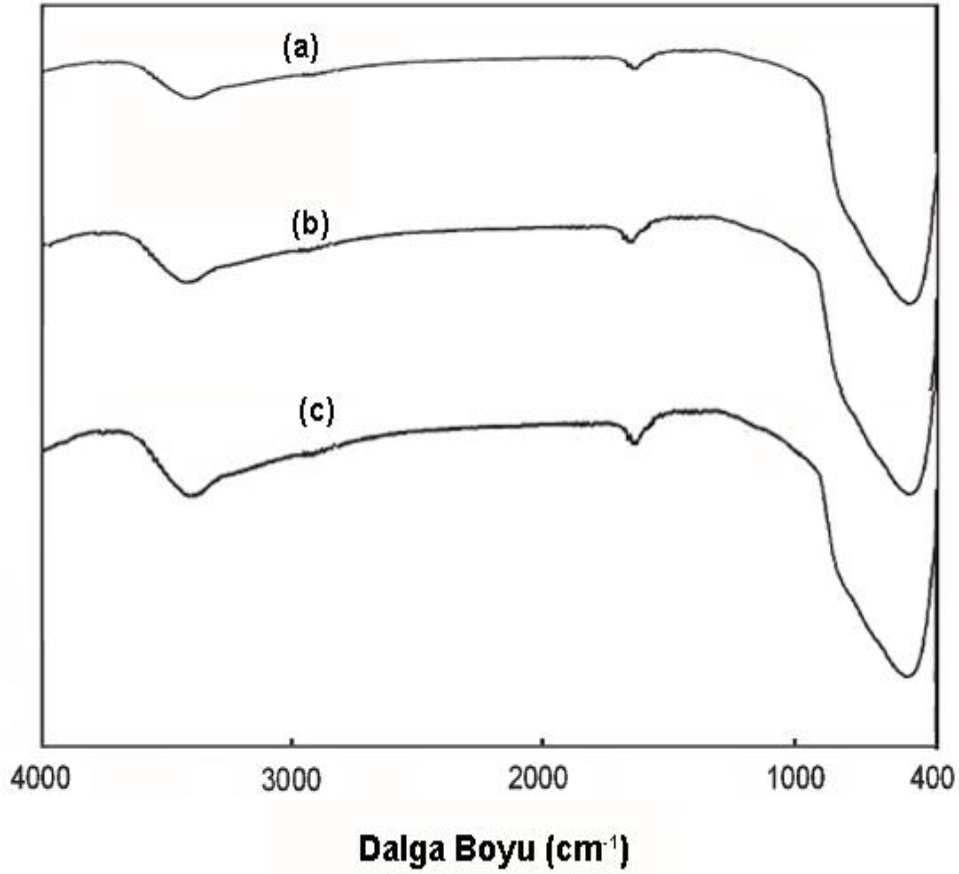
### 2.2.3. Nanopartikül karakterizasyonu

**FTIR çalışmaları:** Hazırlanan partiküllerin kimyasal yapısının belirlenebilmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektrometresi (Bruker IFS 66/S) kullanılmıştır. FTIR spektrumları için sPS'dan KBr içinde ağırlıkça yaklaşık 1/10 olacak şekilde pelletler hazırlanmıştır. Spektrumlar 4000–400 cm<sup>-1</sup> aralığında ve oda sıcaklığında 4 cm<sup>-1</sup> çözünürlükle elde edilmiştir. Her bir örnek için 40 tarama yapılmıştır.

**XRD çalışmaları:** Partiküllerin kristalik faz belirlenmesi ve ortalama kristalit boyutunun belirlenmesi için 100 kV Philips twin tube X-ray diffraktometre (PW/1050) CuKα (λ = 1.5406 Å) kullanılmıştır. Ölçümler 1° ≤ 2θ ≤ 60 aralığında belirlenmiştir.

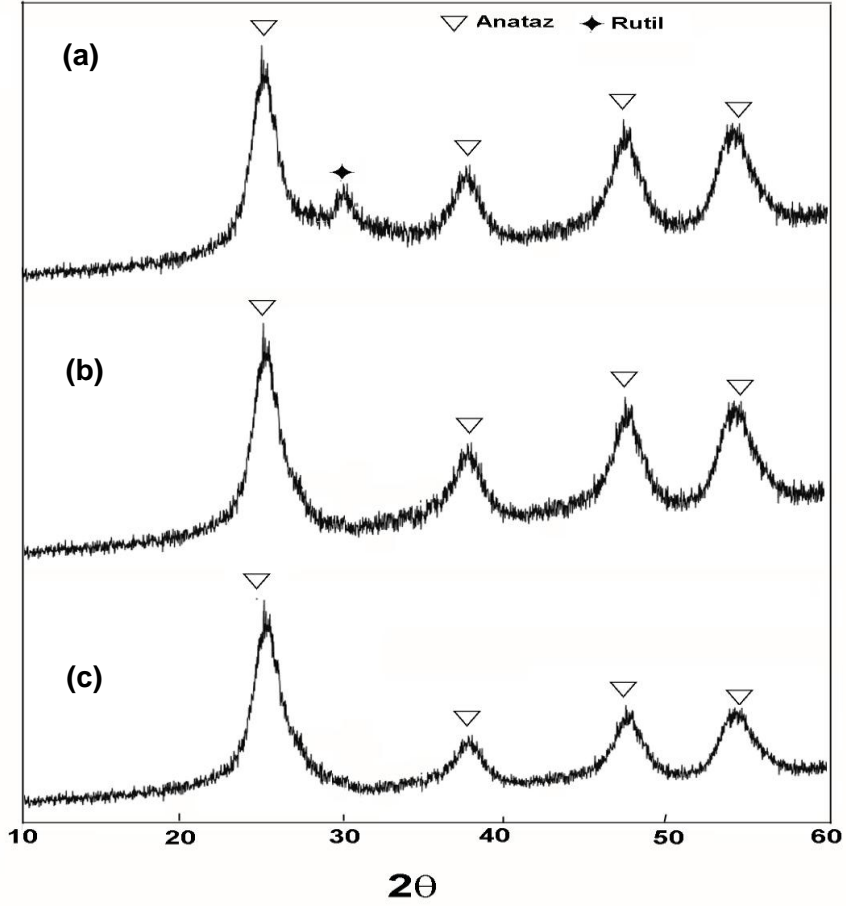
Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM): Partiküllerin boyut ve morfolojik analizleri QUANTA 400F Field Emission Taramalı Elektron Mikroskobu ile belirlenmiştir. Ölçümlerde partiküllerin daha iyi elektriksel temas sağlanması için altın ile kaplama yapılmıştır.





Şekil 2.12. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilmiş TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin FTIR spektrumları a) 650 °C, b) 500 °C, c) 450 °C

Hazırlanan TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin FTIR spektrumları Şekil 2.12'de gösterilmiştir. Tüm spektrumlarda ~3500 cm<sup>-1</sup> ve 1650 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında yüzeye absorplanan H<sub>2</sub>O'dan kaynaklanan -OH gerilimi belirlenmiştir (DING, 2000). Kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla bu piklerde azalmalar belirlenmiştir. 400-900 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında Ti-O titreşimine ait karakteristik TiO<sub>2</sub> yapısına ait band gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum göstermektedir (TIAN, 2006). 100-1600 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında herhangi bir pikin gözlenmemesi hazırlanan TiO<sub>2</sub> yapısının saflığını göstermektedir.

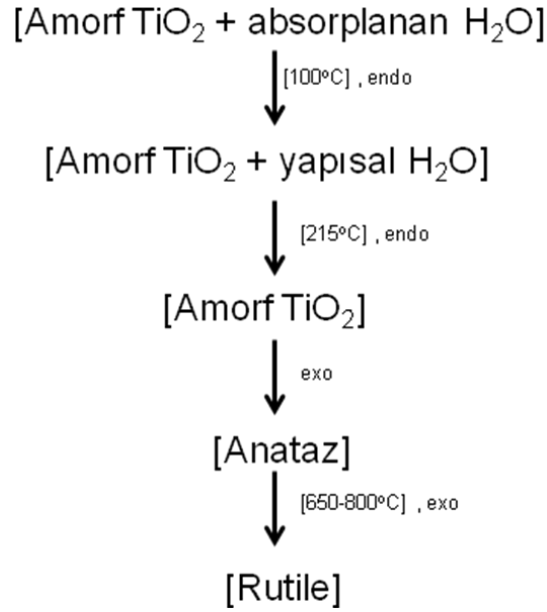


Şekil 2.13. Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında kalsine edilmiş  $\text{TiO}_2$  nanopartiküllerinin XRD spektrumları a) 650 °C, b)500 °C, c) 450 °C

$\text{TiO}_2$  nanopartiküllerinin Cu-K $\alpha$  (dalga boyu 1,542 Å) ışınıyla elde edilen XRD spektrumları Şekil 2.13'de verilmektedir. Analiz sonucunda üretilen  $\text{TiO}_2$  partiküllerinin 450 ve 500°C'de kalsinasyon yapılan  $\text{TiO}_2$  nanopartiküllerinde (101), (004), (200) ve (204) anataz faz kristal düzlemine ait sırasıyla 25.24, 36.98, 48.02 ve 62.74°'de pikler belirlenmiştir. 650°C'de yapılan kalsinasyon sonucunda ise elde edilen partiküllerin hem anataz hem de rutil fazda oldukları belirlenmiştir. Gupta, (2008), yaptığı çalışmada da sıcaklıkla beraber amorf yapıdan rutile faza doğru bir geçiş olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.14).

Tablo 2.3. TiO<sub>2</sub> nanopartikül kristal yapısı ve kalsinasyon sıcaklığı

Örnek	Kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Kristalit boyutu (nm)	Kristal yapısı
TiO <sub>2</sub> -d1	450	10	Anataz
TiO <sub>2</sub> -d2	500	15	Anataz
TiO <sub>2</sub> -d3	650	20	Anataz+Rutil



Şekil 2.14. TiO<sub>2</sub> faz geçişine sıcaklığın etkisi

TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin kristalin boyutları Deby-Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanmıştır (Eşitlik 2.4) (GUPTA, 2008):

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2.4)$$

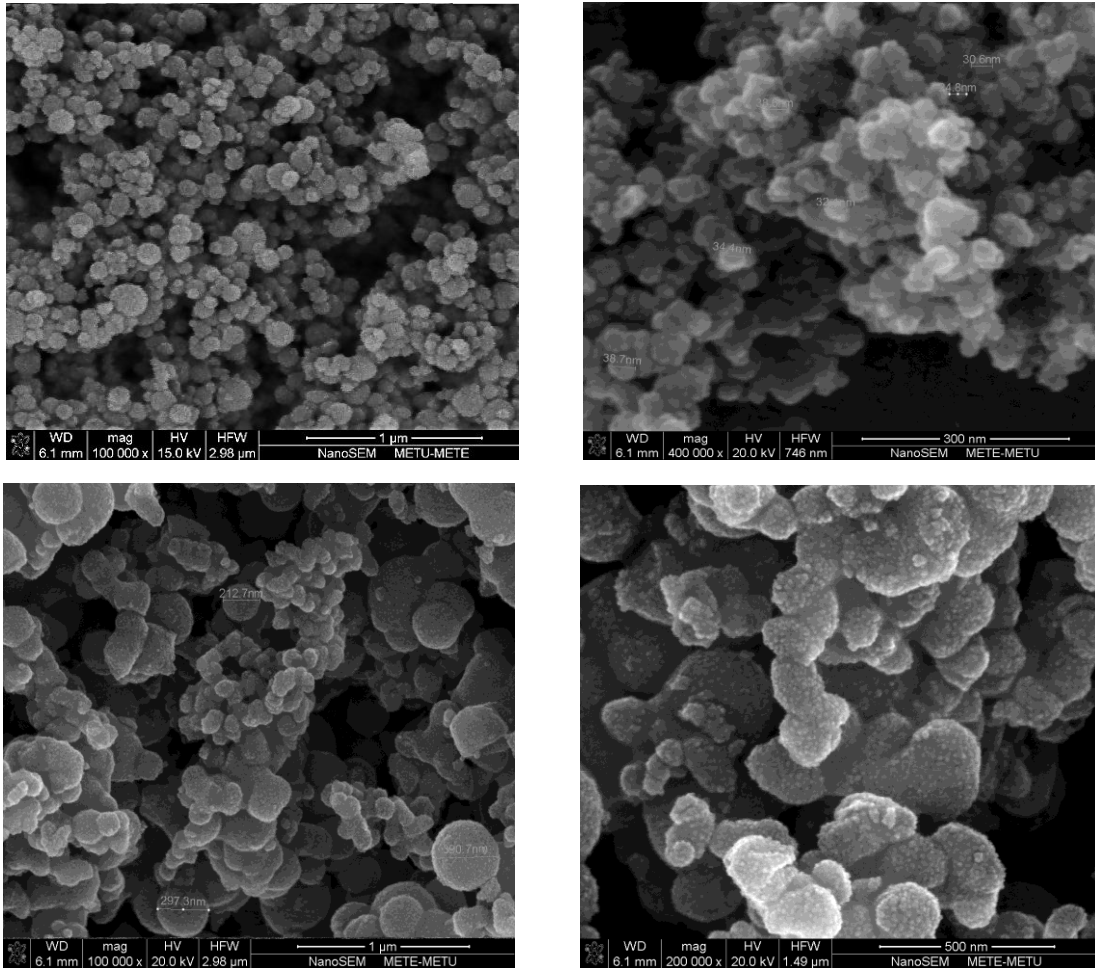
Burada; D kristalin boyutunu, K (=0.9) Scherrer sabitini,  $\lambda$  (=0.15406 nm) kullanılan X-ışınının dalga boyu,  $\beta$ ; pik yarı yüksekliğinin genişliğini ve  $\theta$  Bragg difraksiyon açısını göstermektedir. Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen kristalin boyutları Tablo 2.4'de verilmektedir.

XRD spektrumunda Spurr ve Myers eşitliği kullanılarak partikül atanaz/rutil oranı belirlenmiştir (SPURR, 1957):

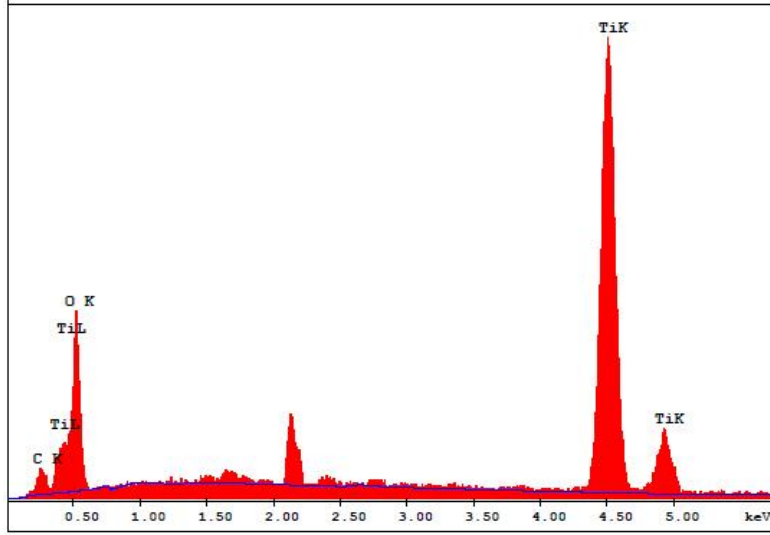
$$F_R = 1 / (1 + 1.26 [I_{A(101)} / I_{R(110)}]) \quad (2.5)$$

Burada;  $F_R$  rutil fazı oranı,  $I_{A(101)}$  ve  $I_{R(110)}$  anataz (101) ve rutil (110) integral intensiteleridir.

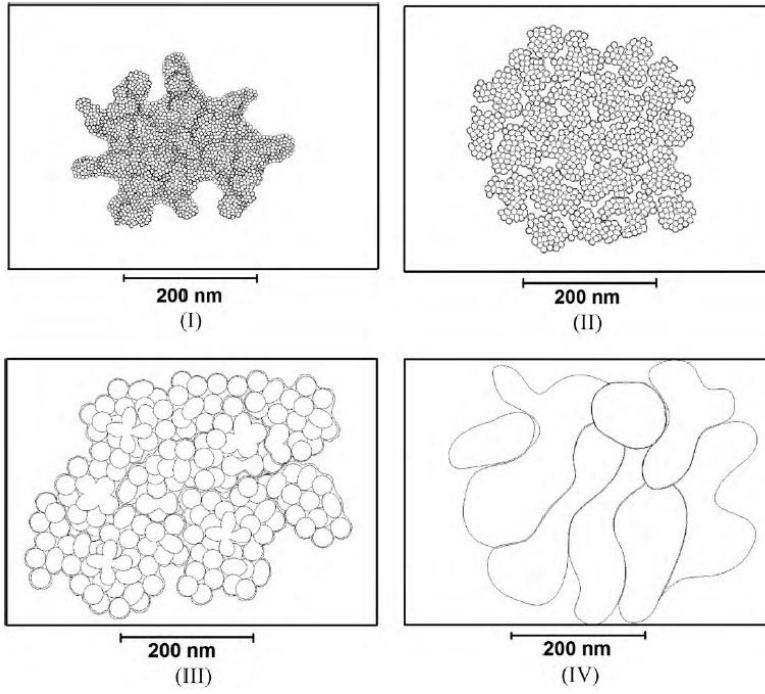
Proje kapsamında  $TiO_2$ -d3 örneği için anataz: rutil oranı 90:10 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan parçacık SEM görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu ile belirlenmiş ve daha iyi elektriksel temas sağlanması için kaplama yapılmıştır (Şekil 2.15). Partiküllerin kalsinasyon sıcaklıklarının artırılması ile parçacık boyutlarında artış gözlenmiştir. Ayrıca yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında parçacıkların birbirleriyle birleşerek topaklanmalar meydana getirdiği belirlenmiştir. 450°C, 500°C, 650°C kalsinasyon sıcaklıklarında sırasıyla ~20, 35 ve 200 nm parçacık boyutlarında nanopartiküller elde edilmiştir.



Şekil 2.15.  $TiO_2$  nanopartiküllerin SEM görüntüleri a) 450 °C, b) 500 °C, C) 650°C kalsinasyon sıcaklıkları

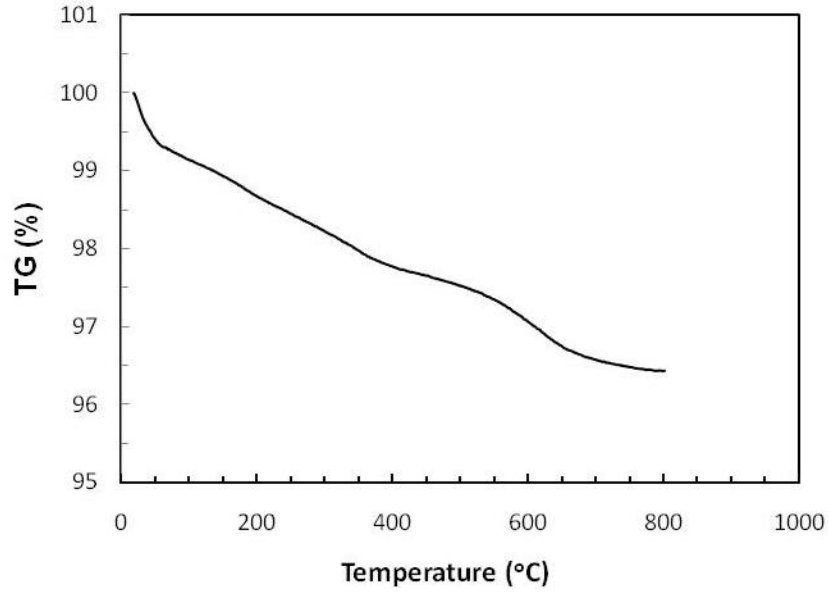


Şekil 2.16. 500°C'de kalsine edilmiş TiO<sub>2</sub> nanopartikül EDS spektrumu



Şekil 2.17. Nanopartikül yapısının kalsinasyon sıcaklığı ile değişimi

Sonuçlar literatürle uyumlu olarak belirlenmiştir. Viana ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla partiküllerin birleşerek kümelenmeler yaptığı ve partikül boyutunda artış ve belirlenmiştir (Şekil 2.17) (VIANA, 2010).

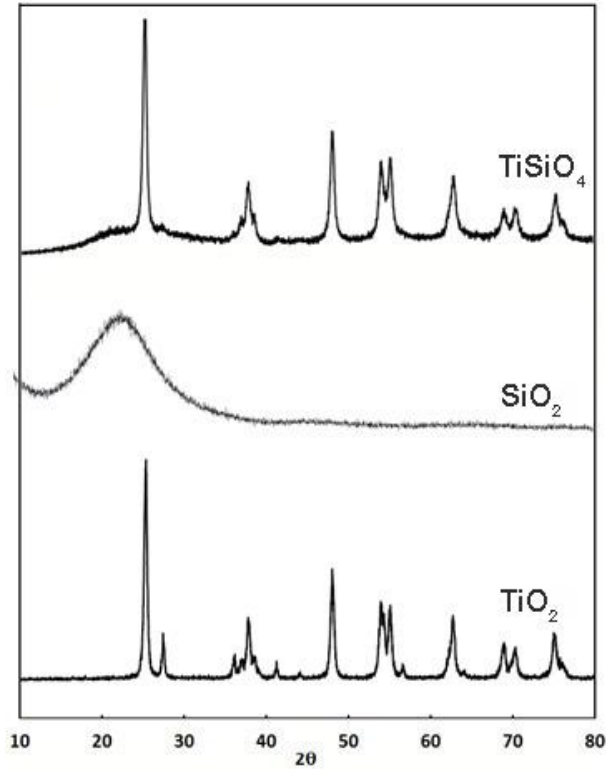


Şekil 2.18. TiO<sub>2</sub> TG eğrisi.

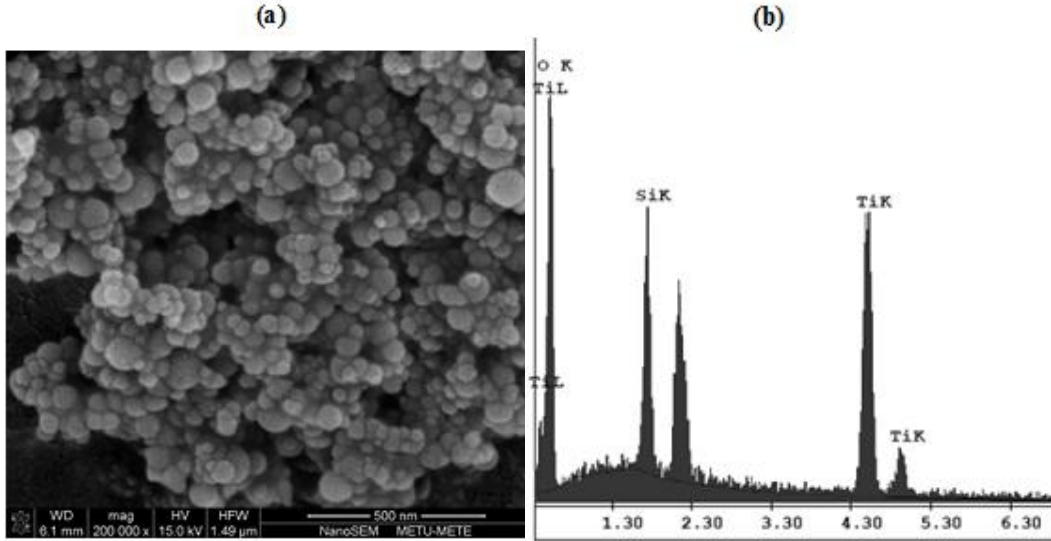
Şekil 2.18'de TiO<sub>2</sub> nanopartikülü (35 nm) için TG eğrisi verilmiştir. Partiküller 800°C'ye kadar ısıtılmış (azot atmosferinde) ve % 4.5 kütle kaybı belirlenmiştir. Bu durum parçacık yapısının absorpladığı sudan kaynaklanmaktadır.

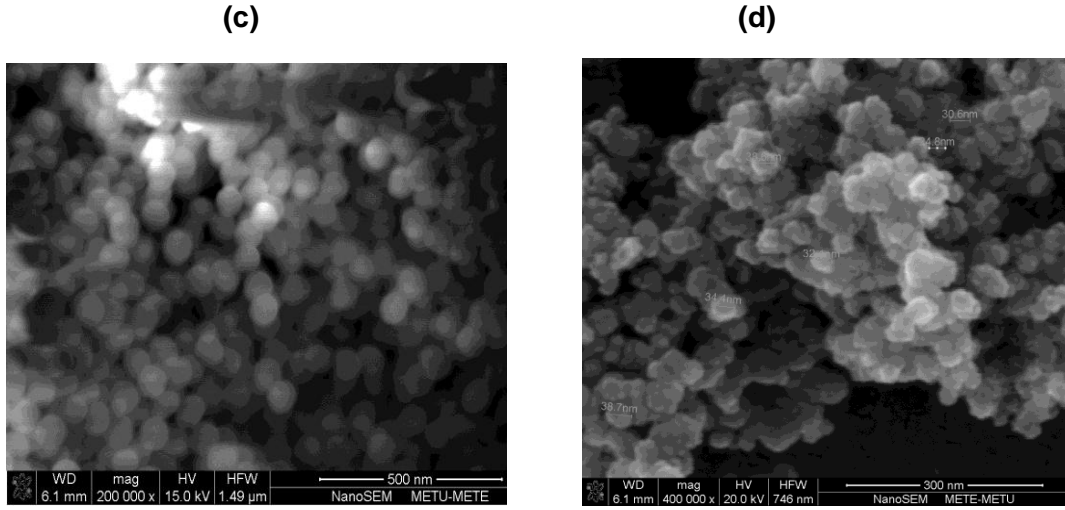
TiSiO<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin Cu-K $\alpha$  (dalga boyu 1,542 Å) ışınıyla elde edilen XRD spektrumları Şekil 2.19'da verilmektedir. Analiz sonucunda 500°C'de kalsinasyon yapılan TiSiO<sub>4</sub> nanopartiküllerinde (101), (004), (200) ve (204) anataz faz kristal düzlemine ait sırasıyla 25.24, 36.98, 48.02 ve 62.74°'de pikler belirlenmiştir. Bu pikler TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinde de görülmektedir. SiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinde  $2\theta=24^\circ$ 'de çok geniş karakteristik bir pik gözlenmiştir. TiSiO<sub>4</sub> nanopartiküllerinde  $2\theta=24^\circ$  bu karakteristik bant gözlenmektedir (ALVAREZ, 2011).

Hazırlanan SiO<sub>2</sub> ve TiSiO<sub>4</sub> nanopartiküllerinin SEM analizleri Şekil 2.20'de verilmektedir. Hazırlanan TiSiO<sub>4</sub> nanopartiküllerin boyutunun yaklaşık 30-40 nm olduğu belirlenmiştir. Şekil 2.20-b'de verilen EDXA analizi ile de TiSiO<sub>4</sub> nanopartiküllerindeki Ti ve Si saptanmıştır. Sol jel yöntemiyle hazırlanan SiO<sub>2</sub>'nin parçacık boyutu da yaklaşık olarak 50-60 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.19.  $\text{TiSiO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  ve  $\text{SiO}_2$  nanopartiküllerin XRD spektrumları



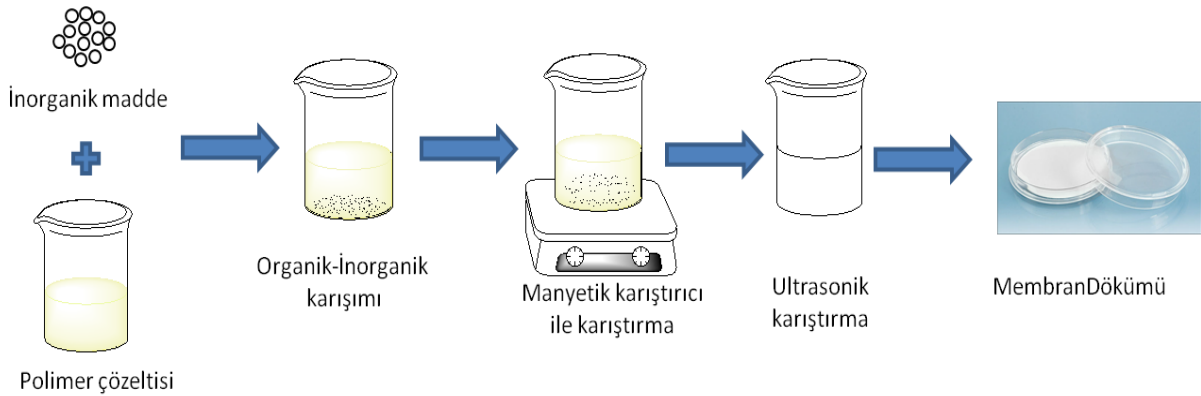


Şekil 2.20.  $\text{TiSiO}_4$  nanopartiküllerinin a)  $\text{TiSiO}_4$  SEM görüntüsü, b)  $\text{TiSiO}_4$  EDXA spektrumu, c)  $\text{SiO}_2$  SEM görüntüsü, d)  $\text{TiO}_2$  SEM görüntüsü

### 2.3. Nanokompozit Membran Hazırlanması ve Karakterizasyonları

Nanokompozit membran hazırlanmasında yeniden döküm yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde nanokompozit membran oluşumunda inorganik maddeler hazırlanan polimer çözeltisi içerisinde dağıtılmış ve elde edilen çözelti döküm yöntemiyle membran haline getirilmiştir (Şekil 2.21).

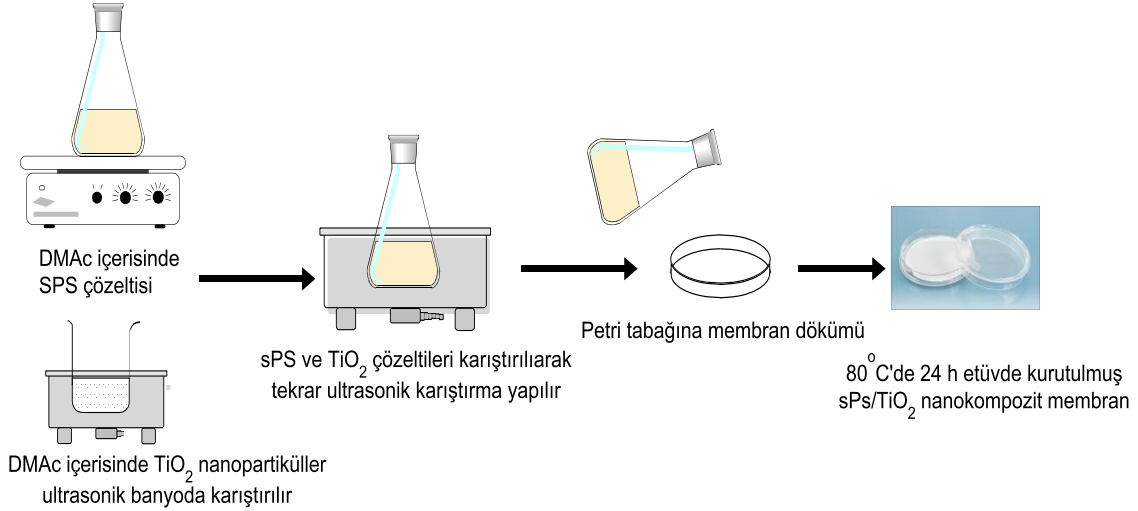
Nafion bazlı kompozit membranlarda polimer çözeltisi hazırlanırken ilk önce %15'lik Nafion çözeltisinin çözücüsü uçurulmuş daha sonra elde edilen katı polimer tekrar DMAc kullanılarak çözülmüştür (re-casting yöntemi). Polimer çözeltisi inorganik madde ile karıştırılarak ultrasonik karıştırma yapılmıştır. Daha sonra karışım petri tabaklarına dökülerek  $80^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurumaya bırakılmıştır. Burada yüksek kurutma sıcaklığı kullandığı zaman membran üzerinde kırılmalar olduğu gözlenmiş ve optimum  $80^\circ\text{C}$  kurutma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.21. Nafion bazlı nanokompozit membran hazırlanması



Kompozit membranlar hazırlanırken kullanılan inorganik madde miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla % 0-10 (ağ.) inorganik madde eklemesi yapılmıştır. % 10'un üzerine çıktığında elde edilen membranların homojenliğinde azalma olduğu belirlenmiştir.



Şekil 2.22. sPs/ $\text{TiO}_2$  nanokompozit membran hazırlanması

sPS bazlı nanokompozit membranlarda sPS (sülfolanmış polisülfon) polimerleri ve DMAc çözücüsü kullanılarak  $\text{TiO}_2$  inorganik katkı maddesi eklenerek kompozit membranlar hazırlanmıştır. Membranlar hazırlanırken % 2.5, 5 ve 10 (ağ.)  $\text{TiO}_2$  katkısı kullanılmıştır (Şekil 2.22).

### 2.3.1. Nanokompozit Membran Karakterizasyon Yöntemleri

**FTIR çalışmaları:** Hazırlanan kompozit membranların yapısının belirlenebilmesi amacıyla Fourier Transform Infrared Spektrometresi (*Bruker IFS 66/S*) kullanılmıştır. Spektrumlar  $2000-400 \text{ cm}^{-1}$  aralığında ve oda sıcaklığında  $4 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlükle elde edilmiştir. Her bir örnek için 40 tarama yapılmıştır.

**Termal analiz çalışmaları:** Isıl analizde Termogravimetrik Analiz Sistemi (TGA) (General V4.1C DuPont 2000) kullanılmıştır. Analizler,  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızında  $25-700^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında,  $100 \text{ ml}/\text{dak}$  akış hızıyla beslenen  $\text{N}_2$  atmosferinde gerçekleştirilmiştir. DSC analizleri için 5-7 mg polimer örneği alüminyum krozelere yerleştirilerek preslenmiştir. Analizler,  $10^\circ\text{C}/\text{dak}$  ısıtma hızında  $25-300^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında,  $100 \text{ ml}/\text{dak}$  akış hızıyla beslenen  $\text{N}_2$  atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

**XRD çalışmaları:** Polimerlerin X-Ray analizleri için  $100 \text{ kV}$  Phillips twin tube X-ray diffractometer (PW/1050)  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) kullanılmıştır. Ölçümler  $1^\circ \leq 2\theta \leq 120$  aralığında belirlenmiştir.

**Mekanik test:** Hazırlanan nanokompozit membranların mekanik testleri Universal mekanik test cihazı (Zwick (250 kN)) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Testler ASTM D 668–97 standardına göre yapılmıştır. Test örneklerinin boyutları 0.5×2.5 cm olarak standarta uygun olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan örnek özel tutturuculara takılmış ve testler oda sıcaklığında, su buharı ile nemlendirilme yapılarak 500 N kuvvetle ve 50 mm/dak sabit çekme hızıyla gerçekleştirilmiştir. Test boyunca çekme gerilim değerlerine karşı % uzama değerleri kaydedilmiştir. Her bir membran için en az beş adet örnek test edilmiş ve ortalama değer alınmıştır. Her bir filmin karakterizasyonu için kopma anındaki uzama (%) ve gerilme kuvveti (kN/m) değerleri incelenmiştir.

**SEM analizi:** Kompozit membranların yüzey analizi QUANTA 400F Field Emission Taramalı Elektron Mikroskobu ile belirlenmiştir. Ölçümlerde membranlar daha iyi elektriksel temas sağlanması için altın ile kaplanmıştır.

**Su tutma derecesi belirlenmesi:** Nanokompozit membranların su tutma derecelerinin belirlenmesi için membranlar ilk önce 100°C’de kurutulmuş ve kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Daha sonra membranlar 1 gece boyunca saf suda bekletilmiş ve tekrar ağırlıkları ölçülmüştür. Membranların su tutma kapasitesi Eşitlik 2.6. kullanılarak hesaplanmıştır (HORSFALL, 2002) :

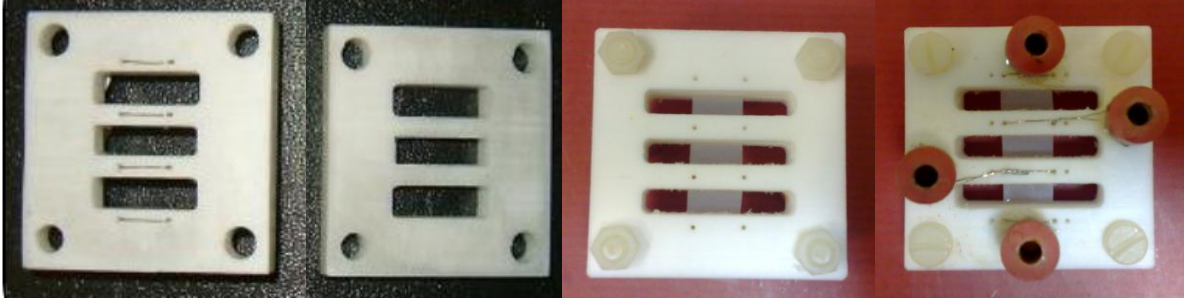
$$\text{Su Tutma Derecesi (\%)} = \frac{W_f - W_d}{W_d} \times 100 \quad (2.6)$$

Bu denklemde;  $W_f$ ; bir gece boyunca suda bekletilmiş membranın ağırlığı,  $W_d$ ; kuru membranın ağırlığıdır.

**Proton iletkenlik ölçümleri:** Membranların proton iletkenlik ölçümleri Gamry G 750 Potansiyostat sistemi kullanılarak, AC Elektrokimyasal İmpedans (EIS) tekniği ile 0.01 Hz-300 kHz frekans aralığında ölçülmüştür. Proton iletkenlik ölçümlerinde %100 nemli ortamda 4 problu ölçüm yöntem kullanılmıştır. Hazırlanan membranlar 1 × 5 cm ölçülerinde kesilerek Şekil 2.23’de verilen teflon iletkenlik hücresine yerleştirilmiştir. Hücrede elektrodlar arası mesafe 1 cm’dir. Hücre yüksek sıcaklık ölçümleri ve ölçümler süresince membranların nemli kalmasını sağlamak için bir bölme içerisine konulmaktadır (Şekil 2.24). Kullanılan frekans aralığında membranın direnci ohm yasasına uygun olduğu varsayımı ile Eşitlik 2.7 kullanılarak proton iletkenlik değerleri hesaplanmıştır.

$$\sigma = \frac{1}{r} \times \frac{d}{A} \quad (2.7)$$

burada,  $\sigma$ ; proton iletkenlik değerini,  $d$ ; iki Pt elektrot arasındaki uzaklığı (1 cm),  $r$ ; membran direncini ve  $A$ ; membran kesit alanını göstermektedir.



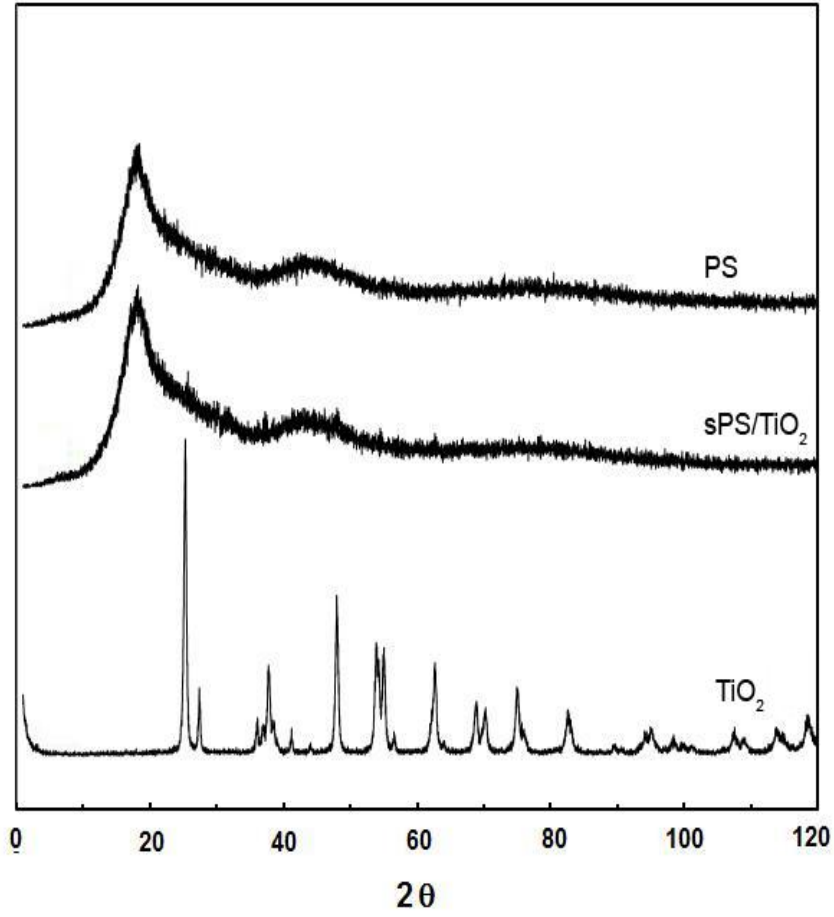
Şekil 2.23. Proton iletkenlik hücresi



Şekil 2.24. Proton iletkenlik ölçüm sistemi

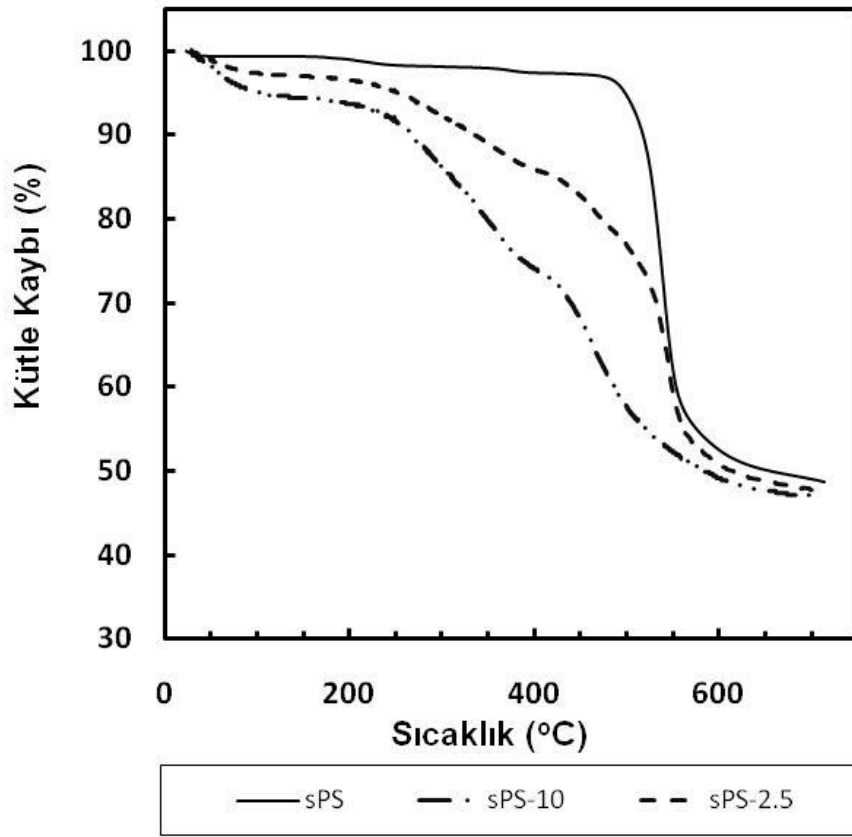
### 2.3.2. sPS-TiO<sub>2</sub> Nanokompozit Membran Karakterizasyon Sonuçları

Projede, sPS-TiO<sub>2</sub> nanokompozit membran mikro yapısı XRD analizi ile incelenmiş ve membran yapısına eklenen TiO<sub>2</sub>'den kaynaklanan kristalik pikler olduğu saptanmıştır (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. sPs, sPS/TiO<sub>2</sub> (%10 TiO<sub>2</sub>) ve TiO<sub>2</sub> XRD spektrumları

sPS/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membran ısı özellikleri TGA analizi ile incelenmiştir. Şekil 2.26'da sPS/TiO<sub>2</sub> örneklerinin TGA eğrileri verilmiştir. Yapıya eklenen TiO<sub>2</sub> ile birlikte 3 basamaklı bozunma belirlenmiştir. Birinci bölgede polimer yapısındaki su uzaklaşması, 2 bölgede 200-400°C sıcaklık aralığında yapıdaki -SO<sub>3</sub>H gruplarının bozunması gözlenmektedir. 3. bölgede ise ana zincir bozunması belirlenmiştir. Çalışmada nanokompozit membranların ısıl kararlılıklarının PEM yakıt pili çalışma şartlarına uygun olarak belirlenmiştir.



Şekil 2.26. SPS/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranların TG eğrileri

Tablo 2.4. SPS/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranların su tutma derecesi ve proton iletkenlik değerleri

Membran	Su tutma (%)	% TiO <sub>2</sub> (ağ.)	Proton İletkenlik, (S/cm)		
			30°C	50°C	90°C
sPS	33	0	0.014	0.065	0.120
sPS-2.5	3	2.5	0.015	0.062	0.117
sPS-5.0	32	5.0	0.013	0.059	0.112
sPS-10	29	10.0	0.012	0.061	0.098

SPS/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranların su tutma dereceleri yapıya eklenen TiO<sub>2</sub> miktarı ile azalma göstermiştir. Bu durumun yapıdaki inorganik maddelerin membran serbest hacmini ve şişme kapasitesini azaltmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar PEM yakıt pili performansı için yeterli derecededir. Proton iletkenlik ölçümleri 30, 50 ve 90°C'de % 100 nemli koşullarda gerçekleştirilmiştir. Beklenildiği gibi sıcaklığın artmasıyla proton

iletkenliklerinde artış gözlenmiştir. Maksimum proton iletkenliği 0.12 S/cm olarak 90°C'de elde edilmiştir.

Kompozit membranlar % 15 Nafion çözeltisi (EW= 1100 g/mol, Ion Power, USA), sPS polimeri ve nanopartiküller TiO<sub>2</sub> kullanılarak yeniden döküm yöntemiyle *N,N* Dimetil asetamid çözücüsü (DMAc) ile hazırlanmıştır.

### 2.3.3. Nafion Bazlı Nanokompozit Membran Karakterizasyon Sonuçları

#### 2.3.3.1. Nafion-TiO<sub>2</sub> Nanokompozit membranlar

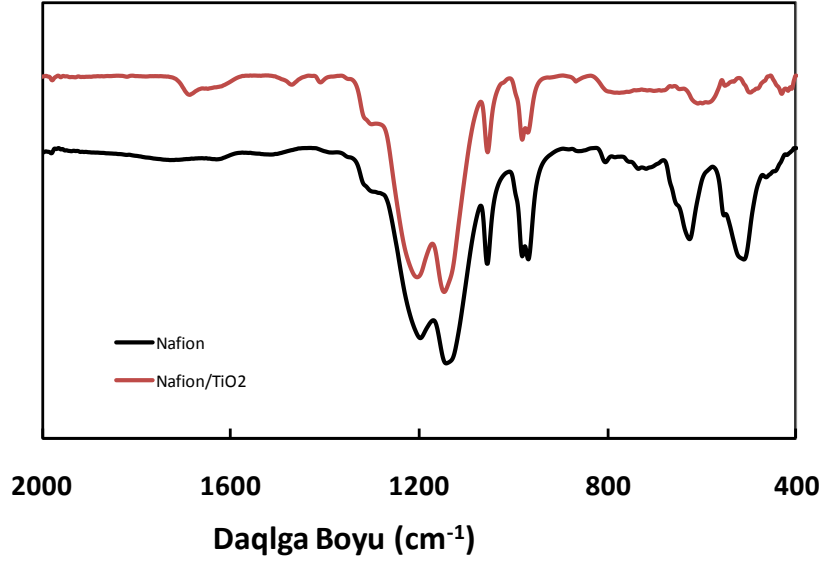
Proje kapsamında ilk olarak Nafion/TiO<sub>2</sub> kompozit membran çalışmaları yapılmış ve ağırlık % 10 TiO<sub>2</sub> içeren Nafion/TiO<sub>2</sub> membranlar hazırlanmıştır. 2. gelişme raporu döneminde kullanılan TiO<sub>2</sub> miktarının kompozit membranlar üzerindeki etkisinin incelenmesi için % 0-10 (ağırlık) aralığında TiO<sub>2</sub> eklemesi yapılmış ve TiO<sub>2</sub> oranının kompozit membran özelliklerine ve tekli PEM yakıt pili performansı üzerine etkisi incelenmiştir. Tablo 2.5'de farklı TiO<sub>2</sub> içeriklerinde hazırlanan kompozit membranların ısıl, mekanik özellikleri ve farklı sıcaklıklarda proton iletkenlik değerleri verilmiştir.

Tablo 2.5. Farklı oranlarda TiO<sub>2</sub> içeren Nafion/TiO<sub>2</sub> membranların ısıl, mekanik özellikleri ve farklı sıcaklıklarda proton iletkenlikleri

Membran	TiO <sub>2</sub> % (ağırlık)	Isıl özellikler			Mekanik Özellikler		Proton İletkenlik, (S/cm)			
		T <sub>d,1</sub> (°C)	T <sub>d,2</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	Uzama (%)	Kopma Gerilimi (MPa)	25°C	50°C	70°C	90°C
<b>Nafion</b>	0	355	465	105	277	26.4	0.130	0.185	0.208	0.227
<b>NT-2.5</b>	2.5	352	487	122	105	11.5	0.115	0.198	0.251	0.282
<b>NT-5.0</b>	5.0	354	494	127	57	10.3	0.109	0.194	0.248	0.279
<b>NT-7.5</b>	7.5	353	492	131	41	9.2	0.103	0.191	0.239	0.268
<b>NT-10</b>	10.0	353	491	134	28	8.0	0.099	0.188	0.233	0.264

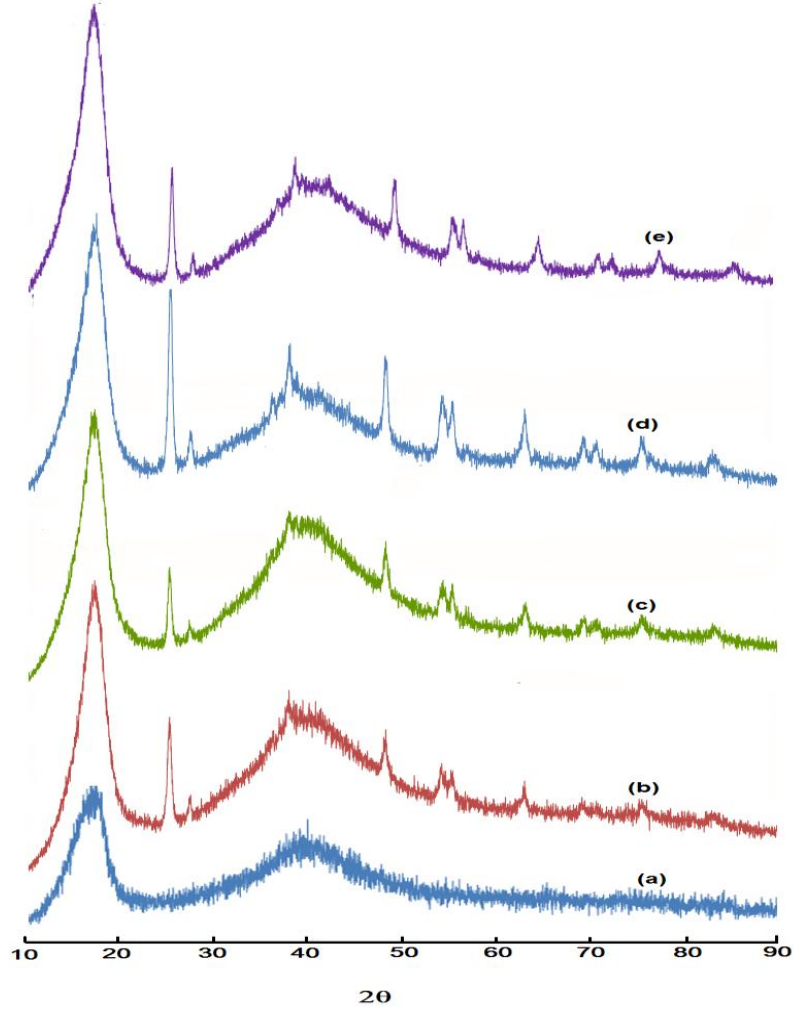
Tablo 2.5'de kompozit membranların oda sıcaklığında % 55 nemlilikte incelenen mekanik özellikleri verilmiştir. Nafion membran için kopma gerilimi ve uzama değerleri sırasıyla 26.4 MPA ve % 277 olarak belirlenmiştir. Membran yapısındaki TiO<sub>2</sub> miktarının artırılması ile membranların kopma gerilimi değerlerinde düşme belirlenmiştir. Ancak elde edilen sonuçlar membranların PEM yakıt pili uygulamaları için fazlasıyla yeterli sonuçlardır.

Hazırlanan Nafion/TiO<sub>2</sub> kompozit membranların yapısal analizi FTIR ile yapılmıştır (Şekil 2.27). Nafion membran ait karakteristik bantlar sırasıyla; 642 cm<sup>-1</sup> (-CF<sub>2</sub> eğilme), 530 cm<sup>-1</sup> (-CF<sub>2</sub> bükülme), 985 cm<sup>-1</sup> (C-O-C gerilim), 1060 cm<sup>-1</sup> (-SO<sub>3</sub>H simetrik gerilim), 1152 cm<sup>-1</sup> (-CF<sub>2</sub> gerilim) ve 1254 cm<sup>-1</sup> (-SO<sub>3</sub>H asimetric gerilim) olarak belirlenmiştir (HANNON, 1969; ZERBI, 1973). Kompozit membran FTIR spektrumunda 500-800 cm<sup>-1</sup>'de yapıdaki TiO<sub>2</sub>'den kaynaklanan Ti-O-Ti gerilim piki bulunmuştur (DI NOTO, 2007).



Şekil 2.27. Nafion ve Nafion/TiO<sub>2</sub> kompozit membran FTIR spektrumu

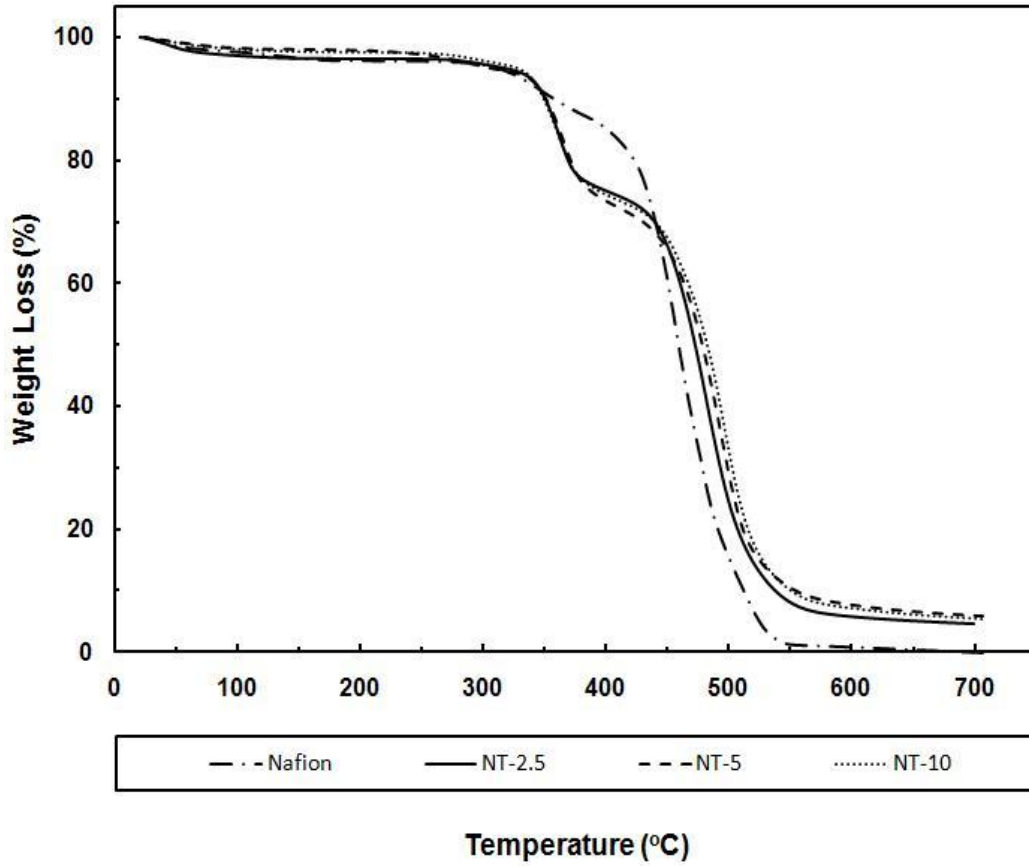
Farklı oranlarda TiO<sub>2</sub> içeren Nafion/TiO<sub>2</sub> kompozit membranların ve Nafion membranın XRD spektrumları incelendiğinde membrana eklenen TiO<sub>2</sub>'ye ait 25.34°, 37.72° ve 48.02°'de karakteristik pikler belirlenmiştir (Şekil 2.28). Yapıdaki inorganik madde miktarının değiştirilmesiyle kompozit membran kristalite yapısında çok fazla değişim gözlenmemiştir.



Şekil 2.28. Farklı oranlarda TiO<sub>2</sub> içeren Nafion/TiO<sub>2</sub> membranların XRD spektrumları a) Nafion, b) NT-2.5, c) NT-5, d) NT-10

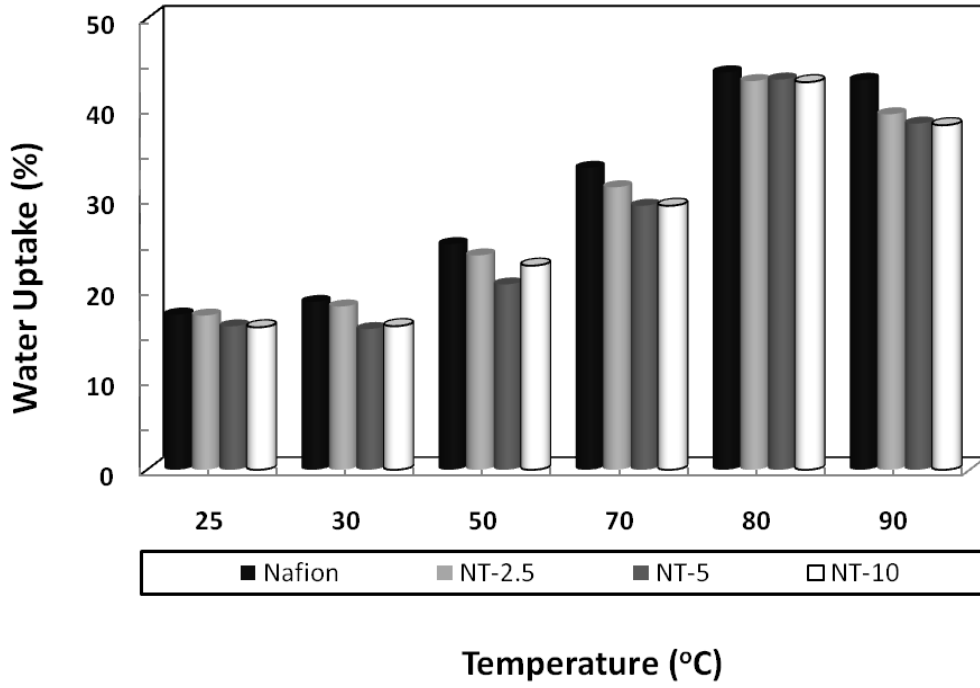
Nafion/TiO<sub>2</sub> kompozit membranların Şekil 2.29'da verilen TGA eğrileri incelendiğinde kompozit membranların 300°C'ye kadar ağırlıklarının ~90'ını korudukları belirlenmiştir. Nafion membranda 50–200°C, 200–400°C ve 400–550°C sıcaklık aralıklarında birincisi yapıda absorplanan suyun uzaklaşmasına, ikincisi yapıdaki -SO<sub>3</sub>H gruplarının bozunmasına ve üçüncüsü ana zincir bozunmasına karşılık gelen üç farklı kütle kaybı bölgesi belirlenmiştir. Kompozit membranlarda ısıl bozunma nafion membrana benzerlik göstermektedir ancak ana zincir bozunma sıcaklıkları yapıya eklenen TiO<sub>2</sub> miktarının artmasıyla artış göstermiştir. Bu durum Nafion ana yapısı ve TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin kuvvetli etkileşiminden kaynaklanmaktadır.





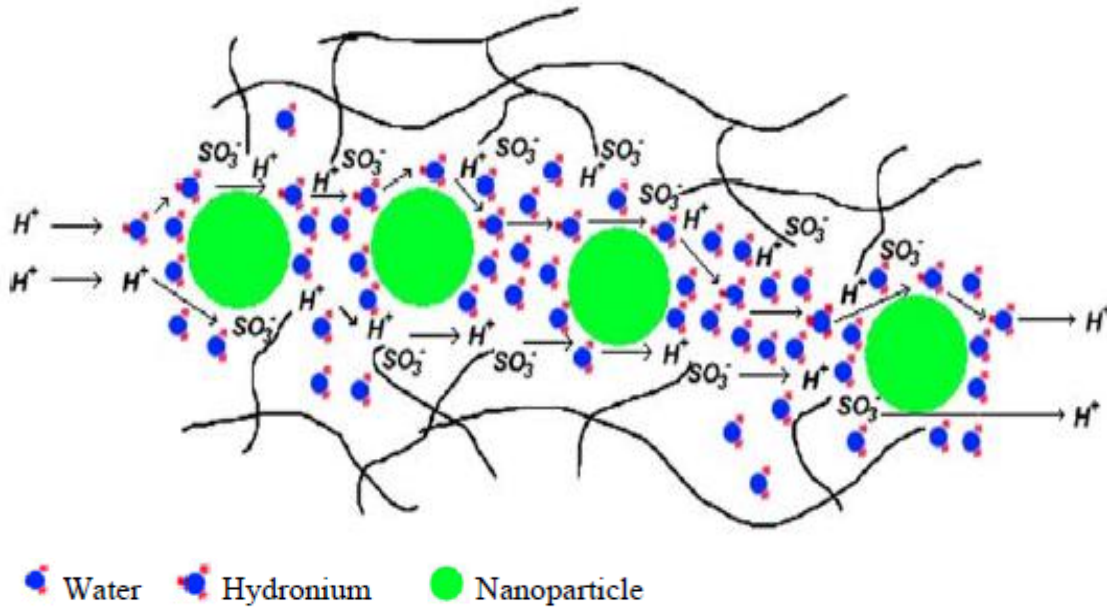
Şekil 2.29. Farklı oranlarda TiO<sub>2</sub> içeren Nafion/TiO<sub>2</sub> membranların TGA eğrileri

PEM yakıt pili performansını etkileyen en önemli parametrelerden bir tanesi membranların su tutma dereceleridir. Şekil 2.30'da membranların su tutma derecelerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Membrana eklenen TiO<sub>2</sub> miktarının artmasıyla membranların su tutma derecelerinde azalma belirlenmiştir. Bu durum TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin membran yüzeyi ile yaptığı hidrojen bağlarından kaynaklandığı belirlenmiştir (DENG, 1998; CROCE, 1998). Nafion yapısındaki hidrofilik SO<sub>3</sub>H gruplarının maskelenmesinden dolayı TiO<sub>2</sub> miktarının artırılması su tutma derecesini düşürmüştür. Çalışmada membran yapısına eklenen TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri hidroskobik yapılarından dolayı yüksek sıcaklıklarda membran yapısındaki suyun kaybolmasını azaltmaktadır.



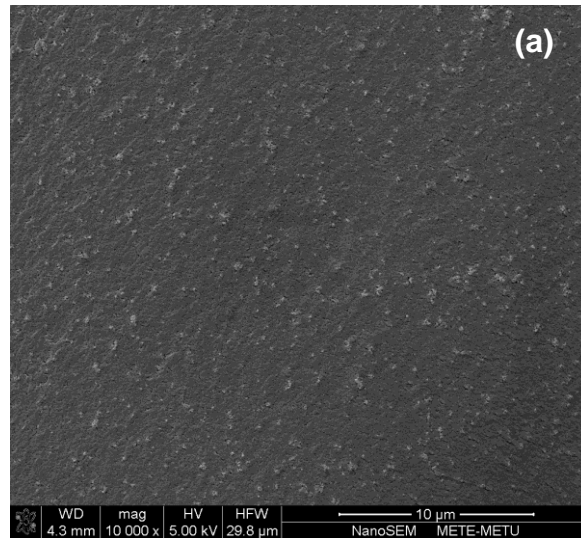
Şekil 2.30. Farklı oranlarda  $TiO_2$  içeren Nafion/ $TiO_2$  membranların su tutma derecelerinin sıcaklıkla değişimi

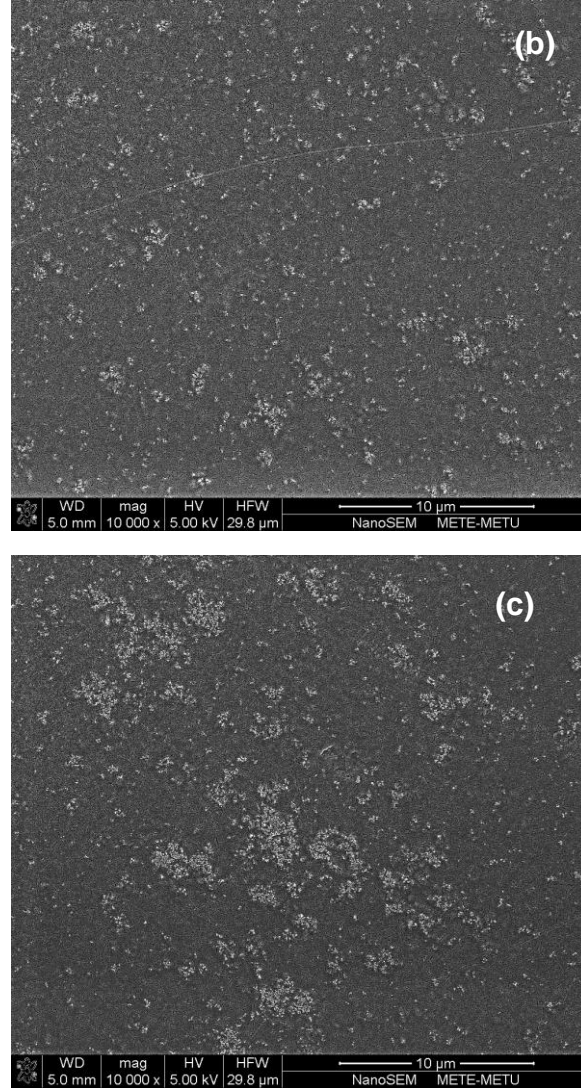
Membranların proton iletkenlik ölçümleri % 100 nemli ortamda 4 noktalı impedans analizi ile farklı sıcaklıklarda belirlenmiştir. Tablo 2,5’de membranların proton iletkenlikleri 25, 50, 70 ve 90°C’de verilmiştir. Membran içerisindeki protonların hareketinde sıcaklık önemli bir rol oynamakta ve sıcaklığın artırılması ile birlikte proton iletkenlikleri artmaktadır. Oda sıcaklığında yapıya eklenen  $TiO_2$  ile birlikte membran proton iletkenliğinde düşme belirlenmiştir. Ancak sıcaklığın artırılması ile birlikte membranların proton iletkenlikleri artmış ve en yüksek proton iletkenliği % 2.5  $TiO_2$  içeren kompozit membranda elde edilmiştir. Daha yüksek  $TiO_2$  katkısı kullandığında inorganik maddelerin membran üzerinde farklı yerlere kümelenmelerinden dolayı membran bariyer özelliği artmakta ve proton iletkenliği düşmektedir.



Şekil 2.31. Nanokompozit membranda proton transfer mekanizması

Proton iletkenlik çalışmaları sonucunda kompozit membranların proton iletkenlikleri 50-90°C sıcaklık aralığında Nafion'dan yüksek elde edilmiştir. Nafion membranda proton aktarım mekanizması membran yapısında bulunan ve su absorplayan  $-\text{SO}_3\text{H}$  grupları üzerinden olmaktadır. Yüksek sıcaklıklara çıktığında membran yapısındaki suyun azalması nedeniyle membran performansı azalmaktadır. Kompozit membranlarda yüksek sıcaklıklarda azalan ve daralan su kanallarının yerini hidroskopik inorganik partiküller doldurmakta ve proton aktarımı bu partiküller üzerinden de ilerlemektedir (Şekil 2.31).





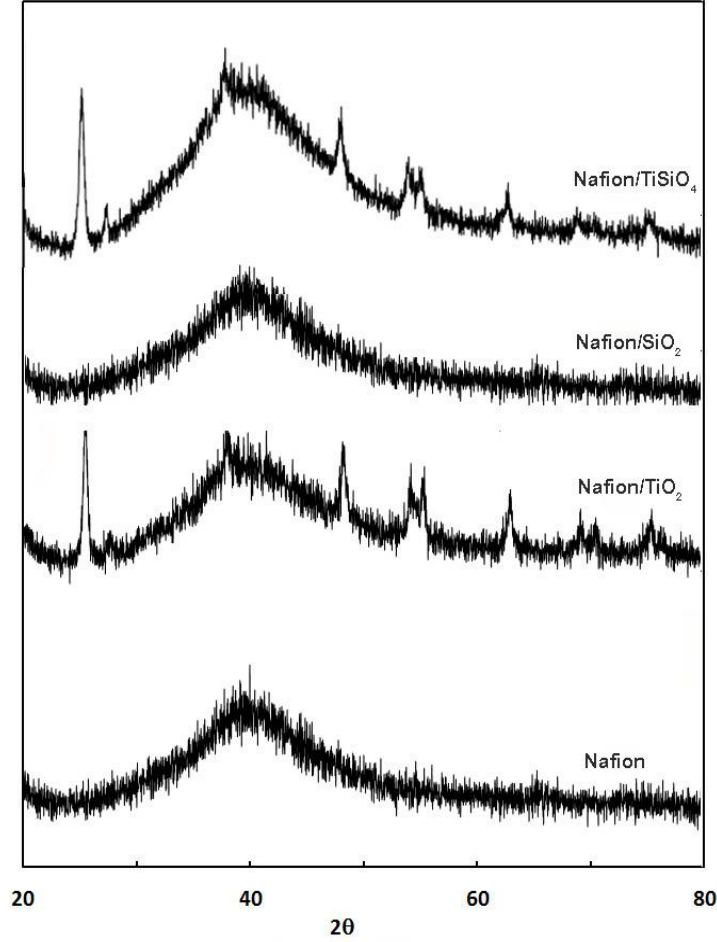
Şekil 2.32. Nafion/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranların SEM görüntüleri a) NT-2.5, b) NT-5, c) NT-10

Nafion/TiO<sub>2</sub> nanokompozit SEM görüntüleri incelendiğinde % 2.5 TiO<sub>2</sub> içeriğine sahip nanokompozit membranların oldukça homojen oldukları görülmektedir. TiO<sub>2</sub> miktarı arttıkça membran üzerinde inorganik madde kümelenmeleri meydana geldiği ve homojenlikte azalma olduğu gözlenmiştir.

### 2.3.3.2. Nafion/SiO<sub>2</sub> ve Nafion/TiSiO<sub>4</sub> Nanokompozit membranlar

Proje kapsamında, Nafion/TiO<sub>2</sub> membranlarla yapılan çalışmalarda yapılan çalışmalarda % 2.5-10 inorganik madde miktarı içeri incelendiğinde maksimum performans %2.5 inorganik madde içeriğinde olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle Nafion/SiO<sub>2</sub> ve Nafion/TiSiO<sub>4</sub> membranların hazırlanmasında ağırlıkça % 2.5 olarak kullanılmıştır. 10'un üzerine çıktığında elde edilen membranların homojenliğinde azalma olduğu belirlenmiştir.

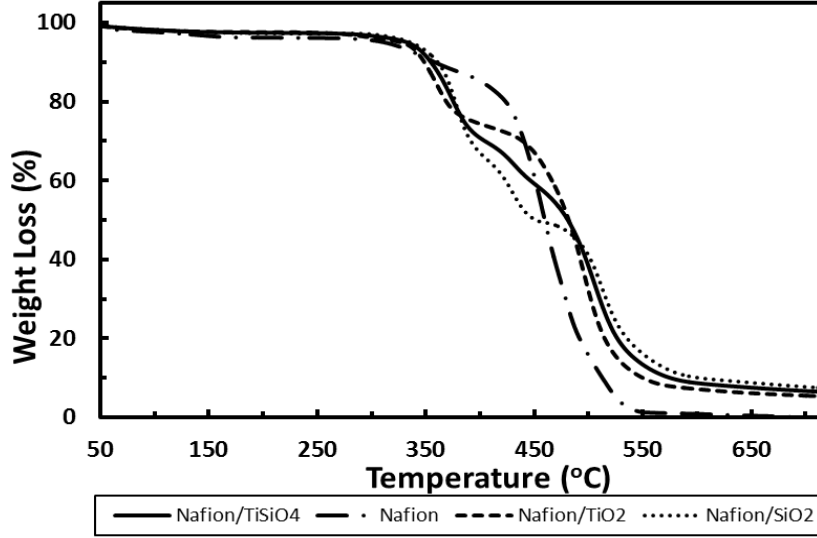
Nafion ve Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membran XRD spektrumları Şekil 2.32'de Nafion/TiO<sub>2</sub> ve Nafion/SiO<sub>2</sub> kompozit membranlar ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Nafion membran 38.3° (2θ) değerinde karakteristik pik gösterirken (CELE, 2009) Nafion/TiSiO<sub>4</sub> ve Nafion/TiO<sub>2</sub> membranlar buna ek olarak 25.24, 36.98, 48.02 ve 62.74° de pikler göstermiştir. Nafion/SiO<sub>2</sub> kompozit membranda sadece Nafion'a ait pik 38.3° (2θ)'de belirlenmiştir. Bu durum SiO<sub>2</sub>'nin amorf yapısından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.33. Nafion ve Nafion bazlı kompozit membranların XRD spektrumları

Nafion/TiSiO<sub>4</sub> kompozit membran ısı analiz sonucu Şekil 2.33'de Nafion, Nafion/TiO<sub>2</sub> ve Nafion/SiO<sub>2</sub> ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Tüm membranlar 300°C'te kadar ağırlıklarının %90'ını korumuştur. Nafion membran 3 basamaklı kütle kaybı göstermektedir. İlk kütle kaybı 50-200°C aralığında membrandaki nemin uçmasına bağlı olan kütle kaybıdır. İkinci kütle kaybı bölgesi 200-400°C aralığında membran yapısındaki -SO<sub>3</sub>H gruplarının bozunmasına bağlı olan kütle kaybıdır. 400-550°C sıcaklık aralığında ise Nafion membran perfloro karbon ana zinciri bozunmasına bağlı olan kütle kaybı görülmektedir (SAMMS, 1996). Kompozit membranların ısı davranışları Nafion membran ile benzerlikler göstermektedir, sadece polimer ana zincir bozunması daha yüksek sıcaklıklara kaymıştır. Bu

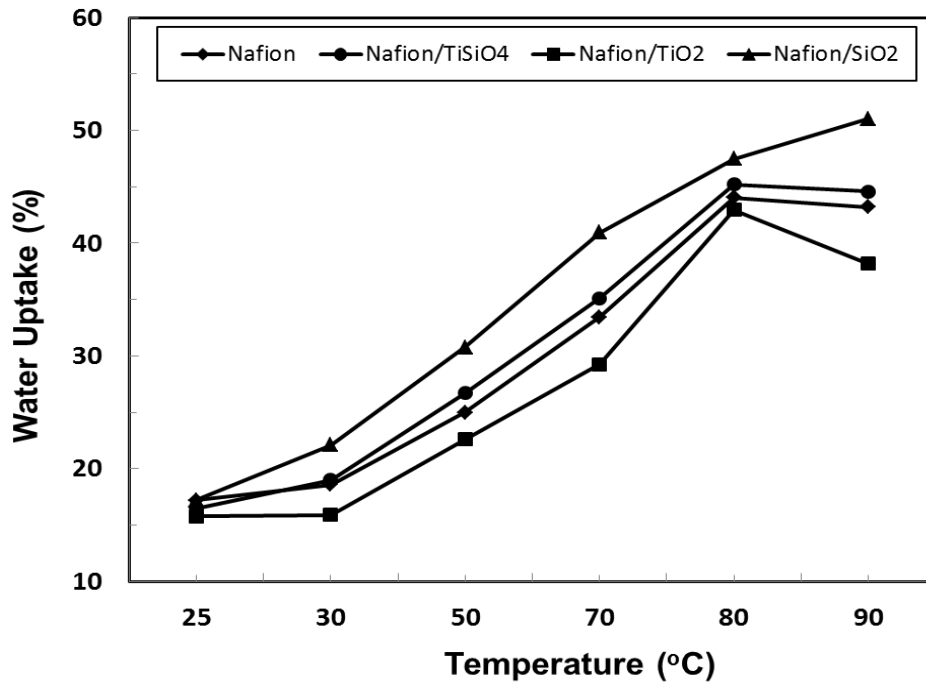
sonuç Nafion ve inorganik malzemeler arasında kuvvetli bir etkileşim olduğunu göstermektedir ve Nafion bazlı kompozit membranların ısıl kararlılıkları Nafion membrandan yüksek elde edilmiştir.



Şekil 2.34. Nafion ve Nafion bazlı kompozit membranların TGA eğrileri

Nafion/TiSiO<sub>4</sub> kompozit membranların 25-90°C sıcaklık aralığındaki su tutma dereceleri Şekil 2.34'de Nafion membran, Nafion/TiO<sub>2</sub> ve Nafion/SiO<sub>2</sub> kompozit membranları ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Kompozit membranların su tutma dereceleri tüm sıcaklıklarda Nafion membrandan daha yüksek gözlenmiştir. Membran yapısına eklenen inorganik katkı maddelerimembranların su tutma kapasitelerini geliştirmiş ve polimer matris ile absorplanan su molekülleri arasında kuvvetli etkileşim sağlanmıştır. Membran fazla su absorpladığında polimer yapısındaki -SO<sub>3</sub>H grupları daha büyük su ile absorplanmış iyonik gruplar oluşturmakta ve membran proton iletkenliği artmaktadır. Membranların su tutma dereceleri beklenildiği gibi sıcaklıkla artış göstermiştir (WANG, 2002).

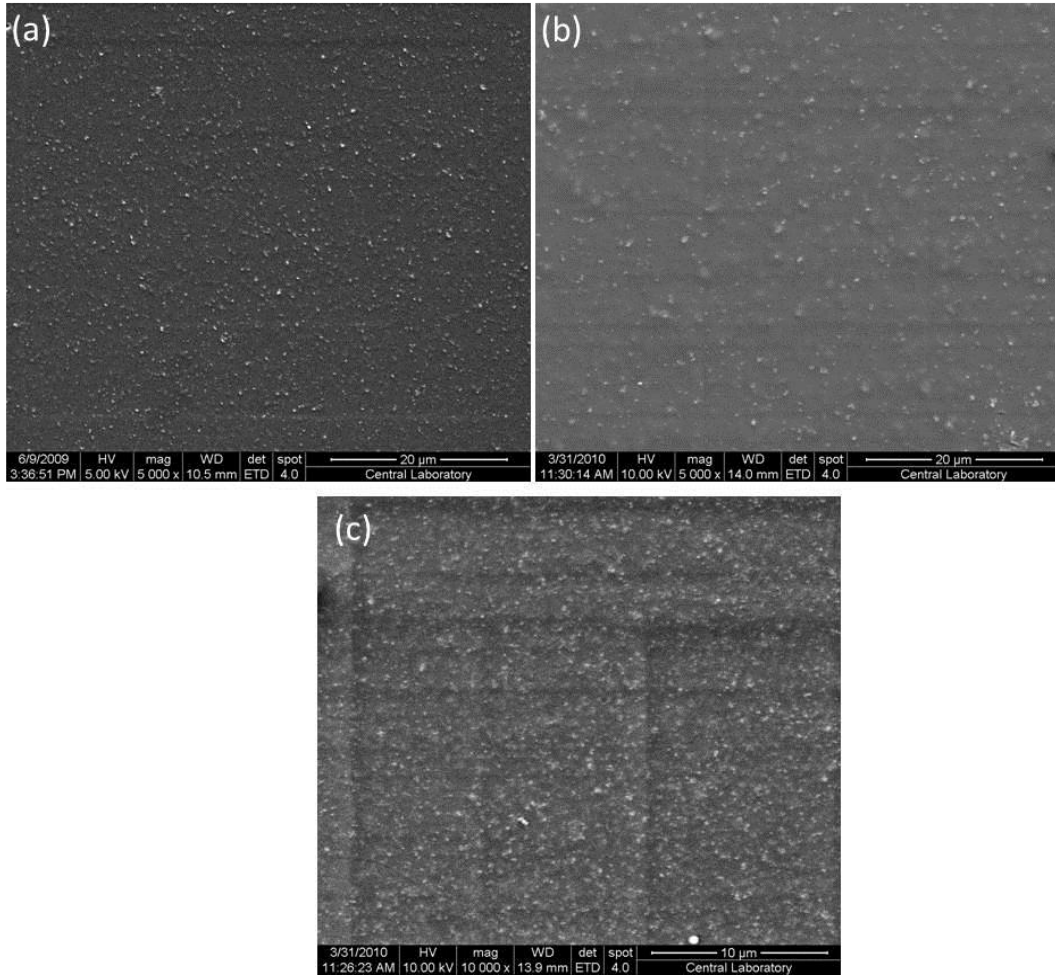
Nafion/TiSiO<sub>4</sub> kompozit membran proton iletkenlik değerleri Tablo 2.6'da %100 nemli koşullarda belirlenmiştir. Yapıya eklenen inorganik malzeme Nafion membran proton iletkenliğini arttırmaktadır. Bu sonuç yapıya eklenen inorganik maddenin homojenliğinin iyi olduğunu ve membran hidrofilitésinin arttığını göstermektedir. Membran yapısına eklenen inorganik maddeler polimer matris içerisindeki iyonik kümeler arasındaki etkileşimi arttırmakta ve proton iletimi için yeni yollar sağlamaktadır. Maksimum proton iletkenliği Nafion/TiSiO<sub>4</sub> membran yapısında elde edilmiştir.



Şekil 2.35. Nafion ve Nafion kompozit membranların 25-90°C sıcaklık aralığında su tutma dereceleri.

Tablo 2.6. Nafion ve Nafion /inorganik madde kompozit membranların farklı sıcaklıklarda proton iletkenlikleri

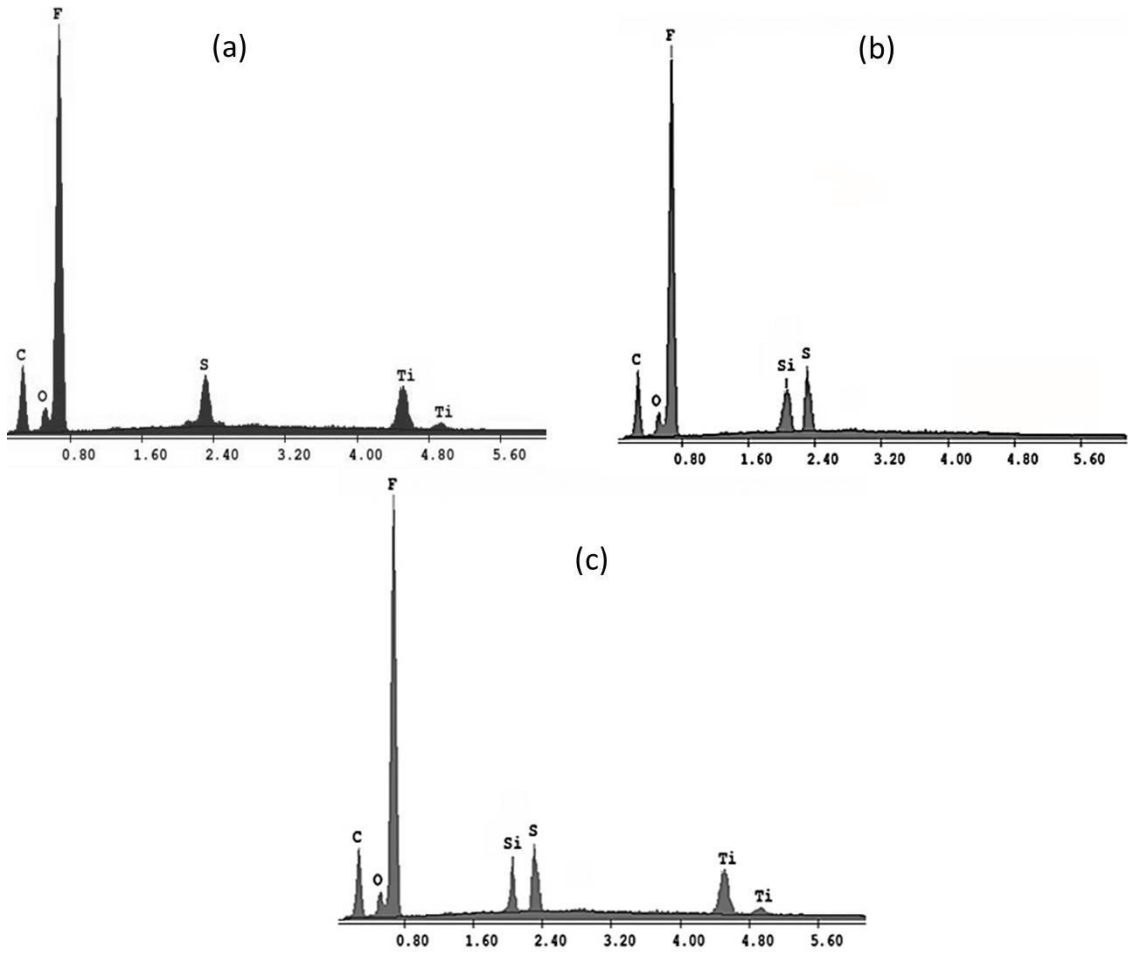
Membran	Proton İletkenliği (S/cm)			
	25 (°C)	50 (°C)	70 (°C)	90 (°C)
<b>Nafion</b>	0.130	0.185	0.208	0.227
Nafion/TiO <sub>2</sub>	0.099	0.188	0.233	0.264
Nafion/SiO <sub>2</sub>	0.105	0.182	0.229	0.259
Nafion/TiSiO <sub>4</sub>	0.112	0.177	0.249	0.288



Şekil 2.36. a) Nafion/TiO<sub>2</sub>, b) Nafion/SiO<sub>2</sub> ve c) Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membran SEM görüntüleri

Şekil 2.36'da kompozit membranların SEM görüntüleri verilmiştir. Membranların % 2.4 inorganik katkı maddesi içeriğiyle oldukça homojen oldukları belirlenmiştir. Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membran EDXA analizi ile Nafion membrana ait C, F, S ve O, inorganik TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub>'ye ait Si ve Ti belirlenmiştir. Benzer pikler Nafion/TiO<sub>2</sub> ve Nafion/SiO<sub>2</sub> membranları için Şekil 2.37'da elde edilmiştir.





Şekil 2.37. a) Nafion/TiO<sub>2</sub>, b) Nafion/SiO<sub>2</sub> ve c) Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membran SEM görüntüleri

### **3. ELEKTROKATALİZÖRLERİN HAZIRLANMASI**

Polimer elektrolit membranlı (PEM) yakıt pillerinin en önemli kısmı yarı reaksiyonların ve proton iletiminin meydana geldiği membran elektrot (MEA) yapılarıdır. Yarı reaksiyonların meydana geldiği elektrotlar çoğunlukla karbon destekli platin (Pt) katalizörlerdir. Kullanılan bu katalizörlerin aktivitelerinin iyi olması yüksek yakıt pili performansı açısından çok önemlidir. Pt' nin destek malzemesi ile kullanılması katalizörün yüzey alanını artırmaktadır. Yaygın olarak kullanılan karbon destekleri karbon siyahı ve aktif karbondur. Son zamanlarda yürütülen araştırmalarda yeni geliştirilen karbon desteklerinden bazıları; karbon nano borular, nano sarmallar, içi boşluklu karbon nano parçacıklar, dizili gözenekli karbonlar, dizili karbon çubuklar ve karbon nano tüplerdir. Kullanılan bu desteklerin hepsinde aranan özellikler yüksek yüzey alanı, iyi iletkenlik ve iyi bir nanoparçacık dağılımı sağlayabilecek por yapısıdır. PEM yakıt pillerinde kullanılmak üzere; yüksek yüzey alanına sahip olan, metal parçacıkların yüklenmesine ve sonuç olarak parçacıkların düzgün dağılımına olanak sağlayan destek malzemesi sentezi çok önemlidir. İçi boşluklu mezo gözenekli kabuk yapıları karbon (HCMS) yapıları ile ilgili literatürde az bilgiye rastlanmaktadır. HCMS karbonun getirdiği avantajlardan birisi, yapısındaki boşluklar sayesinde gaz akışının rahatça sağlanması ve bir diğeri de yüksek yüzey alanı sayesinde istenilen kimyasal aktivasyonun gerçekleştirilebilmesidir.

#### **3.1. Karbon Destek ve Elektrokatalizör Hazırlanması**

Bu çalışmada HCMS (içi boşluklu mezo gözenekli kabuk yapıları) karbon desteği sentezlenmiştir. Mezo gözenekli karbon yapıları ilk önce silika örnekleri hazırlanarak oluşturulmaktadır. Silika örneklerinin sentez koşulları değiştirilerek fiziksel yapısı (yüzey alanı, gözenek boyutu) kontrol edilebilmektedir. Bu sayede sentezlenecek olan karbon desteklerinin gözenek boyutları ve yüzey alanı gibi özellikleri geliştirilebilmektedir. Sentezlenen karbon destek malzemelerinin gözenek boyutlarının metal parçacık (platin parçacıklarının) yüklenmesine daha uygun hale getirilmesi için ilk olarak sentez koşullarının optimizasyonu yapılmıştır. Daha sonra hazırlanan karbon destekler üzerine Pt nanoparçacıkları mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak elde edilmiştir.

##### **3.1.1. Deneysel Yöntem**

###### **3.1.1.1. Karbon destek malzemesi ve platin yüklenmiş elektrokatalizörlerin hazırlanması**

PEM yakıt pillerinde katalizör kısmında kullanılmak üzere yüksek yüzey alanına sahip gözenekli yapıda karbon destek malzemeleri sentezlenmiştir. Bu kapsamda HCMS (içi

boşluklu mezo gözenekli) karbon desteği sentezi yapılmıştır. HCMS karbon desteğini sentezlerken öncelikle SCMS (katı korlu mezo gözenekli) silika örneği hazırlanmakta ve şablon olarak kullanılmaktadır daha sonra HCMS sentezine geçilmektedir.

## **Kullanılan Kimyasallar**

### **Silika Malzemesi Sentezi;**

Sürfaktan (yüzeyi aktif edici madde):Octadecyltrimethoxysilane, C18TMS (90% tech., Aldrich)

Silika Kaynağı:Tetraethyl orthosilicate, TEOS (Aldrich)

Diğerleri:Etanol, Amonyum Hidroksit, NH<sub>4</sub>OH, (~28-30%, Acros)

### **Karbon destek malzemesi sentezi**

Karbon Kaynağı: Fenol (99.5%, Merck),\_Paraformaldehit (95%, Merck),\_Divinilbenzen

Diğerleri: Sodyum Hidroksit (95-100.5%, J.T.Baker),\_Aluminum Chloride Hexahydrate (99%, Fluka), HF (48 %), Azobisisobutyronitril

**Elektrokatalizör hazırlanması:** Etilen glikol, Hidrojen heksakloroplatinat (IV) hidrat, (99.9%,Aldrich), Paladyum klorür

Sentezler boyunca kullanılan Gazlar: N<sub>2</sub>, kuru hava, O<sub>2</sub>.

### **Silika Örneklerinin Sentezi**

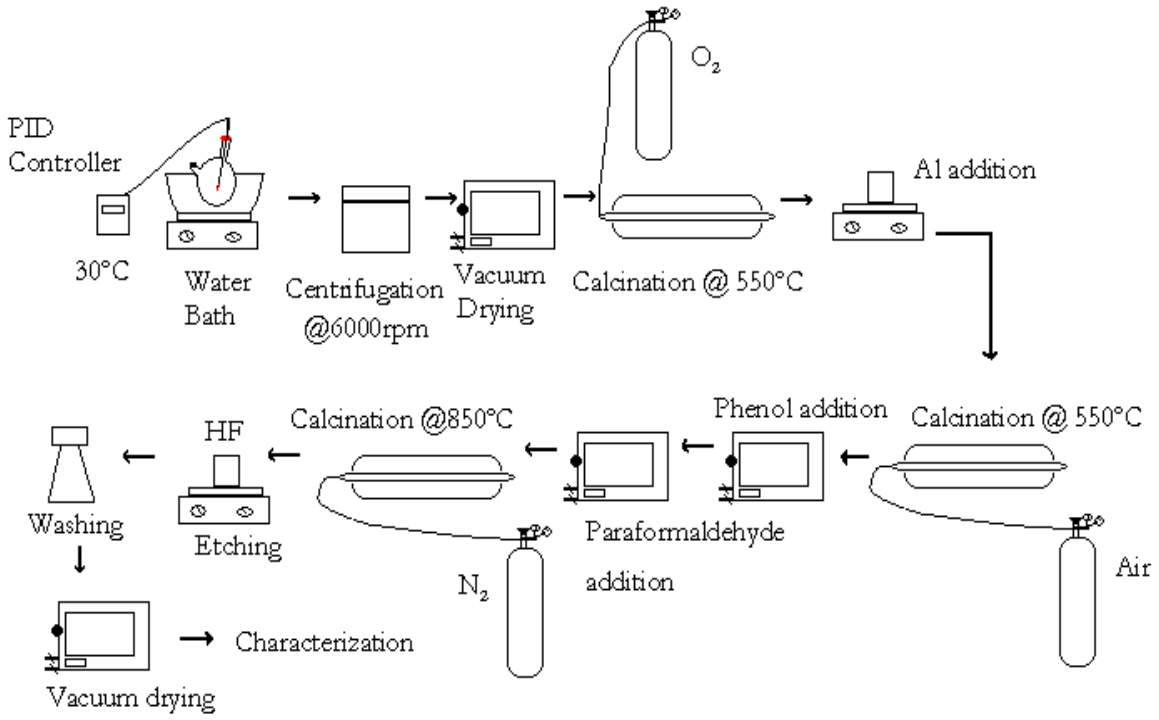
Silika sentezi için iki farklı yol izlenmiştir. Yöntem 1 de karbon sentezi için şablon olarak kullanılacak olan silika örneklerinin sentezinde değişik silika kaynakları ve yüzey aktifleştirici kimyasallar kullanılabilir. Böylelikle elde edilecek olan silika örneklerinin yapısal özellikleri değiştirilerek daha farklı formlarda karbon destekleri elde edilebilmektedir. Bu çalışmada, örnek bir silika şablonu sentezi hazırlamak için silika kaynağı olarak Tetraetilortosilikat (TEOS) adlı kimyasal alkolik çözelti içerisinde belli bir sıcaklıkta 30°C' de manyetik karıştırıcıda karıştırılması ile başlar. Monomerlerin hidrolizi ve yoğunlaştırılması amonyak (A.A) ve alkol kaynağı olarak kullanılan etanol (EtOH) ile katalizlenir ve su da yardımcı çözücü olarak kullanılır. Kimyasalların karışım oranları TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O:A.A;6:74:10:3.14 ml olup, 30°C' e sıcaklığa ulaşıldığında silika parçacıkları oluşmuş olur. Daha sonra silika kaynağı ve sürfaktan belli bir oranda karışım haline getirildikten sonra hazırlanan çözeltiliye eklenir ve 1 saat daha aynı sıcaklıkta karıştırılır. Sürfaktan olarak kullanılan oktadesiltrimetoksisilen (C18TMS) ve silika kaynağı TEOS'un oranı C18TMS:TEOS;2:5 ml olarak kullanılmıştır. Bu prosesin tamamlanmasını takiben karışım santrifüj ile çökeltilir ve vakum fırınında kurutulur. Elde edilen malzemedir organik

maddelerin atılması için malzeme fırında 550°C' de oksijen akışı altında 6 saat kalsine edilir (YOON, 2007).

Yöntem 2 de ise farklı olarak ortam sıcaklığı 45°C de tutularak silica şablon hazırlanmıştır (Şekil 3.1.a) ve karbon desteklerin hazırlanması için karbon kaynağı olarak fenol/paraformaldehitten farklı olarak divinilbenzen (DVB), azoizobutironitril (AIBN) serbest radikal başlatıcısı ile kullanılmıştır. Hazırlanan toz SCMS silika şablonlar 200°C de gece boyunca vakum fırınında dehidrate edilir. 1 g SCMS silika şablonu için DVB/AIBN molar oranları 22, 24 ve 26 olarak değiştirilerek farklı molar oranlarının sentezlenen HCMS karbon desteklerin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutu dağılımı gibi fiziksel özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. AIBN içeren ve DVB eklenmiş SCMS silika şablonlarından çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması için donma-çözülme (Freeze-pump-thaw) döngüleri birçok kez tekrarlanmıştır. Üçlü donma-çözülme sistemi Şekil 3.1.b de verilmektedir. Bu sistem, valfli şlenk tüpü ve sıvı azot içeren termos şişeden oluşmaktadır. Cam tüp vakum pompasına bağlanarak reaksiyon esnasında oluşan oksijen gazının uzaklaştırılması için kullanılmıştır. Sistem herbir örnek için üç döngüden fazla çalıştırılmıştır. Herbir döngü için cam tüp 5 dakikalığına sıvı azota daldırılmış ve sonra atmosfere çıkarılmıştır. Donan örneğin çözülmesi için en azından 15 dakika beklenmiştir. Silika örneğinin hazırlanmasını takiben karbon destek malzemesinin sentez aşamaları Şekil 3.2' de verilmektedir.



Şekil 3.1. (a) SCMS sentez sistemi (b) Üçlü donma-çözülme sistemi



Şekil 3.2 HCMS karbon desteği sentezinin bütün aşamalarının şematik gösterimi

### Karbon destek malzemesinin sentezi

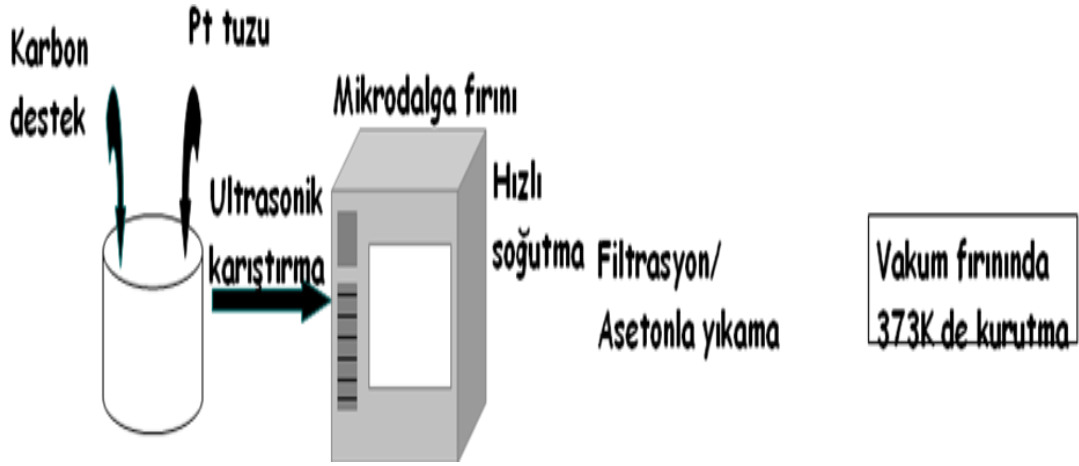
Birinci sentez yöntemine göre hazırlanan silika örneklerinin polimerizasyonu ve karbonizasyonu sonucu karbon destek malzemesi elde edilmektedir. Fenolik reçine polimerizasyonu için silika örneği içine alüminyum emdirilir ve elde edilen malzeme fırında 1103 K' de hava akışı altında 5 saat kalsine edilir. Maddenin yapısına karbonu eklemek için karbon kaynağı olarak kullanılan kimyasal (fenol ve/veya, paraformeldehit vb.) hazırlanan malzemeye eklenir ve vakum altında fırında bekletilir. Karbonizasyonu sağlamak için de karbon kaynağı eklenmiş malzeme fırında 850°C' de nitrojen akışı altında 7 saat kalsine edilir. Karbonlaştırma malzeme üzerinde sağlandıktan sonra silikanın malzemedan atılması için hidroflorik asit ile karıştırılır ve malzeme saf su ile yıkanır (YOON, 2002).

Proje kapsamında sentezlenen karbon destek malzemelerinin gözenek boyutlarının artırılması için sentez koşullarında ve kullanılan kimyasallarda değişiklikler yapılmıştır. İkinci sentez yöntemine göre hazırlanan silika örnekler 70°C de azot atmosferinde fırında polimerleştirilir. Çapraz bağlı olarak elde edilen yapı 1103 K de 8 saat (ısıtma hızı, 1 K min<sup>-1</sup>) azot atmosferinde kalsine edilerek ilave karbonizasyon sağlanmaya çalışılır. Kalsine edilmiş nanokompozit malzemedan silika şablonlar % 48 lik HF kullanılarak ayrılır ve daha sonra vakumda yıkama işleminden sonra elde edilen malzeme kurutulur.

## **Platin Yükleme ile Elektrokatalizörlerin Hazırlanması**

Silika örneklerinden sentezlenen HCMS karbon desteklerinin PEM yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılması için belli oranlarda yapıya platin eklenmesi gerekmektedir. Hazırlanan karbon destekler üzerine %20 ve %40 platin yüklemesi yapmak için mikrodalgada ısıtma yöntemi kullanılmıştır. Ticari olarak kullanılan karbon destek malzemesi olan Vulcan XC ile yapılan denemelerde %40'lık Pt/VulcanXC elektrokatalizörü indirgen olarak etilen glikol kullanılarak mikrodalga ısıtma yöntemi ile hazırlanmıştır. Mikrodalga gücü 800W olarak belirlenmiş ve mikrodalgada kalma süreleri değiştirilerek farklı yükler elde edilmeye çalışılmıştır. Katalizör hazırlama yönteminde indirgen madde olarak kullanılan etilen glikolün yanı sıra hidrazin ve sodyum bor hidrür de kullanılarak karbon destek üzerindeki platin yükü artırılmıştır. Pt parçacıklarının indirgenmesi için gerekli olan termal ortam mikrodalga fırın sayesinde sağlanmıştır. Sentezlenen farklı özelliklere sahip HCMS karbon destekleri ve ticari Vulcan karbon desteği kullanılarak karbon destek üzerindeki platin yükünün artışı da incelenmiştir. Karşılaştırma amaçlı ticari olarak satılan Vulcan karbon desteği ve 20% Pt/C (ETEK) katalizörü kullanılmıştır.

Karbon destek üzerine platin yüklemesi için uygulanan deney prosedürü Şekil 3.3.' te verilmektedir. Belli miktar etilen glikol içeren behere belli miktarlardaki karbon destek ve Pt tuzu eklenip ultrasonik banyoda yarım saat karıştırılmıştır. Daha sonra istenen sürelerde evlerde kullanılan mikrodalga fırın yardımıyla indirgeme gerçekleştirilmiş ve sonrasında hızlı soğutma, filtrasyon, asetonla yıkama ve vakum fırınında 373 K de kurutma yapılarak istenilen elektrokatalizörler elde edilmiştir. Ayrıca sentezlenen farklı HCMS karbonlar kullanılarak PtPd bazlı katalizörler yine mikrodalga ısıtma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Karbon destek üzerindeki Pt/Pd oranları 20/0, 15/5, 10/10, 5/15 ve 0/20 olarak değiştirilmiştir. Daha önceki rapor dönemlerinde verilen mikrodalga ile katalizör hazırlama yönteminde precursor olarak sadece Pt tuzu kullanılırken bimetalik PtPd bazlı katalizörlerde ise Pt nin yanı sıra Pd tuzu da kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Mikrodalga ısıtma yöntemi ile katalizör hazırlanması

### 3.2. Karakterizasyon Yöntemleri

#### BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımı Analizi

BET analizi yöntemi Brunauer, Emmett ve Teller isimlerinde üç bilim adamı tarafından ortaya konulan malzemelerin yüzey alanlarının ölçümü için optimize edilmiş bir teoriye dayanmaktadır. BET yüzey alanı analizi birçok alanda (nano malzemeler, metalurjik malzemeler, aktif pil malzemeleri, eczacılık alanında kullanılmak üzere sentezlenen malzemeler, fiber yapılar, pigmentler, mineraller, katkı malzemeleri vb.) gelişmiş malzeme yapılarını incelemek için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Sentezlenen SCMS silika örneği, HCMS karbon desteği ve yapıya Platin elektrokatalizörlerin yüzey alanlarını BET yüzey alanı ölçümü yöntemi ve Langmuir yüzey alanı metodu ile tayin edilmiştir. Aynı zamanda, BET yüzey alanı ölçüm cihazı adsorplama ve desorplama izotermi yardımı ile malzemelerin gaz tutulumu, mikro gözeneklerin hacmi (t-plot yöntemi), ve gözenek boyutu dağılımı ile ilgili de bilgiler elde edilmiştir.

#### Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termal Gravimetrik analizi (TGA) malzemenin termal kararlılığını ve uçucu bileşenlerin yapıdaki oranlarını, malzemeyi ısıtıp ağırlık kayıplarını kaydederek belirleyen analitik bir methoddur. TGA ile SCMS ve HCMS yapılarının termal davranışı incelenmiştir. Ayrıca, karbon desteklerine ne kadar Pt yüklendiği de kuru hava ortamında bu yöntemle tayin edilmiştir. Perkin Elmer Pyris 1 TGA cihazı 25°C-980°C sıcaklık aralığında ve 10°C/dk ısıtma hızında hava ortamında örneklerdeki karbonun yanarak ortamdan ayrılması ve geriye Pt' in kalmasına dayanarak Pt yüklemesinin tayininde kullanılmıştır.

### **X-ışını Kırınımı (XRD)**

Pt yüklü elektrokatalizörlerin kristal yapısının incelenmesi ve eklenen Pt nanoparçacıklarının parçacık boyutunun tayini için kullanılmıştır. Parçacık boyutu hesabı için {220} piki ve Scherer denklemi kullanılmıştır.

### **X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS)**

Hazırlanan PtPd elektrokatalizörlerinin oksidasyon durumları XPS tekniği ile tayin edilmiştir.

### **Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi**

Taramalı Elektron Mikroskobu ışık dalgaları yerine elektronları kullanarak malzemenin yüzeyini taramakta ve yüzey görüntüsünü büyülterek yapının yüzey fotoğrafını vermektedir. SEM analizi sentezlenen SCMS silika örnekleri, HCMS karbon desteği ve Platin yüklü elektrokatalizörlerinin yüzey dağılımı ve gözenek boyutlarını tayin etmek için çalışmamızda kullanılacaktır.

## **3.3. Sonuçlar ve tartışma**

### **3.3.1. SCMS ve HCMS malzemeleri**

Karbon sentezini gerçekleştirebilmek için öncelikle silika örneklerinin sentezlenmesi gerekmektedir. Silika yapısı karbon sentezi için şablon görevi görmekte ve silika yapılarının fiziksel özellikleri karbon sentezinin yapı ve özellikleri için belirleyici rol oynamaktadır. Öyle ki, hazırlanan silika örneğinin mezo gözenek yapısı, karbon desteğinin gözenek yapısı için belirleyici olmaktadır. Bu nedenle silika sentezindeki sentez koşulları ve kimyasal oranları değiştirilerek gözenek yapısı ve yüzey alanında oluşabilecek değişiklikler gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar değiştirilen parametrelere göre sınıflandırılarak aşağıdaki Tablo 3.1' de özetlenmiştir.

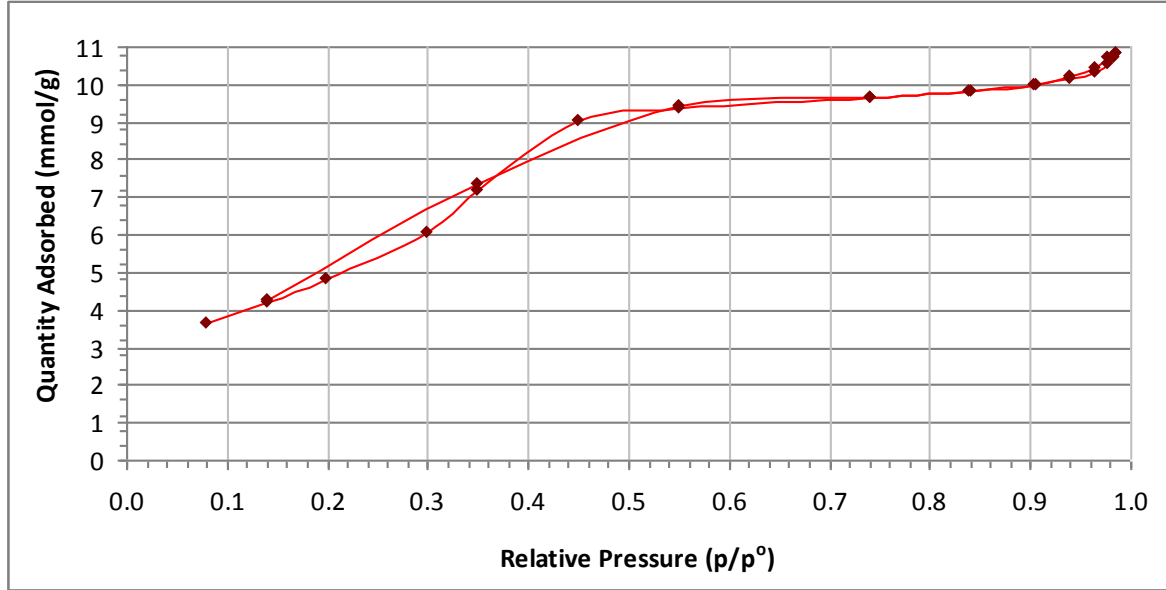
Silika sentezi için TEOS (tetraethylorthosilicate) silika kaynağı, C18TMS (octadecyltrimethoxysilane) ise gözenekli yapıyı sağlayan kimyasallardır. Tablodan görülebileceği gibi silika örneği sentezinde silika kaynağı olarak kullanılan kimyasal TEOS (tetraethyl orthosilicate) miktarı artıp diğer oranlar sabit tutulduğunda gözenek çapında bir düşüş gözlenmiştir. Aynı zamanda gözenekli yapının oluşmasını sağlayan kimyasal olan C18TMS (octadecyltrimethoxysilane) oranının artırılıp diğer kimyasal oranları sabit tutulduğunda yüzey alanında bir düşüş ve gözenek çapında artış gözlenmiştir.

Tablo 3.1. Sentezlenen Silika Örneklerinin Değişen Parametrelere Göre Fiziksel Özelliklerindeki Farklılık (Yöntem 1)

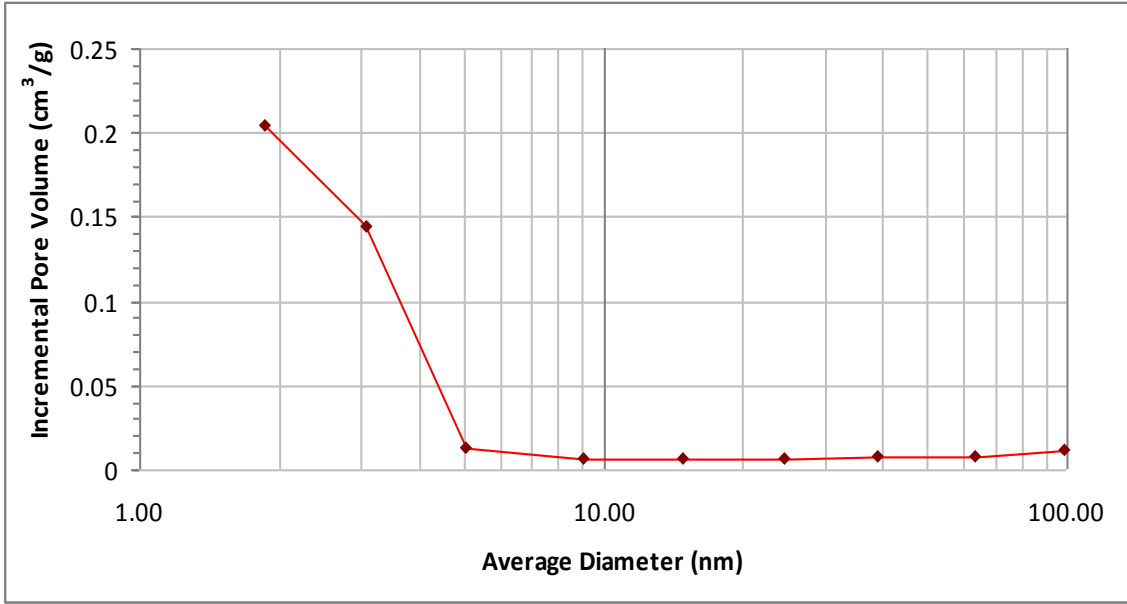


Örnek	1.basamakta Kullanılan TEOS Miktarı (ml)	2. basamakta Kullanılan TEOS+C18TS Miktarı (ml)	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	BJH Adsorplanma Ortalama Gözenek Çapı (nm)
SCMS 1	6	5+2	444.6	2.55
SCMS 2	10	5+2	435.1	2.45
SCMS 3	6	5+4	289.7	2.62
SCMS 4	6	7+4	203.8	2.51

Normal silika sentez yöntemine ait olan SCMS-1 kodlu örneğin BET analiz sonuçlarını incelersek, Şekil 3.2' de N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin grafiğini, Şekil 3.3' de ise gözenek boyutu dağılım grafiğini görmekteyiz.

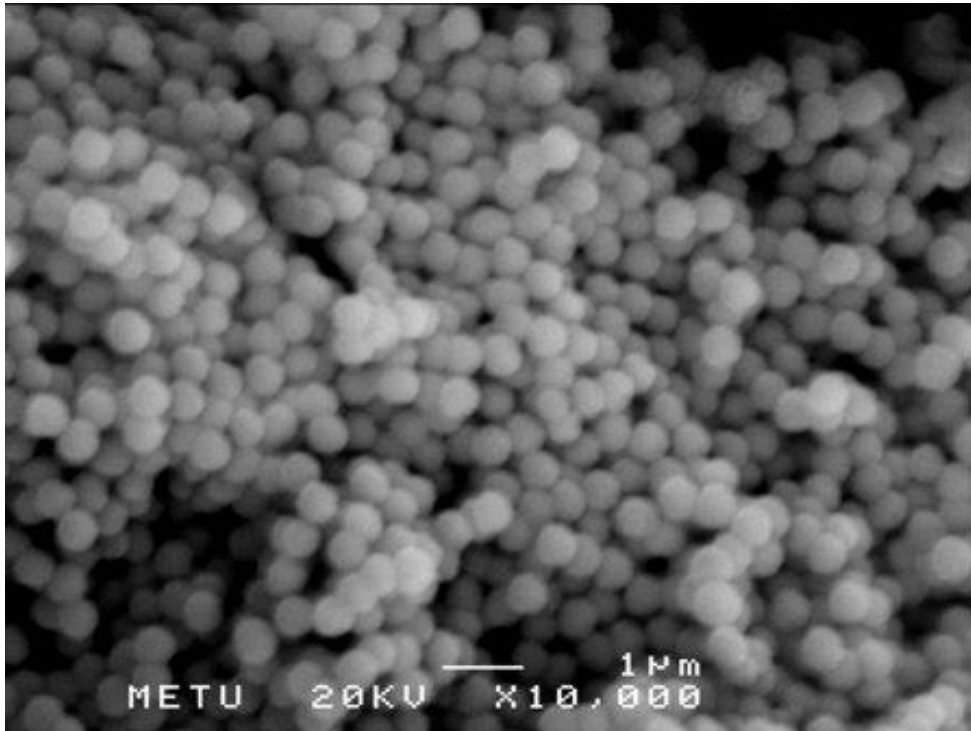


Şekil 3.4. SCMS-1' e ait olan N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin grafiği



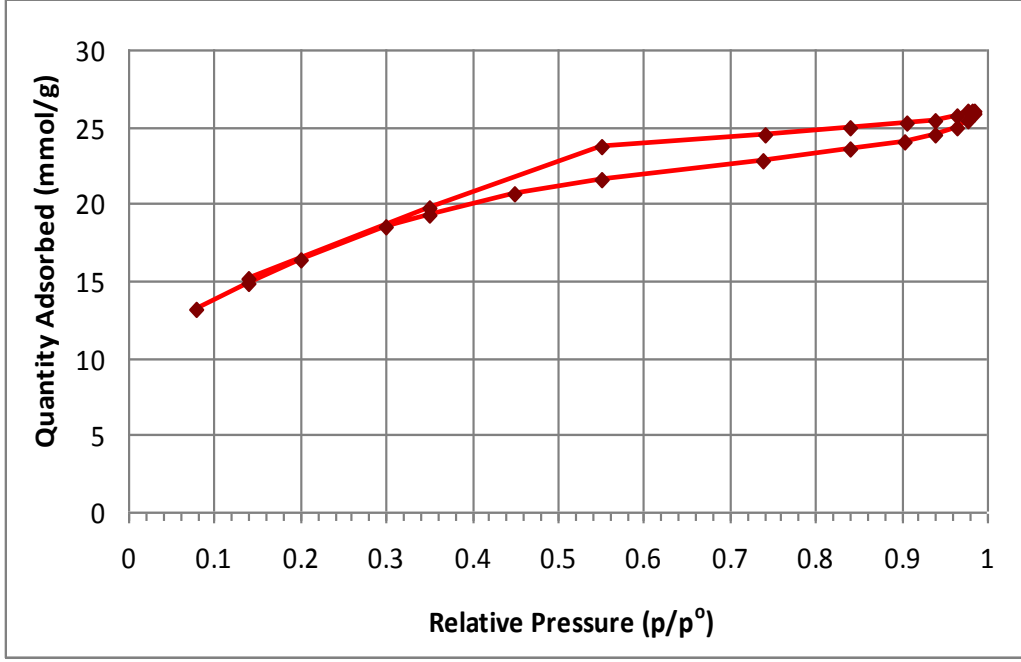
Şekil 3.5. SCMS-1'e ait olan gözenek boyutu dağılım grafiği

Şekil 3.4' te Yöntem 1 ile sentezlenen SCMS-1 silika örneğinin fotoğrafını görmekteyiz. SEM fotoğrafından görüldüğü gibi silika örneğindeki parçacıkların çoğu düzenli bir dağılım göstermektedir. Küresel yapıdaki parçacıkların çapı ortalama 500 nm olarak görünmektedir.

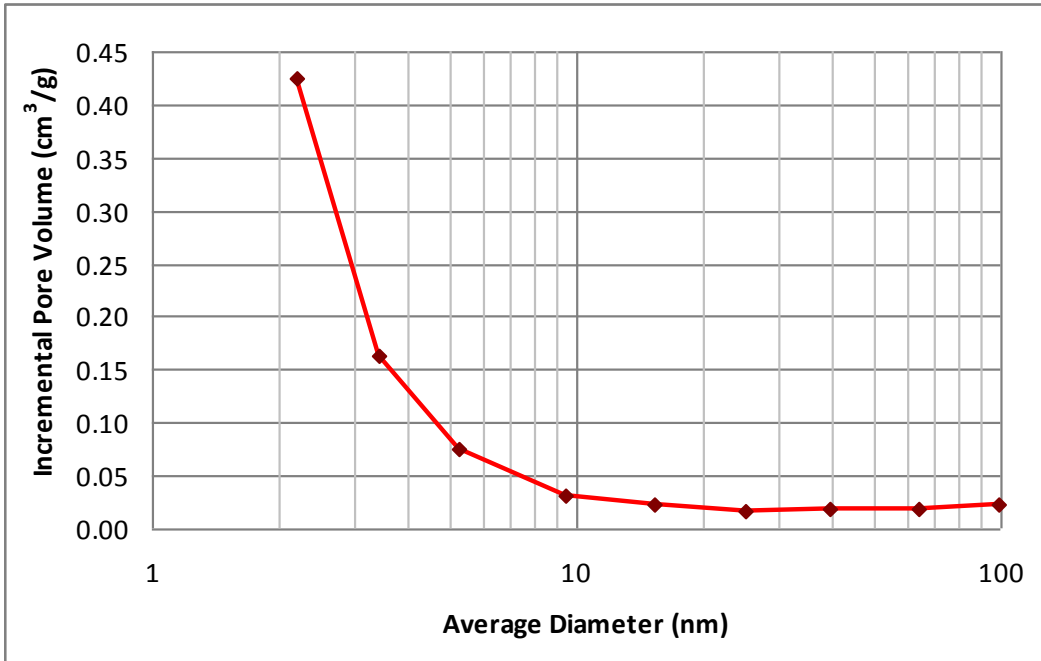


Şekil 3.6. SCMS-1 Silika örneğinin SEM fotoğrafı

SCMS-1 silika örneği üzerinden sentezlenen karbon desteği için yapılan BET analizlerinin sonuçları ise Şekil 3.5' de N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin grafiği, Şekil 3.6' da gözenek boyutu dağılım grafiği verilerek açıklanmıştır.



Şekil 3.7. HCMS-1' e ait olan N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin grafiği



Şekil 3.8. HCMS-1' e ait olan gözenek boyutu dağılım grafiği

Yöntem 1' e göre sentezlenen HCMS-1 karbon desteği 1263.4 m<sup>2</sup>/g BET yüzey alanı ile 3.02 nm BJH adsorpsiyon gözenek çapına sahiptir.

Ancak platinin gözeneklere tutturulabilmesi için gözenek çapının 4-5 nm civarına çekilebilmesi karbon destek malzemeleri için çok önemli bir gelişme olacaktır. Bu nedenle yukarıda verilen karbon destek malzemesinin sentezinde değişiklikler yapılmıştır. Sentezlenen karbon destek malzemelerinde kullanılan karbon kaynağı fenol ve paraformaldehit isimli kimyasallardan sağlanmaktaydı. Yöntem 2 ile mevcut silika örneğini takiben sıvı azot ortamında divinilbenzen ve AIBN kimyasalları karbon kaynağı olarak kullanılarak yeni fiziksel özelliklere sahip karbon desteği elde edilmiştir.

Yöntem 2 de SCMS sentez sıcaklığı 45°C de tutulmuştur. Yöntem 1 ve 2 ile elde edilen silika şablonların porozimetrik özelliklerinin karşılaştırılması Tablo 3.2' de verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi reaksiyon sıcaklığının 45°C ye çıkarılması ile silika şablonunun gözenek çapı ve gözenek hacmi küçülmüştür. Dolayısıyla şablon olarak, bu Tabloya göre sonraki deneyler için hem yüksek yüzey alanına hem de yüksek gözenek hacmine sahip olan SCMS-01 silika şablonu seçilmiştir.

Örneklerden birine Enerji dispersive X-ışını spektroskopisi (EDXS) analizi uygulanarak yüzey element kompozisyonu araştırılmıştır (Şekil 3.7). Analizde görülen Au atomları örneği iletken yapmak için üzerine kaplanan çok ince altın filminden kaynaklanmaktadır. Şekil 3.7 ve Tablo 3.3' den görülebileceği gibi yapıda sadece silika ve oksijen atomları var ve bu da SCMS silika şablonu için SiO<sub>2</sub> oluşumundan kaynaklanmaktadır.

SCMS-01 silika şablonunun termal davranışı Şekil 3.8' de verildiği gibi TGA ile araştırılmıştır. Şekilden görüldüğü gibi SCMS silika yapısından organik gruplar 256°C den sonra ayrılmaktadır ve kalsinasyon prosesi 600°C de tamamlanmaktadır. Bu sıcaklıktan sonra stabilizasyon olmaktadır ve yüksek sıcaklıklarda bile yapıda silika bulunmaktadır. TGA sonucuna göre SCMS silika sentezi için kalsinasyonu 550 °C de oksijen ortamında yapmanın uygun olduğunu doğrulanmıştır.

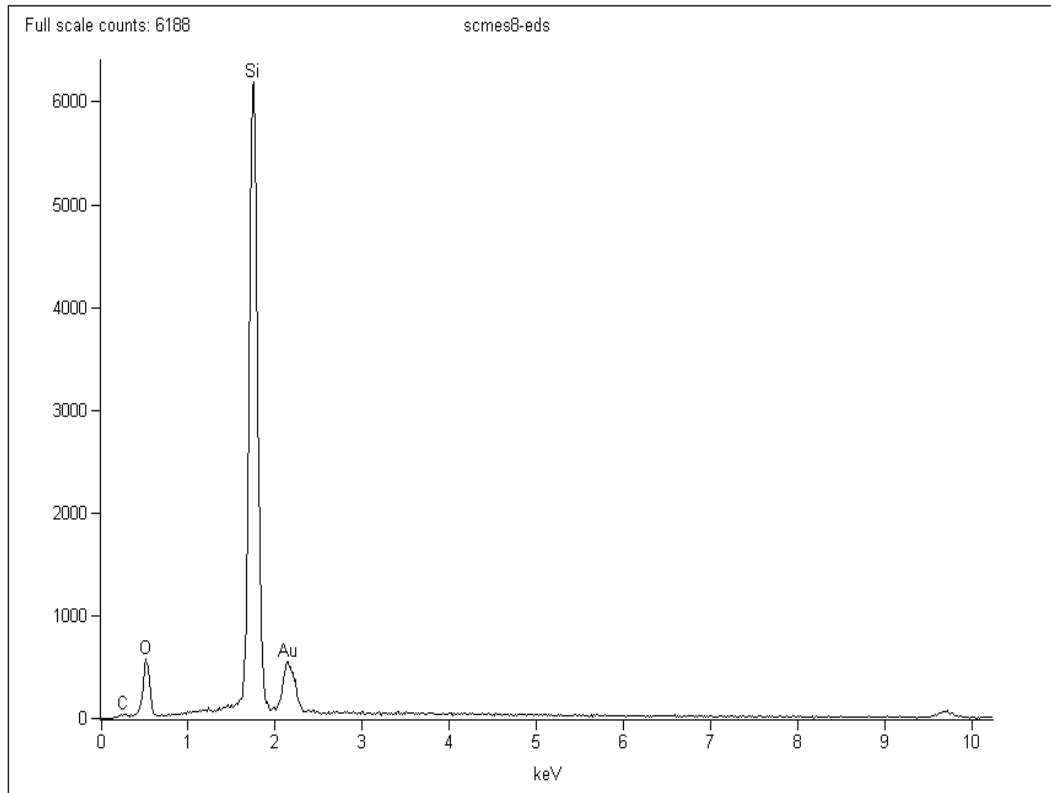
Tablo 3.2. Yöntem 1 ve 2' ye göre hazırlanmış SCMS silika şablonlarının BET analizi karşılaştırması

	SCMS-01	SCMS-02	SCMS-03	SCMS-04	SCMS-05
<b>Sentez parametreleri</b>					
<b>Hacim oranları (TEOS/(TEOS+C18TMS) (mL)</b>	6/(5+2)	6/(5+2)	10/(5+2)	6/(5+4)	6/(7+4)
<b>Sıcaklık (°C)</b>	30	45	30	30	30
<b>Analiz sonuçları</b>					

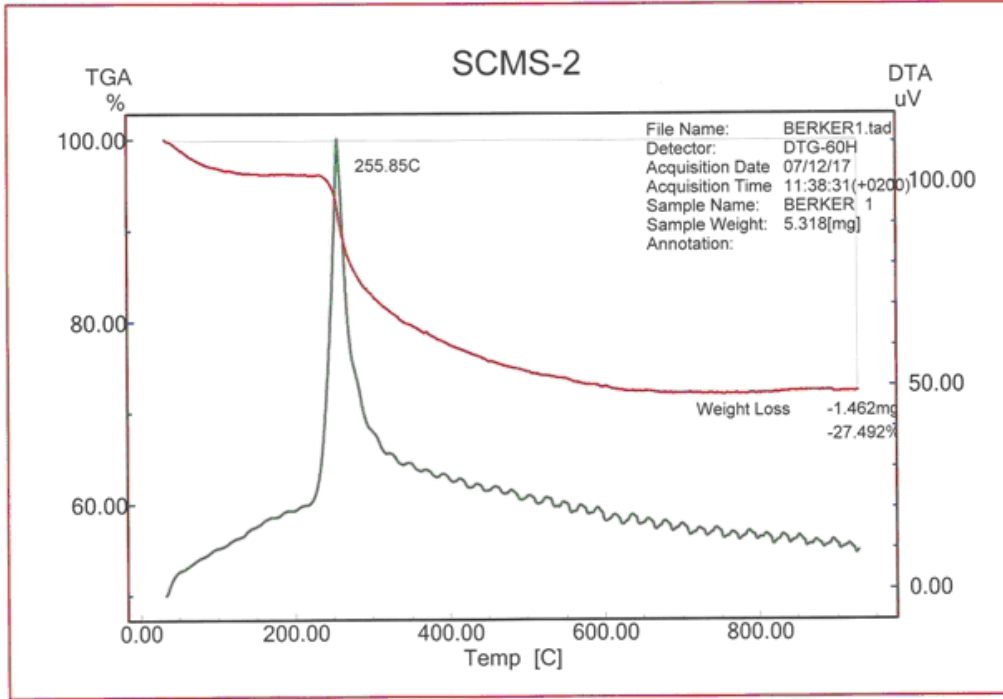
<b>Çoklu nokta BET yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	444.60	555.50	435.10	289.70	203.80
<b>BJH metodu adsorpsiyon gözenek çapı (nm)</b>	2.55	2.20	2.45	2.62	2.51
<b>BJH metodu kümülatif adsorpsiyon gözenek hacmi (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0.41	0.27	0.35	0.24	0.18

Tablo 3.3 SCMS örneği için EDXS yüzdeleri

Element	Ağırlık kons. %	Atomik kons. %
<b>O</b>	37.57	58.93
<b>Si</b>	43.24	38.63
<b>Au</b>	19.19	2.44



Şekil 3.9. SCMS örneği EDXS analiz sonucu



Şekil 3.10. SCMS-01 TGA analizi

Yöntem 2 de DVB/AIBN molar oranları 20, 24 ve 26 olarak değiştirilmiştir. Sentezlenen HCMS karbon desteklerin yapısal özellikleri Tablo 3.4' te verilmektedir.

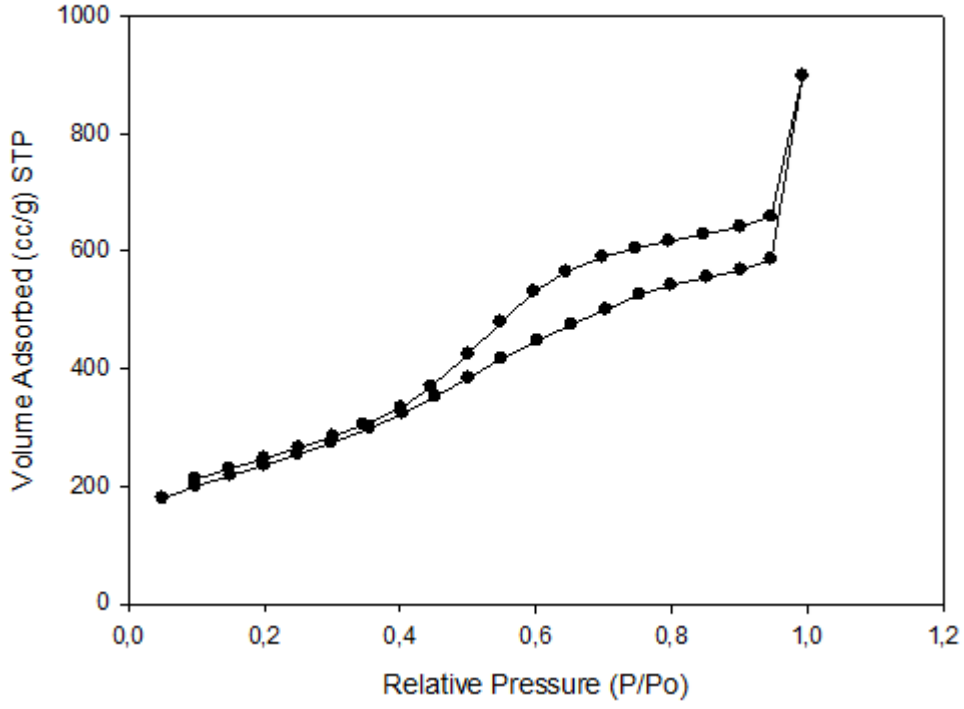
Tablo 3.4. HCMS karbon desteklerin yapısal özellikleri, Yöntem 1 (Y1), Yöntem 2 (Y2)

	HCMS 1.1	HCMS 1.2	HCMS 2.1	HCMS 2.2	HCMS 2.3
<b>Sentez parametreleri</b>					
<b>Sentez yolları</b>	(Y1)	(Y1)	(Y2)	(Y2)	(Y2)
<b>Silika şablon tipi</b>	SCMS-01	SCMS-02	SCMS-01	SCMS-01	SCMS-01
<b>(DVB/AIBN) mol/mol</b>			20	24	26
<b>Analiz sonuçları</b>					
<b>Çoklu nokta BET yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	1053	1034	1182	1072	852
<b>BJH metodu adsorpsiyon gözenek çapı (nm)</b>	1.046	1.474	3.070	3.406	3.441
<b>BJH metodu kümülatif adsorpsiyon gözenek hacmi (cm<sup>3</sup>/g)</b>	4.9x10 <sup>-1</sup>	5.5x10 <sup>-1</sup>	1.876	1.499	1.372

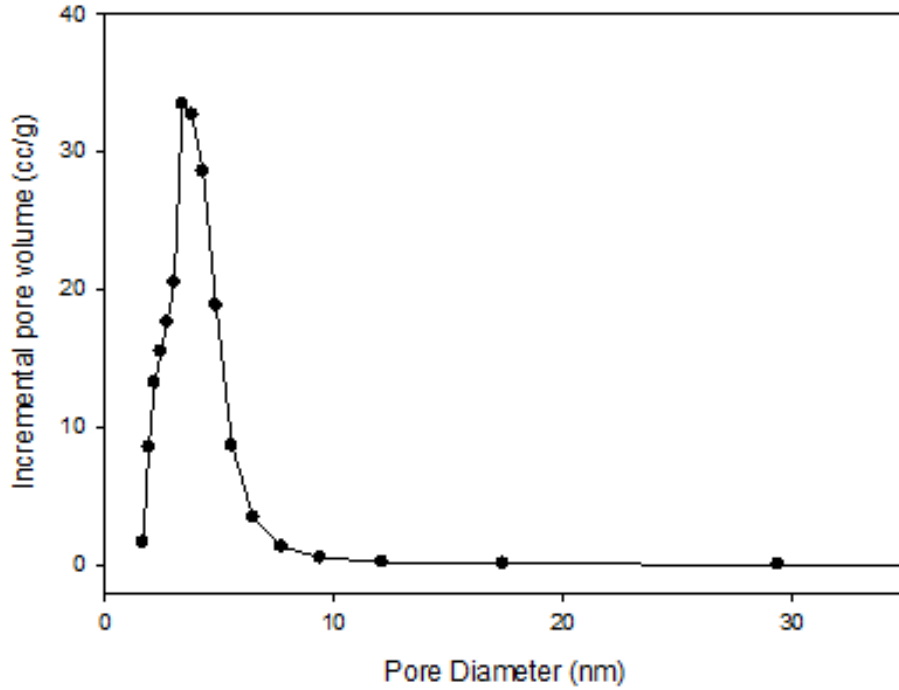
DVB/AIBN molar oranı 26 olduğunda Yöntem 2 ile elde edilen HCMS 2.3 karbon desteğinin BJH adsorpsiyon gözenek çapı 3.44 nm olarak elde edilmiştir. Tablo 3.4' ten görülebileceği gibi DVB/AIBN molar oranının artırılması ile gözenek çapı artmıştır. Aynı silika şablonu kullanıldığında Yöntem 2 yani karbon kaynağı olarak DVB in kullanımının daha iyi sonuçlar verdiği gözlenmiştir. Yüksek gözenek çapından dolayı katalizör hazırlanması için karbon destek olarak HCMS 2.3 seçilmiştir.

HCMS 2.3 karbon desteğine ait N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve gözenek boyutu dağılımları Şekil 3.9 ve 3.10' da verilmektedir. HCMS 2.3 için Brauner-Emett-Teller (BET) yüzey alanı toplam gözenek boyutu 1.37 cm<sup>3</sup>/g için 852 m<sup>2</sup>/g olarak hesaplanmıştır. HCMS-2.3 karbon desteği için izotermi kullanılarak hesaplanan gözenek boyutu dağılımları gözeneklerin uniform olduğunu ve 3.44 nm de merkezlendiğini göstermiştir.

HCMS 2.3 karbon desteği TGA ile de analiz edilmiştir (Şekil 3.11). Şekilden görüldüğü gibi HCMS karbon malzemesi kalsinasyon prosesi için kararlılık göstermektedir. Kalsinasyon prosesi iki aşamada gerçekleşmiştir: ilk olarak sıcaklık 160 °C ye yüksektirilmiş ve burada 5 saat beklenmiş ve sonra 850°C ye artırılmış ve 7 saat beklenmiştir. TGA sonucuna göre bu sıcaklık aralıkları kalsinasyon prosesi için uygundur.

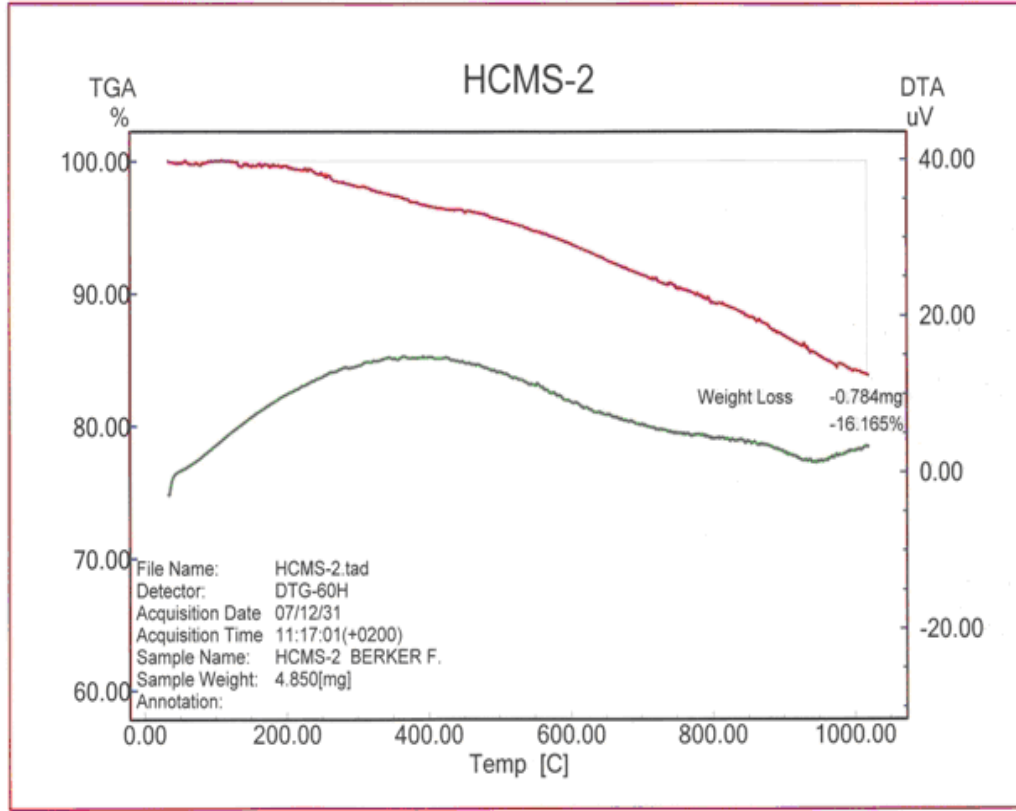


Şekil 3.11. HCMS 2.3 karbon desteği için N<sub>2</sub> adsorpsiyon/ desorpsiyon izotermi



Şekil 3.12. HCMS 2.3 karbon desteği için gözenek boyutu dağılımı

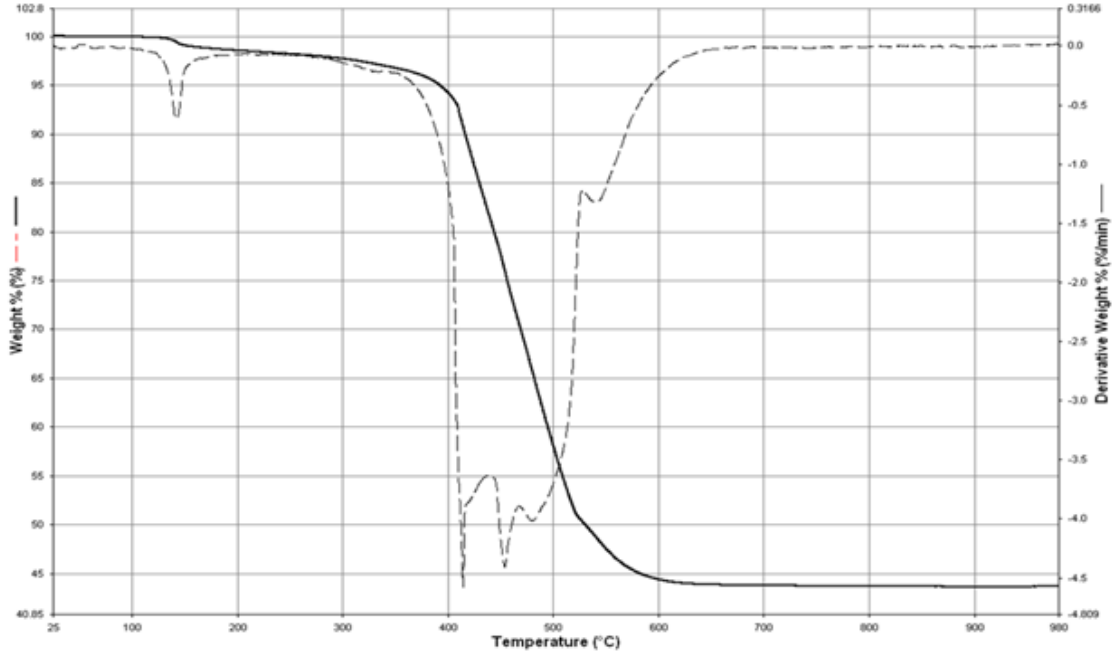




Şekil 3.13. HCMS karbon desteğinin TGA analizi

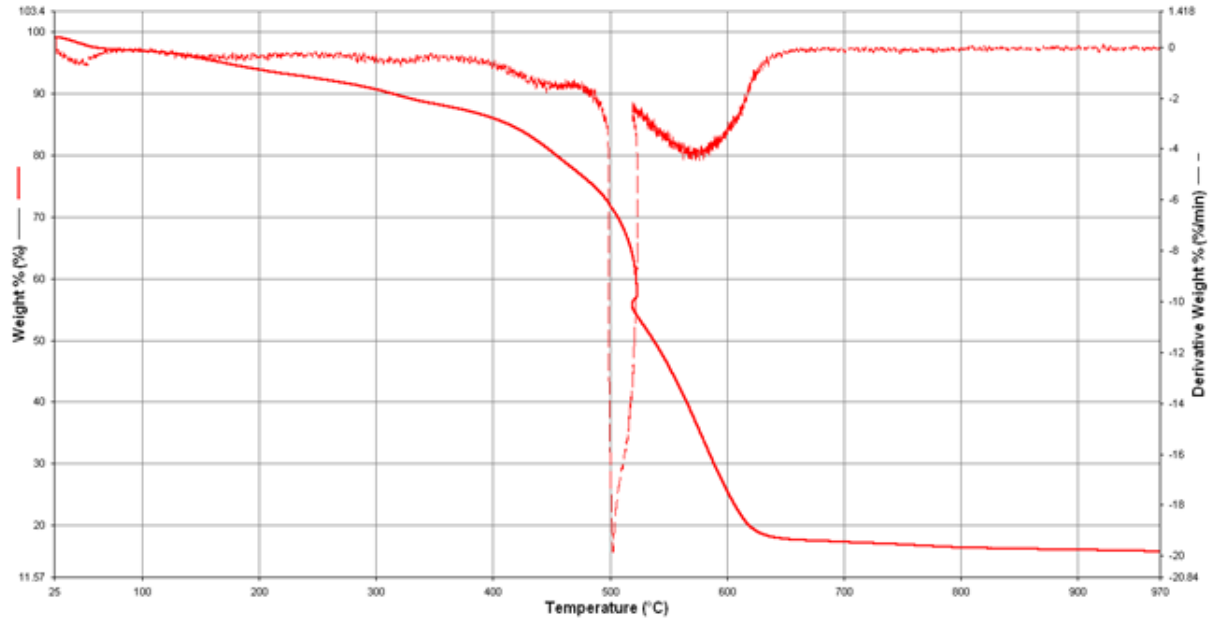
### 3.3.2. Destekli Pt Elektrokatalizörler

TGA yöntemi kullanılarak ticari veya sentez ile elde edilen karbon destekler üzerindeki Pt yükünün tayin edilmesi için kullanılmıştır. Şekil 3.12' de ticari karbon siyahı VulcanXc 72 üzerine hazırlanan elektrokatalizörün TGA analizi verilmektedir. Ticari örnek olan Vulcan XC karbon desteği kullanılarak mikrodalga yöntemi ile %40 Platin yüklemesi başarılı olmuştur.

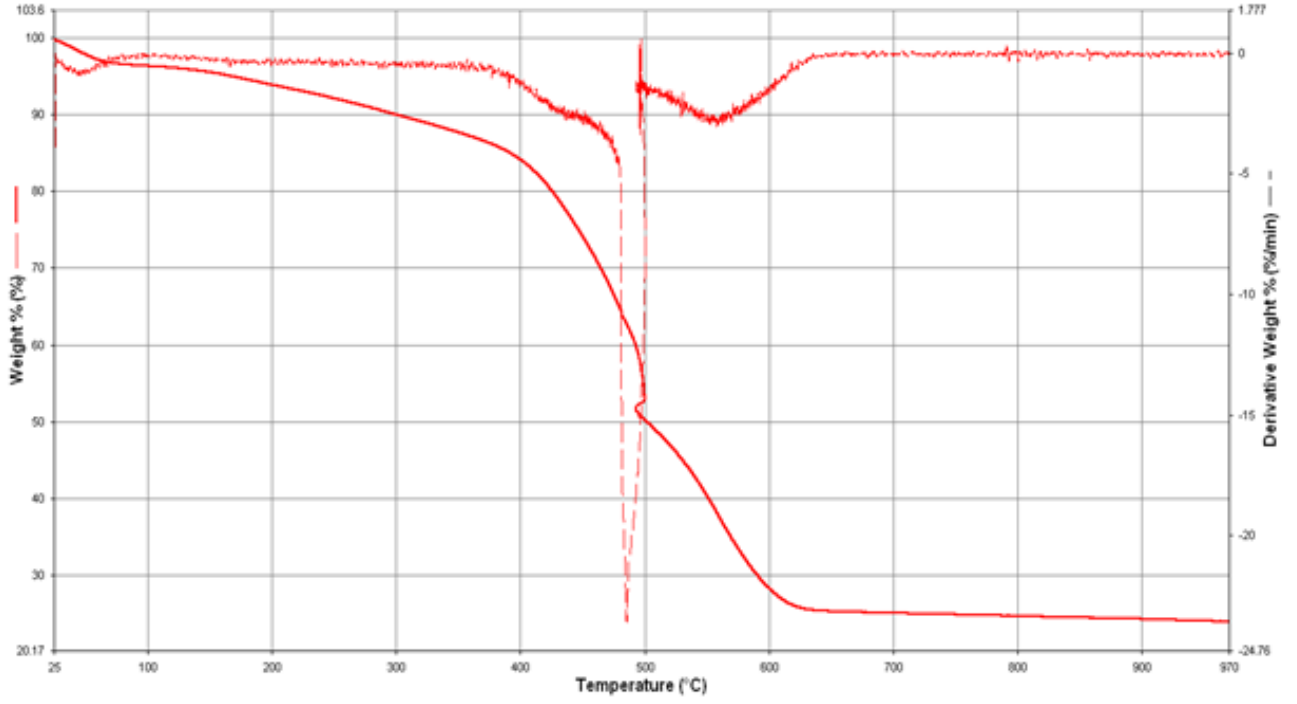


Şekil 3.14. 44 % Pt/Vulcan XC katalizörününTGA sonucu

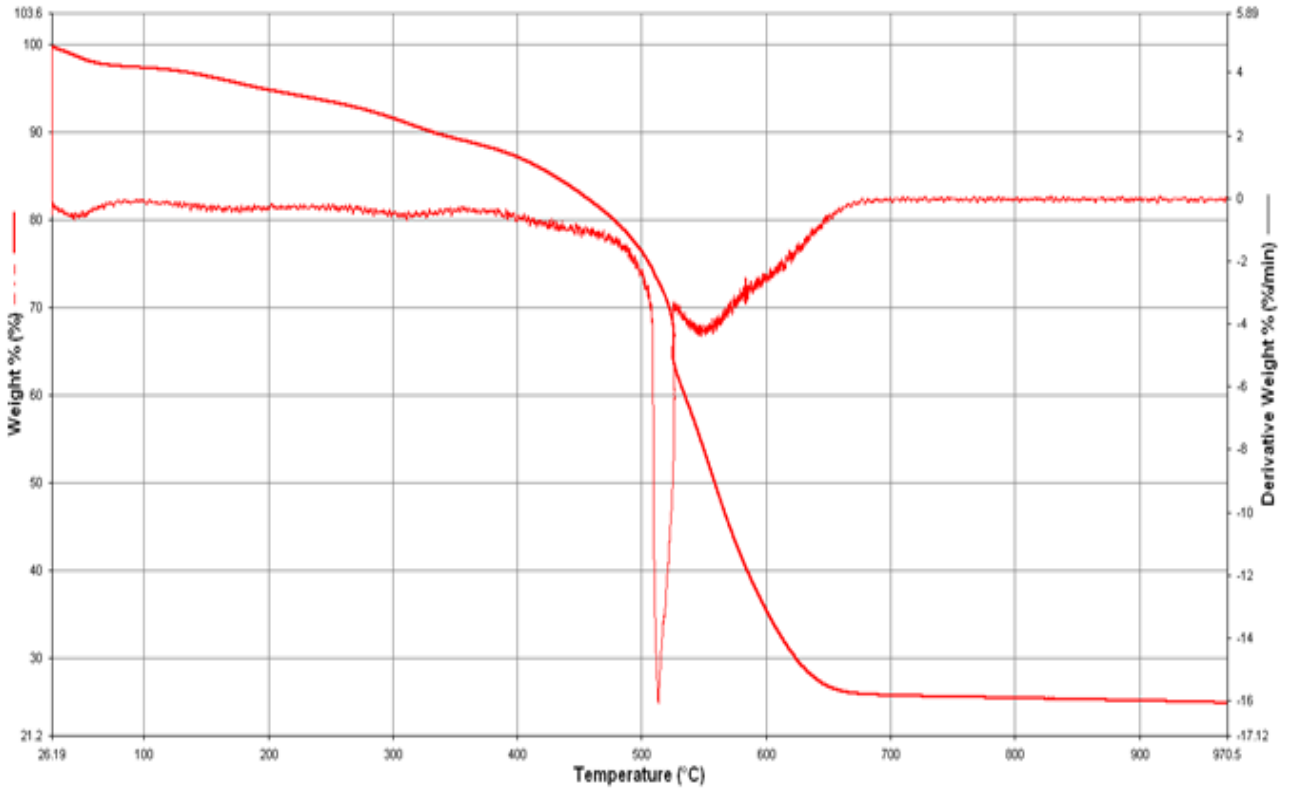
HCMS karbon destekler üzerine Pt eklenirken reaksiyon koşulları değiştirilerek Şekil 13-18 de verildiği gibi farklı Pt yüzdelere sahip elektrokatalizörler elde edilmiştir.



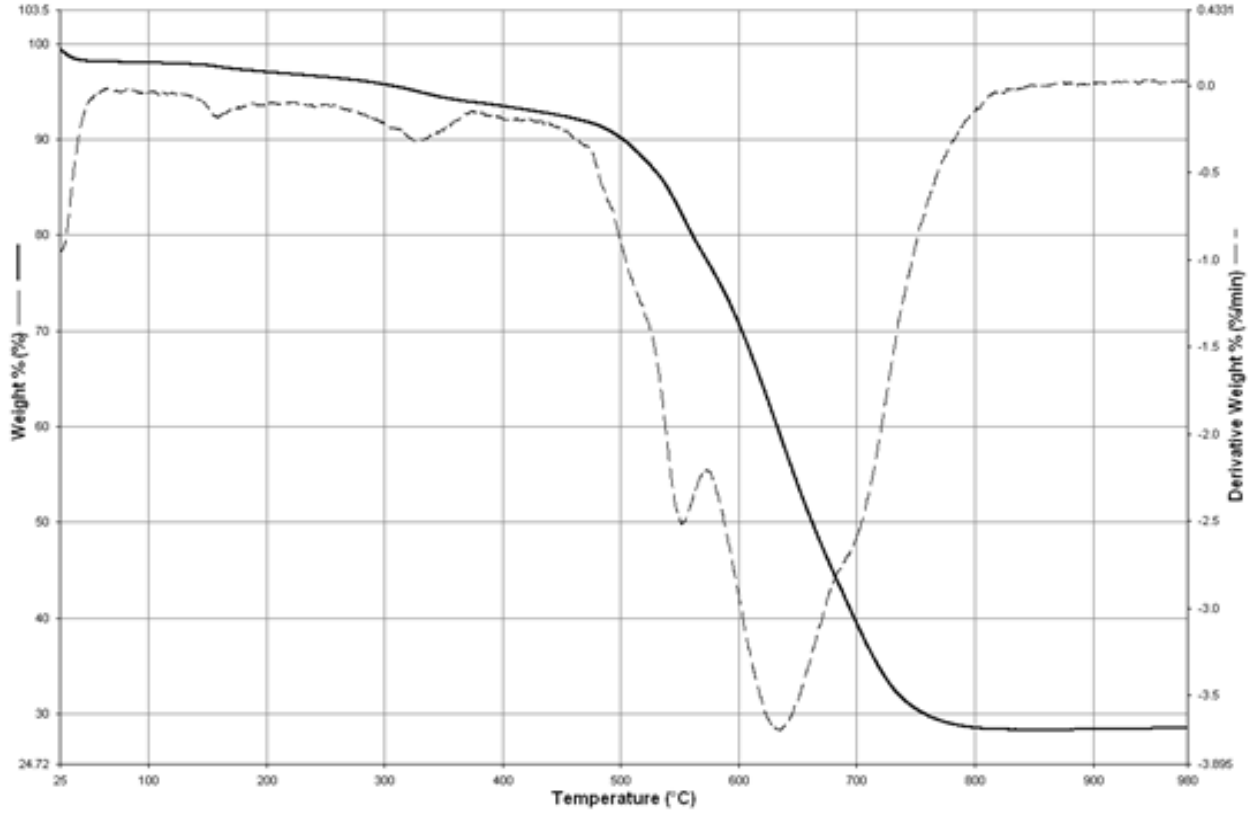
Şekil 3.15. Pt/HCMS (%17) katalizörününTGA sonucu



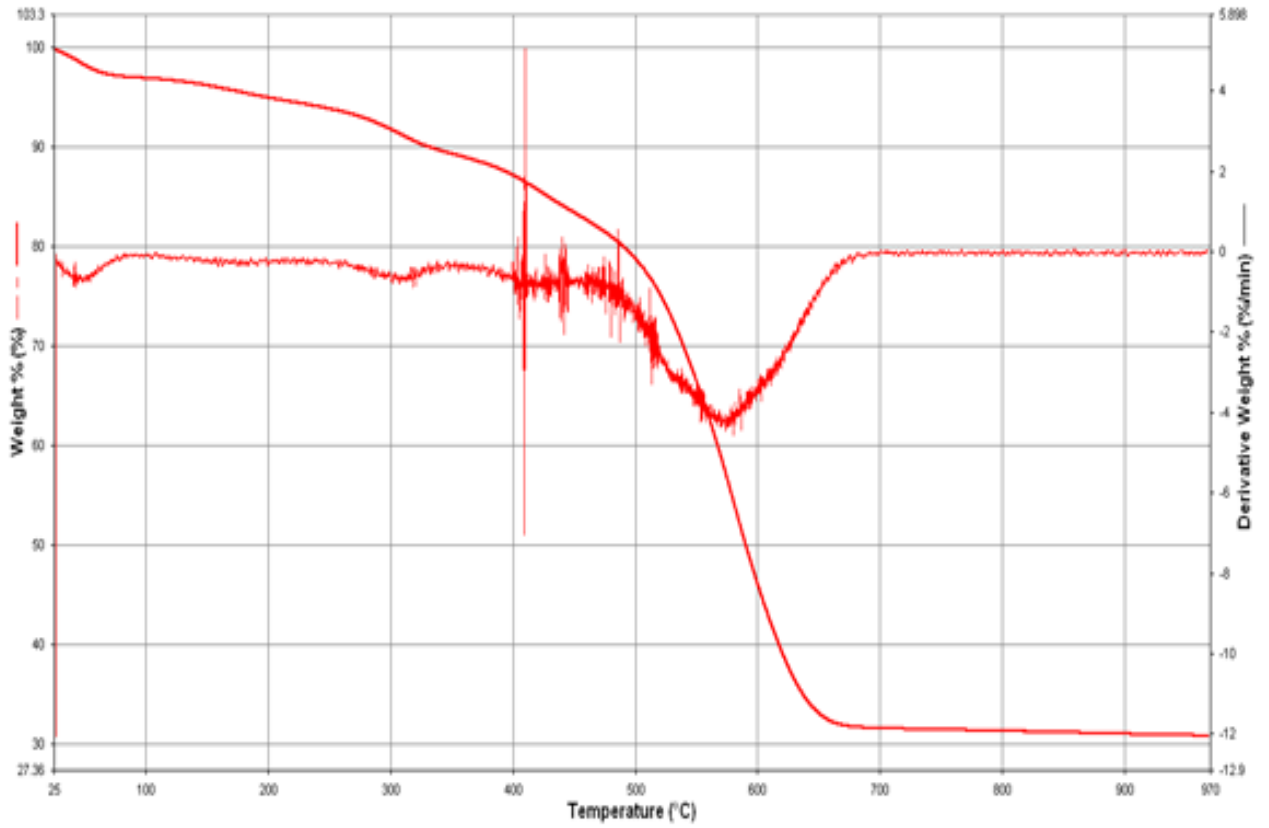
Şekil 3.16. Pt/HCMS (%23) katalizörününTGA sonucu



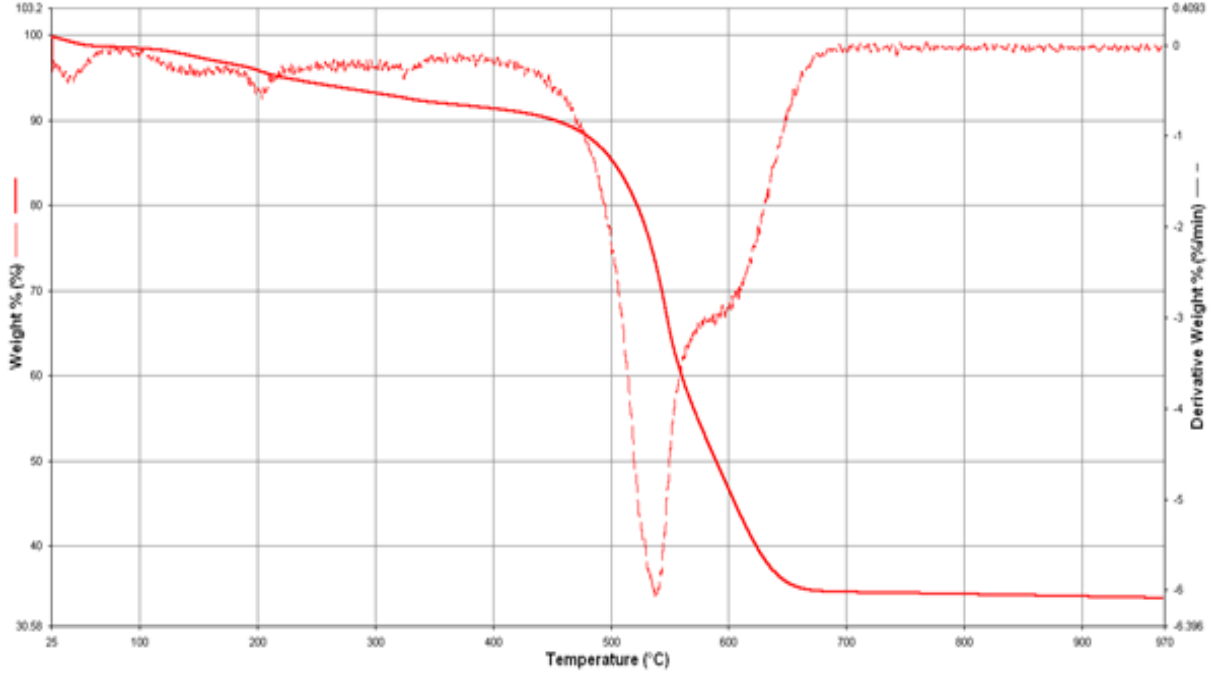
Şekil 3.17. Pt/HCMS (%24) katalizörününTGA sonucu



Şekil 3.18. Pt/HCMS (%28) katalizörününTGA sonucu



Şekil 3.19. Pt/HCMS (%31) katalizörününTGA sonucu



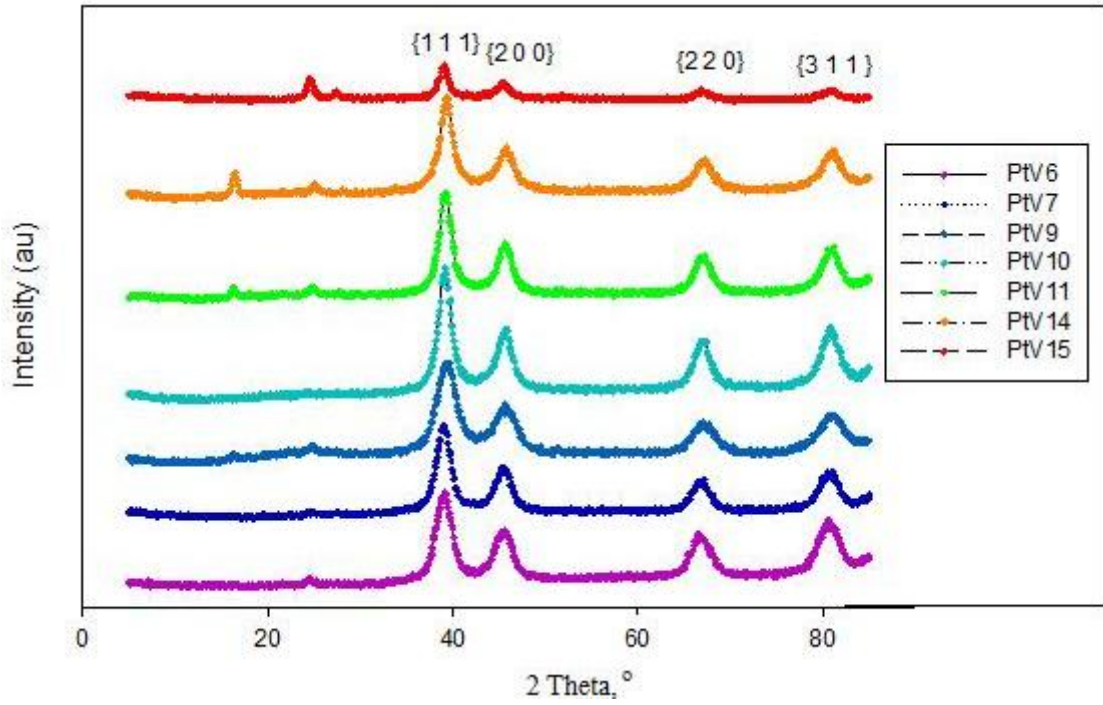
Şekil 3.20. Pt/HCMS (%34) katalizörününTGA sonucu

TGA sonuçlarından elde edilen Pt yüzdeleri Tablo 3.5' te verilmiştir. En yüksek Pt yükü (%44) ticari olarak satılan Vulcan XC karbon desteği ile orta seviyede etilen glikol kullanılması ile sağlanmıştır. Sentezlenen karbon desteklerde ise orta seviyede etilen glikol kullanımı %28 Pt/HCMS 2.3 elektrokatalizörü ile sonuçlanmıştır. Etilen glikol miktarının daha fazla artırılması karbon destek üzerindeki platin miktarında daha fazla artışa sebep olmamıştır. Etilen glikolün yanısıra  $\text{NaBH}_4$  ilavesinde yükleme üzerine pozitif bir etkisi gözlenmemiştir. Orta seviyede etilen glikolün yanısıra hidrazinin kullanılması Pt yükünü %34' e kadar yükseltmiştir.

Tablo 3.5 TGA analizinden elde edilen karbon destek üzerindeki Pt yükleri

Örnek	İndirgen madde	Mikrodalga gücü	Mikrodalgada kalma süresi	TGA sonucu Pt (%)
<b>(Pt/ Vulcan XC)</b>				
PtV1	EG (orta seviye)	800 W	2 dk	44%
<b>(Pt/HCMS 2.3)</b>				
PtV2	EG (yüksek)	800 W	2 dk	17%
PtV3	EG (orta seviye) + NaBH <sub>4</sub> (düşük)	800 W	2 dk	23%
PtV4	EG (yüksek)	800 W	(2+1) dk	24%
PtV5	EG (düşük)	800 W	2 dk	28%
PtV6	EG (orta seviye)	800 W	2 dk	32%
PtV7	EG (orta seviye) + hidrazin (düşük)	800 W	2 dk	34%

Hazırlanan elektrokatalizörlerin kristalografik yapısı XRD ile incelenmiş ve Scherer denklemi ve (220) piki kullanılarak parçacık boyutu hesaplanmıştır. XRD sonuçları Şekil 3.19' da verilmektedir. Bütün katalizörler için Pt in yüzü özekli küpsel (face-centered cubic, fcc) yapısına uygun karakteristik pikleri, (111), (200) and (220), göstermiştir. Piklerin daha keskin hale gelmesi parçacık boyutunun arttığını göstermektedir. XRD sonuçlarından hesaplanan parçacık boyutları Tablo 3.6' da verilmektedir.



Şekil 3.21. Hazırlanan katalizörlerin XRD sonuçları

Etilen glikol (EG) solvent ve indirgen madde olarak kullanılmıştır. Tablodan görülebileceği gibi etilen glikolün yanısıra başka bir indirgen maddenin eklenmesi ile parçacık boyutu artmıştır. İndirgen madde olarak  $\text{NaBH}_4$  eklenmesi katalizörün ne Pt yükü ne de parçacık boyutu üzerine pozitif bir etki yaratmamıştır. Etilen glikolün yanısıra hidrazin eklenmesi daha yüksek Pt yükü ile sonuçlanmıştır fakat bu seferde parçacık boyutu artmıştır. Bu deneyler sonucunda katalizör özelliklerinin (Pt yükü, parçacık boyutu vs) hazırlama koşullarından çok etkilendiği gözlenmiştir.

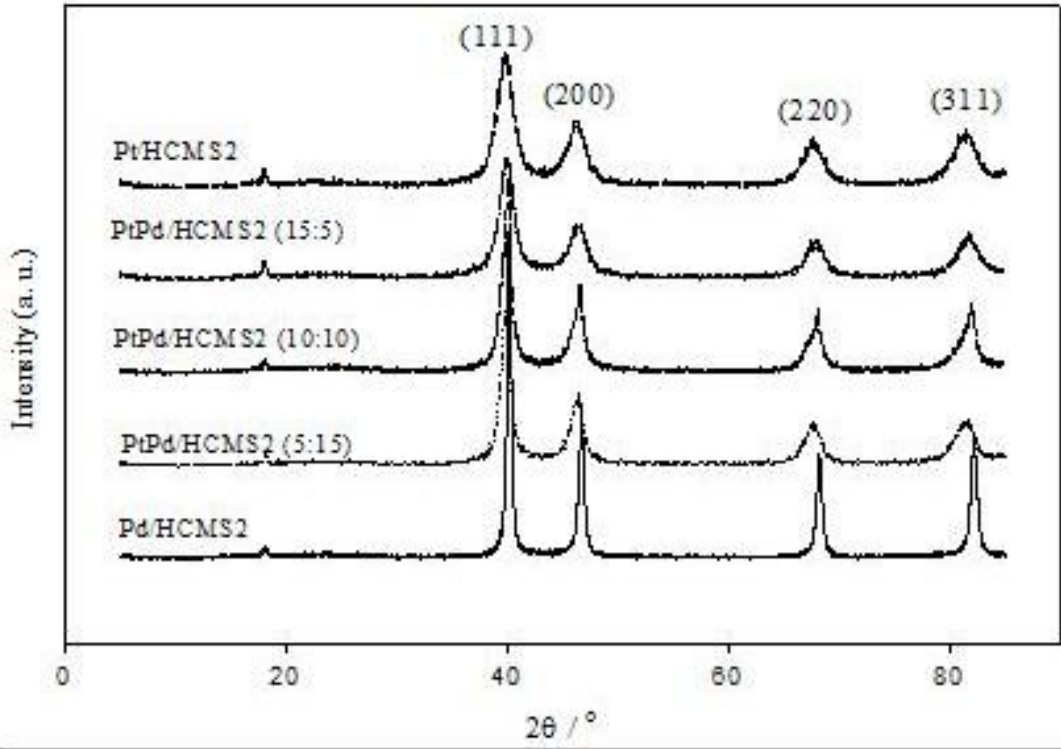
Tablo 3.6. Hazırlanan katalizörlerin XRD analizi sonuçlarından elde edilmiş parçacık boyutları.

Örnek	İndirgen madde	Pt wt %	Mikrodalgada kalma süresi	Parçacık boyutu (nm)
<b>(Pt/ Vulcan XC)</b>				
PtV1	EG (orta seviye)	44%	2 dk	3.4
<b>(Pt/HCMS 2.3)</b>				
PtV2	EG (yüksek)	17 %	2 dk	3.2
PtV3	EG (orta seviye) + NaBH <sub>4</sub> (düşük)	23%	2 dk	4.2
PtV4	EG (yüksek)	24%	(2+1) dk	4.2
PtV5	EG (düşük)	28%	2 dk	4
PtV6	EG (orta seviye)	32%	2 dk	4.2
PtV7	EG (orta seviye) + hidrazin (düşük)	34%	2 dk	4.5

### 3.3.3. Destekli PtPd Elektrokatalizörler

Karbon destek üzerindeki Pt/Pd oranları 20/0, 15/5, 10/10, 5/15 ve 0/20 olarak değiştirilerek elde edilen Pt-Pd/HCMS2 elektrokatalizörleri ve HCMS2 karbon desteğine ait XRD sonuçları Şekil 3.20 de verilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi PtPd/HCMS2 katalizörleri fcc kristalin Pt ve Pd ye ait asıl pikleri (111), (200), (220) ve (311) göstermektedir. XRD verilerinden (220) pikinin maksimumdaki tüm genişlik değeri ve Scherrer denklemi kullanılarak parçacık boyutu hesaplanmıştır (Tablo 3.7). Tabloden de görülebileceği gibi Pt/HCMS2 katalizörünün parçacık boyutu 4 nm dir fakat Pd ilavesi ile parçacık boyutu artmıştır. Kırınım piklerinin Pd ilavesi ile daha yüksek 2θ değerlerine kaydıkları gözlenmiştir.



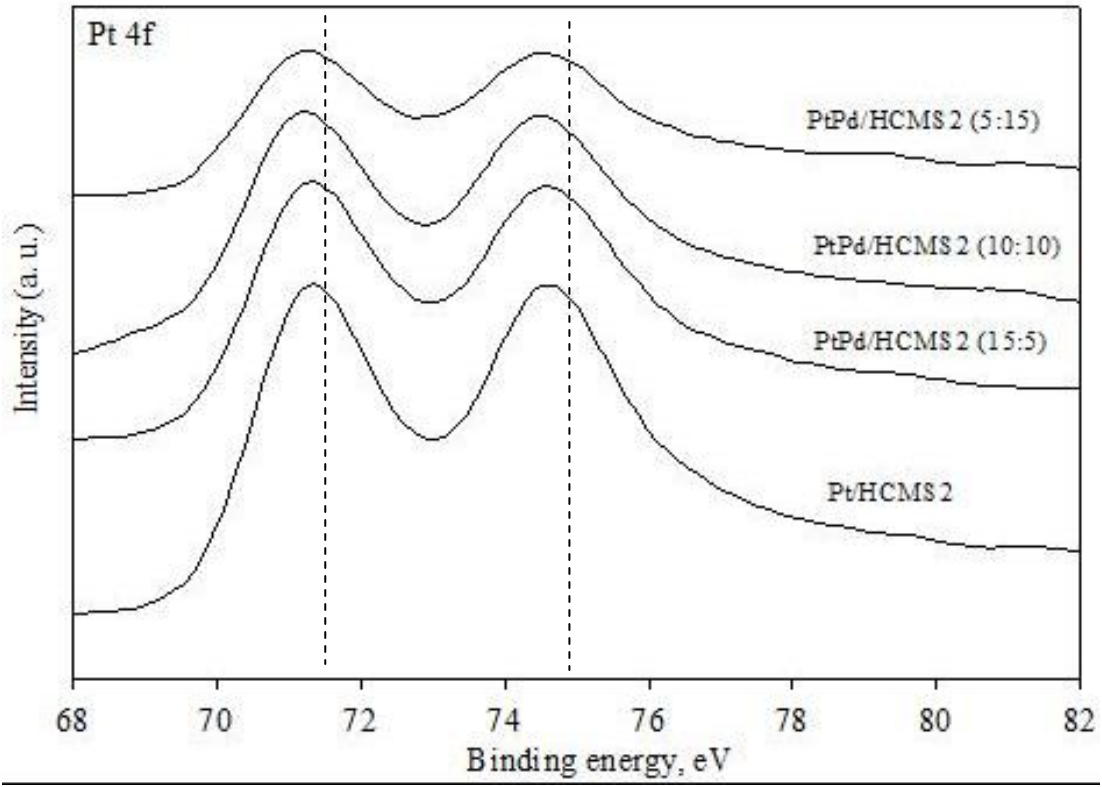


Şekil 3.22. Pt-Pd/HCMS2 katalizörleri için XRD

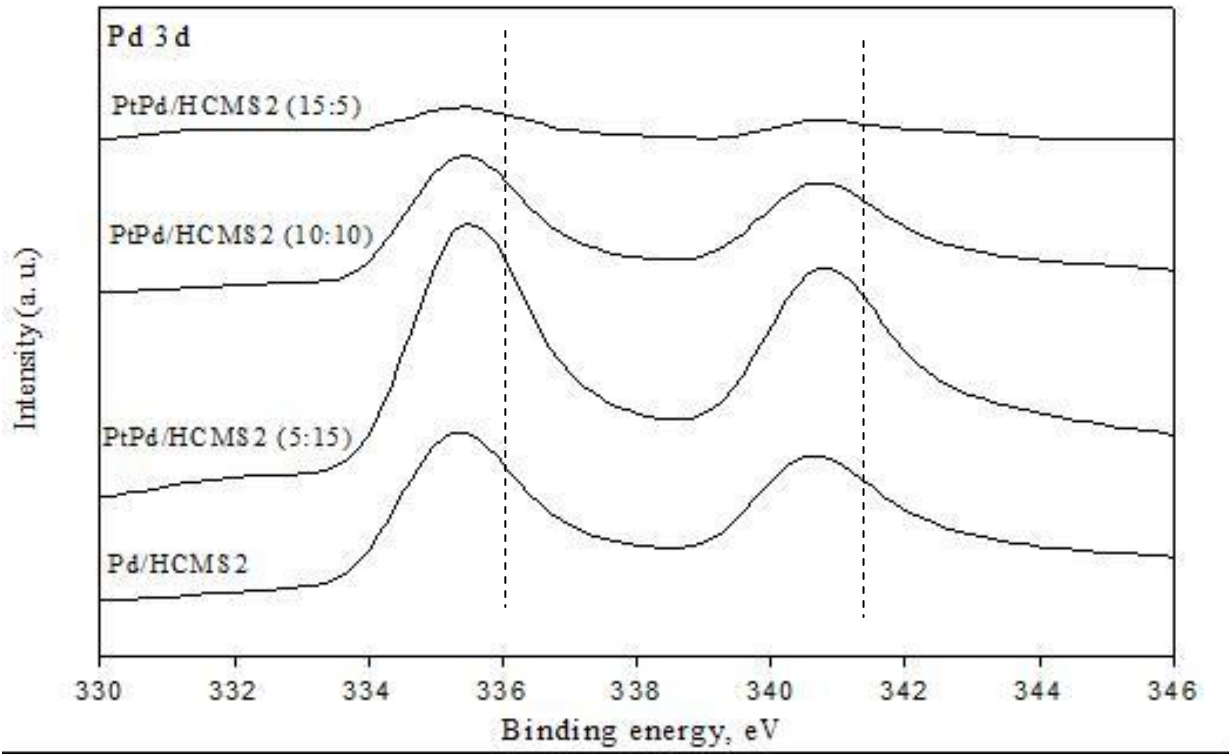
Tablo 3.7. PtPd/HCMS2 katalizörlerinin parçacık boyutları

Katalizör Boyutu (nm)	Pt (%)	Pd (%)	Parçacık
Pt/HCMS2	20	0	4
PtPd/HCMS2	15	5	5
PtPd/HCMS2	10	10	8
PtPd/HCMS2	5	15	6
Pd/HCMS2	0	20	16

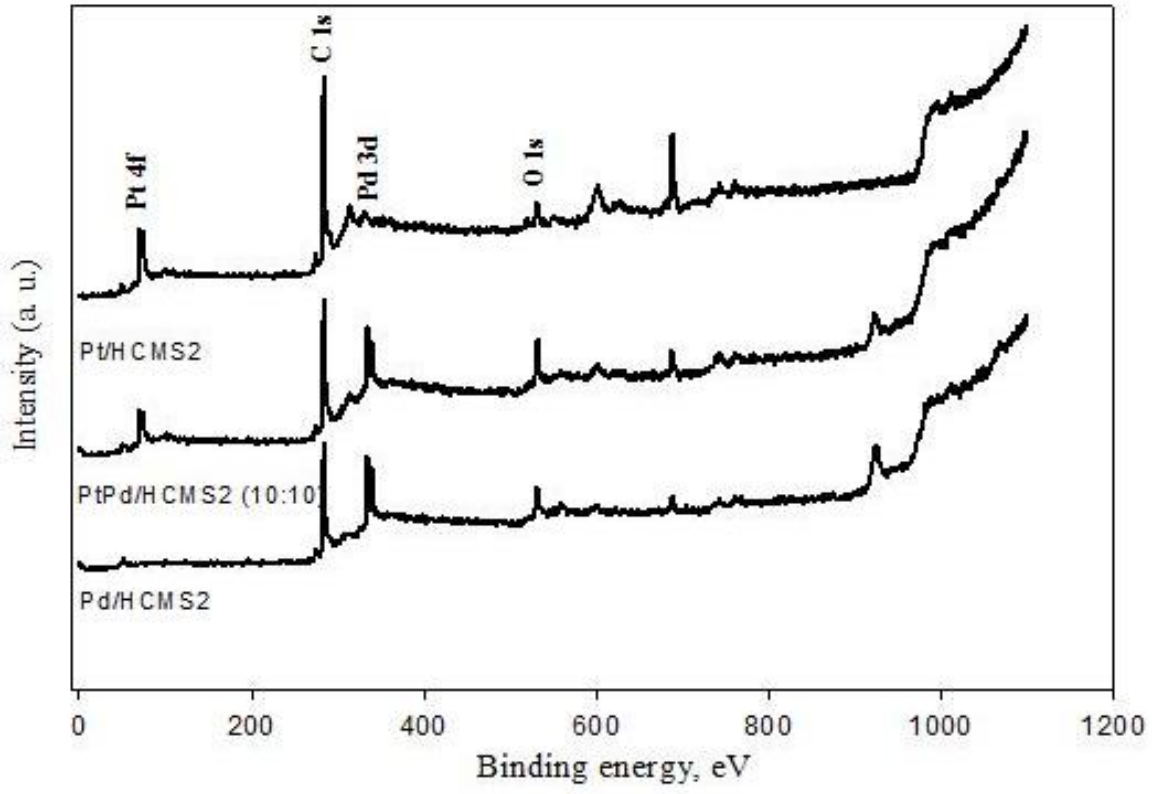
Şekil 3.21 Pt 4f çekirdek seviye spektrumu için XPS spektrumunu göstermektedir. Yüksek ve düşük enerji bantları için ikili Pt4f<sub>7/2</sub> ve Pt4f<sub>5/2</sub> için yaklaşık 71.3 eV ve 74.5 eV a pikler gözlenmiştir ki bu da Pt metalinin varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca Pd 3d çekirdek seviye spektrumu da Şekil 3.22 de verilmektedir. Pd 3d ye karşılık gelen ikili 3d<sub>5/2</sub> ve Pd 3d<sub>3/2</sub> yaklaşık 335.3 eV ve 340.5 eV ta görülmektedir ki bu da Pd metalinin varlığını göstermektedir. Pt/HCMS2, PtPd/HCMS2 (10:10) ve Pd/HCMS2 için tüm XPS spektrumu Şekil 3.23 te verilmektedir. Şekilden görülebileceği gibi karbon ve oksijen piki bütün katalizörler için mevcuttur. C1s piki 284.4 eV, O1s ise 532.0-532.8 eV bağlanma enerjilerinde görülmüştür.



Şekil 3.23. HCMs2 bazlı katalizörler için Pt 4f XPS spektrumu



Şekil 3.24. HCMs2 bazlı katalizörler için Pd 3d XPS spektrumu



Şekil 3.25. Pt/HCMS2, PtPd/HCMS2 (10:10) ve Pd/HCMS2 için tüm XPS spektrumu

## 4. YAKIT PİLİ PERFORMANS TESTLERİ

Hazırlanan nanokompozit membranların ve elektrokatalizörlerin PEM yakıt pili testlerinin yapılabilmesi için ilk önce gaz difüzyon elektrot ve membrandan oluşan membran elektrot birleşiminin (MEA) hazırlanması gerekmektedir. Daha sonra hazırlanan membranların PEM yakıt pili testleri gerçekleştirilmiştir.

### 4.1. Deneysel Yöntem

#### 4.1.1. Membran elektrot birleşimi (MEA) hazırlanması

PEM yakıt pili performansını etkileyen en önemli bileşen membran elektrot birleşimidir (MEA). MEA' ların 3, 5 ve 7 tabakadan oluşacak şekilde üretilmesi mümkündür. Üçlü MEA yapısında, ortada proton iletkenliğine sahip bir membran olmak üzere, zarın her iki tarafında anot ve katot için iki adet elektrot tabakası bulunmaktadır. Beşli MEA yapısı ise, 3'lü MEA yapısına anot ve katotta gaz difüzyon tabakalarının eklenmiş halidir. Conta tabakaları ile birlikte bir MEA 7 tabakalı olabilmektedir. Bu proje kapsamında 5 tabakalı MEA hazırlanmasında iki yöntem kullanılmıştır. Birinci yöntemde spreyci tabancası (Şekil 4.1) kullanılmış ikinci yöntemde ise ultrasonik kaplama cihazı kullanılarak (Şekil 4.2) yeni bir MEA hazırlama prosedürü kullanılmıştır.



Şekil 4.1. MEA hazırlama 1. Yöntem

Ultrasonik kaplama cihazı ile elektrot tabakası membrana ya da gaz difüzyon tabakasına yapılabilmektedir. Kaplama prosesi tamamen bilgisayar kontrollü olarak yapılmakta olup kaplanması istenilen yüzey bilgisayar ile programlanmaktadır. Katalizör mürekkebi akış hızı,

sprey kafası hızı, katmanlar arası bekleme süresi değiştirilebilmektedir. MEA hazırlık aşamasında kullanılan değerler Tablo 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.2. Ultrasonik kaplama cihazı

Tablo 4.1. Ultrasonik kaplama cihazı parametreleri

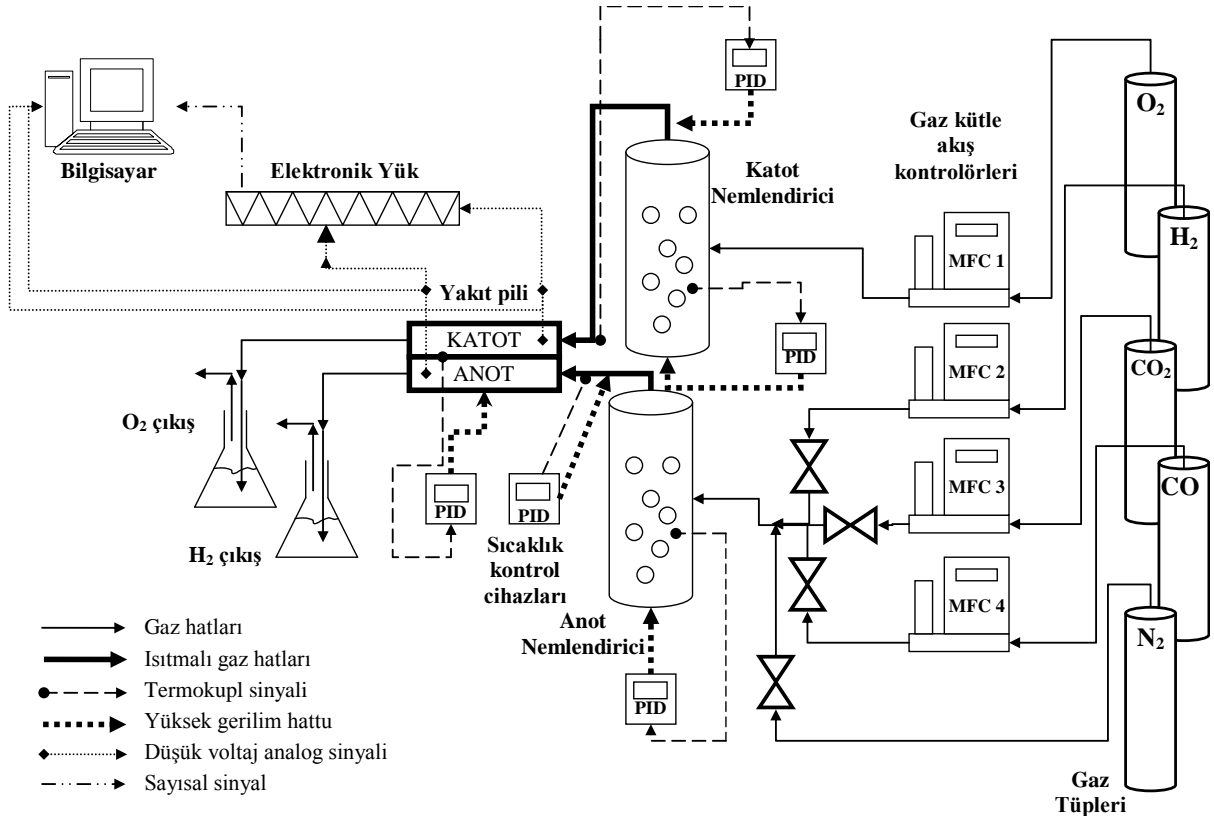
<b>Katalizör mürekkebi akış hızı (ml/dak)</b>	<b>0.3</b>
<b>Sprey kafası hızı (mm/sn)</b>	20
<b>Sprey genişliği (mm)</b>	5
<b>Katmanlar arası bekleme süresi (sn)</b>	5

Katalizör mürekkebi bileşimi Pt/C katalizör, kuru baza göre %30 Nafion ve 1/7 su/izopropanol içermektedir. Hazırlanan katalizör mürekkebi kullanılmadan önce en az 15 dakika ultrasonik karıştırmaya tabi tutulmuştur. Hazırlanan katalizör karışımı ultrasonik kaplama cihazına ait enjektöre konularak membrana ya da GDL' e istenilen katalizör yüküne ulaşıncaya kadar ultrasonik spreyle uygulanmıştır. Elektrot tabakasının istenilen katalizör (Pt) yüküne ulaşmış olmadığı gravimetrik olarak doğrulanmıştır.

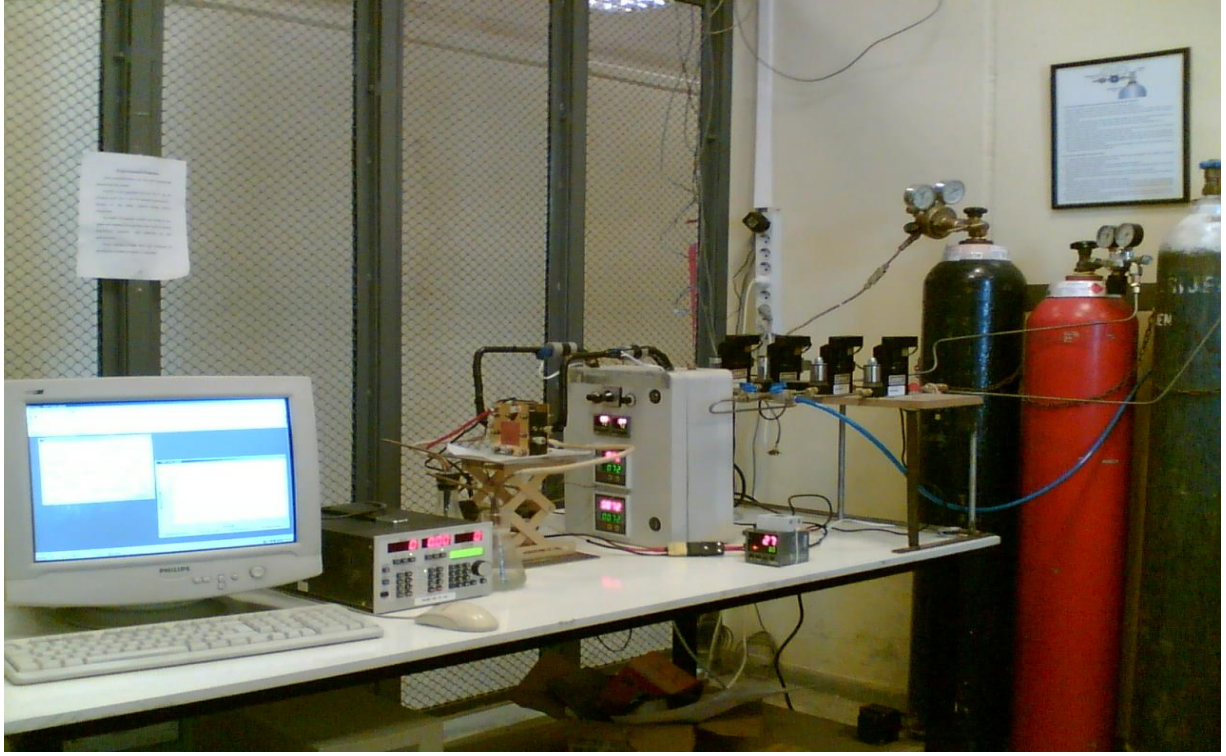
#### 4.1.2. PEM Yakıt Pili Testleri

PEM yakıt pili testlerinde kullanılan test istasyonunun şematik diyagramı ve fotoğrafı Şekil 4.3 ve Şekil 4.4' te gösterilmiştir. Test istasyonunda tekli bir yakıt pili ve küçük yakıt pili yığınları oksidant olarak oksijen gazı veya hava ve yakıt olarak 3 lü gaz karışımı kullanılarak

test edilebilmektedir. Reaktan gazlar Aalborg-171 kütle akış denetleyicileri ile istenilen akış hızında yakıt piline gönderilebilmektedir. Akış hızları ayarlanan gazlar SS-316 paslanmaz çelikten yapılmış ve sıcaklıkları PID Sıcaklık kontrol cihazlarıyla ayarlanan gaz nemlendiricilerinden geçmektedir. Nemlenen gazların yoğunlaşmadan tam doymun bir halde yakıt piline ulaşmasını sağlamak için ısıtmalı teflon hatlar üretilmiş olup bu hatların sıcaklık kontrolü de PID tipi sıcaklık kontrol cihazları ile sağlanmaktadır. Yakıt pili de PID sıcaklık kontrol cihazı ile istenilen sıcaklıkta çalıştırılabilmektedir. Yakıt pilinin üreteceği güç bir elektronik yük ile ayarlanabilmektedir. Elde edilen akım ve gerilim değerleri elektronik yük ile bilgisayara aktarılmaktadır.



Şekil 4.3. Yakıt Pili test istasyonunun şematik gösterimi



Şekil 4.4. Yakıt Pili test istasyonunun resmi

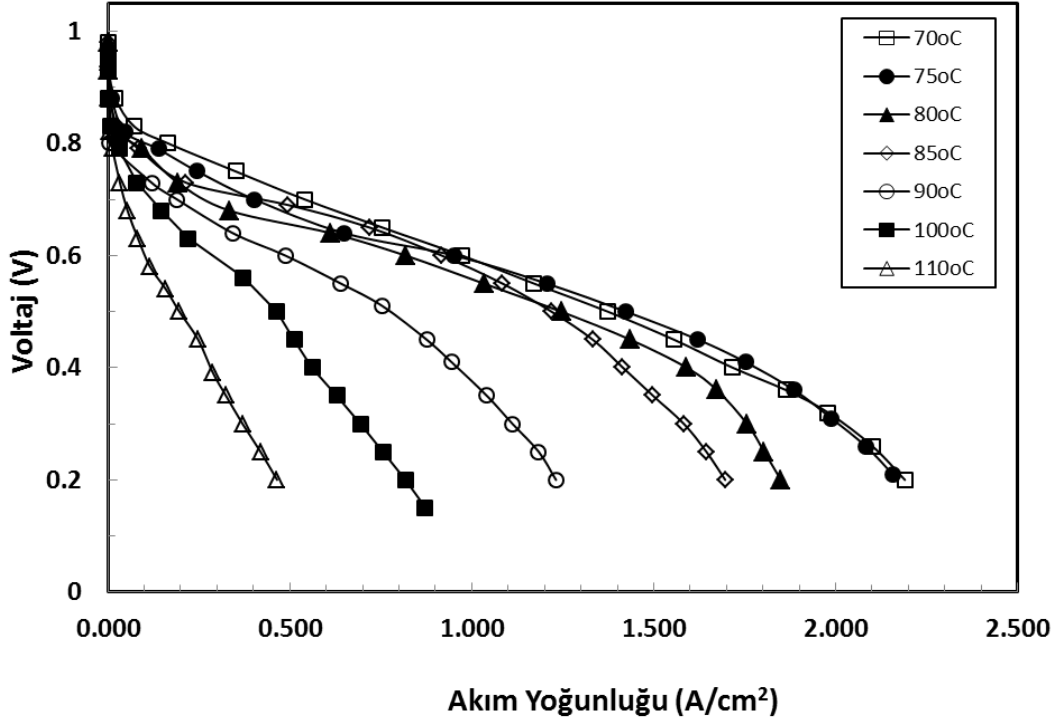
## 4.2. Sonuçlar ve Tartışma

### 4.2.1. Nanokompozit membranların PEM yakıt pili performansları

Hazırlanan nanokompozit membranların yakıt pili denemelerinde geliştirilen ultrasonik kaplama tekniği kullanılarak MEA' lar hazırlanmıştır. Gaz difüzyon elektrotları SGL 30 BC karbon kağıt gaz difüzyon tabakası üzerine %67.7' lik ticari Pt/C katalizör kaplanarak hazırlanmıştır.  $4.8 \text{ cm}^2$  aktif alana sahip elektrotlar hazırlanmıştır. Kullanılan elektrotlardaki Pt yükü  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  Pt'dir. Yakıt pili testlerinde hücre sıcaklığı  $70-110^\circ\text{C}$ ' de tutulmuş ve anoda dakikada 0.2 standart litre %100 bağıl nemde hidrojen, katoda ise 0.2 standart litre %100 bağıl nemde oksijen beslenmiştir. Hücre voltajı minimum 8 saat  $0.5 \text{ V}$  ta tutulmuş ve ardından performans eğrileri çıkartılmaya başlanmıştır. Performans eğrilerinin alınması sırasında hücre performansında değişim gözlenmekte ve birkaç eğriden sonra performans sabitlenmektedir. Ulaşılan bu kararlı performans hücre polarizasyon (IV) eğrisi olarak rapor edilmiştir.

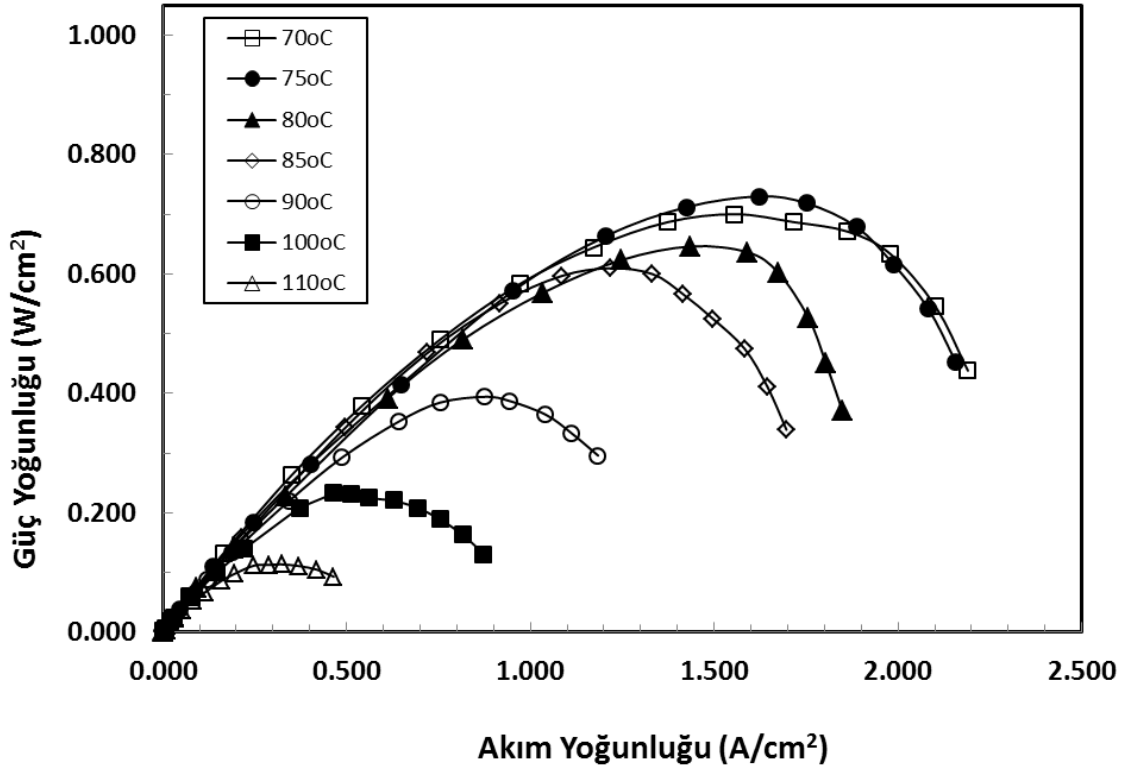
Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membranlar ile alınan PEM yakıt pili performansları Şekil 4.5' de verilmektedir. Kompozit membranların PEM yakıt pili çalışmaları  $70-110^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.  $0.5 \text{ V}$  sabit voltajda  $70, 80, 85, 90, 100$  ve  $110^\circ\text{C}$  çalışma sıcaklıklarında sırasıyla  $1.37, 1.42, 1.25, 0.8$  ve  $0.2 \text{ A/cm}^2$  akım yoğunluğu elde edilmiştir.

Şekil 4.6' da Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membranlar ile farklı sıcaklıklarda elde edilen güç yoğunlukları gösterilmektedir. Buna göre maksimum güç yoğunluğu 75°C' de 0.730 W/cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. PEM yakıt pillerinde Nafion membran ile yapılan çalışmalarda 70°C' nin üzerinde yakıt pili performansı hızlı bir şekilde düşmekte ve 90°C üzerinde de PEM yakıt pili performansları elde edilememektedir. Nanokompozit membranlar ile sıcaklığın artmasıyla güç yoğunluğu değerlerinde düşme gözlenmiştir. Ancak yapılan çalışma ile 110°C PEM yakıt pili çalışma sıcaklığına ulaşılmıştır.



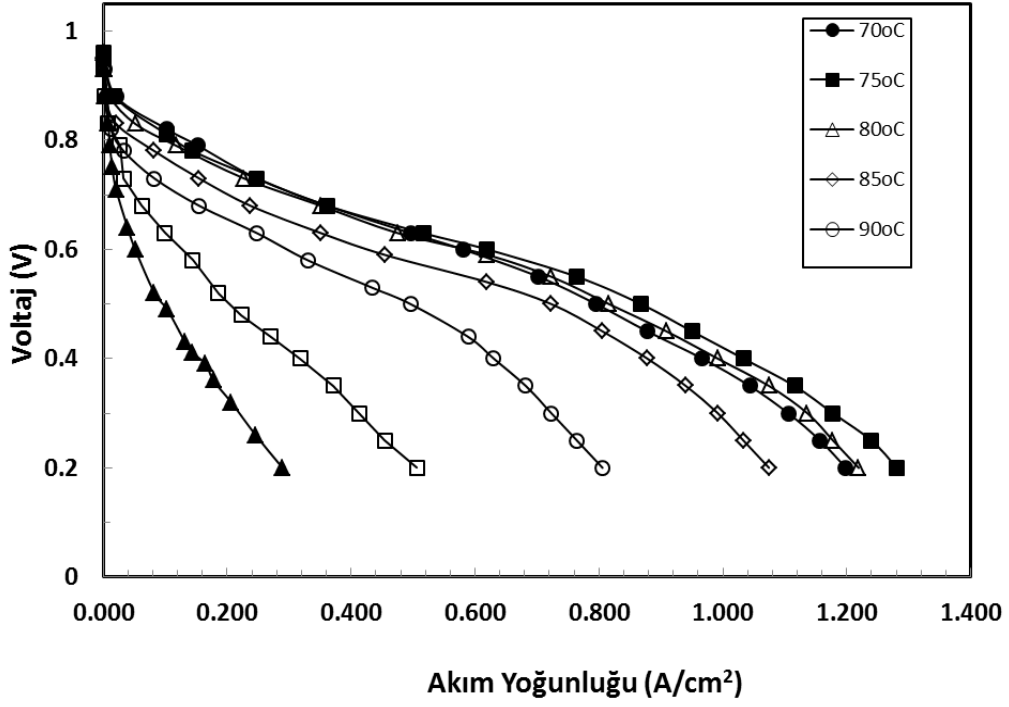
Şekil 4.5. Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membranlar ile alınan PEM yakıt pili performansları





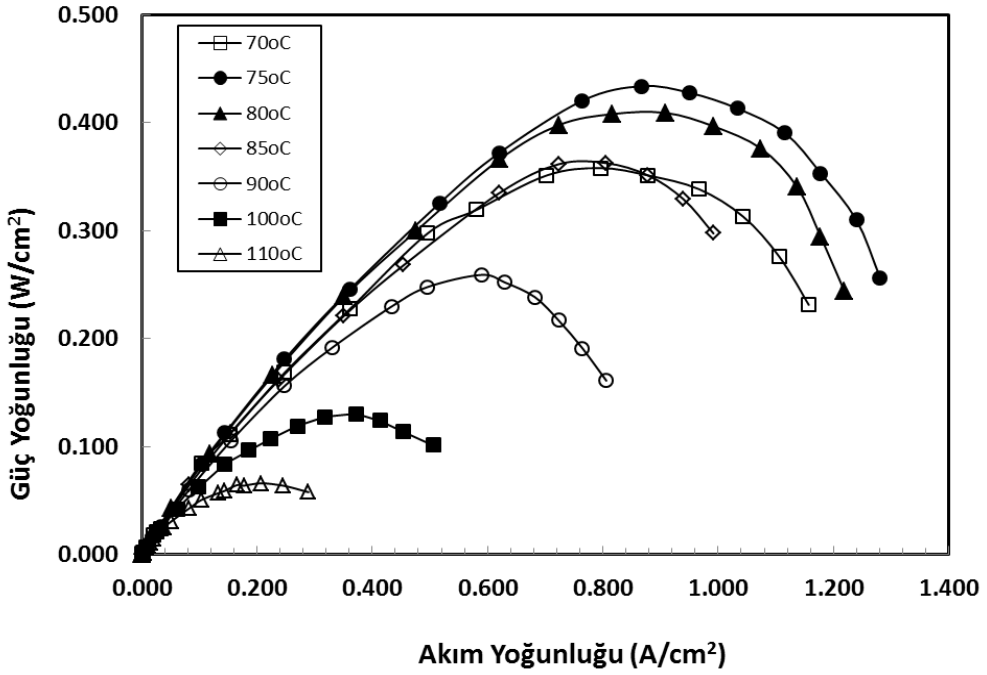
Şekil 4.6 Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membranlar ile farklı sıcaklıklarda elde edilen güç yoğunlukları

Şekil 4.7' de Nafion/SiO<sub>2</sub> nanokompozit membran ile farklı sıcaklıklarda elde edilen güç yoğunlukları gösterilmektedir. Buna göre maksimum güç yoğunluğu Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membranda olduğu gibi 75°C sıcaklıkta 0.434 W/cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir. Bu performans Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membran ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu görülmektedir. Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membran yapısında TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> partiküllerinin birbirleriyle iyi etkileşimi yakıt pili performansının yüksek elde edilmesini sağlamıştır. Nafion/SiO<sub>2</sub> nanokompozit membran ile yapılan çalışmada da 110°C PEM yakıt pili çalışma sıcaklığına ulaşılmıştır.



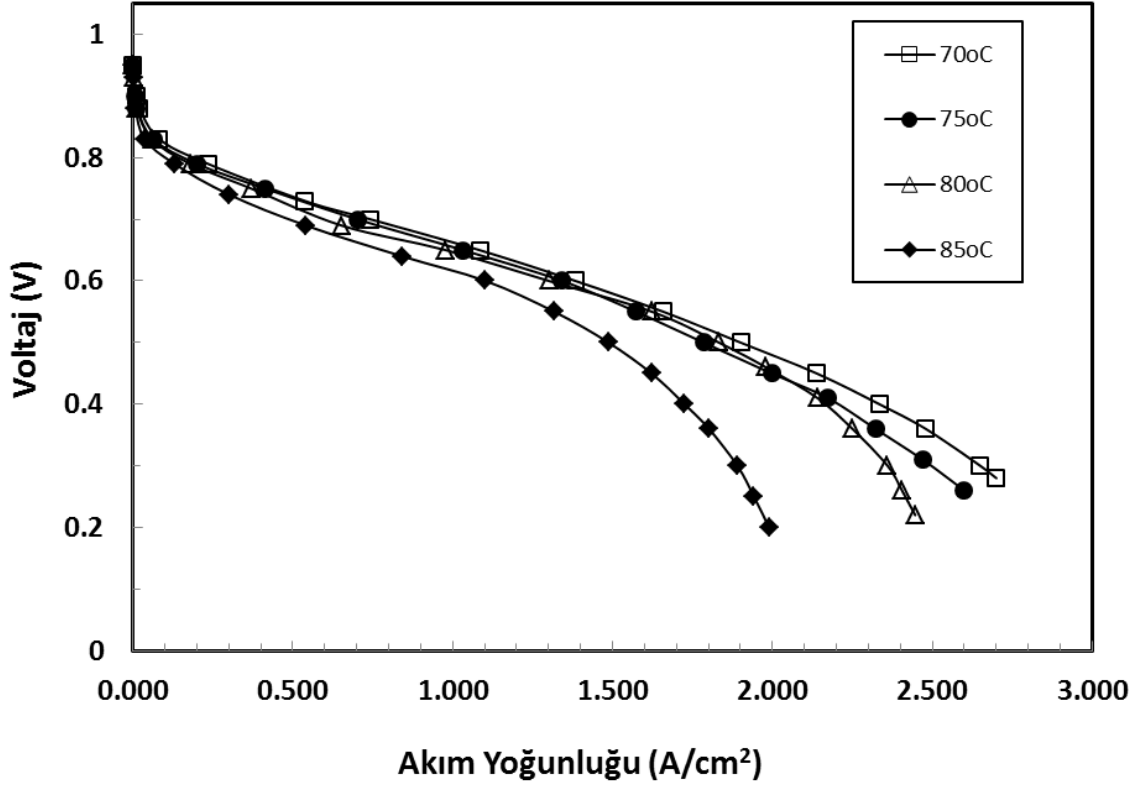
Şekil 4.7 Nafion/SiO<sub>2</sub> nanokompozit membranlar ile alınan PEM yakıt pili performansları

Şekil 4.8' de Nafion/SiO<sub>2</sub> nanokompozit membranlar ile farklı sıcaklıklarda elde edilen güç yoğunlukları gösterilmektedir. Geliştirilen yeni elektrot hazırlama tekniğinin uygulandığı bu kompozit membranlar ile çok iyi sonuçlar alınmıştır.

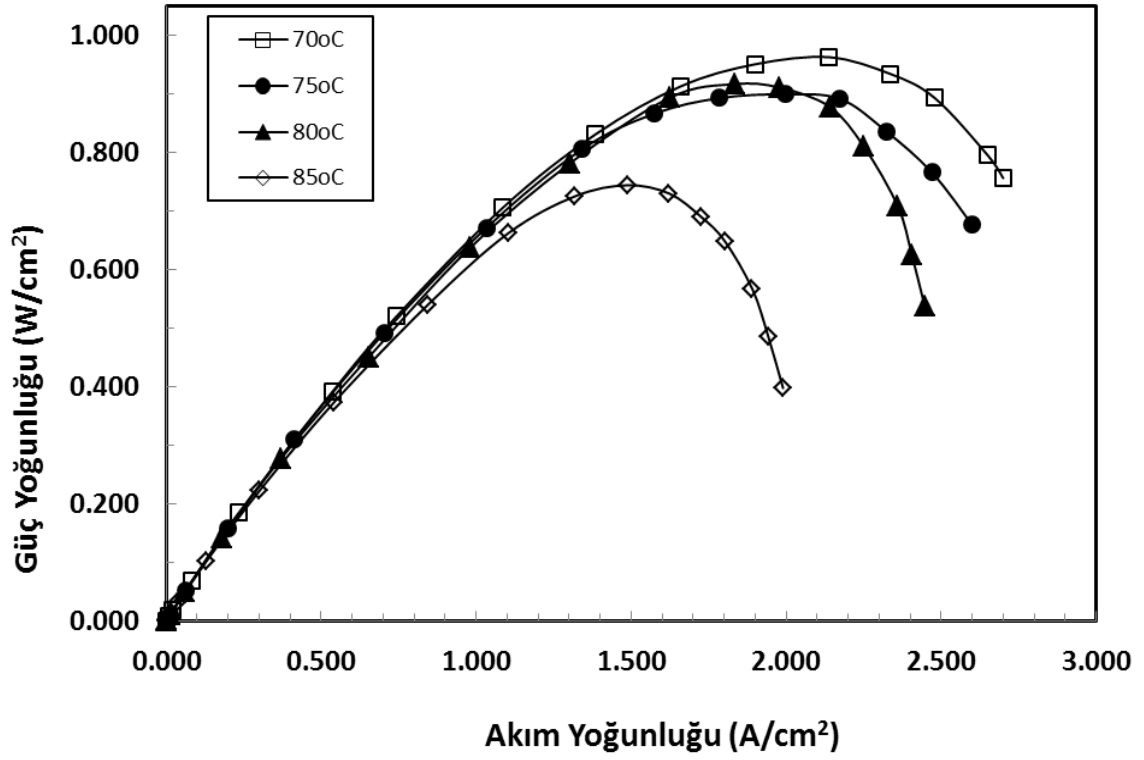


Şekil 4.8 Nafion/SiO<sub>2</sub> nanokompozit membranlar ile farklı sıcaklıklarda elde edilen güç yoğunlukları

Geliştirilen elektrot hazırlama yöntemi ile Nafion membran kullanılarak da MEA hazırlanmıştır. Nafion membran ile hazırlanmış MEA' ların farklı sıcaklıklardaki yakıt pili performans eğrileri ve güç yoğunlukları Şekil 4.9 ve 4.10' da verilmiştir. Proje kapsamında hazırlanan MEA'lar ile 0.5 V' da 70°C' de 1.9 A/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğu elde edilmiştir. Bu değer şu zamana kadar yapılan çalışmalarımızda aldığımız en iyi sonuçtur.

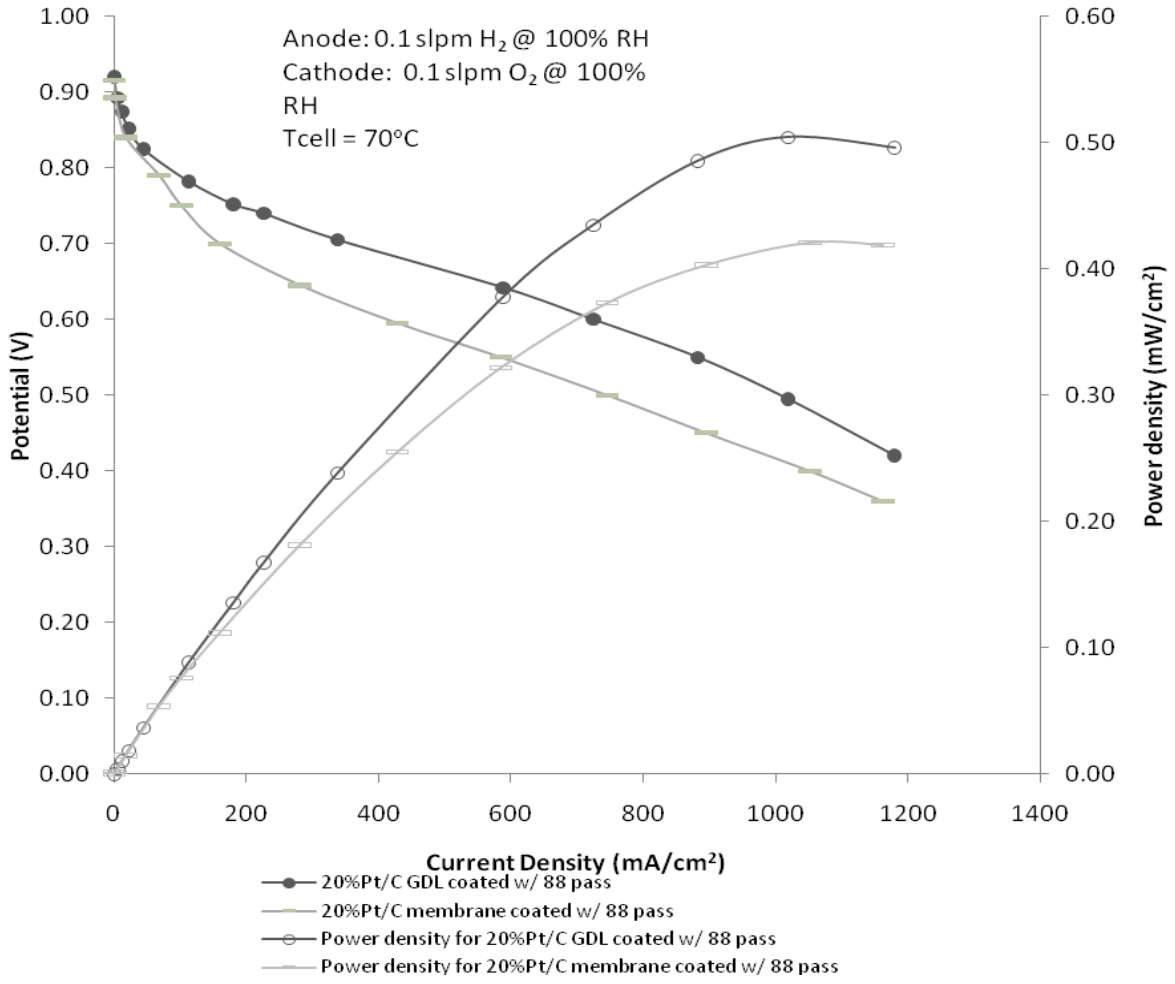


Şekil 4.9 Nafion membran PEM yakıt pili performansları



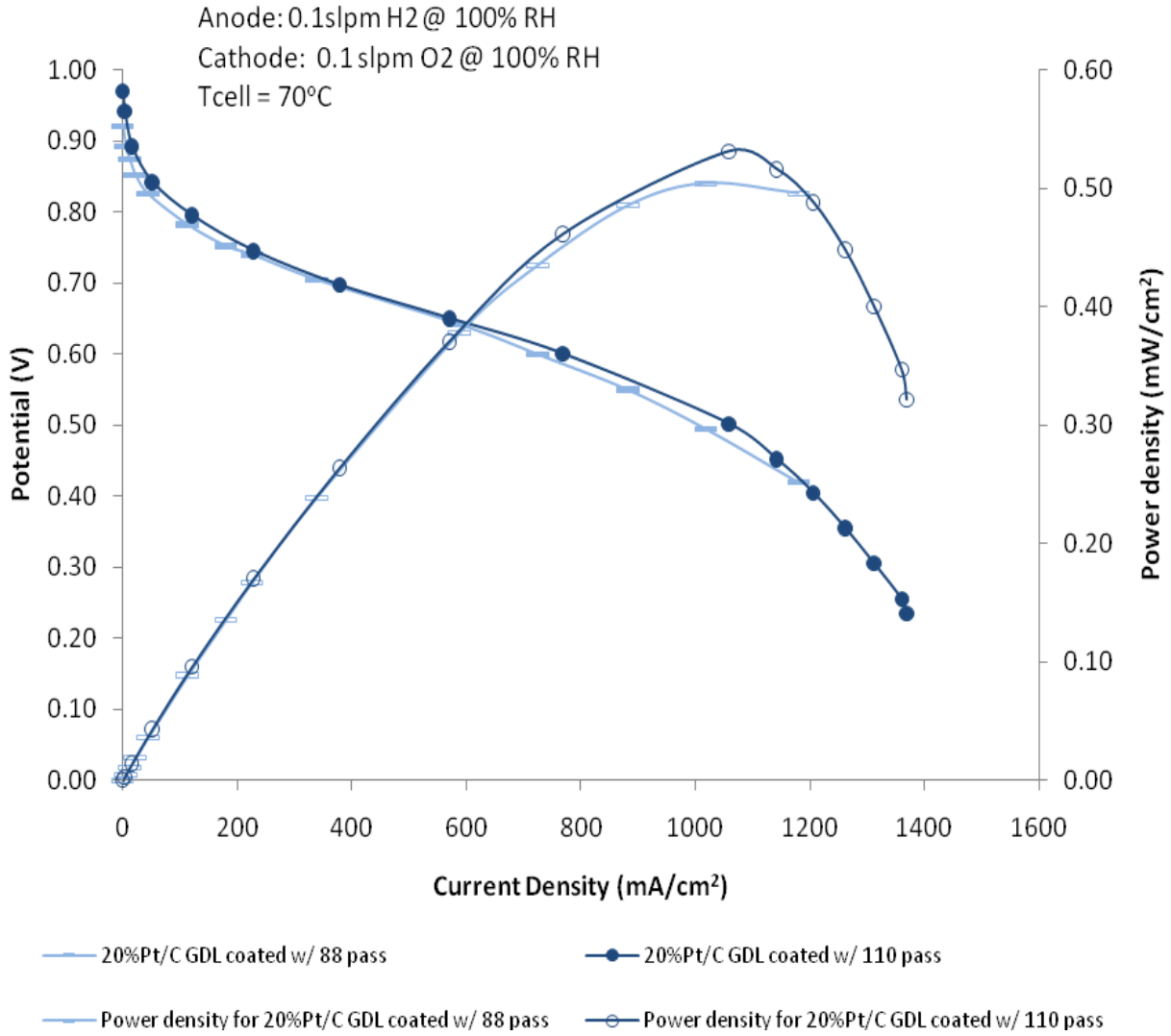
Şekil 4.10 Nafion membran ile farklı sıcaklıklarda elde edilen güç yoğunlukları

Membranı ya da GDL'yi kaplayarak hazırlanan MEAların performanslarının karşılaştırması Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Her iki yöntemde de aynı miktarda ( $0.32 \text{ mg Pt/cm}^2$ ) platin yükü uygulanarak MEA hazırlanmıştır. Membran kaplanarak hazırlanan MEA  $0.4 \text{ V}$  ta  $0.42 \text{ W/cm}^2$  güç yoğunluğuna ulaşırken GDL kaplanarak hazırlanan MEA  $0.5 \text{ V}$  potansiyelde  $0.5 \text{ W/cm}^2$  güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Bu sonuca göre GDL kaplama tekniği ile hazırlanan MEA, membran kaplanarak hazırlanan MEA dan %20 daha fazla güç yoğunluğuna ulaşmıştır. Her iki hücrenin de  $0.32 \Omega$  dirence sahip olduğu polarizasyon eğrilerinde doğrusal kısımdaki eğimden hesaplanmıştır.



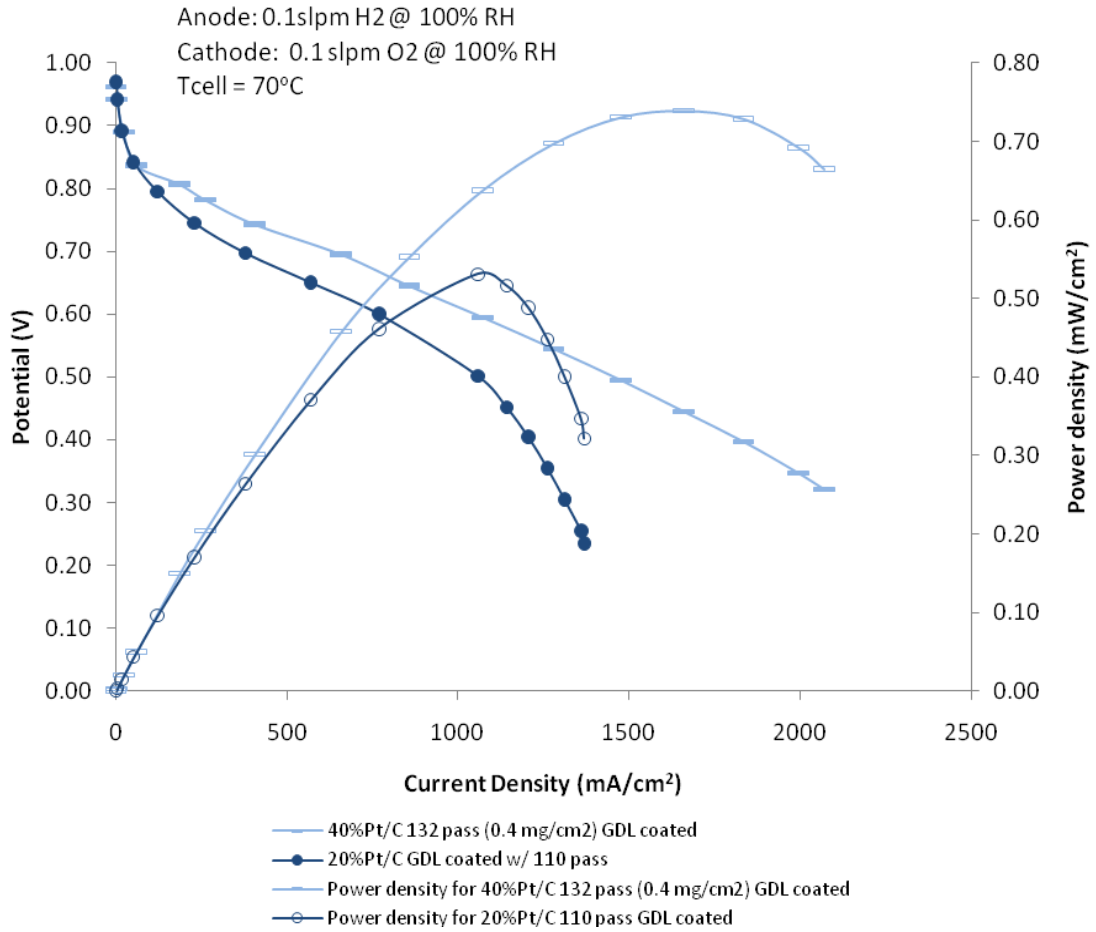
Şekil 4.11 Membran kaplama ve GDL kaplama tekniği ile üretilen MEA' ların performanslarının karşılaştırılması

Katalizör yükünün performansa etkisini incelemek için 0.32 ve 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup> lik yüke sahip iki farklı MEA GDL kaplama yöntemiyle hazırlanmıştır ve elde edilen performans eğrileri Şekil 4.12' de verilmiştir. Pt yükü 0.4 mg a çıkartıldığında küçük bir güç artışı gözlenmiştir. Ancak akım-voltaj karakteristiklerinin çok benzer olduğu ve neredeyse eğrilerin üst üste örtüştüğü gözlenmiştir. Ancak testler sırasında 0.32 mg Pt/cm<sup>2</sup> yüke sahip MEA' nın daha çabuk maksimum güç yoğunluğuna ve kararlılığa ulaştığı gözlenmiştir. Bu durumun elektrot tabakasının kalınlığı ile alakalı olduğu düşünülmektedir.



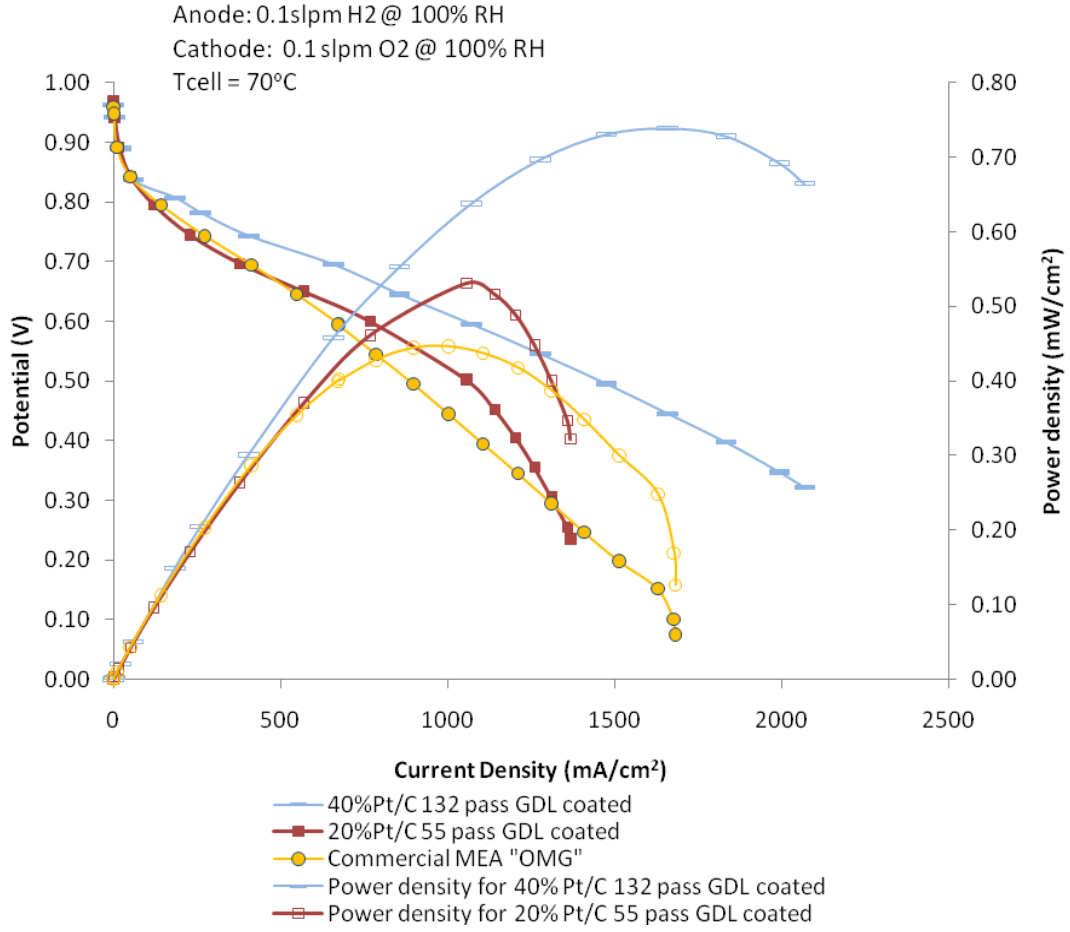
Şekil 4.12 GDL kaplama yöntemi ile hazırlanmış 0.32 mg Pt/cm<sup>2</sup> ve 0.4 mg Pt/cm<sup>2</sup> yüklü MEA' ların polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılması

Kullanılan karbon destekli Pt katalizörlerdeki Pt yüzdesinin ultrasonik sprey ile kaplanmış MEA' ların performansına etkisi Şekil 4.13' de gösterilmektedir. %40 Pt/C katalizörler kullanılarak hazırlanan MEA' ların mükemmel sonuç verdiği gözlenmiştir. Bu MEA ile yapılan yakıt pili denemelerinde 0.45 V potansiyelde 0.74 W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğuna ulaşılmıştır. Ulaşılan bu performans değerini ticari elektrotların seviyesinde ve hatta birçoğundan çok daha iyi olduğu söylenebilir.



Şekil 4.13 Ultrasonik kaplama tekniği ile hazırlanan MEA' ların karbon destek üzerindeki Pt yüzdesinin yakıt pili performansına etkisi

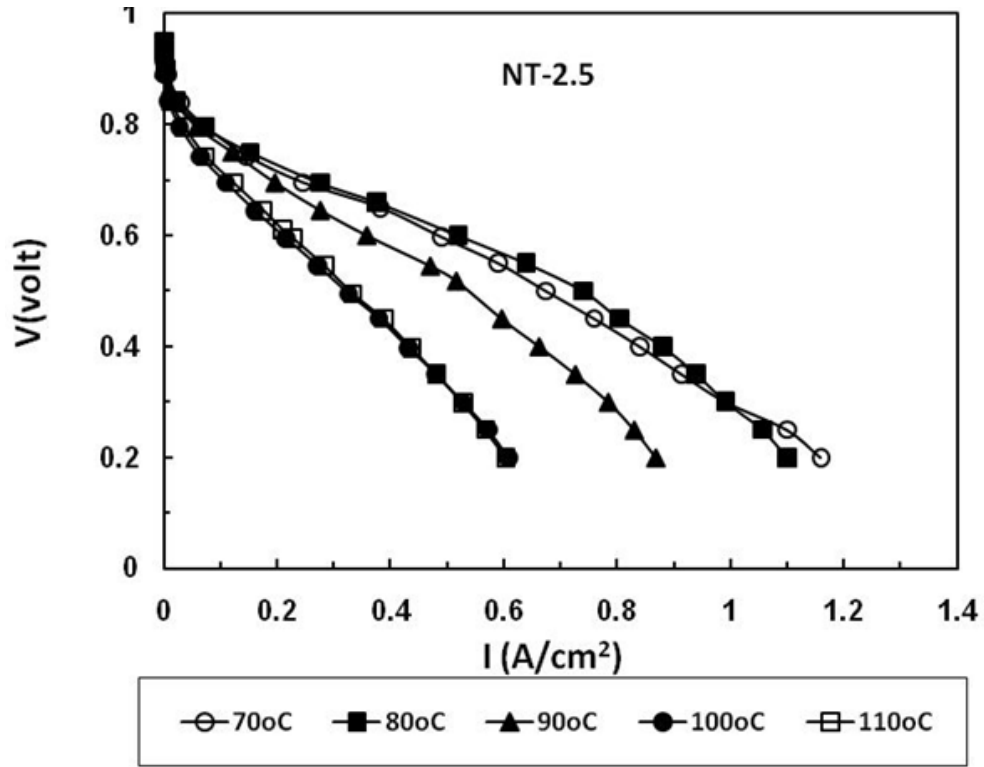
Şekil 4.14' de %20 ve %40 Pt içeren katalizörler ile laboratuvar çalışmamız sırasında yüksek performans vermiş ticari bir MEA' nın karşılaştırılması yapılmıştır. Görüldüğü gibi %20 Pt içeren katalizör ile bile ticari MEA' nın performansının çok üzerine çıkılabilmektedir.



Şekil 4.14 Yeni teknikle üretilen MEA' ların performanslarının ticari MEA ile karşılaştırılması.

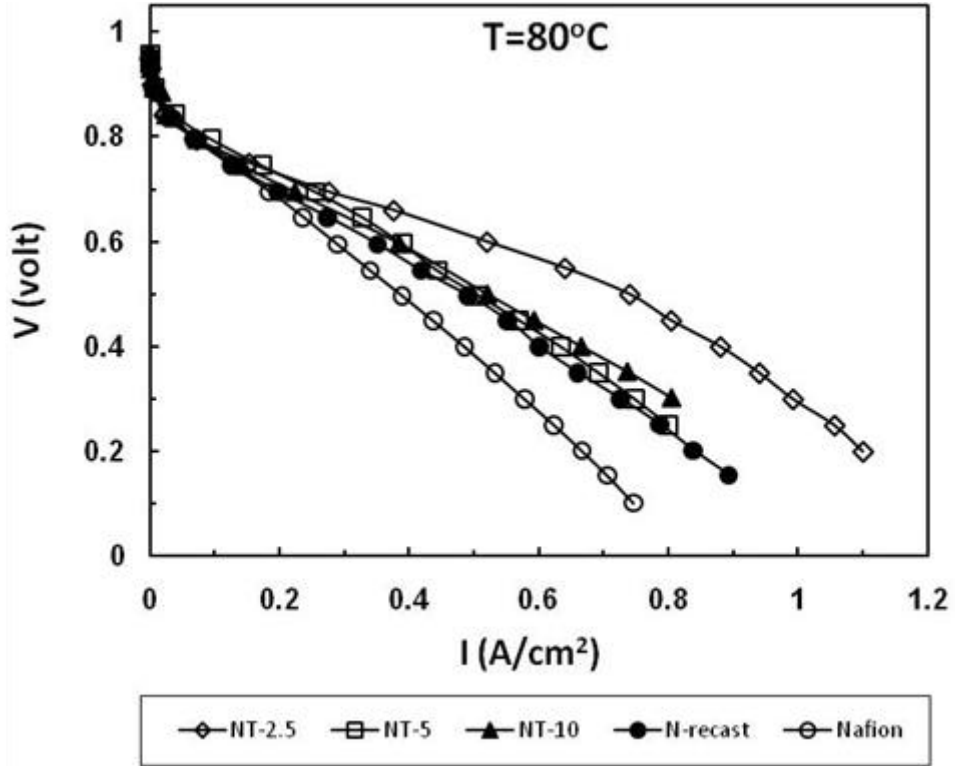
Nafion/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranların kısa dönem PEM yakıt pili testleri 70-110°C sıcaklık aralığında belirlenmiştir. Şekil 4.15' de %2.5 TiO<sub>2</sub> içeren Nafion/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranın (NT-2.5) farklı PEM çalışma sıcaklıklarında PEM yakıt pili performansları görülmektedir. Membranda en yüksek hücre performansı 80°C' de elde edilmiştir. Bu membran ile 110°C çalışma sıcaklığına çıkılabilmektedir. Nafion membranda 80°C' den sonra çok hızlı performans kaybı meydana gelmekte ve 100°C' nin üzerinde çalışma sıcaklığına çıkılamamaktadır. Maksimum hücre performansı 80°C' de 0.6 V' da 0.6 A/cm<sup>2</sup> olarak belirlenmiştir.



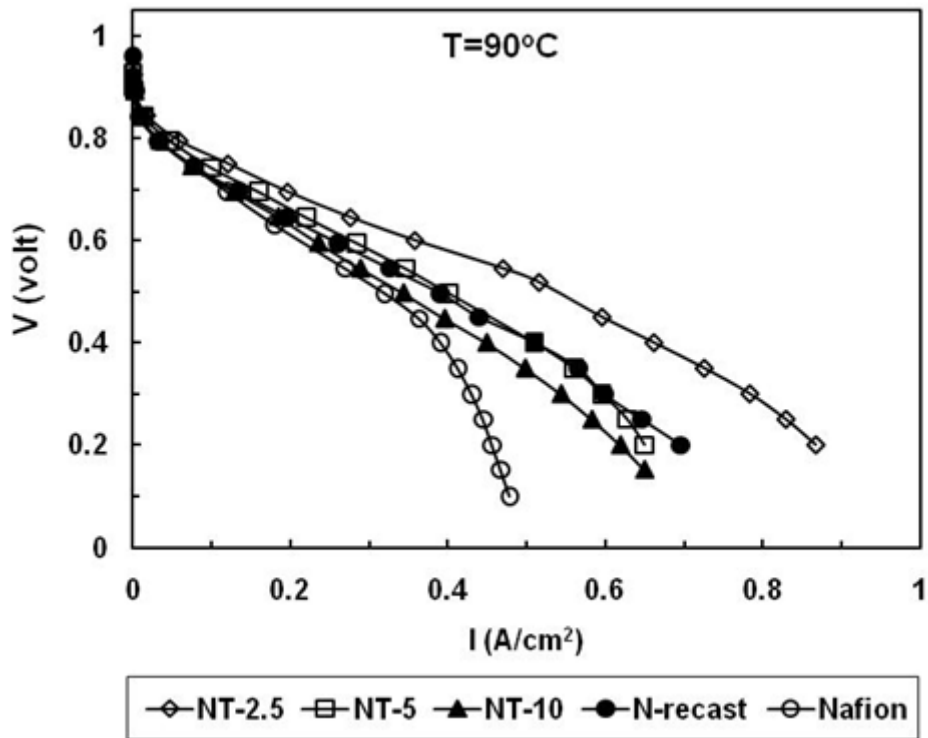


Şekil 4.15 % 2.5  $\text{TiO}_2$  (ağ.) içeren Nafion/ $\text{TiO}_2$  nanokompozit membranının (NT-2.5) farklı PEM çalışma sıcaklıklarında yakıt pili performansları ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  akış hızı:0.1 L/dak, % 100 nemli)

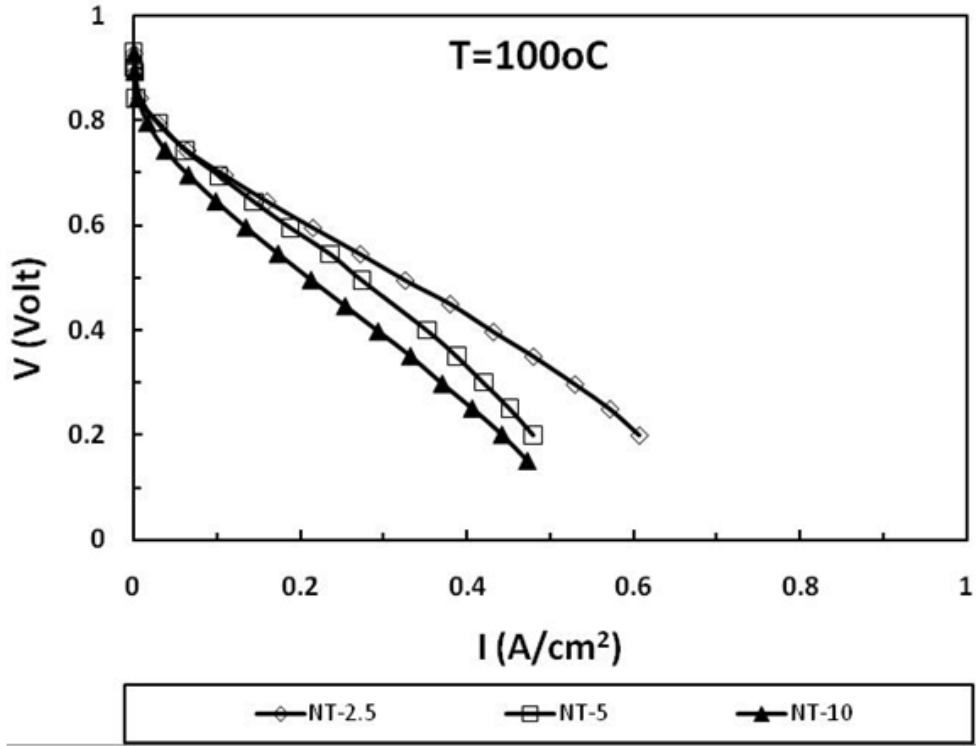
Şekil 4.16-4.18' de verilen performans eğrilerinde Nafion/ $\text{TiO}_2$  nanokompozit membranların 80, 90 ve 100°C'deki kısa dönem PEM yakıt pili performansları görülmektedir. Tüm çalışma sıcaklıklarında en yüksek pil performansı %2.5  $\text{TiO}_2$  içeren Nafion/ $\text{TiO}_2$  nanokompozit membranda (NT-2.5) elde edilmiştir. Yapıya eklenen inorganik katkı maddesi yüksek sıcaklıklara çıkıldığında yapıdaki suyun kalbolmasına karşılık kendi hidroskobik özelliklerinden dolayı pil performansında düşüşü azaltmıştır.  $\text{TiO}_2$  miktarının artmasıyla azalan pil performansı ise membranda inorganik madde miktarının artmasıyla homojenlikte azalma ve inorganik maddelerin membran içerisinde belirli bölümlerde kümelenmesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.16 Nafion/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranların 80°C' de PEM yakıt pili performansları

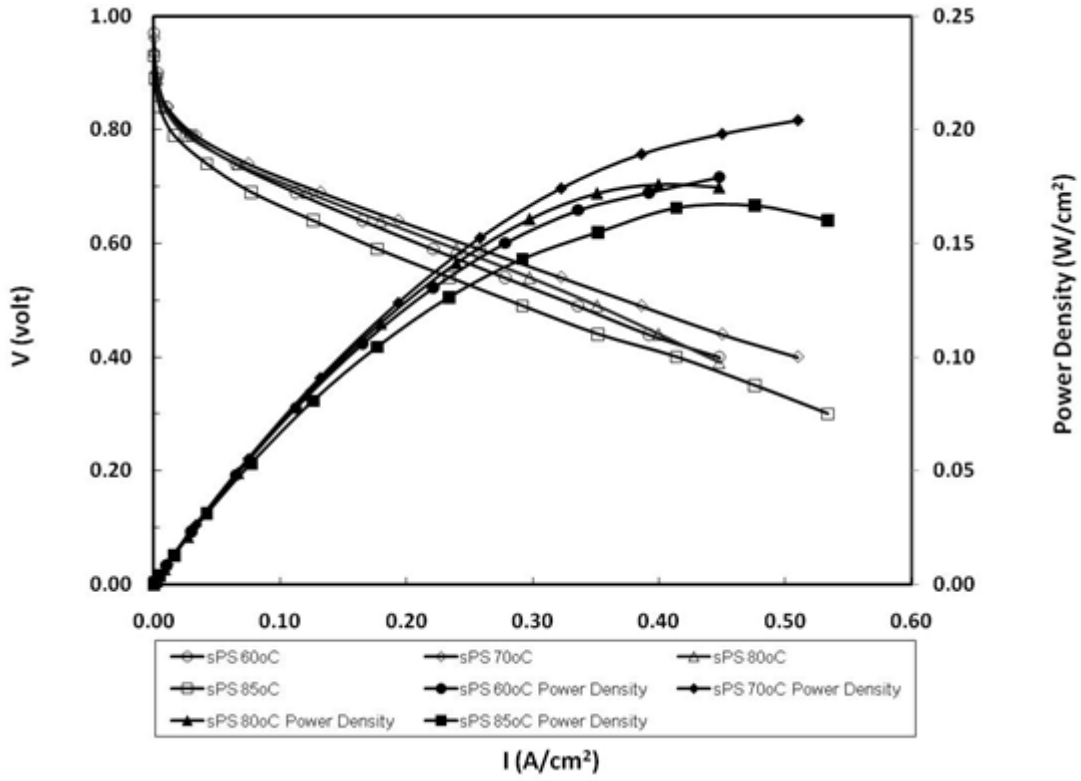


Şekil 4.17 Nafion/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranların 90°C' de PEM yakıt pili performansları

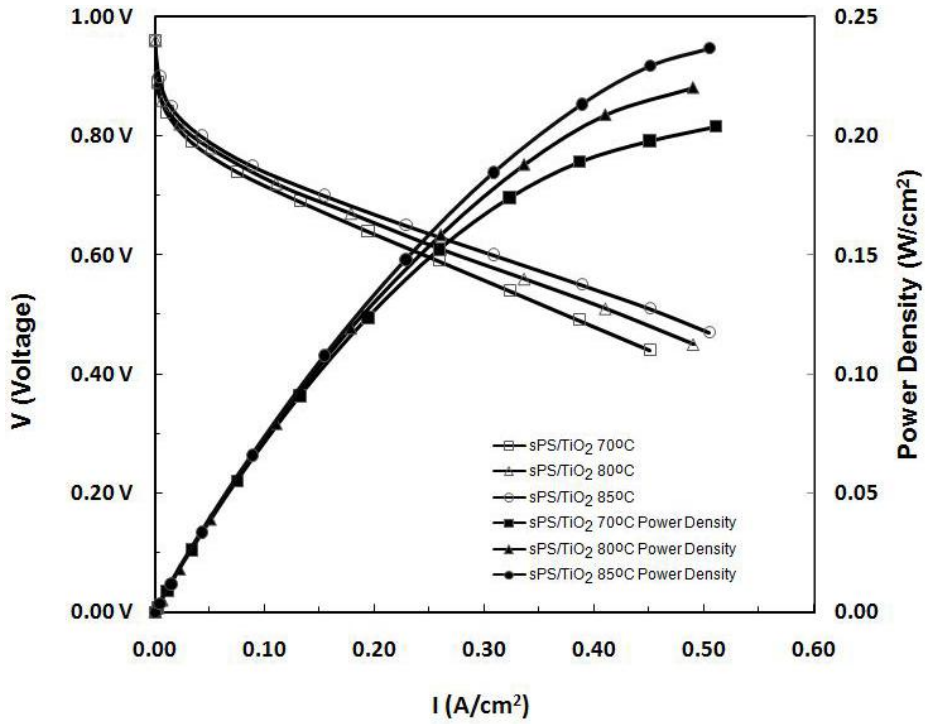


Şekil 4.18 Nafion/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranların 100°C' de PEM yakıt pili performansları

Sentezlenen sPS polimerler ile hazırlanan membranın 60-85°C sıcaklık aralığındaki yakıt pili performansları Şekil 4.19' de verilmiştir. En yüksek pil performansı 85°C' de elde edilmiştir. Ayrıca sPS/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranın 70, 80 ve 85°C' deki PEM yakıt pili performansları Şekil 4.20' de verilmiştir. 70, 80 ve 85°C' de pil performansları sırasıyla 0.20, 0.22 and 0.24 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.



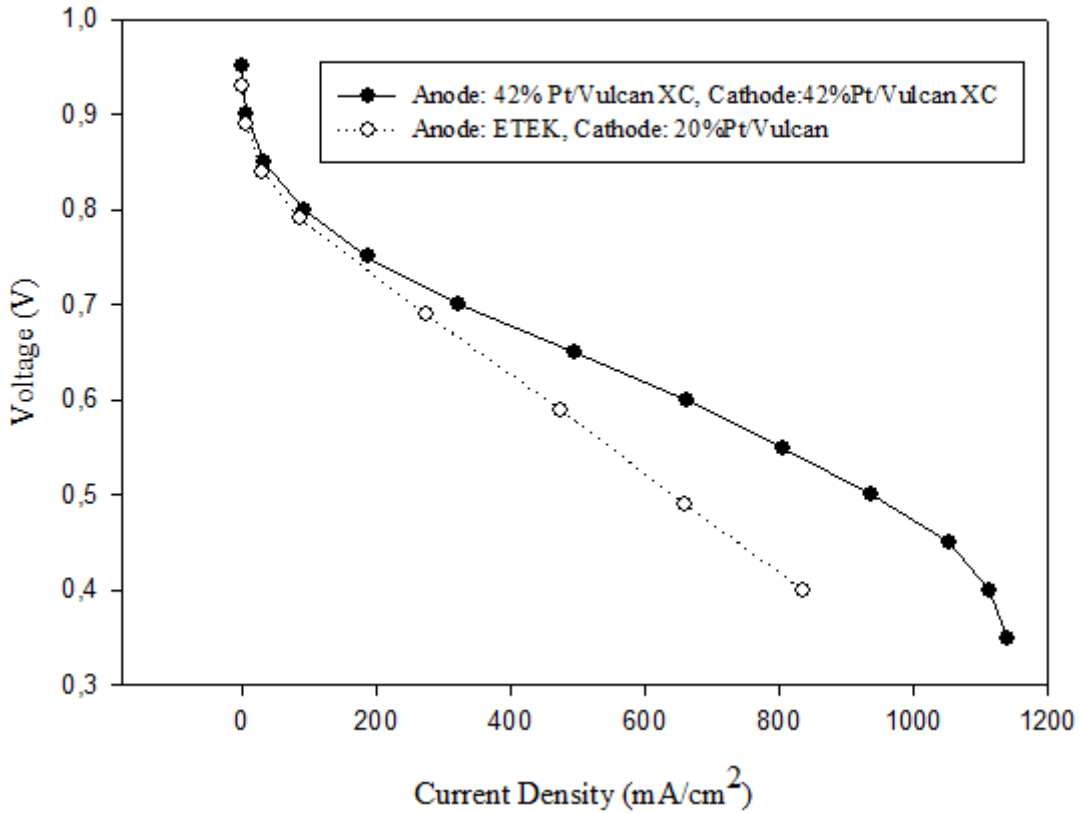
Şekil 4.19 Farklı çalışma sıcaklıklarında sPS membran PEM yakıt pili performansı (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> akış hızı:0.1 L/dak, % 100 nemli)



Şekil 4.20 Farklı çalışma sıcaklıklarında sPS/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membran PEM yakıt pili performansı

#### 4.2.2. Hazırlanan elektrokatalizörlerin PEM yakıt pili performansları

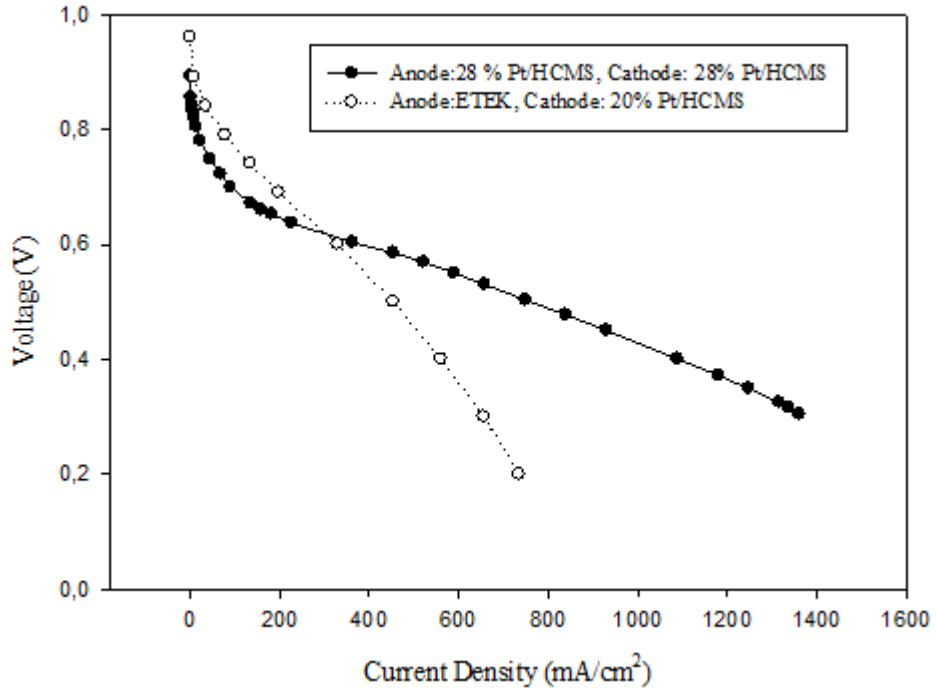
PEM yakıt pili testleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin yakıt pili ortamında elektrokatalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Şekil 4.21' de yüksek ve düşük Pt yüküne sahip ticari katalizör ile hazırlanmış katalizörün PEM yakıt pili performansları görülmektedir. Hazırlanan MEA' ların birinde anot ticari ETEK katalizör katot ise mikrodalgada hazırlanan %20 Pt/Vulcan katalizörüdür. Diğer bir MEA da ise anot ve katotta yüksek Pt yüküne sahip mikrodalgada hazırlanmış %42 Pt/Vulcan katalizörü kullanılmıştır. Şekilden görülebileceği gibi karbon destek üzerindeki Pt yükünün artırılması ile PEM yakıt pili performansı oldukça fazla artmıştır. Karbon destek üzerindeki Pt yükünün artışı kontak direncini azaltacağından katalizör ve elektrolit arasındaki temas iyileştirilmiş olabilir.



Şekil 4.21 Destek üzerinde farklı Pt yüzdesine sahip Vulcan bazlı katalizörlerin PEM yakıt pili performansı

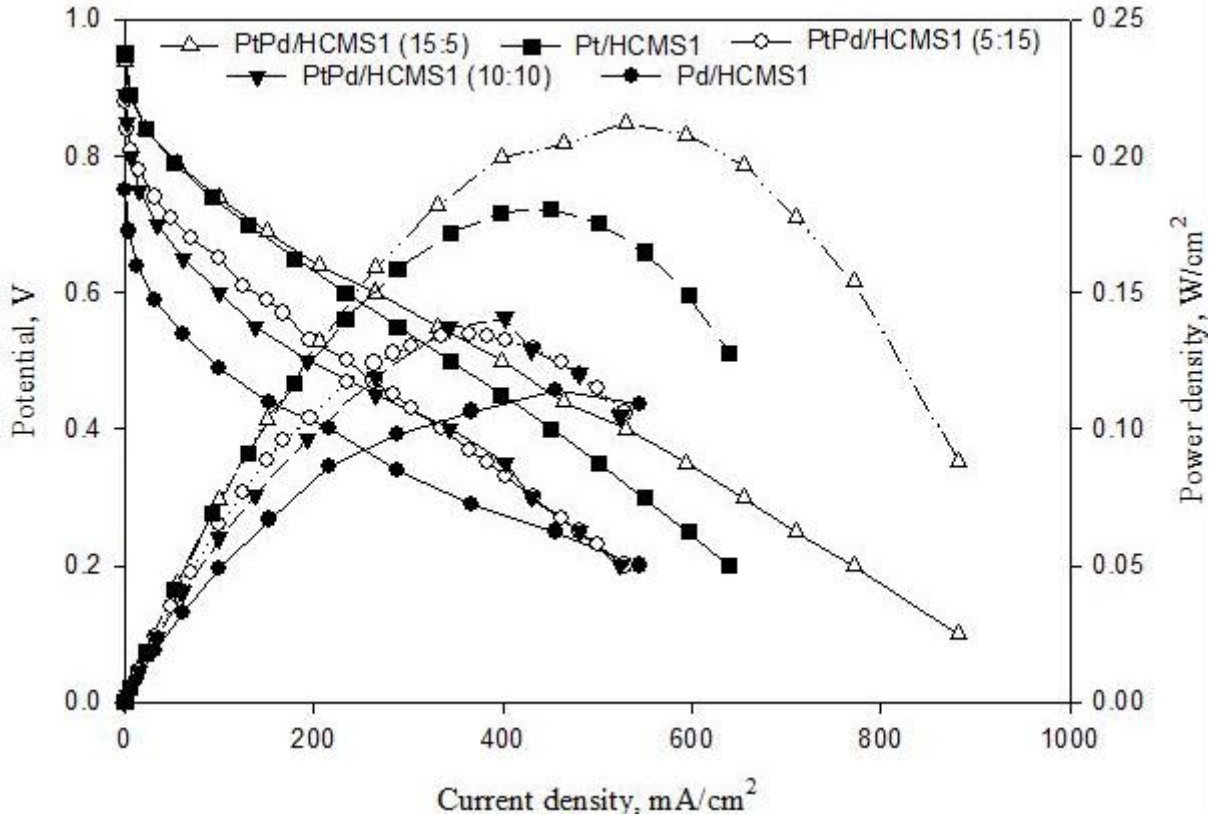
Şekil 4.22 farklı anot ve katot katalizörlerine sahip olarak hazırlanan MEA' ların PEM yakıt pili performanslarını göstermektedir. Bu pillerden biri hem anodun hem de katotun % 28Pt/HCMS elektrokatalizör olduğu, diğeri ise anodun ticari %20 Pt/C (ETEK) katotun ise %28 Pt/HCMS olduğu konfigürasyonla kurulmuştur. Şekilden de görülebileceği gibi özellikle

yüksek akım yoğunluklarında Pt yükünün artırılmasının pil performansını olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir.



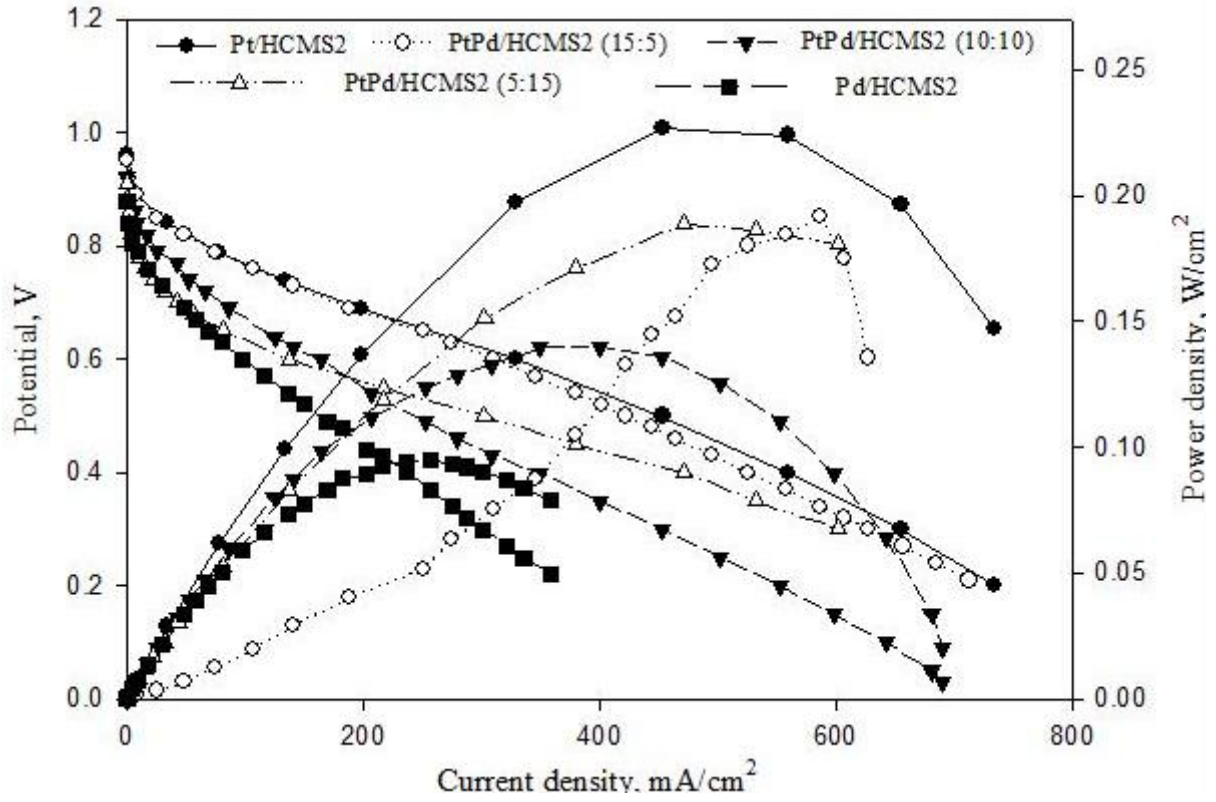
Şekil 4.22 HCMS bazlı Pt katalizörlerin PEMFC polarizasyon eğrisi

Şekil 4.23 HCMS1 bazlı katalizörler için PEM yakıt pili performans eğrisini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği gibi sadece %5 Pd nin Pt/HCMS1 katalizörüne ilavesi ile PEM yakıt pili performansı artmıştır. En iyi yakıt pili performansı %5 Pd ve %15 Pt içeren PtPd/HCMS1 katalizörü için elde edilmiştir. Pd miktarının biraz daha artırılması ile pil performansının düştüğü gözlenmiştir. Yüksek akım yoğunluklarında (>300 mA/cm<sup>2</sup>) Pt-Pd/HCMS1 (5:15) ve PtPd/HCMS1 (10:10) katalizörleri arasındaki performans farkı azalmış ve yakın sonuçlar alınmaya başlanmıştır.



Şekil 4.23 PEMFC polarizasyon curve of the HCMS1 bazlı katot tarafı katalizörü ile hazırlanmış MEA PEMFC polarizasyon eğrisi (anot katalizörü 20% Pt/C, ETEK).

Şekil 4.24 HCMS2 bazlı katalizörlerin katot elektrotu olarak kullanıldığında PEM yakıt pili performans eğrilerini göstermektedir. Şekilden görülebileceği gibi en iyi performans %20Pt/HCMS2 katalizörü için elde edilmiştir. %5 Pd içeren katalizörün hiç Pd içermeyen Pt/HCMS2 katalizörüne yakın performans değeri verdiği gözlenmiştir. Pd miktarının artması ile performansın azaldığı gözlenmiştir. Bunun bir sebebi Pd miktarının artması ile parçacık boyutunun artması olabilir.



Şekil 4.24 HCMS2 bazlı katalizörler katot katalizörü olarak kullanıldığında PEM yakıt pili performans eğrisi (anot katalizör 20% Pt/C, ETEK, ticari katalizörü)

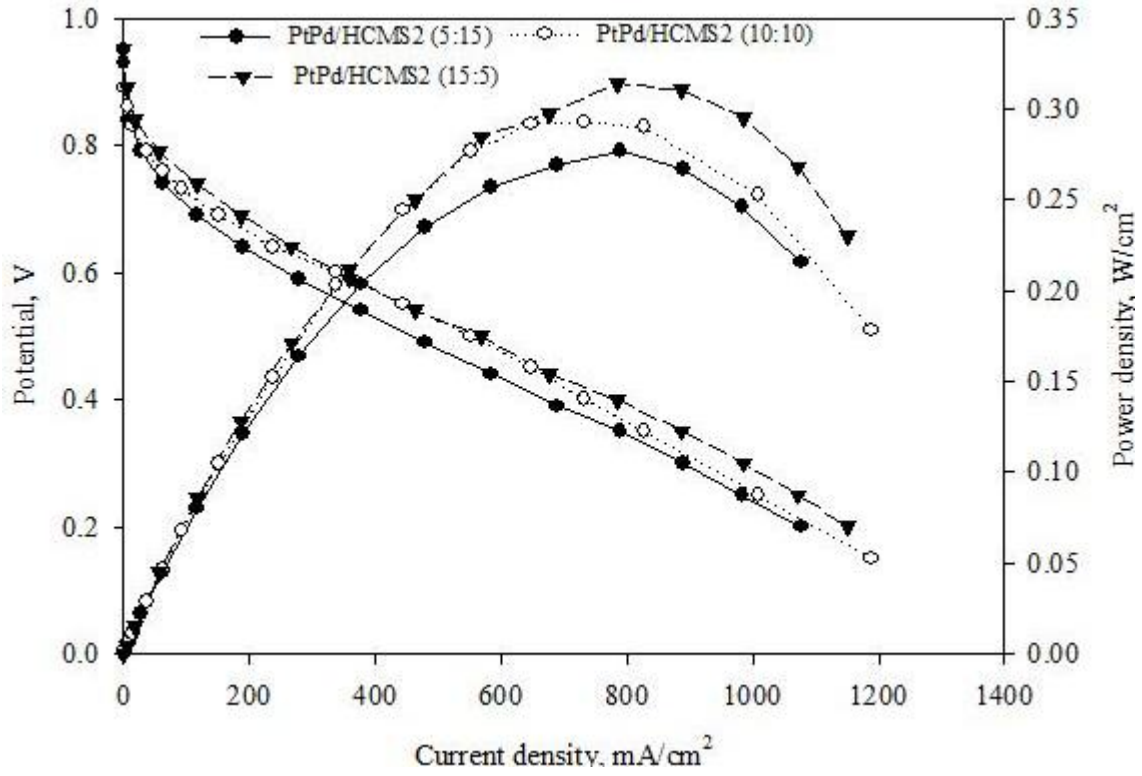
HCMS1 ve HCMS2 bazlı katalizörlerin 0.6 ve 0.4 V potansiyellerdeki akım ve güç yoğunlukları Tablo 4.2 de verilmektedir. Tablodan da görülebileceği gibi %5 Pd içeren elektrokatalizörün katot katalizörü olarak kullanım potansiyeli olduğu bulunmuştur.



Tablo 4.2. Hazırlanan katalizörlerin 0.6 ve 0.4 V taki akım ve güç yoğunlukları

Katalizör	@0.6 V		@0.4V	
	Akım yoğ. (mA/cm <sup>2</sup> )	Güç yoğ. (W/cm <sup>2</sup> )	Akım yoğ. (mA/cm <sup>2</sup> )	Güç yoğ. (W/cm <sup>2</sup> )
Pt/HCMS1	233	0.14	451	0.18
PtPd/HCMS1 (15:5)	265	0.16	531	0.21
PtPd/HCMS1 (10:10)	100	0.06	343	0.14
PtPd/HCMS1 (5:15)	143	0.08	335	0.13
Pd/HCMS1	28	0.02	215	0.09
Pt/HCMS2	329	0.20	560	0.22
PtPd/HCMS2(15:5)	250	0.15	480	0.19
PtPd/HCMS2(10:10)	164	0.10	349	0.14
PtPd/HCMS2(5:15)	138	0.08	472	0.19
Pd/HCMS2	98	0.06	237	0.10
Pt/C (ETEK)	524	0.31	808	0.32

Şekil 4.25 HCMS2 bazlı katalizörlerin anot katalizörü olarak kullanıldığında PEM yakıt pili performans eğrisini vermektedir. Pd nin anot katalizörü olarak kullanımının hidrojen oksidasyon reaksiyonunu iyileştirdiği gözlenmiştir. HCMS2 katalizörlerinin 0.6 V ta anot ve katot katalizörü olarak kullanıldığında akım ve güç değerleri Tablo 4.3 de verilmiştir. Pd ilavesi ile hazırlanan katalizörlerin anotta daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir.



Şekil 4.25 HCMS2 bazlı katalizörler anot katalizörü olarak kullanıldığında PEM yakıt pili performans eğrisi (katot katalizör 20% Pt/C, ETEK, ticari katalizörü)

Tablo 4.3 HCMS2 bazlı katalizörlerin 0.6 V ta anot veya katot olarak kullanıldığında elde edilen akım ve güç yoğunlukları

Katalizör	@0.6 V		@0.4V	
	Akım yoğ. (mA/cm <sup>2</sup> )	Güç yoğ. (W/cm <sup>2</sup> )	Akım yoğ. (mA/cm <sup>2</sup> )	Güç yoğ. (W/cm <sup>2</sup> )
PtPd/HCMS2(15:5)	250	0.15	340	0.20
PtPd/HCMS2(10:10)	164	0.10	338	0.20
PtPd/HCMS2(5:15)	138	0.08	260	0.15

#### 4.2.3. Nanokompozit membranlar ile elektrokatalizörlerin PEM yakıt pili performansları

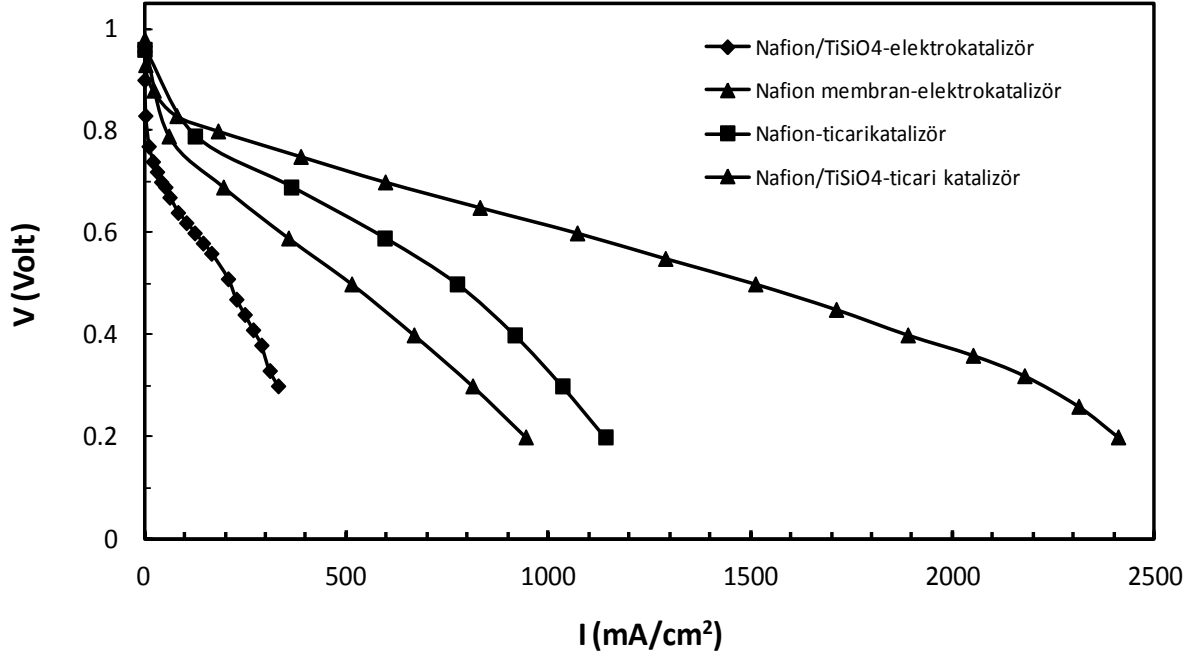
PEM yakıt pili testlerinde uzun dönem kararlılık testlerinin yapılması için hazırlanan Test istasyonu kullanılmıştır (Şekil 4.26). Yakıt pili testlerinde hücre sıcaklığı 70°C' de tutulmuş ve anoda dakikada 0.15 standart litre %100 bağıl nemde hidrojen, katoda ise 0.3 standart litre %100 bağıl nemde oksijen beslenmiştir. Hücre voltajı minimum 8 saat 0.5 V ta tutulmuş ve ardından performans eğrileri alınmaya başlanmıştır. Performans eğrilerinin alınması sırasında hücre performansında artış gözlenmekte ve birkaç performans eğrisinden sonra performans sabitlenmektedir. Ulaşılan bu kararlı performans hücre polarizasyon (IV) eğrisi olarak rapor edilmiştir.



Şekil 4.26 Yakıt pili test istasyonu

Mikrodalgada ısıtma yöntemi kullanılarak hazırlanan Pt/C katalizörleri ile yine proje kapsamında hazırlanan kompozit membranlardan MEA hazırlanarak PEM yakıt pilinde test edilmiştir. Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membranlar ve elektrokatalizör ile hazırlanan MEA'nın PEM yakıt pili performansı Şekil 4.27' de verilmektedir. PEM yakıt pili çalışma koşulları

olarak yakıt pili sıcaklığı, anot ve katot nemlendirici sıcaklıkları 70°C seçilmiştir. Hazırlanan katalizör ve membran MEA olarak birleştirildiğinde ticari katalizör ve membrana göre elde edilen performans değerlerinden biraz düşük sonuçlar elde edilmiştir. Yakıt pili performans eğrisine bakıldığında katalizör aktivite kayıplarına bağlı olan aktivasyon kayıpları bölgesinde bir miktar kayıpların olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, hücre içi dirençlerin göstergesi olan ohmik kayıp bölgesinde direncin diğer değerlendirilen MEA' lara göre yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.27 Nafion/TiSiO<sub>4</sub> nanokompozit membranlar ve elektrokatalizör ile hazırlanan MEA'in PEM yakıt pili performansı

## 5. UZUN DÖNEM PERFORMANS TESTLERİ

PEM yakıt pillerinin uzun dönem dayanım ve performans testleri genelde iki ana sınıfta toplanır. Yakıt pili dışında yapılan testler (pilin bileşenlerine, ex-situ) ve yakıt pili testleridir (in-situ). Proje kapsamında membranların ve katalizörlerin uzun dönem kararlılık çalışmalarına ilk olarak yakıt pili dışı testler ile başlanmış ve daha sonra bileşenlerin uzun dönem performanslarına yakıt pili deneyleri ile devam edilmiştir. Yakıt pili dışı testler kapsamında membrana Fenton Testi, katalizörlere ise çevrimsel voltametri (cyclic voltammetry, CV) testi uygulanmıştır.

### 5.1. Yakıt pili dışı membrana uygulanan testler

Fenton testi uygulamasında Nafion membran denenmiştir.

Fenton test için gerekli çözelti:

-%30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O kullanılarak hazırlanmıştır.



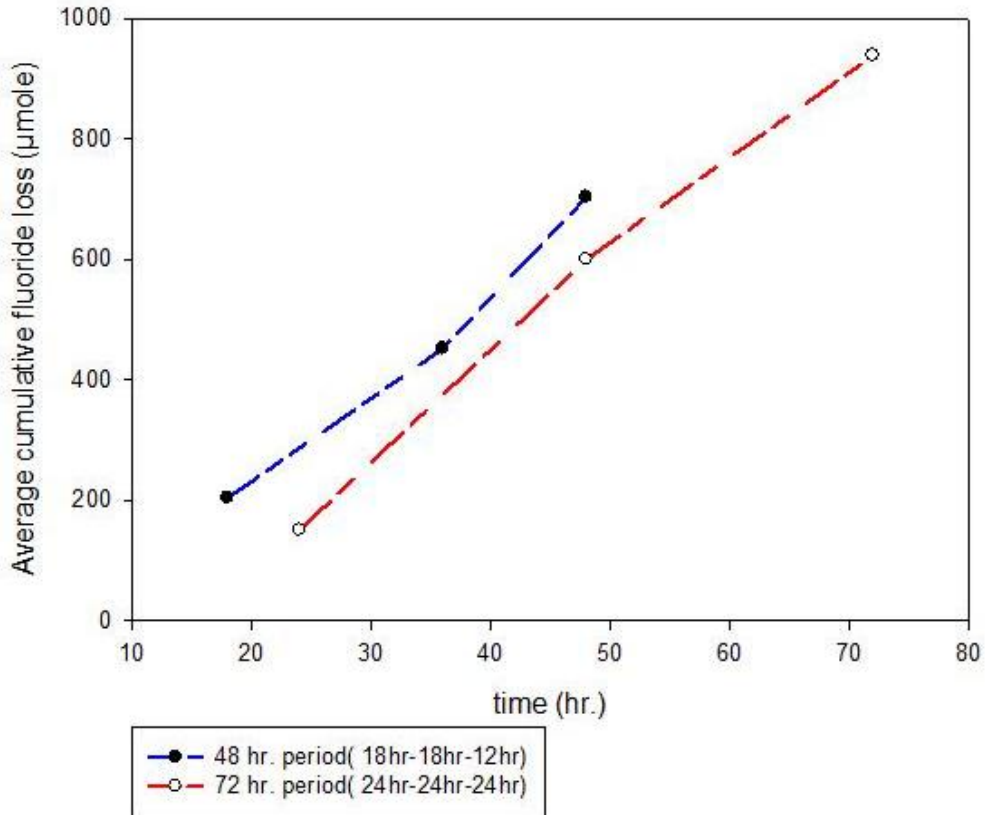
Açığa çıkan OH<sup>-</sup>, OH iyonları Nafion membranın polimer gruplarına saldırarak yapıdan flor kopmasına sebep olmaktadır.

Bu iki kimyasaldan 16mg/L Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunda çözelti elde edilmiştir. 7.5×2.5 cm ölçülerinde Nafion, 72°C fırında 40 ml çözelti içinde her saat aralıklarında çözelti yenilenerek ve eski çözelti muhafaza edilerek tutulmuştur.

Yapılan deneyler:

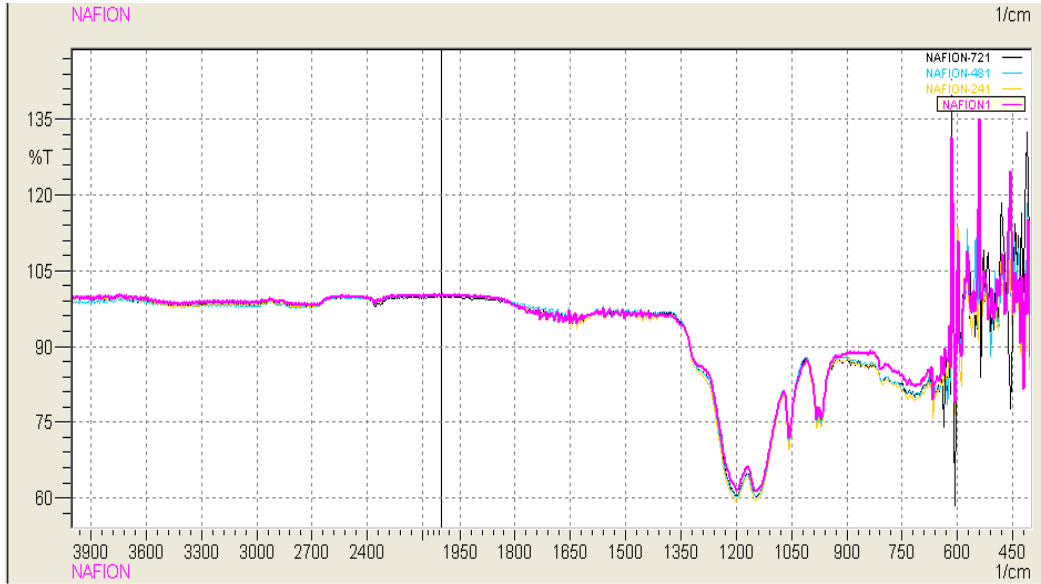
- 1.deney: 24 hr. (1 çözelti alınmıştır 24 hr)
- 2.deney: 48 hr. (3 çözelti alınmıştır 18 hr- 36 hr- 48 hr)
3. deney: 72 hr. ( 3 çözelti alınmıştır 24 hr- 48hr- 72 hr)

Muhafaza edilen çözeltilerde, ion kromatografi (IC) cihazı kullanılarak, flor (F<sup>-</sup>) analizi yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarda kümülatif olarak açığa çıkan flor miktarının arttığı gözlenmiştir (Şekil 5.1). Bu sonuç Nafion yapısından flor çıktığını göstermektedir.



Şekil 5.1. Fenton testi sonucunda açığa çıkan flor iyonu miktarları

Fenton testi sonucunda bozunmuş membranlar, kimyasal yapılarındaki değişimi incelemek için FTIR cihazında analiz edilmiştir (Şekil 5.2)



Şekil 5.2. 24, 48, 72 saat sonucunda bozunmuş ve bozunmaya uğramamış Nafion membranların FTIR sonuçları

Analiz sonucunda bozunmaya uğramamış Nafion ile karşılaştırılan Fenton testi uygulanan Nafion membranların kimyasal yapısında belirgin bir değişim olmadığı gözlenmiştir.

## 5.2. Elektrokatalizörlere uygulanan Çevrimsel Voltametri (CV) testleri

Elektrokatalizör karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri çevrimsel voltametridir (CV). Bu yöntem ile yarı reaksiyonların hızlı ve kullanışlı karakterizasyonu yapılabilmekte ve elektrokatalitik aktiviteleri hakkında bilgi edinilmektedir. Hazırlanan Pt yüklü elektrokatalizörler CV ile karakterize edilmiştir. Deneylede ticari olarak mevcut olan PEM yakıt pili döner halka-disk elektrot paketi kullanılmıştır (Pine Instrument). Bu paket Şekil 5.3' de verildiği gibi bilgisayar kontrollü bipotansiyostat, camsı karbon (GC) elektrot (5 mm çapında), Pt tel, Ag/AgCl elektrot, rotator, cam hücre ve bağlantılardan oluşmuştur. Deneylede standart üçlü elektrokimyasal hücre konfigürasyonu kullanılmıştır. İlgilenilen elektrokatalizörün aktivitesini belirlemek için belli miktardaki elektrokatalizör, deiyonize su, 1,2-propandiol ve Nafion çözeltisinden hazırlanan katalizör mürekkebinden bir miktar GC elektrot üzerine mikropipetle konur ve daha sonra oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. GC elektrot üzerindeki Pt yükünün  $28 \mu\text{g Pt cm}^{-2}$  olması sağlanır. Elektrolit olarak 0.1 M perklorik asit kullanılmıştır. Hidrojen oksidasyon reaksiyonunun (HOR) tayini için öncelikle çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması için elektrolite 30 dk azot gönderilmiştir. Voltamogramlar 0-1.2 V aralığında  $50 \text{ mV s}^{-1}$  tarama hızında 500 döngüye kadar alınarak stabiliteleleri incelenmiştir. Döngü esnasındaki elektrokimyasal aktivite kaybı OriginPro8 programı kullanılarak tayin edilmiştir.  $\text{HClO}_4$  çözeltisi içinde gerçekleştirilen testlerin, katalizör çözeltisi için farklı Nafion miktarları ve farklı döngü miktarları için tekrarlanmıştır. Pt çözünme mekanizması incelenirken 0-1.2 V veya 0.6-1.2 V aralığında döngü yapıldı. Karbon korozyon testlerinde ise karbonu okside etmek için elektrot 1.2 V ta 24 h tutuldu. Bu testlerin önemi pilde çok uzun sürelerde deneme yapılmadan hızlandırılmış testlerle katalizör aktivite kayıplarının tayin edilmesidir. Oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR) için ise elektrolit çözeltisine yarım saat oksijen gönderilmiştir. Döner disk elektrot 250-2500 rpm aralığında döndürülerek CV hidrodinamik voltamogramlar elde edilmiştir. Hem HOR hem de ORR için taze ve degradasyona uğramış elektrotlar arasındaki farka bakılarak farklı parametrelerin degradasyona etkileri incelenmiştir.



Şekil 5.3. Çevrimsel voltametri deney sistemi

Pt bazlı katalizörlerin elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanları (EASA) hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon piklerinin alanları gözönüne alınarak hesaplanabilir;

$$S_{EASA} = \text{Yük} / \text{Katalizör yükü} \quad (3.1)$$

$$S_{EASA} = A / K \cdot L \cdot S \quad (3.2)$$

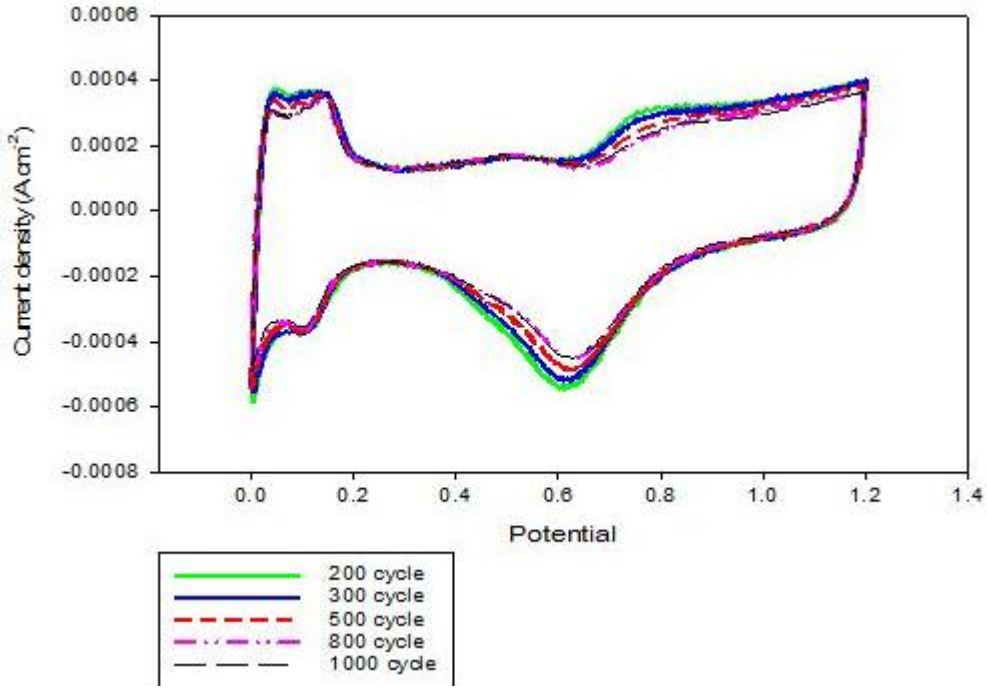
Burada A, hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon alanlarının altında kalan alandır, S, tarama hızı, K ( $0.21 \text{ mC/cm}^2$ ) bir sabit ve L ( $28 \mu\text{g/cm}^2$ ) ise GC üzerindeki Pt yüküdür.

$$A = (A_{\text{adsorpsiyon}} + A_{\text{desorpsiyon}}) / 2 / A_{GC} \quad (3.3)$$

### 5.2.1. Ticari katalizörlerin uzun dönem CV testleri (5.2.1)

Laboratuarda sentezlenen elektrokatalizör ve karbon desteklerin uzun dönem testlerinden önce ticari katalizörler kullanılarak farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. %20' lik ETEK katalizörüne ait 1000 çevrimlik çevrimsel voltametri sonucu Şekil 5.4' te verilmektedir.



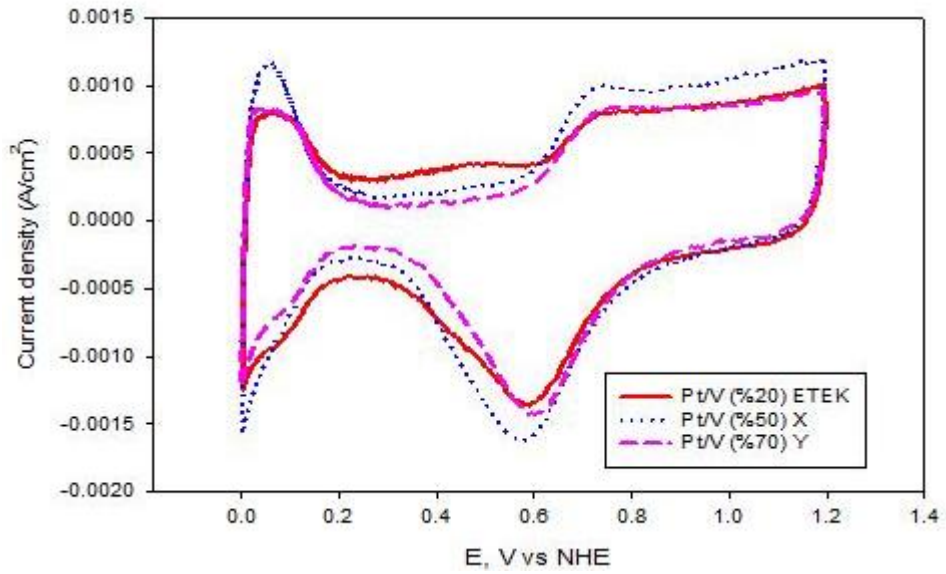


Şekil 5.4. ETEK  $50 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında CV testi sonucu (1000 çevrim)

#### 5.2.1.1. Karbon destek üzerindeki Pt yükünün aktiviteye etkisi

Ticari olan farklı Pt yüzdesine sahip elektrokatalizörlere hızlandırılmış degradasyon testlerinden Pt çözündürme ve karbon korozyonu testleri çevrimsel voltametri yardımı ile uygulanarak katalizörlerin uzun dönem performans kayıpları incelenmiştir. Bu deneylerde kullanılan ticari katalizörlerdeki Pt yüzdesi 20, 50 ve 70' tir. Hızlandırılmış degradasyon testlerinden önce bu katalizörlerle elde edilen çevrimsel voltamogram Şekil 5.5 de verilmiştir. Bu voltamograma karşılık gelen yüzey alanı ve %Pt kullanım değerleri de Tablo 5.1 de verilmektedir. Katalizörlerin Pt yüzdesi arttıkça ortalama Pt parçacık boyutları, sırasıyla, 2.6, 2.4 ve 3.2 nm' dir. Mevcut durumda en iyi Pt kullanım yüzdesi en yüksek Pt yüzdesine sahip katalizörde elde edilmiştir.

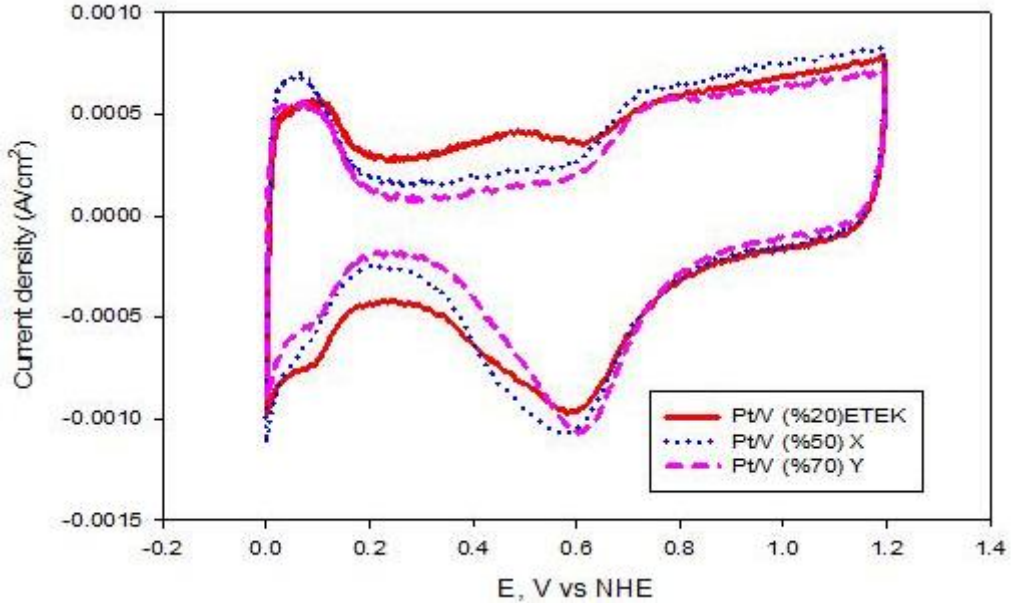
Şekil 5.5. Farklı Pt yüzdesine sahip ticari katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki voltamogramları



Tablo 5.1. Toplam metal yüzey alanı (SA) ve %Pt kullanımı

Ticari Katalizör (Pt yükü)	SA (m <sup>2</sup> /g)	Pt kullanımı (%)	Ortalama Pt Parçacık Boyutu (nm)
ETEK (%20)	108	19	2.6
X (%50)	117	26	2.4
Y (%70)	88	30	3.2

Şekil 5.6'da Pt çözündürme testlerinden sonra elde edilen çevrimsel voltamogramlar verilmektedir. Tablo 5.2 de katalizörler için Pt çözündürme testinden önce ve sonra elektrokimyasal olarak aktif yüzey alanları (ESA) verilmektedir. Tablodan da görülebileceği gibi platin karbon oranı Pt/C (%50) en yüksek ESA (19 m<sup>2</sup>/g Pt), Pt/C (%20) ise en düşük ESA (12 m<sup>2</sup>/g Pt) değerine sahiptir.

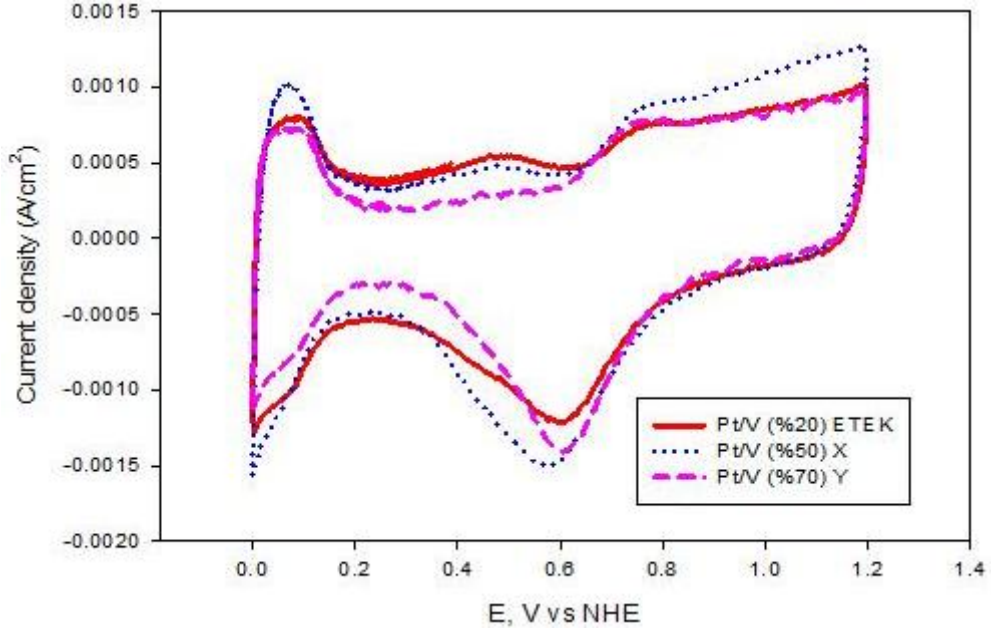


Şekil 5.6. Farklı Pt yüzdelerine sahip ticari katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki voltamogramları.

Tablo 5.2. Farklı Pt yüzdelerine sahip ticari katalizörlerin Pt çözündürme testi öncesi ve sonrasındaki ESA değerleri

Katalizör (Pt/C)	Pik alanlarının	ESA	Pik alanlarının	ESA	ESA Kaybı (%)
	ortalaması (A.V/cm <sup>2</sup> )	(m <sup>2</sup> /g Pt)	ortalaması (A.V/cm <sup>2</sup> )	(m <sup>2</sup> /g Pt)	
Pt çözündürme testinden önce		Pt çözündürme testinden sonra			
ETEK (%20)	$6.55 \times 10^{-5}$	20	$4 \times 10^{-5}$	12	40
X (%50)	$9.75 \times 10^{-5}$	30	$6.1 \times 10^{-5}$	19	37
Y (%70)	$8.5 \times 10^{-5}$	26	$5.8 \times 10^{-5}$	18	31

Şekil 5.7 'de ticari katalizörlerin karbon korozyonu degradasyon testinden sonra alınan çevrimsel voltamogramları verilmektedir. Bütün katalizörler için karakteristik karbon korozyon pikleri görülmektedir ve karşılık gelen ESA değerleri Tablo 2.3 te verilmektedir.



Şekil 5.7. Farklı Pt yüzdelerine sahip katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki voltamogramları

Tablo 5.3 Farklı Pt yüzdelerindeki ticari katalizörlerin karbon korozyonu öncesi ve sonrasındaki Elektrot Aktif Yüzey alanları (ESA)

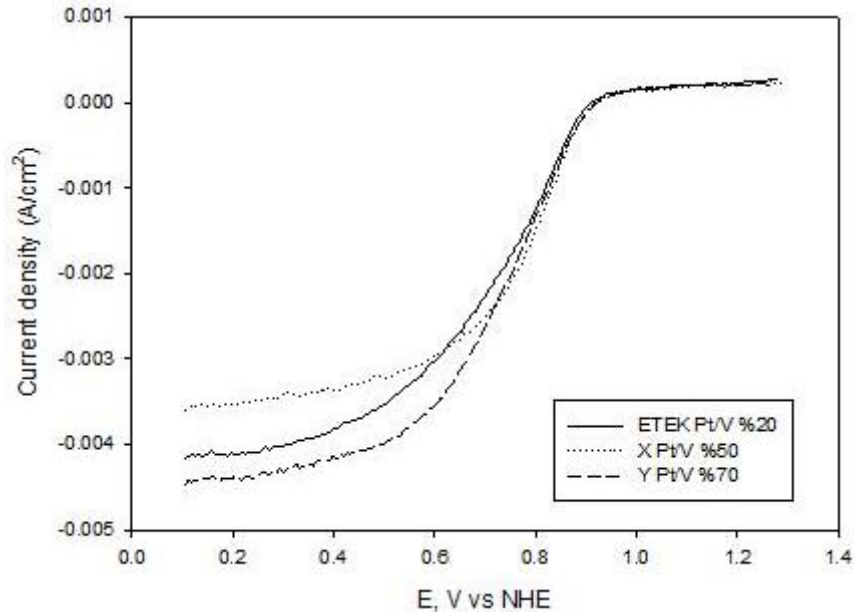
Katalizör (Pt/C)	Pik alanlarının ortalaması (A.V/cm <sup>2</sup> )	ESA (m <sup>2</sup> /g Pt)	Pik alanlarının ortalaması (A.V/cm <sup>2</sup> )	ESA (m <sup>2</sup> /g Pt)	ESA Kaybı (%)
ETEK(%20)	$6.55 \times 10^{-5}$	20	$5.44 \times 10^{-5}$	17	15
X (%50)	$9.75 \times 10^{-5}$	30	$7 \times 10^{-5}$	22	27
Y (%70)	$8.5 \times 10^{-5}$	26	$6.35 \times 10^{-5}$	20	23

Tablo 5.4'te karbon korozyon pikleri mC/cm<sup>2</sup> olarak verilmiştir. Sonuçlar, Pt yüzdesi arttıkça karbon korozyonunun azaldığını göstermiştir.

Tablo 5.4. Farklı Pt yüzdesine sahip katalizörlerde karbon korozyon pik alanı ve elektron yükü

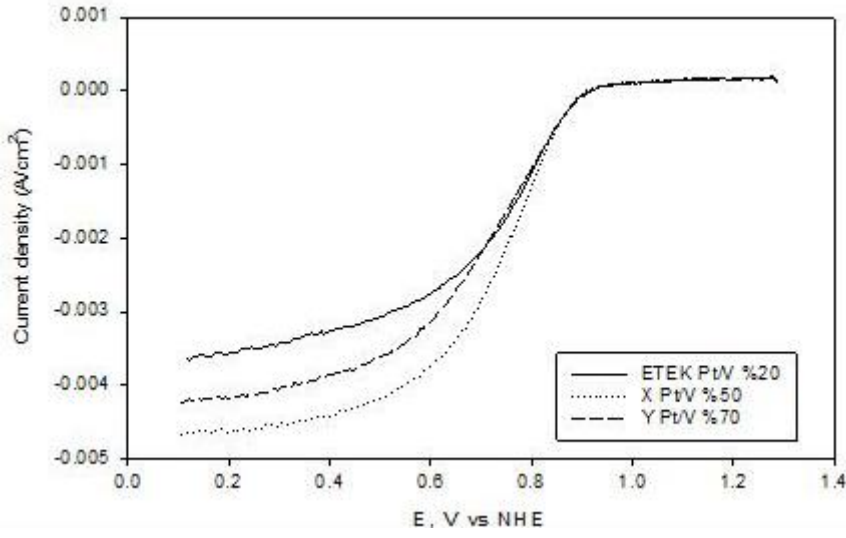
Katalizör (Pt/C)	Karbon korozyonu pik alanı (A.V/cm <sup>2</sup> )	Elektron Yükü (Q) (mC/cm <sup>2</sup> )
ETEK (%20)	$8 \times 10^{-6}$	0.16
X (%50)	$6.53 \times 10^{-6}$	0.13
Y (%70)	$3.4 \times 10^{-6}$	0.07

Şekil 5.8'de oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR) için 1600 rpm de farklı Pt yüzdelere sahip katalizörlerin aktiviteleri verilmektedir. En yüksek ORR aktivitesi Y katalizöründe (%70 Pt) bulunmuştur.



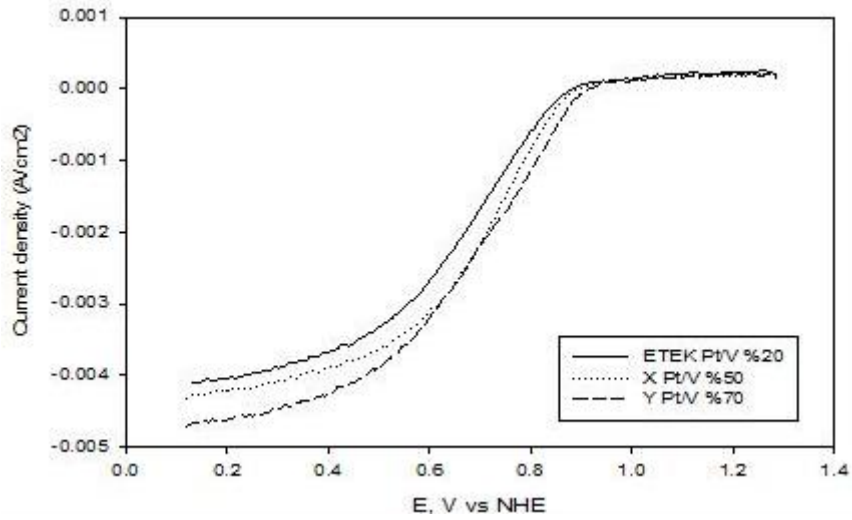
Şekil 5.8. Farklı Pt yüzdelere sahip ticari katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki hidrodinamik voltamogram.

Şekil 5.9'da Pt çözündürme testinden sonraki hidrodinamik voltamogramlar verilmektedir. En yüksek performans %50 lik katalizörle elde edilmiştir.



Şekil 5.9. Farklı Pt% lerine sahip katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları.

Şekil 5.10'da karbon korozyonu testinden sonra elde edilen hidrodinamik voltamogram verilmektedir.



Şekil 5.10. Farklı Pt yüzdelerine sahip katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları.

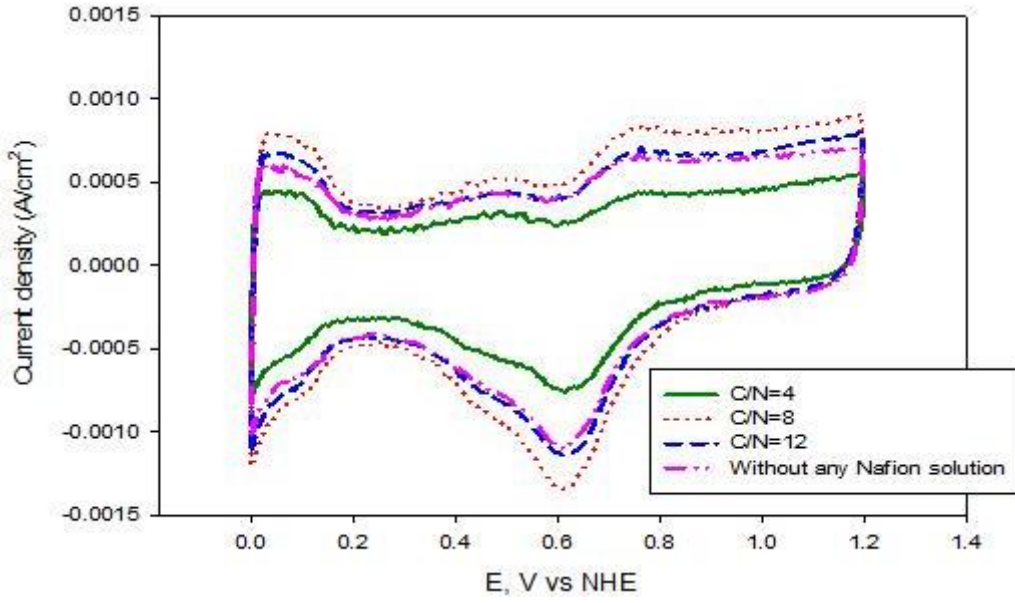
Tablo 5.5'te farklı Pt yüzdelerine sahip katalizörlerin Pt çözündürme ve karbon korozyonu testlerinden sonraki potansiyel kayıpları verilmektedir.

Tablo 5.5. Farklı Pt yüzdelere sahip katalizörlerin potansiyel kayıpları

Katalizör (Pt/C)	Tafel kaybı	Tafel kaybı
	(Pt çözündürme)	(karbon korozyonu)
	(Potansiyel kaybı) (mV)	(Potansiyel kaybı) (mV)
E TEK (%20)	5	27
X (%50)	13	17
Y (%70)	3	9

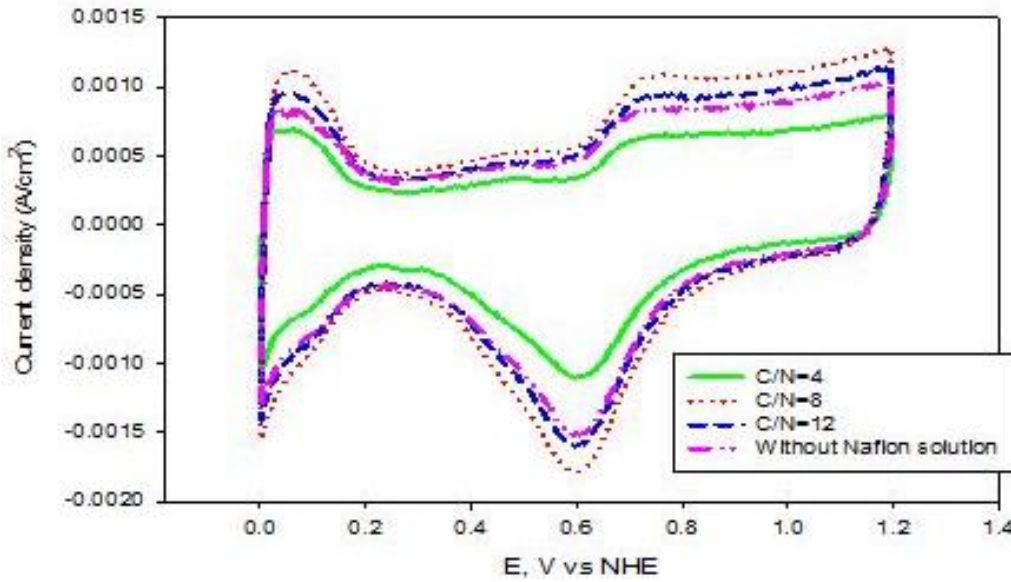
### 5.2.1.2. Katalizör mürekkebindeki Karbon/Nafion (C/N) oranının uzun dönem performansa etkisi

PEM yakıt pili uygulamalarında önemli olan bir diğer parametre elektrot hazırlanmasında kullanılan katalizör çözeltisindeki bileşenlerin (Nafion çözeltisi, katalizör gibi) oranıdır. Bu katalizör çözeltisinde kullanılan Nafion hem katalizörü GDL ye bağlamak hem de katalizör ve elektrolit arasında bir bağ oluşturmak için kullanılır. Dolayısıyla ticari katalizör (Pt/V %20 ETEK) ile hazırlanmış çözeltideki karbon/nafion (C/N) oranı değiştirilerek bu parametrenin etkisi hızlandırılmış degradasyon testleri kullanılarak incelenmiştir. C/N oranları 4, 8 ve 12 olarak değiştirilmiştir. Şekil 5.11 farklı C/N oranlarında hazırlanan katalizör çözeltisiyle hazırlanmış elektrotların degradasyondan önceki aktivitelerini göstermektedir. C/N oranı 12 olunca (yani Nafion miktarı çok az olunca) ve Nafionun kullanılmadığı durumlar yakın sonuçlar vermiştir. C/N oranının 8 e düşmesi ile ESA artmış fakat 4 e düşmesi ile (Nafion miktarının artması ile) ESA azalmıştır. Nafion miktarı arttıkça elektrotlardaki elektrolitik iletkenlik artmıştır. Fakat Nafion miktarı çok arttıkça performans azalmıştır.



Şekil 5.11. Farklı C/N oranlarında katalizör çözeltisi ile hazırlanmış Pt/V (20 %) (E TEK) katalizörlerine ait voltamogram

Hızlandırılmış degradasyon testleri Pt çözünmesini gözlemlemek için 0.6-1.2 V aralığında 1000 döngüye kadar yapılmıştır (Şekil 5.12). Bütün katalizörler için degradasyon testinden sonra ESA azalması görülmüştür. ESA deki azalma Tablo 5.6 da verilmektedir. En yüksek ESA değeri C/N değeri 8 için elde edilmiştir.



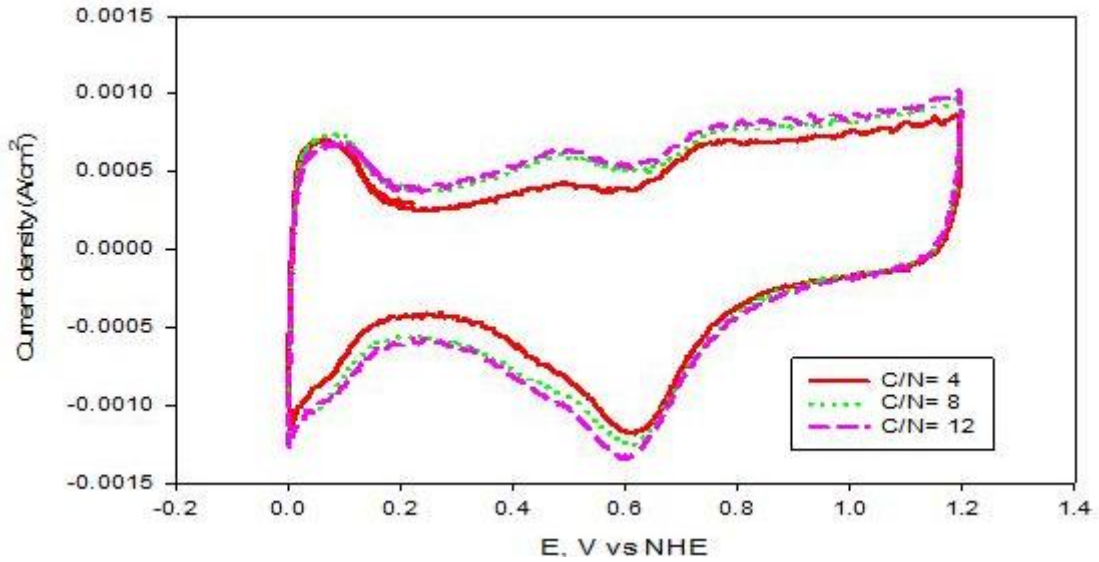
Şekil 5.12. Hızlandırılmış degradasyondan sonra farklı C/N oranlarında katalizör çözeltisi ile hazırlanmış Pt/V (20 %) (E TEK) katalizörlerine ait voltamogram



Tablo 5.6. Farklı C/N oranları için ESA değerleri

C/N oranlar	Ortalama pik alanı (A.V/cm <sup>2</sup> )	ESA (m <sup>2</sup> /g Pt)	Ortalama pik alanı (A.V/cm <sup>2</sup> )	ESA (m <sup>2</sup> /g Pt)	ESA Kaybı %
	Pt çözünmesinden önce		Pt çözünmesinden sonra		
4	$5.4 \times 10^{-5}$	18	$3 \times 10^{-5}$	10	44
8	$9.1 \times 10^{-5}$	30	$5.8 \times 10^{-5}$	20	33
12	$7.2 \times 10^{-5}$	24	$4.9 \times 10^{-5}$	17	29
$\infty$	$6.7 \times 10^{-5}$	23	$4.4 \times 10^{-5}$	15	35

Farklı C/N oranlarında hazırlanan katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki çevrimsel voltamogramları Şekil 5.13 de verilmiştir. Karbon korozyon piki bütün katalizörler için 0.2-0.4 V potansiyel aralığında gözlenmiştir. C/N arttıkça (yani Nafion miktarı azaldıkça) 0.2-0.4 V aralığında görülen karbon korozyon pikinin daha önemli hale geldiği görülmüştür. Voltamogram verilerinden elde edilen karbon piki alanı ve yük değerleri Tablo 5.7 de verilmiştir.

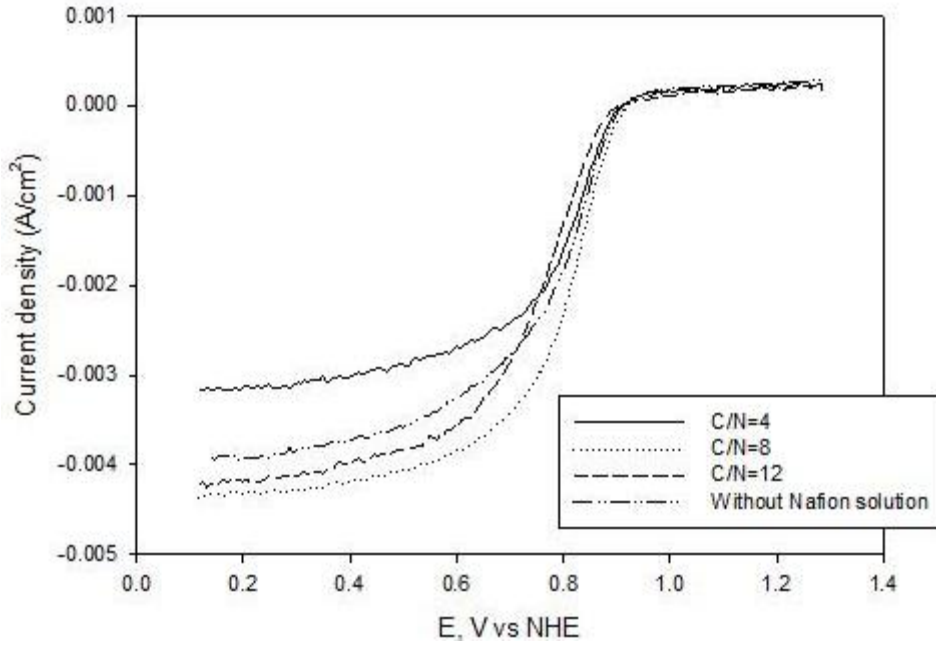


Şekil 5.13. Karbon korozyonu testinden sonra farklı C/N oranlarında katalizör çözeltisi ile hazırlanmış Pt/V (20 %) (ETEK) katalizörlerine ait voltamogram

Tablo 5.7. Farklı C/N oranlarına sahip katalizörler için karbon korozyon pik alanları

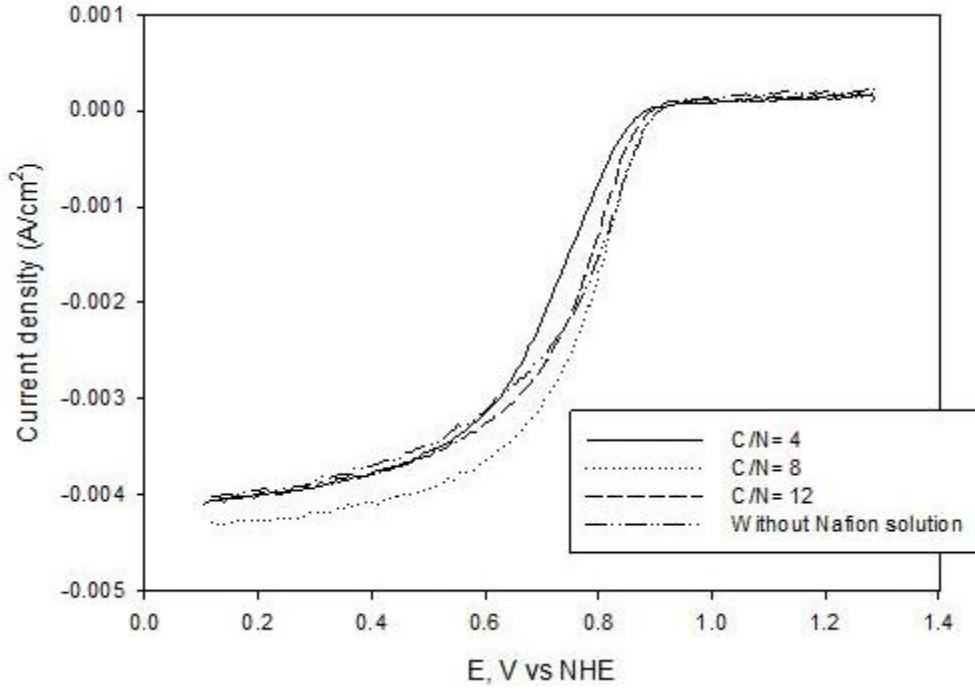
C/N oranı	Karbon korozyonu pik alanı (A.V/cm <sup>2</sup> )	Yük (Q) (mC/cm <sup>2</sup> )
4	$3.9 \times 10^{-5}$	0.078
8	$1.07 \times 10^{-4}$	0.214
12	$1.46 \times 10^{-4}$	0.292

Hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon (HOR) aktivitesinden sonra farklı C/N oranlarında hazırlanan katalizörlere ait ORR aktiviteleri de incelenmiştir. Degradasyon testlerinden önce ORR aktivitesi için 1600 rpm de voltamogram alınmıştır (Şekil 5.14). HOR e benzer olarak C/N oranı 8 olan katalizör çözeltisi en iyi sonucu vermiştir.

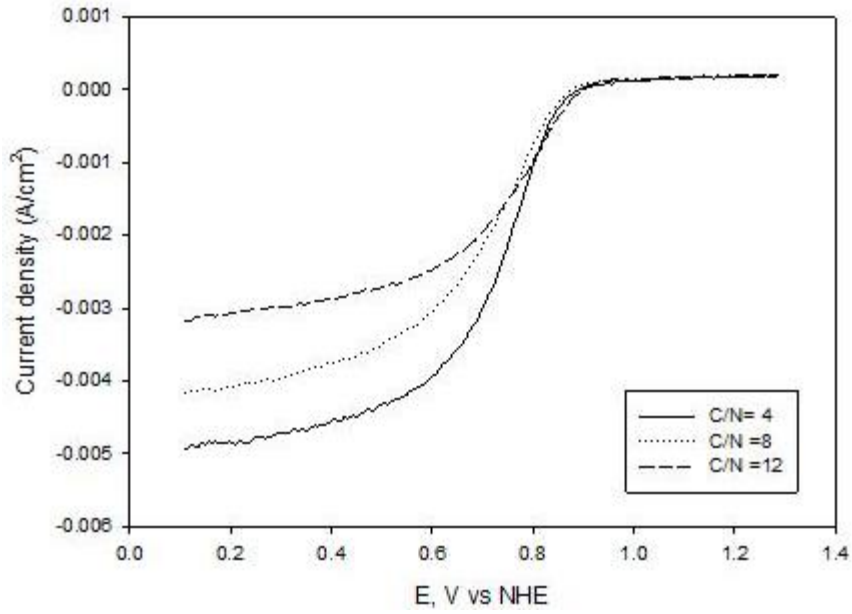


Şekil 5.14. Degradasyon testlerinden önceki hidrodinamik voltamogram

Şekil 5.15'de Pt çözünme testinden sonra ORR davranışı incelenmiştir. C/N oranı 8 için en iyi sonuç elde edilmiştir. Şekil 5.16 da karbon korozyon degradasyon testinden sonraki ORR aktivitesini göstermektedir. Katalizör mürekkebinde görülen karbon korozyonuna bağlı olarak ORR performansları değişmiştir. Karbon korozyonu arttıkça performans azalmıştır. Bu sonuç karbondaki meydana gelen korozyonun pil performansını oldukça etkileyeceğini göstermektedir.



Şekil 5.15. Pt çözündürme testinden sonraki hidrodinamik voltamogram

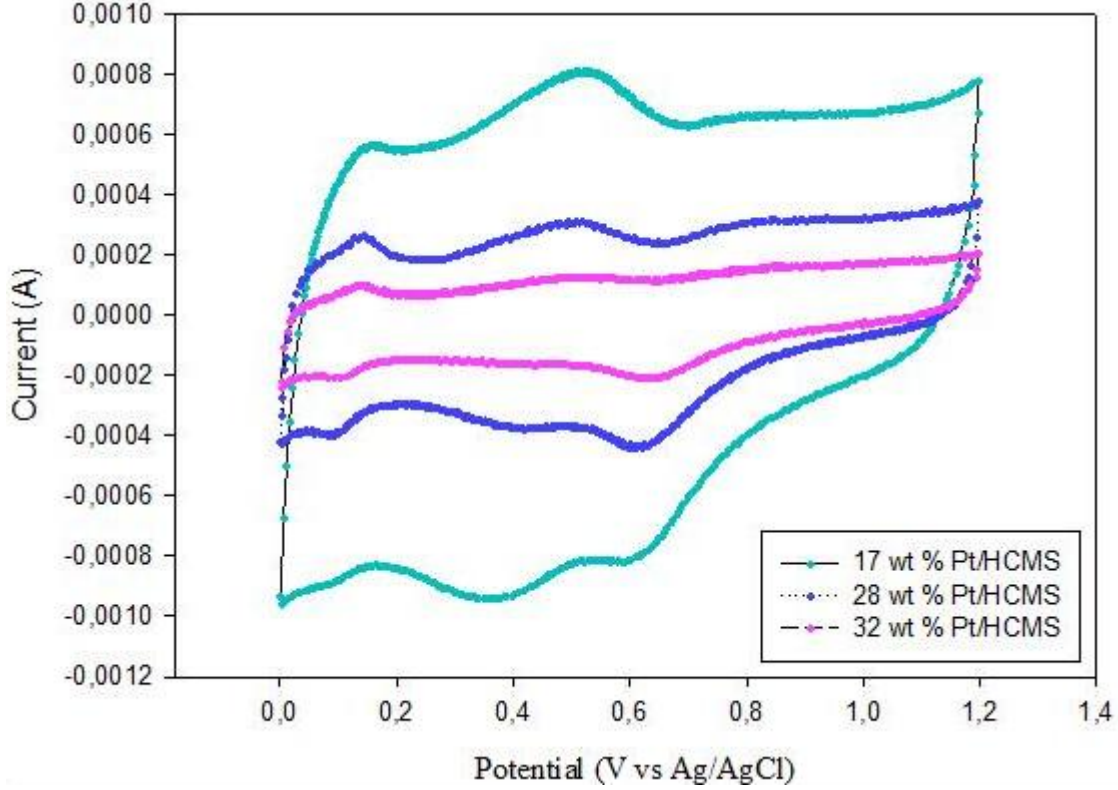


Şekil 5.16. Karbon korozyon testinden sonraki hidrodinamik voltamogram

### 5.2.2. HCMS karbon destekle hazırlanan elektrokatalizörlerin uzun dönem CV testleri

HCMS karbon destek üzerinde farklı Pt yüzdelere sahip (%17, 28 ve 32. Pt/HCMS 2.3) elektrokatalizörlerin hidrojen oksidasyon reaksiyonları araştırılmıştır. Bu katalizörlerin 500 döngüye kadar olan çevrimsel voltamogramları Şekil 5.17 de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi Pt yükü arttıkça çift katmanlı sığa (double layer capacitance) azalmıştır ki bu da spesifik

yüzey alanının düşmesine sebep olmuştur. Voltamogramda hidrojen adsorpsiyon ve desorpsiyon alanları göz önünde bulundurularak 500 döngüden sonra 0.1 M HClO<sub>4</sub> elektrolitte 17, 28 ve 32 wt % Pt/HCMS elektrokatalizörleri için hesaplanan elektrokimyasal aktif yüzey alanları (EASA) Tablo 5.8 de verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi en yüksek EASA ya sahip 28 wt % Pt/HCMS 2.3 katalizörüdür.

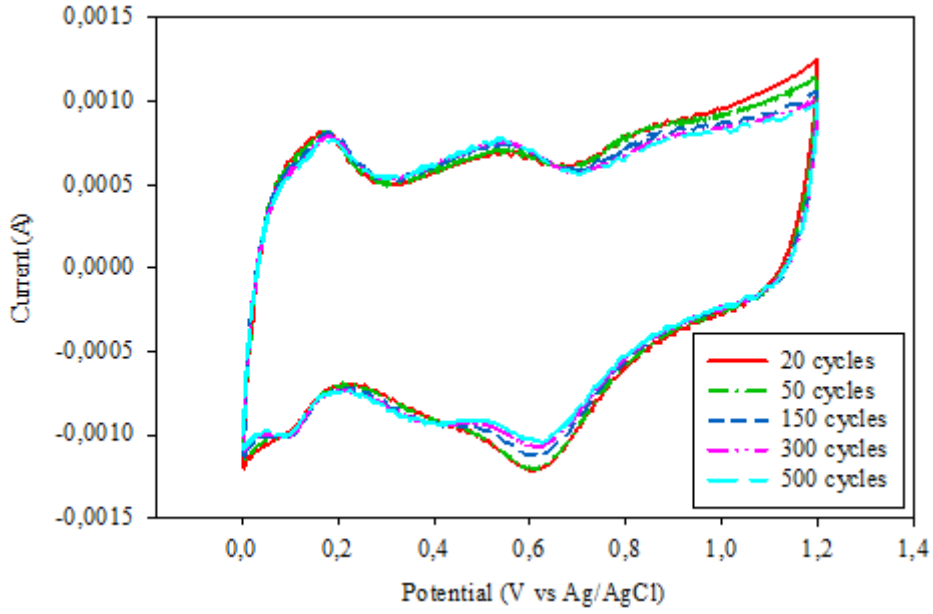


Şekil 5.17. 17, 28 ve 32 wt % Pt/HCMS katalizörlerinin 0.1 M HClO<sub>4</sub> elektrolitinde 500 döngüden sonraki 50 mV/s de çevrimsel voltamogramları

Tablo 5.8. 17, 28 ve 32 wt % Pt/HCMS katalizörlerinin elektrokimyasal aktif yüzey alanlarının karşılaştırılması

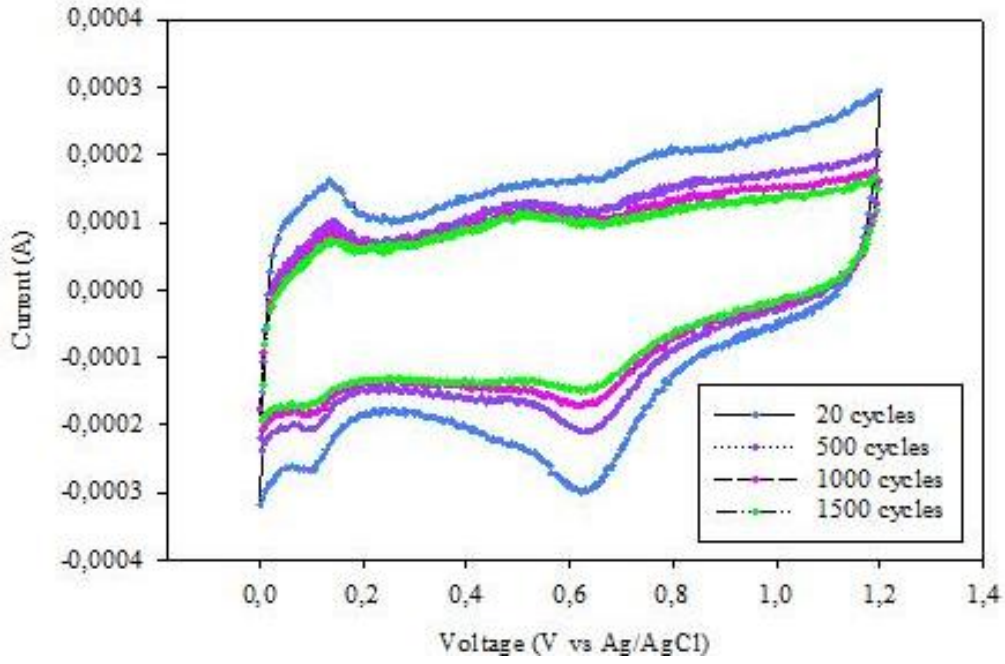
Katalizör tipi	17 wt % Pt/HCMS	28 wt % Pt/HCMS	32 wt % Pt/HCMS
Hidrojen desorpsiyonu için ESA (m <sup>2</sup> /g)	0.077	0.794	0.525
Hidrojen adsorpsiyonu için (m <sup>2</sup> /g)	1.372	2.198	1.428
<b>Toplam ESA (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>1.449</b>	<b>2.992</b>	<b>1.953</b>

Pt/HCMS (28 %) elektrokatalizörünün 500 çevrimsel döngüdeki voltamogramı Şekil 5.18 de verilmektedir. Bu katalizör için 20 ve 500 döngüden sonraki aktif elektrokimyasal yüzey alanları (ESA) sırasıyla 13.3 m<sup>2</sup>/g Pt ve 9.5 m<sup>2</sup>/g Pt olarak hidrojen adsorpsiyon/desorpsiyon piklerinin altında kalan alan hesaplanarak bulunmuştur. ESA'nın 500 döngü sonucunda % 29 olarak arttığı gözlenmiştir. 20 ve 50 döngülerinde HCMS oksit indirgenme piki dirsek halinde görünürken daha yüksek döngü sayılarında (150-500) Pt oksidasyon pikine ek olarak yeni ikinci bir pikin açıkça görüldüğü gözlenmiştir. Bu ikinci pik literatürde karbondaki yüzey oksijen gruplarının yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarına dayandırılır (PANİC, 2008).



Şekil 5.18. Pt /HCMS (28 %) elektrokatalizörünün 0.1 M HClO<sub>4</sub> ve 50 mV/s tarama hızındaki çevrimsel voltamogramı (0-1.2 V aralığında)

En yüksek Pt yüküne sahip elektrokatalizörün, Pt/HCMS (32 %), çevrimsel voltamogramı Şekil 5.19 da verilmektedir. Burada 1500 döngüye kadar çevrim yapılmıştır. Şekilden de görülebileceği gibi döngü sayısı arttıkça ESA azalmaktadır. Döngü sayısına bağlı olarak ESA'deki azalma Tablo 5.9 da verilmektedir.

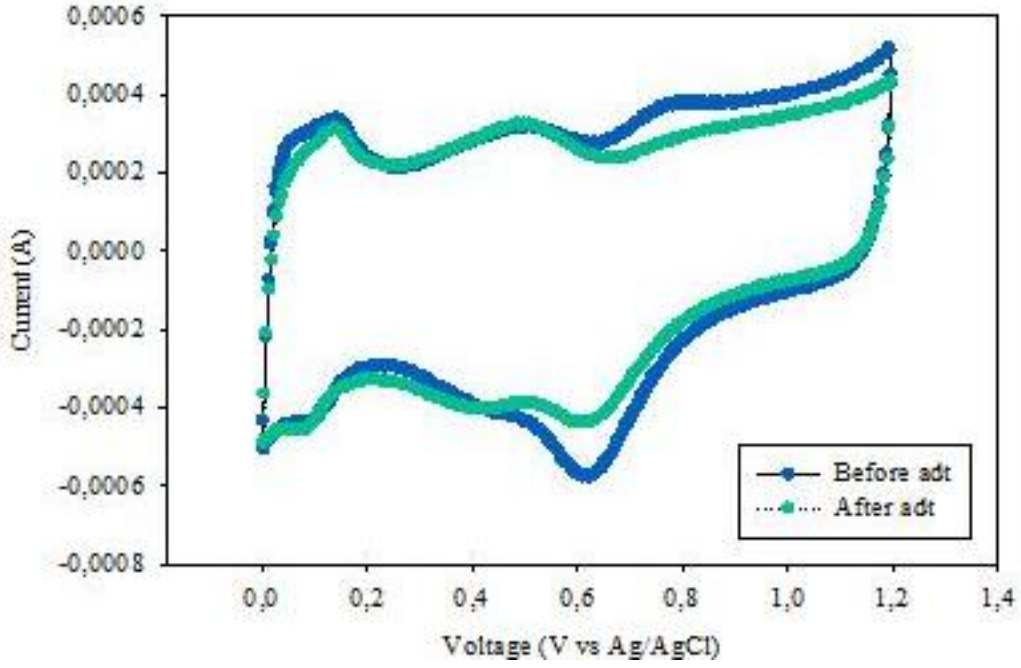


Şekil 5.19. Pt /HCMS (32 %) elektrokatalizörünün 0.1 M HClO<sub>4</sub> ve 50 mV/s tarama hızındaki çevrimsel voltamogramı (0-1.2 V aralığında)

Tablo 5.9. Pt/HCMS (32 %) elektrokatalizörün döngü sayısına bağlı olarak ESA değişimi

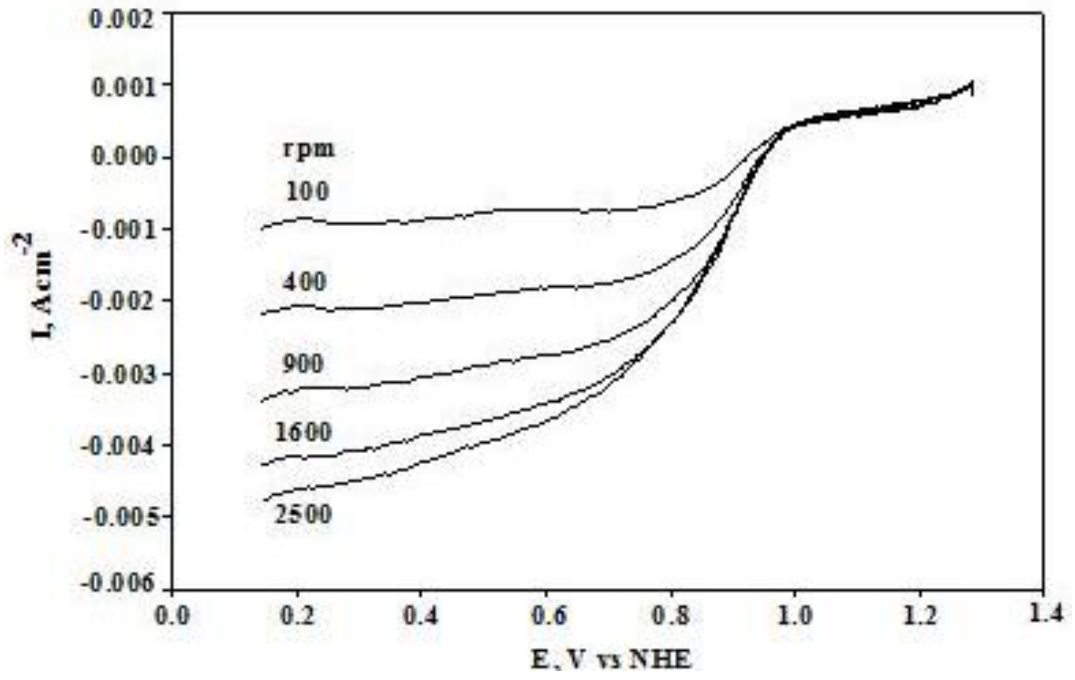
Döngü sayısı	20	500	1000	1500
ESA (m <sup>2</sup> /g)	3.117	1.953	1.336	1.208
% ESA kaybı z(20 döngüye göre)	-	37.344	57.138	61.245

Pt/HCMS (28 %) katalizörüne Pt nin oldukça kararsız olduğu 0.6-1.2 V aralığında sürekli çevrimsel döngü yapılarak bir diğer hızlandırılmış degradasyon testi 1000 döngüye kadar yapılmıştır (Şekil 5.20). Bu test sonrasında da karbon oksidasyon pikinin şiddetinin arttığı ve ESA in azaldığı gözlenmiştir.

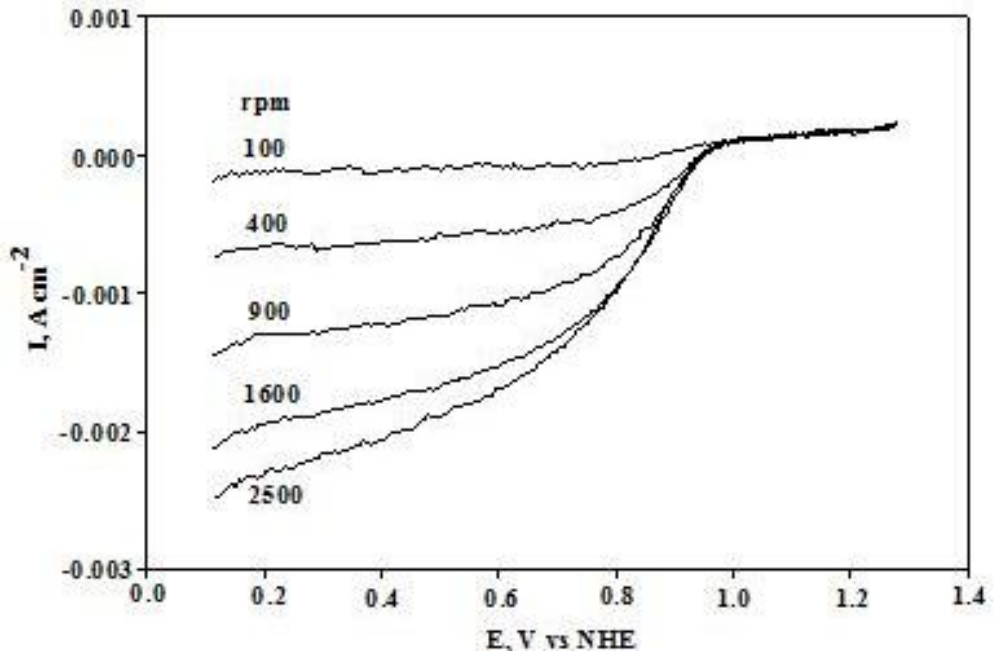


Şekil 5.20. Pt /HCMS (28 %) elektrokatalizörünün 0.1 M HClO<sub>4</sub> ve 50 mV/s tarama hızındaki çevrimsel voltamogramı (0.6-1.2 V aralığında)

Hızlandırılmış degradasyon testlerinde ESA azalmasından hidrojen oksidasyon ve redüksiyon reaksiyon aktivitelerinin azaldığı gözlenmiştir. Dolayısıyla farklı Pt yüklerine sahip elektrokatalizörlerin, 28 ve 32 %, oksijen redüksiyon reaksiyonu (ORR) aktivitesine bakılmıştır (Şekil 5.21 ve 5.22). ORR verisi oksijen elektrolite yarım saat gönderildikten sonra ve elektrot 100-2500 rpm de döndürülerek ve 5 mV/s de taranarak elde edilmiştir. Şekillerden görülebileceği gibi 28% elektrokatalizör aynı voltajda daha yüksek akım vererek 32% ten daha iyi bir ORR aktivitesi göstermiştir.



Şekil 5.21. Pt/HCMS (28%) elektrokatalizörün hidrodinamik voltamogramı



Şekil 5.22. Pt/HCMS (32%) elektrokatalizörün hidrodinamik voltamogramı



### 5.2.3. Mikrodalga ısıtma yöntemiyle farklı koşullarda hazırlanan elektrokatalizörlerin uzun dönem CV testleri

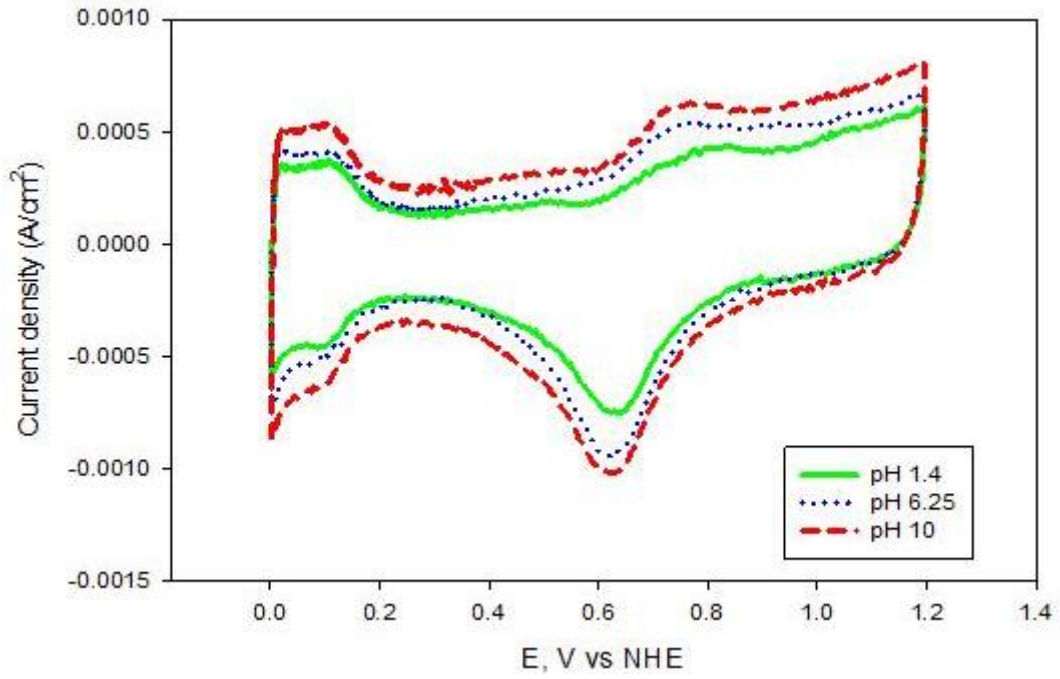
Laboratuvarımızda mikrodalga ısıtma yöntemiyle sentezlenmiş olan elektrokatalizörlerin hızlandırılmış degradasyon testleri yapılmıştır. Bu katalizörlerin sentezi esnasında uygulanan farklı prosedür ve sentez koşullarının uzun dönem performansı etkileyip etkilemediği tespit edilmiştir. Bu parametreler, sentez esnasında Pt' nin karbon yüzeyine tutunması için kullanılan çözeltinin pH' sı ve mikrodalgada tutulma süresidir. Bu katalizörlerin hazırlanışı ve kısa dönem test sonuçları daha önce yayınlanmıştır (BAYRAKÇEKEN, 2008).

#### 5.2.3.1. Farklı pH değerlerinde hazırlanmış katalizörlerin uzun dönem performansları

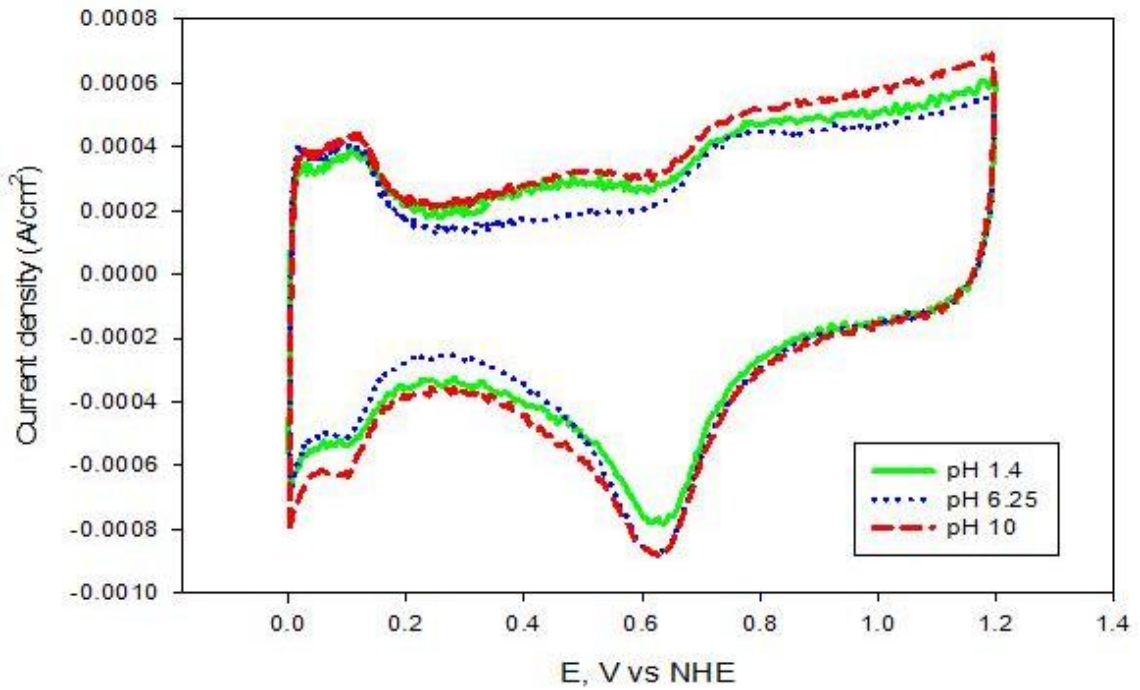
Üç farklı pH (1.4, 6.25 ve 10) sentez koşullarında hazırlanan katalizörler sırasıyla B1, B2 ve B3 olarak adlandırılmıştır. Bütün katalizörlerde nominal Pt yükü %20 ve mikrodalgada kalma süresi olarak 50 s baz alınmıştır. Tablo 5.10 da farklı pH larda hazırlanan katalizörlerin yüzey alanları ve %Pt kullanımları verilmektedir. Şekil 5.23 farklı pH değerlerinde hazırlanan katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki çevrimsel voltamogramlarını vermektedir. Şekil 5.24 te Pt çözündürme testinden sonraki voltamogram verilmektedir. ESA değerleri Tablo 5.11 de verilmiştir. En yüksek ESA ve en düşük ESA kaybı pH=10 için elde edilmiştir.

Tablo 5.10. Farklı pH larda sentezlenmiş elektrokatalizörlerin SA ve Pt kullanım yüzdeleri

Katalizör	Sentez koşulu	SA (cm <sup>2</sup> /g)	Pt kullanım (%)
B1	pH 1.4	70	15
B2	pH 6.25	73	18
B3	pH 10	84	17



Şekil 5.23. Farklı pH değerlerinde sentezlenen katalizörlerin degradasyondan testlerinden önceki voltamogramları

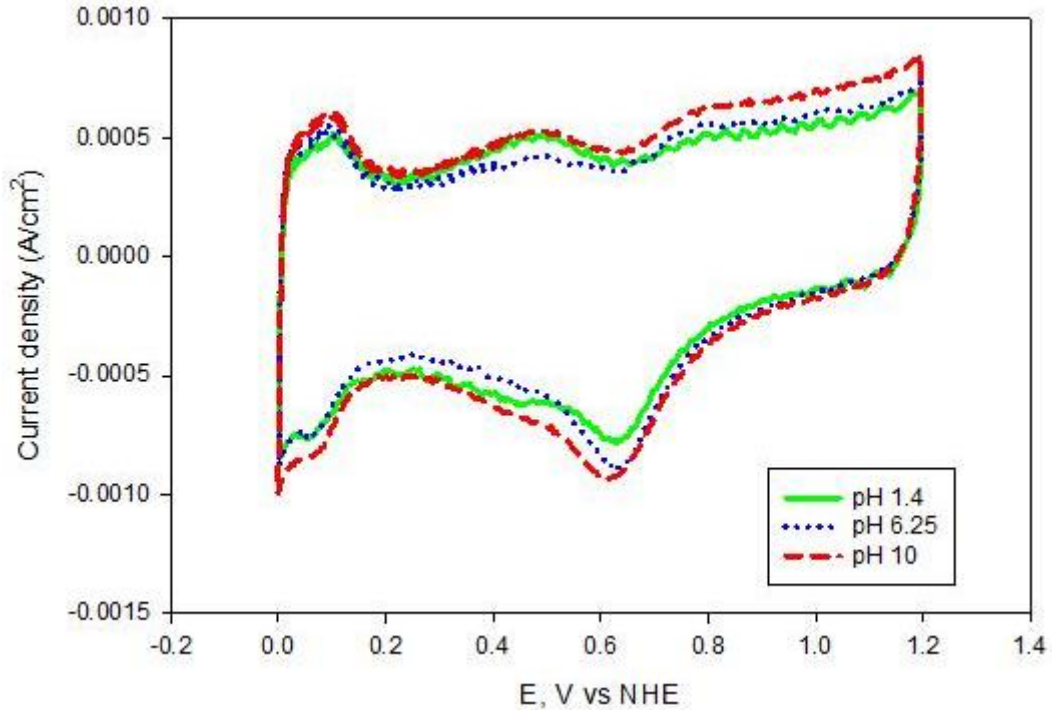


Şekil 5.24. Farklı pH değerlerinde hazırlanan katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki voltamogramları

Tablo 5.11 Farklı pH değerlerinde hazırlanmış katalizörlerin ESA değerleri (Pt çözündürme testi)

Katalizör	Pik alanlarının	ESA	Pik alanlarının	ESA	ESA
	ortalaması (A.V/cm <sup>2</sup> )	(m <sup>2</sup> /g Pt)	ortalaması (A.V/cm <sup>2</sup> )	(m <sup>2</sup> /g Pt)	Kaybı (%)
	Pt çözündürmeden önce		Pt çözündürmeden sonra		
B1(pH 1.4)	$3.4 \times 10^{-5}$	11	$3 \times 10^{-5}$	9	18
B2(pH 6.25)	$4.2 \times 10^{-5}$	13	$3.5 \times 10^{-5}$	12	8
B3(pH 10)	$4.5 \times 10^{-5}$	14	$3.7 \times 10^{-5}$	13	7

Şekil 5.25'de karbon korozyonundan sonraki voltamogram verilmektedir. Çizelge 5.12 de karbon korozyonundan önce ve sonraki ESA değerleri verilmektedir. Ayrıca, Tablo 5.13 de karbon korozyon pikleri de mC/cm<sup>2</sup> olarak verilmiştir.



Şekil 5.25. Farklı pH değerlerinde hazırlanan katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki voltamogramları

Tablo 5.12. Farklı pH değerlerinde sentezlenmiş katalizörlerin karbon korozyonu testi öncesi ve sonrasındaki ESA değerleri

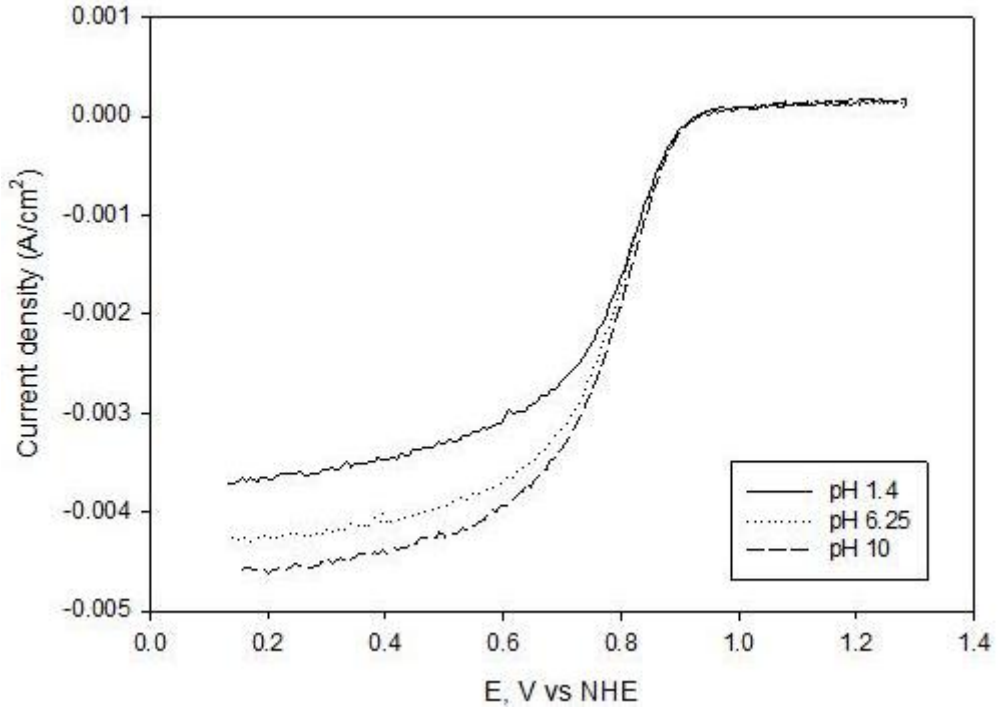
Katalizör (Pt/V)	Pik alanlarının ortalaması (A.V/cm <sup>2</sup> )	ESA	Pik alanlarının	ESA	ESA
		(m <sup>2</sup> /g Pt)	ortalaması (A.V/cm <sup>2</sup> )	(m <sup>2</sup> /g Pt)	Kayıbı (%)
		Karbon korozyonundan önce	Karbon korozyonundan sonra		
B1(pH 1.4)	3.4 × 10 <sup>-5</sup>	11	2.7×10 <sup>-5</sup>	8	27
B2(pH6.25)	4.2 × 10 <sup>-5</sup>	13	3.4×10 <sup>-5</sup>	11	15
B3(pH 10)	4.4 × 10 <sup>-5</sup>	14	3.3 × 10 <sup>-5</sup>	10	29

Tablo 5.13. Farklı pH değerlerinde sentezlenmiş katalizörlerin karbon korozyon pikleri ve elektron yükü.

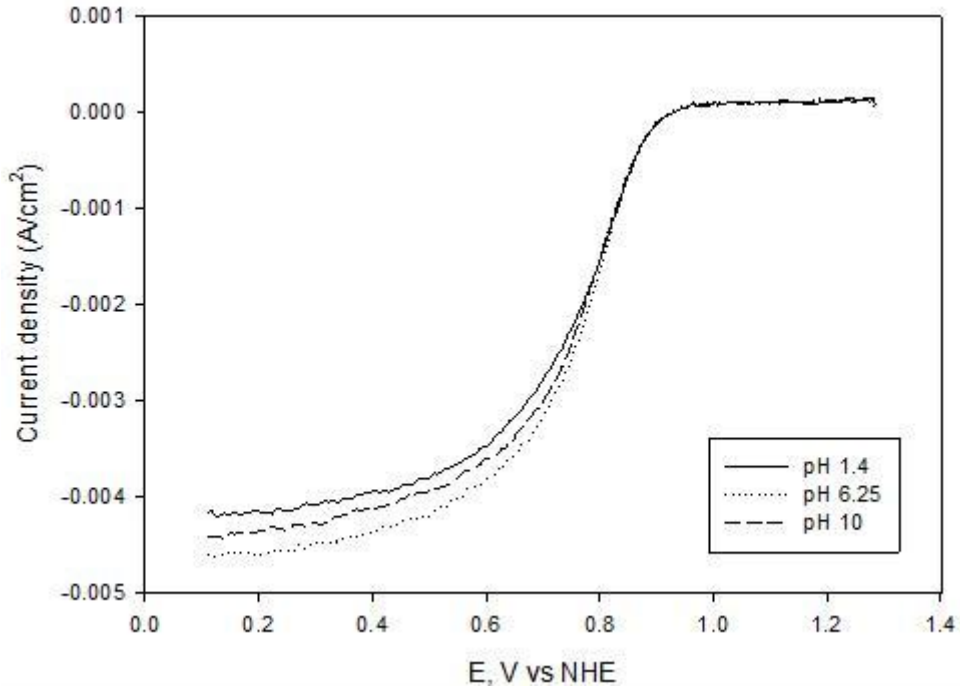
Katalizör	Karbon korozyon pik alanı	Elektron Yükü (Q)
	(A.V/cm <sup>2</sup> )	(mC/cm <sup>2</sup> )
B1(pH 1.4)	1.35×10 <sup>-5</sup>	0.27
B2(pH6.25)	2 × 10 <sup>-6</sup>	0.04
B3(pH 10)	7 × 10 <sup>-6</sup>	0.14

Şekil 5.26'da degradasyon testlerinden önce farklı pH' larda hazırlanan katalizörlerin hidrodinamik voltamogramları verilmektedir. Artan pH ile performansta artmıştır.

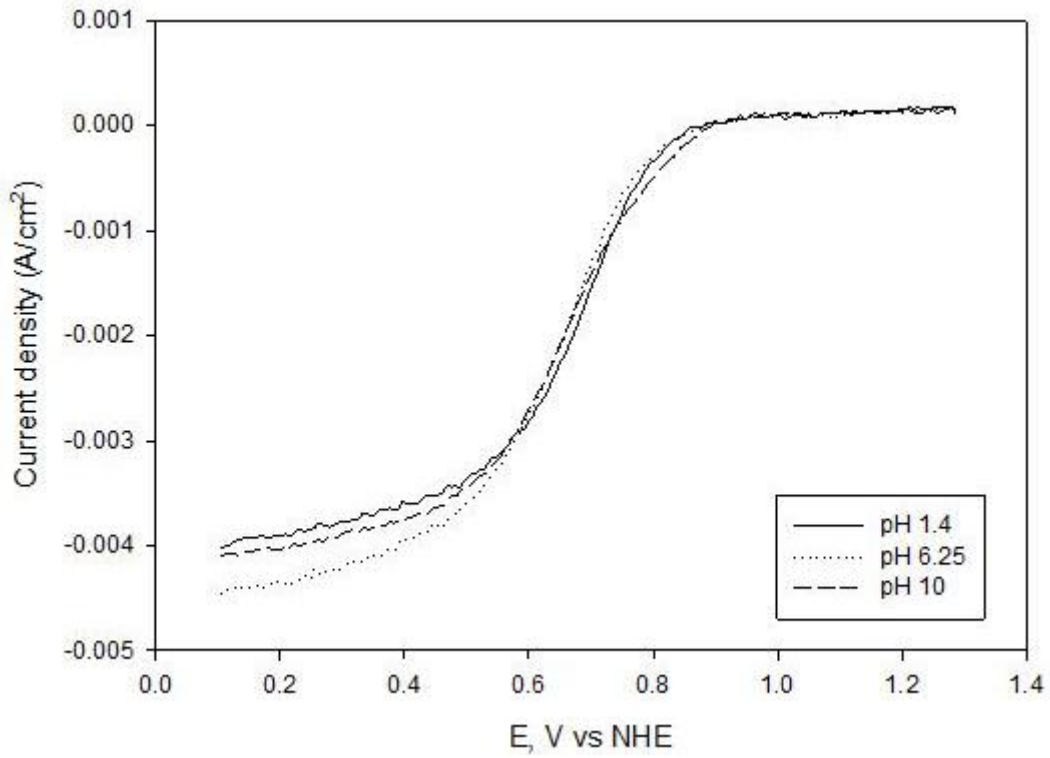
Şekil 5.27 ve 5.28'de sırasıyla Pt çözündürme ve karbon korozyonu testlerinden sonraki voltamogramlar verilmektedir.



Şekil 5.26. Farklı pH' larda hazırlanan katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki hidrodinamik voltamogramları



Şekil 5.27. Farklı pH' larda hazırlanan katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları



Şekil 5.28. Farklı pH' larda hazırlanan katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları

Tablo 5.14'de farklı degradasyon testlerinden sonraki potansiyel kayıpları karşılaştırılmıştır. En düşük kayıp Pt çözündürme ve karbon korozyonu testlerinden sonra pH 6.25 te hazırlanan katalizör için elde edilmiştir.

Tablo 5.14. Farklı pH ortamlarında hazırlanmış katalizörlerdeki potansiyel kayıpları

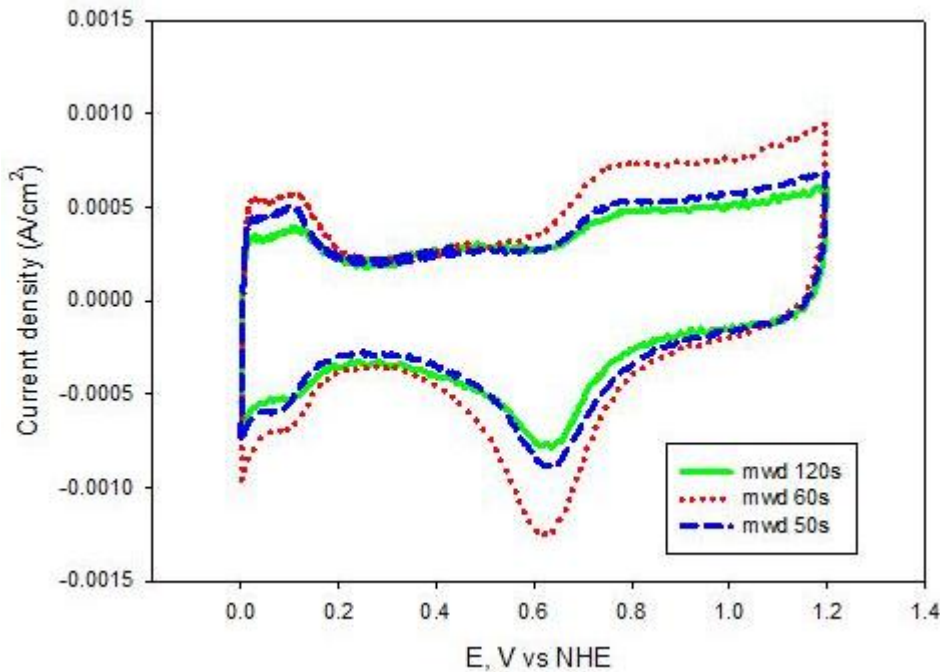
Katalizör	Tafel kaybı	Tafel kaybı
	(Pt çözündürme) (Potansiyel kaybı) (mV)	(karbon korozyonu) (Potansiyel kaybı) (mV)
B1(pH 1.4)	6	50
B2(pH 6.25)	3	36
B3(pH 10)	5	45

### 5.2.3.2. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin uzun dönem performansları

Hazırlanan bütün katalizörler %20Pt içermektedir ve pH=1.4 te hazırlanmıştır. Katalizörler hazırlanırken mikrodalgada kalma süreleri 50, 60 ve 120 s de tutulmuştur. Bu katalizörler B4, B5 ve B6 olarak adlandırılmıştır (Tablo 5.15). Şekil 5.29 da farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki çevrimsel voltamogramları verilmektedir.

Tablo 5.15. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin SA ve %Pt kullanımları

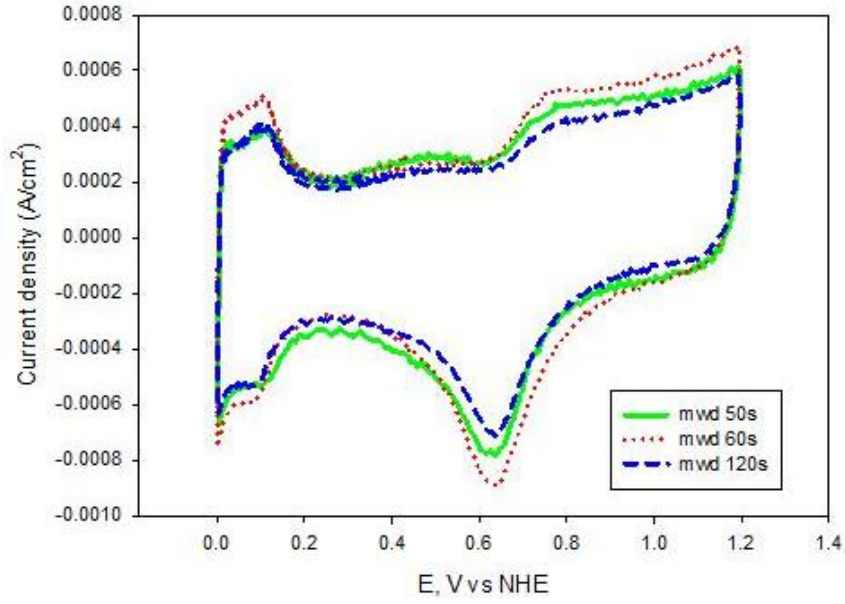
Katalizör	Mikrodalga Süresi	SA (m <sup>2</sup> /g)	%Pt kullanımı
B4	50 s	70	15
B5	60 s	61	26
B6	120 s	49	23



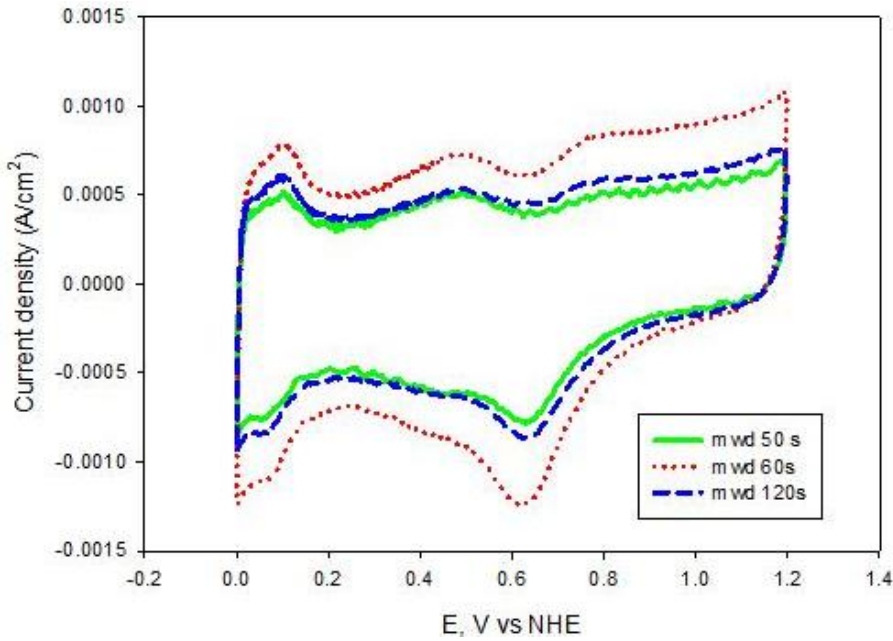
Şekil 5.29. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki voltamogramları

Şekil 5.30'da ve 5.31'de farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin sırasıyla Pt çözündürme ve karbon korozyonu testlerinden sonraki voltamogramları

verilmektedir. Karbon korozyonuna ait oksit pikleri bütün katalizörler için 0.2-0.6 V aralığında degradasyon testlerinden sonra gözlenmiştir. Mikrodalgada tutulma süresi 60 s olan katalizör için en yüksek karbon korozyonu piki gözlenmiştir. Tablo 5.16 da Pt çözündürme testinden sonra elde edilen ESA kayıpları verilmektedir.



Şekil 5.30. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki voltamogramları



Şekil 5.31. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki voltamogramları

Tablo 5.16 Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanan katalizörlerin ESA kayıpları.



Katalizör	Pik alanlarının	ESA	Pik alanlarının	ESA	ESA
	ortalaması	(m <sup>2</sup> /g Pt)	ortalaması	(m <sup>2</sup> /g Pt)	Kayıbı (%)
	(A.V/cm <sup>2</sup> )		(A.V/cm <sup>2</sup> )		
	Pt çözündürmeden önce		Pt çözündürmeden sonra		
B4(50s)	$3.6 \times 10^{-5}$	11	$3 \times 10^{-5}$	9	18
B5(60s)	$5 \times 10^{-5}$	16	$3.8 \times 10^{-5}$	12	25
B6(120s)	$3.4 \times 10^{-5}$	11	$3.2 \times 10^{-5}$	10	9

Karbon korozyonu testinden sonra elde edilen voltamogramlardan hesaplanan karbon piklerine ait yükler Tablo 5.17 de verilmektedir. En düşük korozyon 60 s için elde edilmiştir.

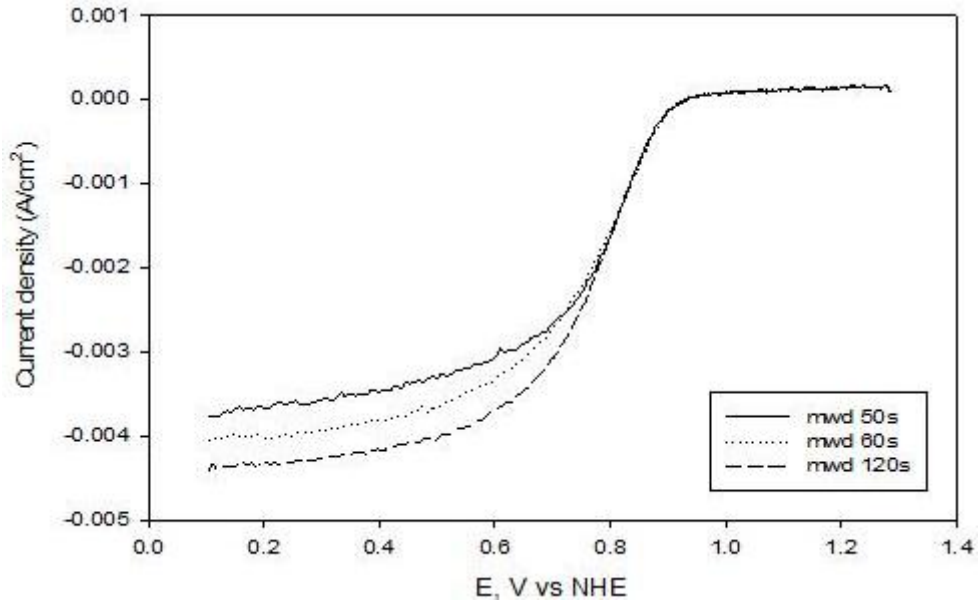
Tablo 5.17 Farklı mikrodalgada kalma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin karbon korozyonu pik alanları ve elektron yükü

Katalizör	Karbon pik alanı (A.V/cm <sup>2</sup> )	Elektron Yükü (Q) (mC/cm <sup>2</sup> )
B4(50 s)	$1.4 \times 10^{-5}$	0.28
B5(60 s)	$1.34 \times 10^{-5}$	0.27
B6(120 s)	$1.6 \times 10^{-5}$	0.32

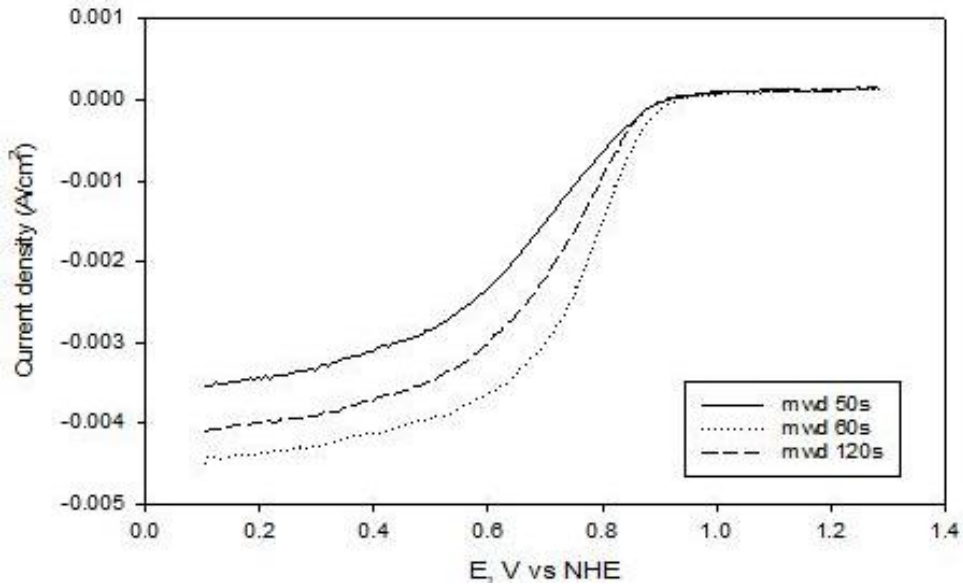
Şekil 5.32'de farklı mikrodalgada kalma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin hızlandırılmış degradasyon testlerinden önceki ORR aktiviteleri verilmektedir. Mikrodalgada tutulma süresi arttıkça ORR aktivitesi de artmaktadır.

Şekil 5.33 ve 5.34'de sırasıyla Pt çözündürme ve karbon korozyonu testlerinden sonraki hidrodinamik voltamogramlar verilmektedir.

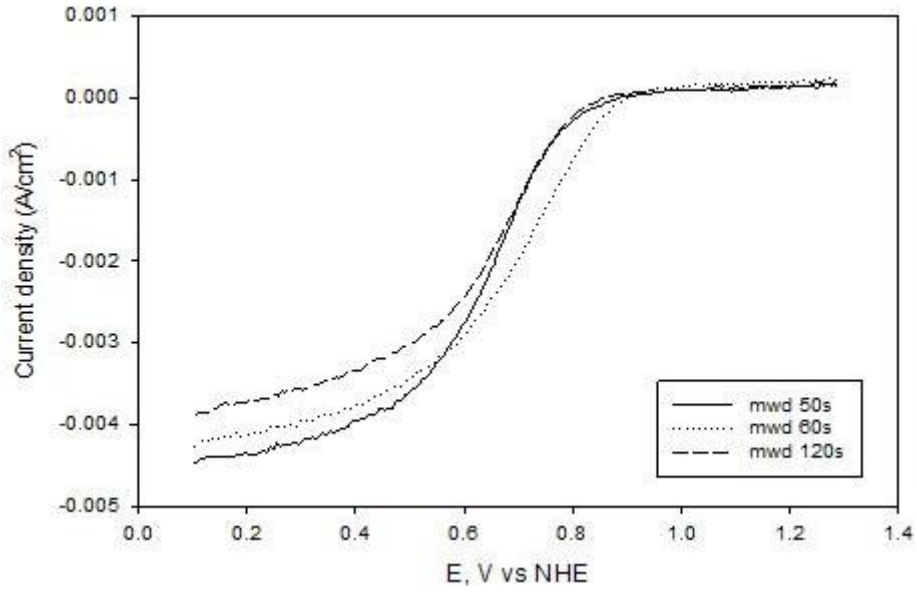
Pt çözündürme testinden sonra en iyi sonucu 60 s'de, karbon korozyonu testinden sonrası ise en iyi sonucu 120 s'de hazırlanmış katalizörler vermiştir. Degradasyon testlerinden sonra katalizörlerde elde edilen potansiyel kayıpları Tablo 5.18 de verilmektedir. 120 s'de hazırlanan katalizörde elde edilen voltaj kaybı en düşüktür.



Şekil 5.32. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin degradasyon testlerinden önceki ORR aktiviteleri



Şekil 5.33. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin Pt çözündürme testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları



Şekil 5.34. Farklı mikrodalgada tutulma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin karbon korozyonu testinden sonraki hidrodinamik voltamogramları

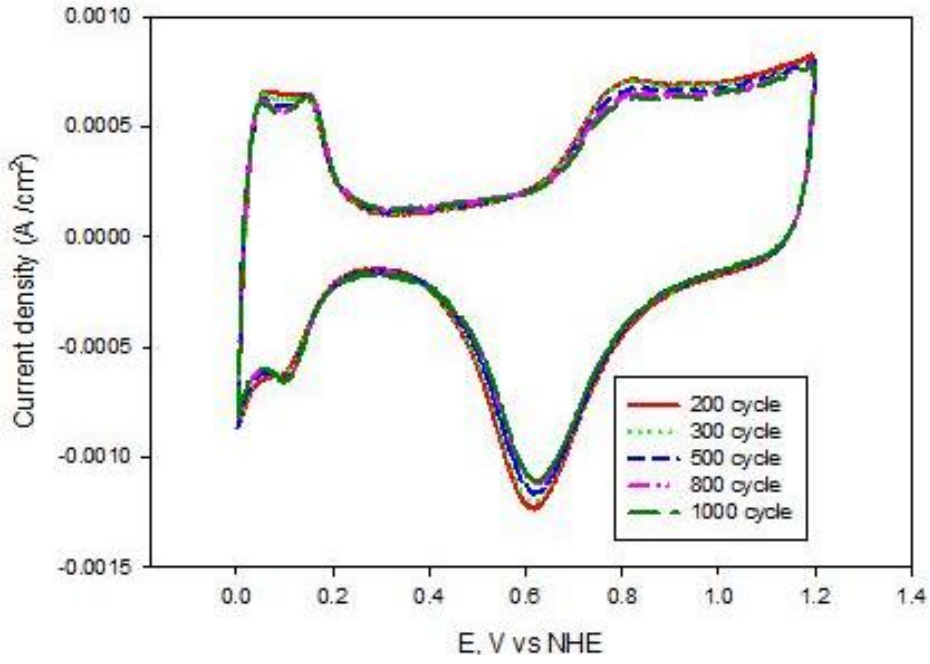
Tablo 5.18. Farklı mikrodalgada kalma sürelerinde hazırlanmış katalizörlerin degradasyon testlerinden sonraki potansiyel kayıpları.

Katalizör	Pt çözüldürmeden sonraki Tafel kayıpları (Potansiyel kaybı) (mV)	Karbon korozyundan sonraki Tafel kayıpları (Potansiyel kaybı) (mV)
B4(50 s)	6	49
B5(60 s)	10	35
B6(120 s)	7	30

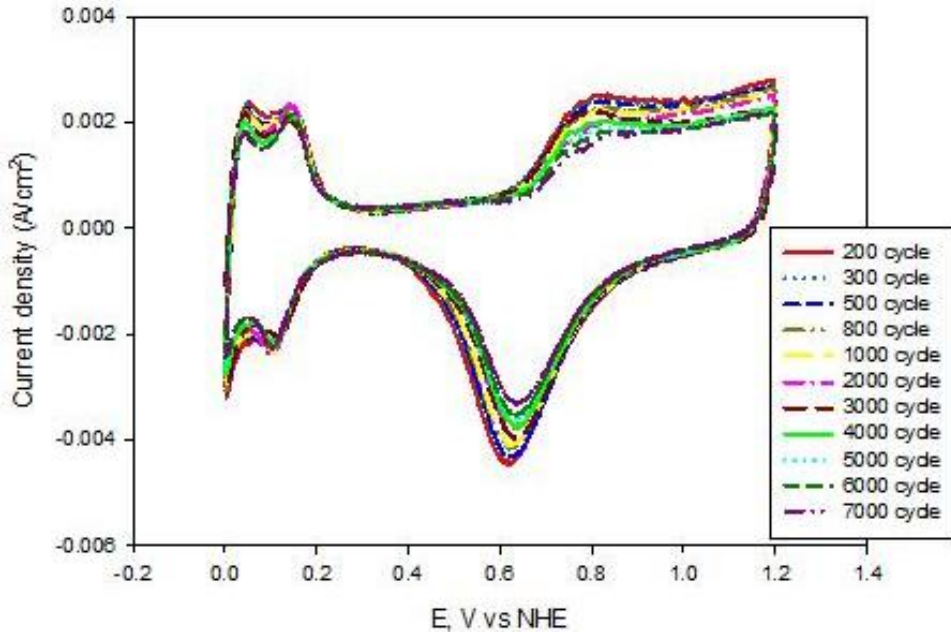
### 5.2.3.3. Ticari karbon destek üzerindeki farklı Pt yüzdelinde hazırlanmış elektrokatalizörlerin uzun dönem performansları

Ticari Vulcan karbon siyahı üzerinde farklı Pt yüzdelere sahip elektrokatalizörlerin hızlandırılmış degradasyon testlerine CV ile bakılmıştır. Şekil 5.35 ve 5.36 ticari Vulcan karbon desteği ile mikrodalga yöntemi ile hazırlanmış elektrokatalizörlerin çevrimsel voltamogramlarını göstermektedir. Şekillerden görülebileceği gibi farklı Pt yüklerine bağlı olarak çift tabaka kapasitansı (double layer capacitance) katalizörlerdeki karbon miktarı da değiştiğinden bundan etkilenmektedir. Pt yükü arttıkça yani karbon miktarı azaldıkça çift tabaka kapasitansı da azalmaktadır. 32 Pt yüzdesine sahip katalizör en yüksek ESA değerini

vermiştir ki bu da ulaşılabilir durumdaki Pt aktif merkezlerinin kullanımının daha iyi olması ile ve Pt yüzdesi artışına bağlı olarak parçacık boyutunun da artması ile açıklanabilir.



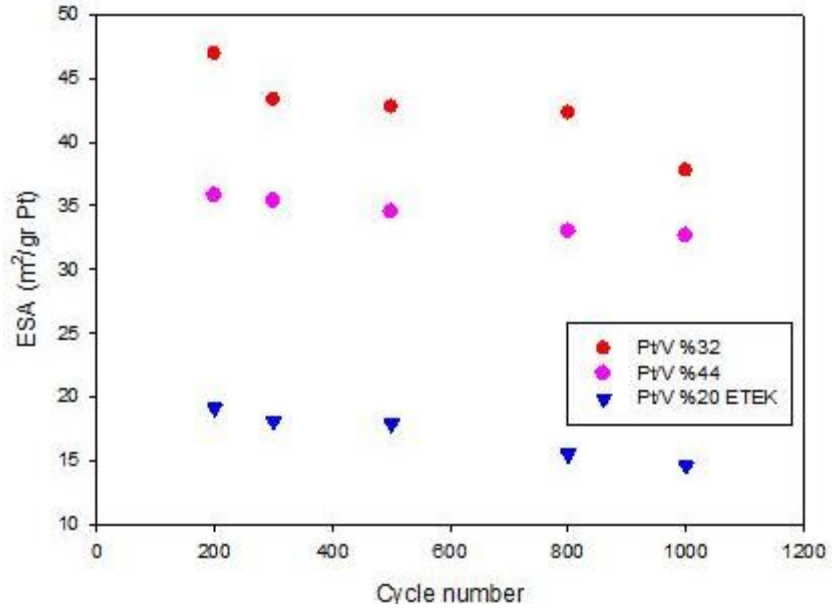
Şekil 5.35. Pt/V (32%) ticari karbon destekle hazırlanmış elektrokatalizörünün çevrimsel voltamogramı



Şekil 5.36. Pt/V (44%) ticari karbon destekle hazırlanmış elektrokatalizörünün çevrimsel voltamogramı

Şekil 5.37 de farklı Pt yüzdelere sahip elektrokatalizörlerin döngü sayısına bağlı olarak ESA değişimleri ticari ETEK katalizör ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bütün katalizörler

için ESA azalması görülmüştür. CV verileri kullanılarak elektrokimyasal aktif yüzey alanları (ESA) hesaplanmış ve 5.19 da verilmiştir.



Şekil 5.37. Farklı döngü sayıları için ESA değişimi

Tablo 5.19. Farklı Pt yüklerine sahip elektrokatalizörlerin döngü sayısına bağlı olarak ESA değişimleri

Döngü sayısı	ESA (m <sup>2</sup> /g Pt)	ESA (m <sup>2</sup> /g Pt)	ESA (m <sup>2</sup> /g Pt)
	Pt/V (20 %) (ETEK)	Pt/V (32 %)	Pt/V (44 %)
50	23	48	36
200	19	47	36
300	18	43	35
500	17	43	35
800	15	42	33
1000	14	37	32
2000			31
5000			28
7000			26

### **5.3. Yakıt pili uzun dönem performans testleri**

Yakıt pili dışındaki uzun dönem performans testlerinden başka ticari membran ve katalizör ile sentezlenen membran ve elektrokatalizörler MEA haline getirilerek yakıt pilinde uzun dönem performanslarına bakılmıştır.

#### **5.3.1. Uzun dönem kararlılık test protokolü**

Uzun dönem kararlılık testleri için aşağıdaki protokol geliştirilmiştir.

##### ***Aşama 1: Test ekipmanlarının kurulumu***

Uzun dönem kararlılık testlerine başlamak için öncelikle testin sürdürüleceği tek hücreli yakıt pili bileşenleri; en ortada elektrot-zar-elektrot yapısı olacak şekilde MEA'in her iki yanında conta ve akış plakaları en dışta ise akım toplayıcıları olacak şekilde bir araya getirilir. Hücre Henatech test istasyonuna yerleştirilir. Gaz giriş ve çıkış bağlantıları, hücre ısıtıcıları ve yük bağlantıları yapılır, sıcaklık ölçer hücre içine yerleştirilir.

##### ***Aşama 2: Test istasyonunun aktifleştirilmesi ve ön testlerin yapılması***

Hücre, ısıtıcılar aktifleştirilmeden ve yük çekmeye başlamadan önce elektriksel kısa devre ve gaz kaçağı testlerine tabi tutulur. Belirtilen ön testler 1 slpm akış hızındaki azot gazı ile gerçekleştirilir. Elektriksel kısa devre kontrolü mili ohmmetre ile yapılır. Elektriksel kısa devre miktarı tespit edildikten sonra gaz kaçağı testleri gerçekleştirilir. Bunun için hücre azot gazı ile basınçlandırılarak (5psig) anottan katota veya katotta anoda gaz kaçağı olup olmadığına ve hücre gaz giriş çıkış hatlarından dışarı kaçak olup olmadığına bakılır.

##### ***Aşama 3: Elektrot-zar-elektrot yapısının şartlandırılması***

Ön testler yapıldıktan sonra hücre ısıtıcıları aktifleştirilir. En yüksek sıcaklık hücrede olacak şekilde sırasıyla gaz hatları ve nemlendiriciler test değerlerine ısıtılır. Isıtma işlemi gerçekleştirilirken azot gazı nemlendirilerek membranın ıslanması böylece proton iletkenliğine hazırlanması sağlanır.

Hücre, gaz hatları ve nemlendirici sıcaklıkları test değerlerine ulaştıktan sonra test gazları olan hidrojen ve oksijen gazlarının sisteme şartlandırma için belirlenen akış hızında girmesi sağlanır. Ardından yük ünitesi aktif hale getirilerek sistemin akım çekmesi sağlanır. Yük ünitesi açık akım moduna getirilerek açık akım voltajı kaydedildikten sonra sistem en az 12 saat sabit voltajda tutularak elektrot-zar-elektrot yapısının aktifleştirilmesi sağlanır.

#### **Aşama 4: Testin başlatılması ve çıktılarının kaydedilmesi**

Sabit voltajda çekilen akım değişiklikleri +/-5 mA değerinin altına indiğinde sistem test çıktılarının ölçülmesi için hazır hale gelmiştir. Test gazları akış hızları test değerlerine çıkartılarak akım değeri değişiklikleri +/-5 mA değerinin altına indiğinde ilk polarizasyon eğrisi çıkartılır. Deney bitimine kadar her altı saatte bir polarizasyon eğrisi ve güç yoğunluğu eğrisi çıkartılarak sabit voltajda akım değişimi, açık akım voltajı değişimi gözlenir.

Katot gaz çıkışında gazla birlikte yoğunlaşarak çıkan su toplanarak düzenli olarak  $F^-$  ve  $SO_4$  ölçümü yapılır. Hücre, anot ve katot gaz girişi, anot ve katot nemlendirici-su buharı ve su sıcaklıkları, anot ve katot çıkışı basınç değerleri,  $H_2$  ve  $O_2$  akış hızları dakikada bir kaydedilir. Buna ek olarak akım, voltaj, direnç ve güç değerleri de her dakika kaydedilir.

#### **Aşama 5: Deneyin sonlandırılması**

Deney süresi tamamlandığında test sonlandırılır. Bunun için öncelikle hücrenin yük ünitesi kapatılır. Daha sonra hücreye giren hidrojen ve oksijen gaz akışı hızları düşürülür ve hücreye azot girişi sağlanır. Bir süre azot ve test gazları birlikte aktıktan sonra test gazları kesilir. Azot gazının hücreden kuru geçmesi sağlanır ve sistem, en soğuk hücre ve nemlendirici hatlardan gelen gaz en sıcak olacak şekilde kademeli olarak soğutulur.

#### **Aşama 6: Test ekipmanlarının ayrıştırılması**

Deney sonlandırıldıktan ve sistem soğutulduktan azot gazı kapatılır, hücrenin test istasyonu ile kurulan gaz, ısıtıcı ve yük bağlantıları sökülür. Hücre bileşenleri de teker teker ayrıştırılıp elektrot-zar-elektrot yapısı incelenmek üzere saklanır.

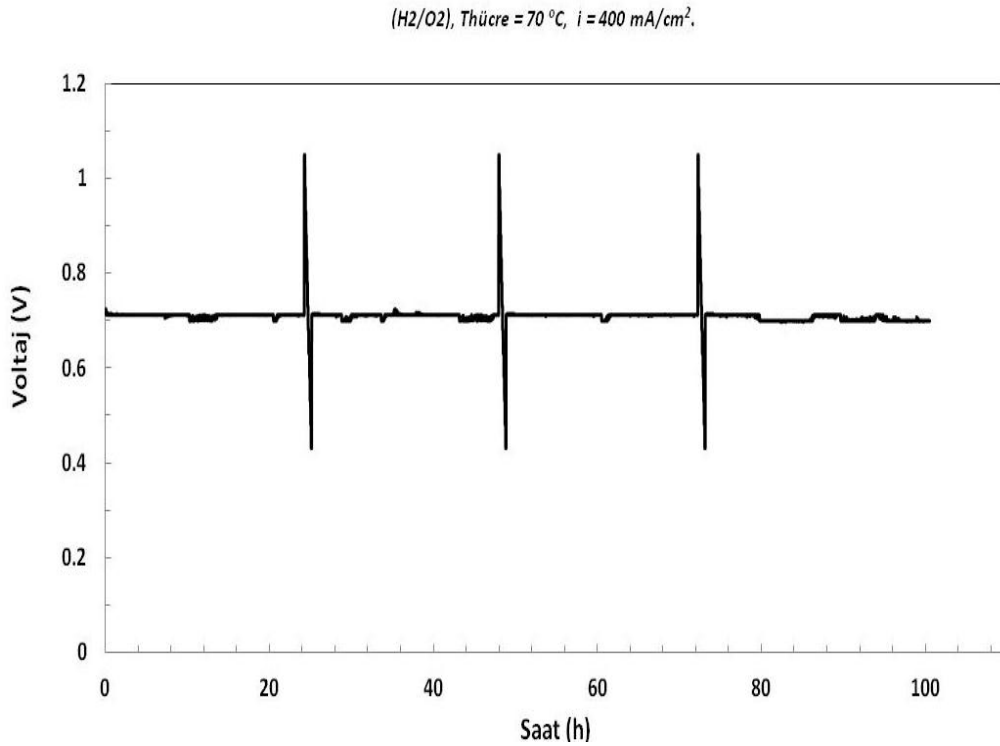
### **5.3.2. Nafion 212 membran ve ticari Pt/C katalizör kullanılarak hazırlanan membran elektrot birleşimi (MEA) Uzun Dönem Kararlılık Testi**

Proje kapsamında uzun dönem kararlılık çalışmaları 100 saat' lik yakıt pili performansının tayin edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Nafion 212 membran ve ticari Pt/C katalizör kullanılarak hazırlanan membran elektrot birleşimi (MEA) standart tek hücreli PEM Yakıt piline (Tablo 5.20) yerleştirilmiş ve bu proje kapsamında satın alınan test istasyonunda kesintisiz olarak 0.7 V da kararlı duruma ulaştıktan sonra 100 saat çalıştırılarak voltaj ve akım değerleri ölçülmüştür. Deney  $H_2$  - $O_2$  gazları ile gerçekleştirilmiştir. Aralıklı olarak voltaja karşı akım ölçülerek performans eğrileri alınmıştır. Şekil 5.38 de Nafion 212 membran ile yapılan uzun dönem kararlılık test sonucu görülmektedir. 100 saatlik yakıt pili çalışması sonunda  $400 \text{ mA/cm}^2$  akım yoğunluğu için elde edilen voltaj değerlerinde 0.72 V' dan 0.699 V' a ~ % 3'lük bir voltaj kaybı belirlenmiştir.

Şekil 5.39 da Nafion 212 membran ile hazırlanmış  $0.4 \text{ mg/cm}^2$  katalizör yüküne sahip anot ve katot elektrotlu MEA' nın farklı sürelerde alınmış performans eğrileri gösterilmektedir Yakıt pili test süresi arttıkça  $0.5 \text{ V}$  da elde edilen akım yoğunluğu değerlerinde azalma belirlenmiştir. Tablo 5.21 de  $0.5 \text{ V}$  da elde edilen akım yoğunluğu ve OCV (açık devre voltajı) değerleri gösterilmektedir. OCV değerleri ilk 24 saatte değişim göstermemiş daha sonra az da olsa bir azalma saptanmıştır.

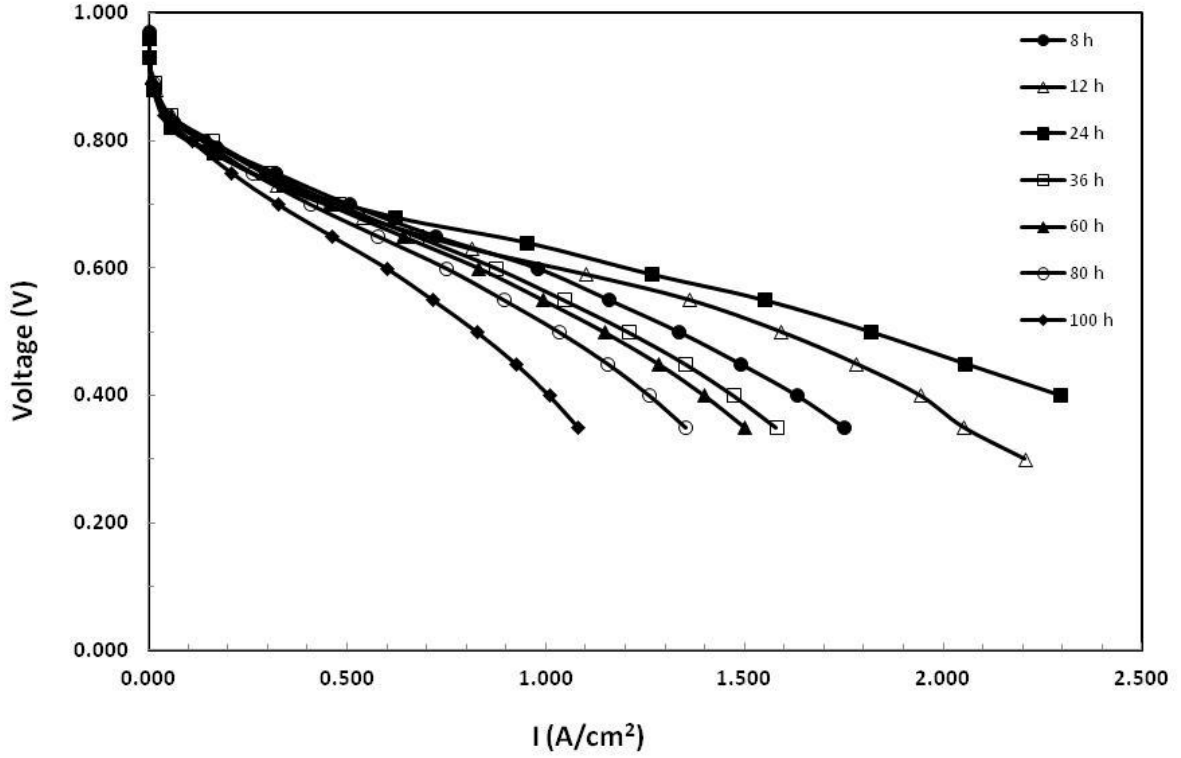
Tablo 5.20. Uzun dönem kararlılık testlerinde kullanılan MEA ve hücre özellikleri

MEA boyutlar	Katalizör	Katalizör yüklemesi	GDL	Conta	Cıvata yükü	Bipolar plaka
2.1 cm x 2.1 cm	% 70 Pt Y katalizörü	$0.4 \text{ mg/cm}^2$	SGL 30 BC	Silikon	4.5 Nm torque	Tek geçişli serpantin



Şekil 5.38. Nafion 212 membran 100 saat uzun dönem kararlılık testi ( $\text{H}_2\text{-O}_2$ )



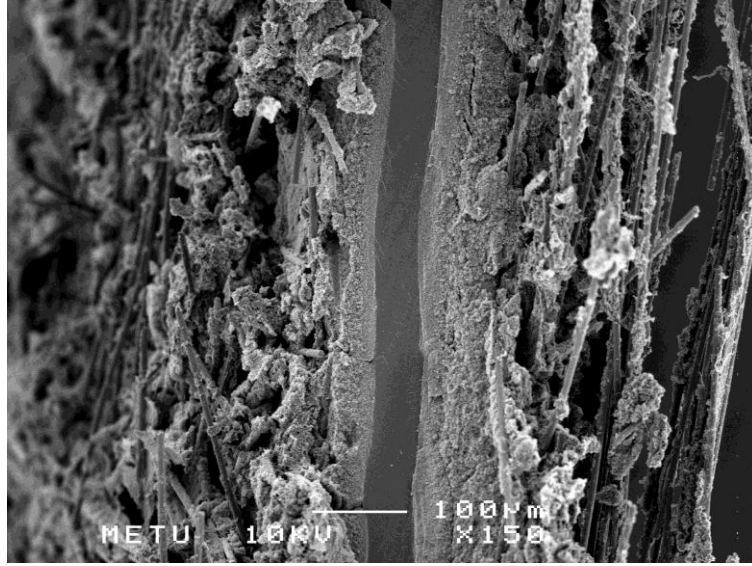


Şekil 5.39. Nafion 212 membran polarizasyon eğrisi ( $T_{\text{hücre}}=70^{\circ}\text{C}$ )

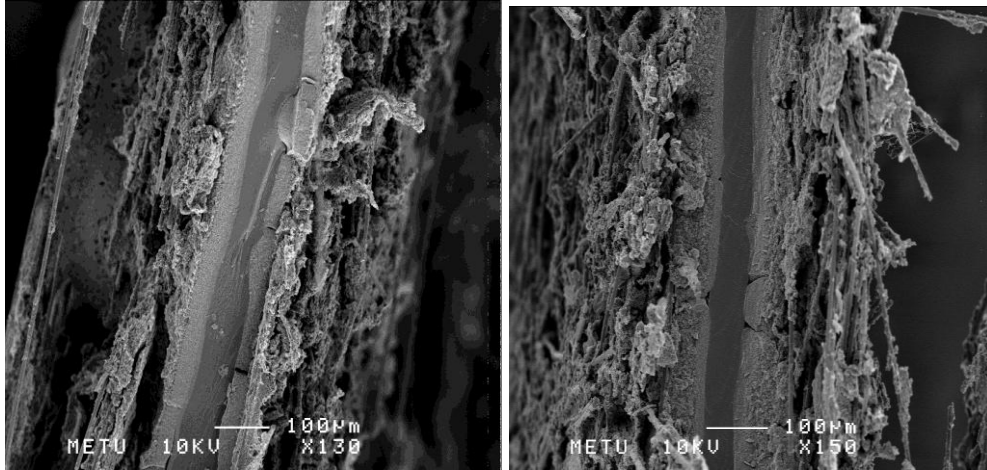
Tablo 5.21. 100 saatlik yakıt pili çalışması sonucunda farklı çalışma saatlerinde elde edilen OCV ve 0.5 V'daki akım yoğunluğu değerleri.

Süre (saat)	OCV	0.5 V'da elde edilen akım yoğunluğu ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
8	0.98	1.334
12	0.98	1.591
24	0.98	1.817
36	0.97	1.200
60	0.97	1.140
80	0.96	1.030
100	0.95	0.825

Şekil 5.40 ve Şekil 5.41'de sırasıyla yakıt pili testi öncesi ve test sonrası hazırlanan MEA'ların kesitlerin SEM görüntüleri verilmektedir. Test sonucunda MEA' da bazı deformasyonlar saptanmıştır. Literatürde de yakıt pili testi sonucunda MEA üzerinde benzer deformasyonlar belirlenmiştir (SEO, 2011; PANHA, 2011).



Şekil 5.40. Yakıt pili testi öncesi Nafion 212 membran ile hazırlanmış MEA kesiti SEM görüntüsü



Şekil 5.41. Yakıt pili testi sonrası Nafion 212 membran ile hazırlanmış MEA kesiti SEM görüntüsü

### 5.3.3. Kompozit membran ve sentezlen elektrokatalizör kullanılarak hazırlanan membran elektrot birleşimi (MEA) Uzun Dönem Kararlılık Testi

Uzun dönem kararlılık testleri için Tablo 5.22'de belirtilen özelliklerde hücre bileşenleri kullanılmıştır.

Tablo 5.22. Deneylerde kullanılan hücre bileşenleri ve özellikleri

<b>Tek Hücre Bileşenleri</b>	<b>Malzemeler</b>
<b>Elektrot-Zar-Elektrot</b>	<b>Membran:</b> Nafion (NR)212, (5cm x 5 cm) <b>Katalizör:</b>
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Pt yükü</b> 67,4% Pt</li> <li>• <b>Karbon desteği:</b> high surface area carbon</li> </ul>
	<b>Yükleme:</b>
	0.4mg Pt/cm <sup>2</sup> <b>Anot</b>
	0.4mg Pt/cm <sup>2</sup> <b>Katot</b>
<b>Conta</b>	Silikon Çarşaf
<b>Gaz Difüzyon Tabakası</b>	Karbon Kağıdı
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Tipi:</b> 30 BC</li> <li>• <b>Kalınlığı:</b> 310 µm</li> </ul>
<b>Akım Toplayıcılar</b>	Altın Kaplamalı Bakır Plaka
<b>Akış Plakaları</b>	Grafit kompozit
<b>Akış Alanı Konfigürasyonu</b>	Ters akışlı Serpantin
<b>Aktif alan (Elektrot/Akış Alanı ölçüsü)</b>	4.41 cm <sup>2</sup> (2.1cm x 2.1cm)
<b>Aktif Alan Contası</b>	yok
<b>Toplam Alan (Membran/Plaka Ölçüsü)</b>	90.25 cm <sup>2</sup> (9.5 cm x 9.5 cm)
<b>Bağlantı elemanları</b>	Teflon, paslanmaz çelik
<b>Cıvata yükü</b>	1.7 Nm

Kompozit membran ve sentezlen elektrokatalizör kullanılarak hazırlanan membran elektrot birleşimi ile iki tane uzun dönem çalışma yürütülmüştür. İlk çalışma run02112012 olarak ikinci çalışma ise run23112012 olarak adlandırılmıştır. Her iki çalışmaya başlamadan önce ön testler yapıldıktan sonra sabit voltajda şartlandırma yapılmıştır. Şartlandırma yapılırken sabit tutulan sistem değerleri aşağıda Tablo 1’de özetlenmiştir.

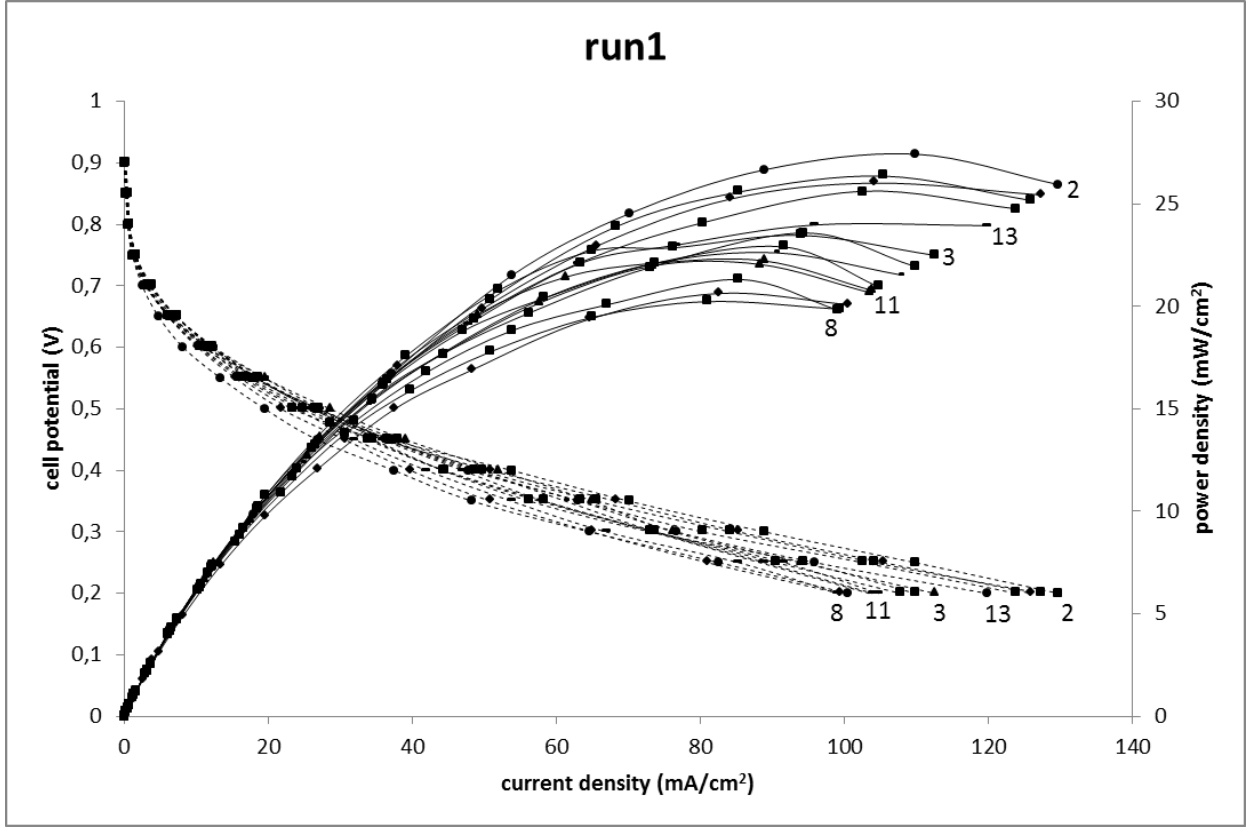
Tablo 5.23 Sistemde sabit ayarlanan sıcaklık, basınç ve akış hızı değerleri

Bileşen	Sıcaklık (°C)
Hücre	80
Anot gaz girişi	80
Katot gaz girişi	80
Anot nemlendirici-su buharı	80
Anot nemlendirici-sıvı su	80
Katot nemlendirici-su buharı	80
Katot nemlendirici-sıvı su	80
<b>Basınç (psig)</b>	
Anot çıkışı	0.0
Katot çıkışı	0.0
<b>Akış hızı (slpm)</b>	
H <sub>2</sub>	0.15
O <sub>2</sub>	0.15
<b>Relatif nem (%)</b>	
Anot	100
Katot	100

Sistem belirli bir kararlılığa ulaştığında O<sub>2</sub>'nin gaz akışı 0.30 dakikada standard litre'ye çıkartılmıştır. Sabit (0.5 V) voltajda tutulan hücrenin her 6 saatte bir V-I eğrisi çıkartılmıştır.

### 5.3.3.1. Deneysel çalışma 1

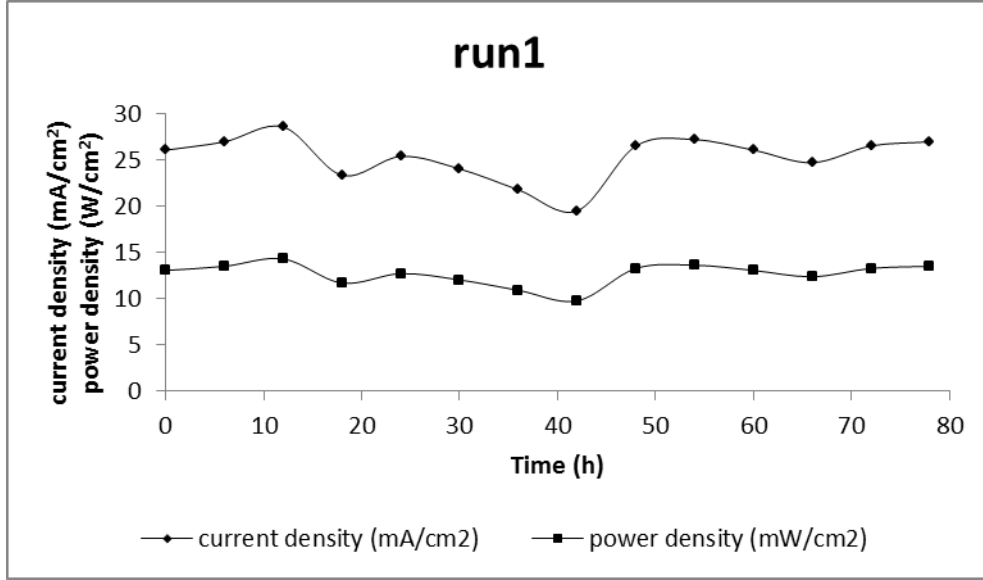
Bu çalışma 78 sürmüş ve toplamda 14 tane V-I eğrisi çıkartılmıştır. Maksimum açık akım voltajı 0.907 ve maksimum akım yoğunluğu 129.7 mA/cm<sup>2</sup> olarak ölçülmüştür. Diğer taraftan maksimum güç yoğunluğu, 109.8 mA/cm<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 27.4 mW/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.



Şekil 5.42 Uzun süreli testlerde alınan yakıt pili polarizasyon ve güç eğrisi değişimi.

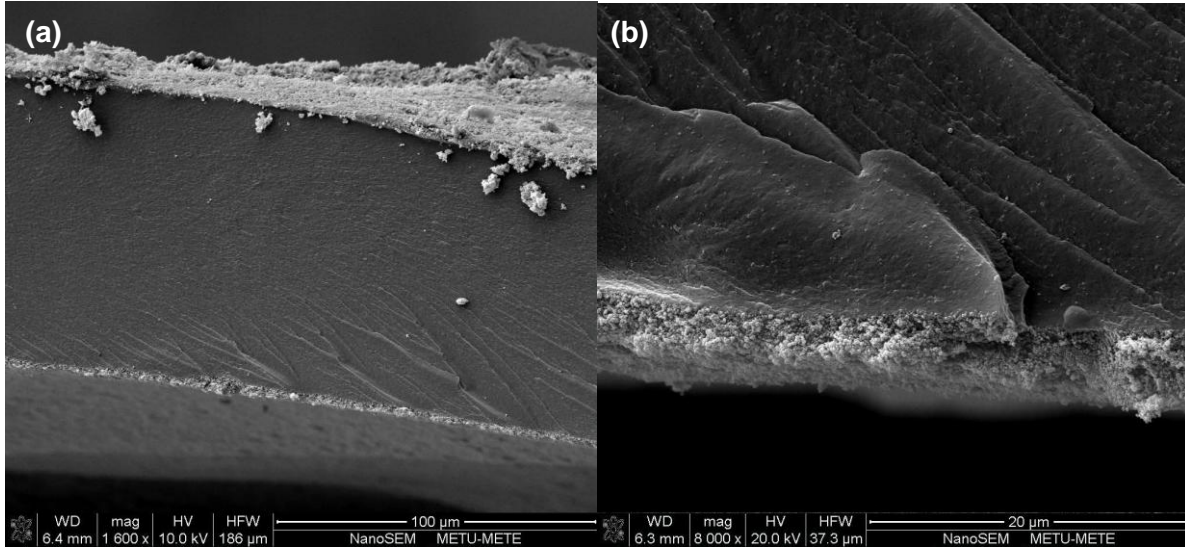
Rakam ölçüm saatlerini göstermektedir. Örneğin; 1 rakamı ilk alınan, 11 ise 60. saatte alınan polarizasyon ve güç eğrilerini göstermektedir. Her 6 saatte bir ölçüm alınmaktadır. Kesik çizgi ile gösterilen eğriler güç yoğunluğunu göstermektedir.

Şekil 5.43'te sabit voltajda zaman göre akım ve güç yoğunluğu gözlenebilmektedir. Deney süresince akım yoğunluğu 28.6 değerinden 19.5 mA/cm<sup>2</sup> değerine ve güç yoğunluğu 12 değerinden 9.75 mW/cm<sup>2</sup> değerine düşmüştür. Bu deney süresince açık akım voltajı neredeyse aynı kalmıştır.



Şekil 5.43. Sabit voltajda (0.5V) zaman göre akım ve güç yoğunluğu

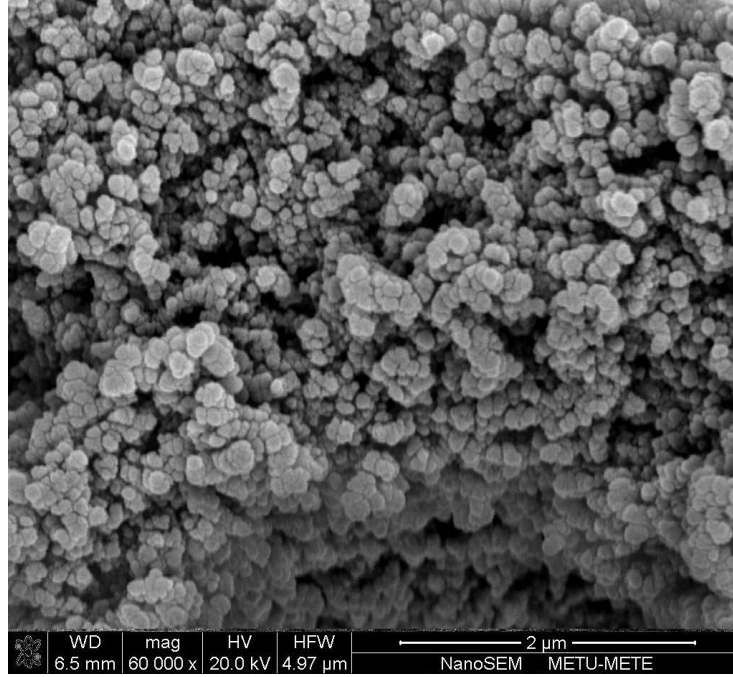
Şekil 5.44'te laboratuvarımızda sentezlenen (a) elektrot-zar-elektrot yapısının ve (b) elektrot-zar yapısının nanoSEM ile çekilen görüntüleri gösterilmektedir. Membran deformasyonu özellikle (b) görüntüsünde açıkça görülmektedir.



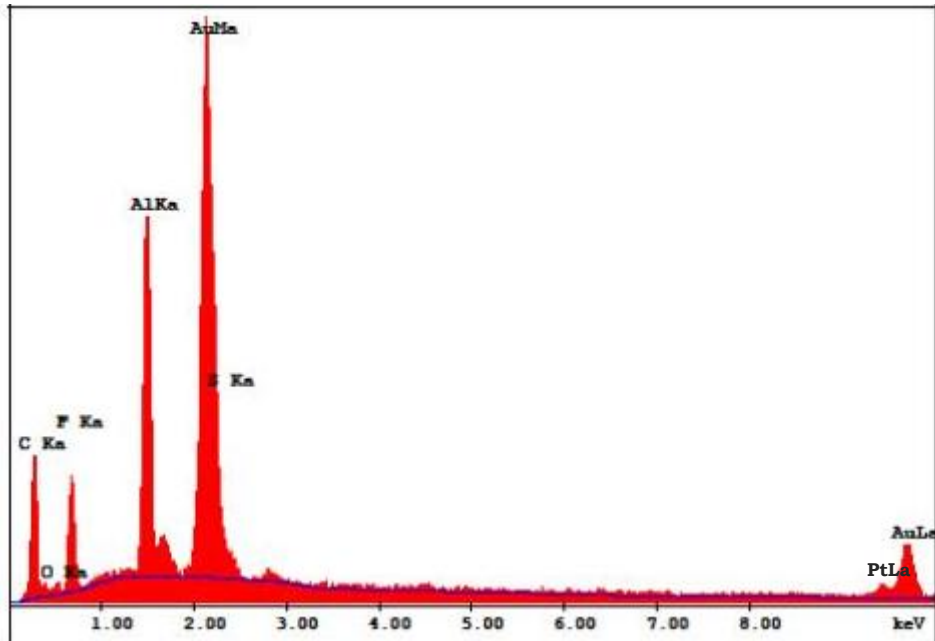
Şekil 5.44. Sentezlenen (a) elektrot-zar-elektrot bileşimi (b) membran ve katalizör yüzeyinin nanoSEM görüntüsü

Şekil 5.45'te sentezlenen katalizör nanoSEM görüntüsü görülebilmektedir. Şekil 5.46. da ise aynı katalizör yüzeyinin nanoSEM-EDS ile gerçekleştirilen elementel analizi görülmektedir. Bu analize göre katalizör yüzeyinde C, F, S ve O belirlenmiştir. EDS analizinde görülen Alüminyum (Al) örneğin yerleştirildiği mekanizmanın kimyasal yapısında bulunan

Alüminyumdan kaynaklanmaktadır. Ölçümlerde partiküllerin daha iyi elektriksel temas sağlanması için altın ile kaplama yapılmıştır.

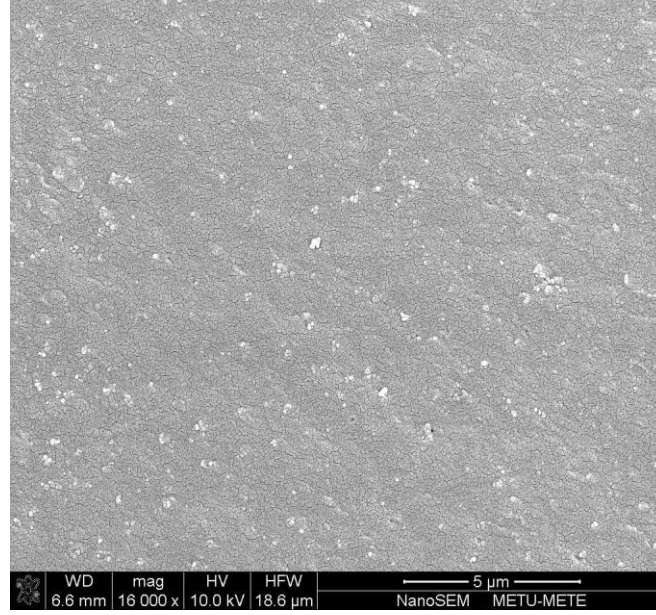


Şekil 5.45. Sentezlenen katalizör yüzeyinin nanoSEM görüntüsü



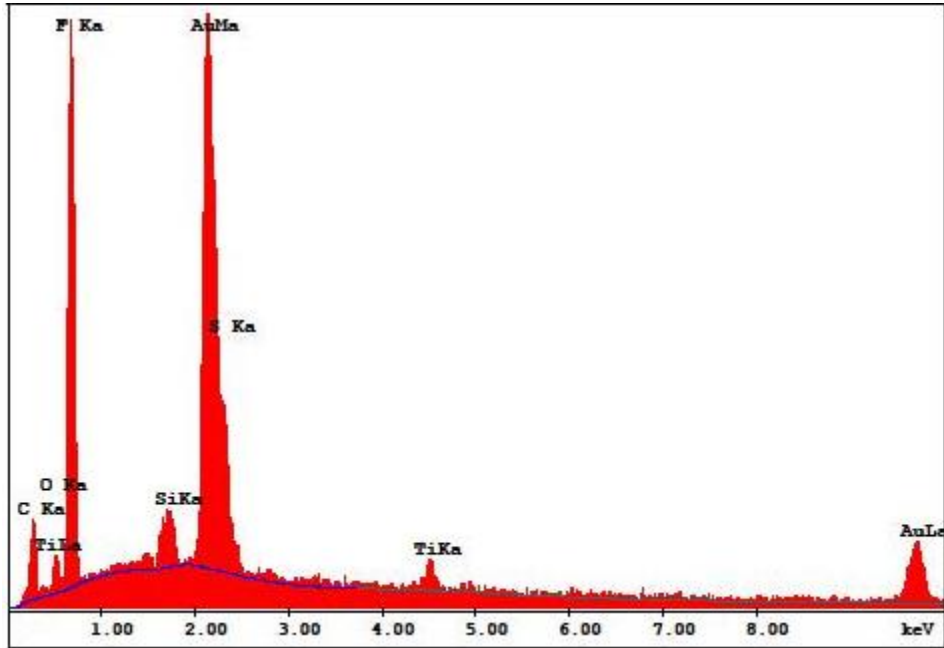
Şekil 5.46. Sentezlenen katalizörün nanoSEM-EDS elementel analizi

Şekil 5.47' de sentezlenen membranın nanoSEM fotoğrafı gözlenebilmektedir. Fotoğrafta gözlenen beyaz parçacıklar membrnadaki %2.5 lik inorganik malzeme içeriğini göstermektedir.



Şekil 5.47. Sentezlenen membranın nanoSEM görüntüsü

Şekil 5.48 de sentezlenen membranın elemental analizi gösterilmektedir. Bu analize göre membranda, Nafion membrana ait C, F, S, O ve TiO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> bileşiklerine ait Si ve Ti elde edilmiştir.

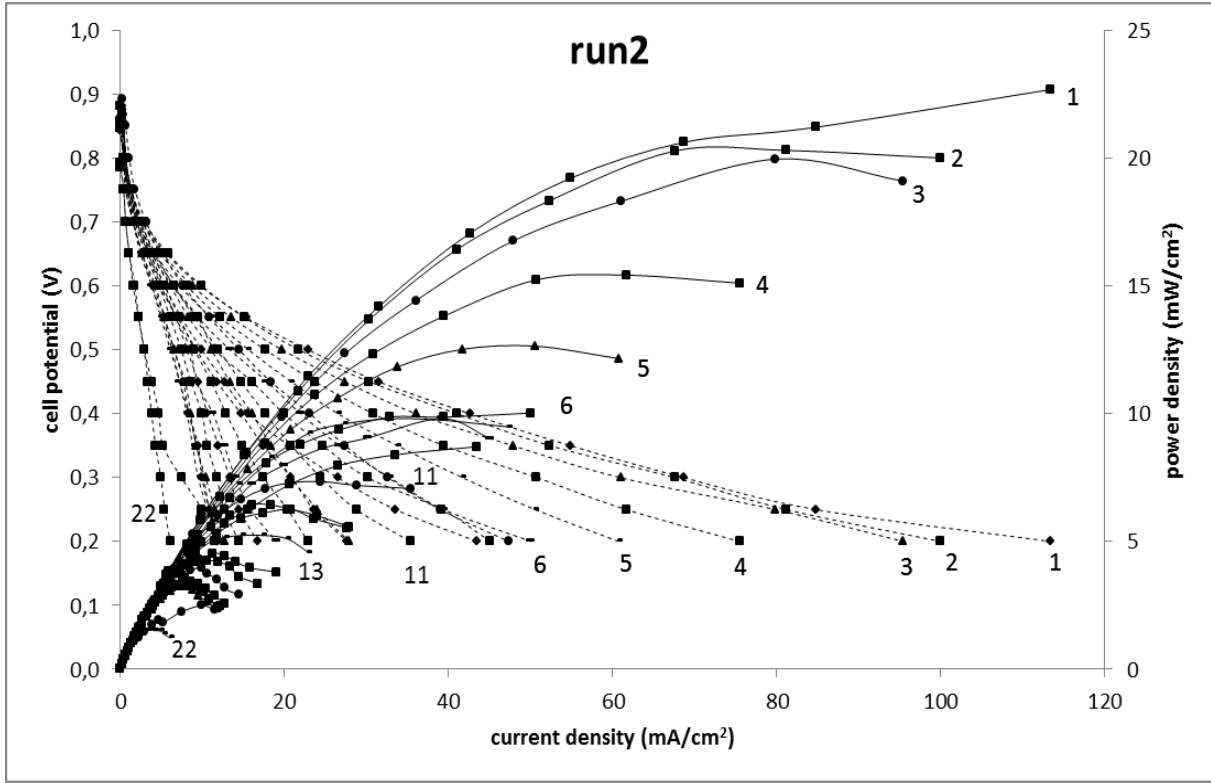


Şekil 5.48. Sentezlenen membranın nanoSEM-EDS elemental analizi



### 5.3.3.2. Deneysel çalışma 2

Laboratuvarımızda sentezlenen katalizör ve membran ile oluşturulan elektrot- zar- elektrot bileşimi ile yapılan ikinci deney toplam 112 saat sürmüştür ve toplamda 22 tane polarizasyon eğrisi alınmıştır. Şekil 5.49'te yakıt pili hücre polarizasyon ve güç eğrisi gösterilmektedir.

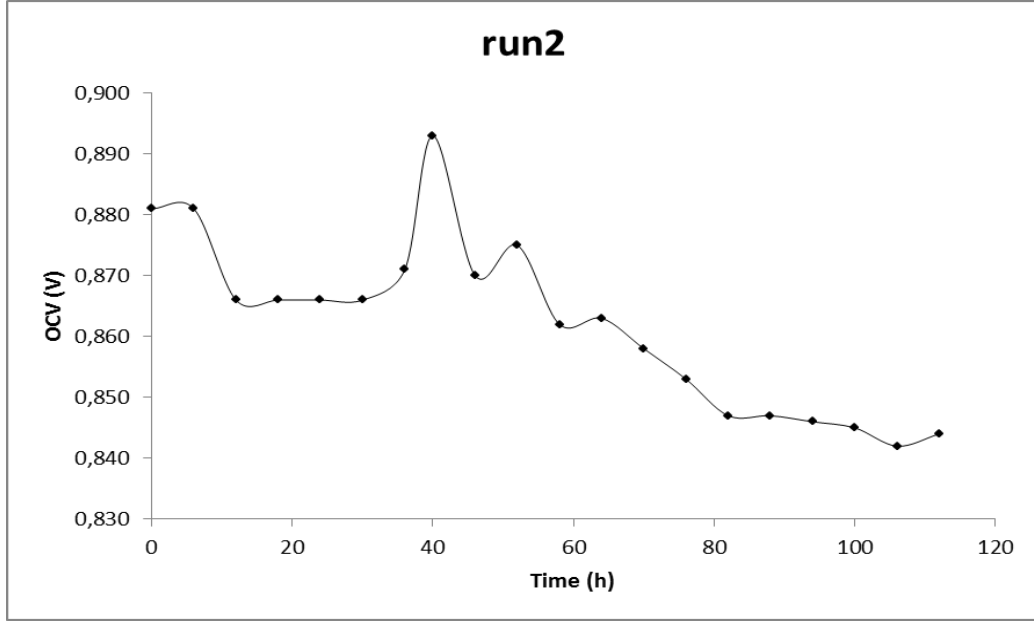


Şekil 5.49. Uzun süreli testlerde alınan yakıt pili polarizasyon ve güç eğrisi değişimi.

Rakamlar ölçüm saatlerini göstermektedir. Örneğin; 1 rakamı ilk alınan, 22 ise 112. saatte alınan polarizasyon ve güç eğrilerini göstermektedir. Her 6 saatte bir ölçüm alınmaktadır. Kesik çizgi ile gösterilen eğriler güç yoğunluğunu göstermektedir.

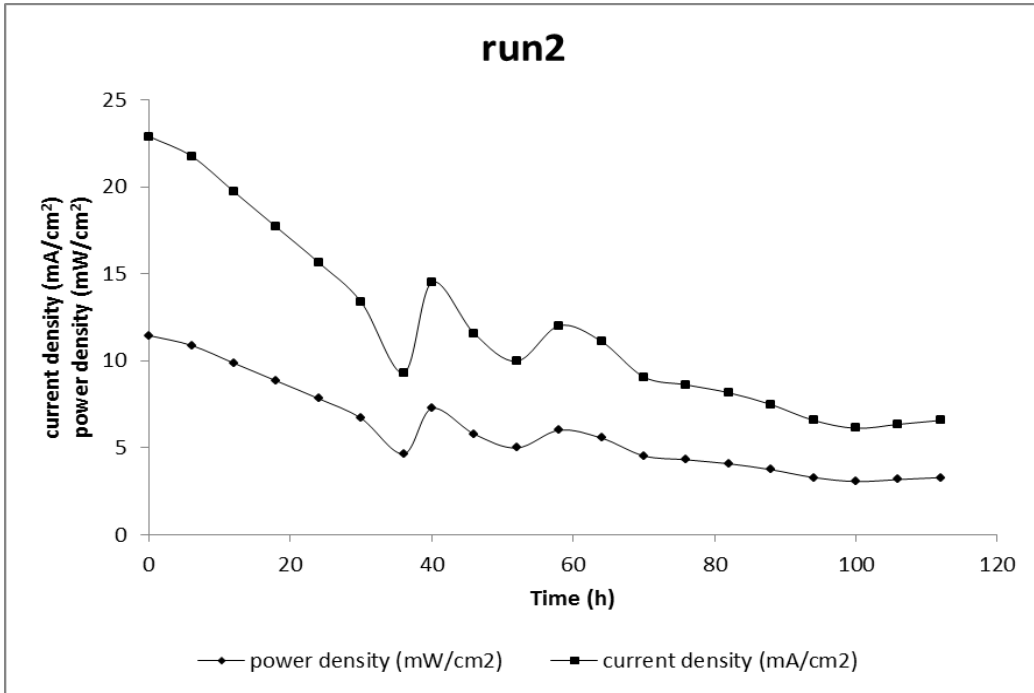
Bu deneysel çalışmada maksimum açık akım voltajı 0.89, maksimum akım yoğunluğu 113.4 mA/cm<sup>2</sup>, ve maksimum güç yoğunluğu 22.7 mW/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.

Şekil 5.50.'te zamana karşı açık akım voltajı görülebilmektedir. Başlangıçta açık akım voltajı 0.881 değerindedir ve maksimum açık akım voltajı 40. saatte elde edilmiştir (0.893 V). Deney sonunda açık akım voltajı 0.844 değerine düşmüş yani 4.2 % lik düşüş gözlenmiştir.



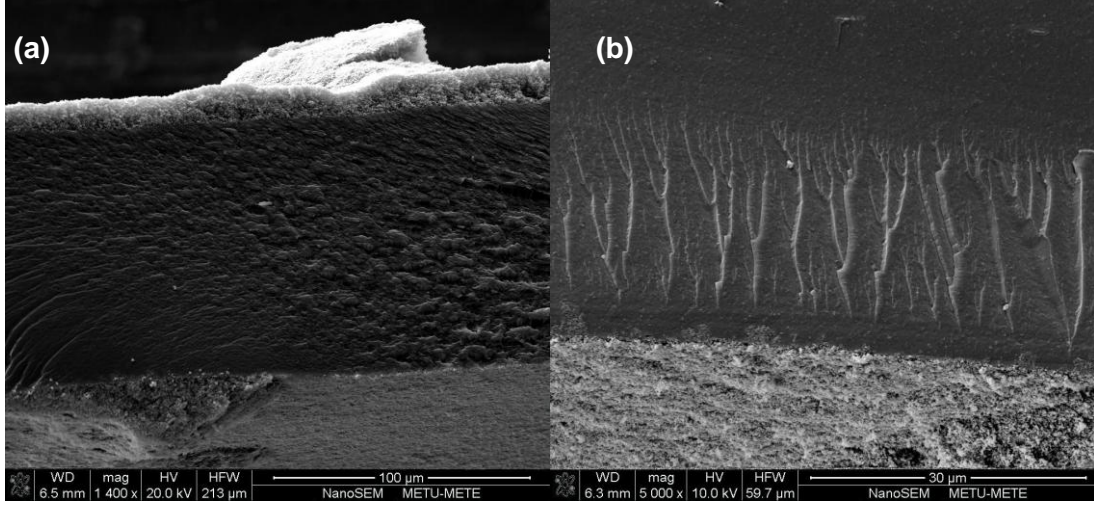
Şekil 5.50. Yakıt pili zamana karşı açık akım voltajı

Şekil 5.51 aynı çalışmanın sabit voltajda (0.5V) zamana karşı güç ve akım yoğunlunu göstermektedir. Deney bitiminde akım ve güç yoğunluğu sırasıyla 6.6 mA/cm<sup>2</sup> ve 3.3 mW/cm<sup>2</sup>, değerlerinde gözlenmiştir.



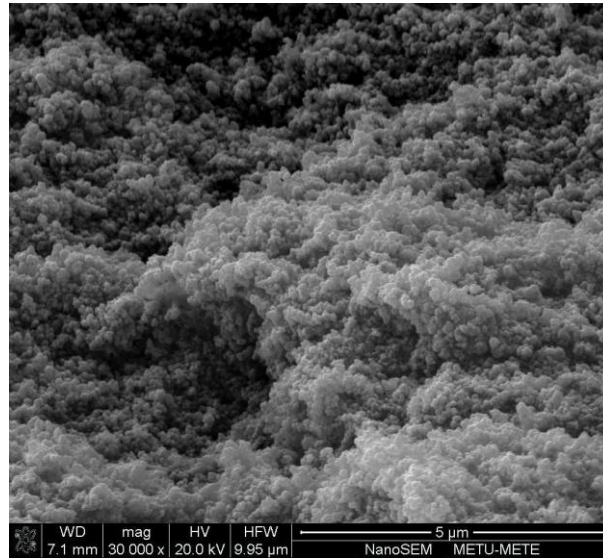
Şekil 5.51. Sabit voltajda (0.5V) zamana karşı yakıt pili akım ve güç yoğunluğu

Şekil 5.52’de sentezlenen elektrot-zar-elektrot kesitinin ve elektrot zar kesitinin nanoSEM fotoğrafları gösterilmektedir. Membrandaki deformasyon fotoğraflarda ayrıntılı olarak görülmektedir.

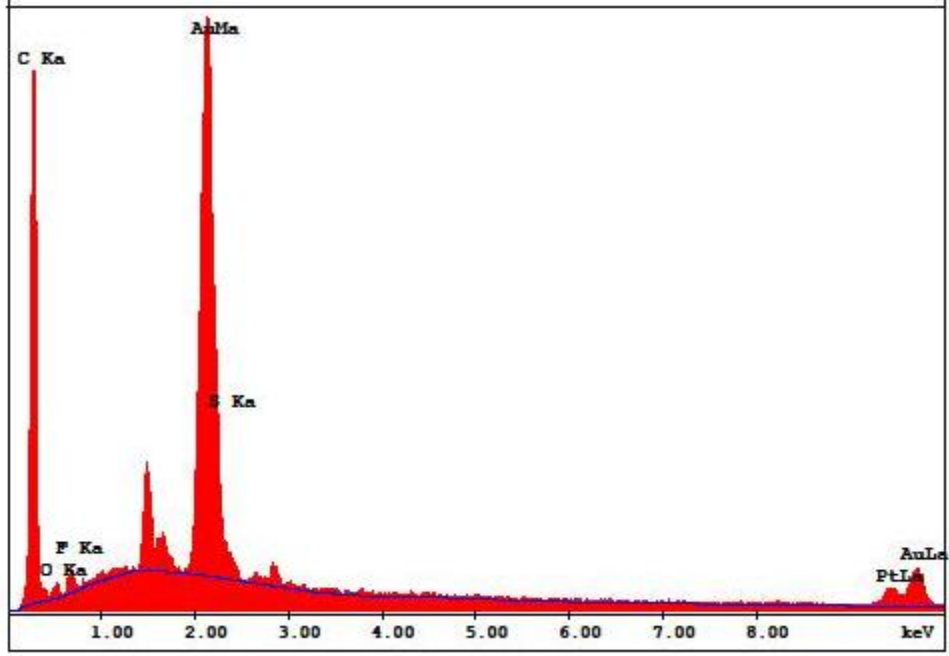


Şekil 5.52. (a) Sentezlenen elektrot-zar elektrot kesit alanının (b) sentezlenen membran ve katalizör yüzeyinin nanoSEM görüntüsü

Şekil 5.53.’de sentezlenen katalizör yüzeyinin nanoSEM fotoğrafı gösterilmektedir. Şekil 5.54.’te ise katalizör yüzeyinin elementel analizi gösterilmektedir. Elemental analiz sonucunda C,F,S,O, ve Pt elde edilmiştir.

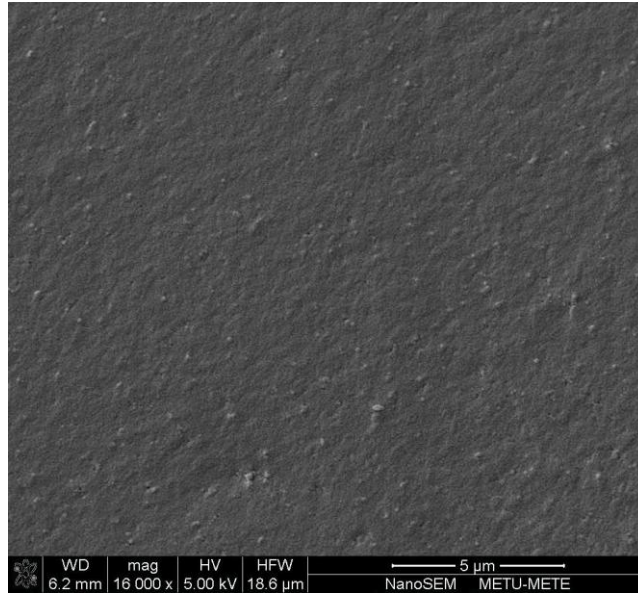


Şekil 5.53. Sentezlenen katalizör yüzeyinin nanoSEM görüntüsü

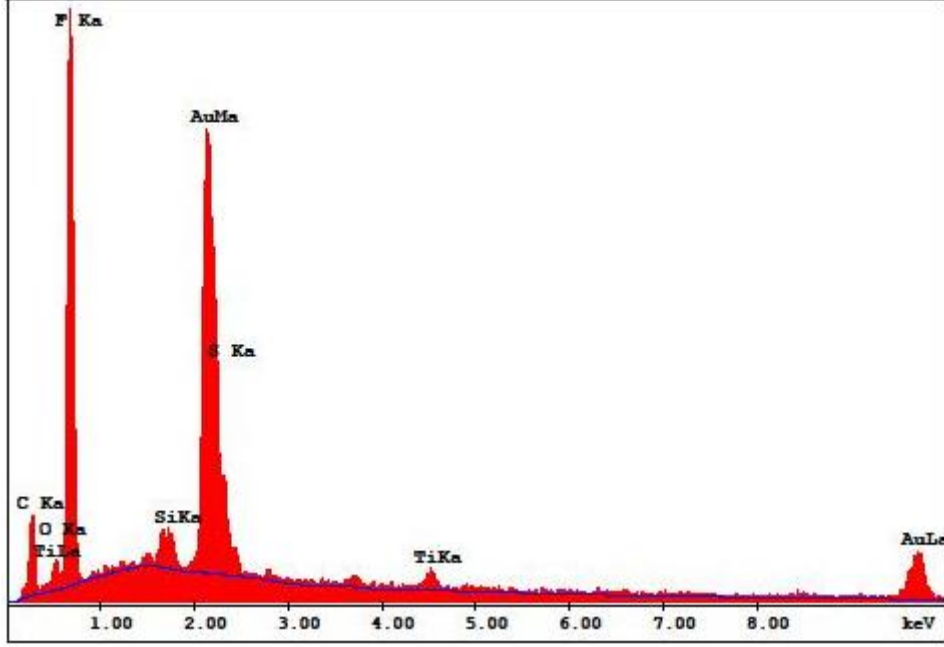


Şekil 5.54. Sentezlenen katalizör yüzeyinin SEM-EDS ile elemental analizi

Şekil 5.55' de sentezlenen membranın nanoSEM fotoğrafı gösterilmektedir. Fotoğrafta inorganik paçacıklar gözlemlenmektedir. Şekil 5.56'da Nafion bileşiminde bulunan C, O, F, S ve inorganik yapılarda bulunan Ti ve Si elde edilmiştir.



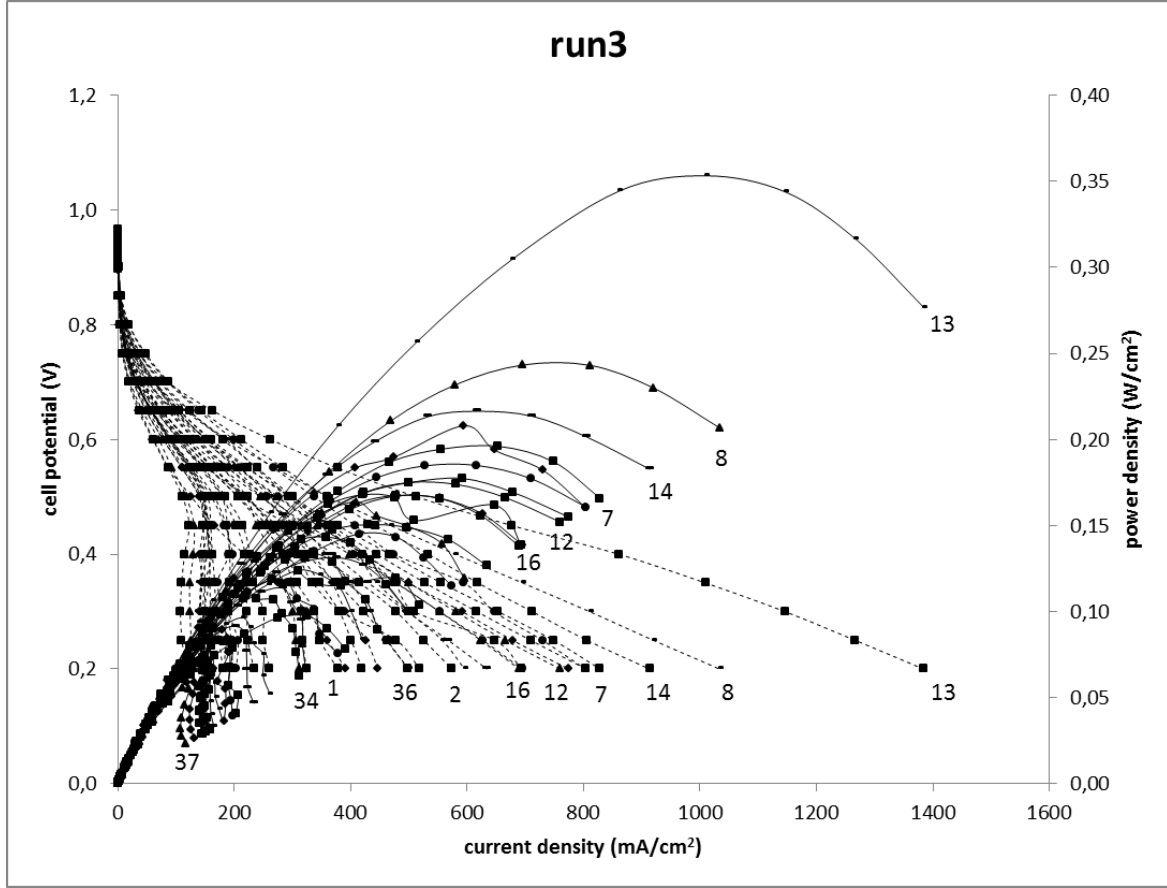
Şekil 5.55. Sentezlenen membranın nanoSEM görüntüsü



Şekil 5.56. Sentezlenen membranın SEM-EDS ile elemental analizi

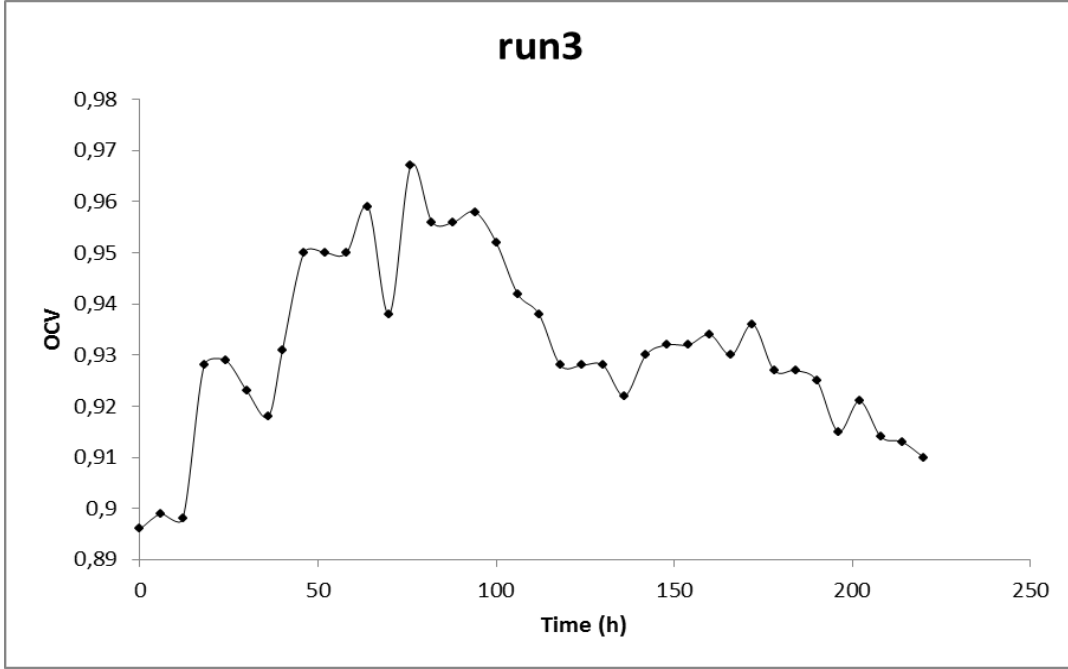
#### 5.3.4. Kompozit membran ve ticari elektrokatalizör kullanılarak hazırlanan membran elektrot birleşimi (MEA) Uzun Dönem Kararlılık Testi

Bir diğer uzun dönem kararlılık testi kompozit membran ve ticari elektrokatalizör kullanılarak hazırlanmış elektrot-zar-elektrot yapısı için gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.57 de bu çalışmanın polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrileri görülmektedir. Deney bitimine kadar toplam 38 tane polarizasyon ve güç yoğunluğu eğrisi çıkartılmıştır. Bu eğrilere göre maksimum güç yoğunluğu  $353.2 \text{ mW/cm}^2$  değerinde ve maksimum akım yoğunluğu ise  $1384 \text{ mA/cm}^2$  değerinde elde edilmiştir.



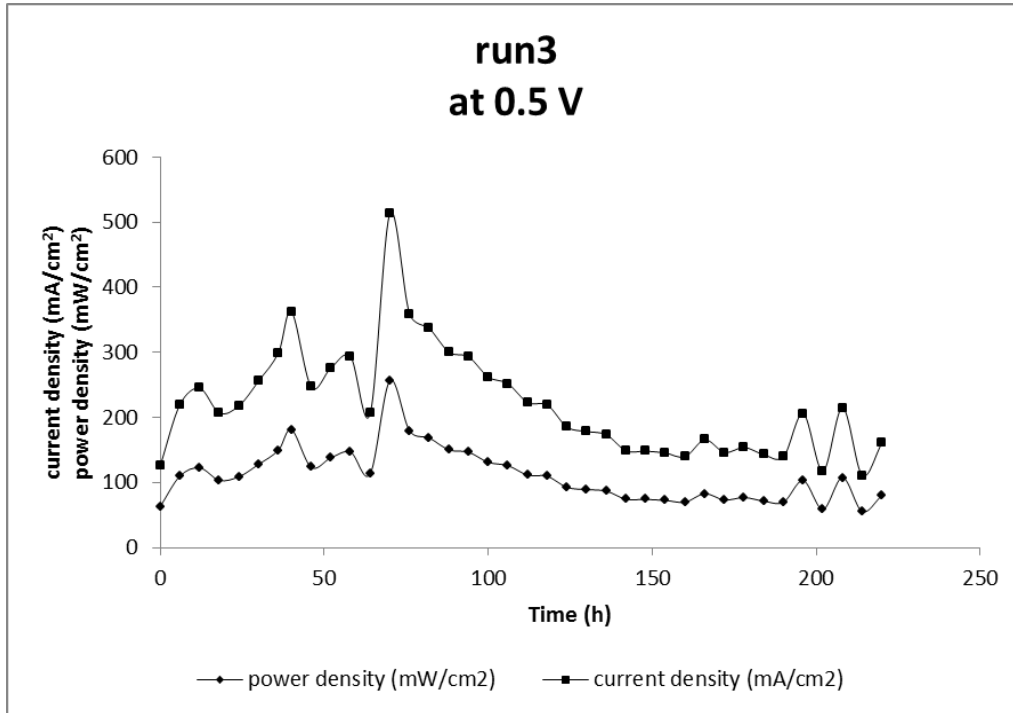
Şekil 5.57 Uzun süreli testlerde alınan yakıt pili polarizasyon ve güç eğrisi değişimi. Rakamlar ölçüm saatlerini göstermektedir. Örneğin; 1 rakamı ilk alınan, 37 ise 220. saatte alınan polarizasyon ve güç eğrilerini göstermektedir. Her 6 saatte bir ölçüm alınmaktadır. Kesik çizgi ile gösterilen eğriler güç yoğunluğunu göstermektedir.

Şekil 5.58'de açık akım voltajının zamana bağlı değişimi gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi açık akım voltajı önce kademeli olarak artmış ancak 76 saatten sonra düşmeye başlamıştır. Maksimum açık akım voltajı 0.967 olarak 76 saatte elde edilmiştir. 76 saatten son açık akım voltajı 0.91 değerine düşmüştür ve yaklaşık % 5.9 düşmüştür.



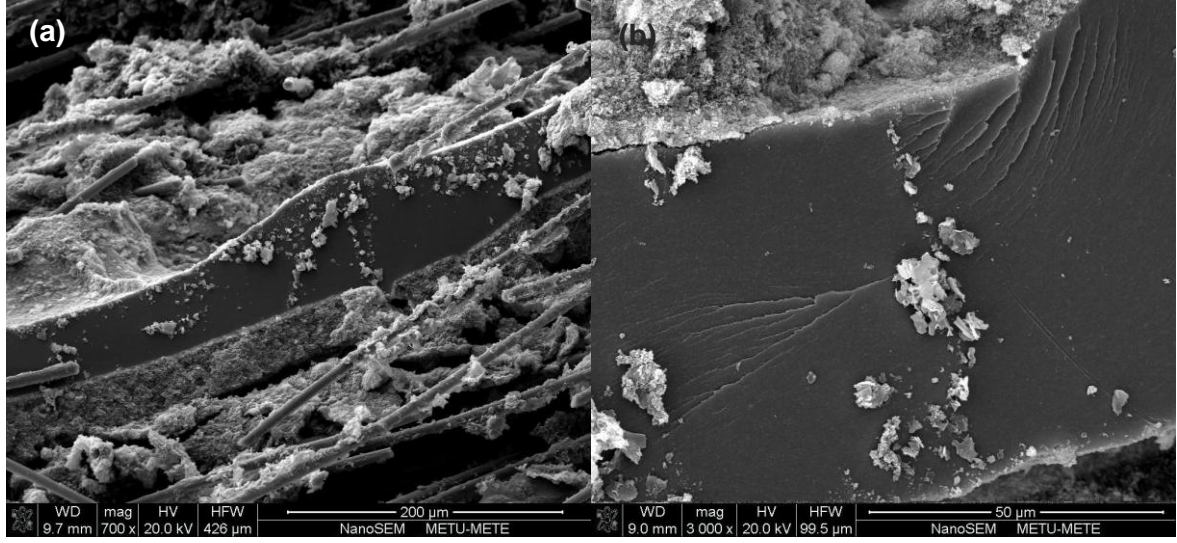
Şekil 5.58. Yakıt pili zamana karşı açık akım voltajı

Şekil 5.59.'da sabit voltajda (0.5V) da ölçülen güç ve akım yoğunluğunun zamana karşı değişimi verilmektedir. Sabit voltajda maksimum akım yoğunluğu 70. saatte 513 mA/cm<sup>2</sup> ve güç yoğunluğu 257 mW/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. En yüksek değere ulaşıttan sonra akım ve güç yoğunluğu 150. Saate kadar düşüş göstermiş, 150 saatten deney bitimine kadar membran daha kararlı hale gelmiştir.



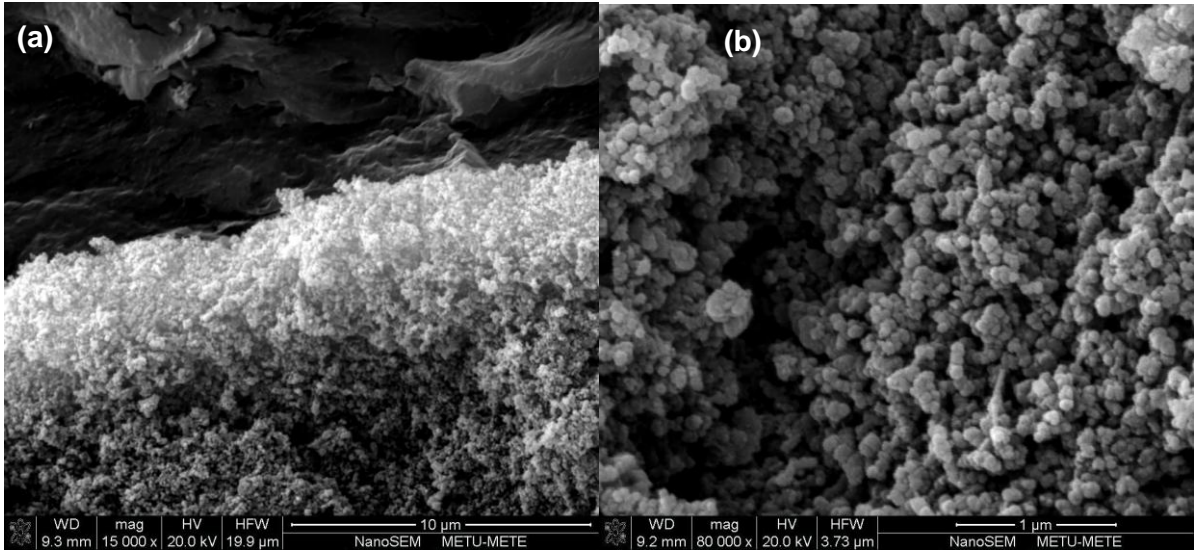
Şekil 5.59. Sabit voltajda (0.5V) zamana karşı yakıt pili akım ve güç yoğunluğu

Şekil 5.60.'da sentezlenen membran ve ticari katalizör ile hazırlanmış elektrot-zar-elektrot kesitinin fotoğrafı görülmektedir. Membrandaki incelmeler şekil (a) da açıkça görülmekte, (b) de ise membrandaki bozunma gözlenebilmektedir.



Şekil 5.60. (a), (b) Sentezlenen elektrot-zar-elektrot kesit alanının nanoSEM görüntüsü

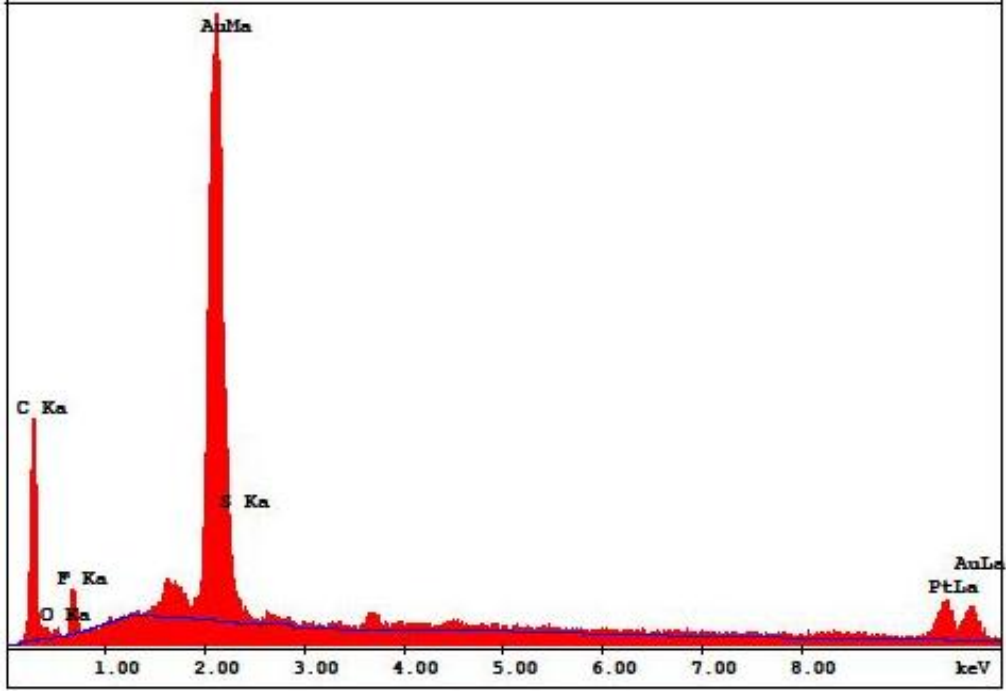
Şekil 5.61.' de sentezlenen membran ve ticari katalizörün birlikte ve katalizör yüzeyinin ayrıca fotoğrafı gösterilmektedir.



Şekil 5.61. (a), Sentezlenen elektrot-zar kesit alanının, (b) Ticari katalizör yüzeyinin nanoSEM görüntüsü

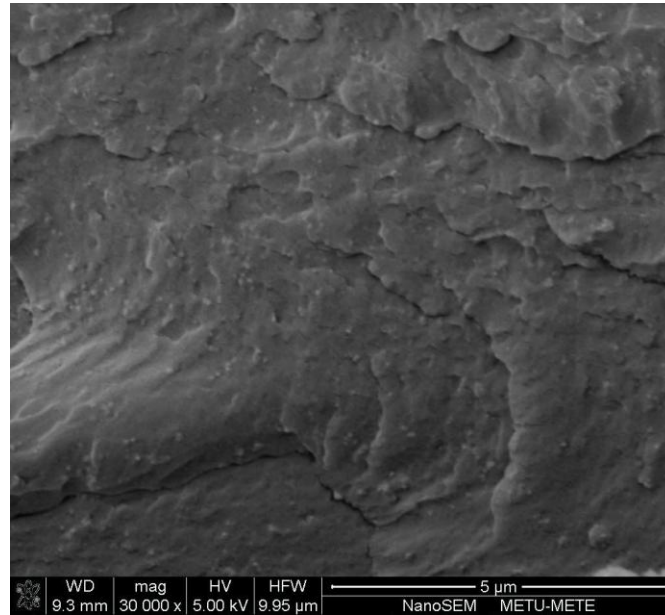
Şekil 5.62' de ticari katalizör yüzeyinin elementel analizi gösterilmektedir. Analize göre katalizör yüzeyinde C, O, F, S ve Pt bulunmaktadır.





Şekil 5.62. Ticari katalizör yüzeyinin nanoSEM-EDS elemental analizi

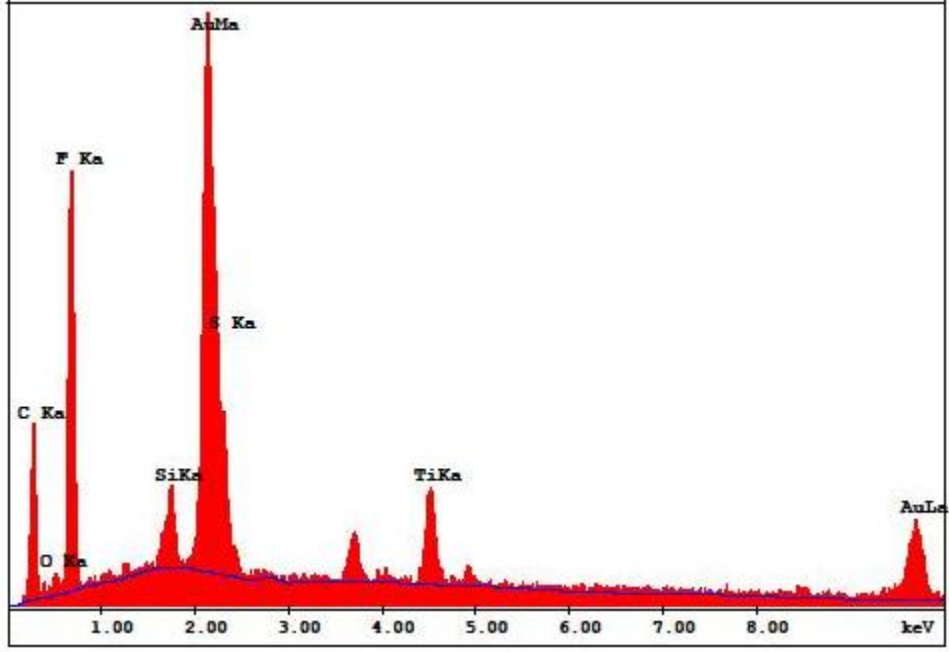
Şekil 5.63'de sentezlenen membran üzerindeki inorganik parçacıklar gözlenebilmektedir. Run02112012 ve run23112012 deneylerine göre inorganik parçacıkların miktarca daha fazla olduğu gözlenebilmektedir.



Şekil 5.63. Sentezlenen membranın nanoSEM görüntüsü

Şekil 5.64.'te sentezlenen membranın elemental analizi görülmektedir. Analize göre Nafion yapısında bulunan S, O, F, C ve inorganik madde içeriği olan SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> de bulunan Si ve

Ti elde edilmiştir. SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> oranının diğer iki çalışmaya göre daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 5.64. Sentezlenen membranın nanoSEM-EDS elemental analizi

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Projede aşağıdaki başarılar elde edilmiştir.

1. İnorganik katkı malzemesi  $TiO_2$  nano boyutta sol gel yöntemiyle başarıyla sentezlenmiştir.
2.  $TiO-SiO_2$ - Nafion ile nanokompozit membran üretilmiştir.
3. Bu çalışmada içi boşluklu mezo gözenekli kabuk yapılı (HCMS) yeni bir karbon destek malzemesi sentezlenmiştir ve karakterize edilmiştir. Bu malzemenin gözenek çapını değiştirebilen bir yöntem geliştirilmiştir. Bu destek üzerine mikrodalga yöntemiyle platin tutturularak özgün bir elektrokatalizör üretilmiştir.
4. Katalizör hazırlama koşulları değiştirilerek karbon destek üzerindeki Pt yükü %44'e kadar artırılmıştır. Platin yükünün artırılmasının yakıt pili performansı üzerine pozitif etkisi ticari karbon destek ile hazırlanmış katalizörlerle de gözlenmiştir.
5. İlk kez bu projede geliştirilen ultrasonik kaplama tekniğiyle elektrot hazırlanmıştır. PEM yakıt pilinin en önemli parçası olan membran elektrot birleşimi (MEA), bu yeni yöntemle hazırlanan elektrotlarla oluşturulmuştur. Ultrasonik kaplama tekniği ile elektrot hazırlama yönteminin püskürtmeli kaplama yerine kullanılması şu önemli avantajları içermektedir:
  - a. Ultrasonik kaplama tekniği ile kısa sürede, tekrarlanabilir özelliklere sahip, ticari boyutlarda elektrot ve membran elektrot birleşimi (MEA) üretilebilmektedir.
  - b. Püskürtmeli yöntemde katalizör kaybı %100 ken ultrasonik yöntemde bu kayıp ihmal edilebilecek düzeyde azalmıştır. Bu da katalizör maliyetini yarı yarıya azaltmaktadır.
  - c. Katalizörün yüzeye homojen ve çok ince dağılması nedeniyle PEM yakıt pili gücü artırılmıştır.
6. Proje kapasamında farklı membran elektrot birleşimleri (MEA) hazırlanmıştır. Bunlar
  - a. Kompozit membran - ticari Pt-elektrokatalizör bileşimi,
  - b. Nafion-mikrodalga yöntemiyle hazırlanan yüksek Pt yüzdesine sahip katalizör bileşimi.
  - c. Nafion-içi boşluklu mezo gözenekli kabuk yapılı (HCMS) karbon destek malzemesine tutturulmuş Pt elektrokatalizör bileşimi
  - d.  $TiO-SiO_2$ -Nafion kompozit membran- bu projede hazırlanan elektrokatalizör bileşimidir.
7. Ultrasonik kaplama ile hazırlanan elektrotların performansının, püskürtme yöntemiyle hazırlanan elektrotlara göre daha iyi olduğu saptanmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda elektrot hazırlamada bu yöntemin kullanılması önerilir. Bu yöntem sayesinde hem kısa

dönem hem de uzun dönem PEM yakıt pili çalışmalarında daha yüksek performans alınabilecektir.

8. Hazırlanan kompozit membranların ve elektrokatalizörün kısa dönem PEM yakıt pili performansları gerçekleştirilmiştir. Nafion/TiO<sub>2</sub> kompozit membranlarda kısa süreli PEM yakıt pili testlerinde Nafion membran çalışma sıcaklığının üzerinde 110°C çalışma sıcaklığına kadar çıkılmıştır.

9. sPS/TiO<sub>2</sub> nanokompozit membranda 70, 80 ve 85°C'deki PEM yakıt pili performansları sırasıyla 0.20, 0.22 and 0.24 W/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir.

10. PEM yakıt pili testleri kullanılarak hazırlanan katalizörlerin yakıt pili ortamında elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiş ve karbon destek üzerindeki Pt yükünün artırılması ile PEM yakıt pili performansının oldukça arttığı belirlenmiştir.

Bu projede geliştirilen uzun dönem kararlılık testleri gerek PEM Yakıt pili içinde ve gerekse CV ölçümleriyle PEM yakıt pili dışında hızlandırılmış yıpranma testleriyle başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elektrokatalizörlerin karşılaştırılabilmesi için yapılan CV testleri oldukça anlamlıdır. Katalizörlerin sentezlenme koşullarının hem aktivitelerini hem de uzun dönem performanslarını oldukça etkilediği sonucuna varılmıştır. Proje kapsamında uzun dönem testleri için bir protokol önerilmiştir.

## 7. KAYNAKLAR

- ALBERTI G., Casciola M., Composite Membranes for Medium Temperature Pem Fuel Cells, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, 129–54, (2003).
- ALVAREZ A., Guzmán C., Carbone A., Saccà A., Gatto I., Pedicini R., Passalacqua E., Nava R., Ornelas R., Ledesma-García J., Arriaga L.G., Composite Membranes Based on Micro and Mesostructured Silica: A Comparison of Physicochemical and Transport Properties, *J of Power Sources*, 196, 5394–5401, (2011).
- BAGLIO V., Arico A.S., Blasi A.D., Antonucci V., Antonucci P.L., Licoccia S., Traversa E., Fiory F.S., Nafion–TiO<sub>2</sub> Composite DMFC Membranes: Physico-Chemical Properties of the Filler versus Electrochemical Performance, *Electrochim. Acta*, 50, 1241-1246, (2005).
- BARADIE J.B., Poinsignon C., Sanchez J.Y., Piffard J.Y., Vitter G., Bastaoui N., Foscallo D., Denoyelle A., Delabouglise D., Vaujany M., Thermostable ionomeric filled membrane for H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> fuel cell, *J. Power Sources*, 74, 8-16, (1998).
- BARBIR, F., PEM Fuel Cells, Theory and Practise, Elsevier, USA., (2005).
- BAUER F., Willert-Porada M., Characterisation of Zirconium and Titanium Phosphates and Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) Performance of Functionally Graded Nafion(R) Composite Membranes Prepared out of them, *J. Power Sources*, 145, 101–107, (2005).
- BAYRAKÇEKEN A., Türker L., Eroglu I., Improvement of Carbon Dioxide Tolerance of PEMFC by Using Microwave Irradiation Technique, *Int. J. of Hydrogen Energ.*, 33, 7527-7537, (2008).
- CELE N., Ray S.S., Recent Progress on Nafion-Based Nanocomposite Membranes for Fuel Cell Applications, *Macromol. Mater. Eng.*, 294 (11), 719-738, (2009).
- CHAE S.Y., Park M.K., Lee S.K., Kim T.Y., Kim S.K., Lee W.I., Preparation of Size-Controlled TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Derivation of Optically Transparent Photocatalytic Films, *Chem. Mater.*, 15, 3326-3331, (2003).
- CHEN S.Y., Han C.C., Tsai C.H., Huang J., Chen-Yang Y.W., Effect of Morphological Properties of Ionic Liquid-Templated Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> on Performance of PEMFC with Nafion/TiO<sub>2</sub> Composite Membrane at Elevated Temperature and Low Relative Humidity, *J. Power Sources*, 171, 363–372, (2007).
- CROCE F., Appetecchi G. B., Persi L., Scrosati B., Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Batteries, *Nature*, 394, 456-458, (1998).
- DEIMEDE V., Voyiatzis G.A., Kallitsis J.K., Qingfeng L., Bjerrum N.J., Miscibility Behavior of Polybenzimidazole/Sulfonated Polysulfone Blends for Use in Fuel Cell Applications, *Macromolecules*, 33, 7609-7617, (2000).

- DENG Q., Moore R. B., Mauritz K. A., Nafion®/(SiO<sub>2</sub>, ORMOSIL, and dimethylsiloxane) Hybrids via in situ Sol-gel Reactions: Characterization of Fundamental Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 68 (5), 747-763, (1998).
- DING Z., Lu G.Q., Greenfield P.F., Role of the Crystallite Phase of TiO<sub>2</sub> in Heterogeneous Photocatalysis for Phenol Oxidation in Water, *J. Phys. Chem., B* 104 (19), 4815-4820, (2000).
- GAO H., and Yang J., Nanoscale Silicon Dioxide Prepared by Sol-Gel Process, *Modern Applied Science*, 4, 9; (2010).
- GAO Y., Robertson G.P., Guiver M.D., Jian X.G., Mikhailenko S.D., Wang K.P., Kaliaguine S., Direct Copolymerization of Sulfonated Poly(phthalazinone arylene ether)s for Proton-Exchange-Membrane Materials, *J Polym Sci Part A: Polym Chem.*, 41(17), 2731-2742, (2003).
- GREGORIOU, V.G., Hapanowicz, R., Clark, S.L., Hammond, P.T., Infrared Studies of Novel Optically Responsive Materials: Orientation Characteristics of Sulfonated Polystyrene/ Poly(diallyldimethylammonium chloride) Ionic Polymer Multilayers on Patterned Self-Assembled Monolayers, *Appl. Spectrosc.*, 51 (4), 470-476, (1997).
- GUHATHAKURTA S., Min K., Post Sulfonation of Bisphenol A Poly(arylene ethers), *J. Appl Polym Sci.*, 115, 2514-2522, (2010).
- GUPTA K.K, Jassal M., Agrawal A.K, Sol-gel Derived Titanium Dioxide Finishing of Cotton Fabric for Self Cleaning, *Indian J Fibre Text*, 33, 443-450, (2008).
- HANNON M.J., Boerio F.J., Koenig J.L., Vibrational Analysis of Polytetrafluoroethylene, *J. Chem. Phys.*, 50, 2829, (1969).
- HERRING A., Inorganic-Polymer Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *J Macromol Sci Polymer Rev*, 46, 245-296, (2006).
- HORSFALL A., Lovell K.V., Comparison of Fuel Cell Performance of Selected Fluoropolymer and Hydrocarbon Based Grafted Copolymers Incorporating Acrylic Acid and Styrene Sulfonic Acid, *Polym Advan Techno*, 13, 381- 390, (2002).
- IOJOIU C., Genova-Dimitrova P., Mar'échal M., Sanchez J.Y., Chemical and Physicochemical Characterizations of Ionomers, *Electrochimica Acta*, 51, 4789-4801 (2006).
- JOHNSON B.C.; Yilgor I.; Tran C.; Iqbal M.; Wightman J.P.; Lloyd D.R.; MacGrath J.E., Synthesis and Characterization of sulfonated Poly(arylene ether sulfones), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 22, 721, (1984).

- KERRES J., Cui W., Disson R., Neubrand W., Development and Characterization of Crosslinked Ionomer Membranes Based Upon Sulfinated and Sulfonated PSU. 1. Crosslinked PSU Blend Membranes By Disproportionation of Sulfinic Acid Group, *J. Membr. Sci.*, 139, 211-225, (1998).
- KESHMIRI M., Troczynski T., Synthesis of Narrow Size Distribution Sub-micron TiO<sub>2</sub> Spheres, *J. Non-Crystal Solids*, 311, 89-92, (2002).
- KIM K.S., Lee K.H., Cho K., Park C.E., Surface Modification of Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Oxygen Plasma Treatment, *J. Membr. Sci.*, 199, 1-2, 135–145, (2002).
- KOPITZKE R.W., *Investigation of Sulfonated High Temperature Polymers as Proton Exchange Membrane Electrolytes*, (Ph.D.Thesis), Florida Institute of Technology, (1999).
- LEE S.-H., Kang M., Cho S.M., Han G.Y., Kim B.-W., Yoon K.J., Chung C.-H., Synthesis of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Thin Film by Solvothermal Method with a Small Amount of Water and its Photocatalytic Performance, *JPPA*, 146, 121-128, (2001).
- LUFRANO F. Baglio V., Staiti P., Arico' A.S., Antonucci V., Polymer Electrolytes Based on Sulfonated Polysulfone for Direct Methanol Fuel Cells, *J Power Sources*, 179, 34–41, (2008).
- MAHSHID S., Askari M., Sasani Ghamsari M., Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Hydrolysis and Peptization of Titanium Isopropoxide Solution, *J. Mater. Process. Technol.*, 189 296–300, (2007).
- MAHSHID S., Askari M., Ghamsari M.S., Afshar N., Lahuti S., Mixed-phase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Preparation using Sol–gel Method, *J Alloys Compd*, 478, 586–589, (2009).
- MARTIN S.T., Herrmann H., Choi W., Hoffmann, M.R.J., Synthesis of TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Thin Film by Solvothermal Method with a Small Amount of Water and its Photocatalytic Performance, *Chem. Soc., Faraday Trans.*, 90, 3315, (1994).
- MAURITZ K.A., Organic–inorganic Hybrid Materials: Perfluorinated Ionomers as Sol–gel Polymerization Templates for Inorganic Alkoxides, *Mater. Sci. Eng.*, 6, 121–133, (1998).
- MORAN P.D., Bartlett J.R.; Bowmaker G.A., Woolfrey J.L., Cooney R.P., Formation of TiO<sub>2</sub> Sols, Gels and Nanopowders from Hydrolysis of Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> in AOT Reverse Micelles, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 15, 251-262, (1999).
- NOTO Di V., Gliubizzi R., Negro E., Vittadello M., Pace G., Hybrid Inorganic–organic Proton Conducting Membranes based on Nafion and 5 wt.% of MxOy (M = Ti, Zr, Hf, Ta and W) Part I., Synthesis, Properties and Vibrational Studies, *Electrochimica Acta*, 53, 1618–1627, (2007).

- PANHA K., Fowler M., Yuan X.Z., Wang H., Accelerated Durability Testing via Reactants Relative Humidity Cycling on PEM Fuel Cells, *Appl Energy*, (2011).
- RAMANI V., Kunz H.R., Fenton J.M., Investigation of Nafion/HPA Composite Membranes for High Temperature/low Relative Humidity PEMFC Operation, *J. Membr. Sci.*, 232, 2004, 31.
- SAMMS S.R., Wasmus S., Savinell R.F., Thermal Stability of Nafion® in Simulated Fuel Cell Environments, *J Electrochem Soc*, 143, 1498, (1996).
- SEO D., Lee J., Park S., Investigation of MEA Degradation in PEM Fuel Cell by on/off Cyclic Operation under Different Humid Conditions, *Int. J. Hydrogen Energ*, 36, 1828-1836, (2011).
- SPURR R.A., Myers H., Quantitative Analysis of Anatase–rutile Mixtures with an X-ray Diffractometer, *Anal Chem*, 29(5), 760–762, (1957).
- STAITI P., Lufrano F., Arico A.S., Passalacqua E. and Antonucci V., Sulfonated PBI membranes-preparation n Physo-chemical Characterization., *J. Membr. Sci.*, 188, 71–78, (2001).
- STATHATOS E., Lianos P., Del Monte F.; Levy D., Tsiourvas, D., Formation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Reverse Micelles and Their Deposition as Thin Films on Glass Substrates, *Langmuir*, 13, 4295, (1997).
- TIAN B.Z., Chen F., Zhang J.L., Anpo M., Influences of Acids and Salts on the Crystalline Phase and Morphology of TiO<sub>2</sub> Prepared under Ultrasound Irradiation, *J. Colloid Interface Sci.*, 303, 142–148, (2006).
- VIANA M.M., Soares V.F., Mohallem N.D.S., Synthesis and Characterization of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Ceram Int*, 36, 2047–2053, (2010).
- WANG F, Hickner M.; Kim Y.S.; Zawodzinski T.A.; McGrath J.E., Direct Polymerization of Sulfonated Poly(arylene ether sulfone) Random (statistical) Copolymers: Candidates for New Proton Exchange Membranes, *J. Membr. Sci.*, 197, 231-242, (2002).
- YOON S.B., Kim J.Y., Kim J.H., Park Y.J., Yoon K.R., Park S.K., Yu J.S., Synthesis of Monodisperse Spherical Silica Particles with Solid Core and Mesoporous Shell: Mesopore Channels Perpendicular to the Surface, *Mater. Chem.*, 17, 1758, (2007).
- YOON S.B., Sohn K., Kim J.Y., Shin C.H., Hyeon T., Fabrication of Carbon Capsules with Hollow Macroporous Core/Mesoporous Shell Structures, *Adv. Materials Communication*, 14, 19–21, (2002).
- ZERBI G., Sacchi M., Dynamics of Polymers as Structurally Disordered Systems. Vibrational Spectrum and Structure of Poly(tetrafluoroethylene), *Macromolecules*, 6, 692, (1973).



**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No:</b> 109M221
<b>Proje Başlığı:</b> PEM Yakıt Pilleri için Kompozit Membranlar ve Elektrokatalizörlerin Geliştirilmesi ve Uzun Dönem Performanslarının Belirlenmesi
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. İnci EROĞLU Araştırmacılar: Prof. Dr. Nurcan BAÇ, Yrd. Doç. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN, Dr. Yılser DEVRİM Yardımcı Araştırmacılar: Dr. Serdar Erkan, Dr. Berker Fıçıcılar, Burcu Güvenatam, E. Seda Şayın, Yasemin Saygılı, S. Gökçe Avcıoğlu
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü 06800 Çankaya/Ankara
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> Bulunmamaktadır.
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> Kasım 2009-Kasım 2012
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Bu projenin amacı PEM yakıt pillerinin en önemli elemanı olan membran elektrot birleşimini oluşturan proton iletim özelliğine sahip zarların iyileştirilmesi, etkin karbon destek yapıların ve elektrokatalizörlerin hazırlanması ve elektrot üretim teknolojisinin geliştirilmesidir. Geliştirilen nanokompozit membranlar ve elektrokatalizörlerin dayanıklılığı pil içinde ve pil dışında yapılan testlerle belirlenmiştir. Bu proje sonucunda ülkemizde PEM yakıt pilinin en önemli parçası olan membran elektrot birleşenlerini en son teknolojiyle üretilebilir bilgi ve teknolojik birikim sağlanmıştır.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> PEM yakıt pili, kompozit membran, elektrokatalizör, Nafion, uzun dönem kararlılık testi, membran elektrot bileşeni, mikrodalga ısıtma yöntemi, karbon destek
<b><u>Fikri Ürün Bildirim Formu</u> Sunuldu mu?</b> Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/>
Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu

yapılmalıdır.

### **Projeden Yapılan Yayınlar:**

#### **Makaleler**

1. DEVRİM Y., Erkan S., Baç N., Eroğlu İ., Nafion/titanium silicon oxide nanocomposite membranes for PEM fuel cells, *Int. J. Energy Res.*, Special Issue on Clean Energy Technologies, Article first published online: 26 FEB 2012, DOI:10.1002/er.2909.
2. DEVRİM Y., Erkan S., Baç N., Eroğlu İ., Improvement of PEMFC Performance with Nafion/Inorganic Nanocomposite Membrane Electrode Assembly Prepared by Ultrasonic Coating Technique, *Int. J Hydrogen Energ*, 37, 16748-16758, (2012).
3. ŞAYİN E. S., Bayrakçeken A., Eroğlu İ., Durability of PEM fuel cell electrocatalysts prepared by microwave irradiation technique, *Int. J Hydrogen Energ*, 37(2), 16663-16672, (2012).
4. GÜVENATAM B., Fiçıcılar B., Bayrakçeken A., Eroğlu İ., Hollow core mesoporous shell carbon supported Pt electrocatalysts with high Pt loading for PEMFCs, *Int. J Hydrogen Energ*, 37(2), 1865-1874, (2012).
5. ERGUN D, Devrim Y., Baç N., Eroğlu İ., Phosphoric acid doped polybenzimidazole membrane for high temperature PEM fuel cell, *J. Appl. Polym. Sci.*, 124, E267-E277, (2012).

#### **Tezler**

1. ÖZSAN, B., *Effect of relative humidity of reactant gases on proton exchange membrane fuel cell performance*, (Yüksek Lisans Tezi), Ortadoğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2012).
2. ŞAYİN, E. S., *Parameters Influencing Long Term Performance and Durability of PEM Fuel Cells*, (Yüksek Lisans Tezi), Ortadoğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2011).
3. GÜVENATAM B., *Development of different Carbon Supports For Proton Exchange Membrane Fuel Cell Electrocatalysts*, (Yüksek Lisans Tezi), Ortadoğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2010).
4. ERKAN S., *Development of 100 W Portable Fuel Cell System Working with Sodium Borohydride*, (Doktora Tezi), Ortadoğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2011).
5. FİÇİCİLAR B., *Electrocatalyst development and modelling of nonisothermal*

*two-phase flow for PEM fuel cells*, (Doktora Tezi), Ortadoğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, (2011).

### **Sözlü ve Poster Sunumları**

1. GÜVENATAM B., Fıçıcılar B., Bayrakçeken A., Eroğlu İ., Development of Different Carbon Supports for Proton Exchange Membrane (PEM) Fuel Cell Electrocatalysts, 6<sup>th</sup> Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Antalya-Belek, Türkiye, March 2010, page 235.
2. DEVRİM, Y., Erkan S., Bac N., Eroğlu I., Nanocomposite Membranes based on Nafion and TiO<sub>2</sub> for PEM Fuel Cells, 6<sup>th</sup> Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Antalya-Belek, Türkiye, March 2010, page 107.
3. ŞAYİN, E. S., Bayrakçeken, A., Eroğlu, I., Parameters influencing long term performance and durability of PEM fuel cells, 6<sup>th</sup> Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries, Antalya, Türkiye, March 2010, page 113.
4. DEVRİM Y., Erkan S., Baç N., Eroğlu İ., Nafion/Mixed Inorganic Oxide Nanocomposite Membranes for PEM Fuel Cells, International Conference on Clean Energy (ICCI-2010), Gazimagusa – N. Cyprus, 15-17 September, 2010.
5. DEVRİM Y., Erkan S., Baç N., Eroğlu İ., Preparation and Characterization of Nafion/Titanium Dioxide Nanocomposite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, 18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference, WHEC 2010, Essen, Germany 17-19 May, 2010.
6. DEVRİM Y., Erkan S., Baç N., Eroğlu İ., Nafion/TiO<sub>2</sub> Nanokompozit Membranların PEM Yakıt Pili Performansları Üzerine TiO<sub>2</sub> Miktarının Etkisi, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, UKMK 2010, 22-25 Haziran, Gazi Üniversitesi, ANKARA (sözlü sunum).
7. GÜVENATAM, B., Fıçıcılar, B., Bayrakçeken, A., Eroğlu, İ., Improvement of carbon supported platinum electrocatalysts for proton exchange membrane (PEM) fuel cell", International Conference on Clean Energy (ICCE-2010), Gazimagosa, Kuzey Kıbrıs, 15-17 Ekim 2010.
8. BAYRAKÇEKEN, A., Fıçıcılar, B., Eroğlu, İ., Mikrodalga yardımı ile karbon destekli katalizör hazırlanması, Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi 9, UKMK9, Ankara, 22-25 Haziran 2010.

9. DEVRİM Y., Erkan S., Baç N., Eroğlu İ., Nanocomposite Membranes Containing inorganic oxides for PEM Fuel Cells, International Conference on Hydrogen Production, Thessaloniki, Greece June 19-21, 2011.
10. ŞAYİN, E. S., Bayrakçeken, A., Eroğlu, İ., Parameters influencing long term performance and durability of PEM fuel cells, International Conference on Hydrogen Production, Thessaloniki, Greece June 19-21, 2011.
11. EROĞLU İ., UNIDO-ICHET Polimer Membran Yakıt Pili Yaz Okulu, Davetli Konuşmacı, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Urla, 11-15 Temmuz 2011.

#### **Toplantı Katılımı**

1. Berker Fıçıcılar, S. Gökçe Avcioğlu ve Yasemin Saygılı, UNIDO-ICHET Polimer Membran Yakıt Pili Yaz okuluna katılmıştır, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Urla, 11-15 Temmuz 2011.