İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METANOLLE ÇALIŞAN YAKIT PİLLERİ İÇİN METANOLLE REAKSİYON VERMEYEN OKSİJEN REDUKSİYON KATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisi Sibel SARI

Anabilim Dalı: Analitik Kimya

Programı: Kimyagerlik

ARALIK 2003

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince benden destek ve yardımlarını esirgemeyen, beni yönlendiren, her türlü olanağı sağlayan hocam; Prof. Dr. Figen KADIRGAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince SEM ve XRD ölçümlerimi gerçekleştiren Adnan Tekin Araştırma Merkezi Müdürü Prof. Dr. Okan ADDEMİR'e ve XPS ölçümlerimi gerçekleştiren Bilkent Üniversitesi hocalarından Prof. Dr. Şefik SÜZER'e de yardımlarından dolayı teşekkürlerimi arz ederim.

Bütün öğrenim hayatım boyunca desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve manevi destekleriyle bana güç veren sözlüm Mehmet Akif Özenler'e ve bana sıcak bir kucak açan ailesine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2003 Sibel SARI

İÇİNDEKİLER **Sayfa**

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **x**
SUMMARY **xi**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI **4**

2.1 Oksijenin Elektrokimyasal İndirgenmesi 4
2.2 Katalizör Destek Malzemeleri 4
2.2.1. Karbon Kumaş 5
2.2.2. Karbon Kağıt 5
2.2.3. Karbon Tozu Vulcan XC-72 5
2.2.4. Elmas Tozu 6
2.3. Katalizörler 7
2.3.1. Platin Katalizör 7
2.3.2. Geçiş Metali Karbonil Bileşikleri 7
2.3.2.1. 3-Rutenyum Dodekarbonil 8
2.3.2.2. Molibden Hekzakarbonil 8
2.4. Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyonu İçin Rutenyum Bazlı Elektrokatalizörler 9
2.4.1. Makrosiklik Kompleksler 10
2.4.2. Geçiş Metali Oksitleri 10
2.4.3.Geçiş Metali Sülfürleri 11
2.4.4. Amorf Geçiş Metalleri Sülfürleri 11
2.4.5. Geçiş Metali Kalkojenleri 11
2.5. Oksijenin İndirgenme Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler 13
2.5.1. Oksijenin İndirgenme Reaksiyonunun Kinetiğine Katalizör Etkisi 13
2.5.2. Kimyasal Sentezde Çözücü Etkisi 14
2.5.3. Partikül Büyüklüğünün Etkisi 14

3. DENEYSEL YÖNTEM VE KOŞULLAR **16**

3.1. Deneysel Yöntemler 16
3.2. Elektrokimyasal Hücre 16
3.2.1. Çalışma Elektrodu 16
3.2.2. Yardımcı Elektrot 17
3.2.3. Referans Elektrot 17
3.3. Çalışma Koşulları 18
3.3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler 18
3.3.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması 18
3.3.3. Destek Malzemelerinin İşlenmesi 19
3.3.4. Karbon Destekli Mo-Ru-Se Katalizörünün Kimyasal Sentezi 20

3.3.5. Karbon Destekli Mo-Ru-Se Katalizörünün Mürekkebinin Hazırlanması 20
3.3.6. Pani Kaplı Mo-Ru-Se Çalışma Elektrodunun Hazırlanması 20
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 22
4.1. Platin Elektrot Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi 22
4.2. Vulcan XC-72/Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi 23
4.2.1. Vulcan XC-72/Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi 23
4.2.2. Vulcan XC-72/Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi 24
4.3. Elmas tozu /Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi 29
4.3.1. Elmas tozu /Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi 29
4.3.2. Elmas tozu /Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi 31
4.4. Pani /Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi 34
4.4.1. Pani /Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi 34
4.4.2. Pani /Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi 35
4.5. Metanol Ortamında Katalizör Sistemlerinde Oksijenin İndirgenmesi 37
4.5.1. Metanol Ortamında Platin Elektrot Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi 37
4.5.2. Metanol Ortamında Vulcan XC-72/Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi 38
4.5.3. Metanol Ortamında Elmas tozu/Mo-Ru-Se Elektrodu Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi 40
4.6. Tafel Analizleri 42
4.7. SEM Analizleri 45
4.8. XRD Analizleri 46
4.9. EDAX Analizleri 48
SONUÇLAR VE TARTIŞMA 51
KAYNAKLAR 53
EKLER 56
ÖZGEÇMİŞ 58

KISALTMALAR

Pani : Polianilin
ORR : Oksijenin İndirgenme Reaksiyonu
XRD : X-Ray Diffraction
EDAX : Energy Dispersive Analysis of X-Rays
PEM : Polymer Electrolyt Membrane
SEM : Scanning Electron Microscope
TEM : Tranmission Electron Microscope

TABLO LİSTESİ

Tablo 4.1. Karbon tekstil üzerinde Vulcan XC-72 /$Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi..... 27

Tablo 4.2. Karbon kağıt üzerinde Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijen indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi..... 28

Tablo 4.3. Karbon tekstil destekli elmas tozu/$Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi..... 33

Tablo 4.4. Karbon kağıt üzerinde elmas tozu/$Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişim..... 33

Tablo 4.5. Pani kaplı Mo-Ru-Se katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi..... 36

Tablo 4.6. Karbon kağıt destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin transfer katsayıları. 90^0C, 0,1M $HCLO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$..... 43

Tablo 4.7. Karbon tekstil destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin transfer katsayıları. 90^0C, 0,1M $HCLO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$..... 43

Tablo 4.8 . **K**arbon tekstil destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin tranfer katsayıları. 25^0C, 0,1M $HCLO_4$+ 1MCH_3OH, ν=5 $mV.s^{-1}$..... 44

Tablo 4.9. Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizi…….. 48

Tablo 4.10 Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizi…….. 49

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : VulcanXC-72 Elektron Mikrografı.....6
Şekil 2.2 : Elmas tozu Elektron Mikrografı.....6
Şekil 2.3 : $Ru_3(CO)_{12}$ molekülü.....8
Şekil 2.4 : $Mo(CO)_6$ molekülü.....9
Şekil 3.1 : Platinin standart voltamogramı.0,5M $HClO_4$, ν=50mV.s^{-1}.....19
Şekil 4.1 : Platin üzerinde oksijenin indirgenmesi. 0,1M $HCLO_4$, ν=5 mV.s^{-1}.....22
Şekil 4.2 : Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde potansiyel tarama hızının etkisi. 90^0C , 0,1M $HClO_4$. a) ν=5 mV.s^{-1}, b) ν= 25 mV.s^{-1}, c) ν=50 mV.s^{-1}, d) ν=75 mV.s^{-1}, e) ν= 100 mV.s^{-1}.....23
Şekil 4.3 : Karbon kağıt destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde potansiyel tarama hızının etkisi. 90^0C, 0,1M $HClO_4$. a) ν= 5 mV.s^{-1}, b) ν=25 mV.s^{-1}, c) ν=50 mV.s^{-1}, d) ν= 75 mV.s^{-1}, e) ν= 100 mV.s^{-1} 24
Şekil 4.4 : Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde oksijen indirgenmesi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1} a) 25^0C, b)50^0C, c)75^0C, d) 90^0C.....25
Şekil 4.5 : Karbon kağıt destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1} a) 25^0C, b)50^0C, c)75^0C, d) 90^0C.....26
Şekil 4.6 : Karbon tekstil üzerinde Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1}.....26
Şekil 4.7 : Karbon kağıt üzerinde Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1}.....27
Şekil 4.8 : Karbon tekstil destekli elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodunun oksijenin indirgenmesinde potansiyel tarama hızının etkisi. 90^0C 0,1M $HClO_4$. a) ν=5 mV.s^{-1}, b) ν= 25 mV.s^{-1}, c) ν= 50 mV.s^{-1}, d) ν= 75 mV.s^{-1}, e) ν=100 mV.s^{-1}.....30
Şekil 4.9 : Karbon kağıt destekli elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde potansiyel tarama hızının etkisi. 90^0C, 0,1M $HClO_4$. a) ν= 5 mV.s^{-1}, b) ν= 25 mV.s^{-1}, c) ν= 50 mV.s^{-1}, d) ν= 75 mV.s^{-1}, e) ν= 100 mV.s^{-1}.....30

Şekil 4.10 : Karbon tekstil destekli elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) 25^0C, b)50^0C, c)75^0C, d) 90^0C.....31

Şekil 4.11 : Karbon kağıt destekli elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. 0,1M $HCLO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) 25^0C, b)50^0C, c)75^0C, d) 90^0C.....32

Şekil 4.12 : Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HCLO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$.....32

Şekil 4.13 : Karbon kağıt üzerinde elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HCLO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ 33

Şekil 4.14 : Karbon kağıt destekli Pani kaplı Vulcan XC-72/$Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde potansiyel tarama hızının etkisi. 90^0C,0,1M $HCLO_4$ a) 5 $mV.s^{-1}$, b) 25 $mV.s^{-1}$, c) 50 $mV.s^{-1}$, d) 75 $mV.s^{-1}$, e) 100 $mV.s^{-1}$.....35

Şekil 4.15 : Pani kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HCLO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) 25^0C, b) 90^0C.....35

Şekil 4.16 : Pani kaplı $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HCLO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$.....36

Şekil 4.17 : Pt katalizörünün oksijenin indirgenme akım yoğunluklarının karşılaştırılması. 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) 90^0C'de 0,1M $HClO_4$, b) 25^0C'de 0,1M $HClO_4$, c) 25^0C'de 1M CH_3OH +0,1M $HClO_4$.....37

Şekil 4.18 : Pt elektrodun çeşitli ortamlarda reaksiyonları. 25^0C, 1M CH_3OH+0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a)N_2 ve b)O_2'lu ortamlarda.....38

Şekil 4.19 : Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. 90^0C, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) 0,1M $HClO_4$, ve b) 1M CH_3OH+0,1M $HClO_4$.....39

Şekil 4.20 : Karbon tekstil destekli Vulcan/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodunun çeşitli ortamlarda reaksiyonları. 90^0C, 1M CH_3OH+0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) N_2 ve B) O_2 'lu ortamlarda.....40

Şekil 4.21 : Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektronun üzerinde oksijenin indirgenmesi. 90^0C, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) 0,1M $HClO_4$ ve b) 1M CH_3OH+0,1M $HClO_4$.....41

Şekil 4.22 : Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün çeşitli ortamlardaki reaksiyonları. 90^0C, 1M CH_3OH +0,1M $HCLO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) N_2'li ve b)O_2'li ortamlarda.....41

Şekil 4.23 **:** Oksijen reduksiyonu için karbon kağıt destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin Tafel analizi. 90^0C, 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) Pt, b)Pani kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$, c) Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$, d) Elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$.....42
Şekil 4.24 **:** Oksijen reduksiyonu için karbon tekstil destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin Tafel analizi. 90^0C, 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) Pt, b)Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$, c) Elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$.....43
Şekil 4.25 **:** Oksijen reduksiyonu için karbon tekstil destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin Tafel analizi. 25^0C, 0,1M $HClO_4$+ 1MCH_3OH, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) Pt, b) Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$, c) Elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$.....44
Şekil 4.26 **:** Elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün SEM fotoğrafları a)8000 b) 750.....45
Şekil 4.27 **:** Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün SEM fotoğrafları a) 3000 b)6500.....45
Şekil 4.28 **:** VulcanXC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ ve elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sistemlerinin XRD analizleri.....47
Şekil 4.29 **:** Karbon tekstil destekli VulcanXC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ Katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu……49
Şekil 4.30 **:** Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ Katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu……50

METANOLLE ÇALIŞAN YAKIT PİLLERİ İÇİN METANOLLE REAKSİYON VERMEYEN OKSİJEN REDUKSİYON KATALİZÖRÜNÜN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Metanolle çalışan yakıt pilleri kimyasal enerjinin elektrik enerjisine çevrilerek sabit ve mobil uygulamalarda bir alternatif teşkil etmektedirler. Metanolle çalışan yakıt pillerinin performansı birkaç temel problem nedeniyle limitlenmektedir. Bu problemlerden biri de metanolun genelde kullanılan nafion tipi polimer elektrolit membrandan geçişidir. Bu da katot performansında kayıplara neden olmaktadır. Katottaki platin içeren elektrokatalizör metanolle de reaksiyon vererek bir karışım potansiyeli oluşturmaktadır. Bu problemin çözümü için yapılacak yaklaşımlardan biri metanolun membrandan geçişine izin vermek, fakat oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna seçimli bir katalizör kullanmaktır. Son yıllarda bazı geçiş metallerinin bileşikleri oksijen reduksiyonu reaksiyonu için seçimli katalizörler olarak önerilmişlerdir. Bunlar metal içeren porfirin sistemleri, şevrel faz tipi bileşikler, geçiş metali sülfürleri ve geçiş metali kalkojenleridirler. Metanolun varlığında oksijenin indirgenme reaksiyonuna seçimli olmayan platin katot katalizörünün tersine yukarıda belirtilmiş olan sistemlerin hepsi oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı neredeyse %100'lük bir seçicilik gösterirler.

Bu çalışmada ana başlangıç maddesi olarak rutenyum kullanılarak çeşitli katalizörler sentezlenecektir. Bu katalizörler karbon tozu ve polianilin üzerine dağıtılarak çeşitli destek malzemeleri üzerine uygulanarak oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için incelenmişlerdir. Oksijenin indirgenmesindeki katalitik özellikleri döngülü voltammetri ile ölçülerek, metanolun varlığında oksijenin indirgenmesi için seçicilikleri tartışılmıştır. Yapılan çalışmada katalizör sistemlerinin oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın, tarama hızının ve metanolun etkisi belirtilmiştir. Sentezlenerek hazırlanan katalizör sistemlerinin SEM, XRD ve EDAX analizleri de yapılmıştır.

DEVELOPMENT OF METHANOL TOLERANT OXYGEN REDUCTION CATALYSTS FOR DIRECT METHANOL FUEL CELLS

SUMMARY

Direct methanol fuel cells (DMFCs) offer an attractive way for conversion of chemical energy into electrical energy for various stationary and mobile applications. The DMFC performance is, however limited by a number of basic problems. One of them is the methanol permeation (crossover) from the anode to the cathode side through the commenly used Nafion-type polymer electrolyte membranes. The latter is concomitant with cathode performance losses due to the formation of 'mixed potentials' on the Pt-containing electrocatalysts. One approach to solve this problem is to allow methanol crossover but to use an oxygen reduction selective cathode catalyst, i.e., to supress methanol oxidation on the fuel cell cathode. In the last years , several transition metal compounds have been proposed as oxygen reduction reaction (ORR) selective catalysts: metal-containing porphyrin systems, chevrel phase-type compounds, transition metal sulfides or oher transition metal chalcogenides. In contrast to Pt cathode catalysts, which are unselective for the ORR in the presence of methanol, all the aforementioned systems are characterized by their nearly 100 % selectivity toward oxygen reduction.
In this work , some electrocatalysts based on ruthenium will synthesed and they will dispersed on carbon and polyanilin. Then their electrochemical activity and selectivity for the ORR in the presence of methanol and their performance have been measured by cyclic voltammetry. The activity of catalysts towards oxygen reduction is investigated by temperature and scan rate effect also. The synthesised catalysts were characterised with SEM, XRD and EDAX.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Proton geçiren membran teknolojisine (PEM, Polymer Electrolyt Membrane) sahip yakıt hücreleri yeni ve temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesi çalışmalarında çok önemli bir yer tutmaktadırlar. Artan nüfus ile gelen enerji ihtiyacı, buna bağlı olarak da fosil yakıtların kullanımı ile artan CO_2 emisyonu, küresel ısınma, fosil yakıt kaynaklarının kartelleşmesi, fiyatlarının kararsızlığı ve sonuçta bunların tükenebilirliği ayrıca enerji hatlarının aşırı yükü, enerji konusunda belirli strateji ve politikaların izlenmesi zorunluluğunu doğurmuştur.

Yakıt hücresi teknolojisi birçok nedenden dolayı taşınabilir enerji sistemlerinin geliştirilmesi için favori adaylardan biridir. Yakıt hücreleri hareketli parçaların oluşturduğu gürültünün azaltılması ile otomotiv sektöründeki uygulamalar için gerekli gereksinimleri sağlar hale gelecektir. Ayrıca yakıt hücreleri ile çalışan araçlar pille çalışan elektrikli arabalara nazaran ağırlık, kısa pil ömrü ve uzun reşarj zamanları gibi problemler teşkil etmemektedirler. Favori olmasının nedenleri ise düşük çevre kirliliğine, boyutlarına bağlı olarak yüksek enerji verimine (%50-55), ko-jenerasyon döngülerinde kullanılabilir ısı üretimine, gaz türbinleri ile entegrasyon imkanına ve yakıt esnekliğine sahip olmalarıdır. Yakıt hücreleri ile çalışan araçlarda farklı yakıtlar kullanılabilmektedir. Teknik, ekonomik ve politik açıdan sorunları halledildiği zaman önümüzdeki 4-5 yıl içinde yakıt hücreleri ile çalışan araçların taşıma sektöründeki rolleri daha iyi anlaşılacaktır. Araçlarda ve evlerde yakıt olarak hidrojen kullanılabileceği gibi alkollerin de (metanol veya etanol) kullanımı söz konusudur. Bu alkollerin bio kütleden de elde edilebilmeleri bir avantajdır.

PEM teknolojisine sahip düşük sıcaklıklı yakıt hücrelerinin uygulanmasını limitleyen bazı anahtar problemlerin çözülmesi gerekmektedir. Alkollü

hücrelerde en önemli problemlerden biri metanol kullanımı halinde metanolün genelde kullanılan Nafion tipi polimer elektrolit membrandan proton ile birlikte katoda geçerek katot verimini düşürmesi ve aşırı potansiyellere neden olmasıdır. Karışım potansiyelinde katot katalizöründeki platin metanolü oksitleyerek akım oluşturur. Bu problemin giderilmesi için izlenebilecek birkaç yol bulunmaktadır:

1.Metanolun anottan katoda geçişinin önlenmesi için metanolu geçirmeyen membranların geliştirilmesi gerekmektedir. Fakat bu oldukça pahalı bir membran teknolojisi gerektirmektedir. Bunun yanında yakıt hücrelerinin çalışma koşullarında membranın bozunması riski her zaman bulunmaktadır.

2.Başka bir yaklaşım ise metanolun geçişine izin vermek fakat oksijen reaksiyonuna karşı seçimli katot katalizörünün kullanılmasıdır ki bu şekilde yakıt hücresinin katodunda metanolün yükseltgenmesi önlenmiş olur. Bu amaçla platin içermeyen fakat oksijenin indirgenme akımı platin katalizörününki kadar veya daha iyi olan katalizörlerin kullanımı iyi bir çözümdür.

Literatürde çeşitli metal ftalosiyaninler ve porfirinler, metal oksitler, metal karbürler, geçiş metal sülfürler ve rutenyum bazlı kalkojenlerin oksijen reduksiyonu reaksiyonu (ORR) aktiviteleri anlatılmıştır. Metanol varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı seçimli olmayan platine karşı bu malzemelerin hepsi oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı hemen hemen %100 seçimlidirler. Bununla birlikte, bu katalitik materyallerin yakıt hücrelerinde oksijenin indirgenmesine karşı gerçek özgül aktiviteleri platininkinden daha düşüktür. Metanol varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için diğer bir ilginç sistem ise desteklenmiş rutenyum katalizörlerinden oluşmaktadır. Saf rutenyum düşük sıcaklılarda (60-80^{0}C) bile metanolün yükseltgenmesine karşı neredeyse pasif davranmakta, fakat oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı aktivite göstermektedir.

Bu çalışmanın amacı; oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda kullanılmak üzere metanolun yükseltgenmesine hassas olmayan çeşitli destek maddeleri üzerine dispers edilmiş rutenyum bazlı katalizörlerin aktivitelerini inceleyip

karşılaştırmaktır. Çeşitli karbon destekli katalizörler metalkarbonil bileşiklerinden kimyasal olarak sentezlenmişlerdir.

Sentezlenen katalizörler karbon malzemelere depolanarak hazırlanmış ve oksijenin indirgenmesi reaksiyonundaki elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Çalışmada voltammetrik yöntemler kullanılmıştır. Hazırlanan katalizör sistemlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun kinetiği potansiyel tarama hızı ve sıcaklığın etkisi ile incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1 Oksijenin Elektrokimyasal İndirgenmesi:

Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi reaksiyonları aşağıda verilmiştir. Oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi reaksiyonu sırasında dört elektron transferi gerçekleşmektedir.

Doğrudan dört-elektron transferi:

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$ $\qquad E_0 = 1{,}229$ V

Asidik ortamlarda:

$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2O_2$, $\qquad E_0 = 0{,}67$ V

$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O_2$, $\qquad E_0 = 1{,}77$ V

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$$

Asidik ortamlarda ise oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi kademeli olarak gerçekleşmektedir.

2.2 Katalizör Destek Malzemeleri:

Gözenekli destek elektrotlar aralıksız bir elektriksel iletkenliğe sahip katı matris yapısı içermektedirler. Bu tür elektrotlarda elektrokimyasal reaksiyonlar gözeneklerin içinde gerçekleşmektedirler ki bu da yüzey alanlarında büyük bir artış meydana getirmektedir. Gözenekli destek elektrotların gözeneksiz destek elektrotlara karşı elektrokimyasal reaksiyonlardaki en büyük avantajı yüksek ara yüzey alanına sahip olmalarıdır.

Gözenekli destek elektrotlar iki tür amaçla kullanılırlar: Birinci tür "akışkan elektrodu"olarak geçer. Bu durumda elektrot gözenekleri elektrolit ile dolarak elektrot yüzeyinde iki faz (sıvı/katı) oluştururlar. Gözeneklerin elektrolit ile dolması amacıyla gözeneklerin iç yüzeyleri hidrofobiktirler.

Diğer tür ise "gaz-difüzyon elektrot"'larıdır. Bu tür elektrotların gözenekleri elektroliti ve gaz fazını içermektedirler. Bu uygulamada elektrodun bir yüzeyi elektrolit ile temas ederken diğer yüzeyi gaz fazı ile temas halindedir.

Kararlı bir üç fazlı ara yüzey elde edilmek istenirse de gözenekli destek elektrodun gözenek yapısının, ıslaklığının ve gaz basıncının kontrol altında tutulması gerekmektedir.[1]

2.2.1 Karbon kumaş

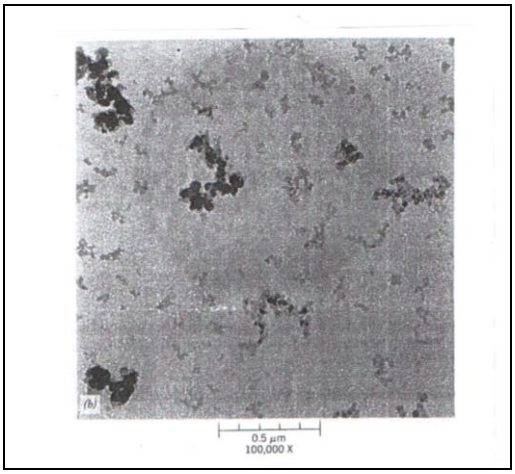
Karbon kumaşlar zıt iki yönde yönlendirilmiş karbon lifler içeren tekstil malzemelerdir. Elektrotların hazırlanmasında destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler. İyi iletkendirler ve maliyetleri düşüktür. Karbon kumaşların teflonize edilmiş ve edilmemiş olanları bulunmaktadır. Teflonize (PTFE) olanlarında karbon kısmı elektrokatalizörün iletkenliğini, PTFE ise reaktan ve ürünlerin elektrot yapısına difüzyonları için gözeneklerin hidrofobik özelliğini sağlamaktadır.

2.2.2 Karbon kağıt

Karbon kağıtlar genelde elektrotlarda destek malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Yakıt hücrelerinde membranla grafit plakaların arasına yerleştirilmektedir. Gözenekli bir yapıda olduğundan gazların gözeneklerden geçerek katalizör tabakasına ulaşmasına olanak sağlamaktadır. Elektriksel iletkenliğe sahiptir ve böylece yakıt hücrelerinde grafit tabakayla diğer parçalar arasında elektriği iletmektedir. Karbon kağıtların teflonize edilmiş ve edilmemiş olmak üzere iki çeşitleri vardır. İşlenmiş olanları hidrofobiktir ve doğrudan elektrot hazırlanmasına uygundur.

2.2.3 Karbon tozu VulcanXC-72 (Cabot Corp.)

Elektrostatik ve antistatik uygulamalarda kullanılmaktadır. Karmaşık bir yapıya sahip olan Vulcan XC-72'nin eriyip de kaynaşmış gibi bir "zincir-gibi" bir görünümü vardır.

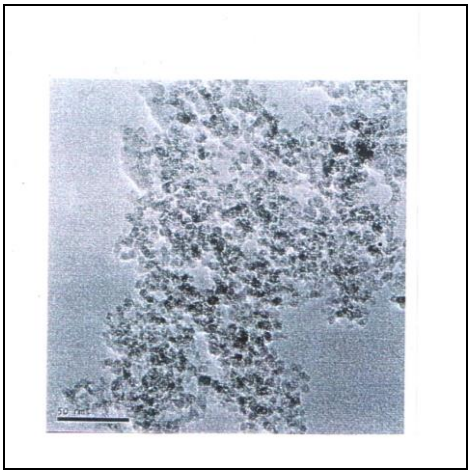


Şekil 2.1. Vulcan XC-72 (Courtsy of Cabot Corp., Billerica, MA.) Elektron Mikrografı [1]

2.2.4 Elmas tozu (Alit Co.)

Elmas tozları destek malzemeleri olarak yüksek mekanik kuvvete ve asidik (agresif) ortamları inertleştirme özelliklerine sahiptirler. İyileştirme aşamaları için nanometrelerden 1000 mikrometrelere kadar her boyutta bulunabilmektedirler.

Ayrıca ayırma ve saflaştırma aşamalarındaki seçiciliğin artırılmasıyla elmas tozunun yüzeyinin kimyasal kompozisyonunun kontrol edilebilmesi mümkündür. Pratik olarak iyileştirilebilmektedir.[1]



Şekil 2.2. Elmas tozu Elektron Mikrografı

2.3 Katalizörler

2.3.1 Platin katalizör

Yüksek aktivitelerinden dolayı yakıt hücrelerinde katotta, oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için platin katalizörler kullanılmaktadır. Yakıt olarak metanol kullanılması durumunda metanolun proton geçiren membrandan protonla birlikte katoda geçmesiyle katotta karışım potansiyeli oluşmasına sebep olmaktadır. Bu da katot verimini düşürmektedir. Katotta platin katalizör üzerinde oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir.

Asidik ortamlarda:

$$H_2O \longleftrightarrow OH_{ads} + H^+ + e^-$$

$$Pt + H_2O \xleftrightarrow[\text{yer}]{} PtOH + H^+ + e^-$$

$$PtOH \xrightarrow[\text{değiştirme}]{} OHPt$$

$$HO\text{-}Pt \longleftrightarrow PtO + H^+ + e^-$$

[2]

2.3.2 Geçiş Metali Karbonil Bileşikleri

Metale bağlanan moleküller arasında en basiti karbon monoksittir. Metale bağlanan grupların ligand olarak adlandırılmasına paralel olarak bir metale bağlı karbon monoksit molekülü, karbonil adını alır. Karbon monoksit molekülü karbon atomu üzerindeki bir elektron çiftini kullanarak metal ile bir s bağı yapmaktadır. Bu bağlanmayla karbon monoksit molekülü sıfır değerlikteki metal atomuna elektron vermektedir. Elektropozitif olan metal atomu ligandlardan aldığı elektronları liganda geri vermek için ligandlarla ikinci bir etkileşime girer. Bu ikincisi bir p etkileşimidir. Bu etkileşimde metal, karbon monoksit ligandlarına elektron verir. p etkileşimi ile karbon monoksitin karbon-oksijen bağı zayıflar. Bu bağın zayıflaması molekülün tepkimelere girme yatkınlığını artırır. Diğer bir değişle karbonil ligandı karbon monoksite oranla kimyasal tepkimelere daha yatkındır. Aslında bu, geçiş metal bileşiklerinin katalizör olarak kullanılmasının sırrıdır. Geçiş metaline bağlanan moleküllerde bazı bağlar zayıflar ve molekülün o bağlar üzerinden yürüyen tepkimelere yatkınlığı artar. Böylece tepkimenin hızı artar. Tepkimenin geçiş metal bileşiği tarafından katalizlendiği söylenir. [3]

Geçiş metali karbonil kümeleri moleküller ve kolloid kimyası ve boyutları (1-2 nm) dolayısıyla nano-malzemelerin konuları arasında köprü kurmaktadırlar. Karbonil ligandının ortasına yerleşen metal atomu ligandı yalıtkan halden yarı iletken hale dönüştürür. Metalin bulunduğu iç bölge nükleeritesi 70'in üzerinde gerçek bir metalik doğaya sahip olur. Bazı elektronlar belli potansiyellerde yapıda ve bileşikte değişiklik yapmaksızın küme içine tersinir bir şekilde enjekte olurlar. Diğer bir deyişle, kümeler moleküler kapasitörler gibi davranırlar. Redoks potansiyelin ayarlanmasıyla elektronik davranışlarının modülasyonu gözlenebilmektedir.[4]

2.3.2.1. 3-Rutenyum Dodekarbonil

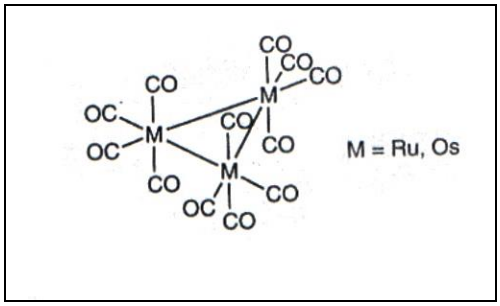
s^2d^6 orbital yapısına sahiptir ve kaynama noktası 150^0C'dir. Hidrokarbonlarda (hekzan, siklohekzan, benzen) ve asetonda çözünmektedir. Çözeltileri aşırı ısınmalarda bozunabilmektedir. Karbonilasyon uygulamalarında kullanılmaktadır ve zehirlidir.

300 bar CO

$$Ru\,(acac) + 4{,}5\ H_2 + 12CO \longrightarrow Ru_3(CO)_{12}$$

130 ^{0}C sarı, diamanyetik,

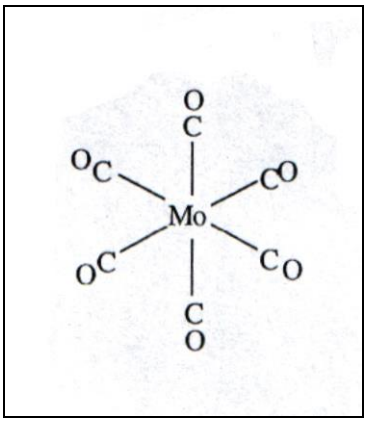
hava ortamında kararlı (18VE)



Şekil 2.3. $Ru_3(CO)_{12}$ molekülü [5]

2.3.2.2. Molibden Hekzakarbonil

$Mo(CO)_6$ ya doğrudan Molibden metali ve CO'den (Mond'un metoduyla) ya da daha çok $Mo(Cl)_5$ ile redukleyici ajanla ($AlEt_3$, Na, PhMgBr, Zn) eter, benzen veya diglim içinde 60-100 atm CO atmosferinde sentezlenmektedir. Renksiz, kristal oktahedral yapıda, hava ortamında kararlı diamanyetik bir katıdır. Vakum altında 20^0C'de kolayca süblimleşir. Polar organik çözücülerde çözünür; çok az da olsa apolar çözücülerde de çözünmektedir. Orbital yapısı s^2d^4, kaynama noktası sıcaklığı 150-151^{0}C'dir ve çok zehirlidir. [6]



Şekil 2.4. $Mo(CO)_6$ molekülü

2.4. Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyonu İçin Rutenyum Bazlı Elektrokatalizörler

Uygun katalizörün geliştirilmesi için 2 strateji kullanılmaktadır. İlk araştırma geçiş metali d-seviyelerini enerji bantları olarak kullanan yarı iletken malzemeler üzerinedir. Elektronik yük iletkenleri d-bantları yoluyla etkiyerek metal merkezli elektron transferini gerçekleştirmektedir. Bu da ara yüzey koordinasyon kimyasına girmektedir. Başka bir deyişle, ara yüzey geçiş metali merkezleri yükseltgendikleri veya indirgendikleri zaman ligand konfigürasyonlarını değiştirirler ve küçük ligand çeşitlerini adsorplar veya salıverirler. Bu stratejinin başarısı RuS_2 gibi ışık etkisi altında suyun yapısını bozmadan adım adım moleküler oksijene oksitleyen materyallerle göz önüne serilmektedir.

İkinci strateji ise kendi kendine organize olan elektron transfer mekanizması üzerinedir. Elektron transferi üzerine olan Markus teorisi, tersinirlik prensibine dayanmaktadır. Sonuç olarak, bu teori oksijen elektrodu için en iyi enerji verim prosesi olan çoklu-elektron transferine izin vermektedir. Klasik elektron teorisi sadece adım adım sırayla elektron transferine izin vermektedir.[7]

2.4.1. Makrosiklik Kompleksler

Ftalosiyanin[8-12] ve porfirin gibi azot bazlı ligandlar içeren makrosiklik kompleksler ve Fe-tetranitrofenilporin ($Fe\text{-}PP(NO_2)_4$) gibi türevleri [13] oksijenin indirgenmesinde çok etkin olmalarına rağmen yeterli bir kararlılık gösterememektedirler.

2.4.2. Geçiş Metali Oksitleri

Geçiş metali oksitlerinin, özellikle yapıları gereği kolay oksijen değişimine izin verenleri [14], alkali çözeltilerde çok aktif olmalarına rağmen asit çözeltilerinde kararlılık gösterememektedirler ve oksitlerinin 'B'-metal bileşiklerinin yavaş çözünmesi ve geri depolanmaları sonucunda anotta şiddetli zehirlenme problemleri oluşturmaktadırlar.

$Ru_{1,92}Mo_{0,08}SeO_4$ katalizörü ile Vulcan XC-72 destekli Ru ve Vulcan XC-72 destekli Pt katalizörün oksijenin indirgenmesi aktivitelerini H_2SO_4 ve metanol ortamında incelemiş olan T.J. Schmidt ve çalışma grubu, Ru bazlı her iki katalizörün her iki elektrolitte de benzer reaksiyon karakteristikleri sergilediklerini görmüşlerdir. Buradan her iki katalizörün reaktif merkezlerinin Ru olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Metanol varlığında ORR seçimliliklerinin çok yüksek olduğunu saptadıkları Ru bazlı katalizörlerin kütle akım yoğunlukları baz alındığında aktivitelerinin standart Pt katalizöründen daha düşük olduğu sonucunu görmüşlerdir. 10-30 mM metanol konsantrasyonundan itibaren Pt/Vulcan XC-72 katalizöründen daha aktif duruma gelmekte olduğunu bildirmişlerdir.[15]

H. Tributsch ve arkadaşları asidik ortamda oksijenin indirgenmesi için $Ru_3(CO)_{12}$'in organik solventlerde termoliziyle hazırlanmış karbon destekli rutenyum ve selenyum bazlı katalizörler üzerine çalışmışlardır. Bu katalizörlerin kütle spesifik aktivitelerinin desteksiz katalizörlere nazaran daha yüksek olduklarını belirtmişlerdir. Destek malzemesi karbonun katalizörle en uygun yük miktarının %10 olduğu ve yük miktarının arttırılmasıyla da aktivitede önemsiz bir artışın meydana geldiği tespit etmişlerdir. TEM sonuçlarından katalizör partiküllerinin yığınlar halinde

oluşturduğu ve bu yığınların destek karbon üzerinde homojen olarak dağıldığı gözlemlemişlerdir. XPS ve XRD ölçümlerinden rutenyumun merkezde yer aldığı ve etrafının değişik oksidasyon hallerinde rutenyum, selenyum ve oksijenle birlikte yüksek miktarda karbondan oluşan amorf bir kabukla çevrili olduğu sonuçlarına ulaşmışlardır. Çevreleyen kabuğun gerçek yapısı belirleyememişlerdir. Isıl işlemden sonra katalizörün oksijenin indirgenmesine karşı aktivitesinin çok az arttığı belirtilmiştir.[16]

2.4.3. Geçiş Metali Sülfürleri

Geçiş metalleri sülfürleri şelat fazları temelinde karakterize edilmektedirler. Merkezde oktahedral metal kümesi (M_6X_8, M:yüksek valens değerli geçiş metali örneğin Mo; X: kalkojen örneğin S, Se, Te) [17-21] elektronların delokalizasyonuyla yüksek elektron iletkenliğini sağlar. Molibden ve rutenyum bazlı olanları aktif olanlarıdır. [22]

O-Solorza Feria ve arkadaşları rutenyum-sülfür karbonil kümelerinden oluşan elektrokatalizör $Ru_xS_y(CO)_n$'ü 300^0C'de bir ampül içinde $Ru_3(CO)_{12}$ ve elementel kükürdün pirolizinden elde etmişlerdir. Yaptıkları incelemelerde $Ru_xS_y(CO)_n$ üzerinde oksijenin indirgenmesinin büyük oranda çoklu elektron transferiyle (4 e^-) gerçekleşip su oluşturduğunu (%94) gözlemişlerdir. [23]

2.4.4. Amorf Geçiş Metalleri Sülfürleri

Amorf geçiş metalleri sülfürleri ise şelat fazları kadar olmasa da oksijenin indirgenmesinde aktiftirler.[24]

2.4.5. Geçiş Metali Kalkojenleri

Vante ve çalışma arkadaşları ise çalışmalarından birinde asidik ortamlarda oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için kullanılmak üzere Mo-Ru-Se bazlı geçiş metali kalkojen malzemeleri, geçiş metali karbonil bileşikleri ile selenyum tozunun ksilen solventi (140 ^{0}C) içindeki reaksiyonu sonucu kimyasal olarak elde etmişlerdir. Yarı iletken elektrokatalizörün stokiometrisi $(Ru_{1-x}Mo_x)_ySeO_z$ $0,02<x<0,04$, $1<y<3$, $z \approx 2y$ şeklinde olduğunu bildirmişlerdir. Oksijenin indirgenmesinin büyük çoğunlukla (%96) 4 e^-

transferi reaksiyonuyla gerçekleşmekte olduğunu ve molibden miktarının azaltılmasıyla elektro katalizörün daha da iyileştirileceği sonucuna varmışlardır.[21]

Diğer bir çalışmalarında ise; oksijeni indirgeyen $(Ru_{1-x}Mo_x)_ySeO_z$ ve sudaki oksijen değişimini gerçekleştiren elektro katalizörlerin (RuS_2, RuO_2) elektron transferlerini rutenyumun d-seviyeleri ile gerçekleştirmektedirler. Bu katalizörlerin su ve metanolle reaktiviteleri elektrokimyasal teknikler ve diferansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisi (DEMS) ile incelenmiştir. Metanol ortamında depolarize olan platine karşın rutenyum bileşikleri su ile yüksek, metanolle de çok düşük reaktivite göstermektedirler. Ru-bazlı d-bandı katalizörlerinin katalitik seçimliliğini iki ayrı elektron transfer mekanizmasının; güçlü bir koordinasyon etkileşimine dayalı elektron transferi ve zayıf etkileşime dayalı elektron transferi, rekabeti oluşturmaktadır. Suyun rutenyumun d-seviyeleri ile yüksek reaktivitesi platininkiyle karşılaştırıldığında , Fermi seviyesi yakınlarındaki d-seviyelerinin yüksek yoğunluğunun sebep olduğu karşılaştırılmalı olarak göstermişlerdir.[25]

Başka bir çalışmalarında da oksijenin elektro reduksiyonu için yeni bir (orijinal) katalizör ailesini, nano boyutlarda Ru_xX_y (X=S, Se, Te) bazlı kalkojen bileşikler, belirtmişlerdir. Katalizörün merkezinde üçlü koordinasyona sahip ve doğrudan metal-metal bağları olan rutenyum atomlarının bulunduğunu EXAFS verileriyle tespit etmişlerdir. Kalkojenine bağlı olarak, rutenyum kümeleri değişik büyüklüklerde iki veya üç metal tabakası içermektedirler. Bu metal tabakaları kalkojen atomlarıyla ortak koordinasyonda olup kümenin çevresiyle koordine halde bulunmaktadırlar. Kalkojen tipindeki farklılıklar Rutenyum-kümelerinin büyüklüklerini ve kalkojenle etkileşim gücünü etkilemektedir. Bu da Rutenyum- kümelerinin oksijenle, dolayısıyla moleküler oksijenin indirgenme aktivitesini etkilemektedir.[26]

$Ru_2Mo_4Se_8$ bileşiğinde rutenyumun bulunması Fermi seviyesini valens bandının üstüne taşıyarak, bileşiği p-tipi bir materyale dönüştürüyor. Sonuç olarak da, valens bandı dizilimindeki Fermi seviyesinin yakınlarındaki d-

pozisyonlarının yoğunluklarının yüksek olması, katodik elektron transferinin elektronları oktahedral metal kümeleri karışımları ile değiştirmesine neden olur. d-karakterine sahip yarı iletken geçiş metali bileşikleri redoks sistemlere uyum ile karakteristik bir aktivite gösterirler. d-bandı materyalleri ara yüzey koordinasyon kimyasına izin verirler. Bu da koordine olmayıp çok küçük bir elektrokimyasal aktivite gösteren moleküllerin seçicilikleri için temel teşkil eder.[7]

Oktahedral karışım metal kümelerinin varlığı ilginç bir şekilde katalitik özelliklerini artırmaktadır. Bunlar kümelerle koordine olmuş elektrokimyasal türlere elektron transferi için kaynak olarak davranırlar ve kümelerin hacimleri değişebilmektedir. Metal substitusyonu sonucunda veya 4 elektron transferi reaksiyonu sırasında küme 4 elektronunu kaybederek uyarılır ve hacmi yaklaşık %15 oranında artar.[7]

Şevrel faz olan $Ru_2Mo_4Se_8$ asit çözeltilerinde platinden sonra en iyi oksijen reduksiyonu katalizörüdür. Makrosiklik komplekslerden, özellikle porfirin ve ftalosiyanin gibi, geçiş metali oksitleri peroskit ve piroklor yapısındaki oksitler gibi, daha çok umut vaadetmektedir. Buna ek olarak uzun süre kararlı kalması ve seçiciliği de bir avantajdır. En büyük dezavantajı çok zor sentezlenmesidir.[7]

2.5. Oksijenin İndirgenme Reaksiyonuna Etki Eden Faktörler

2.5.1. Oksijenin İndirgenme Reaksiyonunun Kinetiğine Katalizör Etkisi

N. A. Anastasijevic Ru elektrot üzerinde asidik ortamda yaptığı kinetik ve oksijenin indirgenmesi reaksiyonu mekanizması çalışmalarında reaksiyonun 4 e^- transferi ile paralel bir mekanizmada gerçekleşmekte olduğunu gözlemlemiştir. Bu da Ru yüzeyinin oksidasyon haline bağlı olduğunu göstermektedir. H_2O_2'nin katalitik bozunması E>0,0V potansiyellerinde yüzeyde gerçekleşmektedir. Hesaplanan hız sabitlerinden, oksijenin doğrudan indirgenmesinin hız sabiti k_1, k_2 değerinden, ara kademedeki H_2O_2 ile indirgenmesinin hız sabiti, daha büyüktür. k_3'ün deneysel değeri, H_2O_2'nin indirgenmesi, k_1 ve k_2 değerlerinden E > 0,05 V potansiyellerinde daha

düşüktür. Oksijenin indirgenmesi için Tafel eğimi 120 mV değerinden daha büyük olarak gözlenmiştir.[27, 28]

2.5.2. Kimyasal Sentezde Çözücü Etkisi

Vante'nin diğer bir çalışmasında Ru-karbonil bileşiğinden Ru-kümeleri ksilen ve diklorobenzen solventleri içinde kimyasal olarak sentezlenerek elde edilmişlerdir. Her iki solvent ile sentezlenen malzemelerin partikül büyüklükleri benzerlik gösterdikleri belirtilmiştir. İndirgenme halinde ksilen içinde sentezlenen Ru-katalizörü diğerine göre 10 kat daha fazla elektrokimyasal sözde kapasitans gibi davrandığı gözlenmiştir. Çevre koşullarında partiküllerin yavaşça oksitlenerek amorf Ru_xO_y bileşiğine dönüştüğü belirtilmiştir. Ara yüzey davranışlarının da benzerlikleri gözlenmiştir. Her iki katalizör arasındaki farkı XRD tekniği ile incelemişlerdir. Ksilende hazırlanan örnekler, Ru_xO_y (Ksilen), 1 bar hidrojen ve oda sıcaklığında 2 nm boyutunda hcp rutenyuma reduklenir ve 200^0C'de 8 nm boyutundaki partikül elde etmişlerdir. Buna karşın diklorobenzende hazırlanan örnek ise aynı şartlar altında 140^0C'de reduklenerek 2 nm boyutunda hcp rutenyum elde edebilmişlerdir. Bu örneğin 200^0C'de oksijen ortamında tersinir olarak amorf Ru_xO_y'e re oksitlendiği belirtilmiştir. Ksilenden elde ettikleri 8 nm'lik partiküllerin bu koşullar altında kararlı olduklarını gözlemlemişlerdir. Elektrokimyasal davranışlardaki bu farkı oluşturan itici kuvveti nano rutenyumun düzensizliğinden oluştuğunu belirtmişlerdir.[28]

2.5.3. Partikül Büyüklüğünün Etkisi

J. M. Leger ve arkadaşları platin bazlı elektrotların metanol içeren asit çözeltisinde oksijenin indirgenmesi kinetiğini gözenekli döner disk elektrot tekniğiyle incelemişlerdir. Metanol içeren perklorik asit çözeltisinde oksijenin indirgenmesinin kütle aktivitesi partikül büyüklüğünün d=4,6'dan 2,3 nm'ye kadar azalmasıyla artış gösterdiğini göstermişlerdir. Metanol içermeyen çözeltilerde ise kütle aktivitesi d≤ 3,5 nm durumunda partikül büyüklüğünden bağımsız olduğunu belirtmişlerdir. Platine ikinci bir metalin ilavesini de incelemişlerdir. Metanol içeren elektrolitlerde partikül büyüklüğü

göz önüne alındığında Pt:Cr-C katalizörünün Pt-C katalizörüne nazaran oksijenin indirgenmesinde daha aktif olduğu gözlenmiştir.[29,30]

3. DENEYSEL YÖNTEM VE KOŞULLAR

3.1 Deneysel Yöntemler

Elektrokimyasal ölçümlerimiz geleneksel üç-elektrotlu hücrede Voltalab PGZ-301 impedans spektrometrisi ile gerçekleştirilmiştir. Deneysel yöntem olarak döngülü voltammetri kullanılmıştır. Kimyasal olarak sentezlenen karbon destekli katalizör sistemlerinin katalitik aktivitelerinin ölçülmesinde çalışma elektrodu üzerine iki sınır potansiyel değerinin zamanın lineer fonksiyonu olarak uygulanmasıyla elde edilen döngülü voltammetri yöntemi kullanılmıştır.

3.2 Elektrokimyasal Hücre

Sentezlenen katalizör sistemleri üzerinde oksijenin indirgenmesi ölçümleri, yaklaşık 50 cm^3 kapasiteli, çeşitli sıcaklıklarda çalışabilme amacıyla bir termostata bağlı, çift cidarlı payreks bir hücre içinde gerçekleştirilmiştir. Bu hücrenin kapağı beş girişe elverişlidir. Merkezde çalışma elektrodu girişi bulunmaktadır, çevresinde ise gaz girişi ve çıkışına olanak sağlayan iki açıklık, ayrıca referans ve yardımcı elektrodun yerleştiği yuvalar yer almaktadır.

3.2.1 Çalışma Elektrodu

Üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur ve incelenen reaksiyonun türüne göre farklılıklar göstermektedir. Organik reaksiyonların kinetiği ve mekanizması incelemelerinde kullanılan elektrotlar küre, disk veya levha şeklinde olabilmektedir. Burada önemli olan nokta kullanılan elektrodun çözücü veya çözelti bileşenleri ile reaksiyon vermemesidir.

Sistemde sızdırmazlık sağlanması önemli bir problemdir. Elektrot sistemi içine çözelti kaçması durumunda voltamogramda bir de formasyon meydana gelir ve standart durumdan sapma olur. Bu durumdan kaçınmak amacıyla elektrot portatif hale getirilmiş, teflon ve cam bir muhafaza içine yerleştirilmiştir. Elektrodun bu tarzda montajı sisteme mükemmel bir sızdırmazlık ve taşınabilirlik sağladığı gibi 0-100^{0}C arası sıcaklıklarda çalışma olanağı da sağlamaktadır.

3.2.2 Yardımcı Elektrot

Dış devreden akımın geçmesini sağlayan elektrottur. Ayrıca çalışma elektrodu üzerinde elektrik alanı yığınlarının simetrik bir dağılıma sahip olmasını sağlar. Tel örgü veya spiral sarma şeklinde olabilmektedir. Yardımcı elektrodun yüzey alanı, çalışma elektrodununkinden büyük olmalıdır. Çalışmalarımızda kafes şeklinde platin tel örgü yardımcı elektrot olarak kullanılmıştır.

3.2.3 Referans Elektrot

Çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmemizi sağlayan elektrottur. Hücreden ayrı bir hazne içine konularak Luggin köprüsü ile hücreye bağlanmıştır. Çalışmalarımızda kullandığımız referans elektrot $Hg/HgCl_2/KCl$ (NHE 244 mV) elektrottur. . Kalomel yarı-hücresinde elektrot reaksiyonu şöyledir:

$$Hg/HgCl_2/KCl$$

$$Hg_2Cl_2 + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ Hg\ (s) + 2\ Cl^-\ (suda)$$

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

Elektrot ince kalomel ile kaplanmış elementel cıvadan oluşur. (Hg_2Cl_2) Bu kalomel KCl ile satüre edilmiş sulu (akışkan) solüsyon ile temas halindedir. (Cl^- aktivitesinin değişmemesi için KCl ile satürasyon sağlanır.)

3.3 Çalışma Koşulları

Elektrokatalizde deneysel çalışma aşamasında temizlik faktörü çok önemli bir parametredir. Kirletici etkenler metalik katalizörlerin yüzeyi üzerine adsorbe olarak aktif merkezleri bloke ederler ve böylece elektro katalitik aktivite reaksiyon mekanizmasını önemli ölçüde değiştirirler. Bu nedenle çalışmalarda MILLIPORE MILLI-Q sisteminden elde edilmiş , direnç değeri 18 $M\Omega cm^{-1}$ olan taze hazırlanmış tridestile su kullanılmıştır.

Oksijenin indirgenmesi ölçümlerinden önce ise 20 dakika elektrolit saf oksijen gazı ile doyurulduktan sonra ölçümler esnasında oksijen gazının akışı muhafaza edilmiştir. Hücre temizliği denemelerinde ise azot gazı kullanılmıştır. Çalışmaların tümü 0,1 M $HClO_4$ destek elektroliti varlığında gerçekleştirilmiştir.

3.3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Karbon destekli katalizörlerin kimyasal sentezinde susuz ksilen (Merck No.8687.1000) çözücüsü içinde molibden hekzakarbonil(>%99, Merck), 3-rutenyum dodekarbonil (%95, Alpha), selenyum(powder 200 mesh, Alpha), destek olarak da Vulcan XC-72(Cabot International) ve elmas tozu (Atil) kullanılmıştır. Elektrolit olarak kullanılacak çözeltiler, tridestile su içinde hazırlanmıştır. Sentezlenen karbon destekli katalizör sistemlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri $HClO_4$(Merck) ve metanol varlığında ORR seçimlilikleri $HClO_4$ (Merck) içinde Metanol (J.T Baker) içeren çözeltide ölçülmüştür.

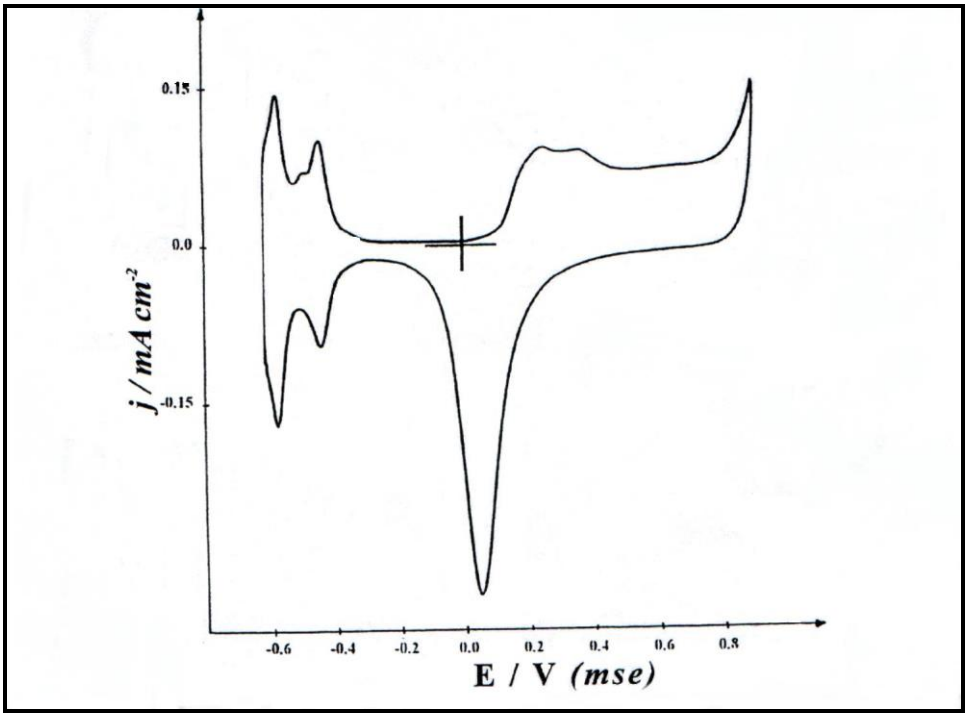
3.3.2 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Denemelerde deney düzeneğinin temizliğini test etmek amacıyla çalışma elektrodu olarak platin destek elektrot kullanılmıştır. Her denemeden önce Pt elektrodun yüzeyi oksijen-hava alevinin indirgen bölgesinde temizlenmiştir. Daha sonra elektrot önce kromik asit çözeltisi içinde 5 dakika bekletilip, ardından kaynayan %20'lik HCl çözeltisi içinde 5 dakika tutulmuştur. Tüm deneylerden önce sistemin ve çalışma elektrodunun temizliğini kontrol etmek

amacıyla standart Pt voltamogramı destek elektrolit ortamında kaydedilmiştir. (Şekil 3.1.)[31-39]

$$Pt + H_2O \longrightarrow Pt\text{-}OH + H^+ + e^-$$

$$Pt\text{-}OH \longrightarrow Pt\text{-}O + H^+ + e^-$$



Şekil 3.1. Platinin standart voltamogramı.0,5M $HClO_4$, v=50mV.s^{-1}

Katalizör denemelerinde çalışma elektrodu olarak karbon kağıt ve karbon tekstil destek elektrot olarak kullanılmıştır. Karbon bazlı destek elektrotlarını temizlemek mümkün olmadığından her denemede yenisi kullanılmıştır. Elektrolit çözeltisinden etkilenmeyecek olan teflon çerçeveler içine yerleştirilen karbon destek elektrotlarına kimyasal sentez yöntemiyle elde edilmiş katalizörlerden hazırlanmış katalizör mürekkepleri uygulanmıştır. Katalizör mürekkeplerinin uygulanmasından sonra yüzeye çok ince bir tabaka Nafion çözeltisinden sürülerek 15 dakika hava ortamında bekletilmiş ve 5 dakika da 70^0C'de kurutulmuştur. Çalışma elektrodunun geometrik yüzeyi 0,6 ile 1.2 cm^2 arasında değişmiştir. Buna bağlı olarak da uygulanan katalizör mürekkep miktarı da aynı oranda hesaplanarak ayarlanmıştır.

3.3.3 Destek Malzemelerinin İşlenmesi

Destek malzemeleri sentez işlemine katılmadan önce bir dizi ön işlemden geçirilmiştir. Destek malzemesi olarak kullanılan Vulcan XC-72 ile elmas tozlarından ilk önce %50 aseton + %50 alkol çözeltisi geçirildikten sonra su ile yıkanmıştır. Daha sonra %70 + %30 H_2O_2 karışımı geçirildikten ve tekrar su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemlerinden sonra 350-400 ^{0}C aralığında termal oksidasyona uğratılmıştır. Termal oksidasyon sonrası Nafion çözeltisi ile macun kıvamına getirildikten sonra termal işlem uygulanarak toz elde edilir. Katalizör sentezinde işlenmiş toz halleri kullanılmıştır.

3.3.4 Karbon Destekli $Mo_xRu_ySe_z$ Katalizörünün Kimyasal Sentezi

Katalizör tozu, değişen miktarlarda selenyum ve rutenyumkarbonil içeren organik solvent içinde rutenyum öncülerinin, genellikle $Ru_3(CO)_{12}$ termolizi ve reaksiyonuyla elde edilir. 18 mg selenyum tozu, içinden 30 dakika azot gazı geçirilmiş 100 ml sıcak organik çözücü (susuz ksilen) içinde 140^{0}C sıcaklıkta reflaks altında 1 saat tutularak çözülür. Daha sonra çözelti 40^{0}C'ye soğutularak 72 mg $Ru_3(CO)_{12}$, 60 mg $Mo(CO)_6$ ve destek materyali karbon tozundan 33 mg çözeltiye eklenir, karışım tekrar 140^{0}C'ye ısıtılır. Sıcaklık korunarak 20 saat azot atmosferinde reflaks yapılır. Reaksiyon bittikten sonra siyah çözelti filtre edilerek, reaksiyona girmeyen maddeleri uzaklaştırmak amacıyla dietileter ile yıkandıktan sonra 90^{0}C'de bütün gece kurutulur. [40-44]

3.3.5 Karbon Destekli $Mo_xRu_ySe_z$ Katalizörü Mürekkebinin Hazırlanması

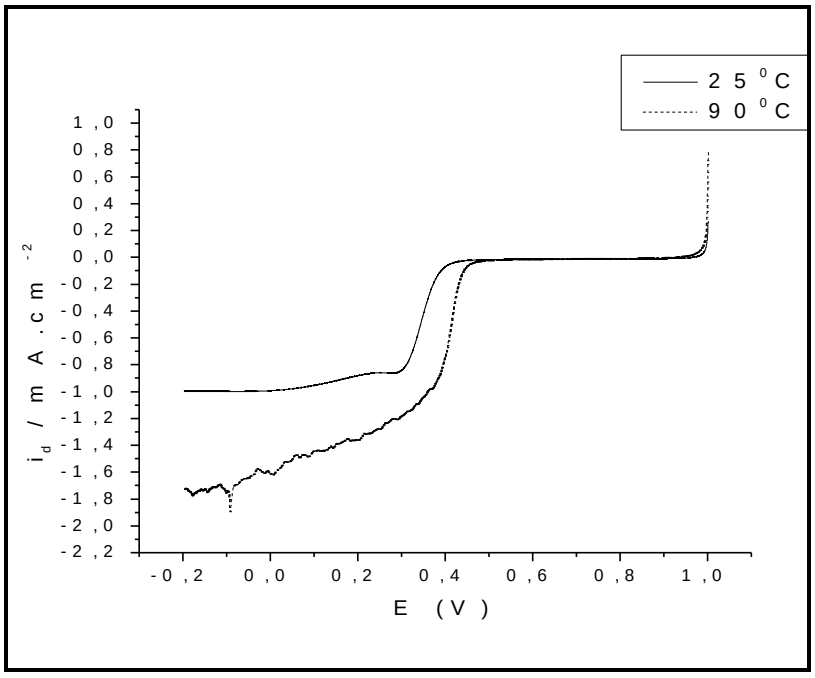
Kimyasal sentez sonucu elde edilen Vulcan XC-72 veya elmas tozu destekli $Mo_xRu_ySe_z$ katalizöründen 8 mg alınarak 200 µl tridestile su ve 200 µl Nafion çözeltisi ile karıştırılarak 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilir. Elde edilen katalizör mürekkebinde çalışma elektrodunun geometrik yüzeyi oranında alınarak bir spatül yardımıyla elektrot yüzeyine uygulanır.[45-49]

3.3.6 PANİ (Polianilin) Kaplı $Mo_xRu_ySe_z$ Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Vulcan XC-72 destekli olarak sentezlenen $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörü ile hazırlanan mürekkep karbon kağıt destek malzemesi üzerine spatül yardımıyla uygulanmıştır. Mürekkebin kurumasından sonra elektrodun yüzeyi elektrokimyasal olarak polianilin filmi ile kaplanmıştır.[41] Polianilin sentezi, 0,1M anilin içeren 0,5M H_2SO_4 çözeltisi içinde karıştırmasız bir ortamda 50 $mV.s^{-1}$'lik tarama hızı ile –0,2V ile + 0,8 V arasında sürekli döngüler yapılarak önceden hazırlanmış olan karbon kağıt destekli elektrot üzerinde gerçekleştirilmiştir. Sentez ortamından çıkarılan polianilin kaplı elektrot bol su ile yıkandıktan sonra ayrı bir hücre içinde oksijenin indirgenmesi reaksiyonu incelenmiştir. [50]

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Platin Elektrot Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi



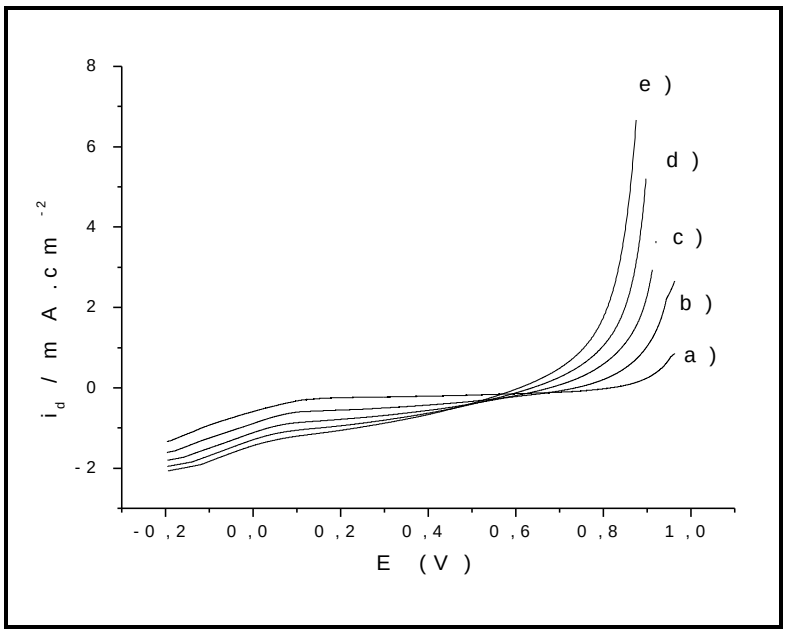
Şekil 4.1. Platin üzerinde oksijenin indirgenmesi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$

Şekil 4.1'de platin elektrodun 25^0C ve 90^0C sıcaklıklardaki oksijenin indirgenme akım yoğunluklarının karşılaştırılması sonucunda sıcaklık artışıyla birlikte negatif yönde akımın artışı gözlenmektedir. Platin elektrodun 25^0C'de oluşturduğu eğrinin yaklaşık 0,3V potansiyel değerinden itibaren hemen hemen potansiyel eksenine paralel ilerlemiş olması difüzyon sınır akımının varlığını göstermektedir. Sıcaklığın artmasıyla da birlikte reaksiyonun kinetiği değiştiğinden reaksiyonda difüzyonun etkisi azalmakta ve indirgenme akımı 0,4 V değerinden itibaren daha negatif akımlara doğru artarak ilerlemektedir.

4.2. Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi

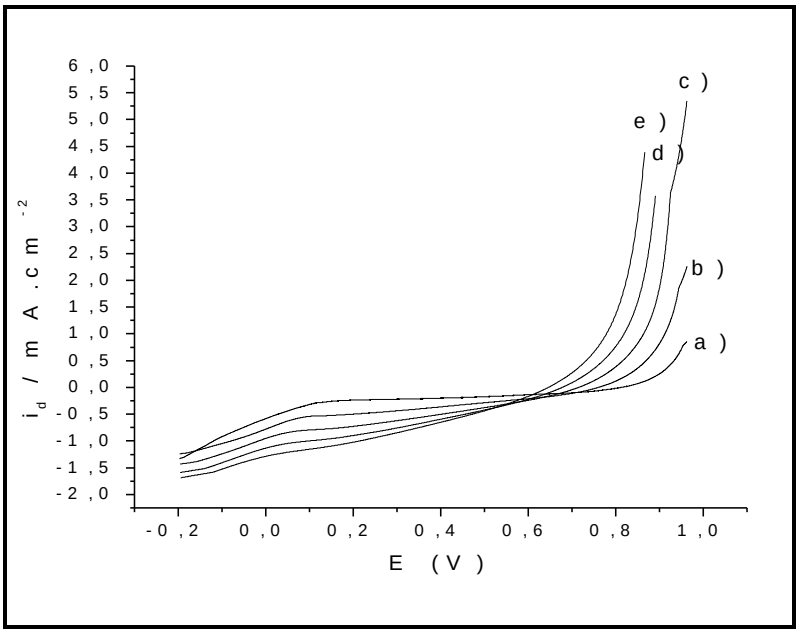
4.2.1 Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi

Şekil 4.2 ve 4.3'teki voltamogramlar incelendiğinde, oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitesinin Vulcan XC-72 üzerine depolanmış katalizör sistemlerinde artan tarama hızı ile birlikte artış gösterdiği görülmektedir.



Şekil 4.2. Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde potansiyel tarama hızının etkisi. 90^0C , 0,1M $HClO_4$. a) ν=5 $mV.s^{-1}$, b) ν= 25 $mV.s^{-1}$, c) ν=50 $mV.s^{-1}$, d) ν=75 $mV.s^{-1}$, e) ν= 100 $mV.s^{-1}$

Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminde oksijenin indirgenme akımı 5 mV/s tarama hızında –0,2V potansiyelinde -1,302 $mA.s^{-1}$ değerini alırken 100 $mV.s^{-1}$ tarama hızında –2,035 $mA.s^{-1}$ değerini alaraktan yaklaşık 1,5 katı oranında bir artış göstermektedir.(Şekil 4.2) Buna karşılık karbon kağıt destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminde ise aktivite artışı artan tarama hızıyla –1,302 $mA.s^{-1}$ değerinden –1,66 $mA.s^{-1}$ değerine değişerek 1,2 katı oranında kalmıştır.(Şekil 4.3) Bu da destek materyali karbon kağıdın gözenekliliğinin karbon tekstilinkinden daha düşük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3. Karbon kağıt destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde potansiyel tarama hızının etkisi. 90^0C, 0,1M $HClO_4$. a) ν= 5 mV.s^{-1}, b) ν=25 mV.s^{-1}, c) ν=50 mV.s^{-1}, d) ν= 75 mV.s^{-1}, e) ν= 100 mV.s^{-1}

4.2.2. Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi

Sıcaklığın oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna etkisi 25^0C ile 90^0C arasındaki sıcaklıklarda incelenmiştir.

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

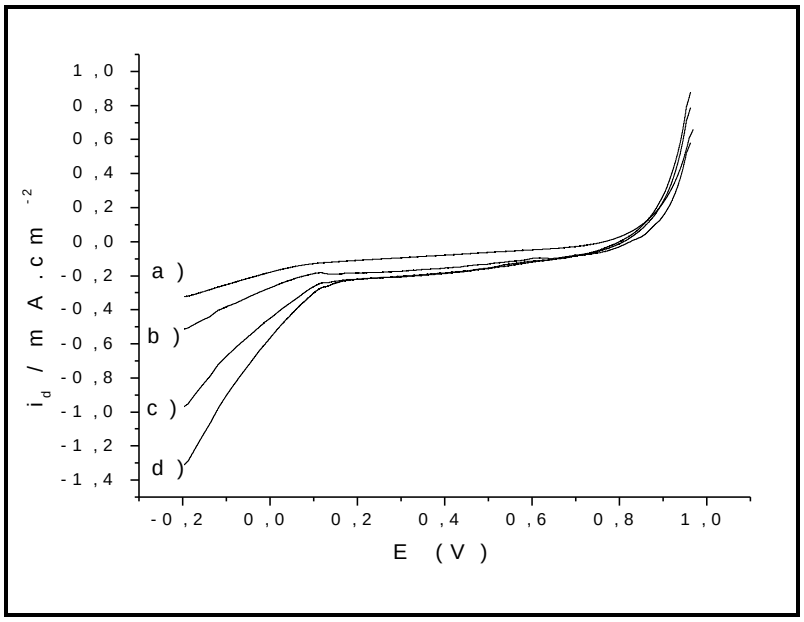
$$\frac{\delta \log i}{\delta\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^*}{2.303 * R} \qquad (4.1)$$

Burada

ΔH* **:** aktivasyon enerjisi (j. mol^{-1})

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

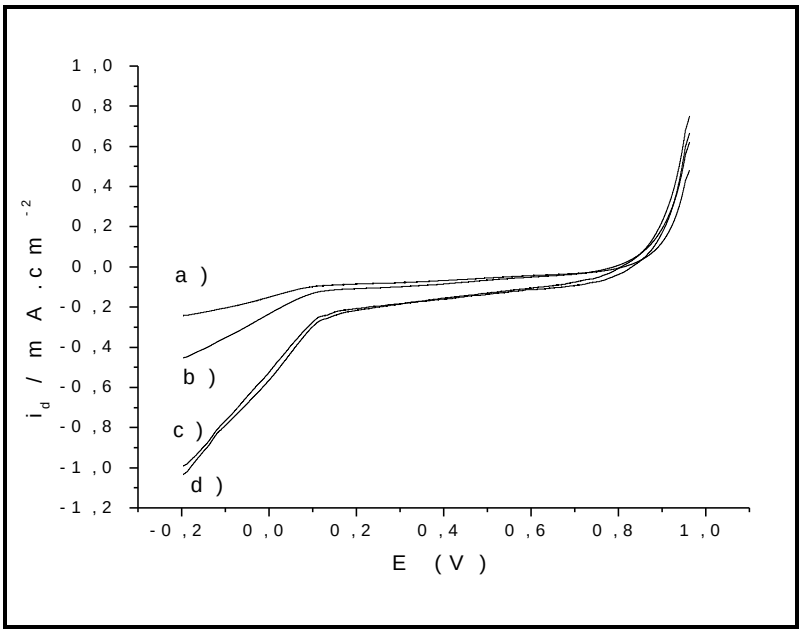
T **:** sıcaklık (K)



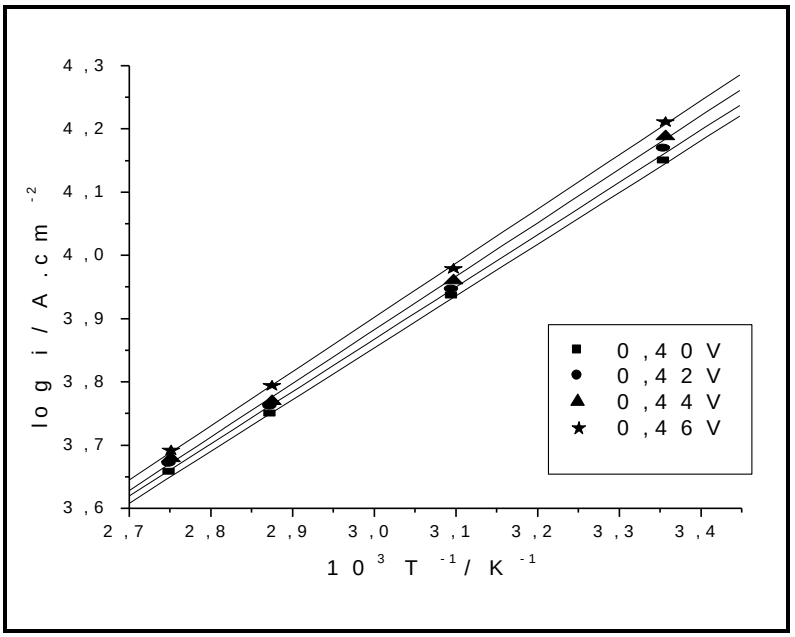
Şekil 4.4. Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde oksijen indirgenmesi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) 25^0C, b)50^0C, c)75^0C, d) 90^0C

Sıcaklığın artmasıyla birlikte oksijenin indirgenme akımı negatif yönde artış göstermiştir.(Şekil 4.4.) Oksijenin indirgenme akım yoğunluğu karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/$Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminde -0,2V potansiyel değerinde oda sıcaklığında ulaştığı –0,315$mA.cm^{-2}$ akım değerinden sıcaklığın artmasıyla 90^0C'de –1,302 $mA.cm^{-2}$ akım değerine ulaşarak 4 misli bir artış göstermiştir.

Şekil 4.5'te de karbon kağıt destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sistemine sıcaklığın etkisi belirtilmektedir. Bu katalizör sisteminde de oksijenin indirgenme akım yoğunluğuna sıcaklığın etkisi incelendiğinde –0,2V potansiyel değerinde 25^0C sıcaklıkta gösterdiği –0,235$mA.cm^{-2}$ akım değerinden 90^0C'de –1,027 $mA.cm^{-2}$ akım değerini kaydederek 4,3 oranında bir artış sergilemiştir.



Şekil 4.5. Karbon kağıt destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) 25^0C, b)50^0C, c)75^0C, d) 90^0C

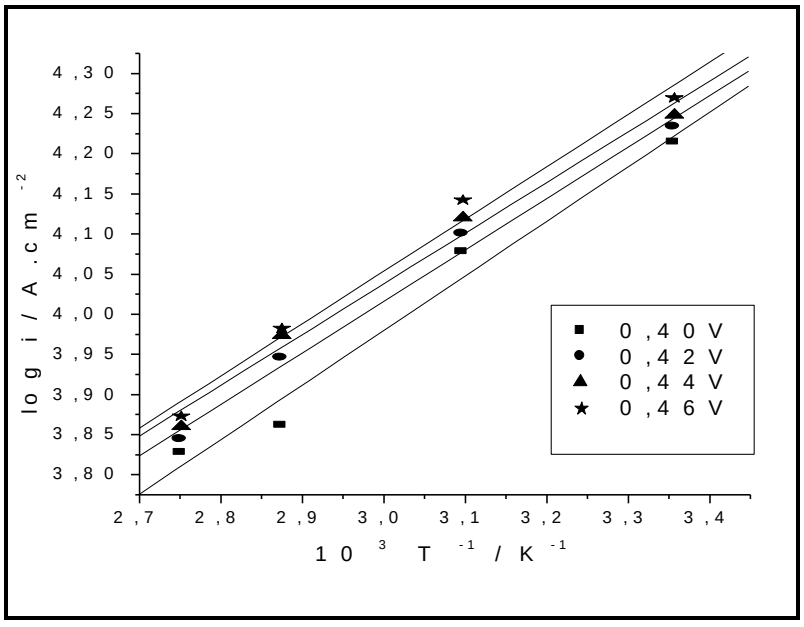


Şekil 4.6. Karbon tekstil üzerinde Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$

Tablo 4.1. Karbon tekstil üzerinde Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	**0,40**	**0,42**	**0,44**	**0,46**
(δlog i/δ(1/T))	0,81847	0,82683	0,84686	0,85644
ΔH* (j. mol^{-1})	15,67136	15,83143	16,21494	16,39837

Sıcaklığın karbon tekstil destekli Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin oksijenin indirgenme reaksiyonu mekanizmasına etkisini incelediğimizde Şekil 4.6'dan Tablo 4.1'deki değerler elde edilmiştir. Potansiyelin fonksiyonu olarak ΔH* değerinin artması oksijenin indirgenme reaksiyonu mekanizmasında adsorpsiyon kinetiğinin etkin olduğunu anlaşılmaktadır. Tablo 4.1'den görüleceği üzere karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminde ΔH* değerlerindeki artış bu sistemde adsorpsiyon kinetiğinin etkin olduğu bir oksijen indirgenme reaksiyonu mekanizması göstermektedir.



Şekil 4.7. Karbon kağıt üzerinde Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1}

Tablo 4.2. Karbon kağıt üzerinde Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijen indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	**0,40**	**0,42**	**0,44**	**0,46**
(δlog i/δ(1/T))	0,67982	0,64127	0,6315	0,63127
ΔH* (j. mol^{-1})	13,01661	12,27848	12,09142	12,08701

Şekil 4.7 'den elde edilen değerlerin gösterildiği Tablo 4.2 incelendiğinde karbon kağıt üzerinde Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijen indirgenmesi reaksiyonunda ΔH* değerlerinin potansiyelin fonksiyonu ile değişiminde bir azalma sergilemesi reaksiyon mekanizması üzerinde elektron transfer kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir. Elektron transfer kinetiğini (4.2) no'lu denklemle açıklamak mümkündür.

$$\frac{\delta \log i}{\delta\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^*}{R} + \frac{\alpha n F E}{R} \qquad (4.2)$$

Burada;

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

E : Potansiyel (V)

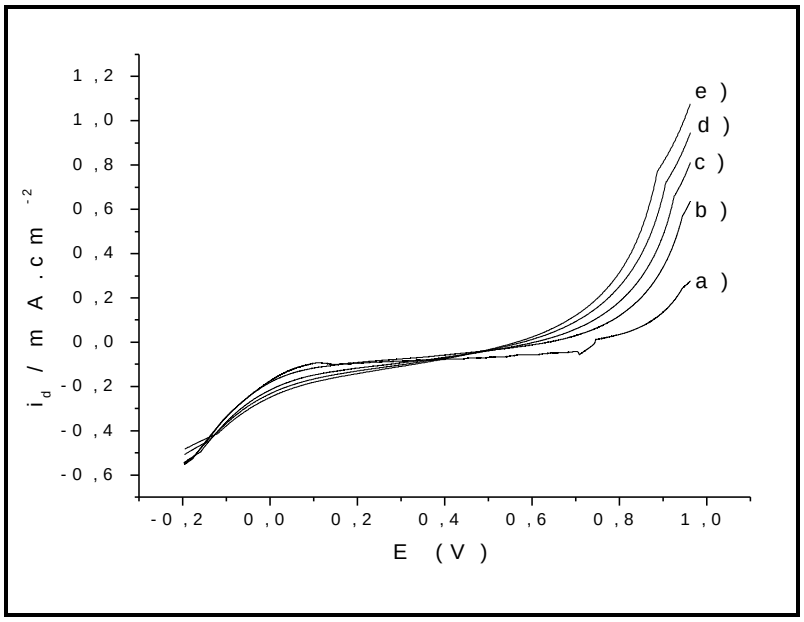
Karbon tekstil ve karbon kağıt destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sistemlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonundaki ΔH* değerleri karşılaştırıldığında karbon tekstil destekli katalizör sisteminin biraz daha yüksek ΔH* değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni de karbon tekstil yüzeyindeki gözeneklerin karbon kağıtta bulunanlardan çok daha büyük olmasıdır.

4.3. Elmas Tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi

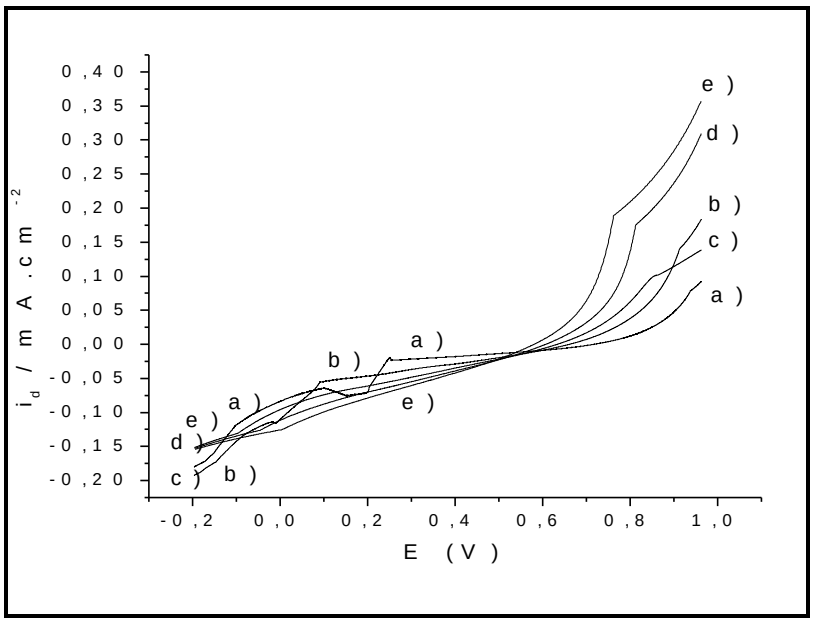
4.3.1. Elmas Tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi

Elmas tozu üzerine uygulanmış $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörlerden oluşan sistemlerin oksijenin indirgenmesi reaksiyonlarının potansiyel tarama hızından bağımsız oldukları Şekil 4.8 ve 4.9'dan görülmektedir. Elmas tozu ile elde edilen katalizör sistemlerinin reaksiyon kinetiğinin Vulcan XC-72 ile elde edilen katalizör sistemlerinden farklı bir mekanizmaya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Bu farklılık elmas tozu ile Vulcan XC-72 malzemelerinin yapılarındaki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Vulcan XC-72 destek malzemesi daha amorf bir yapıda bulunduğundan daha gözenekli, dolayısıyla daha büyük bir yüzey alanına sahiptir.

Şekil 4.5.'te elde edilen voltamogramlar incelendiğinde –0,2V potansiyelinde artan tarama hızıyla akım yoğunluğu –0,53959 $mA.s^{-1}$ değerinden –0,50126 $mA.s^{-1}$ değerine ulaşarak pek fazla bir değişim gösterememiştir. Karbon kağıt destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin voltamogramına (Şekil 4.6.) bakıldığında –0,2 V potansiyel değerindeki akım yoğunluklarının tarama hızının artışıyla –0,177 $mA.s^{-1}$ değerinden –0,15 $mA.s^{-1}$ değerine ulaşarak kayda değer bir değişim sergileyememiştir.



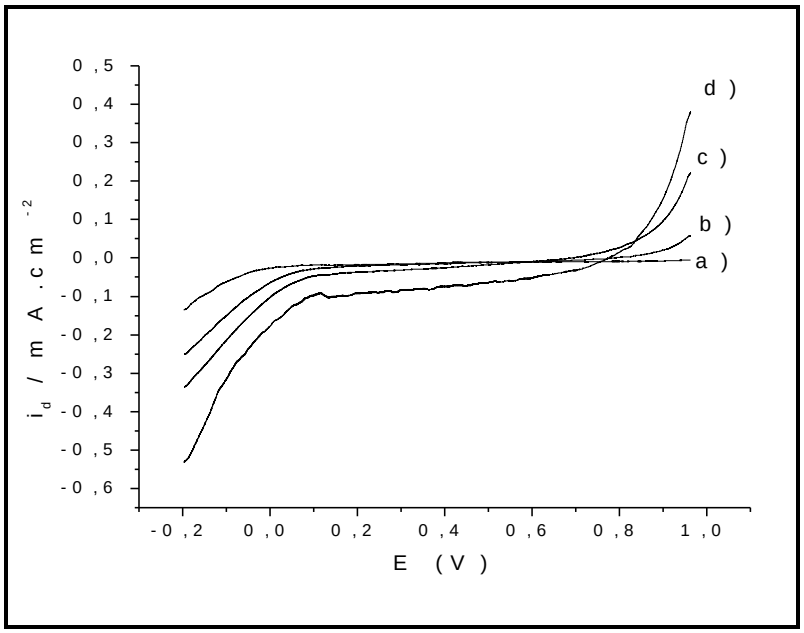
Şekil 4.8. Karbon tekstil destekli elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodunun oksijenin indirgenmesinde potansiyel tarama hızının etkisi. 90^0C 0,1M $HClO_4$. a) ν=5 $mV.s^{-1}$, b) ν= 25 $mV.s^{-1}$, c) ν= 50 $mV.s^{-1}$, d) ν= 75 $mV.s^{-1}$, e) ν=100 $mV.s^{-1}$



Şekil 4.9. Karbon kağıt destekli elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde potansiyel tarama hızının etkisi. 90^0C, 0,1M $HClO_4$. a) ν= 5 $mV.s^{-1}$, b) ν= 25 $mV.s^{-1}$, c) ν= 50 $mV.s^{-1}$, d) ν= 75 $mV.s^{-1}$, e) ν= 100 $mV.s^{-1}$

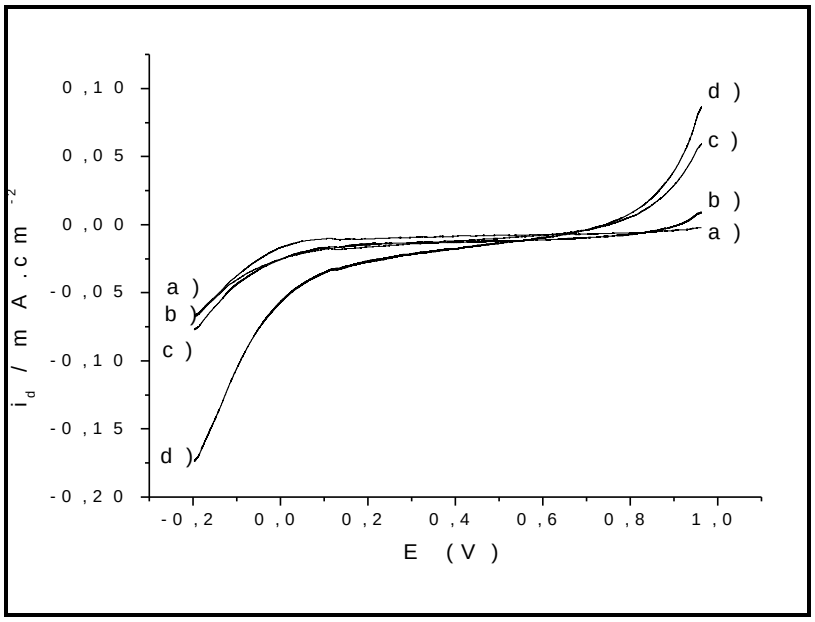
4.3.2. Elmas Tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi

Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminde oksijenin indirgenmesine sıcaklık etkisi incelendiğinde sıcaklıkla birlikte oksijenin indirgenme akım yoğunluğunun da arttığı gözlenmektedir. Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda akım yoğunluğu 0,2V potansiyel değerinde 25^0C'de –0,131mA.cm^{-2} değerini almışken 90^0C'de –0,529 mA.cm^{-2} değerini alarak negatif yönde 4 misli artış göstermiştir. (Şekil 4.10)

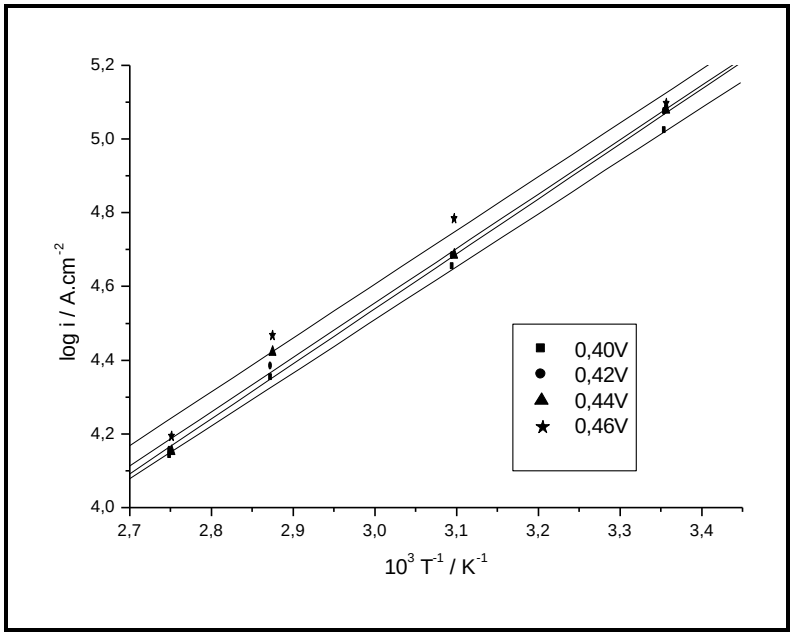


Şekil 4.10. Karbon tekstil destekli elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1} a) 25^0C, b)50^0C, c)75^0C, d) 90^0C

Şekil 4.11'i incelediğimizde karbon kağıt destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin sıcaklıkla genel anlamda bir artış gösterdiğini söyleyebiliriz. 75^0C'ye kadar oksijenin indirgenmesi akım yoğunluklarında kayda değer bir artış göstermemekle birlikte 90^0C sıcaklıkta bir sıçrama yaparak akım yoğunluğunda negatif yönde bir artış sergilemiştir. –0,2V potansiyel değerinde 25^0C'de –0,0654 mA.cm^{-2} akım değerinden 90^0C'de –0,173 mA.cm^{-2}'lik bir akım değerine ulaşmıştır. Bu katalizör sisteminin oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda akım yoğunlukları sıcaklığın artışıyla birlikte 2,5 misli bir artış göstermiştir.



Şekil 4.11. Karbon kağıt destekli elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) 25^0C, b)50^0C, c)75^0C, d) 90^0C

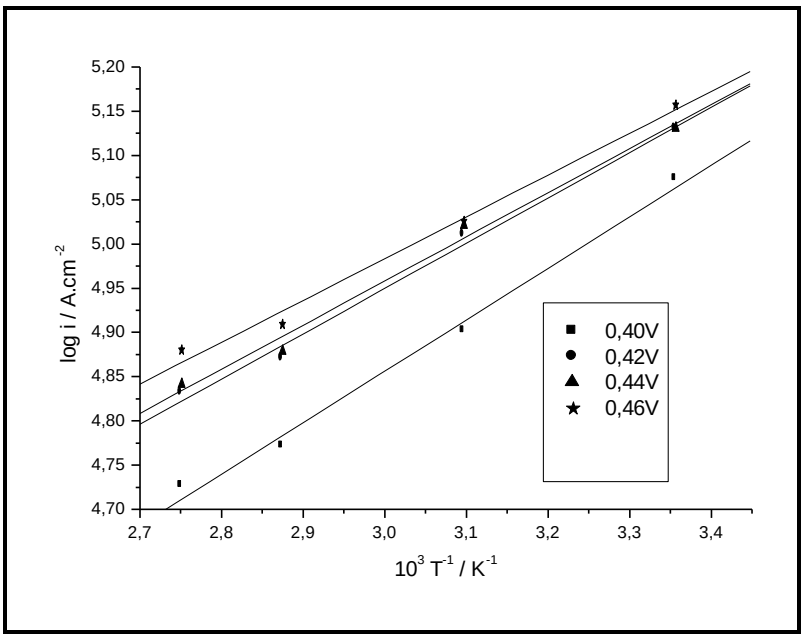


Şekil 4.12. Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$

Tablo 4.3. Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	0,40	0,42	0,44	0,46
(δlogi/δ(1/T))	1,43889	1,49108	1,47565	1,45783
ΔH* (j. mol^{-1})	27,55063	28,54992	28,25448	27,91327

Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi incelendiğinde şekil 4.12'den tablo 4.3'teki değerler elde edilmiştir. Tablo 4.3'teki potansiyelin fonksiyonu olan ΔH* değerleri artan potansiyelle birlikte bir azalma göstermektedir. ΔH* değerlerindeki azalmadan bu katalizör sisteminde oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda elektron transferi kinetiği etkin olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.13. Karbon kağıt üzerinde elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1}

Tablo 4.4. Karbon kağıt üzerinde elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

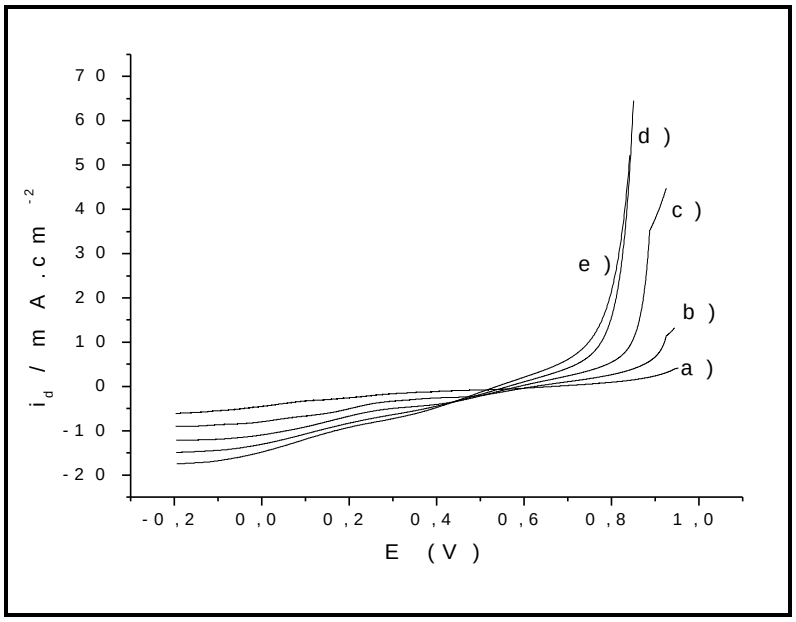
E (V)	**0,40**	**0,42**	**0,44**	**0,46**
(δlogi/δ(1/T))	0,58213	0,5117	0,49855	0,47213
ΔH* (j. mol^{-1})	11,14612	9,79759	9,54581	9,03994

Sıcaklığın karbon kağıt destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminde oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna etkisi şekil 4.13 ve tablo 4.4'te gösterilmiştir. Tablo 4.4'teki değerler incelendiğinde bu katalizör sisteminde de elektron transfer kinetiğinin oksijenin indirgenmesinde etkin olduğu anlaşılmaktadır. Elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ içeren katalizör sistemleri karşılaştırıldığında ise karbon kağıt destekli sistemin daha düşük ΔH^* değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu da destek materyalinin yapısından kaynaklanmaktadır.

4.4. PANI kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi

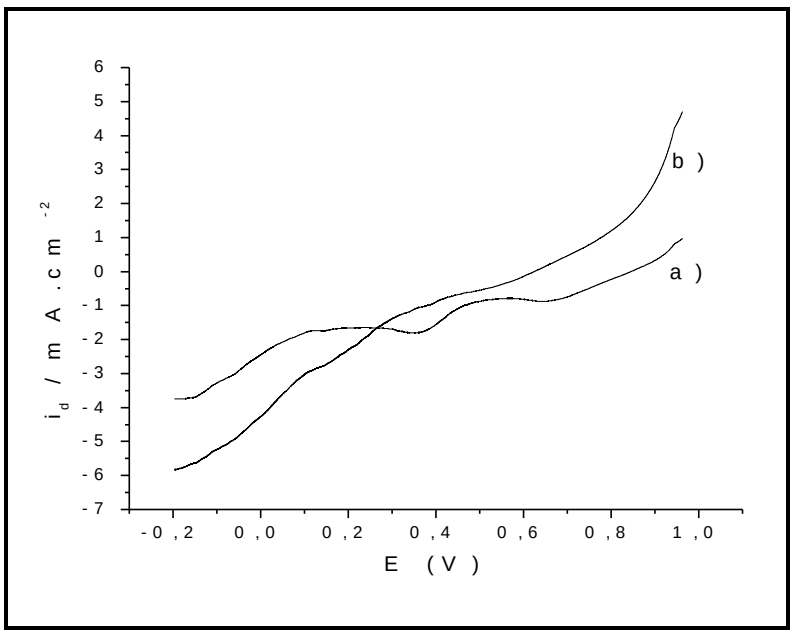
4.4.1. PANI kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi

Karbon kağıt destekli pani kaplı Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodunun oksijenin indirgenmesi aktivitesine potansiyel tarama hızının etkisi incelendiğinde artan tarama hızı ile birlikte akım yoğunluğunda negatif yönde artış olduğu gözlenmektedir.(Şekil 4.7.) –0,2 V potansiyel değerindeki akım yoğunluğunun değeri –5,78 $mA.s^{-1}$ değerinden artan tarama hızı ile –17,19 $mA.s^{-1}$ değerine erişerek yaklaşık oksijenin indirgenme akım yoğunluğunda yaklaşık 3 misli bir artış göstermiştir. Diğer elektrot sistemleri ile karşılaştırıldığında karbon kağıt destekli pani kaplı Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodunun oksijenin indirgenme akımına potansiyel tarama hızının etkisinin çok daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 4.14. Karbon kağıt destekli Pani kaplı Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde potansiyel tarama hızının etkisi. 90^0C, 0,1M $HClO_4$ a) 5 $mV.s^{-1}$, b) 25 $mV.s^{-1}$, c) 50 $mV.s^{-1}$, d) 75 $mV.s^{-1}$, e) 100 $mV.s^{-1}$

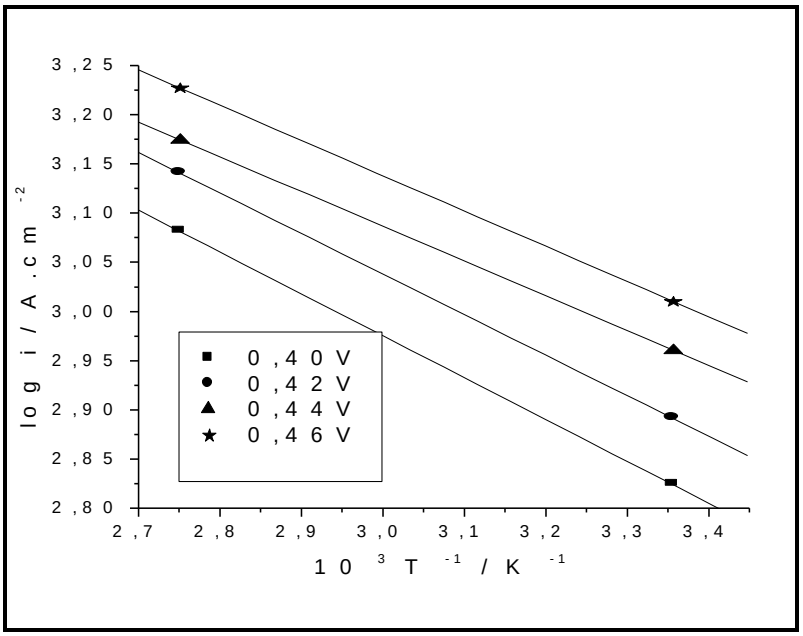
4.4.2. PANI kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.15. Pani kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) 25^0C, b) 90^0C

Karbon kağıt destekli polianilin kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sistemi sıcaklığın artışıyla birlikte oksijenin indirgenmesi akım yoğunluğu

negatif yönde bir artış göstermektedir. (Şekil 4.15) Oksijenin indirgenmesi akım yoğunluğu 25^0C sıcaklıkta –0,2V potansiyel değerinde –3,713 mA.cm^{-2} değerine ulaşmışken, 90^0C sıcaklıkta –5,813 mA.cm^{-2} değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.16. Pani kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1}

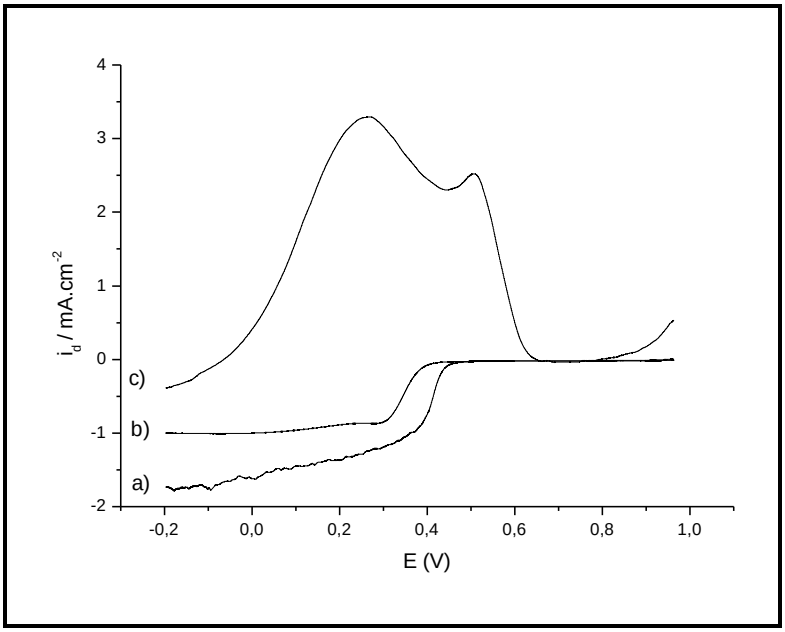
Tablo 4.5. Pani kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	**0,40**	**0,42**	**0,44**	**0,46**
(δlogi/δ(1/T))	0,42547	0,41185	0,35329	0,35864
ΔH* (j. mol^{-1})	8,14653	7,88575	6,7644	6,86693

Sıcaklığın oksijenin indirgenmesi reaksiyonu mekanizması üzerine etkisi ise Şekil 4.16'da gösterilmiştir. Tablo 4.5'teki değerler de Şekil 4.16'dan elde edilmiştir. Tablo 4.5'teki değerler incelendiğinde karbon kağıt destekli pani kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün oksijenin indirgenmesinde ΔH* değerlerinin potansiyelin fonksiyonu olarak azalması burada elektron transferi kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir.

4.5. Metanol Ortamında Katalizör Sistemlerinde Oksijenin İndirgenmesi

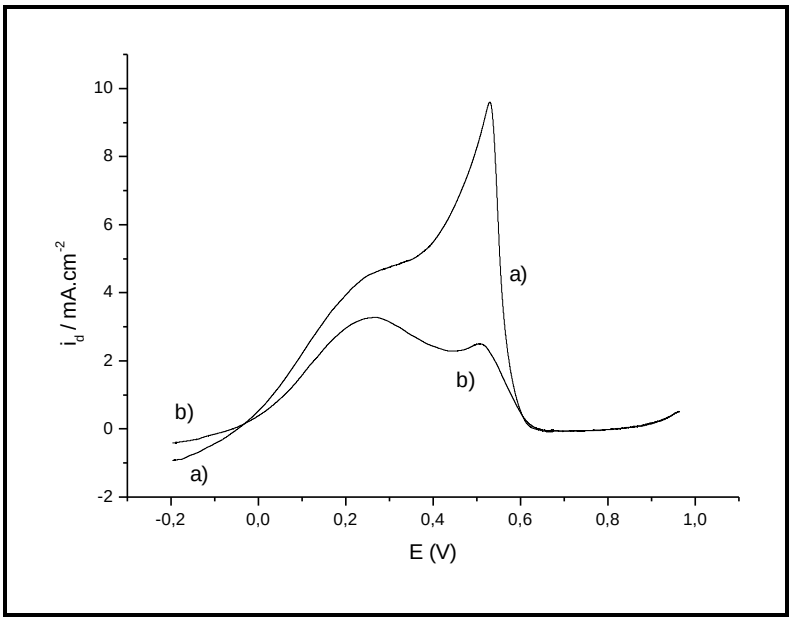
4.5.1. Metanol Ortamında Platin Elektrot Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi



Şekil 4.17. Pt katalizörünün oksijenin indirgenme akım yoğunluklarının karşılaştırılması. 0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1} a) 90^{0}C'de 0,1M $HClO_4$, b) 25^{0}C'de 0,1M $HClO_4$, c) 25^{0}C'de 1M CH_3OH +0,1M $HClO_4$

0,5x0,5 cm^2'lik geometrik yüzeye sahip platin plaka çalışma elektrodunun metanollu ve metanolsuz ortamda oksijen indirgenmesi reaksiyonları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Şekil 4.17'de platin elektrodun metanollu ortamda oksijenin indirgenmesinden daha çok metanolun oksidasyonu reaksiyonunu katalizlediğini göstermektedir.

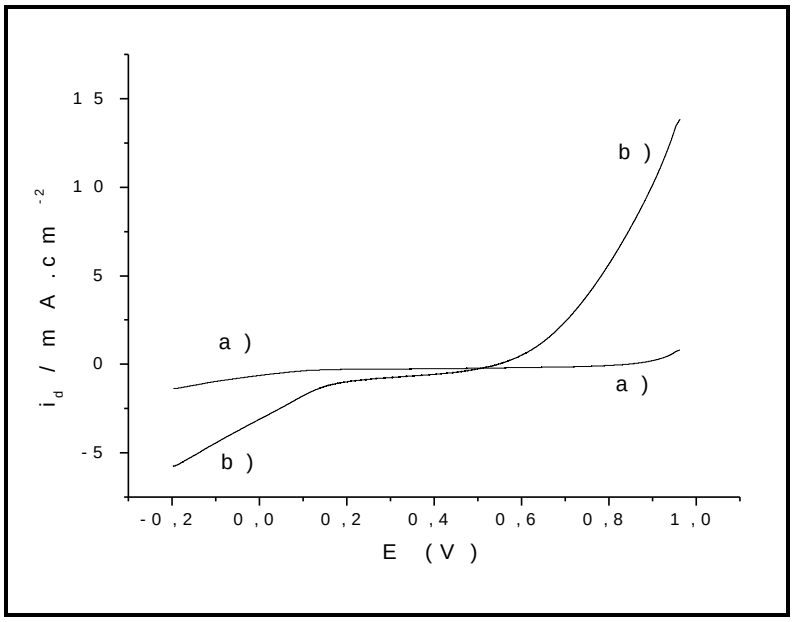
Platin elektrodun metanol varlığında oksijen ve azot gazları ortamlarındaki davranışları Şekil 4.18'de gösterilmiştir. İnert azot gazının varlığında metanolun oksidasyonunda rol alan platin elektrodun ~0,5V potansiyel değerinde yer alan oksidasyon pikinin yaklaşık +10mA.cm^{-2}'lik olan akım yoğunluğu oksijen gazının varlığında +2mA.cm^{-2} değerinde görülmektedir. Oksijenin varlığında platin elektrot hem metanolun yükseltgenmesi hem de oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda katalizör görevi gördüğünden oksijen varlığında karışım akım yoğunluğu oluşmuştur.



Şekil 4.18. Pt elektrodun çeşitli ortamlarda reaksiyonları. 25^0C, 1M CH_3OH+0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1} a) N_2 ve b)O_2'lu ortamlarda

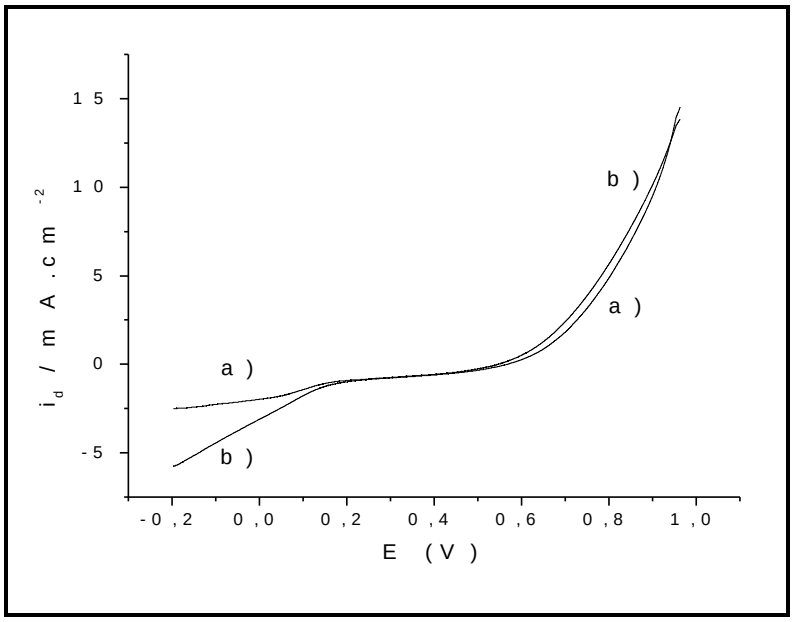
4.5.2. Metanol Ortamında Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi

Metanol ortamında 90^0C sıcaklık ve ν=5 mV.s^{-1} tarama hızı şartları altında karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sistemi oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda, aynı şartlar altında 0,1M $HClO_4$ ortamında gösterdiği akım yoğunluğu değerinden daha negatif bir akım potansiyeli değeri göstermektedir. Şekil 4.19'da 0,1M $HClO_4$ ortamında –0,2V potansiyel değerinde –1,302 mA.cm^{-2} akım değerine karşılık aynı potansiyelde metanol ortamında –5,677mA.cm^{-2} değerini göstermektedir. Metanol ortamı varlığında karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda aktifliğinin arttığı görülmektedir.



Şekil 4.19. Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodu üzerinde oksijenin indirgenmesi. 90^0C, ν=5 mV.s^{-1} a) 0,1M $HClO_4$, ve b) 1M CH_3OH+0,1M $HClO_4$

Metonol ortamında karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin azot ve oksijen gazları varlığındaki davranışları Şekil 4.20'de gösterilmiştir. Azot ortamında oksijenin indirgenme akım yoğunluğu –0,2V potansiyel değerinde –2,432mA.cm^{-2} iken oksijen varlığında değeri –5,677mA.cm^{-2} olduğu gözlenmektedir.

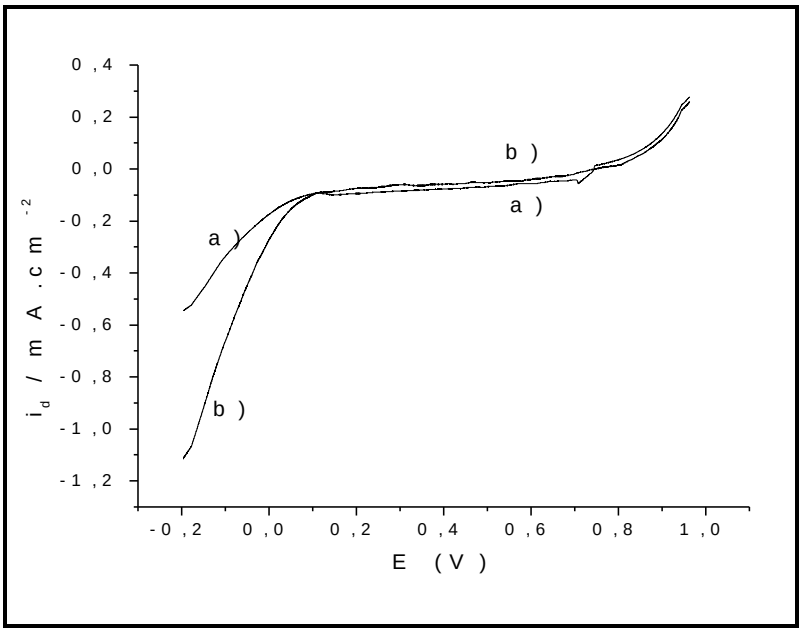


Şekil 4.20. Karbon tekstil destekli Vulcan/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektrodunun çeşitli ortamlarda reaksiyonları. 90^0C, 1M CH_3OH+0,1M $HClO_4$, ν=5 mV.s^{-1} a) N_2 ve B) O_2 'lu ortamlarda

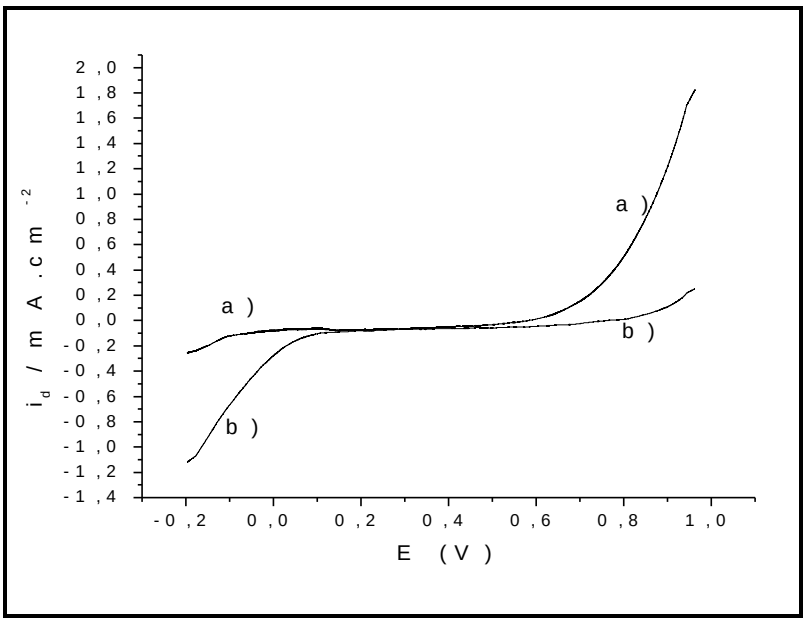
4.5.3. Metanol Ortamında Elmas Tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ Elektrodu Üzerinde Oksijenin İndirgenmesi

Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin metanol ve 0,1M $HCLO_4$ ortamındaki oksijenin indirgenmesi reaksiyonları karşılaştırılmıştır. (Şekil 4.21) 90^0C sıcaklıkta ve ν=5 mV.s^{-1} tarama hızı şartlarında metanol varlığında oksijenin indirgenme akım yoğunluğu –1,109mA.cm^{-2} değerine sahipken 0,1M $HCLO_4$ ortamındaki değeri –0,539mA.cm^{-2} olmuştur. Metanolun varlığı karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin üzerinde de oksijenin indirgenmesinde daha da aktifleşmiştir.

Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin 90^0C sıcaklıkta, 1M CH_3OH + 0,1M $HCLO_4$ konsantrasyonda ve ν=5 mV.s^{-1} tarama hızı şartları altındaki azot ve oksijen ortamlarındaki davranışı Şekil 4.22'de gösterilmiştir. Azot ortamında oksijenin indirgenme potansiyeli –0,2V potansiyel değerinde –0,246mA.cm^{-2} akım yoğunluğu değerine sahipken oksijen varlığında bu değer –1,109mA.cm^{-2} olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.21. Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ elektronun üzerinde oksijenin indirgenmesi. 90^0C, ν=5 mV.s^{-1} a) 0,1M $HClO_4$ ve b) 1M CH_3OH+0,1M $HClO_4$



Şekil 4.22. Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün çeşitli ortamlardaki reaksiyonları. 90^0C, 1M CH_3OH +0,1M $HCLO_4$, ν=5 mV.s^{-1} a) N_2'li ve b)O_2'li ortamlarda

4.6. TAFEL Analizleri

$$\left(\frac{\delta \log i}{\delta E}\right) = \frac{\alpha nF}{2{,}303RT} \qquad (4.3)$$

Burada;

İ : akım yoğunluğu ($A.cm^{-2}$)

E : potansiyel (V)

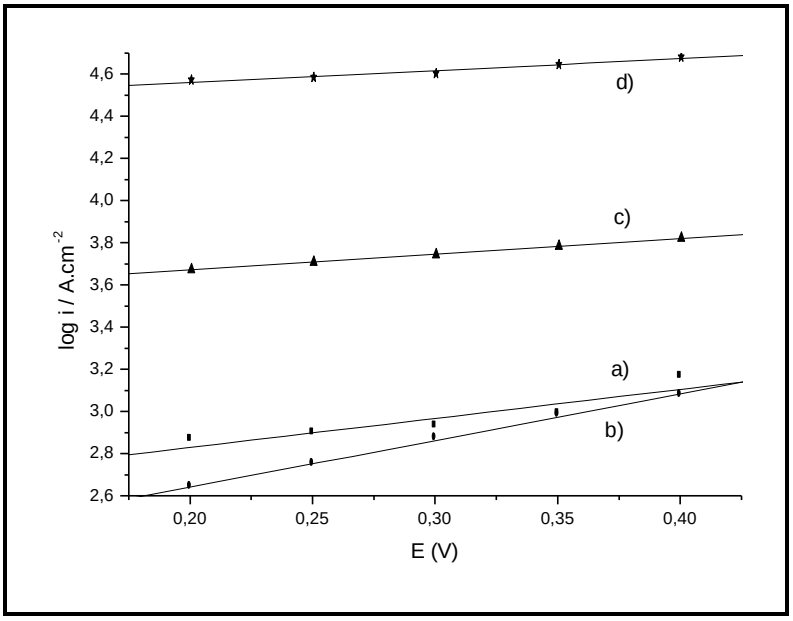
α : transfer katsayısı

n : e^- sayısı

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

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

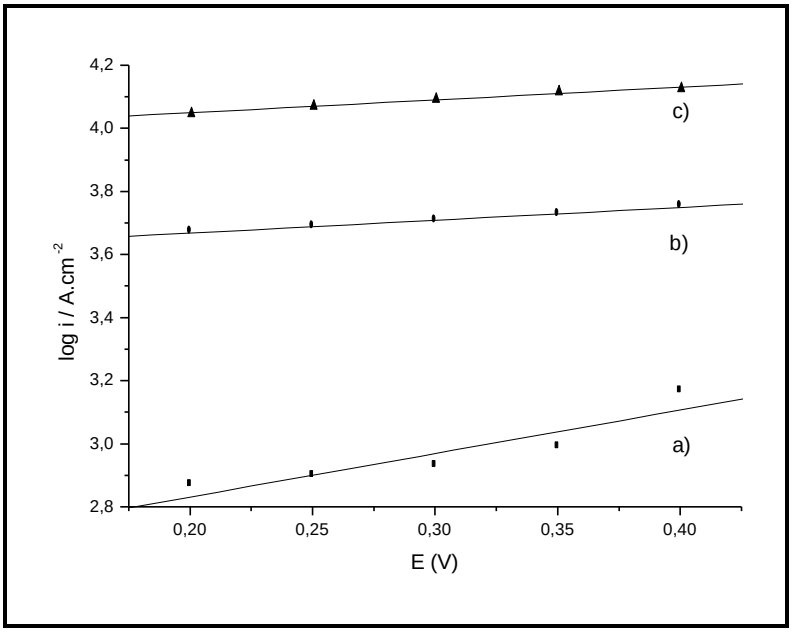
T : sıcaklık (K)



Şekil 4.23. Oksijen reduksiyonu için karbon kağıt destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin Tafel analizi. 90^0C, 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) Pt, b) Pani kaplı Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$, c) Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$, d) Elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$

Tablo 4.6. Karbon kağıt destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin transfer katsayıları. 90^0C, 0,1M $HCLO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$

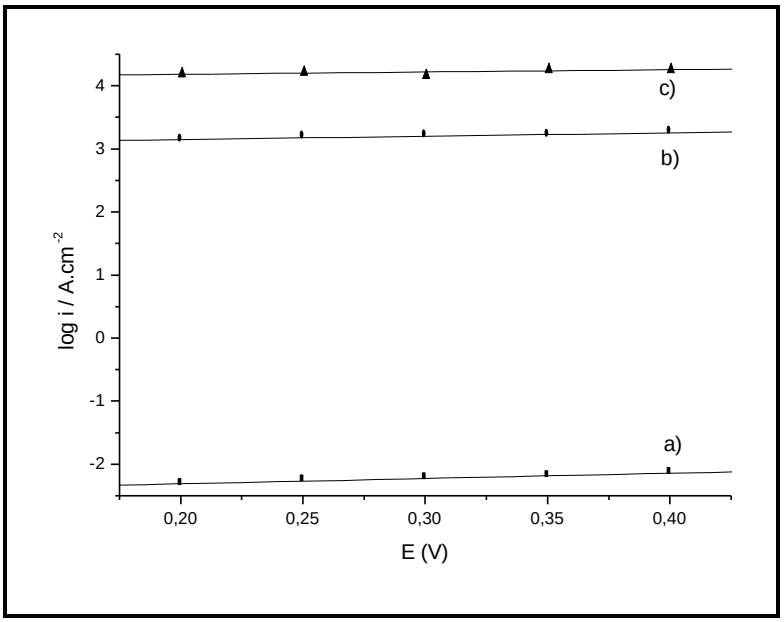
Katalizör sistemi	**(δ log i/δ E)**	**αn**	**n**
Pt	1,37728	0,09921	0,19842
Pani kaplı Vulcan XC-72/$Mo_xRu_ySe_z$	2,21238	0,15936	0,31873
Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$	0,74224	0,05346	0,10693
Elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$	0,56260	0,04053	0,08105



Şekil 4.24. Oksijen reduksiyonu için karbon tekstil destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin Tafel analizi. 90^0C, 0,1M $HClO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$ a) Pt, b) Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$, c) Elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$

Tablo 4.7. Karbon tekstil destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin transfer katsayıları. 90^0C, 0,1M $HCLO_4$, ν=5 $mV.s^{-1}$

Katalizör sistemi	**(δ log i/δ E)**	**αn**	**n**
Pt	1,37728	0,09919	0,19838
Vulcan XC-72/$Mo_xRu_ySe_z$	0,40642	0,02927	0,05855
Elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$	0,40616	0,02925	0,05851

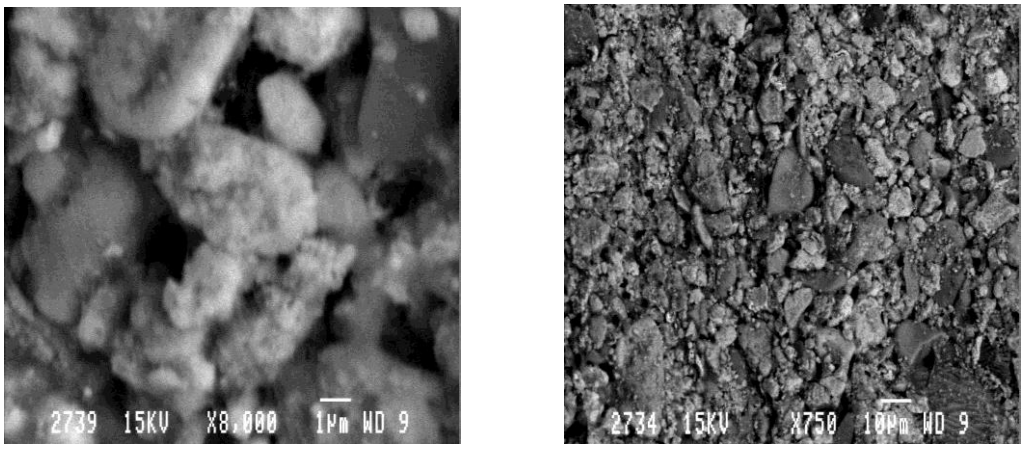


Şekil 4.25. Oksijenin indirgenmesi için karbon tekstil destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin Tafel analizi. 25^0C, 0,1M $HClO_4$+ 1MCH_3OH, ν=5 mV.s^{-1} a) Pt, b) Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$, c) Elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$

Tablo 4.8. Karbon tekstil destekli hazırlanan katalizör sistemlerinin tranfer katsayıları. 25^0C, 0,1M $HCLO_4$+ 1MCH_3OH, ν=5 mV.s^{-1}

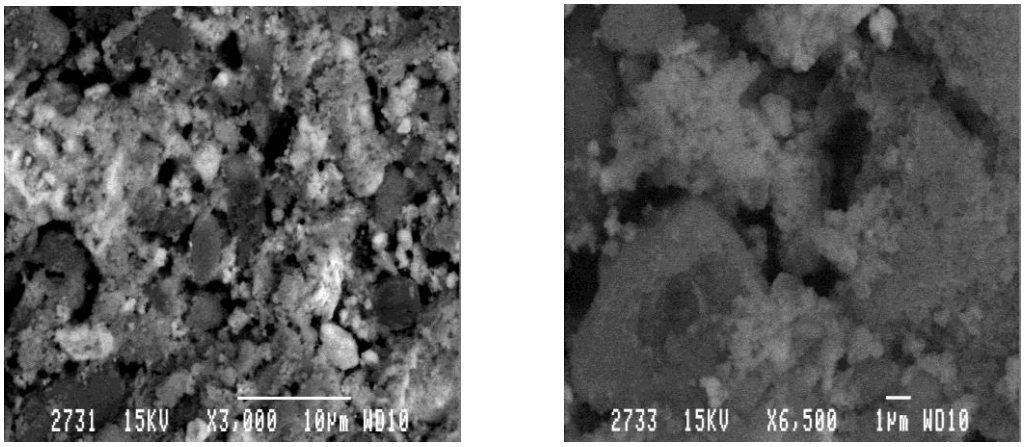
Katalizör sistemi	**(δ log i/δ E)**	**αn**	**n**
Pt	0,82590	0,05949	0,11898
VulcanXC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$	0,52260	0,03764	0,07528
Elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$	0,36092	0,02599	0,05199

4.7. SEM ANALİZLERİ



a) **b)**

Şekil 4.26. Elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün SEM fotoğrafları a)8000 b) 750



a) **b)**

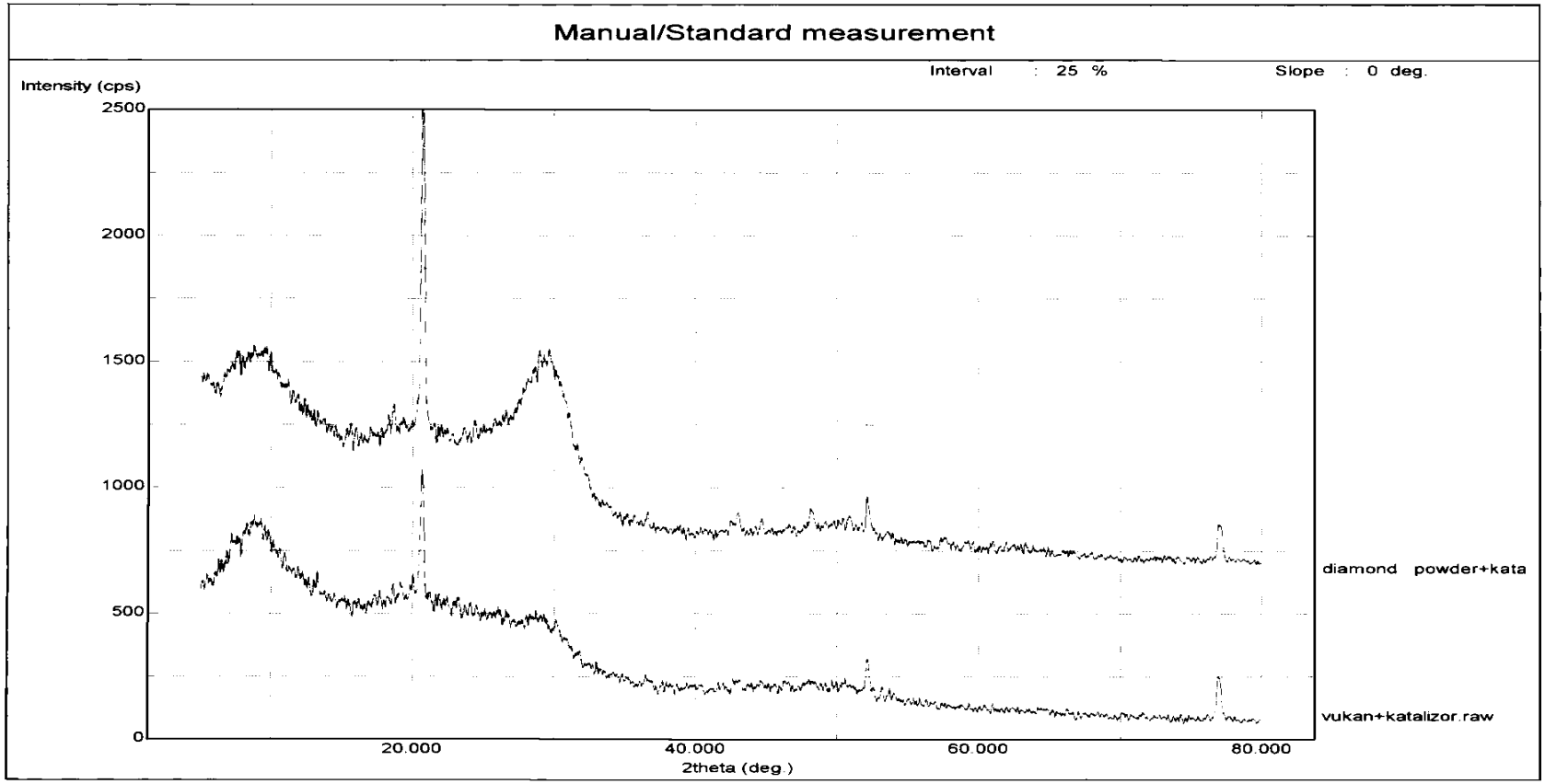
Şekil 4.27. Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün SEM fotoğrafları a) 3000 b)6500

Karbon tekstiller üzerine Vulcan XC-72 ve elmas tozu destekli $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörleri eşit miktarlarda depolanarak hazırlanmışlardır.

Şekil 4.24.'den elmas toz destek malzemesinin daha kristal yapıda olduğu görülmektedir. Şekil 4.25'den de anlaşılacağı üzere Vulcan XC-72 destek malzemesinin daha amorf bir yüzey yapısına sahiptir. Katalizör partiküllerinin her iki destek malzemesine de homojen bir biçimde dağılmış oldukları gözlemlenmektedir. Vulcan XC- 72 destek malzemeli katalizörün daha gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir ki bu da Vulcan XC-72 destekli katalizörün daha yüksek bir aktiviteye sahip olduğunu açıklamaktadır.

4.8. XRD ANALİZLERİ

Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ ve elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sistemlerinin XRD analizleri karşılaştırmalı olarak Şekil 4.29'da gösterilmiştir. Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin ayrıntılı XRD analizi Şekil A.1'de ve elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin XRD analizi Şekil A.2'de gösterilmektedir. Şekil A.1 ve Şekil.A2'deki analiz sonuçlarındaki 2-Theta açısı yaklaşık 20 ve 30 derecelere karşılık gelen karbon piklerinin Şekil 4.29'da karşılaştırılması incelendiğinde elmas tozu ve Vulcan XC-72 destek malzemelerinin yapılarındaki farklılıklar göze çarpmaktadır. Katalizör sistemlerinde bulunan diğer elementlerin pik açılarının hemen hemen uyuştukları gözlenmektedir.



Şekil 4.28. Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ ve elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sistemlerinin XRD analizlerinin karşılaştırılması

4.9. EDAX ANALİZLERİ

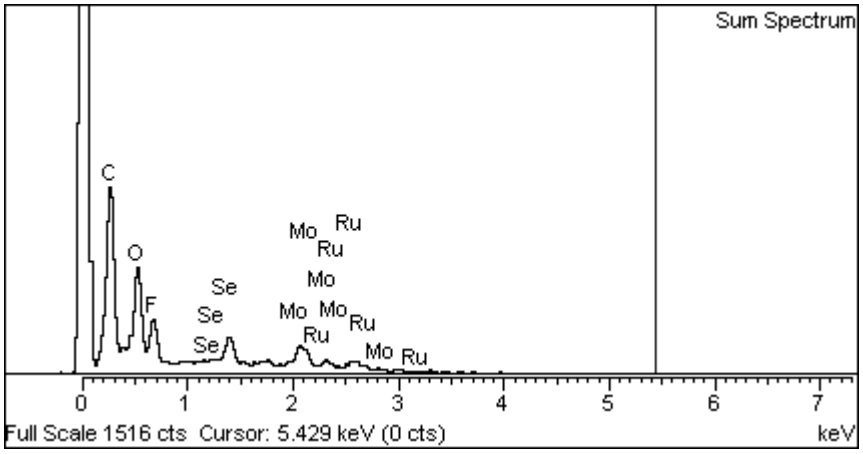
4.9.1. Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizleri

Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizi Tablo 4.9'da gösterilmektedir. EDAX analizinin sonuçları incelendiğinde karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin elementlerinin ağırlık yüzdelerinin sentez işlemi sırasında kullanılan malzemelerdeki elementlerin ağırlık yüzdeleriyle hemen hemen uyuştukları görülmektedir.

Tablo 4.9. Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizi

Element	Ağırlıkça %	Atomik %	Sentezde kullanılan miktarların ağırlıkça %
C K	32.19	55.32	35.97
O K	18.84	24.30	23.92
F K	11.01	11.96	-
Se L	9.42	2.46	9.8
Mo L	11.67	2.51	11.61
Ru L	16.87	3.45	18.7
Toplam	100.00		100.00

Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu Şekil 4.29'da gösterilmektedir.



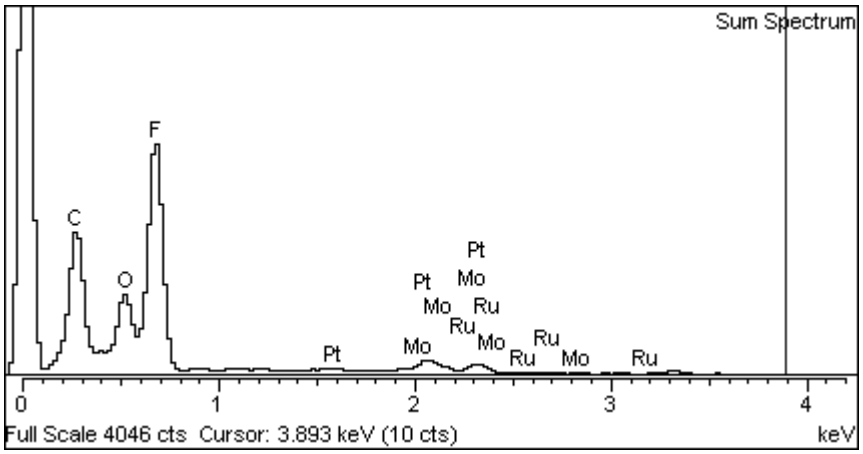
Şekil 4.29. Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu

4.9.2. Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizleri

Tablo 4.10'da görüldüğü üzere karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizi sonucu gözlenen verilerin sentez işlemi sırasındaki verilerle uyuşmadıkları belirlenmiştir. Sayısal verilerin teorik değerlerle uyuşmamasının yanı sıra Se elementinin sentez işleminde kullanılmış olmasına rağmen katalizör sisteminde bulunmadığı gözlenmektedir. Bu da katalizörün sentezi sırasında destek materyali olarak kullanılan elmas tozunun yapısından kaynaklanmaktadır. Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu Şekil 4.30'da gösterilmiştir.

Tablo 4.10. Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizleri

Element	Ağırlıkça%	Atomik%	Sentezde kullanılan miktarların ağırlıkça %
C K	28.34	41.63	35.97
O K	10.81	11.92	23.92
F K	48.25	44.81	-
Mo L	5.19	0.96	9.8
Ru L	0.15	0.03	11.61
Pt M	7.24	0.65	18.7
Toplam	100.00		100.00



Şekil 4.30. Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen katalizörlerin çeşitli destek malzemelerine uygulanması ile elde edilen elmas tozu / $Mo_xRu_ySe_z$, Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$, pani kaplı Vulcan XC*72 / $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sistemlerinin oksijenin indirgenmesi aktiviteleri aynı şartlar altında sabit potansiyel sınırları arasında (-0,2 ve 0,9V) negatif tarama ile incelenmiştir. Elde edilen voltamogramlar oksijenin indirgenmesinde yüksek akım yoğunluğuna sahip olan platin elektrodun voltamogramıyla karşılaştırıldığında en yüksek aktiviteyi karbon kağıt destekli polianilin kaplı Vulcan XC-72/$Mo_xRu_ySe_z$ katalizörünün gösterdiği saptanmaktadır. Bu katalizör sistemini sırasıyla destek materyali ve katalizörü içermeyen platin, karbon kağıt destekli Vulcan XC-72 / $Mo_xRu_ySe_z$ ve yine karbon kağıt destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sistemleri izlemektedir. Pani kaplı katalizör sistemi sadece karbon kağıt destek materyali varlığında denenebilmiştir. Daha büyük ara yüzey alanına sahip karbon tekstil destek materyalinde çok daha yüksek verim elde edileceği düşünülmektedir.

Sıcaklığın artışıyla birlikte en yüksek akım verimi artışı Vulcan XC-72 içeren katalizör sistemlerinde görülmüştür. Sıcaklığın fonksiyonu olarak akım yoğunlukları incelenerek oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda hazırlanan katalizör sistemlerinde hangi mekanizmanın etkin olduğu saptanmıştır. Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizöründe reaksiyon mekanizmasında adsorpsiyon kinetiği etkin rol alırken diğer katalizör sistemlerinde elektron transfer kinetiğinin etkin olduğu gözlenmiştir.

Potansiyel tarama hızının artışı Vulcan XC-72 ve Pani kaplı sistemlerde oksijenin indirgenmesi akımında artışa sebep olurken elmas tozu içeren sistemlerde ise hiçbir etki saptanamamıştır.

Çalışmamızda hazırlanan elektrotlardan platin elektrot ile karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ ve elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizörlerinin metanol ortamındaki oksijenin indirgenmesindeki elektrokimyasal davranışları incelenmiştir.

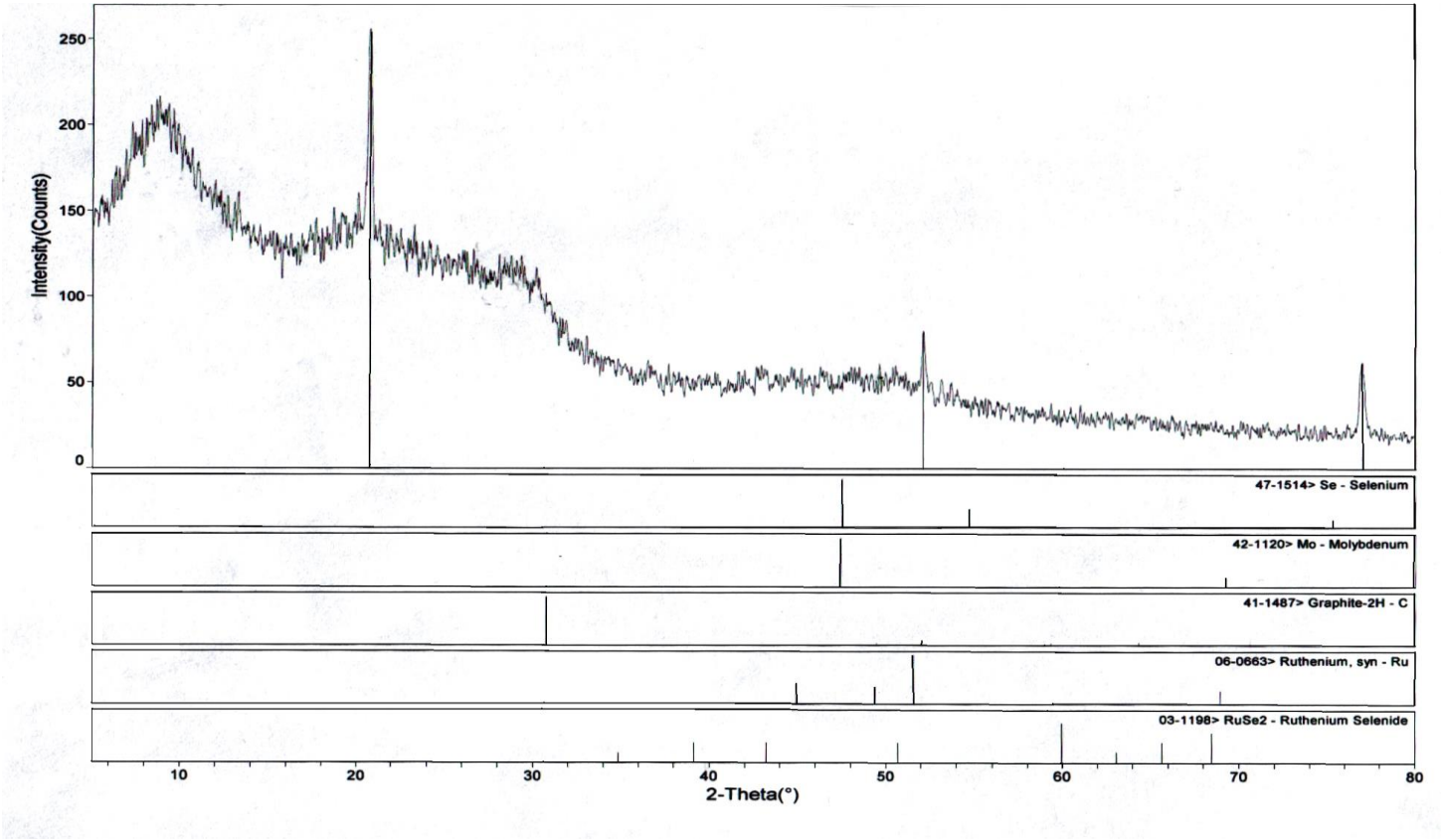
Denemeler sonucunda 1M CH_3OH konsantrasyonunda platin dışındaki her iki elektrodunda oksijenin indirgenmesi reaksiyonundaki akım yoğunluklarında artış gözlenmiştir. Platin ise metanol varlığında metanolun oksidasyonu reaksiyonunun da kinetiğini sergilemiştir.

Katalizör sistemlerinde kullandığımız Vulcan XC-72 ile elmas tozunun etkinlikleri karşılaştırıldığında Vulcan XC-72'nin elmas tozuna nazaran daha fazla etkinlik göstermiştir. Tafel analizlerinde elektron transfer sayısı daha fazla olarak bulunmuştur. Bunun nedeni de Vulcan XC-72'nin daha geniş bir yüzey alanına ve SEM analizlerinde de görüleceği üzere daha amorf bir yapıya sahiptir. Buna karşılık elmas tozunun yapısı daha kristal şeklindedir.

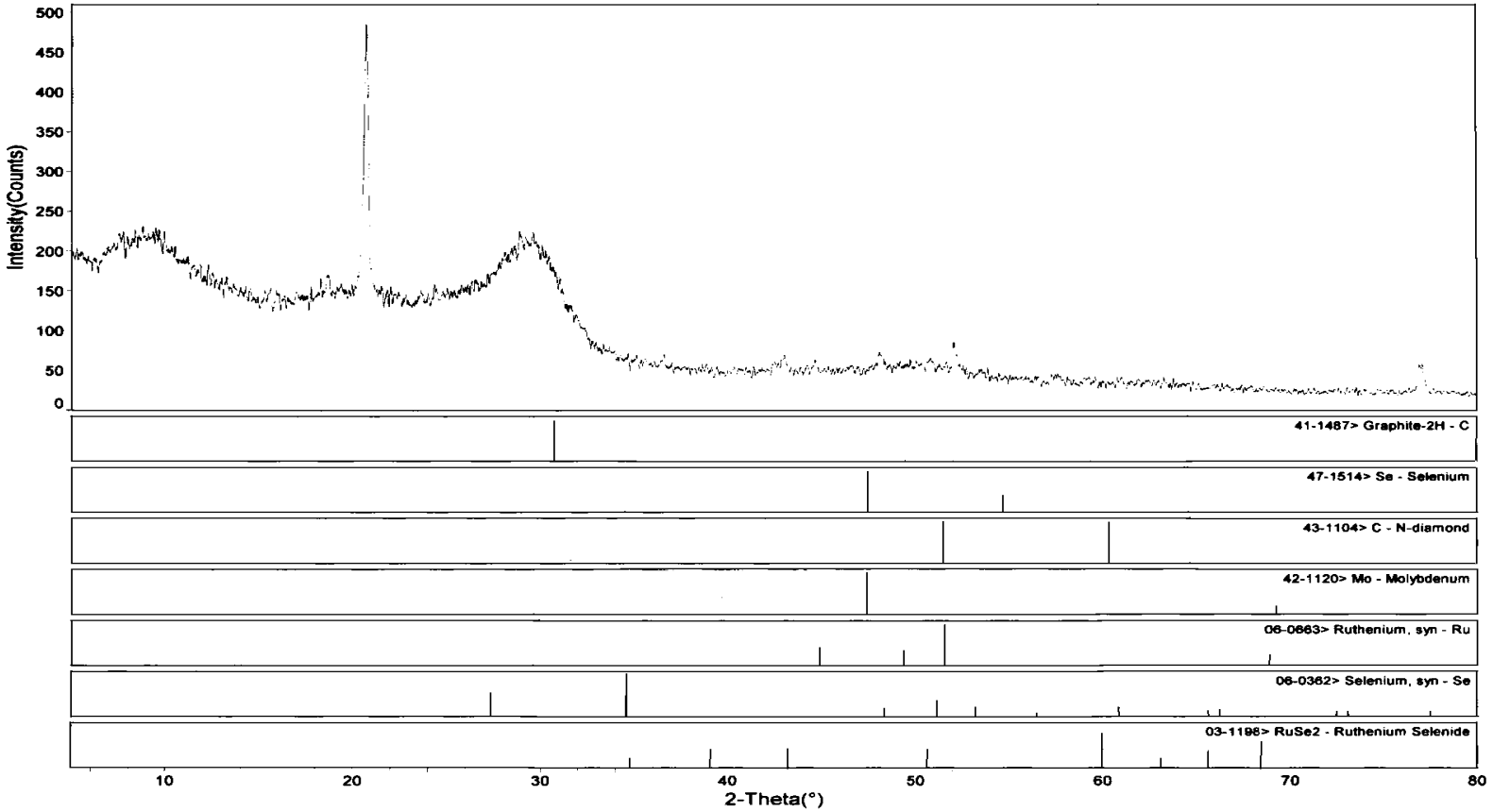
KAYNAKLAR

[1] **K. Kim,** 1988. Carbon: Electrochemical And Physicochemical Properties, New York Wiley. 26.
[2] **John O'M. Bockris, Shahed U.M. Khan,** 1993. Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach, N.Y.,319.
[3] **John S. Thayer,** 1988. *Organometallic Chemistry: An Overview, N. Y. VCH*, 56.
[4] **Robert H. Crabtree,** *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*,18.
[5] **Manfied Bochmann,** 1994. *Organometallics: Complexes with Transition Metal-Carbon*, 34.
[6] **E.R. Braithwaite, J. Haber,**1994. *Molydenum:An Outline of its Chemistry and Uses*, 20-26.
[7] **H. Tributsch, M.Bron, M. Hilgendorf, H.Schulenburg, I. Dorbandt, V.Eyert, P.Bogdanoff, S.Fiechter,** 2001**.** *J. App. Electrochem*. **31**,739.
[8] **R. Jasinski,** 1965. *J. Electrochem. Soc*. **112**,526.
[9] **G. Tamizhmani, J.P. Dodelet, D. Guay, G. Lalande,** 1994. J. *Electrochem. Soc.***141**, 41.
[10] **G. Faubert, G. Lalande, R. Côté, D. Guay, J.P. Dodelet, L.T. Weng, P. Bertrand, G. Dénès,** 1996. *Eelctrochimica Acta* **41**,1689.
[11] **R. Franke, D. Ohms, K. Wiesener,** 1989. *J. Electroanal. Chem*. **260**, 63.
[12] **N. Alonso-Vante, H. Tributsch, O. Solorza- Feria,** 1995. *Electrchim. Acta* **40**, 567
[13] **B. Bittins-Cattaneo, S. Wasmus, B. Lopez-Mishima, W. Vielstich,** 1993. *J. Appl. Electrochem* **23**, 625.
[14] **R.G. Egdell, J. B. Goodenough, A. Hamnett, C.C. Naish,** 1983. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **I 79**, 89.
[15] **T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, N. Alonso-Vante, R. J. Behm,** 2000. *J. Electrochem. Soc*. **147** (7) 2620.
[16] **M. Bron, P. Bogdanoff, S. Fiechter, M. Hilgendorff, J. Radnik, I. Dorbandt, H. Schulenburg, H. Tributsch,** 2001. *J. Electroanal. Chem*. **000**,1 .
[17] **N. Alonso-Vante, H. Tributsch,** 1986. *Nature (London)* **323**,431.
[18] **N. Alonso-Vante, W. Jaegermann, H. Tributsch, W. Hönle, K. Yvon,** 1987. *J. Am. Chem. Soc*. **109**,3251.
[19] **C.Fischer, N.Alonso-Vante, S. Fiechter, H. Tributsch,** 1995. J. *Appl. Electrochem.* **24**,1004.
[20] **O. Solorza-Feria, K. Ellmer, M. Giersig, N. Alonso-Vante,** 1994. *Electrochim. Acta* **40**, 1647.
[21] **N. Alonso-Vante, H. Tributsch, O. Solorza-Feria,**1995. *Electrochim. Acta* **40**, 567
[22] **R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. Hamnett, S. A. Haydock, S. C. Roy,** 1998. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3463.
[23] **S. Duron, R. Rivera-Noriega, M.A. Leyva, P. Nkeng, G. Poillerat, O. Solorza-Feria,** 2000. J. *Solid State Electrochem***. 4**, 70.
[24] **V. Trapp, P. A. Christensen, A. Hamnett,** 1996. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **92**, 4311.

[25] **N. Alonso-Vante, P. Bogdanoff, H. Tributsch,** 2000. *J. Cat*. **190**, 240
[26] **N. Alonso-Vante, I. V. Malakhov, S. G. Nikitenko, E. R. Savinova, D. I. Kochubey,** 2002. *Electrochim. Acta* **47**, 3807.
[27]**N. A. Anastasijevic, Z. M. Dimitrijevic, R. R. Adzic,** 1986. *Electrochim Acta*. **31**, 1125.
[28] **O. Solorza-Feria, S. Duron,** 2002. *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 451.
[29] **W. Vogel, V. Le Rhun, E. Garnier, N. Alonso-Vante,** 2001. *J. Phys. Chem. B* **105**, 5238.
[30] **K. Kinoshita,** 1990. *J. Electrochem. Soc*. **137**, 845.
[31] **S.C. Roy, P.A. Christensen, A. Hamnett, K. M. Thomas, V. Trapp,** 1996. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3073.
[32] **J. Fournier, G.Faubert, J. Y. Tilquin, R. Cote, D.Guay, J. P. Dodelet,** 1997. *J. Electrochem. Soc*. **144**, 145.
[33] **S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga,** 1995. *J. Electrochem. Soc*. **142**, 1409.
[34] **T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm,** 1999. *J. Electrochem. Soc*. **146**, 1296.
[35] **A. Gamez, D. Richard, P. Gallezot, F. Gloaguen, R. Faure, R. Durand,** 1996. *Electrochim. Acta* **41**, 307.
[36] **P. Borthen, B.-J. Hwang, H.-H. Strehblow, D. M. Kolb,** 2000. *J. Phys. Chem. B* **104**, 5078.
[37] **T. J. Schmidt, U. A. Paulus, H. A. Gasteiger, R. J. Behm,** 2001. *J. Electroanal. Chem.* **508**, 41.
[38] **G.M. Swain, B. J. Tatarchuk,** 1993. *J. Electrochem. Soc*. **140**, 1026.
[39] **J. Maruyama, I. Abe,** 2003. *Electrochim. Acta* **00**, 1.
[40] **R.W. Reeve, P. A. Christensen, A. J. Dickinson, A. Hamnett, K. Scott,** 2000. *Electrochem. Acta* **45**, 4237.
[41] **O. Solorza-Feria, F. J. Rodrigez, P. J. Sebastian, R. Rivera,** 1999. *J. New Mat. Electrochem. Systems* **2**,115.
[42] **A. El Hourch, A. Rakotondrainibe, B. Beden, P. Crouigneau, J.-M. Leger, C. Lamy, A. A. Tanaka, E. R. Gonzalez,** 1994. *Electrochim. Acta* **39,** 889 .
[43] **M. Yamana, R. Darby, R. E. White,** 1984. *Electrochim. Acta* **29**, 329 .
[44] **F. Maillard, M. Martin, F. Gloaguen, J.-M. Leger,** 2002. *Eletrochim. Acta* **00**, 1.
[45] **P. J. Sebastian, A. L. Ocampo, J. Moreira,** 2001. *J. New Mat. Electrochem. Systems* **4**,3.
[46] **N. Alonso-Vante, S. Cattarin, M. Musiani,** 2000. *J. Electroanal. Chem*. **481**, 200.
[47] **P. J. Sebastian, F.J. Rodrigez, A. L. Ocampo,** 1999. *J. New Mat. Electrochem. Systems* **2**, 103.
[48] **P. J. Sebastian, F. J. Rodrigez,** 1999. *J. New Mat. Electrochem. Systems* **2**, 107.
[49] **P. J. Sebastian, O. Solorza-Feria, T.Romero, R. Rivera,** 1999. *J. New Mat. Electrochem. Systems* **2**, 111.
[50] F. Ficicioglu, F. Kadirgan, 1998, *J. Electroanal*. 451,95.



Şekil A.1 Karbon tekstil destekli Vulcan XC-72/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin XRD analizi



Şekil A.2 Karbon tekstil destekli elmas tozu/ $Mo_xRu_ySe_z$ katalizör sisteminin XRD analizi spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

6 Eylül 1978 tarihinde İstanbul'da doğdu. İstanbul Özel Alman Lisesini bitirdikten sonra 1997 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne girdi. 2001 yılında buradan mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yüksek lisans eğitimine başladı. Kasım 2001 tarihinden bu yana İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.