

**FARKLI ELEKTROTLARDA METANOL
OKSİDASYONU**

ANYA BEYTAROĞLU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MERSİN
KASIM – 2007**

FARKLI ELEKTROTLARDA METANOL OKSİDASYONU

ANYA BEYTAROĞLU

**Mersin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü**

**KİMYA
Ana Bilim Dalı**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç.Dr. Meltem DÜDÜKCÜ**

**MERSİN
Kasım 2007**

Bu tezin gerek bilimsel içerik, gerekse elde edilen sonuçlar açısından tüm gerekleri sağladığı kanaatine ulaşan ve aşağıda imzaları bulunan biz jüri üyeleri, sunulan tezi oy birliği ile Yüksek Lisans Tezi olarak kabul ediyoruz.

Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Meltem DÜDÜKCÜ

Jüri Üyesi
Prof.Dr. Fatih KÖLELİ

Jüri Üyesi
Prof.Dr. Mehmet ERBİL

Bu tezin Fen Bilimleri Enstitüsü yazım kurallarına uygun olarak yazıldığı Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../.....tarih ve/..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr.Mahir TURHAN
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün bilgiler, şekil, çizelge ve fotoğraflardan kaynak göstermeden alıntı yapmak 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu hükümlerine tabidir.

ÖZ

Bu tez çalışmasında, polianilin (PANi) , poli(o-fenilendiamin) (o-PDA) ile kaplanan ve mikropartiküler platin (Pt) ile modifiye edilerek hazırlanan platin, paslanmaz çelik (SS) ve indiyum kalay oksit (İTO) elektrotların, metanol oksidasyonundaki elektrokatalitik davranışı farklı ortam koşullarında incelenmiştir.

Pt, SS ve İTO elektrotların çıplak halde metanol oksidasyonuna etkileri incelendiğinde, yalnızca Pt'nin etkin olduğu gözlenmiştir. PANi ile kaplanan Pt elektrot metanol oksidasyonunda etkin özellik göstermezken, o-PDA ile kaplanan Pt elektrodun katalitik olarak etkin olduğu belirlenmiştir. Tüm elektrotlar için polimer kalınlığı, ortam sıcaklığı ve metanol konsantrasyonu gibi parametrelerin, metanol oksidasyonundaki etkisi incelenmiştir. Modifiye edilerek hazırlanan İTO ve SS elektrotların yaklaşık modifiye Pt kadar katalitik etki gösterdiği gözlenmiştir.

PANi/Pt ile modifiye edilerek hazırlanan Pt ve SS elektrotların kararlılıkları incelendiğinde, her iki elektrot da benzer davranış göstermiştir. Buna rağmen, Pt/o-PDA/Pt elektrodun, SS/o-PDA/Pt elektrottan daha kararlı olduğu gözlenmiştir. İTO'nun kararlı özellik göstermediği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Metanol oksidasyonu, polianilin, poli(o-fenilendiamin), indiyum kalay oksit, paslanmaz çelik.

ABSTRACT

In this study, the electrocatalytic behavior of platinum (Pt), stainless steel (SS) and indium tin oxide (ITO) electrodes covered by polyaniline (PANi), poly (o-phenylenediamine) (o-PDA) and modified with microparticulate Pt was investigated for methanol oxidation at different medium conditions.

When the effects of bare Pt, SS and ITO electrodes on methanol oxidation were examined it was observed that only Pt was active. It was determined that PANi covered Pt electrode didn't exhibit catalytic activity while o-PDA covered Pt did. The effects of various parameters such as, thickness of polymer film, medium temperature and concentration of methanol on methanol oxidation were investigated for all electrodes. The Pt modified ITO and SS electrodes exhibited catalytic activity almost as much as Pt electrode did.

When it was examined the stability of Pt, SS modified with PANi/Pt, both of these electrodes showed similar behavior. However, Pt/o-PDA/Pt electrode exhibits a better stability than SS/o-PDA/Pt. It was observed that ITO didn't exhibit stability on methanol oxidation.

Key Words: Methanol oxidation, polyaniline, poly (o-phenylenediamine), indium tin oxide, stainless steel.

TEŐEKKÖR

Araştırmamı yönlendiren ve çalışmalarım süresince desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Meltem DÖDÖKCÖ'ye ve Sayın Prof.Dr. Fatih KÖLELİ'ye, yardımlarından dolayı araştırma görevlisi Derya DÖNDAR'a ve Didem BALUN KAYAN'a , her zaman yanımda olan aileme çok teőekkör ederim.

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
ÖZ	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ	3
2.1.1. Kısmi Stasyoner Denge	3
2.1.2. Siklik Voltametri	3
2.1.3. Kronoamperometri	11
2.2. İNDİYUM KALAY OKSİDİN ÖZELLİKLERİ	15
2.3. PASLANMAZ ÇELİĞİN ÖZELLİKLERİ	17
2.4. METANOLLÜ YAKIT HÜCRELERİ	18
2.5. ORTO-FENİLENDİAMİN'İN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	24
2.6. ORTO-FENİLENDİAMİN'İN ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU	24
2.7. ANİLİN'İN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ	29
2.8. ANİLİN'İN ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU	29
3. MATERYAL VE METOT	35
3.1. CİHAZLAR	35
3.2. ELEKTORTLAR	35
3.3. ÜÇLÜ ELEKTROT HÜCRESİ	36
3.4. KİMYASALLAR	36

4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. PLATİN	37
4.1.1. Platin Yüzeyinde Metanol Oksidasyonu	37
4.1.2. Platin Yüzeyinde Polianilin Oluşumu	38
4.1.2. 1. Polianilin film kalınlığının hesaplanması	39
4.1.2. 2. Pt/PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	40
4.1.2. 3. Mikropartiküler Pt ile modifiye edilmiş Pt/PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	41
4.1.2. 3. 1. PANi/Pt yüzeyine ayrıştırılan mikropartiküler Pt'nin miktar hesabı	42
4.1.3. Pt Yüzeyinde Poli(o-fenilendiamin) Oluşumu	43
4.1.3. 1. Poli(o-fenilendiamin) film kalınlığının hesaplanması	44
4.1.3. 2. Pt/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	45
4.1.3. 3. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş Pt/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	46
4.2. PASLANMAZ ÇELİK	47
4.2.1. Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Metanol Oksidasyonu	47
4.2.2. Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Polianilin Oluşumu	48
4.2.2. 1. SS/PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	49
4.2.2. 2. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş SS/PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	50
4.2.3. SS Yüzeyinde Poli(o-fenilendiamin) Oluşumu	51
4.2.3. 1. SS/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	52
4.2.3. 2. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş SS/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	53
4.3. İNDİYUM KALAY OKSİT	54
4.3.1. İndiyum Kalay Oksit (İTO) Yüzeyinde Metanol Oksidasyonu	54
4.3.2. İndiyum Kalay Oksit Yüzeyinde Polianilin Oluşumu	55

4.3.2. 1. İTO/PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	56
4.3.2. 2. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş İTO/PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	57
4.3.3. İTO Yüzeyinde Poli(o-fenilendiamin) Oluşumu	58
4.3.3. 1. İTO/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	59
4.3.3. 2. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş İTO/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi	60
4.4. Pt, SS ve İTO ELEKTROTLARDA POLİMER FİLM KALINLIKLARININ METANOL OKSİDASYONUNA ETKİSİ	61
4.4.1. Polianilin Film Kalınlığının Metanol Oksidasyonundaki Etkisi	61
4.4.2. Poli(o-fenilendiamin) Film Kalınlığının Metanol Oksidasyonundaki Etkisi	62
4.5. METANOL OKSİDASYONUN METANOL KONSANTRASYONUNA BAĞLI DEĞİŞİMİ	63
4.6. YÜKLENEREN Pt MİKTARININ METANOL OKSİDASYONUNA ETKİSİ	65
4.7. SICAKLIĞIN METANOL OKSİDASYONUNA ETKİSİ	67
4.8. PANi/Pt ve o-PDA/Pt ile MODİFİYE EDİLMİŞ ELEKTROTLARIN TARAMA HIZINA BAĞLI DEĞİŞİMİ	69
4.9. KRONOAMPEROMETRİK ÖLÇÜMLER	71
4.9.1. Polianilin Kaplı Elektrotların Kronoamperometrik Ölçümleri	71
4.9.2. Poli(o-fenilendiamin) Kaplı Elektrotların Kronoamperometrik Ölçümleri	72
4.10. MODİFİYE ELEKTROTLARIN KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ	73
4.10.1. PANi/Pt ile Modifiye Edilmiş Elektrotların Kararlılıklarının İncelenmesi	73
4.10.2. o-PDA ile Modifiye Edilmiş Elektrotların Kararlılıklarının İncelenmesi	74

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	80
ÖZGEÇMİŞ	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL	SAYFA
Şekil 2.1. Siklik Voltametri yöntemine göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı	4
Şekil 2.2. Siklik voltamogramda zaman bağı olarak artan potansiyelle ortaya çıkan pikin kalitatif izahı	4
Şekil 2.3. 2.10. eşitliğiyle ifade edilen $P[(E - E^o).n]$ fonksiyonunun grafiği	7
Şekil 2.4. Durağan bir elektrolit içinde bulunan tersinir bir sistemin ilk çevrimde elde edilen siklik voltamogramı	8
Şekil 2.5. a) Kronoamperometride uygulanan gerilim programı b) Elde edilen akım-zaman grafiği	12
Şekil 2.6. o-fenilendiamin molekülü	24
Şekil 2.7. Poli(o-fenilendiamin)'in redoks dönüşüm mekanizması	26
Şekil 2.8. Anilin molekülü	29
Şekil 2.9. Anilin'in sulu ortamda yükseltgenme mekanizması	30
Şekil 2.10. Polianilin'in redoks dönüşüm mekanizması	31
Şekil 2.11. İTO/PANi/Elektrolit sisteminin enerji seviye diyagramının şematik gösterimi	34
Şekil 4.1. Pt elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s	37
Şekil 4.2. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde anilinin Pt yüzeyindeki polimerizasyonu, $v = 20$ mV/s	38
Şekil 4.3. Pt/PANi elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ (—) ve 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol (.....) içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s	40
Şekil 4.4. Pt (.....), Pt/PANi (—), Pt/PANi/Pt (----) elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s	41
Şekil 4.5. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde 0,05 M o-fenilendiamin'in Pt elektrot yüzeyindeki polimerizasyonu, $v = 20$ mV/s	43

Şekil 4.6. Pt/o-PDA elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ (—) ve 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol (---) içerisindeki davranışı, $v= 5$ mV/s	45
Şekil 4.7. Pt (----), Pt/o-PDA (—), Pt/o-PDA/Pt (....) elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v= 5$ mV/s	46
Şekil 4.8. Paslanmaz çelik elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ (—) ve 0,5 M H ₂ SO ₄ +3 M metanol (---) ortamındaki davranışı, $v=5$ mV/s	47
Şekil 4.9. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde anilin SS elektrot yüzeyindeki polimerizasyonu, $v= 20$ mV/s.	48
Şekil 4.10. SS/PANi elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ (....) ve 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol (—) içerisindeki davranışı, $v= 5$ mV/s	49
Şekil 4.11. SS/PANi (—), SS/PANi/Pt (----) elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v= 5$ mV/s	50
Şekil 4.12. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde 0,05 M o-fenilendiamin'in SS elektrot yüzeyindeki polimerizasyonu, $v = 20$ mV/s	51
Şekil 4.13. SS/o-PDA elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ (—) ve 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol (--) içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s	52
Şekil 4.14. SS/o-PDA (—), SS/o-PDA/Pt (---) elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s	53
Şekil 4.15. İndiyum kalay oksit elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ (—) ve 0,5 M H ₂ SO ₄ +3 M metanol (--) ortamındaki davranışı, $v = 5$ mV/s	54
Şekil 4.16. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde anilin indiyum kalay oksit elektrot yüzeyindeki polimerizasyonu, $v = 20$ mV/s	55
Şekil 4.17. İTO/PANi elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ (—) ve 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol (---) içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s	56
Şekil 4.18. İTO/PANi (—), İTO/PANi/Pt (----) elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s	57
Şekil 4.19. 0,5 M H ₂ SO ₄ içerisinde 0,05 M o-fenilendiamin'in İTO elektrot yüzeyindeki polimerizasyonu, $v = 20$ mV/s	58
Şekil 4.20. İTO/o-PDA elektrodun 0,5 M H ₂ SO ₄ (—) ve 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol (---) içerisindeki davranışı, $v= 5$ mV/s	59
Şekil 4.21. İTO/o-PDA (—), İTO/o-PDA/Pt (---) elektrotların 0,5 M H ₂ SO ₄ + 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s	60

Şekil 4.22. PANi/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotların metanol oksidasyonunda elde edilen maksimum akım yoğunluklarının polianilin kalınlığıyla değişimi	61
Şekil 4.23. O-PDA/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotların, metanol oksidasyonunda elde edilen maksimum akım yoğunluklarının poli(o-fenilendiamin) kalınlığıyla değişimi	62
Şekil 4.24. Metanol oksidasyonunda kullanılan Pt ve PANi/Pt ile modifiye edilmiş elektrotların, akım yoğunluğunun metanol konsantrasyonu ile değişimi	63
Şekil 4.25. Metanol oksidasyonunda kullanılan Pt ve o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş elektrotların, akım yoğunluğunun metanol konsantrasyonu ile değişimi	64
Şekil 4.26. Pani/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotlarda, yüklenen Pt miktarına bağlı olarak akım yoğunluğunda meydana gelen değişim	65
Şekil 4.27. o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotlarda, yüklenen Pt miktarına bağlı olarak akım yoğunluğunda meydana gelen değişim	66
Şekil 4.28. Pt ve PANi/Pt ile modifiye edilmiş Pt ve SS elektrotların metanol oksidasyonundaki maksimum akım yoğunluklarının sıcaklığa bağlı değişimi	67
Şekil 4.29. Pt ve o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş Pt ve SS elektrotların metanol oksidasyonundaki maksimum akım yoğunluklarının sıcaklığa bağlı değişimi	68
Şekil 4.30. Pt/PANi/Pt, SS/PANi/Pt ve İTO/PANi/Pt elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde, tarama hızının karekökünün maksimum akım yoğunluğuna bağlı değişimi	69
Şekil 4.31. Pt/o-PDA/Pt, SS/o-PDA/Pt ve İTO/o-PDA/Pt elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H ₂ SO ₄ çözeltisi içerisinde, tarama hızının karekökünün maksimum akım yoğunluğuna bağlı değişimi	70
Şekil 4.32. Pt (4), İTO/PANi/Pt (3), Pt/PANi/Pt (2) ve SS/PANi/Pt (1) elektrotların maksimum akım yoğunluklarının elde edildiği potansiyelde alınan zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi	71
Şekil 4.33. Pt (4), İTO/o-PDA/Pt (3), SS/o-PDA/Pt (2) ve Pt/o-PDA/Pt (1) elektrotların maksimum akım yoğunluklarının elde edildiği potansiyelde alınan zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi	72

- Şekil 4.34. Pt/PANi/Pt ve SS/PANi/Pt elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisinde zamana bağlı akım yoğunluklarındaki değişim 73
- Şekil 4.35. Pt/o-PDA/Pt ve SS/o-PDA/Pt elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisinde zamana bağlı akım yoğunluklarındaki değişim 74
- Şekil 5.1. Farklı elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisindeki akım yoğunluklarındaki değişim 75
- Şekil 5.2. Farklı elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisindeki akım yoğunluklarındaki değişim 77

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

PANi: Polianilin

o-PDA: Poli(o-fenilendiamin)

ITO: İndiyum Kalay Oksit

SS: Paslanmaz Çelik

DMFC: Direct Methanol Fuel Cell

PGM: Puls Galvonostatik Metod

F: Farad

I: Akım

E: Potansiyel

v: Tarama Hızı

D: Difüzyon sabiti

C: Coulomb

c: Konsantrasyon

1. GİRİŞ

Metanol yüksek spesifik enerji yoğunluğuna sahip, yakıt olarak kullanılan bir maddedir. Metanol oda sıcaklığında sıvıdır, ucuz ve hidrojenle (658 kcal) karşılaştırıldığında daha yüksek enerji yoğunluğuna (3800 kcal) sahiptir [1]. Metanolün depolanması, taşınması, hidrojen ve oksijene göre daha kolaydır. Sahip olduğu bu özelliklerden dolayı, günümüzde yakıt olarak kullanılmaya uygun bir malzeme olarak görölmektedir [2].

Günümüzde, metanol yakıt hücreleri üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Metanolün elektrokimyasal oksidasyonunda, çeşitli elektrokatalizörler denenmektedir. Yakıt hücresi, yüksek enerji verimleri nedeniyle günümüzde ticari olarak uygulamaya girebilecek nitelik kazanmıştır. Önceleri yakıt hücreleri geleneksel elektrik santrallerine enerji temin etmek üzere veya ihtiyaç yerinde elektrik üreten jeneratör olarak geliştirilmeye çalışılmış, bu amaçla da fosforik asit yakıt hücreleri, erimiş karbonatlı yakıt hücreleri ve katı oksit yakıt hücreleri üzerinde yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bu cins yakıt hücrelerindeki teknik problemler atık ısıların geri kazanımı teknolojilerindeki gelişmelerle (mikro-türbinler) ilerleme kaydetmiş ve böylece küçük ve orta boy yakıt hücrelerinin geliştirilmesinin oldukça geniş bir elektrik üretim pazarına çözüm yaratacağı sonucuna ulaşılmıştır. Son yıllarda proton iletebilen polimerik yapıya sahip membranların yakıt hücrelerinde verimli bir şekilde kullanımı bu teknolojilerde devrimsel bir değişim meydana getirmiş, özellikle taşınabilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve uygulanmasında alternatif bir teknoloji olmuştur [3].

Yakıt hücreleri, geleceğin en önemli enerji kaynaklarından biri olacaktır. Hidrojen- oksijen yakıt hücreleriyle kıyaslandığında, DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) çok daha avantajlıdır. Metanol yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve çok kolay bir şekilde sadece fosil enerjiden değil (yağ, kömür, doğal gaz), aynı zamanda biyokütleden de (ağaç, tarım ürünleri) elde edilmektedir. Bundan dolayı, metanol hem hava kirliliğini hem de petrole bağımlılığı önemli ölçüde azaltmaktadır. Metanol oda koşullarında sıvıdır. Kolayca taşınır, depo edilir, dağıtılır. Bu yüzden

DMFC büyük araçlarda kullanıldığı gibi, mobil telefonlar, kameralar, bilgisayarlar gibi küçük elektronik aygıtlarda da kullanılmaktadır [1].

DMFC'nin pratik kullanımında iki problem vardır. Bunlar, anodik katalizin düşük aktivitesi ve metanolün anottan katoda direk geçişidir. İkinci problem, anot ve katot arasındaki konsantrasyon farkından çıkmaktadır. Bu durum, modifiye edilmiş proton değişimli membran kullanılarak ve düşük metanol konsantrasyonu ile azaltılabilir. İlk problemin nedeni de katalizin yarı zehirlenmesinden kaynaklanmaktadır. Pt, organik moleküllerin oksidasyonu için gereklidir. Buna rağmen, metanolün ara ürünleri (CO_{ad}) Pt katalizörünü zehirlemektedir. Bu olayı engellemek için birçok çalışma yapılmaktadır [4].

AMAÇ: Bu çalışmada, platin, paslanmaz çelik (SS) ve indiyum kalay oksit (İTO) elektrotların, metanol oksidasyonuna karşı davranışları incelenecektir. Elektrotların yüzeyleri, polianilin ve poli-o-fenilendiamin ile kaplanıp, Pt mikropartikülleri ile modifiye edilecektir. Bu modifiye elektrotların, metanol oksidasyonunda elde edilen akım yoğunluklarına, metanol konsantrasyonunun, polimer film kalınlığının ve sıcaklığın etkisi incelenecektir. Her bir elektrodun, metanol oksidasyonunda maksimum akım yoğunluğuna denk gelen potansiyel değerinde, kronoamperometrik ölçümleri alınacaktır. Elde edilen elektrotların kararlılıklarının belirlenmesi için de, modifiye elektrotların akım yoğunluklarının zamana bağlı değişimi gözlemlenecektir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. ELEKTROKİMYASAL KARAKTERİZASYON YÖNTEMLERİ

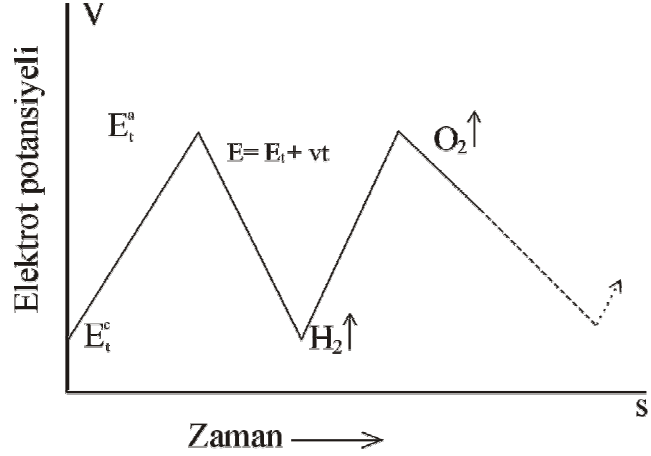
2.1.1. Kısmi Stasyoner Denge

Akım, potansiyel ve konsantrasyonun aniden değiştirilmesi sonucu elektrotlarda mevcut olan denge (stasyoner durum) bozulur ve sistemin tekrar dengeye gelebilmesi için en iyi Şartlarda bile belli bir sürenin geğmesi gerekir. Oysa parametrelerin yavaş değiştirilmesi sonucu sistem kısmen de olsa denge durumuna doğru yaklaşacaktır. Ara durumlarda özellikle sisteme dışardan etki ederek, örneğin zamana bağlı olarak, lineer (potansiyodinamik yöntem) veya sinüs Şeklindeki potansiyelin verilmesi sonucu elektrotlarda kısmi stasyoner durumun ortaya çıkması sağlanabilir [5].

2.1.2. Siklik Voltametri

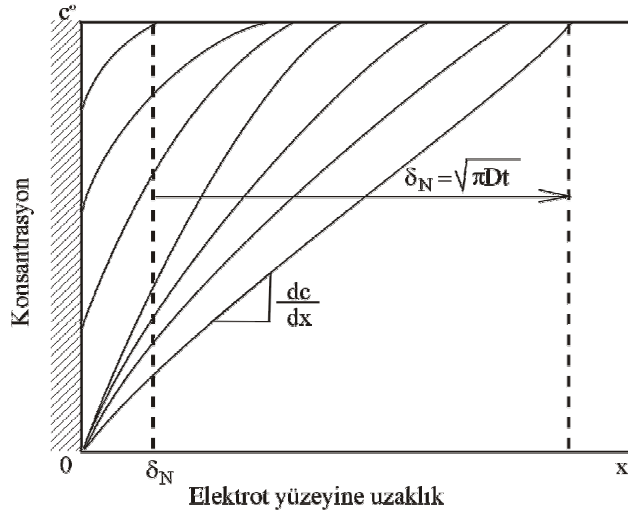
Siklik voltametri de, ęalıřma elektroduna üçgen Şeklinde zamana bağlı olarak potansiyel sinyali gönderilir (Şekil 2.1) ve bir X-Y yazıcısıyla potansiyel zaman diyagramı kaydedilir. ęalıřma elektroduna verilen potansiyel belli bir alan içinde hem ileri hem de geriye doğru olabilecektir. Bunun için “potentiometer” adı verilen potansiyel tarayıcı cihaz kullanılır [5].

Sulu çözeltilerde potansiyel uç noktalarının, katodik kesimde hidrojen, anodik kesimde de oksijen çıkışına kadar uzanması oldukça pratiktir; bu gazların çıkmasıyla elektrot yüzeyinde olabilecek kirlilikler uzaklaştırılmaktadır [5].



Şekil 2.1. Siklik Voltametri yöntemine göre çalışma elektrodundaki potansiyel-zaman diyagramı [5].

Basit reaksiyonlar için siklik voltamogramda ortaya çıkacak pikin parametreleri hesaplanabilir. Bu durumda elektrotlardaki reaksiyonlar önce difüzyon daha sonra da yük geçişi etkisiyle oluşan tipten olmalıdırlar. Yalnız bu reaksiyonlarda, adsorpsiyonun elektrodun çeşitli şekillerde kaplanmasına etkisi de söz konusuysa, o zaman bir voltamogramın yorumu zorlaşacak veya imkansız hale gelecektir. Şekil 2.2' de zamana bağlı olarak lineer artan bir potansiyel ile ortaya çıkan bir dalganın kalitatif izahı gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Siklik voltamogramda zamana bağlı olarak artan potansiyelle ortaya çıkan pikin kalitatif izahı [5]

Yukarıda belirtilen şartlarda bir oksidasyon pikinin ortaya çıkması, reaksiyona giren maddelerin oksidasyon potansiyellerine ulaşılmasından sonra, elektrot yüzeyindeki konsantrasyonun, c^s , artan potansiyele bağlı olarak reaksiyon sonucu $c^s = c^o$ dan $c^s = 0$ düzeyine düşmesiyle açıklanacaktır. Bu arada difüzyon tabakası gelişmeye başlayıp, akım şiddeti üzerinde etkili olacaktır [5].

$$\delta_N = \sqrt{\pi Dt} \quad \text{ile akım şiddeti} \quad (2.1)$$

$$j = nF \left. \frac{dc}{dx} \right|_{x=0} \text{ gereği maksimum düzeyden geçecektir.} \quad (2.2)$$

$S_{ox} + ne^- \rightleftharpoons S_{red}$ reaksiyonunda migrasyon olmaksızın potansiyelin bir sefer dönüşüm yaptığı düşünülerek, teorik açıklamalar için aşağıdaki eşitliklerin çözülmesi gerekir ($\frac{\delta E}{\delta t} = \text{negatif} = \text{katodik dönüşüm ve } n = m$) [5].

$$\frac{\partial c_{ox}}{\partial t} = D_{ox} \left(\frac{\partial^2 c_{ox}}{\partial x^2} \right) \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial c_{red}}{\partial t} = D_{red} \left(\frac{\partial^2 c_{red}}{\partial x^2} \right) \quad (2.4)$$

Gerek anodik gerekse katodik şartlar için ek olarak

$$j = -nFD_{ox} \left(\frac{\partial c_{ox}}{\partial x} \right)_0 = nFD_{red} \left(\frac{\partial c_{red}}{\partial x} \right)_0 \quad (2.5)$$

geçerlidir. Çözüm için, reaksiyonun başlangıcında S_{red} olmadığı kabul edilirse

$$\begin{aligned} t = 0, \quad x \geq 0 : c_{red} &= c_{red}^o ; c_{ox} = 0 \\ t \geq 0, \quad x \rightarrow \infty : c_{red} &= c_{red}^o ; c_{ox} = 0 \end{aligned} \quad (2.6)$$

olacaktır. Diğer bir şart yük geçişinin hızı olacaktır. Bu durumda iki alternatif ortaya çıkmaktadır:

a) Yük geçişi engelini olmadığı durum

Yük geçişinde engel bulunmadığı zaman, uygulanan potansiyel, elektrot yüzeyindeki denge konsantrasyonunu Nernst eşitliğine göre oluşturacaktır [5].

$$v = \frac{dE}{dt} \quad \text{ve} \quad E = E_t + vt \quad \text{ile} \quad (2.7)$$

(E_t = potansiyelin dönüm noktasındaki değeri)

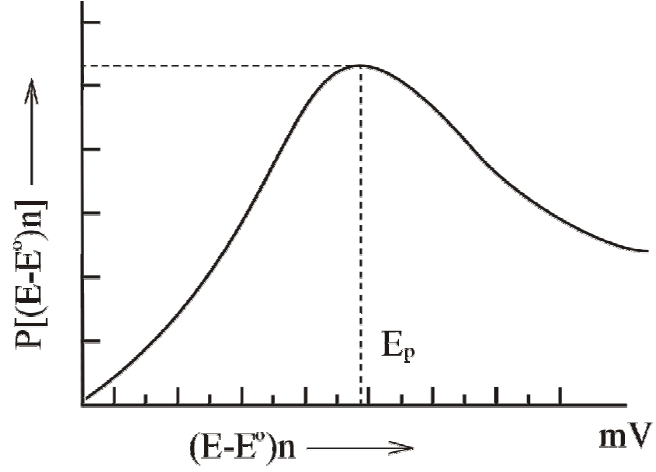
$$E = E_t + vt = E^o + \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{c_{ox}^s}{c_{red}^s} \right) \quad \text{olacak ve ilave bir şart ile} \quad (2.8)$$

$$x \geq 0, t > 0 : \left(\frac{c_{red}^s}{c_{ox}^s} \right) = \exp \left[\frac{nF (E = E_t + vt - E^o)}{RT} \right] \quad \text{bulunacaktır.} \quad (2.9)$$

2.3 ve 2.4 numaralı diferansiyel eşitliklerin çözülmesi sonucu $S_{ox} + ne^- \rightleftharpoons S_{red}$ reaksiyonu için akım şiddeti-potansiyel veya akım şiddeti-zaman fonksiyonu elde edilir.

$$j = nF \left(\frac{nFD_{red}}{RT} \right)^{1/2} \cdot c_{red} \cdot v^{1/2} \cdot P[(E - E^o) \cdot n] \quad (2.10)$$

Şekil 2.3' de verilen grafikte, P akım şiddetine ait maksimum gösterilmektedir.

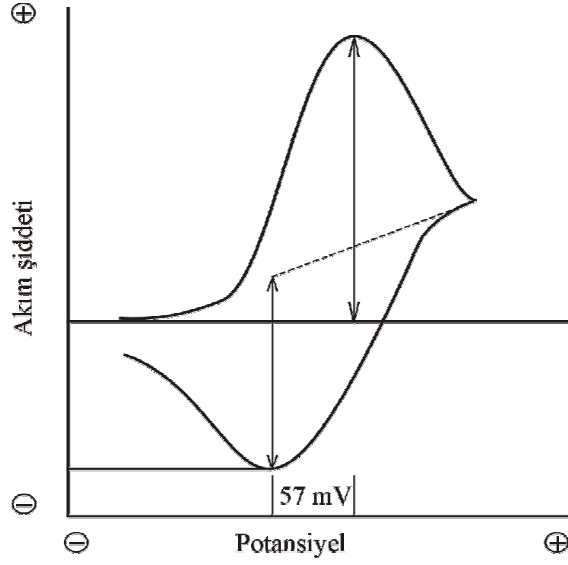


Şekil 2.3. 2.10. eşitliğiyle ifade edilen $P[(E - E^0).n]$ fonksiyonunun grafiği [5].

Bir tek elektron geçişinin olduğu durumlarda grafiğin maksimumu (pik potansiyeli) 25°C de tarama hızına (v) bağımlı olmayacaktır. Dolayısıyla pik potansiyeli reaksiyona ait olan E^0 değerinden $28,5$ mV daha negatif olacaktır. Bu potansiyele denk düşen P değeri $0,4463$ dür. Maksimum düzeydeki akım şiddeti, j_{\max} eldeki sabitlerle

$$j_{\max} = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot (D_{red})^{1/2} \cdot c_{red}^0 \cdot v^{1/2} \quad (2.11)$$

formülüyle ifade edilebilecektir. Deneysel olarak $v^{1/2}$ ile akım şiddetinde bir artış gözlenir. Pik potansiyelinin aşılmasından kısa bir süre sonra potansiyel geriye çevrilecek olursa, örneğin yükseltgen maddenin tekrar aynı akım şiddetiyle indirgendiği gözlenir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Durağan bir elektrolit içinde bulunan tersinir bir sistemin ilk çevrimde elde edilen siklik voltamogramı [5]

$n = 1$ için anodik ve katodik dalgalar arasındaki pik potansiyeli farkı 57 mV olacaktır. Eğer, reaksiyon sonrası ortaya çıkan maddelerden biri kimyasal bir reaksiyon sonucu başka maddelere dönüşerek ortamdan uzaklaşıyorsa, karşıtı olan elektrokimyasal reaksiyona denk düşen pikin akım şiddeti azalacaktır. Bu yolla değişik kinetik incelemeler yapmak mümkün olacaktır [5].

Potansiyel tarama hızı v 'nin hızlı değişimi ile daha önce belirtilen 2.8 numaralı eşitlikteki şart yerine getirilemeyeceği için anodik ve katodik dalgalar arasındaki mesafe 57 mV şartına da uymayacak ve büyüyecektir.

b) Yük geçişi engelini bulduğu durum

Difüzyon ile yük geçişindeki engel durumunun etkileşmesi halinde de, potansiyelin zamana bağlı olarak değişmesiyle akım şiddetinde bir maksimum seviyenin ortaya çıkması beklenir. Yük geçişi engelini bulmadığı durumda pik maksimumunun yeri potansiyel açısından sabit idi. Buradaysa tarama hızına bağlı olarak pik maksimumunun yeri de değişmektedir. (Şekil 2.2'de belirtilen elektrot yüzeyindeki konsantrasyon dengeleri 2.8 numaralı eşitliğin gerektirdiği hızda

gerçekleşmeyecektir). Diğer taraftan yük geçişi faktörü α' nın da akım şiddetiyle ilgili eşitlikte yer alması gerekmektedir [5].

S_{ox} maddesinin indirgendiği reaksiyon tekrar ele alınacak olursa (geri yönlü reaksiyon ihmal edilsin), indirgenme hızı için

$$v_{red} = -\frac{j}{nF} = c_{ox(x=0)} \cdot k_{ox}^- \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_t - vt)\right] \quad (2.12)$$

olur. v_{red} her t zamanı için, elektroda gelerek reaksiyona giren maddelere ait olacaktır. Bunun sonucu olarak ortaya çıkan yeni şartlarla

$$t > 0, x = 0 : D_{ox} \left(\frac{\partial c_{ox}}{\partial x} \right)_0 = c_{ox} \cdot k_{ox}^- \exp\left[-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E_t - vt)\right] \quad (2.13)$$

olacaktır. 2.3 ve 2.4 nolu diferansiyel eşitliklerin bu şartlar altında çözülmesi sonucu

$$j = \left(\frac{\pi(1-\alpha)nFvD_{ox}}{RT} \right)^{1/2} \cdot nFc_{ox}^o \cdot Q\left(\frac{(1-\alpha)nFvt}{RT}\right) \quad (2.14)$$

elde edilir. Bu eşitlikteki Q fonksiyonu, P fonksiyonu gibi bir gidişata sahiptir. 25°C da akım şiddetindeki maksimum için (Q=0.282)

$$j_{max} = 3,01 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot [(1-\alpha)D_{ox}]^{1/2} \cdot c_{ox}^o \cdot v^{1/2} \quad (2.15)$$

bulunur. j_{max} nin değerindeki değişme yük geçişi engelini bulduğu durumundaki gibi olmakla beraber, burada bir de $(1-\alpha)^{1/2}$ faktörü ortaya çıkmaktadır. Örneğin v nin on kat artmasıyla, E_p değerinde 30 mV luk bir sapma hesaplanmaktadır [5].

Siklik voltametriye ortaya çıkması beklenen piklerin kalitatif analizi mümkündür. Voltamogramlardaki pik maksimumlarının konsantrasyona, difüzyon

sabitine ve potansiyel tarama hızına bağlı olduğu dikkati çekmektedir. Yalnız, difüzyon ile yük geçiş parametreleri kıyaslanabilir durumdaysalar tarama hızına olan bağımlılık ihmal edilebilecek kadar küçülecektir. Yük geçişinin hızlı olduğu durumlarda pik potansiyelinin yeri sabit olacaktır. Yük geçişinin engelli olduğu durumlarda pik potansiyelinin yeri, tarama hızına bağlı olarak deėiőecek, ileri ve geriye doğru olan piklerin kıyaslanması sonucu elektrotlardaki kimyasal reaksiyonların kinetik parametreleri de elde edilebilecektir [5].

2.1.3. Kronoamperometri

Durgun bir çözeltilerde çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına, incelenen sistemin voltamogramında plato bölgesinde sabit bir gerilim değeri uygulanırsa, (Şekil 2.5a) basit bir elektrot tepkimesi için zamanın karekökü ile azalan bir akım oluşur (Şekil 2.5b). Uygulanan sabit bir gerilimde akımın zamanla değişiminin ölçüldüğü bu yöntem, kronoamperometri adını alır ve bu yöntemde akım zaman ilişkisi Cottrell eşitliği olarak bilinen,

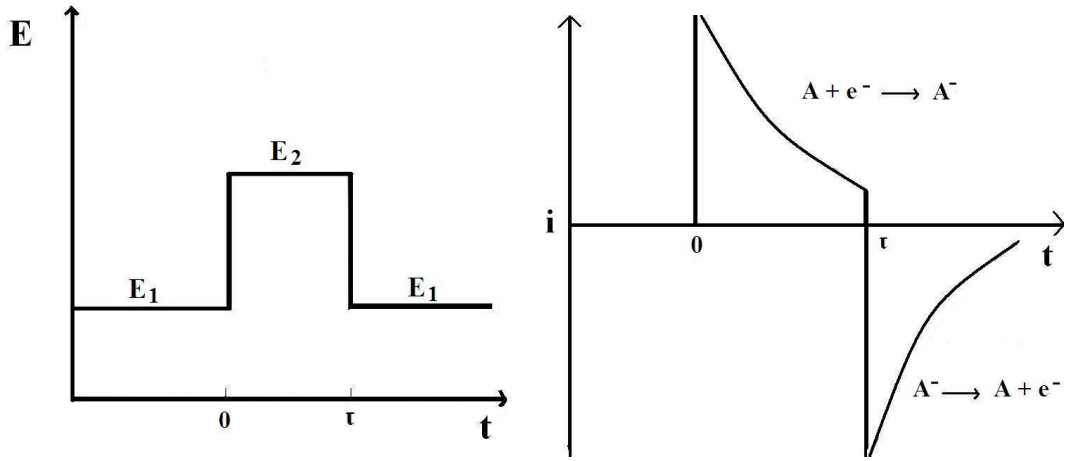
$$i_{s,k} = nFAC_Y \frac{D_Y^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (2.16)$$

eşitliği ile verilir. Eşitlikte, i faradaik akımı, n alınıp verilen elektron sayısını, F faraday sabitini, D difüzyon katsayısını, C madde konsantrasyonunu, t zamanı göstermektedir [6].

Herhangi bir τ zamanında elektroda uygulanan gerilim değeri birdenbire başlangıç gerilim değerine düşürülürse (Şekil 2.5a), t süresi içinde elektrot tepkimesi ile oluşan ürünün geri yükseltgenmesi nedeniyle anodik akım oluşur (Şekil 2.5b). Geri çevirmeli kronoamperometri adını alan bu uygulamada ölçülen akımın zamanla ilişkisi,

$$i_{s,a} = \frac{nFAD_Y^{1/2}C_Y}{\pi^{1/2}} \left[\frac{1}{(t-\tau)^{1/2}} - \frac{1}{t^{1/2}} \right] \quad (2.17)$$

eşitliği ile verilir [6].



Şekil 2.5. a) Kronoamperometride uygulanan gerilim programı b) Elde edilen akım-zaman grafiği [7].

Kronoamperometri, tek bir basamak boyunca sistemde meydana gelen akım-zaman olaylarını incelemektedir. Şekil 2.5a'da E_1 'den E_2 'ye geçiş durumu, ileri yöndeki basamağı göstermektedir. t süresindeki bölge, elektrot yüzeyinde reaksiyonun gerçekleştiği ve indirgenme ürünlerinin oluştuğu bölgedir. t süresinden sonra, potansiyel E_1 'e döner ve bu bölgede sadece oksidasyon formları görülmekte, anyon radikalleri oluşmamaktadır. Şekil 2.5b'de ise tüm bu durumlar gerçekleşirken, akımın zamanla nasıl değişeceği görülmektedir [7].

Kronoamperometri deneylerini sadece oksidasyon ya da sadece redüksiyon basamağında gerçekleştirip, diğer basamak ihmal edilebilir. Bu şekilde gerçekleştirilen deneylere, tek potansiyel basamaklı kronoamperometri denir [7].

Her ne kadar temeldeki deneyler, akımın zamanın ya da potansiyelin bir fonksiyonu olarak incelenmesine dayansa da, bazı deneylerde bu diyagramların integrallerinin alınarak hesaplamalar yapılmaktadır. Akım-zaman diyagramının integrali, geçen yük miktarının bir büyüklüğü olduğuna göre, bu şekilde yapılan deneylere Kronokulometri adı verilmektedir [7].

Kantitatif bilgilere ulaşmak için de bir teorinin ve matematiksel eşitliklerin oluşturulması gerekmektedir. Aynı kimyasal kompozisyona sahip, büyüklükleri

birbirine yakın fakat farklı yüklerdeki maddelerin çözelti içindeki davranışları, difüzyon katsayılarının belirlenmesi ile daha kolay karakterize edilebilir. Bileşiklerin elektrokimyasal reaksiyonlarına ait difüzyon katsayısı, kronoamperometri ile hesaplanabilir [7]. Zamanın bir fonksiyonu olarak faradaik akımın büyüklüğü, Eşitlik 2.18’de gösterilmiştir.

$$i = 2\pi nFDCr \left[1 + \frac{r}{\sqrt{\pi Dt}} \right] \quad (2.18)$$

Eşitlikte, i elektrot yüzeyinde oluşan faradaik akım, n redoks reaksiyonunda alınan ya da verilen elektron sayısı, F faraday sabiti, D difüzyon katsayısı, C madde konsantrasyonu, t zaman ve r elektrot yarıçapını ifade etmektedir. Eşitlikteki zamandan bağımsız terim ($2\pi nFDCr$), steady-state akım-zaman davranışını gösterir. Eşitlikteki zamana bağımlı terim ($1 + \frac{r}{\sqrt{\pi Dt}}$), bileşiğin elektrot yüzeyine doğrusal difüzyonunu gösterir. Kısa deney sürelerinde, $\frac{r}{\sqrt{\pi Dt}} \geq 1$ olacak ve zamana bağlı terim, zamandan bağımsız terim ile birleştirilebilecektir. Bu durumda eşitlik 2.18, Cottrell eşitliği olarak da bilinen eşitlik 2.19 şeklinde düzenlenir.

$$i = \frac{2\pi r^2 nFDC}{\sqrt{\pi Dt}} \quad (2.19)$$

Mikro elektrotlarda, reaksiyon süresinin artışıyla, zamana bağlı terimin değeri birden daha küçük değerlere ulaşmaktadır ($\frac{r}{\sqrt{\pi Dt}} < 1$). Böylece uzun deney süresinde, elektrot yüzeyinde oluşan faradaik akım, Eşitlik 2.20’de olduğu gibi sadece zamandan bağımsız terimle ifade edilebilir [7].

$$i = 2\pi nFDCr \quad (2.20)$$

Tersinir elektrot prosesinde Nerst eşitliğinin uygulanabilirliği eşitlik 2.21’de verilmiştir.

$$i = F A k^0 \left[C_0 e^{-\alpha F (E - E_0)} - C_R e^{(1-\alpha) F (E - E_0)} \right] \quad (2.21)$$

Tersinmez reaksiyonlar için yukarıdaki denklemde ifade edilen terimlerin bir bölümü sıfıra gitmektedir. Örneğin bir oksidasyon reaksiyonu için, ileri yöndeki reaksiyon dikkate alınacak ve tersinmez bir reaksiyon söz konusu olduğundan C_R giderek tükenecek ve içinde bulunduğu matematiksel ifade sıfıra yaklaşacaktır. Dolayısıyla tersinmez bir oksidasyon reaksiyonunda, yukarıdaki akım eşitliği aşağıdaki hali alacak ve hem α 'nın hemde k^0 'ın etkisi görülecektir [7].

$$i = F A k^0 \left[C_0 e^{-\alpha F (E - E_0)} \right] \quad (2.22)$$

Amperometrik ölçümlerde, büyük genlik basamaklarında, sınır akımının elde edildiği potansiyele ulaşılması veya küçük genlik potansiyel değişimleri ile bu potansiyel düzeyine ulaşılması sistemi etkilemektedir. Eğer büyük adımlarda kütle transfer limiti bölgesine ulaşırsa, bu potansiyelde yüzey konsantrasyonu sıfıra gider ve akım kütle transferine bağlı olarak değişir. Yani elektrot kinetiğinin akım üzerine etkisi olmaz. Akımda, potansiyel yerine daha çok kütle transferine bağlı olarak değişeceğinden, beklenen i-E davranışı elde edilmemektedir. Eğer sınır akım değerine, daha küçük genliklerde ulaşırsa, her iki redoks formu daha net gözlenebilir, denge potansiyeli oluşabilir ve akım ile potansiyel birbiri ile daha kolay ilişkilendirilebilir. Akımın potansiyelden bağımsız olarak değişimi, gerek kronoamperometride gerek kronokulometride istenilen bir durum değildir [7].

Küçük genlik artışları ile kronoamperometrik ölçüm alınması, tamamen amaca yöneliktir. Eğer sınır akımı yada kütle transfer limiti bölgeleri ile ilgileniliyorsa, ayrıca hız sabitleri hesaplanılacaksa, küçük genlik artışlarını seçmek gerekmektedir. Eğer istenilen difüzyon katsayısıysa, bu basamakları uygulamadan tek genlik uygulayarak kronoamperometrik ölçüm yapılabilir ve elde edilen i-t diyagramının eğiminden, Cottrell eşitliği yardımı ile difüzyon katsayısına gidilebilir [7].

Kısaca, kronoamperometri elektrot potansiyelinin basamaklı olarak değiştirildiği ve uygulanan bu basamak boyunca akımın zamana bağlı olarak değişiminin incelendiği elektrokimyasal bir tekniktir. Bu tekniği kullanarak, n (reaksiyonda aktarılan elektron sayısı), elektrodun yüzey alanı ve D 'yi (difüzyon katsayısı) hesaplamak mümkündür. Ayrıca reaksiyon mekanizması ve kinetiği ile ilgili de fikir elde edilebilmektedir. Kronoamperometri, yapılan çalışmaların pek çoğunda D 'nin hesaplanmasına yönelik kullanılmaktadır. Siklik voltametriden farklı olarak tek deney ile bu sonuçlara ulaşabilmek kronoamperometrinin avantajlarından [7].

2.2. İNDİYUM KALAY OKSİDİN ÖZELLİKLERİ (İTO)

Yarı iletken malzemeler, günümüzde pek çok alanda kullanılmaktadır. Bu maddelerden indiyum kalay oksit (İTO), geniş bant aralığına sahip (3,5 eV), n-tipi bir yarı iletken oksittir. İTO ince filmler $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ gibi düşük dirence ve görünür bölgede % 80 gibi yüksek optik geçirgenliğe sahiptir. Bu nedenle İTO ince filmler, güneş pilleri, elektrolüminesans ve sıvı kristal ekranlar gibi opto-elektronik cihaz alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadırlar [8].

İndiyum kalay oksit filmleri infrared bölgesinden uzakta çok iyi yansıtıcıyken, infrared bölgesinin yakınında ve görünür bölgede transparan özellik göstermektedir [9].

İndiyum kalay oksidin iletken ve transparan özellik göstermesi, substrat ile sağlam bir yapı oluşturması, araştırmacıların dikkatini çekmiş ve bu madde üzerine bir çok çalışma yapılmıştır.

Uygun ölçüde yüksek iletkenliğe ve geçirgenliğe sahip film elde etmek için İTO filmler, buharlaştırma, sıçratma, iyon kaplama, spre, piroliz gibi yöntemlerle biriktirilmektedir[8].

Kalay ile doplanmış indiyum oksit filmler, saydam iletken kaplama (TCO) yapımında kullanılmaktadır. İnce film tabakaları, elektron ışın buharlaşması veya sıçratma ile biriktirilebilmektedirler. Kalayla doplanmış indiyum oksit (İTO) filmler, indiyum oksidin (İO) yığın haldeki yapısını korumaktadır. Tane boyutu tipik olarak 40 ila 60 nm arasında değişmektedir.

İTO filmlerin direkt optik bant genişlikleri genellikle 3,75 eV'dan büyüktür. Görünür bölgede ve yakın IR bölgede optik geçirgenlik oldukça yüksektir ve yansıma foton kaybının başlıca nedenidir. Görünür bölgede absorpsiyon tipik olarak % 2'dir. Çeşitli araştırmalarda elde edilen sonuçlara göre görünür bölgede refraktif indeks 1,8 ve 2,1 olmak üzere aynı zamanda belirgin bir saçılma göstermektedir. n aynı zamanda özellikle sıcaklık olmak üzere, biriktirme şartlarına bağlıdır. Yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarından dolayı bu filmler 1,2 -1,6 seviyesinde plazma kenarına ve yüksek mobilitelerinden kaynaklanan ve hızla artan IR yansıma faktörüne sahiptirler. IR yansıma faktörü yüksektir, dolayısıyla düşük termal emisyonuna sahiptirler [8].

İTO filmlerin optik ve elektronik özellikleri yüksek oranda biriktirme parametrelerine ve buharlaştırmada kullanılan malzemenin başlangıç kompozisyonuna bağlıdır. Biriktirilmiş film tabakaların iletkenliği sağlaması açısından yüksek yük taşıyıcı yoğunluğuna sahip olması gerekmektedir. Bu taşıyıcılar, serbest elektronlar ve oksijen boşluklarıdır, bunların oranındaki artış absorpsiyona neden olmaktadır. Yüzey direnci 10 Ω .cm ve görünür bölgedeki geçirgenlik % 80'in üzerinde olabilir. % 90'a yakın bir geçirgenlik elde etmek istenirse yüzey direnci 100 Ω .cm'nin üzerinde olmalıdır [8].

2.3. PASLANMAZ ÇELİĞİN ÖZELLİKLERİ

Demir gibi aktif metallere, oksijenle kolay etkileşerek yüzeyin pasifleşmesini sağlayan krom gibi elementler eklenerek çelikler elde edilir. Bu oksitlerle demir yüzeyinin pasifleşmesi sağlanabilmektedir. Krom demirden daha aktif bir metaldir ($E^{\circ}_{\text{Fe}+2/\text{Fe}(k)} = -440 \text{ mV}$, $E^{\circ}_{\text{Cr}+3/\text{Cr}(k)} = -744 \text{ mV}$). Bu nedenle demire göre oksijenle daha kolay etkileşmektedir. Havadaki oksijen paslanmaz çeliklerde demir atomlarından daha önce krom atomları ile birleşerek krom (III) oksit tabakası oluşturmaktadır. Oluşan bu oksit tabakasının altında çelik, oksijenin etkisinden kurtulmuş olur. Bu koruyucu tabakanın kolayca ve arızasız oluşumu için çelik temiz olmalıdır ve yüzeyin düzgün ve pürüzsüz olması gerekmektedir [10].

Paslanmaz çelikte, kromun en az % 12 miktarında olması ve çelikte homojen olarak dağılması gerekmektedir. Yüksek karbonlu çelikte kromun dağılması düzgün şekilde olmaz. Karbon genel olarak kromun büyük bir miktarını krom karbür şeklinde bağlar. Bu şekilde ana kitleden krom çeker ve krom miktarı % 12'nin altına düşerek çeliğin korozyona dayanma özelliğini kaybeder [10].

Paslanmaz çeliklere yüksek sıcaklığa dayanımını arttırıcı elementler katılarak, paslanmaz çeliklerin sıcak ortamlarda kullanımına olanak sağlanmıştır. Yüksek sıcaklığa dayanımlı çeliklerde alaşım esaslı olarak en az % 13-16 nikel içermelidir [10].

Paslanmaz çelik günümüzde bir çok alanda kullanılmaktadır. Paslanmaz çelikten yapılmış malzemelerin tüketimi, gelişmiş ülkelerde yıllık en yüksek artış hızına sahip ürünlerden bir tanesidir. Paslanmaz çelik malzeme ilk yatırım tutarını yükseltmekte fakat uzun vadede çok büyük tasarrufa imkan vermektedir.

2.4. METANOLLÜ YAKIT HÜCRELERİ

Tüm yakıt pilleri içerisinde doğrudan metanol yakan yakıt pilleri (DMFC), üzerinde en çok çalışma yapılan ve özellikle elektrikle çalışan arabalarda kullanılmak üzere en ümit vaat eden güç kaynağı olma özelliğine sahiptir. Bunun nedeni, metanolün kolay depolanan ve biyokütleden elde edilebilen bir sıvı yakıt olması ayrıca DMFC'nin düşük sıcaklıklarda (<100 °C) çalışabilmesidir [4].

DMFC'nin geliştirilmesine yönelik yapılan tüm çalışmalara rağmen, hala verimini ve güç yoğunluğunu azaltan problemler vardır. Metanol/oksijen yakıt pilinin tersinir hücre potansiyeli (1,21 V), hidrojen/oksijen yakıt pilinin tersinir hücre potansiyeline (1,23 V) çok yakındır. Fakat çalışma koşullarında, metanol/oksijen yakıt pilinin çıkış voltajı iki ana problem nedeniyle çok daha düşüktür (yaklaşık 0,5 - 0,6 V). Bu problemlerden ilki, metanolün membrandan sızmasıdır. Bu sızma, oksijenin yer aldığı katotta karma potansiyele sebep olur ve bu da katot potansiyelini azaltır. İkincisi de, anottaki metanol oksidasyonunun nispeten yavaş olması ve bunun da yüksek aşırı gerilim oluşumuna sebebiyet vermesidir [4].

Metanolün elektrooksidasyonu üzerine yıllardır birçok çalışma yapılmaktadır. Yapılan bu çalışmalarda, en verimli katalizörler platin esaslı olmuştur. Fakat burada da en büyük problem, Pt üzerinde metanol oksidasyonunun kendi kendini zehirleyen bir reaksiyon olmasıdır. Bunun nedeni de oksidasyon sonucunda oluşan CO_{ads} 'in Pt yüzeyine adsorplanmasıyla, aktif yüzeyleri bloke etmesidir. Bu yüzden, anodik aşırı gerilim oluşmakta ve hücre çıkış voltajı düşmektedir. Bu nedenle metanol oksidasyonunun akım yoğunluğunu yükseltmek için, kullanılan elektrotların yüzeyi modifiye edilmelidir [4]. Bu amaçla, Pt esaslı alaşımlar ya da farklı metal atomları (kalay, bakır, kadmiyum v.b.) ile modifiye edilmiş Pt elektrotlar gibi bimetalik katalizlerin kullanımı iyi bir çözümdür. Pt elektrodun performansını arttırmak için kullanılan diğer bir yöntem de, uygun iletken destek yüzeyine küçük parçacıklar halinde katalizlerin dağılımı ile aktif yüzey alanının artırılmasıdır [4].

1970'lerin ortalarından beri Pt üzerinde metanolün elektrooksidasyonunu geliştirmek için, Pt üzerine ikinci bir metal ilave edilerek katalizör yüzeyinin modifikasyonu araştırılmaktadır. Bu araştırmalar sonucunda platin-rutenyum ikilisi, metanol oksidasyonu için en iyi katalizör olarak kabul edilmiştir. Rutenyum, Pt yüzeyinde oksit yapılı türler oluşturarak, adsorblanmış karbon monoksitlerin oksidasyonu için ilave aktif siteler meydana gelmesini sağlamakta ve Pt'nin metanol oksidasyonundaki aktivitesini artırmaktadır. Ancak yine de ölçülen aktiviteler pratik yakıt uygulamaları için oldukça düşük değerlerde kalmaktadır. Bu nedenle, araştırmalar alternatif katalizör malzemelerinin geliştirilmesine yönelmiştir. Son yıllarda, metanolün elektrooksidasyonunda alternatif katalizör malzemeleri olarak metal oksitlerin kullanımı da ilgi çeken konulardan biridir [4].

Metal oksitlerin metanol oksidasyonunda tercih edilmelerinin en önemli nedeni, bir dehidrojenasyon reaksiyonu olan metanol oksidasyonu sırasında açığa çıkan hidrojeni, Pt yüzeyinden uzaklaştırabilmeleridir. Böylece, Pt yüzeyindeki metanol dehidrojenasyonu daha düşük aşırı gerilimde gerçekteşmektedir. Ayrıca oksitlerin oksofilik yapıda olmaları, reaksiyon bölgelerine kuvvetle adsorblanan reaksiyon ara ürünlerinin bu bölgelerden uzaklaşmasını da sağlamaktadır. Her ne kadar bu sistemler Pt'e kıyasla çok daha iyi bir aktivite ve kararlılık gösterse de, çalışma koşulları altında metallerin (Mo, V ve W) katıdan ayrılması başlıca problemdir. Bu konu ile ilgili yapılan çalışmalarda, platin desteği üzerine WO₃ dispersiyonu bir çok çalışmaya konu olmuştur [11]. Bunun yanı sıra TiO₂, ZrO₂ ve NbO₅ metal oksitleri ile desteklenmiş katalizör sistemleri ile ilgili olarak da çalışmalar yürütölmektedir [12,13].

Hem saf tungsten oksitler, hem de nadir toprak elementi tungsten bronzlar (Ln_xWO₃, Ln=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm) metanol oksidasyonunda herhangi bir aktivite göstermezken, bunların Pt'le doplanmasıyla elde edilen malzemeler katalitik aktiviteye sahiptirler [11]. Pt doplanmasıyla aktivitede gözlenen bu değişikliğin nedeni, WO₃/WO₃⁺ redoks çiftinin CO'yi yükseltgeyerek ortamdan uzaklaştırması ya da güçlükle bağlanmış adsorbanların hidrojen tungsten tarafından indirgenmesi ile açıklansa da, bu hipotez tam olarak kanıtlanmamıştır [11].

Metanolün elektrooksidasyonu esnasında, elektrot yüzeyinde CO gibi zehirleyici ara ürünlerin oluşması nedeniyle reaksiyon ortamına iyi bir CO oksidasyon katalizörü eklemek ya da reaksiyon esnasında bu tür bir katalizör kullanmak iyi bir çözümdür. Bu konuda çalışmalar yapan iki araştırma grubu tarafından yayınlanan sonuçlara göre, Au/TiO₂, CO'in gaz fazındaki oksidasyonunda etkili olabilen bir katalizördür [14,15]. Altın çeşitli metal oksitlerin yüzeyine, birlikte çöktürme ve depolama-çöktürme yöntemleriyle yüksek oranda ayrıştırılmıştır. Bu şekilde metal oksitlerin yüzeyine destek edilerek hazırlanan altın, saf altına kıyasla CO'in oksidasyonunda çok daha yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Özellikle TiO₂, Fe₂O₃, CoO₄, NiO, Be(OH)₂ ve Mg(OH)₂ üzerine dispers edilerek hazırlanmış altın elektrotlar, 0°C'nin altında bile çok aktiftir. Küçük altın partikülleri sadece CO'in tersinir adsorpsiyonu için bölgeler sağlamakla kalmaz, aynı zamanda destek oksidin yüzeyine adsorbe olan oksijen miktarının da artmasını sağlar [15].

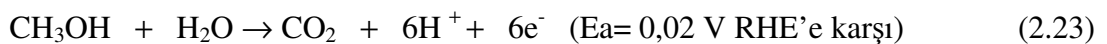
Metal oksitler, özellikle de 4. ve 5. grup geçiş metal oksitleri, metanolün formaldehite kısmi oksidasyonunda gaz fazı katalizörü olarak kullanılmaktadır. Bu oksitlerin pek çoğunun zayıf elektrik iletkenliğine sahip olması nedeniyle, bunların çok az bir kısmı elektrokimyasal reaksiyonları katalizleme yeteneğine sahiptir. Yalıtkan geçiş metal oksitlerin karbon siyahı gibi iletken bir destek üzerine depolanması, bunlara elektrokimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılma yeteneği kazandırır. Bu amaçla, ikili metal oksit-platin katalizörleri hazırlanarak bunların metanol oksidasyonundaki katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Karbon destekli ikili katalizörlerin metanol oksidasyonunda polarizasyon davranışları incelendiğinde, 4. gruba ait metal oksitlerin davranışlarının birbirine oldukça yakın olduğu ve sadece düşük akım yoğunluğu ve potansiyel değerlerinde reaksiyonda promotor rol oynadıkları, eşik bölgesinin dışında da inhibitör davranış sergiledikleri gözlenmiştir. 5. grup metal oksitlerinden Nb₂O₅ ve Ta₂O₅ ise bütün akım yoğunluğu değerlerinde promotor olarak benzer davranışları sergilemişlerdir. 6. grup oksidi olan WO₃ ise inhibitör gibi davranmıştır. TiO₂/Pt katalizör sisteminin Pt

katalizörüne göre metanolün elektrooksidasyonun aktivitesinde hafif bir artışa neden olduğu da bu çalışmada ortaya konmuştur [12].

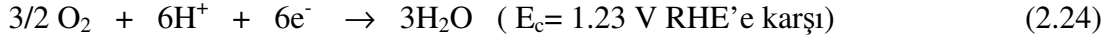
Metanol elektrooksidasyonu ile ilgili yapılan bir çalışmada [16], Pt elektrot yüzeyi poli(3-metiltiyofen) (PMT) ile modifiye edilmiş ve oluşan polimer filmin yüzeyine elektrokatalitik aktiviteyi artırmak amacıyla sırasıyla Pt, Pt-Ru, Pt-Ru-WO₃ mikroparçacıkları elektrokimyasal depolama yolu ile dağıtılmıştır. PMT filmi tek başına katalitik aktivite göstermemekle birlikte, bu katalizör sistemlerinin metanol oksidasyonunda katalitik aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. PMT filmleri üzerine belirlenen optimum depolama yükünde hazırlanan Pt, Pt-Ru, Pt-Ru-WO₃ katalizörlerinin metanol oksidasyonunda gözlenen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında, Pt-Ru-WO₃ üçlü katalizör sisteminin en yüksek aktivite gösteren elektrot olduğu belirlenmiştir [16].

Metal oksitlerin, metanolün elektrooksidasyonuna etkilerini inceleyen bir diğer çalışmada [17], Adams metoduna göre hazırlanan ve farklı miktarlarda WO_x, MoO_x, VO_x gibi geçiş metal oksitlerini içeren üçlü Pt-Ru-metal oksit katalizörlerinin elektrokatalitik aktivitesi incelenerek elde edilen sonuçlar ikili Pt-Ru katalizörü ile karşılaştırılmıştır. Yapılan elektrokimyasal ölçümler sonucunda, WO_x, MoO_x, VO_x gibi geçiş metal oksitlerinin Pt-Ru katalizörünün yapısına girerek metanolün elektrotlardaki polarizasyonunu azalttığı ayrıca üçüncü bileşenin metanol oksidasyonunun hızını ve yüzey oksit oluşumunu belirgin bir şekilde etkilediği, daha da önemlisi katalitik aktivitedeki en belirgin etkinin VO_x içeren üçlü katalizör sisteminde gerçekleştiği gözlenmiştir [17].

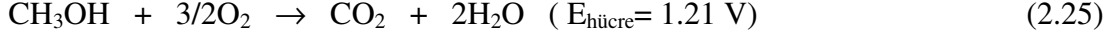
Metanol DMFC içinde katalitik etkili anotlar üzerinde direkt olarak CO₂ ve suya yükseltgenebilir. Oluşan CO₂ daha sonra anottan uzaklaşır. [18].



Anotta oluşan protonlar katı polimer elektrolitten geçer ve katot bölgesinde oksijenle birleşip suya indirgenir.



Toplam reaksiyon



Metanolün elektrooksidasyonu farklı basamaklarda gerçekleşmektedir. Oksidasyon sırasında formaldehit, formik asit, karbondioksit gibi birkaç yan ürün de oluşmaktadır [19].

Yu Morimoto ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, Pt ve platinize Pt yüzeyine ayrıştırılan rutenyum (Ru) ve kalayın (Sn) metanol oksidasyonundaki etkisi incelenmiştir [20]. Pt yüzeyi rutenyum ile kaplandığında katalitik aktiviteyi artırdığı halde, kalayın sadece kısa bir süreliğine aktiviteyi artırıcı bir etki gösterdiği gözlenmiştir. Bunun nedeni, zamanla kalayın elektrot yüzeyinden ayrılmasıdır [20]. Buna karşın platinize platinde, kalay rutenyum kadar uzun süreli aktiviteyi artırıcı etki göstermektedir. Kalay'ın platinize platin yüzeyinden ayrılma süresinin, platin yüzeyine göre daha yavaş olduğu gözlemlenmiştir [20].

Ross grubunun yaptığı bir çalışmada, kalayın adsorplanan CO'in oksidasyonu için katalitik aktiviteyi artırıcı bir etki gösterdiği, fakat metanol oksidasyonunda bir etkisi olmadığı belirtilmiştir [21, 22].

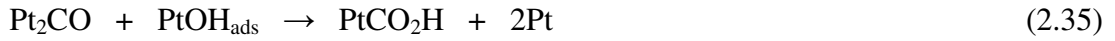
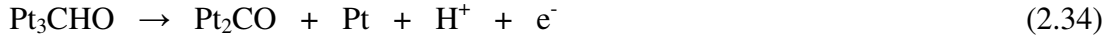
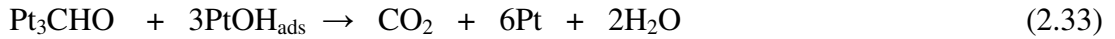
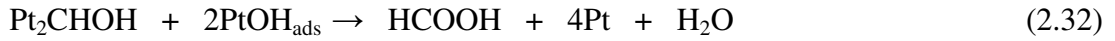
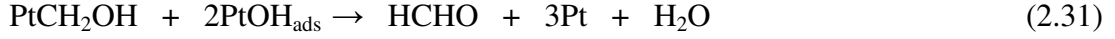
J. Prabhuram ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, güçlü alkali ve güçlü asidik ortamda modifiye edilmemiş Pt elektrot yüzeyinde metanol oksidasyonu araştırılmıştır. Asidik ortamda, gözenekli desteklenmemiş elektrot yüzeyinde metanol oksidasyonu incelenmiştir. Asidik ortamda, organik ara ürünler elektrot yüzeyine güçlü bir şekilde adsorplanmaktadırlar. Oluşan =CO ürünü zehirlenme etkisine sahiptir [23].

Asidik ortamda öngörülen mekanizma,

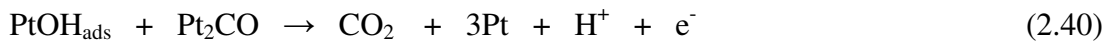




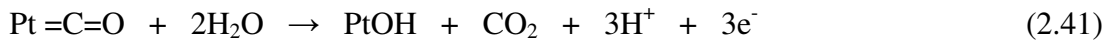
0,3 - 0,9 V potansiyel aralığında (6,13,14) yüzeyde OH_{ads} meydana gelmektedir.



Katodik tarama esnasında $\text{Pt}=\text{C}=\text{O}$ yeniden oksitlenebilir.



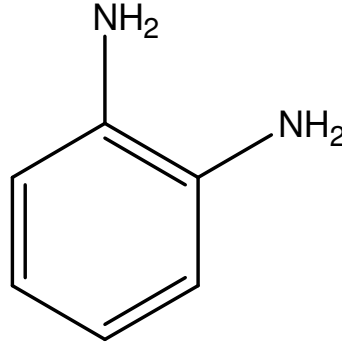
Oksijenin açığa çıktığı potansiyel bölgesinde ($E > 1.23\text{V}$) aşağıdaki reaksiyon gerçekleşmektedir [23].



2.5. ORTO-FENİLENDİAMİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

1,2-diaminobenzen olarak da bilinen o-fenilendiamin, erime noktası 103 °C, kaynama noktası 258 °C olan saf halde beyaz renkli bir kristaldir. O-fenilendiamin suda ve yaygın organik çözücülerde çözünmektedir. O-fenilendiamin, soğuktaki çözünürlüğünün düşük olması nedeni ile, sudan yeniden kristallendirilebilmektedir.

O-fenilendiamin, sulu çözeltilerde baz gibi davranırken, asitlerle reaksiyonu sonucu kararlı tuzlar oluşmaktadır. O-fenilendiamin'in en belirgin kimyasal özelliği, kolay yükseltgenebilir olması ve renkli kompleks bileşikler verebilmesidir. O-fenilendiamin'in yapısındaki amino gruplarının pozisyonu nedeniyle kimyasal aktivitesi diğer izomerlerinden büyük ölçüde farklıdır. Şekil 2.6' da o-fenilendiamin molekülünün yapısı görülmektedir [24].



Şekil 2.6. o-fenilendiamin molekülü

2.6. ORTO-FENİLENDİAMİNİN ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU

O-fenilendiamin'in elektrokimyasal yükseltgenmesi ile elektroaktif polimer filmler sentzlenebilmektedir. Anilin ve anilinın diğer türevlerinden elde edilen iletken polimerlere göre, o-fenilendiamin ile sentzlenen polimer filmlerin elektrokimyasal ve elektrokromik davranışları belirgin bir şekilde farklılıklar göstermektedir.

Diğer polimer filmlere (polianilin, polipirol, poliindol, politiyofen..vb) göre o-fenilendiamin polimerlerinin redoks dönüşümü daha negatif potansiyelerde gerçekleşmektedir. İndirgenmiş halde poli(o-fenilendiamin) filmleri renksizken yükseltgenmiş formda kırmızıdır.

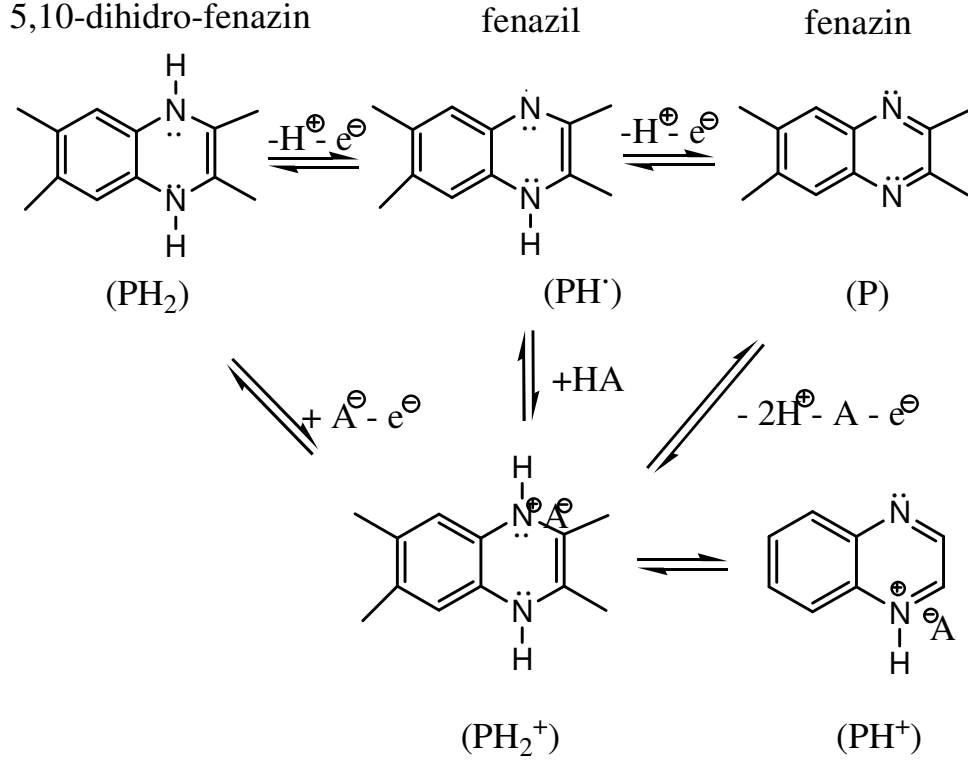
Poli(o-fenilendiamin), elektrokimyasal davranışı polianilinden çok farklı olan bir polimerdir. Poli(o-fenilendiamin) filmleri, kısmen açılmış olsa da fenazin halkaları içermektedirler ve bunlar yükseltgendiklerinde kinon-imin formüllü bileşiklere dönüşmektedirler.

Poli(o-fenilendiamin) yarı indirgenmiş durumda iletken özellik göstermektedir. Poli(o-fenilendiamin), karakteristik özelliklerinden dolayı elektrokimyasal ve biyoelektrokimyasal sensörler için de kullanılmaktadır. A. Miranda ve ark. koenzim NADH' ın elektrooksidasyonu için sensör yüzeyine poli(o-fenilendiamin) kaplamışlardır [25].

R. Mazeikiene ve ark. platin elektrot üzerine kaplanmış poli(o-fenilendiamin)'in elektrokimyasal bozunma kinetiğini 0,5 M H₂SO₄ içinde kontrollü elektrot potansiyellerinde incelemiştirler. Poli(o-fenilendiamin)'in bozunması ile düşük moleküler ağırlığa sahip bozunma ürünlerinin oluştuğu belirtilmiştir. Polimerin bozunma reaksiyonunun birinci dereceden olduğu ve elektrot potansiyeline bağlı olduğu açıklanmıştır. İncelenen potansiyel aralığında (-0,1 V-0,9 V) bozunma reaksiyonunun hız sabiti yaklaşık 1,5x10⁻⁵ ile 4,4x10⁻⁵ s⁻¹ arasında bulunmuştur. Hız sabitlerinin elektrot potansiyelleri ile doğrusal olarak değiştiği bildirilmiştir. Elde edilen k hız sabitleri elektrot potansiyellerine karşı grafiğe geçirilmiş ve eğim 2,9x10⁻⁵ s⁻¹V⁻¹ olarak bulunmuştur [26].

Martinusz tarafından poli(o-fenilendiamin)'in redoks dönüşümü için önerilen mekanizma Şekil 2.7'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi, poli(o-fenilendiamin)'in indirgenmiş formu dihidrofenazi'nin (PH₂) bir elektron vererek yükseltgenmesi ile fenazil radikali (PH•) oluşurken, bu radikalin protonlanması ve

anyon katılması ile fenazil tuzu oluşmaktadır. Fenazil radikali ve tuzu bir elektron verip yükseltgenerek fenazin formuna (P) ya da fenazin tuzuna dönüşmektedir [27].



Şekil 2.7. Poli(o-fenilendiamin)'in redoks dönüşüm mekanizması

Martinusz araştırmalarında ikinci yükseltgenme basamağında (PH₂⁺A⁻ nin P ye dönüşümü) anyon ve protonların film içinden uzaklaştığını göstermiştir [27].

S.M. Golabi ve ark yaptığı bir çalışmada, Pt, camsı karbon ve grafit elektrotları poli(o-fenilendiamin) ile kaplayarak, yüzeylerine sabit potansiyelde Pt ayırtmışlardır. Elde edilen elektrodun, farklı parametrelerde metanol oksidasyonuna olan etkisi incelenmiştir. Burada iletken polimer olarak o-fenilendiamin kullanmalarının nedeni, hem yüksek iletkenliğe hem de mekanik dayanıklılığa sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Çalışmada film kalınlıkları, metanol konsantrasyonu, ortam sıcaklığı, kararlılıkları gibi parametreler incelenmiştir. Polimer kalınlığının artışına bağlı olarak anodik akımın azaldığı, 0,6 µm'den daha büyük kalınlıklarda da pik akımının polimer kalınlığından

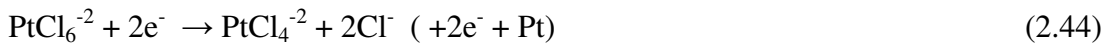
etkilenmediği gözlemlenmiştir. Modifiye elektrotların farklı sıcaklıklarda metanol oksidasyonuna olan etkisi incelendiğinde, maximum anodik akımın 65°C de elde edildiği, daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında metanolün ortamdaki uzaklaşmasından dolayı akımın düştüğü gözlemlenmiştir. Elektrotlar kıyaslandığında en yüksek anodik akımın 3 mA değeriyle Pt/PoPD/Pt'e ait olduğu görülmüştür [28].

Ahmad Nozad ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, Pb elektrot poli (o-fenilendiamin) ile kaplanıp, yüzeyi Pt, Pt-Ru, Pt-Sn mikropartikülleri ile modifiye edilmiştir. Elde edilen elektrodun, metanol oksidasyonundaki etkisi incelenmiştir. Hazırlanan elektrotlardan en yüksek katalitik aktiviteye sahip ve en kararlı olanı Pb/Pt/PoPD/Pt-Sn olarak bulunmuştur [29].

Anot olarak İTO'nun kullanıldığı bir çalışmada, elektrot poli(difenilenamin) ile kaplanıp, yüzeyine sabit potansiyelde Pt ayrıştırılmıştır [30]. Poli(difenilenamin) (PDPA) yüzeye puls galvanostatik metodla (PGM) kaplanmış, Pt mikropartikülleri de potansiyostatik yöntemle yüzeye ayrıştırılmıştır. Farklı iki potansiyelde (-200 mV ve +200 mV) yüzeye ayrıştırılan Pt partiküllerinin SEM ile elde edilen görüntülerinden çıkan sonuç, -200 mV'da elde edilen Pt partiküllerinin boyutunun +200 mV'da elde edilenden çok daha küçük olmasıdır. Bunun nedeni, -200 mV'da gerçekleştirilen dispersiyonda hidrojenin de yüzeye adsorplanmasından kaynaklanmaktadır. Aşağıda reaksiyon denklemleri gösterilmektedir [30].



Pt partiküllerinin büyümesi



Pt yüzeyine hidrojenin adsorpsiyonu



H₂ değişim reaksiyonu



veya

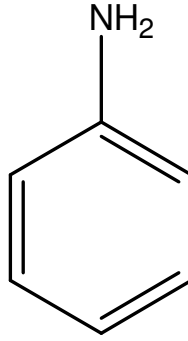


Yapılan bu çalışmanın sonucunda, puls galvanostatik metotla sentezlenen polidifenilenaminin nanofiber yapıya sahip olduğu, elde edilen bu modifiye elektrodun metanol oksidasyonunda elektrokatalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir [30].

Metanol oksidasyonunda elektrotları modifiye hale getirmek için kullanılan polianilin, polipirol, politiyofen gibi iletken polimerler, gözenekli bir yapı oluşturarak Pt partiküllerin homojen bir şekilde dispersiyonu sağlamaktadırlar [31]. Katalizör olarak Pt kullanıldığında, metanolün anodik oksidasyonu esnasında oluşan ara ürünler elektrodun zehirlenmesine neden olmaktadır ve bu da katalitik aktiviteyi düşürmektedir. Sonuç olarak güç yoğunluğu düşük hücreler elde edilmektedir [31].

2.7. ANİLİN'İN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

Anilin'in kaynama noktası 184,4° C (101,3 kPa), erime noktası –6,3° C dir [32]. Anilin zayıf bir bazdır ($K_b=3,8 \times 10^{-10}$). Bu, azot atomundaki ortaklanmamış elektron çiftini içeren orbitalin, benzen halkasının π -orbitalleri ile girişim yapmasından ileri gelmektedir. Anilindeki azot atomu, bağlı bulunduğu karbon atomundan daha elektronegatif olduğundan, elektronları σ -bağı üzerinden kendine doğru indüktif olarak çekmektedir. Azot atomundaki ortaklanmamış elektron çiftini içeren orbitalin, benzen halkasının π -orbitalleri ile girişimi sonucu $-NH_2$ grubundaki ortaklanmamış elektron çifti polarize olmaktadır. Bu nedenle $-NH_2$ grubu halkayı belirgin bir şekilde aktifleştirmektedir. Şekil 2.8' de anilin molekülünün yapısı görülmektedir.

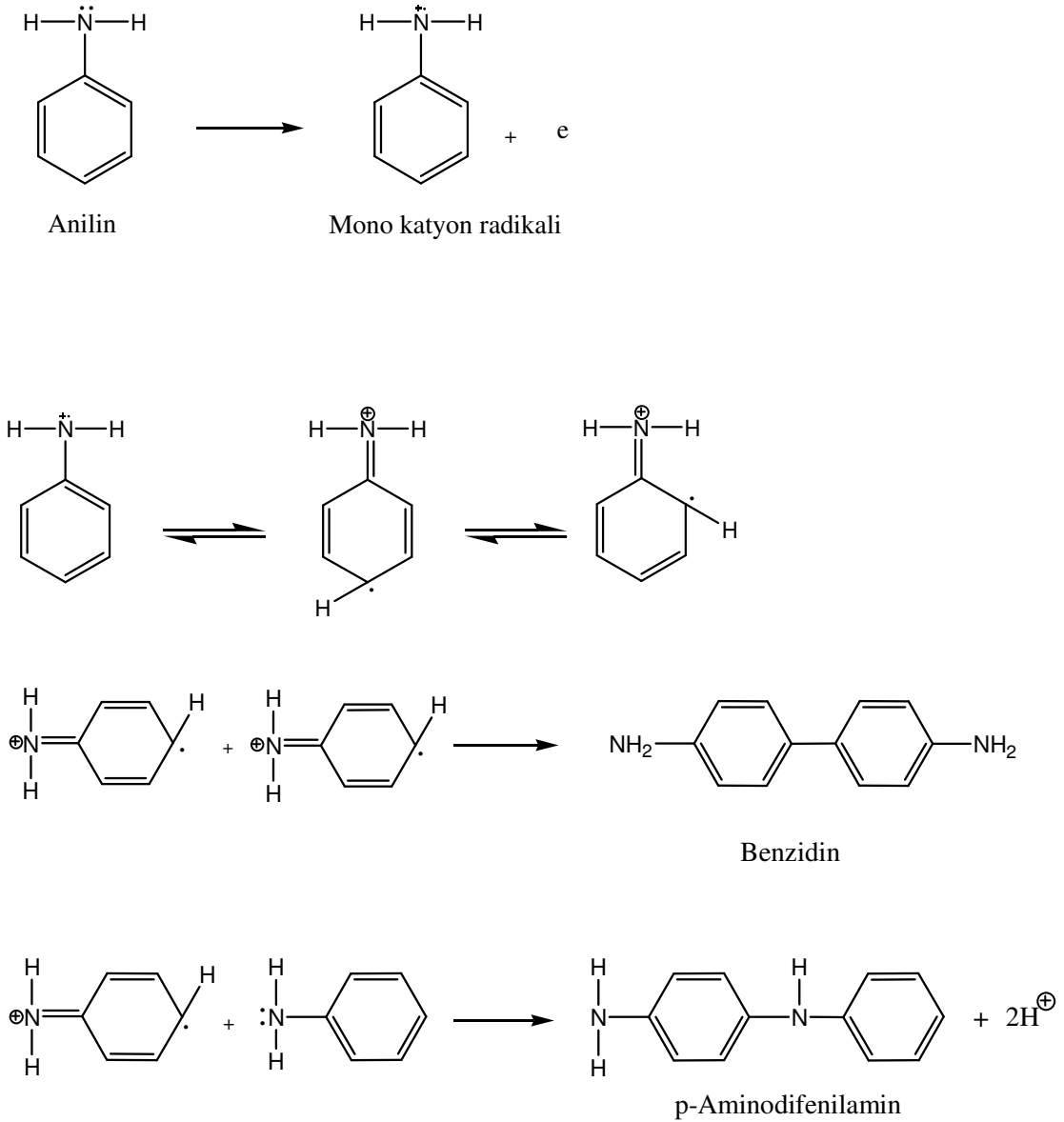


Şekil 2.8. Anilin molekülü

2.8. ANİLİN'İN ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU

Polianilin elektrokimyasal olarak sentezlenen bilinen en eski iletken organik polimerdir [33]. Polianilin amorf bir katıdır. Ancak, elektrokimyasal olarak sentezlenen ince polianilin filmleri amorf polianilinden daha düzenli bir yapıya sahiptir [34].

Sharma ve ark. sulu ortamda anilinin elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonlarını gerçekleştirmiş ve anilinin yükseltgenmesinin dimerleşme sonucunda durabileceğini ve ürün olarak benzidin, p-aminodifenilamin ve hidrazobenzenin elde edilebileceğini belirtmişlerdir. Şekil 2.9' daki mekanizmayı önermişlerdir [35].

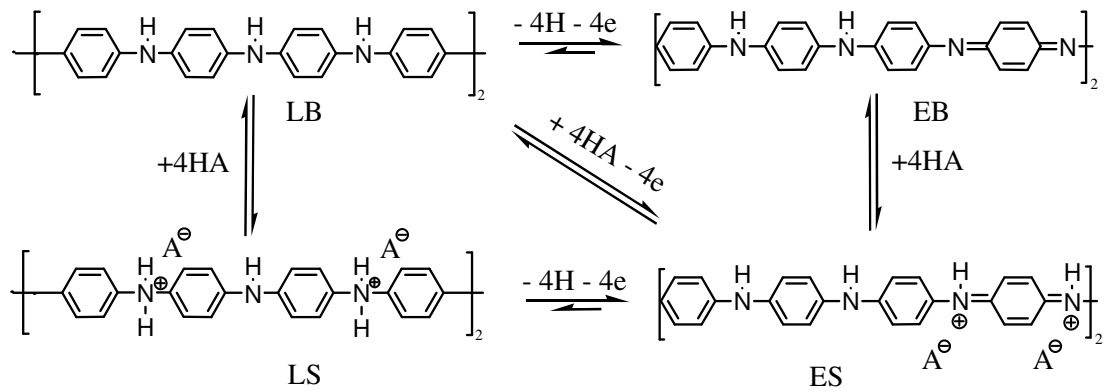


Şekil 2.9. Anilin'in sulu ortamda yükseltgenme mekanizması

Önerilen mekanizmaya göre anilin, yükseltgenmesi sırasında bir elektronunu kaybeder ve radikal katyonu oluşur. Bu radikal katyona ait rezonans yapıları Şekil. 2.9' da görülmektedir. Radikal katyonlarının baş-kuyruk, kuyruk-kuyruk yönünde birleşmeleri sonucu p-aminofenilamin ve benzidin yapıları oluşmaktadır. Sharma ve ark. oluşan bu yapıların anilinden çok daha kolay yükseltgenebildiklerini belirtmişlerdir [35].

Bacon ve Adams anilinin yükseltgenmesinin başlangıç basamağında, radikal kation oluşumu olduğunu belirtmişlerdir [36]. Şekil 2.11’de anilin’in olası yükseltgenme mekanizmaları verilmiştir. Park ve çalışma arkadaşları 1 M anilin içeren 1 M H₂SO₄ içindeki polianilin’in büyüme mekanizmasını in-situ spektroeletrokimyasal tekniklerle incelemişler ve 430 nm için gözlenen pikin lokalize olmuş radikal kationlarına ait olduğunu belirtmişlerdir [37].

Polianilin elektrodun redoks dönüşümü için önerilmiş olan mekanizmaya göre (Şekil 2.10) polimerin iki adet indirgenmiş formu, leucoemeraldin ve leucoemeraldinin protonlanması ve yapıya anyon eklenmesi ile oluşan leucoemeraldin tuzudur. Bu iki formun elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi ile emeraldin ve emeraldin tuzu oluşmaktadır [38].



Şekil 2.10. Polianilin’in redoks dönüşüm mekanizması

Polianilin’in, indirgenmiş formu olan leucoemeraldin’in yalıtkan özellik gösterdiği, kısmen yükseltgenmiş emeraldin baz formunun asidik ortamda iletken konuma geldiği ve daha ileri yükseltgenme sonunda yalıtkan pernigralin yapısı oluştuğu ileri sürülmektedir [33].

Polianilin redoks aktif bir polimerdir. Polianilin bir redoks katalizörü olarak da davranabilmektedir [39]. Polianilin elektrokromiktir yani redoks reaksiyonlarına bağlı olarak renk değişimi göstermektedir (açık sarı-yeşil-koyu mavi- siyah). Bu özelliğinden dolayı elektrokromik aygıtlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

K.Rajendra ve ark tarafından yapılan bir çalışmada, çıplak Pt ve polianilin kaplı Pt elektrotların metanol oksidasyonundaki katalitik etkileri incelenmiştir [40]. Artan metanol konsantrasyonuyla polianilin'e (PANi) ait olan piklerin akım şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Polianilin kaplı elektrotta metanol oksidasyonu ancak metanol konsantrasyonu 2 M'dan daha fazla olduğu zaman gözlenmektedir. [40].

Lin Niu ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, Pt ile modifiye edilmiş polianilin elektrodun metanol oksidasyonundaki katalitik aktifliğine, film kalınlığının, polianilin yüzeyine ayrıştırılan Pt miktarının, kaplama hızı ve potansiyel aralığının etkisi incelenmiştir [41]. Film kalınlığının metanol oksidasyonundaki etkisi incelendiğinde, en yüksek akımın 0,39 µm kalınlıkta elde edildiği gözlenmiştir. [41]. Farklı potansiyel aralıklarında ayrıştırılan Pt'nin metanol oksidasyonuna olan etkisi incelendiğinde en yüksek akımın -100 mV ile 800 mV aralığında sentezlenen Pt de elde edildiği gözlenmiştir [41].

F. Fıçıcıoğlu ve ark. tarafından yapılan çalışmada [42], mikropartiküler Pt'nin elektrot yüzeyine ayrıştırma potansiyelinin ve sıcaklığın metanol oksidasyonundaki etkisi incelenmiştir. Maksimum akım yoğunluğunun, -365 mV'da olduğu ve daha negatif potansiyellerde akım yoğunluğunun azaldığı gözlenmiştir. Pt'nin ayrıştırma potansiyelinin değişimi, yüzeyin elektriksel ve katalitik özelliklerini de değiştirmektedir [42].

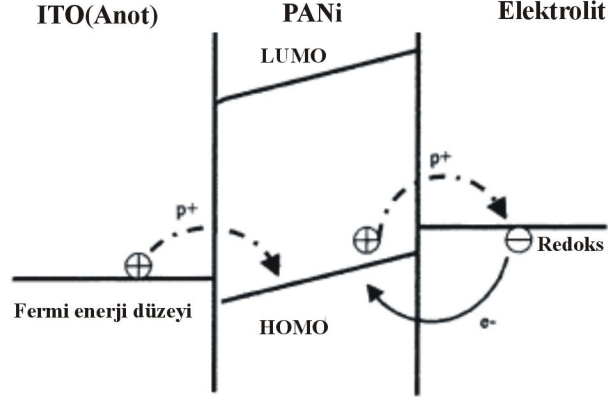
Lin Nui ve ark tarafından yapılan başka bir çalışmada, Pt ayrıştırılmış PANi filminin metanol oksidasyonunda çıplak Pt'den daha iyi bir katalitik etki gösterdiği gözlemlenmiştir. Pt partikülleri yüzeye üç farklı yöntemle, sabit potansiyelde, dönüşümlü ve çift potansiyel basamağında yüklenmiştir [43]. Dönüşümlü metot, periyodik bir şekilde metal partiküllerin yayılımını sağlamaktadır. Çift basamaklı potansiyel metot ile $[PtCl_6]^{2-}$ kompleksi iletken polimer gözeneklerine daha iyi difüzyonlanmaktadır [43]. $[PtCl_6]^{2-}$ 'nin, Pt^{4+} 'den Pt^0 'a indirgenmesi 500 mV'da gerçekleşmesine rağmen, Pt ayrıştırılması esnasında katodik pik akımı -250 mV'dan

daha negatif potansiyelerde oluşmaktadır. Bunun nedeni, polianilin içindeki $[\text{PtCl}_6]^{-2}$ 'nin azalmasıdır [44].

Weishan Li ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, PANi içerisine Pt- H_xMoO_3 (hidrojen molibdenyum bronz) ayrıştırılarak elde edilen elektrodun metanol oksidasyondaki etkisi incelenmiştir. Pt'nin elektrokatalitik aktivitesinin H_xMoO_3 ile arttığı, fakat zamanla akımın azaldığı gözlenmiştir. Molibden ve bileşikleri kararlı değildir ve asidik çözeltilerde çözüldüğünden dolayı, oluşan yüksek değerlikli molibden Mo(VI) H_xMoO_3 'teki hidrojen miktarını azaltmaktadır [45]. Buna karşın yüzey polianilin ile kaplandığında, H_xMoO_3 'ün kararlılığı artmaktadır [45]. Bunun nedeni, PANi-Pt- H_xMoO_3 'deki hidrojen molibden bronz, Pt- H_xMoO_3 'dekinden daha karardır. Burada polianilinin fonksiyonu, molibdenin yükseltgenmesiyle kaybetmiş olduğu protonu yeniden sağlamasıdır [45].

Yapılan başka bir çalışmada, karbon elektrodun metanol oksidasyonundaki etkisi incelenmiştir. Katalitik aktivite, dönüşümlü voltametri ve kronoamperometri ile değerlendirilmiştir. PANi/Pt ile modifiye edilmiş karbon elektrot, Pt'nin ayrıştırıldığı karbon elektrottan daha yüksek aktivite göstermektedir. Bu çalışmada, farklı elektrolit çözeltilerin (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , HBF_4 , HClO_4) metanol oksidasyonuna olan etkisi incelenmiştir. En yüksek oksidasyon akımı, elektrolit olarak H_2SO_4 kullanıldığında elde edilmiştir [46].

Yapılan bir çalışmada, indiyum kalay oksit yüzeyi polianilinle kaplanıp, İTO-PANi ara yüzeyindeki akım transferinin pH değişimine bağlı olarak nasıl davrandığı incelenmiştir. Şekil 2.11'de İTO-PANi-aktif elektrolit yapısı şematik olarak görülmektedir. PANi tabakası bipolar elektrot olarak davranmaktadır. PANi-İTO ara yüzeyi anot, PANi-elektrolit yüzeyi katot özellik göstermektedir [47].



Şekil 2.11. İTO/PANi/Elektrolit sisteminin enerji seviye diyagramının şematik gösterimi [47].

A.Nirmala ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, polianilin, Pt, Pt-Pd ve Pt-Pd/Ru nanopartikülleriyle modifiye edilerek hazırlanan İTO elektrotların gliserol oksidasyonundaki etkileri incelenmiştir [48]. Yapılan bu çalışma sonucunda gliserol oksidasyonunda en yüksek katalitik aktiviteyi gösteren elektrot İTO/PANi/Pt-Pd/Ru olarak bulunmuştur [48].

Pt'nin diğer metallerle oluşturulan alaşımları, CO zehirlenmesini azaltmanın bir yoludur. Çünkü bu alaşımlar, OH⁻ gibi oksijen içeren ürünlerin oluşumunu sağlar. Oluşan bu ürünler de, CO_{ads} gibi güçlü bir şekilde adsorbe olan ara ürünlerin oksidasyonunu engellemektedir [49].

H.H.Zhou ve ark.tarafından yapılan bir çalışmada paslanmaz çelik yüzeyi puls galvanostatik metodla (PGM) polianilin ile kaplanıp, yüzeyi Pt mikro partikülleri ile modifiye edilmiştir. Puls galvanostatik yöntemle sentezlendiğinde nanofiber polianilin elde edilmektedir. Bu çalışma sonucunda, nanofiber polyanilinle modifiye edilen elektrodun, granüler polianilinle modifiye edilen elektroda göre metanol oksidasyonunda daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir [50].

3. MATERYAL VE METOD

3.1. CİHAZLAR

Elektrokimyasal Çalışma Ünitesi: Elektrokimyasal ölçümler için ± 250 mA aralığında akım ve ± 10 V aralığında potansiyel uygulayabilen CHI 660 B marka elektrokimyasal çalışma ünitesi kullanılmıştır.

Potansiyostat: Metal yüklemeler için sabit potansiyel uygulayabilen EG & G Princeton Applied Research, model 362 olan potansiyostat kullanılmıştır.

Yük ölçer (Coulombmeter): Devreden geçen toplam yük miktarını belirlemek için de Hokuto Denko Coulomb/ Amperohour meter HF-201 marka kulonmetre kullanılmıştır.

Metal Parlaticı: Kullanılan paslanmaz çelik elektrodunun yüzeyinin parlatılması için Ontas marka metal parlaticı kullanılmıştır.

3.2. ELEKTROTLAR

Çalışma elektrodu olarak 2 cm^2 yüzey alanında % 99,99 saflıkta platin levha, $0,78 \text{ cm}^2$ yüzey alanına sahip 316 paslanmaz çelik ve indiyum kalay oksit elektrotları, karşı elektrot olarak da 2 cm^2 yüzey alanında platin levha kullanılmıştır. Tüm çalışmalar için referans elektrot olarak Ag/AgCl/Doymuş KCl (referans potansiyeli 196 mV [NHE]) kullanılmıştır.

Taban alanı $0,78 \text{ cm}^2$ olan silindir şeklindeki paslanmaz çeliğin bir yüzeyi delinerek içerisine bakır tel yerleştirilmiştir. Silindirin taban alanı açıkta kalacak şekilde yüzeyi polyesterle kaplanmıştır.

İndiyum kalay oksit ve bakır tel, gümüş pasta ile yapıştırılarak, etüvde 2 saat süreyle 60°C de kurutulmuştur. Gümüş pastanın elektrolitle etkileşmesini engellemek için yüzey polyesterle kaplanmıştır.

3.3. ÜÇLÜ ELEKTROT HÜCRESİ

Elektrokimyasal reaksiyonlar, H-hücre adı verilen hücrelerde gerçekleştirilmiştir. Hücrede, anot ve katot bölmeleri cam membranla (glass fritte, G1) birbirinden ayrılmıştır. Hücre içerisinde bulunan luggin kapileri ile çalışma elektroduna uygulanan potansiyel algılanmaktadır. Potansiyostat, referans elektrot yardımıyla istenilen potansiyeli çalışma elektroduna uygulamaktadır.

3.4. KİMYASALLAR

Anilin: Polianilin sentezinde monomer olarak destillenmiş % 99 saflıkta anilin (Merck) kullanılmıştır.

o-Fenilendiamin: Poli-o-fenilendiamin sentezinde monomer olarak % 99 saflıkta o-fenilendiamin (Merck) kullanılmıştır.

Hegzakloroplatinik asit (IV): Elektrot yüzeyinde mikropartiküler Pt oluşturmak için 0,05 M $H_2(PtCl_6).6H_2O$ (Merck) platin çözeltisi kullanılmıştır.

Metanol: Metanol oksidasyonu için, % 99,5 saflıkta (Merck) metanol kullanılmıştır.

Sülfürik asit: Polimer sentezlerinde, elektrolit olarak % 95-98'lik H_2SO_4 kullanılmıştır.

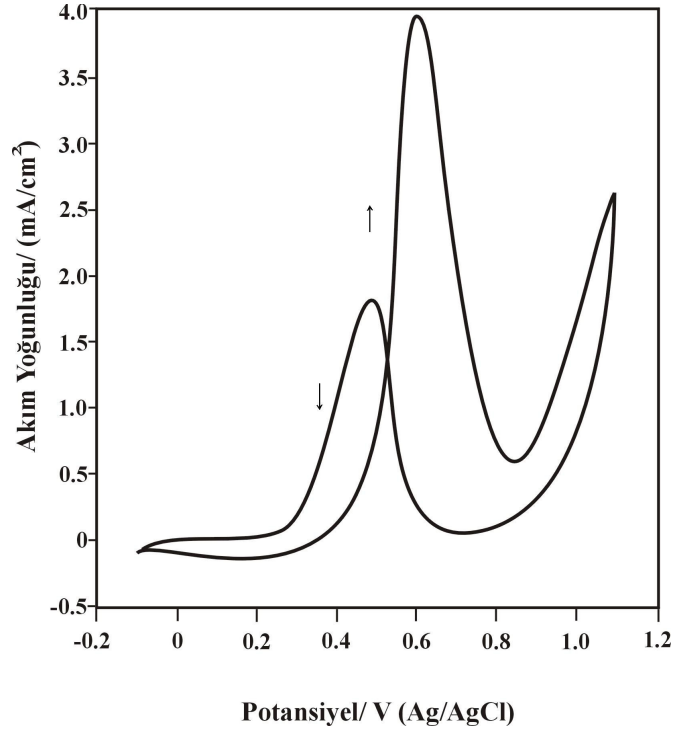
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, iki farklı iletken polimer kullanılmıştır. Yüzeyleri polianilin ve poli(o-fenilendiamin) ile kaplanıp, sabit potansiyelde mikropartiküler Pt ile modifiye edilerek hazırlanan Pt, paslanmaz çelik ve indiyum kalay oksit elektrotların, farklı ortam koşullarında metanol oksidasyonuna olan etkisi incelenmiştir.

4.1. PLATİN

4.1.1. Platin Yüzeyinde Metanol Oksidasyonu

Çıplak Pt yüzeyinde, metanol oksidasyonuna ait voltamogram Şekil 4.1 de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Pt elektrodun 0,5 M H₂SO₄ + 3 M metanol içerisindeki davranışı, $\nu = 5$ mV/s.

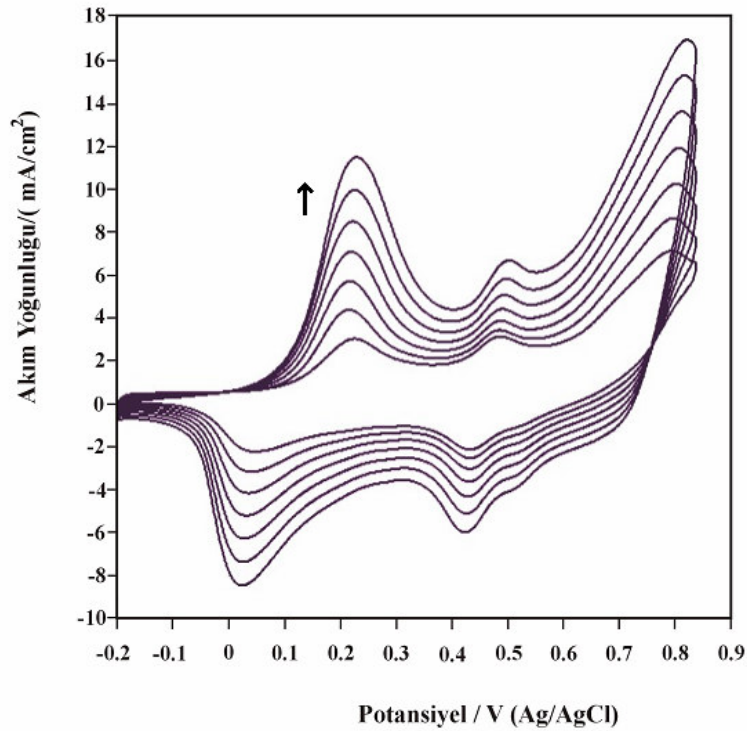
Pt elektrodun metanol içerisindeki davranışını incelemek amacıyla, 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisinde, -100 mV ile +1100 mV potansiyel aralığında,

dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. İleri yönde iki oksidasyon, geri yönde de bir oksidasyon piki görülmektedir. Yaklaşık 500 mV'ta, metanolün Pt yüzeyine kemisorpsiyonu gerçekleşmektedir. 300 mV ile 900 mV arasında Pt yüzeyine OH⁻ adsorpsiyonu gerçekleşmekte ve oluşan PtOH_{ads} verdiği reaksiyonlar sonucunda (Eşitlik 2.30-2.33) formaldehit, formik asit ve karbondioksit ara ürünleri oluşmaktadır [23].

Yaklaşık 1000 mV'da görülen ikinci oksidasyon pikinde, yüzeye adsorbe olmuş karbonmonoksitin suyla tepkimesinden CO₂ oluşmakta (Eşitlik 2.40), katodik yöndeki pikte de Pt=C=O oksidasyonu gerçekleşmektedir [23].

4.1.2. Pt Yüzeyinde Polianilin Oluşumu

Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu 0,1 M anilin içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2'de polianiline ait polimerizasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.2. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde anilinin Pt yüzeyindeki polimerizasyonu, $v=20$ mV/s.

Anilin, yaklaşık 1000 mV'da yükseltgenmektedir. Monomerin yükseltgenmesinden sonra, polimerizasyon –200 mV ile 850 mV aralığında 20 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. İleri taramada, 250 mV civarında artan döngü sayısıyla belirginleşen keskin pik, polaron konumuna karşılık gelmektedir. Yaklaşık 500 mV civarında belirginleşen piklerin, p-aminodifenilenamin ve benzidin dimerlerine, yaklaşık 800 mV civarında görülen pikin de bipolaron konuma ait olduğu kabul edilmektedir [51].

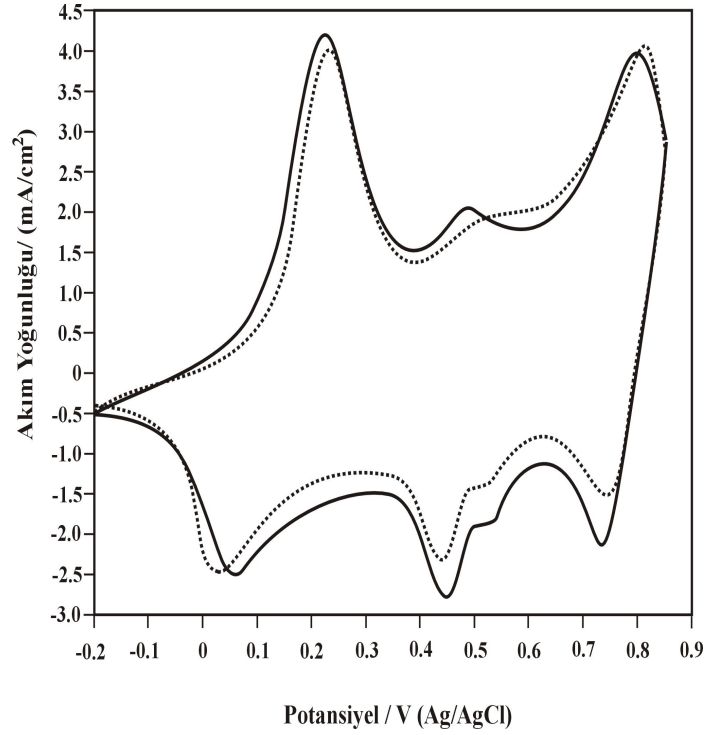
Polimerizasyon esnasında polianilin rengi, yükseltgenme formunda koyu mavi renk alırken, indirgenme formunda renk, yeşil-sarıya (elektrokromik özellik) dönmektedir.

4.1.2. 1. Polianilin film kalınlığının hesaplanması

Polimerizasyon sonucunda oluşan polianilin filminin kalınlığı $l = (0,059 \pm 0,007)i_p + (0,04 \pm 0,09)$ formülüyle hesaplanmaktadır [52]. Burada l film kalınlığını, i_p polimerizasyon eğrisinde yaklaşık –200 mV ile 350 mV arasında oluşan anodik yöndeki son pikin maksimum akım yoğunluğudur. Bu formül kullanılarak yapılan hesaplama sonucunda 0,6 μm kalınlığında polianilin sentezlendiği bulunmuştur.

4.1.2. 2. Pt/PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

Elde edilen Pt/PANi elektrodun, 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisindeki davranışı incelenmiştir. Şekil 4.3'te, Pt/PANi elektrodun metanollü ve metanolsüz ortamdaki davranışı görülmektedir.

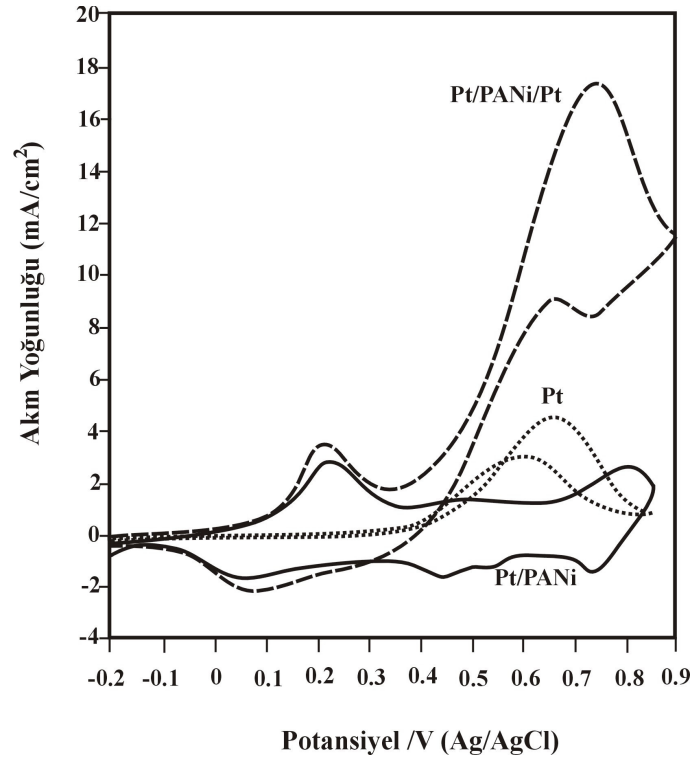


Şekil 4.3. Pt/PANi elektrodun 0,5 M H₂SO₄ (—) ve 0,5 M H₂SO₄+ 3 M metanol (.....) içerisindeki davranışı, $v= 5\text{mV/s}$.

Şekil 4.3'teki voltamogram incelendiğinde, her iki ortamda da sadece polianiline ait pikler görülmektedir. Metanol içeren ortamda, metanol oksidasyonuna ait pik görülmemektedir. Bundan dolayı, PANi ile modifiye edilmiş Pt elektrodun metanol oksidasyonunda aktif olmadığı söylenebilir.

4.1.2. 3. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş Pt-PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

Pt/PANi elektrot metanol oksidasyonunda katalitik aktivite göstermediğinden, PANi ile modifiye edilmiş Pt yüzeyine 5 mM'lık $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ çözeltisi kullanılarak -200 mV'da mikropartiküler Pt ayrıştırılmıştır. Elde edilen Pt/PANi/Pt elektrodun metanol oksidasyonundaki etkisi Şekil 4.4'de görülmektedir.



Şekil 4.4. Pt (.....), Pt/PANi (—), Pt/PANi/Pt (-----) elektrotların 0,5 M H_2SO_4 + 3 M metanol içerisindeki davranışları, $v=5$ mV/s.

Şekil 4.4.'de Pt/PANi/Pt elektrodun metanol oksidasyonunda çıplak Pt'den daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Pt/PANi/Pt elektrotta yaklaşık 100 mV ile 300 mV aralığında polianilin polaron yapısına ait pik gözlenirken, 400 mV ile 900 mV aralığında metanole ait ileri ve geri oksidasyon pikleri görülmektedir. Pt/PANi/Pt elektrotta, metanolün oksidasyonuna ait maksimum akım yoğunluğu yaklaşık 17 mA/cm² değerindeyken, çıplak Pt için bu değer 4 mA/cm² olarak ölçülmüştür.

Elektrotların iletken polimerle kaplanıp yüzeylerine sabit potansiyelde Pt ayrıştırılması, yüzeyi genişlettiğinden dolayı metanol oksidasyonunda aktiviteyi artırıcı özellik göstermektedir. Metanol gibi küçük moleküllerin oksidasyonunda, gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip iletken polimerlerin kullanılmasıyla, metal partiküllerin yüzeye ayrıştırılması için uygun bir yapı oluşturulmaktadır. Gözenekli polimer yüzeyine ayrıştırılan metal partikülleri, kullanılan materyalin yüzey alanını genişleterek, katalitik etkiyi artırmaktadır [41].

Metanol oksidasyonunu etkileyen en önemli etkenlerden biri, oksidasyon sırasında açığa çıkan CO'in yüzeyin aktif bölgelerine adsorbe olarak, elektrodun katalitik etkisini azaltmasıdır. Polimer yüzeyine ayrıştırılan Pt mikroparçacıkları, çıplak Pt'le kıyaslandığında CO'in zehirlenme etkisine karşı daha yüksek dayanıklılık göstermektedir [41]. Bundan dolayı yapılan çalışmada da elektrot yüzeyi PANi ve mikropartiküler Pt ile modifiye edilmektedir.

4.1.2.3.1. PANi/Pt yüzeyine ayrıştırılan mikropartiküler Pt'nin miktar hesabı

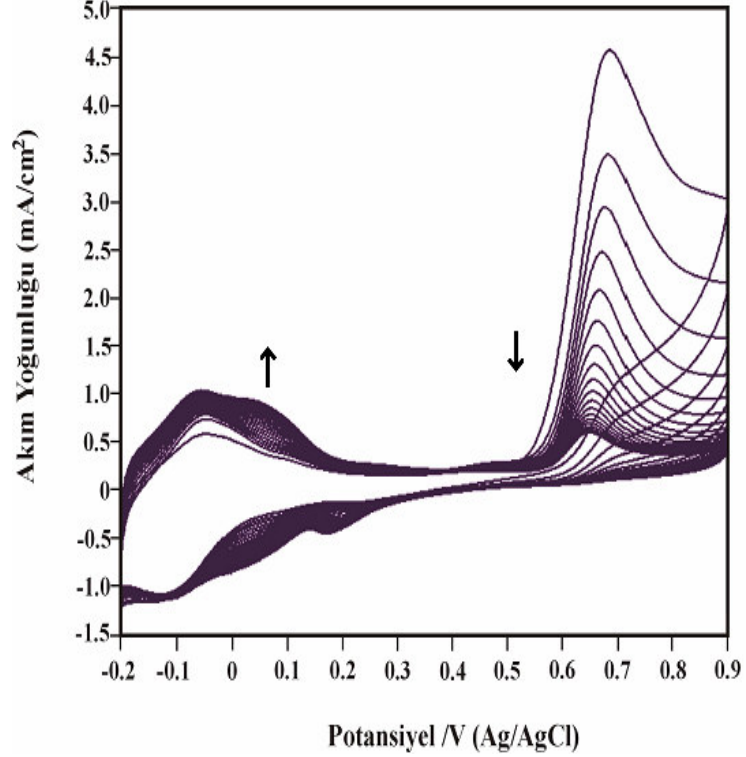
Yüzeye ayrıştırılan Pt miktarı, $W = \frac{\theta_{Pt} M}{zF} \times 10^3$ formülüyle hesaplanmaktadır

[53]. θ_{Pt} yükleme esnasında devreden geçen yük, M Pt'nin molekül ağırlığı 195,1 g/mol, z elektron sayısı 4, F faraday sabiti 96500 C/mol' dür. Bu formülden yola çıkarak 0,6 μm kalınlığında polianilin ile kaplı Pt yüzeyine ayrıştırılan mikropartiküler Pt miktarı, 918 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ olarak hesaplanmıştır.

Diğer tüm modifiye elektrotlar için yüzeye ayrıştırılan Pt miktarı aynı matematiksel formülle hesaplanmıştır.

4.1.3. Pt Yüzeyinde Poli(o-fenilendiamin) Oluşumu

O-fenilendiamin'nin elektrokimyasal polimerizasyonu, 0,05 M o-fenilendiamin içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'de poli(o-fenilendiamin)'e ait polimerizasyon eğrileri görülmektedir.



Şekil 4.5. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde 0,05 M o-fenilendiamin'in Pt elektrot yüzeyindeki polimerizasyonu, $v = 20$ mV/s.

Önce, 0,05 M o-fenilendiamin içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde, monomer yaklaşık 1000 mV civarında yükseltgenmiştir. Daha sonra polimerizasyona, -200 mV ile 900 mV aralığında, 20 mV/s tarama hızıyla devam edilmiş ve Pt yüzeyinde 0,3 μ m kalınlığında poli(o-fenilendiamin) filmi oluşturulmuştur. -200 mV ile 150 mV aralığında oluşan pikler, polimerin redoks dönüşümüne ait anodik ve katodik piklerdir.

Polimerizasyon sırasında 550 mV-900 mV aralığında döngü sayısının artmasına bağlı olarak akım yoğunluğunda azalma gözlenirken, -200 mV-150 mV aralığında görülen yükseltgenme ve indirgenme piklerinde döngü sayısına bağlı akım

yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Bu artış, elektrot yüzeyinde poli(o-fenilendiamin)'in büyüdüğünü göstermektedir. 550 mV ile 900 mV aralığında oluşan oksidasyon piki, o-fenilendiamine aittir ve döngü sayısına bağlı olarak akım yoğunluğunun azalmasının nedeni, poli(o-fenilendiamin) yüzeyinde monomer oksidasyonunun çıplak Pt yüzeyine kıyasla daha düşük akım yoğunluğunda gerçekleşmesidir [54].

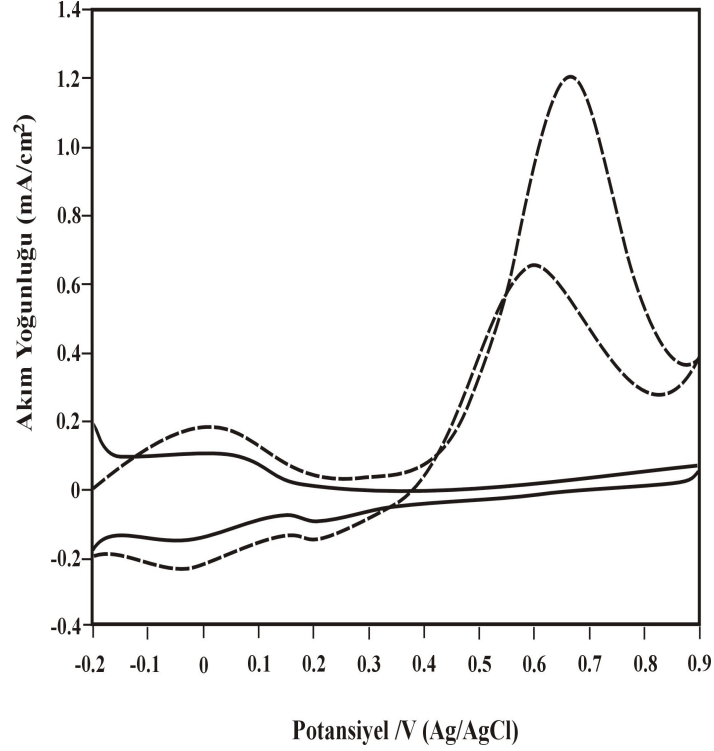
Poli(o-fenilendiaminin) rengi düşük potansiyel bölgelerinde sarı daha yüksek potansiyellere gidildikçe kırmızı rene dönüşmektedir. Katodik bölgede de renk tekrar sarıya dönüşmektedir. Polimerizasyon sonucunda, elektrot yüzeyinde kahve-kırmızı karışımı bir renk oluşmaktadır. Poli(o-fenilendiamin) polianilin de olduğu gibi elektrokromik özellik göstermektedir.

4.1.3. 1. Poli(o-fenilendiamin) film kalınlığının hesaplanması

Elektrot yüzeyinde oluşan poli(o-fenilendiamin) kalınlığı, $Q_a.M/z.F.d$ formülüyle hesaplanmıştır. Q_a , anodik akım C/cm^2 , M molekül ağırlığı, z alınan elektron sayısı 2, F faraday sabiti 96500 C/mol ve d yoğunluğu göstermektedir. Bu formül kullanılarak yapılan işlem sonucunda elektrot yüzeyinde 0,3 μm kalınlığında poli(o-fenilendiamin) sentezlendiği hesaplanmıştır.

4.3.1. 2. Pt/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

Şekil 4.6.'da Pt/o-PDA elektrodun metanollü ve metanolsüz ortamdaki davranışı görülmektedir.



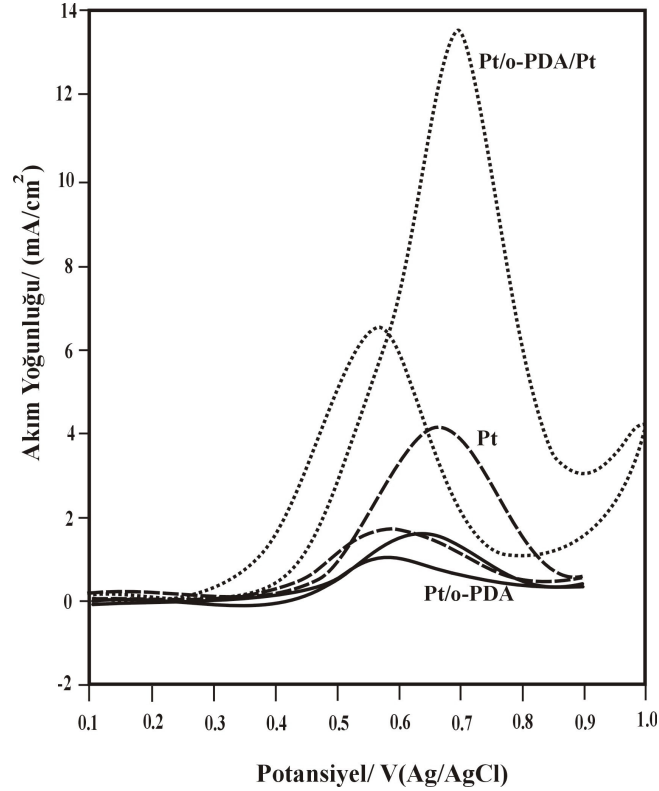
Şekil 4.6. Pt/o-PDA elektrodun 0,5 M H₂SO₄ (—) ve 0,5 M H₂SO₄+ 3 M metanol (---) içerisindeki davranışı, $v=5$ mV/s.

Şekil 4.6'daki voltamogram incelendiğinde, polimerin temel diyagramında yaklaşık 0 V civarında polimerin redoks dönüşümüne ait anodik ve katodik pikler görülmektedir. 200 mV ile 900 mV aralığında herhangi bir anodik ve katodik pik görülmemekte, devreden sadece kapasitif akım geçmektedir. Buna karşın, metanollü ortamda 400 mV ile 900 mV aralığında metanole ait oksidasyon piki görülmektedir.

Pt/PANi elektrodu (Şekil 4.3) metanol oksidasyonunda katalitik aktivite göstermezken, Pt/o-PDA elektrotta metanola ait oksidasyon piki gözlenmektedir. Bu durumun, poli(o-fenilendiamin)'nin polianilinden daha gözenekli yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bundan dolayı, Pt/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonunda katalitik aktiviteye sahip olduğu söylenebilir

4.1.3. 3. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş Pt/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

Şekil 4.7’de, poli(o-fenilendiamin)’le kaplı Pt yüzeyine -200 mV’da mikropartiküler Pt ayrıştırılarak elde edilen modifiye elektrodun, metanollü ortamdaki davranışı görülmektedir.



Şekil 4.7. Pt (----), Pt/o-PDA (—), Pt/o-PDA/Pt (...) elektrotların 0,5 M H₂SO₄+ 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s.

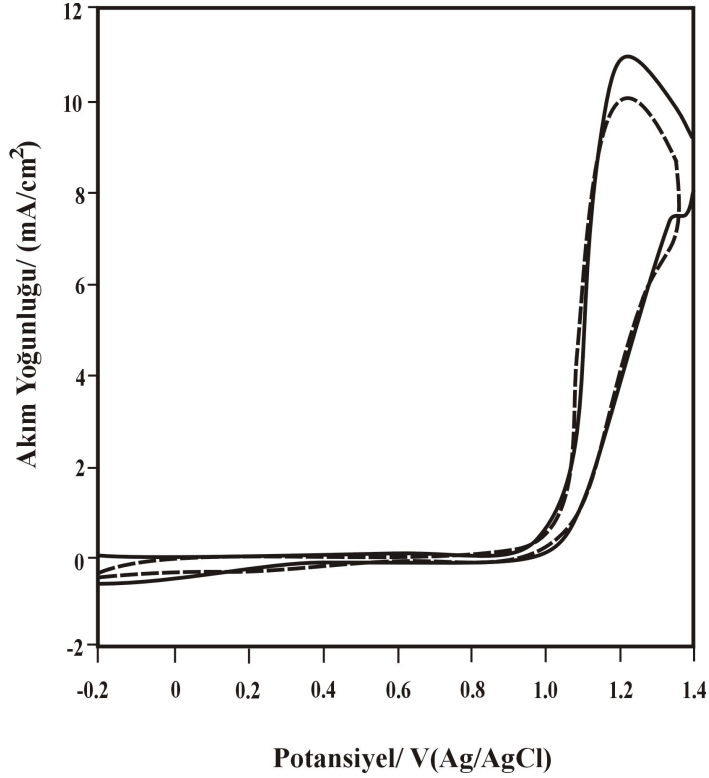
0,3 μ m kalınlığında sentezlenen poli(o-fenilendiamin)’le kaplı platin yüzeyine, 500 μ g/cm² mikropartiküler Pt yüklenmiştir.

Şekil 4.7’deki voltamogramda görüldüğü gibi, Pt/o-PDA/Pt elektrodu metanol oksidasyonunda çıplak Pt ve Pt/o-PDA elektrotlarından daha yüksek katalitik aktivite göstermektedir. Pt/o-PDA/Pt, Pt/o-PDA ve Pt elektrotları için elde edilen maksimum akım yoğunlukları sırasıyla yaklaşık 14 mA/cm², 1,4 mA/cm² ve 4 mA/cm² olarak gözlemlenmiştir.

4.2. PASLANMAZ ÇELİK

4.2.1. Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Metanol Oksidasyonu

Şekil 4.8.'de paslanmaz çelik elektrodun 0,5 M H₂SO₄ ve 0,5 M H₂SO₄+3 M metanoldaki davranışı görülmektedir.

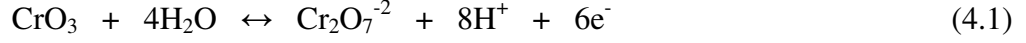


Şekil 4.8. Paslanmaz çelik elektrodun 0,5 M H₂SO₄ (—) ve 0,5 M H₂SO₄+3 M metanol (---) ortamındaki davranışı, $\nu=5$ mV/s.

Şekil 4.8'deki voltamogram incelendiğinde, paslanmaz çeliğin her iki ortamda da benzer davranış gösterdiği görülmektedir. Metanol içeren ortamda metanol oksidasyonuna ait pik gözlenmemektedir. Bu durumda, paslanmaz çeliğin metanol oksidasyonunda aktif olmadığı söylenebilir.

Şekil 4.8'deki voltamogram incelendiğinde, -200 mV ile 1000 mV aralığındaki akım yaklaşık sıfırken, 1000 mV'tan itibaren akımın arttığı gözlenmektedir. Yaklaşık 1200 mV'ta gözlenen pik paslanmaz çeliğin yüzeyinde var olan krom ve nikel oksit filmlerinin bozunmasına ait olup, paslanmaz çeliğin

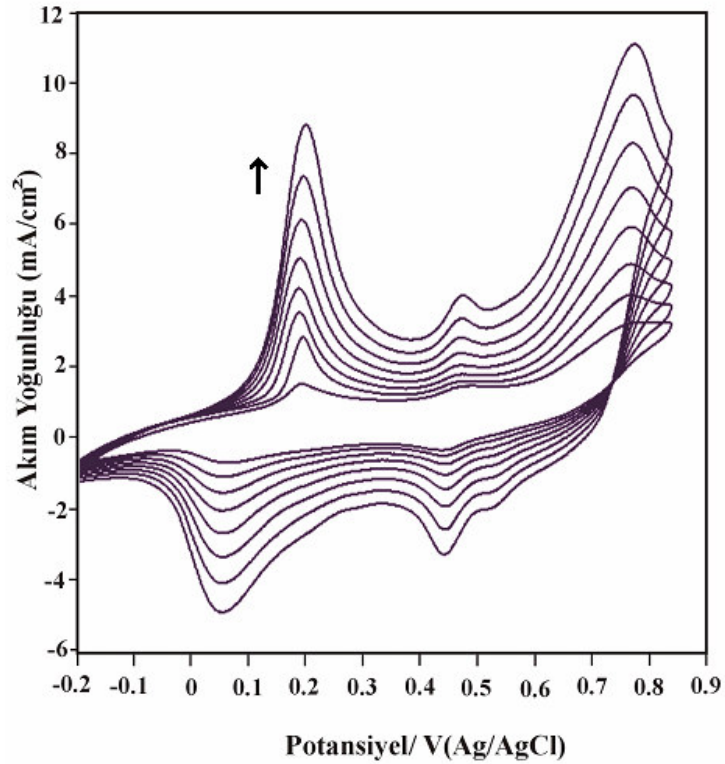
pasif bölgeden transpasif bölgeye geçişini göstermektedir [10]. Çözünmeyi karşılayan tepkimeler aşağıda verilmiştir .



Şekil 4.8'deki voltamogram incelendiğinde, oksit film oluşumunun ve çözünmesinin yaklaşık aynı potansiyel değerinde gerçekleştiği görülmektedir [10].

4.2.2. Paslanmaz Çelik Yüzeyinde Polianilin Oluşumu

Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu 0,1 M anilin içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9'da paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan polianiline ait polimerizasyon eğrileri görülmektedir



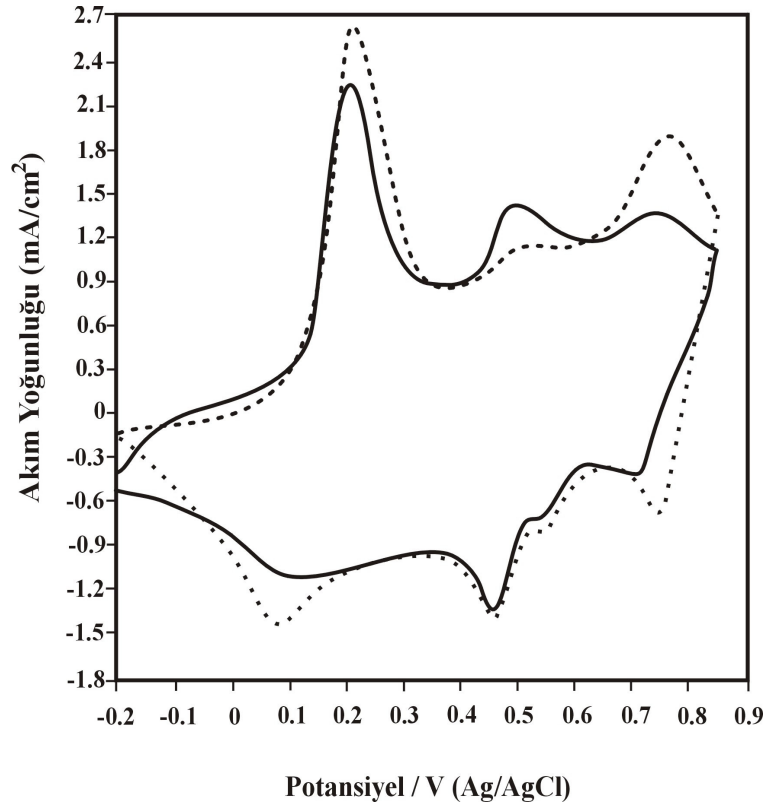
Şekil 4.9. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde anilinin SS elektrot yüzeyindeki polimerizasyonu, $v= 20$ mV/s.

Polimerizasyon, -200 mV ile 850 mV aralığında, 20 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiş ve polimerizasyon sonucunda paslanmaz çelik yüzeyinde $0,6$ μm kalınlığında polianilin filmi elde edilmiştir.

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan polianiline ait polimerizasyon eğrileri, Pt yüzeyinde oluşan polianilin polimerizasyon eğrileriyle aynı özelliği göstermektedir. Artan döngü sayısına bağlı olarak piklerin akım yoğunluklarındaki artış, elektrot yüzeyinde oluşan polimerin büyüdüğünü göstermektedir.

4.2.2. 1. SS/PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

Şekil 4.10’da SS/PANi elektrodun metanollü ve metanolsüz ortamdaki davranışı görülmektedir.

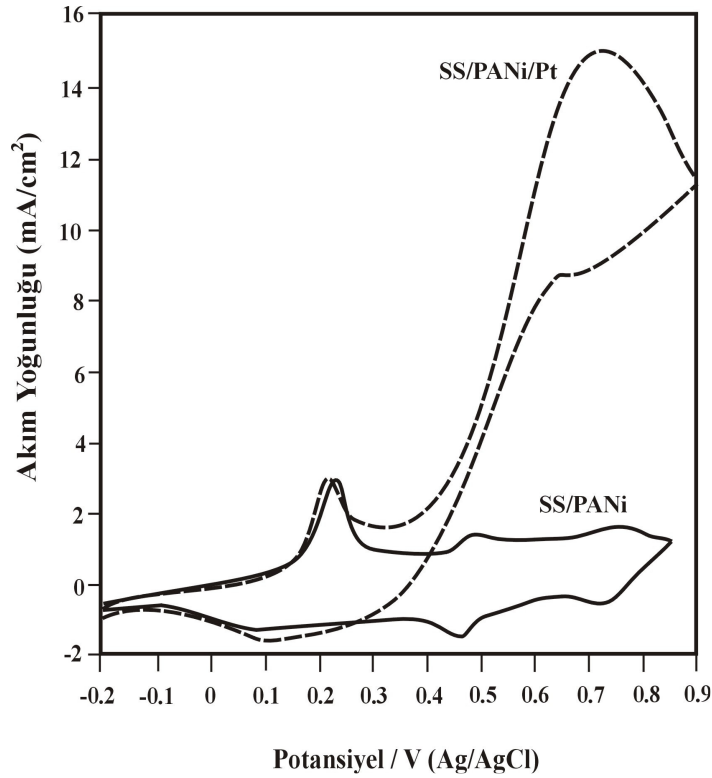


Şekil 4.10. SS/PANi elektrodun $0,5$ M H_2SO_4 (...) ve $0,5$ M H_2SO_4 + 3 M metanol (—) içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s.

Şekil 4.10'daki voltamogram incelendiğinde, her iki ortamda da sadece polianiline ait pikler görülmektedir. Metanol içeren ortamda metanol oksidasyonuna ait pik gözlenmemektedir. Bundan dolayı, SS/PANi elektrodun metanol oksidasyonunda aktif özellik göstermediği söylenilebilir.

4.2.2. 2. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş SS-PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

SS/PANi yüzeyine -200 mV'ta mikropartiküler Pt ayrıştırılarak elde edilen SS/PANi/Pt elektrodun metanol içeren ortamdaki davranışı Şekil 4.11'de görülmektedir.



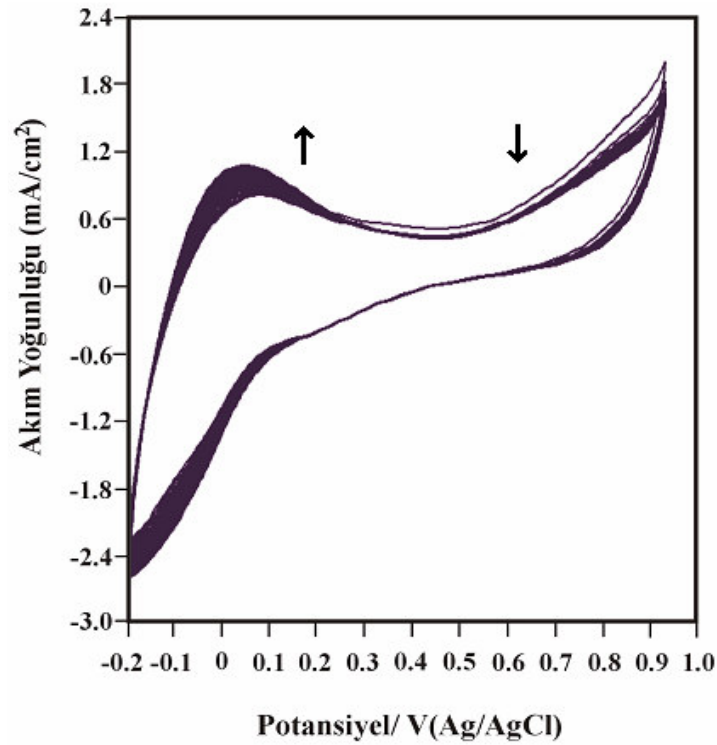
Şekil 4.11. SS/PANi (—), SS/PANi/Pt (----) elektrotların 0,5 M H₂SO₄+ 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v= 5$ mV/s.

Şekil 4.11'deki voltamogramda, SS/PANi elektrodu ile mikropartiküler Pt'le modifiye edilmiş SS/PANi/Pt elektrodun metanol oksidasyonundaki davranışı görülmektedir. Yüzeyine Pt ayrıştırılmasıyla elde edilen SS/PANi/Pt elektrot, metanol oksidasyonunda katalitik aktivite göstermektedir. Yaklaşık 150 mV ile 250

mV aralığında görülen pik polianilin'in polaron konumunu gösterirken, 400 mV ile 900 mV aralığında ileri ve geri yönde görülen oksidasyon pikleri metanole aittir. SS/PANi/Pt elektrot, metanol oksidasyonunda neredeyse Pt/PANi/Pt elektrot kadar katalitik aktiviteye sahiptir. Pt/PANi/Pt elektrot için elde edilen maksimum akım yoğunluğu yaklaşık 17 mA/cm^2 değerindeyken, SS/PANi/Pt elektrot için bu değer 15 mA/cm^2 'yi göstermektedir.

4.2.3. SS Yüzeyinde Poli(o-fenilendiamin) Oluşumu

O-fenilendiamin'nin elektrokimyasal polimerizasyonu $0,05 \text{ M}$ o-fenilendiamin içeren $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12'de paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan poli(o-fenilendiamin)'e ait polimerizasyon eğrileri görülmektedir



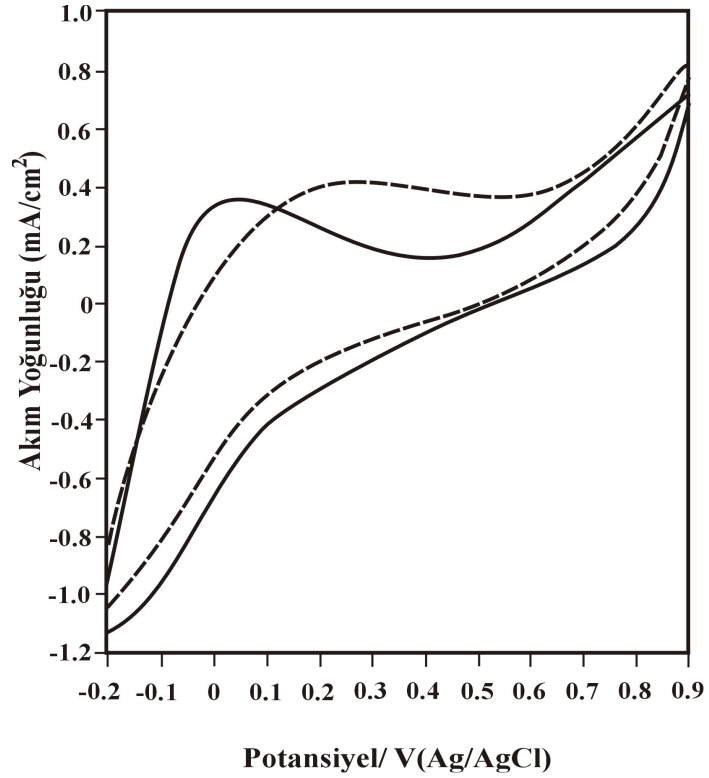
Şekil 4.12. $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ içerisinde $0,05 \text{ M}$ o-fenilendiamin'in SS elektrot yüzeyindeki polimerizasyonu, $\nu = 20 \text{ mV/s}$.

Polimerizasyon, -200 mV ile 950 mV aralığında 20 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyon sonucunda, paslanmaz çelik yüzeyinde $0,3 \mu\text{m}$ kalınlığında poli(o-fenilendiamin) elde edilmiştir.

Şekil 4.12'deki voltamogramda -100 mV ile 250 mV aralığında oluşan indirgenme ve yükseltgenme piklerinde, döngü sayısının artmasına bağlı olarak akım yoğunluda artma gözlenmektedir. Bu artış elektrot yüzeyindeki polimerin büyüdüğünü göstermektedir. 600 mV ile 950 mV aralığında oluşan oksidasyon pikinde de, döngü sayısına bağlı olarak akım yoğunluğunda azalma gözlenmiştir.

4.2.3. 1. SS/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

Elde edilen SS/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonundaki davranışını gözlemlemek amacıyla $0,5$ M H_2SO_4 ile $0,5$ M H_2SO_4 + 3 M metanol içeren ortamlarda voltamogramları alınmıştır.



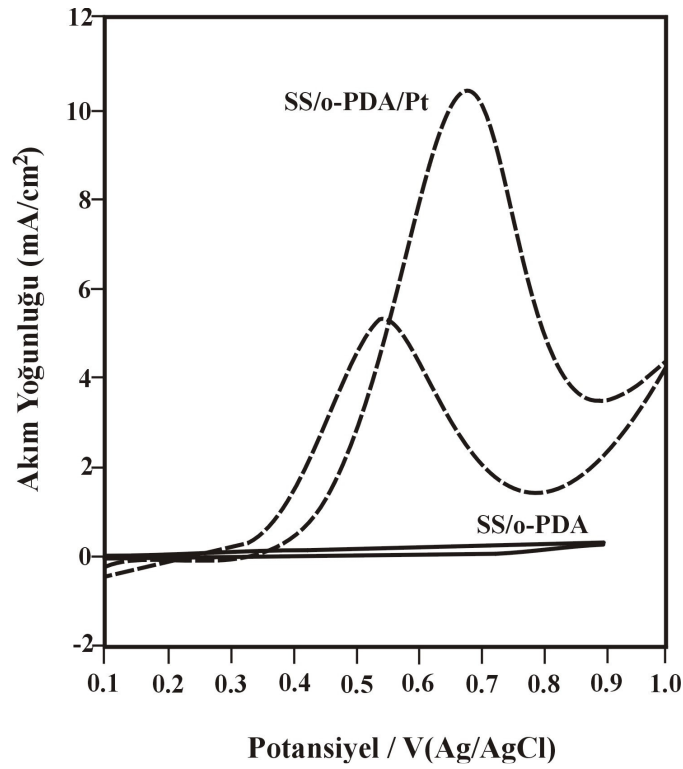
Şekil 4.13. SS/o-PDA elektrodun $0,5$ M H_2SO_4 (—) ve $0,5$ M H_2SO_4 + 3 M metanol (--) içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s.

Şekil 4.13'te, her iki ortamda da sadece poli(o-fenilendiamin)'e ait pikler görülmektedir. Metanol içeren ortamda, metanol oksidasyonuna ait pik

görülmemektedir. Bu durumda SS/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonunda aktif olmadığı söylenebilir.

4.2.3. 2. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş SS/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

SS/o-PDA elektrodu ve mikropartiküler Pt ile modifiye edilmiş SS/o-PDA/Pt elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi Şekil 4.14'te görülmektedir.



Şekil 4.14. SS/o-PDA (—), SS/o-PDA/Pt (---) elektrotların 0,5 M H₂SO₄+ 3 M metanol içerisindeki davranışı, $\nu = 5$ mV/s.

0,3 μm kalınlığında poli(o-fenilendiamin) ile kaplı paslanmaz çelik yüzeyine, 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt yüklenmiştir.

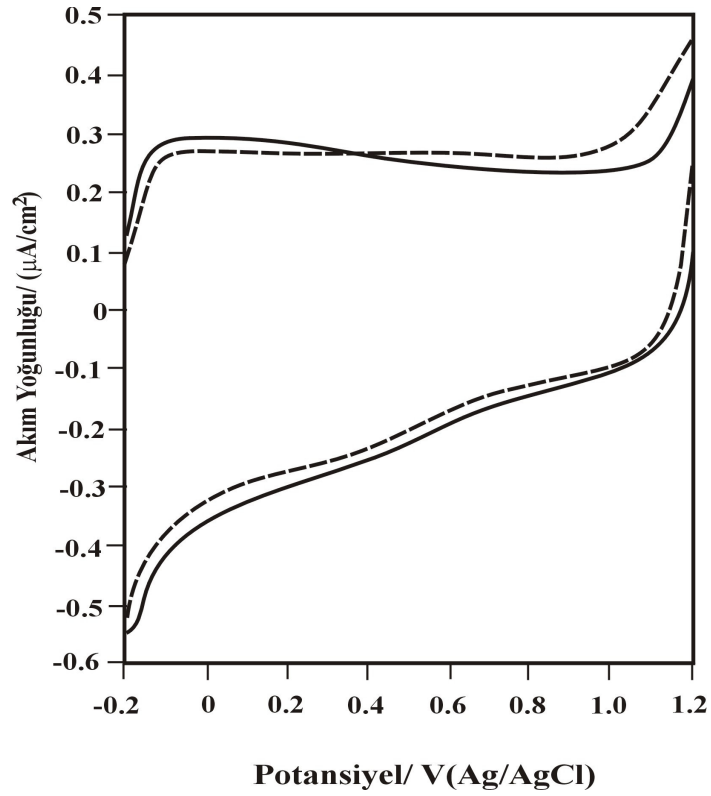
Şekil 4.14'deki voltamogram incelendiğinde SS/o-PDA/Pt elektrodunun metanol oksidasyonunda katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmektedir. Pt/o-PDA/Pt elektrodunda elde edilen maksimum akım yoğunluğu yaklaşık 14 mA/cm^2

değerindeyken, SS/o-PDA/Pt elektrodu için bu değer 11 mA/cm^2 dir. Her iki modifiye elektrodun da akım yoğunluklarında çok büyük bir fark gözlenmemektedir.

4.3. İNDİYUM KALAY OKSİT

4.3.1. İndiyum Kalay Oksit (İTO) Yüzeyinde Metanol Oksidasyonu

Şekil 4.15’de indiyum kalay oksidin metanollü ve metanolsüz ortamdaki davranışları görülmektedir.

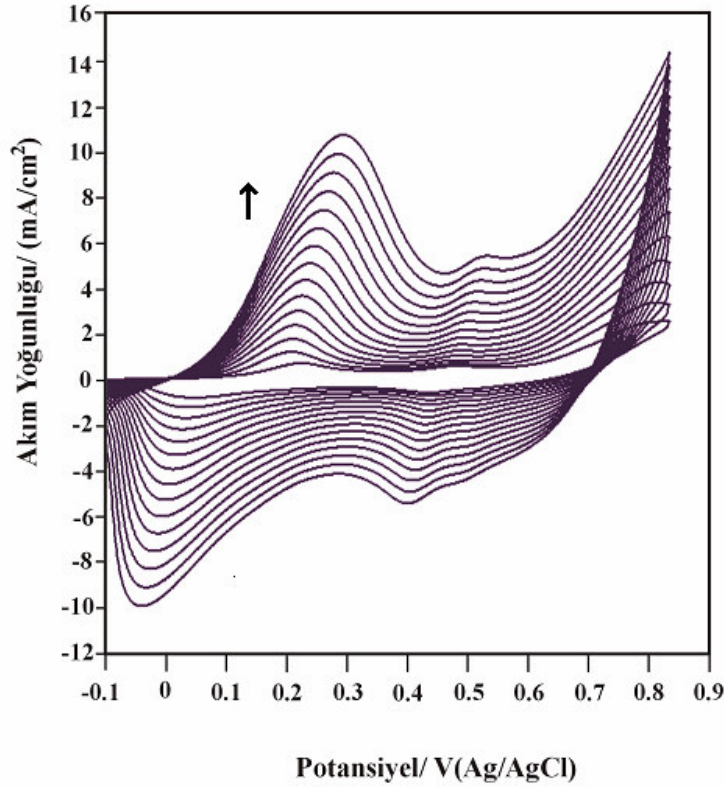


Şekil 4.15. İndiyum kalay oksit elektrodun $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (—) ve $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 3 \text{ M}$ metanol (--) ortamındaki davranışı, $v = 5 \text{ mV/s}$.

Şekil 4.15’deki voltamogramda görüldüğü gibi, indiyum kalay oksit elektrodu her iki ortamda da benzer davranış göstermektedir. Bundan dolayı indiyum kalay oksit (İTO) elektrodun çıplak halde metanol oksidasyonunda aktif özellik göstermediği söylenebilir.

4.3.2. İndiyum Kalay Oksit Yüzeyinde Polianilin Oluşumu

Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu 0,1 M anilin içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.16'da indiyum kalay oksit yüzeyinde oluşan polianiline ait polimerizasyon eğrileri görülmektedir

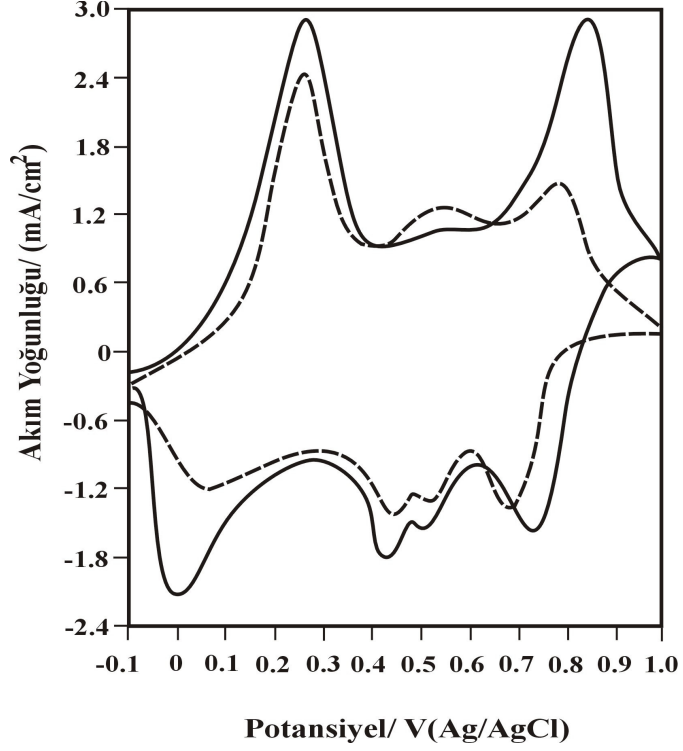


Şekil 4.16. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde anilinin indiyum kalay oksit elektrot yüzeyindeki polimerizasyonu, $v = 20$ mV/s.

Polimerizasyon, -100 mV ile 850 mV aralığında 20 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir ve polimerizasyon sonucunda İTO yüzeyinde 0,6 μ m kalınlığında polianilin elde edilmiştir. Şekil 4.16'da elde edilen polimerizasyon eğrileri, Pt yüzeyinde oluşan polianilin polimerizasyon eğrileriyle karşılaştırıldığında, benzer davranış göstermektedir. Polimerizasyon sırasında döngü sayısına bağlı olarak akım yoğunluğunda gözlenen artış, İTO yüzeyinde sentezlenen polianilin büyüdüğünün bir göstergesidir.

4.3.2. 1. İTO/PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

Şekil 4.17’de 0,6 µm kalınlığında polianilin ile kaplı İTO elektrodun, metanollü ve metanolsüz ortamdaki davranışı görülmektedir.

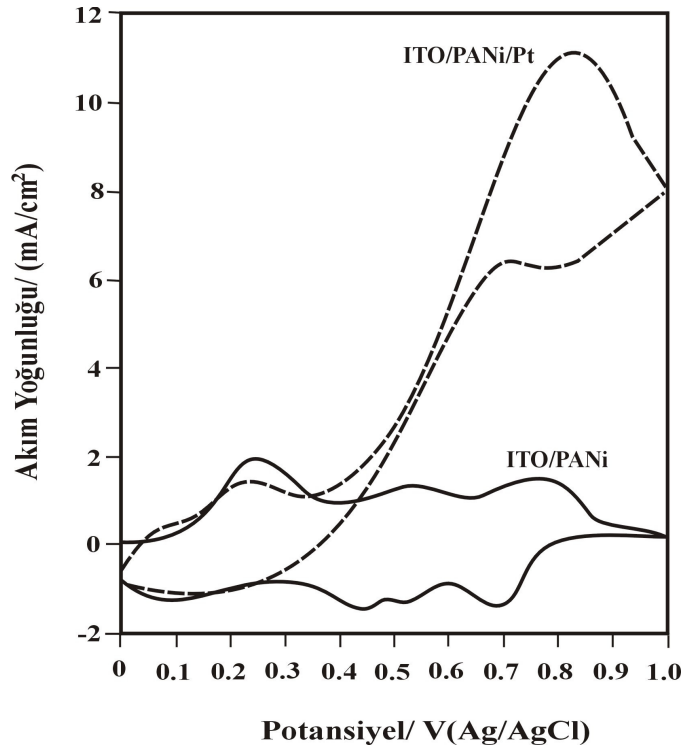


Şekil 4.17. İTO/PANi elektrodun 0,5 M H₂SO₄ (—) ve 0,5 M H₂SO₄+ 3 M metanol (---) içerisindeki davranışı, $\nu = 5$ mV/s.

Şekil 4.17’deki voltamogramda da görüldüğü gibi, her iki ortamda da sadece polianiline ait pikler oluşmaktadır. Metanol içeren ortamda da metanolün oksidasyonuna ait pik görülmemektedir. Bundan dolayı, İTO/PANi elektrodun metanol oksidasyonunda aktif olmadığı söylenilebilir.

4.3.2. 2. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş İTO/PANi elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

İTO/PANi elektrot, metanol oksidasyonunda aktif olmadığından dolayı, elektrot yüzeyine -200 mV'ta mikropartiküler Pt ayrıştırılmıştır. Elde edilen İTO/PANi/Pt elektrodun metanollü ortamdaki davranışı Şekil 4.18'de görülmektedir.



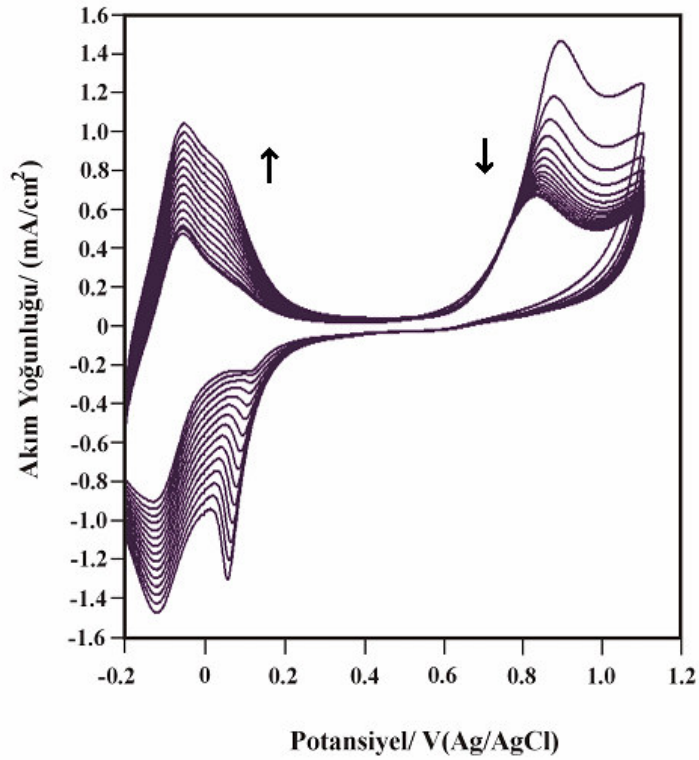
Şekil 4.18. İTO/PANi (—), İTO/PANi/Pt (----) elektrotların 0,5 M H₂SO₄+ 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s.

Şekil 4.18'deki voltamogram da, İTO/PANi ve İTO/PANi/Pt modifiye elektrotların, 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ ortamındaki davranışları görülmektedir. İTO/PANi elektrotta, sadece polianiline ait pikler oluşurken, İTO/PANi/Pt elektrotta, 150 mV ile 300 mV aralığında polianilinin polaron konumuna ait pik, 400 mV ile 1000 mV aralığında da metanol oksidasyonuna ait ileri ve geri oksidasyon pikleri görülmektedir. Maksimum akım yoğunluğu yaklaşık 800 mV'ta elde edilmektedir. 800 mV'tan sonra akım yoğunluğunda bir azalma meydana gelmektedir. Geri yöndeki oksidasyon yaklaşık 750 mV'ta gerçekleşmektedir.

Pt/PANi/Pt ve SS/PANi/Pt elektroduyla kıyaslandığında İTO/PANi/Pt elektrodu metanol oksidasyonunda daha düşük bir katalitik aktiviteye sahiptir ve oksidasyon potansiyelinde yaklaşık 100 mV`luk pozitif kayma gözlenmektedir. Modifiye üç elektrot için de elde edilen maksimum akım yoğunluklarının yaklaşık değerleri, Pt/PANi/Pt, SS/PANi/Pt ve İTO/PANi/Pt elektrotları için sırasıyla 17 mA/cm², 15 mA/cm², 12 mA/cm²’dir.

4.3.3. İTO Yüzeyinde Poli(o-fenilendiamin) Oluşumu

O-fenilendiamin’in elektrokimyasal polimerizasyonu 0,05 M o-fenilendiamin içeren 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.19’da indiyum kalay oksit yüzeyinde oluşan poli(o-fenilendiamin)’e ait polimerizasyon eğrileri görülmektedir



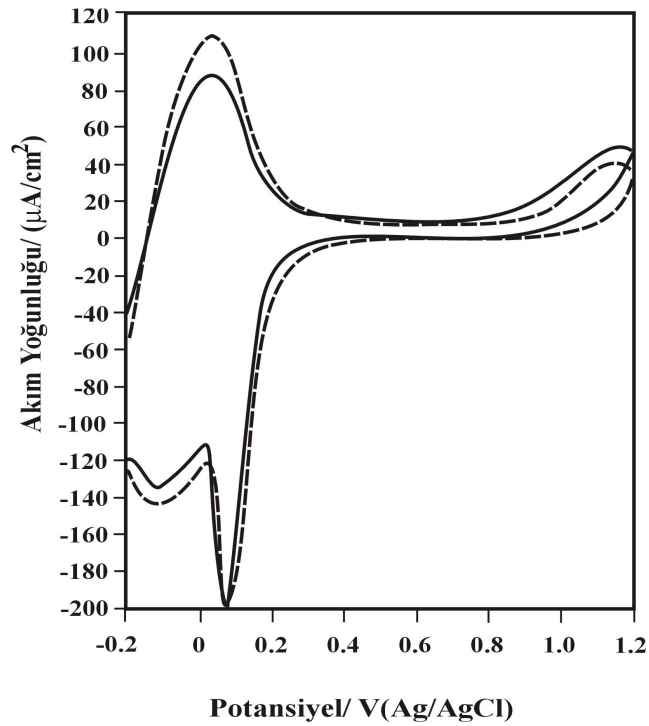
Şekil 4.19. 0,5 M H₂SO₄ içerisinde 0,05 M o-fenilendiamin’in İTO elektrot yüzeyindeki polimerizasyonu, $\nu = 20$ mV/s.

Polimerizasyon, -200 mV ile 1150 mV aralığında 20 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir ve polimerizasyon sonucunda İTO elektrot yüzeyinde 0,3 μ m

kalınlığında poli(o-fenilendiamin) elde edilmiştir. Polimerizasyon esnasında -200 mV ile +200 mV aralığında oluşan indirgenme ve yükseltgenme piklerinde döngü sayısına bağlı olarak akım yoğunluğunda artış gözlenirken, 650 mV ile 1150 mV aralığında gözlenen yükseltgenme pikinde döngü sayısının artmasıyla akım yoğunluğunda azalma gözlenmektedir. -200 mV ile +200 mV aralığında oluşan indirgenme ve yükseltgenme pikleri poli(o-fenilendiamin)'e aittir. Bu potansiyel aralığında oluşan piklerde, döngü sayısının artmasına bağlı olarak akım yoğunluğunda artışın gözlenmesi polimerin büyüdüğünün bir göstergesidir.

4.3.3. 1. İTO/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

Şekil 4.20'de poli(o-fenilendiamin)'le kaplı İTO elektrodun metanolsüz ve metanollü ortamdaki davranışı görülmektedir.



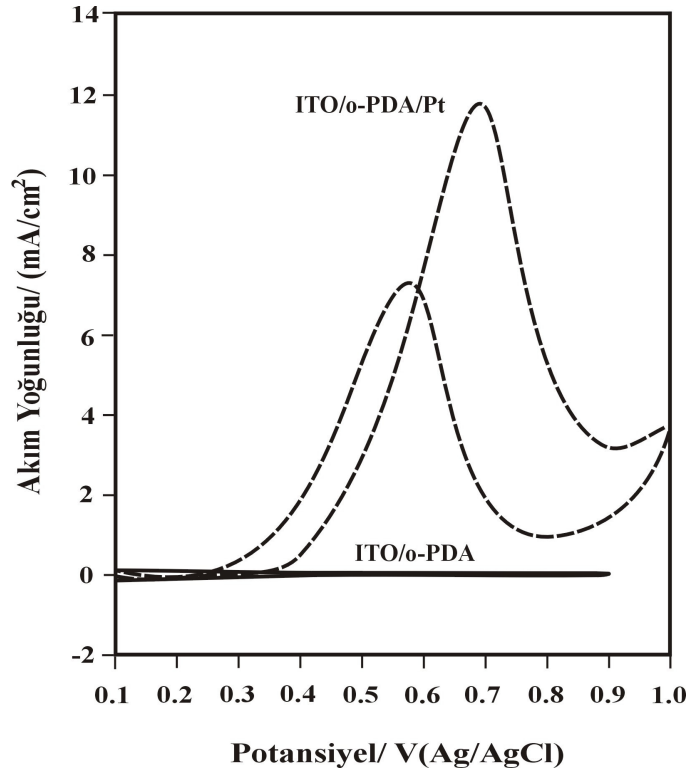
Şekil 4.20. İTO/o-PDA elektrodun 0,5 M H₂SO₄ (—) ve 0,5 M H₂SO₄+ 3 M metanol (---) içerisindeki davranışı, $v=5$ mV/s.

Şekil 4.20'deki voltamogram incelendiğinde, İTO/o-PDA elektrodun her iki ortamda da benzer davranış gösterdiği ve metanol içeren ortamda metanol

oksidasyona ait pikin oluşmadığı gözlenmektedir. Bundan dolayı, İTO/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonunda aktif olmadığı söylenebilir.

4.3.3. 2. Mikropartiküler platinle modifiye edilmiş İTO/o-PDA elektrodun metanol oksidasyonuna etkisi

Şekil 4.21’de İTO/o-PDA elektrodu ve yüzeyine -200 mV’ta mikropartiküler Pt ayrıştırılarak oluşturulan İTO/PANi/Pt elektrodun, 3 M metanol + 0,5 M H_2SO_4 ortamındaki davranışı görülmektedir.



Şekil 4.21. İTO/o-PDA (—), İTO/o-PDA/Pt (---) elektrotların 0,5 M H_2SO_4 + 3 M metanol içerisindeki davranışı, $v = 5$ mV/s.

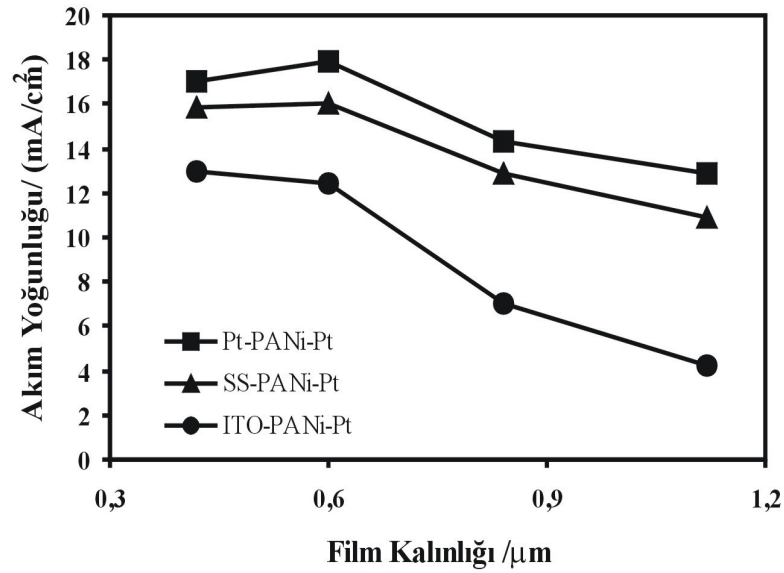
Şekil 4.21’de mikropartiküler Pt ile modifiye edilmiş poli(o-fenilendiamin) ile kaplı İTO elektrodun, metanol oksidasyonundaki etkisi görülmektedir. İTO/o-PDA/Pt elektrodu metanol oksidasyonunda katalitik aktivite göstermektedir. Pt/o-PDA/Pt, SS/o-PDA/Pt ve İTO/o-PDA/Pt elektrotları için elde edilen maksimum akım yoğunluğu değerleri sırasıyla yaklaşık, 14 mA/cm², 11 mA/cm² ve 12

mA/cm^2 'dir. Elde edilen bu modifiye elektrotlar için akım yoğunluğu değerleri kıyaslandığında, üçünün de yaklaşık aynı değerlere sahip olduğu gözlenmektedir.

4.4. Pt, SS ve İTO ELEKTROTLARDA POLİMER FİLM KALINLIKLARININ METANOL OKSİDASYONUNA ETKİSİ

4.4.1. Polianilin Film Kalınlığının Metanol Oksidasyonundaki Etkisi

Şekil 4.22'de PANi/Pt ile modifiye edilen Pt, SS ve İTO elektrotlarda, polimer kalınlığının metanol oksidasyonuna etkisi görülmektedir.



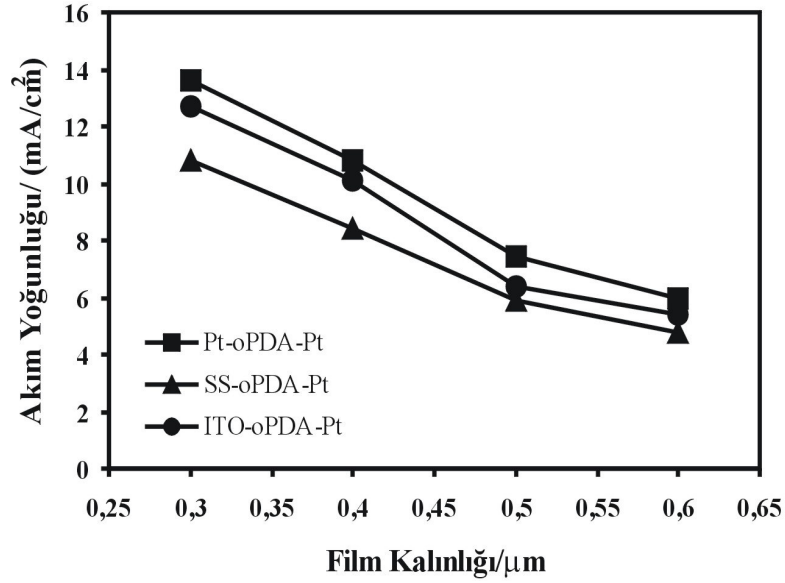
Şekil 4.22. PANi/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotların metanol oksidasyonunda elde edilen maksimum akım yoğunluklarının polianilin kalınlığıyla değişimi

PANi/Pt ile modifiye edilmiş üç elektrot içinde polianilin film kalınlığının artması, metanol oksidasyonundaki katalitik aktiviteyi azaltmaktadır. Polimer kalınlığının artmasıyla filmin gözenek yapısının sıklaşması, ayrıştırılan mikropartiküler Pt'nin yüzeye homojen bir şekilde dağılmasını engellemektedir. Ayrıca, polimer film kalınlığının artması metanolün yüzeye difüzyonunu de zorlaştıracağından, metanolün mikropartiküler Pt ile etkileşmesi azalacak ve bundan dolayı akımda düşüş gözlenecektir.

En yüksek akım yoğunluğu 0,6 µm film kalınlığında elde edildiğinden dolayı çalışma sırasında bu film kalınlığı seçilmiştir.

4.4.2. Poli(o-fenilendiamin) Film Kalınlığının Metanol Oksidasyonundaki Etkisi

Şekil 4.23’de o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotlarda, polimer kalınlığının metanol oksidasyonuna etkisi görülmektedir.

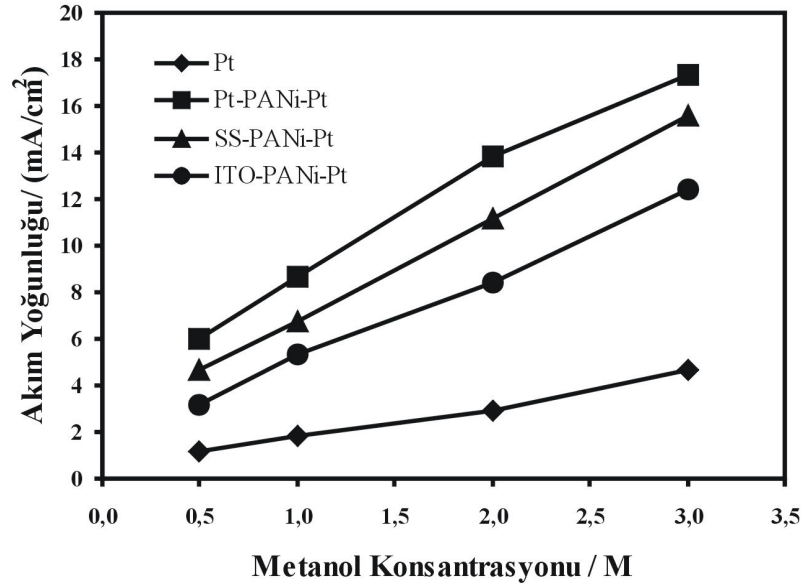


Şekil 4.23. O-PDA/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotların, metanol oksidasyonunda elde edilen maksimum akım yoğunluklarının poli(o-fenilendiamin) kalınlığıyla değişimi

Şekil 4.23’de, sentezlenen film kalınlığına bağlı olarak akım yoğunluğunda meydana gelen değişim görülmektedir. O-PDA/Pt ile modifiye edilmiş üç elektrot için de metanol oksidasyonunda elde edilen maksimum akım yoğunlukları, film kalınlığının artmasına bağlı olarak azalma göstermektedir. Bunun nedeni, film kalınlığının artmasıyla polimerin gözenek yapısının küçülmesidir. Bu nedenle metanolün yüzeye difüzyonu daha zor olacağından akım yoğunluğunda azalma gözlenecektir. Şekil 4.23’de de görüldüğü gibi maksimum akım yoğunluğu 0,3 µm kalınlığında sentezlenen poli(o-fenilendiamin) de elde edilmiştir. Bundan dolayı çalışmalar bu film kalınlığıyla sürdürülmüştür.

4.5. METANOL OKSİDASYONUNUN METANOL KONSANTRASYONUNA BAĞLI DEĞİŞİMİ

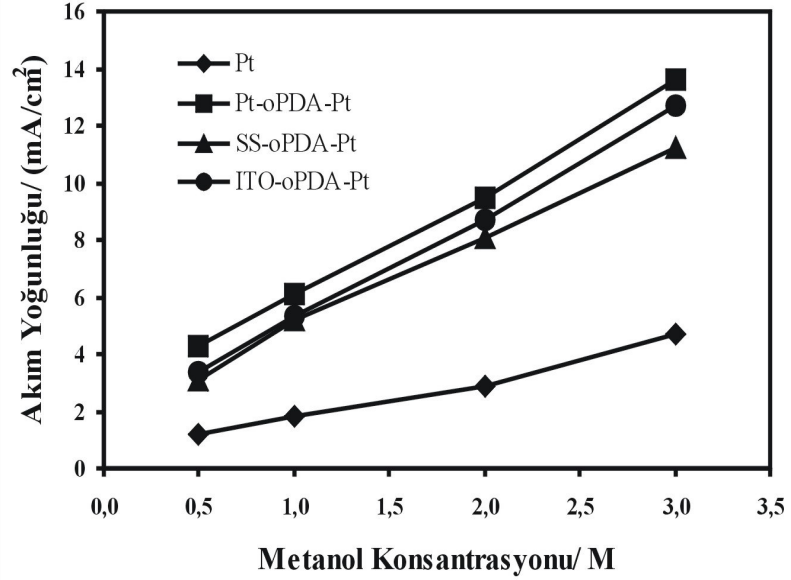
Şekil 4.24’de çıplak Pt ve PANi/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotların metanol konsantrasyonuna bağlı olarak akım yoğunluğunda meydana gelen değişim görülmektedir.



Şekil 4.24. Metanol oksidasyonunda kullanılan Pt ve PANi/Pt ile modifiye edilmiş elektrotların, akım yoğunluğunun metanol konsantrasyonuyla değişimi

Şekil 4.24’de de görüldüğü üzere, metanol konsantrasyonunun artışına bağlı olarak akım yoğunluklarında artış gözlenmektedir. Maksimum akım yoğunluğu 3 M metanolde elde edilmiştir. Fakat uygulamada, daha düşük konsantrasyonda metanol tercih edilmektedir. Çünkü yakıt pillerinde çıkış voltajının düşük olmasının nedenlerinden biri metanolün anottan katoda direk geçişidir. Bu problem anot ve katot arasındaki konsantrasyon farkından kaynaklanmaktadır. Metanolün anottan katoda geçişi oksijenin yer aldığı katotta karma potansiyele sebep olmaktadır. Bu durumun modifiye edilmiş proton değişimli membran kullanarak ve düşük metanol konsantrasyonuyla azaltılabileceği bildirilmektedir [4].

Şekil 4.25’de o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş elektrotların metanol konsantrasyonuna bağlı akım yoğunluğundaki değişim gösterilmektedir.

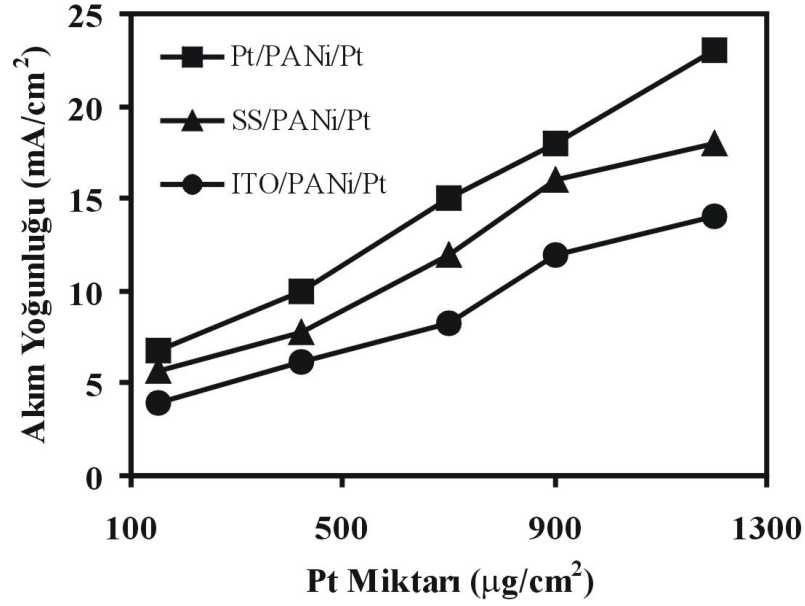


Şekil 4.25. Metanol oksidasyonunda kullanılan Pt ve o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş elektrotların, akım yoğunluğunun metanol konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 4.25’te görüldüğü üzere, metanol konsantrasyonunun artışına bağlı olarak akım yoğunluğunda artma gözlenmiştir. Maksimum akım yoğunluğu 3 M metanol içeren çözeltide elde edilmiştir. Bundan dolayı, PANi/Pt ve o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotlarla yapılan tüm çalışmalarda metanol konsantrasyonu 3 M olarak seçilmiştir.

4.6. YÜKLENEN Pt MİKTARININ METANOL OKSİDASYONUNA ETKİSİ

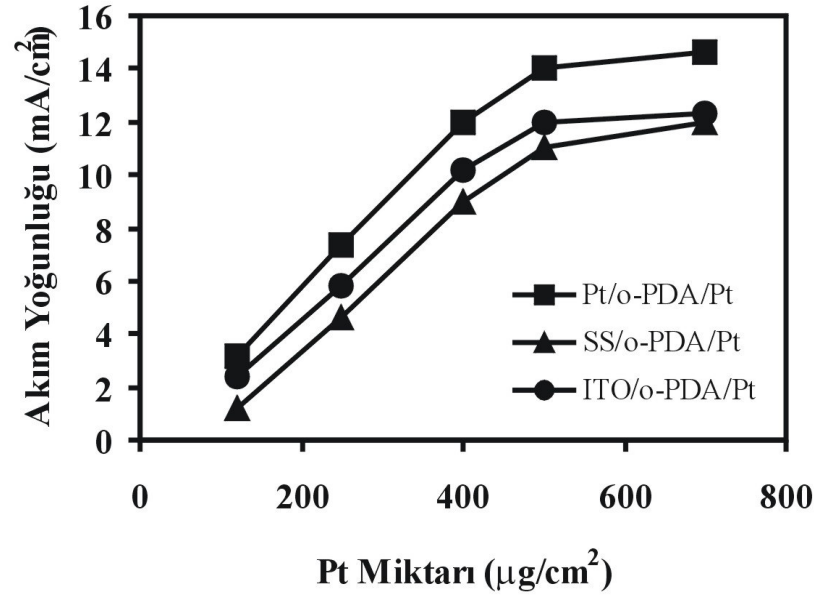
Şekil 4.26'da polianilin ve Pt mikropartikülleri ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotların yüklenen Pt miktarına bağlı olarak, metanol oksidasyonunda elde edilen maksimum akım yoğunlukları görülmektedir.



Şekil 4.26. Pani/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotlarda, yüklenen Pt miktarına bağlı olarak akım yoğunluğunda meydana gelen değişim

Şekil 4.26'da görüldüğü gibi, polianilin ile modifiye edilmiş elektrotların yüzeyine ayrıştırılan Pt miktarının artışına bağlı olarak akım yoğunluğunda da artma gözlenmiştir. Yapılan bu çalışmada, cm^2 başına 900 μg Pt yüklenmiştir. Yükleme işlemi $-0,23$ V sabit potansiyelde yaklaşık 20 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.27'de poli(o-fenilendiamin) ve Pt mikropartikülleri ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotların, yüklenen Pt miktarının artışına bağlı olarak metanol oksidasyonunda elde edilen maksimum akım yoğunluklarındaki değişim görülmektedir.

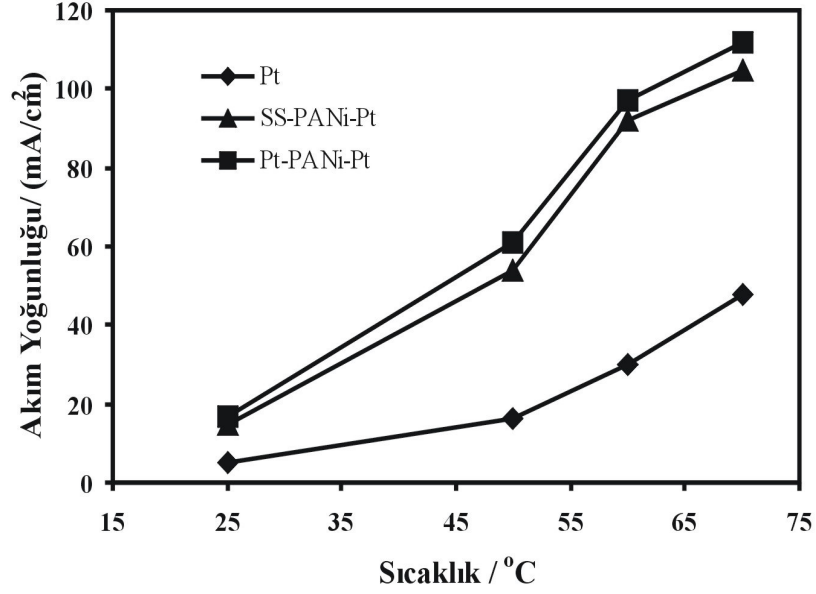


Şekil 4.27. o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotlarda, yüklenen Pt miktarına bağlı olarak akım yoğunluğunda meydana gelen değişim

Şekil 4.27’de görüldüğü gibi, yüklenen Pt miktarının artışına bağlı olarak metanol oksidasyonundaki maksimum akım yoğunluğu artmaktadır. Yapılan bu çalışmada, poli(o-fenilendiamin) ile modifiye edilmiş elektrotlarda cm^2 başına 500 μg Pt yüklenmiştir. 500 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ’den daha fazla Pt yüklendiğinde, modifiye Pt ve SS elektrotların metanol oksidasyonundaki maksimum akım yoğunluklarında çok fazla bir değişme olmazken, İTO elektrot yüzeyindeki polimerin dağıldığı gözlenmiştir.

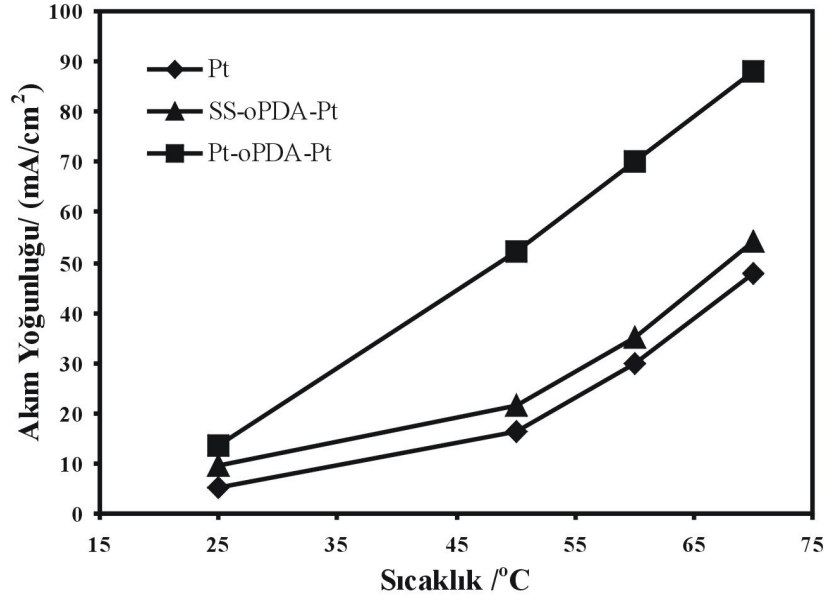
4.7. SICAKLIĞIN METANOL OKSİDASYONUNA ETKİSİ

Şekil 4.28'de Pt, SS/PANi/Pt ve Pt/PANi/Pt elektrotların metanol oksidasyonunda elde edilen maksimum akım yoğunluklarının sıcaklığa bağlı değişimi görülmektedir.



Şekil 4.28. Pt ve PANi/Pt ile modifiye edilmiş Pt ve SS elektrotların metanol oksidasyonundaki maksimum akım yoğunluklarının sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 4.28'de görüldüğü gibi, üç elektrotta da sıcaklığın artışına bağlı olarak akım yoğunluğunda artma meydana gözlenmiştir. Pt/PANi/Pt ve SS/PANi/Pt elektrotlarda oluşan akım yoğunluğunda ki artış çıplak Pt'den çok daha yüksektir. 70°C'den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında Pt/PANi/Pt elektrotta akım yoğunluğunda azalma meydana gelmektedir. Bunun nedeni, metanolün kaynama noktası olan 64,5°C'den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında metanolün buharlaşmasıdır. SS/PANi/Pt elektrotta da 70°C'den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında paslanmaz çelik yüzeyindeki polimer dağılmaktadır. Bundan dolayı, bu sıcaklık değerinde SS/PANi/Pt elektrodun voltamogramı alınamamıştır.

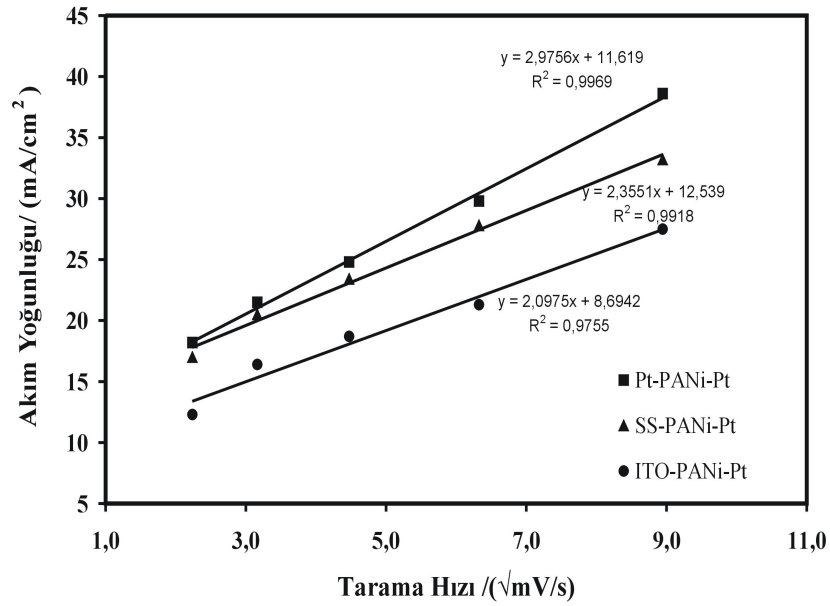


Şekil 4.29. Pt ve o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş Pt ve SS elektrotların metanol oksidasyonundaki maksimum akım yoğunluklarının sıcaklığa bağlı değişimi

Şekil 4.29’da çıplak Pt, ve o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş Pt ve SS elektrotların metanollü ortamda elde edilen maksimum akım yoğunluklarının, sıcaklığın artışına bağlı değişimi görülmektedir. Üç elektrot için de sıcaklığın artışına bağlı olarak akım yoğunluğunda artma gözlenmektedir. En fazla artış Pt/o-PDA/Pt elektrodunda meydana gelmektedir. SS/o-PDA/Pt elektrodunda sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen artış Pt/o-PDA/Pt elektrodunkinden daha düşüktür.

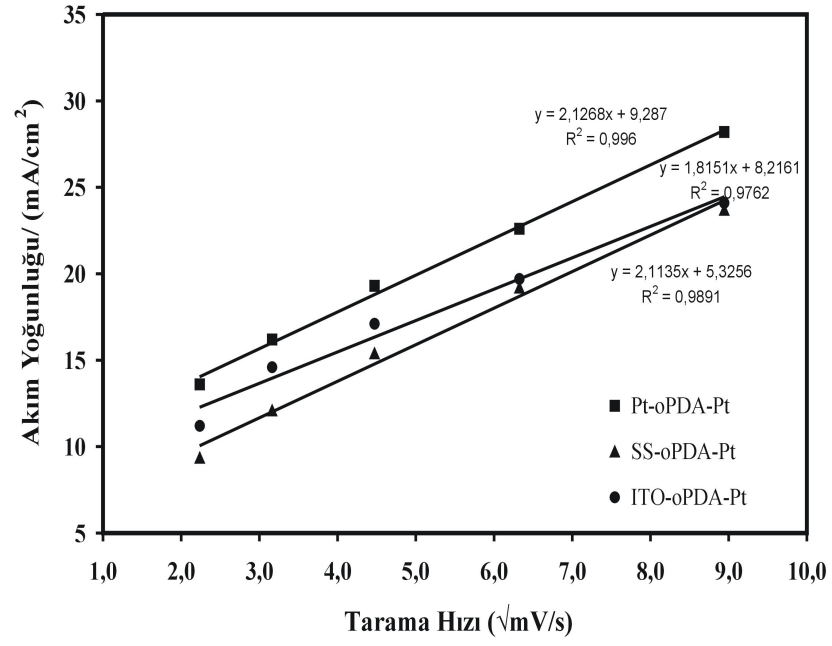
4.8. PANi/Pt ve o-PDA/Pt ile MODİFİYE EDİLMİŞ ELEKTROTLARIN TARAMA HIZINA BAĞLI DEĞİŞİMİ

Metanolün oksidasyonu esnasında, sistemde difüzyon etkisinin olup olmadığını belirlemek için, modifiye edilmiş her bir elektrodun farklı tarama hızlarında elde edilen maksimum akım yoğunlukları grafiğe geçirilmiştir.



Şekil 4.30. Pt/PANi/Pt, SS/PANi/Pt ve İTO/PANi/Pt elektrotlarının 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde, tarama hızının karekökünün maksimum akım yoğunluğuna bağlı değişimi

Şekil 4.30'da, PANi/Pt ile modifiye edilmiş Pt, SS ve İTO elektrotların, farklı tarama hızlarında elde edilen maksimum akım yoğunluklarındaki değişim görülmektedir. Üç modifiye elektrot için de gözlenen lineer artış, metanol oksidasyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.31. Pt/o-PDA/Pt, SS/o-PDA/Pt ve İTO/o-PDA/Pt elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi içerisinde, tarama hızının karekökünün maksimum akım yoğunluğuna bağlı değişimi

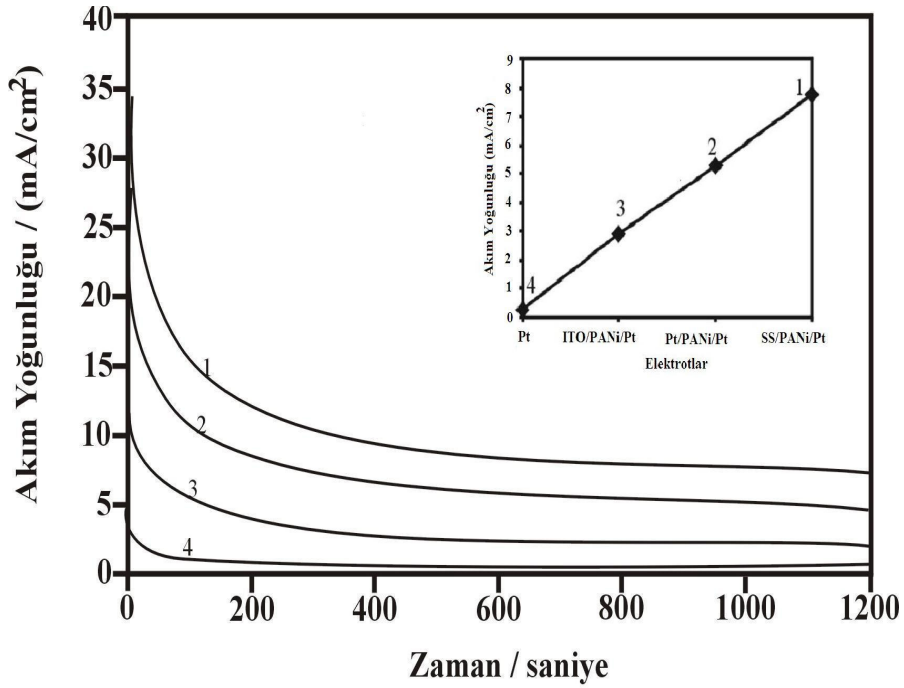
Şekil 4.31’de görüldüğü gibi, tarama hızının kareköküne bağlı olarak her üç modifiye elektrot için de akım yoğunluğu lineer bir biçimde artış göstermektedir. Bu davranış, metanol oksidasyonunun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

4.9. KRONOAMPEROMETRİK ÖLÇÜMLER

4.9.1. Polianilin Kaplı Elektrotların Kronoamperometrik Ölçümleri

Kronoamperometrik ölçümler ile maksimum akım yoğunluklarının elde edildiği potansiyel değerinde, akım yoğunluklarının zamana bağlı değişimi incelenmiştir. Yapılan bu ölçüm ile metanol oksidasyonunda katalizör olarak kullanılan elektrotların kararlılıkları hakkında yorum yapılabilmektedir.

Şekil 4.32.'de PANi/Pt ile modifiye edilmiş İTO, SS ve Pt elektrotların, maksimum akım yoğunluğunun gözlemlendiği potansiyel değerinde elde edilen zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi görülmektedir.



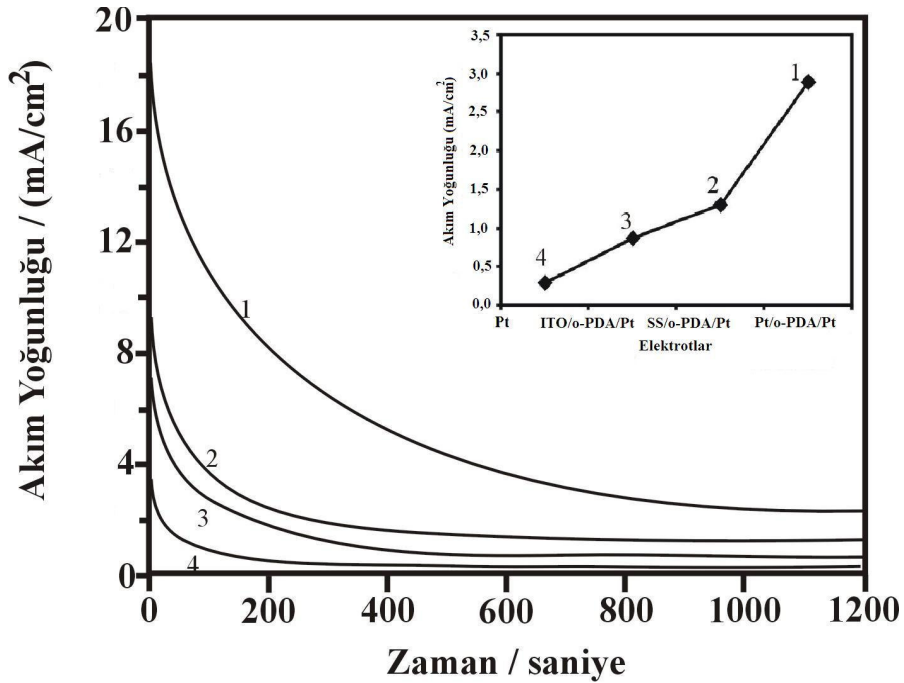
Şekil 4.32. Pt (4), İTO/PANi/Pt (3), Pt/PANi/Pt (2) ve SS/PANi/Pt (1) elektrotların maksimum akım yoğunluklarının elde edildiği potansiyelde alınan zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi

Şekil 4.32'de, çıplak Pt, PANi/Pt ile modifiye edilmiş İTO, SS ve Pt elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisinde elde edilen zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi görülmektedir. 800 saniyedeki akım yoğunlukları

kıyaslandığında en yüksek değeri SS/PANi/Pt elektrodu göstermektedir. En düşük akım yoğunluğu da çıplak Pt elektrotta görülmektedir. Pt/PANi/Pt elektrotta, akım yoğunluğunda meydana gelen azalma SS/PANi/Pt elektrodunda meydana gelen azalmadan daha fazladır.

4.9.2. Poli(o-fenilendiamin) Kaplı Elektrotların Kronoamperometrik Ölçümleri

Şekil 4.33'de o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş İTO, SS ve Pt elektrotların, maksimum akım yoğunluğunun gözlemlendiği potansiyel değerinde elde edilen zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi görülmektedir.



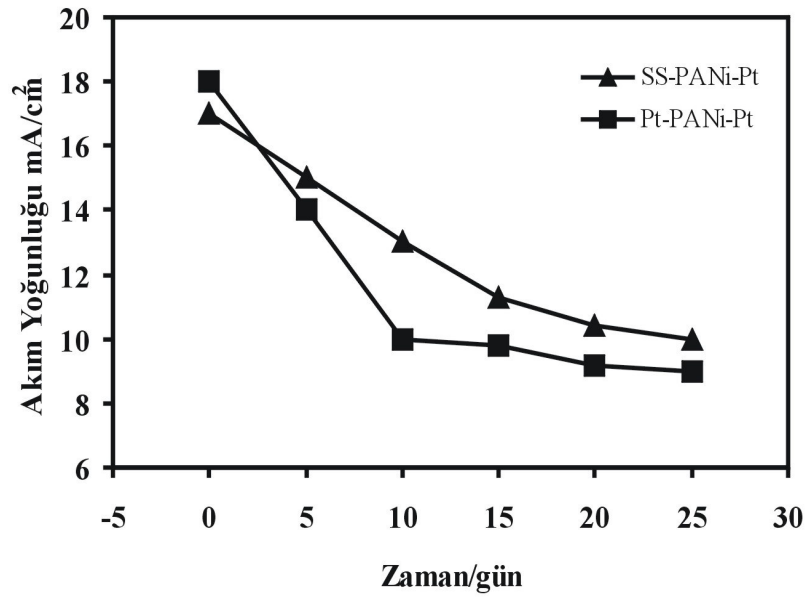
Şekil 4.33. Pt (4), İTO/o-PDA/Pt (3), SS/o-PDA/Pt (2) ve Pt/o-PDA/Pt (1) elektrotların maksimum akım yoğunluklarının elde edildiği potansiyelde alınan zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi

Şekil 4.33'de çıplak Pt ve o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş SS, İTO ve Pt elektrotların, 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisinde elde edilen zamana bağlı akım yoğunluğu değişimi görülmektedir. Şekil 4.33 incelendiğinde, 800 saniyede en yüksek akım yoğunluğunun Pt/o-PDA/Pt elektroduna ait olduğu görülmektedir. Fakat akım yoğunluğunda meydana gelen azalma en fazla Pt/o-PDA/Pt elektrodunda gerçekleşmektedir. En düşük akım yoğunluğu, çıplak Pt'de görülmektedir.

4.10. MODİFİYE ELEKTROTLARIN KARARLILIKLARININ İNCELENMESİ

4.10.1. PANi/Pt ile Modifiye Edilmiş Elektrotların Kararlılıklarının İncelenmesi

PANi/Pt ile modifiye edilerek hazırlanan Pt ve SS elektrotların kararlılıklarını incelemek için, zamana bağlı akım yoğunlukları değişimi incelenmiştir. Şekil 4.34’de bu değişim görülmektedir.



Şekil 4.34. Pt/PANi/Pt ve SS/PANi/Pt elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisinde zamana bağlı akım yoğunluklarındaki değişim

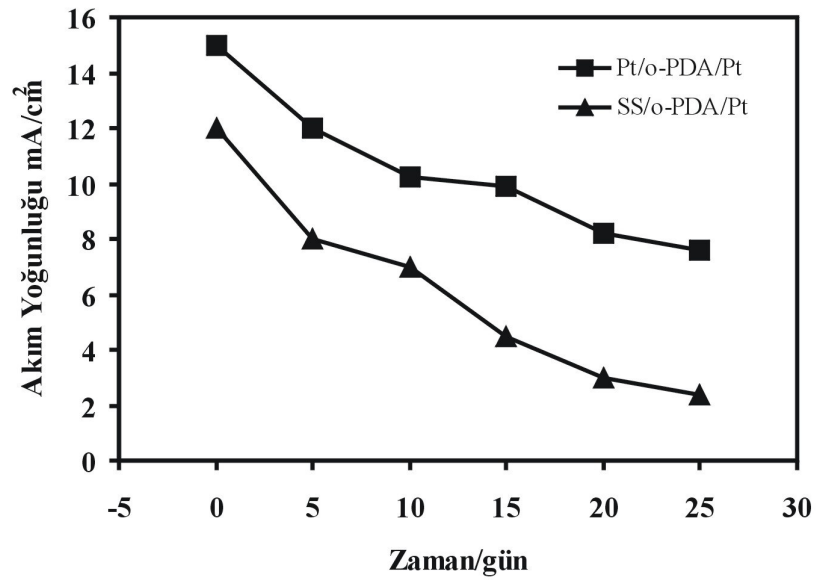
Şekil 4.34’de görüldüğü üzere, her iki modifiye elektrot için de zamana bağlı olarak akım yoğunluğunda azalma meydana gelmektedir. İlk on gün içerisinde Pt/PANi/Pt elektrotta akım yoğunluğunda meydana gelen azalma SS/PANi/Pt elektroduna göre daha fazla olmasına karşın, 25. günde gözlenen akım yoğunlukları her iki elektrot için de yaklaşık aynı değerdedir.

Modifiye edilmiş indiyum kalay oksidin zamana bağlı akım yoğunluğundaki değişim incelenememiştir. İndiyum kalay oksit yaklaşık bir gün 3 M metanol +

0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde bekletildiğinde zarar görmektedir ve iletkenliğini kaybetmektedir. Bu yüzden ölçüm alınamamıştır.

4.10.2. o-PDA ile Modifiye Edilmiş Elektrotların Kararlılıklarının İncelenmesi

Şekil 4.35’de o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş Pt ve SS elektrotların zamana bağlı akım yoğunluklarındaki değişim görülmektedir.

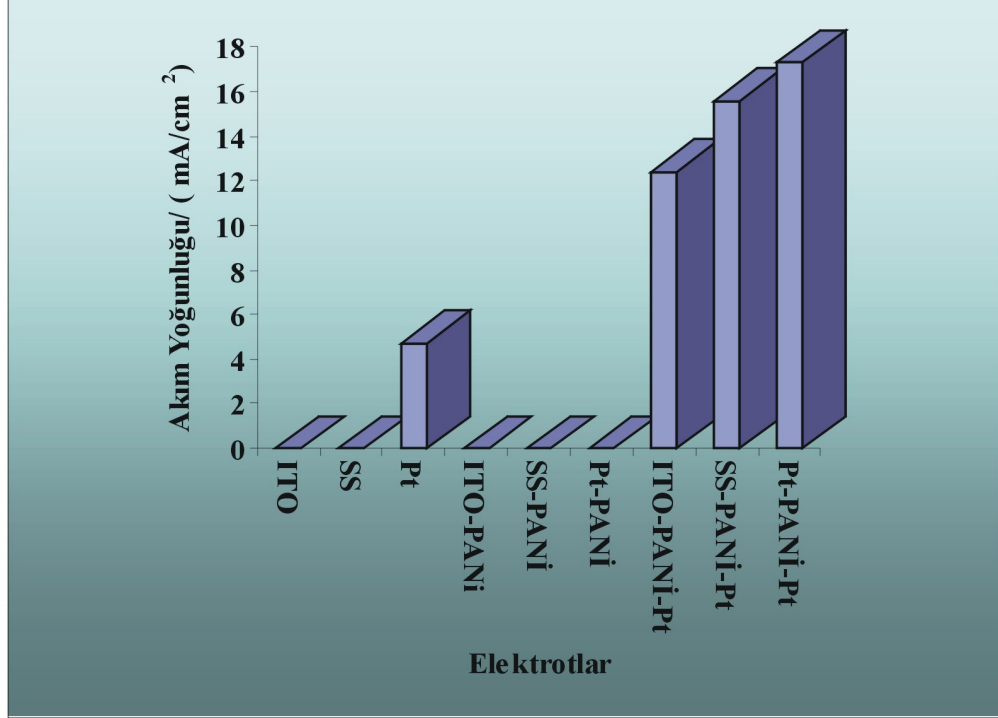


Şekil 4.35. Pt/o-PDA/Pt ve SS/o-PDA/Pt elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisinde zamana bağlı akım yoğunluklarındaki değişim

Şekil 4.35’de görüldüğü üzere, her iki modifiye elektrodun da zamana bağlı olarak akım yoğunluğunda azalma meydana gelmiştir. Bu azalma SS/o-PDA/Pt elektrodunda daha fazla gözlenmektedir. Bu durumda Pt/o-PDA/Pt elektrodunun metanol oksidasyonunda SS/o-PDA/Pt elektrodundan daha kararlı olduğu söylenebilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Şekil 5.1’de Pt, SS, İTO blank elektrotları ile PANi ve PANi/Pt’li modifiye edilmiş elektrotların, 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen maksimum akım yoğunlukları verilmektedir.



Şekil 5.1. Farklı elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisindeki akım yoğunluklarındaki değişim

Şekil 5.1’de, Pt, SS ve İTO elektrotlarda PANi/Pt modifikasyonunun, metanol oksidasyonunda katalitik aktiviteyi arttırdığı görülmektedir. SS/PANi/Pt elektrodunda maksimum akım yoğunluğu neredeyse Pt/PANi/Pt elektrodunkine ile aynıdır. Bu da uygulamadaki kullanım açısından önemli bir sonuçtur.

Polianilin kalınlığının metanol oksidasyonuna olan etkisi incelendiğinde, polimer film kalınlığının artışına bağlı olarak elektrotların katalitik aktivitesinin azaldığı gözlemlenmiştir. Maksimum akım yoğunluğu 0,6 µm film kalınlığında elde edilmiştir.

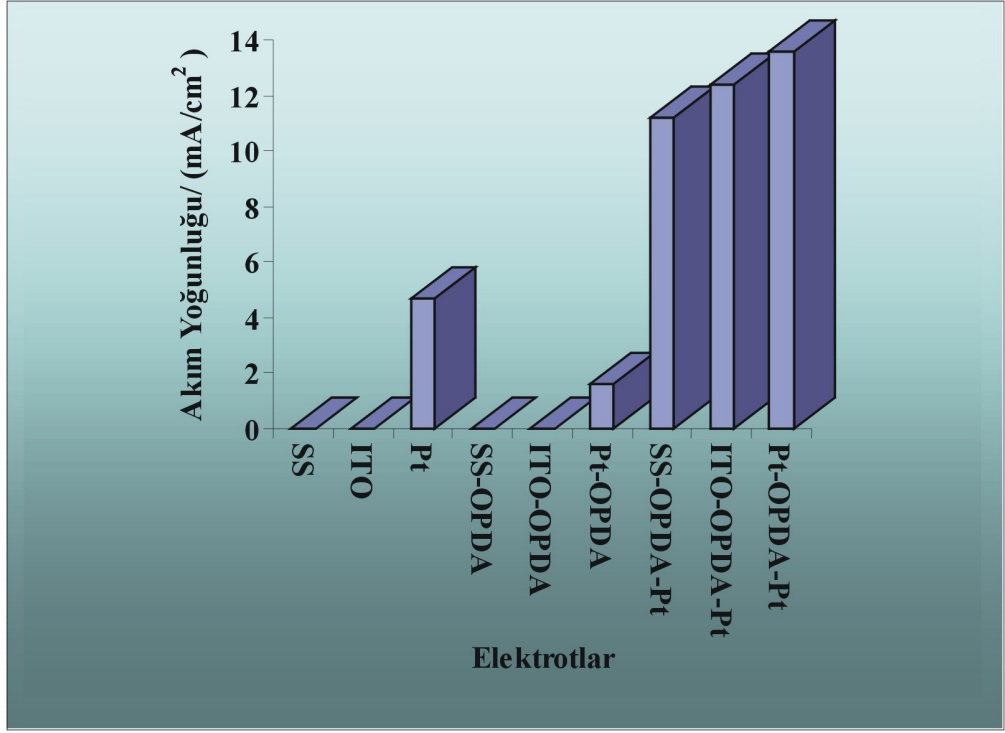
PANi/Pt ile modifiye edilmiş SS ve Pt elektrotların farklı sıcaklıklarda metanol oksidasyonundaki davranışları incelendiğinde, sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak akım yoğunluğunda artış olduğu gözlenmiştir. Her iki modifiye elektrot için de, artan sıcaklığa bağlı olarak elde edilen akım yoğunlukları yaklaşık aynı değeri göstermektedir. İTO yüzeyinde bulunan PANi/Pt'nin 50°C'den daha yüksek sıcaklıklarda bozulmasından dolayı, sıcaklığa bağlı değişim incelenememiştir. 75°C'nin üzerine çıkıldığında, Pt/PANi/Pt elektrotta akım yoğunluğunda azalma olurken, SS/PANi/Pt elektrotta aynı sıcaklığa çıkıldığında yüzeyindeki modifiye polimerin dağıldığı gözlenmiştir.

Kronoamperometrik çalışma sonucunda, 800 saniyede en yüksek akım yoğunluğunun SS/PANi/Pt elektroda ait olduğu, bunu sırasıyla Pt/PANi/Pt, İTO/PANi/Pt ve çıplak Pt takip ettiği gözlenmiştir. Aynı zamanda akım yoğunluğundaki en fazla düşüş Pt/PANi/Pt elektrotta meydana gelmiştir.

PANi/Pt ile modifiye edilmiş her bir elektrodun kararlılığı incelendiğinde, zaman bağlı olarak akım yoğunluğunda azalma meydana geldiği gözlenmiştir. 25.gün sonunda SS/PANi/Pt ve Pt/PANi/Pt elektrotların yaklaşık aynı akım yoğunluğuna sahip olduğu görülmüştür. İTO/PANi/Pt elektrodun kararlılığı incelenememiştir. Çünkü, İTO elektrodun yüzeyindeki oksit tabakası, asidik çözelti içerisinde zamanla zarar gördüğünden, iletkenliği azalmaktadır. Bu nedenle, İTO'nun modifiye edilmesi durumunda bile metanol oksidasyonunda kullanışlı bir malzeme olmadığı anlaşılmıştır.

Bu sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda yapılan çalışma koşulları altında SS/PANi/Pt elektrodu neredeyse, Pt/PANi/Pt elektrodu kadar metanol oksidasyonunda katalitik aktivite göstermiştir.

Şekil 5.2'de Pt, SS, İTO blank elektrotları ile o-PDA ve o-PDA/Pt'li modifiye edilmiş elektrotlarının, 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ çözeltisinde elde edilen maksimum akım yoğunlukları verilmektedir.



Şekil 5.2. Farklı elektrotların 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisindeki akım yoğunluklarındaki değişim

Şekil 5.2’de, SS ve İTO elektrotlar çıplak halde metanol oksidasyonunda aktif olmamalarına rağmen o-PDA/Pt ile modifiye edilen bu elektrotların metanol oksidasyonunda katalitik aktiviteyi artırıcı rol oynadığı görülmektedir. İTO ve SS elektrotlar o-PDA/Pt ile modifiye edildiğinde yaklaşık Pt/o-PDA/Pt kadar katalitik aktivite gösterdiği gözlenmiştir. İTO/o-PDA/Pt, Pt/o-PDA/Pt kadar katalitik aktiviteye sahip olmasına rağmen, metanol oksidasyonunda uzun süreli dayanıklılık göstermemektedir.

20 mV/s tarama hızıyla 0,6 µm kalınlığında polianilin ile kaplanan Pt elektrot metanol oksidasyonunda, aktif olmamasına karşın poli(o-fenilendiamin) ile kaplı Pt elektrotta metanola ait oksidasyon piki gözlenmektedir. Bu durumun, poli(o-fenilendiamin)in polianilinden daha gözenekli yapıya sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Poli(o-fenilendiamin) kalınlığının metanol oksidasyonuna olan etkisi incelendiğinde, maksimum akım yoğunluğu 0,3 µm kalınlıkta elde edilmiştir. Film kalınlığı arttıkça akım yoğunluğunda azalma meydana gelmektedir. Bu durumun, polimer gözeneklerinin sıklaşması ve metanolün yüzeye daha zor difüzyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

O-PDA/Pt ile modifiye edilmiş SS ve Pt elektrotların farklı sıcaklıklarda metanol oksidasyonundaki davranışları incelendiğinde, sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak akım yoğunluğunda artış olduğu gözlemlenmiştir. Bu artış Pt/o-PDA/Pt elektrotta daha fazla gözlenmektedir. 75°C`den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında, Pt/o-PDA/Pt elektrotta ortamdaki metanolün uzaklaşmasından dolayı azalma meydana gelmiştir. SS/o-PDA/Pt elektrotta aynı sıcaklığa çıkıldığında Pt ile modifiye edilmiş olan polimerin elektrot yüzeyinden ayrıldığı gözlemlenmiştir. Bundan dolayı, bu sıcaklık değerinde SS/o-PDA/Pt elektrodun, metanol oksidasyonundaki etkisi incelenememiştir.

Kronoamperometrik inceleme sonucunda, 800 saniyede ölçülen en yüksek akım yoğunluğunun Pt/o-PDA/Pt elektroda ait olduğu, bunu sırasıyla SS/o-PDA/Pt, İTO/o-PDA/Pt ve çıplak Pt'nin takip ettiği gözlemlenmiştir. Buna rağmen, akım yoğunluğundaki azalma en fazla Pt/o-PDA/Pt elektrotta meydana gelmektedir.

o-PDA/Pt ile modifiye edilmiş her bir elektrodun kararlılığı incelendiğinde, her iki modifiye elektrodun da zamana bağlı olarak akım yoğunluğunda azalma meydana gelmiştir. Bu akımdaki azalma SS/o-PDA/Pt elektrotta daha fazla gözlemlenmiştir. Bu durumda Pt/o-PDA/Pt elektrodunun metanol oksidasyonunda, SS/o-PDA/Pt elektrodundan daha kararlı olduğu söylenebilir.

Yapılan çalışma sonucunda, kullanılan tüm elektrotların metanol oksidasyonunda elde edilen maksimum akım yoğunlukları Çizelge 5.1`de gösterilmektedir.

Çizelge 5.1. Pt, SS ve İTO elektrotların çıplak halde ve modifiye edilmiş halde metanol oksidasyonunda elde edilen maksimum akım yoğunlukları

	ÇIPLAK	PANi	PANi /Pt	o-PDA	o-PDA/Pt
Pt	4 mA/cm ²	—	17 mA/cm ²	1,4 mA/cm ²	14 mA/cm ²
SS	—	—	15 mA/cm ²	—	11 mA/cm ²
İTO	—	—	12 mA/cm ²	—	12 mA/cm ²

Çizelge 5.1'deki, Pt, SS ve İTO elektrotların çıplak ve modifiye halde 3 M metanol + 0,5 M H₂SO₄ içerisinde elde edilen maksimum akım yoğunlukları kıyaslandığında, modifiye elektrotların yaklaşık aynı akım değerlerini verdikleri görülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Gurau, B. ve Smotkin, S.E. “ Methanol crossover in direct methanol fuel cells: a link between power and energy density ”, Journal of Power Sourcers, **112**:339-352, (2002).
- [2] Shimuzu, T., Momma, T., Mohamedi, M., Osaka, T. ve Sarangapani, S. “ Design and fabrication of pumpless small direct methanol fuel cells for portable applications ”, Journal of Power Sourcers, **137**: 277-283, (2004).
- [3] Kadirgan, F. ‘ Hidrojenli Yakıt Hücreleri Teknolojilerinde Son Gelişmeler Erişim: <http://www.google.com.tr/metanol> oksidasyonu [24 Ocak 2007].
- [4] Güney, K ve Becerik, İ. ‘ Metanollü Yakıt Pillerinin Metal Oksit Elektrotlar Varlığında İncelenmesi ’, Kimya ve Sanayi, **39**: 44-51, (2006).
- [5] Köleli, F. “ Elektrokimya ”, Bassaray Basımevi, İzmir, s., 385s., (1992).
- [6] Yıldız, A., Genç, Ö. ve Bektaş, S. “ Enstrümantal Analiz Yöntemleri ” , Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 356 s., (1997).
- [7] Bard, J.A., “ Electrochemical Methods Fundamental and Applications ”, John Wiley& Sons. Inc., Newyork, s., 856s., (2001).
- [8] Balaban, M. “ Saydam İletken Malzeme Yapımı ve Karakterizasyonu”, Erişim: www.google.com.tr/indiyum kalay oksit [17 Kasım 2006].
- [9] Call, C. ve Mosca, M. ‘Optical Sensors and Microsystems’ Kluwer Academic Publishers, USA, 79–85., (2000).
- [10] Dündükcü, M. “ Paslanmaz Çeliğin (316) Korozyon Davranışları Üzerine İletken Polimer Kaplamaların ve Organik İnhibitörlerin Katkılı Etkilerini Belirlenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova-Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 10s, (2004).
- [11] Machida, K.I., Enyo, M., Adachi, G.Y. ve Shiokawa, J. “ Methanol Oxidation Characteristics of Rare Earth Tungsten Bronze Electrodes Doped with Platinum”, Journal of Electrochem. Society, **135**: 1955, (1998).
- [12] Hamnett, A., Kennedy, B.J. ve Weeks, A.S. “ Base metal oxides as promoters for the electrochemical oxidation of methanol”, Journal of Electroanalytical Chemistry, **240**: 349-353, (1988).

- [13] Hamnett, A., Stevens, P. ve Troughton, G.L. “ The effect of zirconium(IV) oxide on the electrocatalytic activity of carbon supported Pt/Ru porous electrodes for the electrochemical oxidation of methanol in acid electrolyte ”, *Catalysis Today*, **7**: 219-228, (1990).
- [14] Lin, S.D., Bollinger, M. ve Vannice, M.A. “ Low temperature CO oxidation over Au/TiO₂ and Au/SiO₂ catalysts ”, *Catalysis Letters*, **17**: 245-262, (1993).
- [15] Haruta, M., Tsubota, S., Kobayashi, T., Kageyama, H., Genet, M.J. ve Delmon, B. “ Low-Temperature Oxidation of CO over Gold Supported on TiO₂, alpha-Fe₂O₃ and Co₃O₄ ”, *J.Catal*, **144**: 175-192, (1993).
- [16] Güneş, S., Becerik, I. ve Kadirgan, F. “ Ru-WO₃ Promotion of Pt Dispersed into Poly(3-Methyl) Thiophene Matrix Towards the Electrooxidation of Methanol ”, *Bull. Electrochem*, **20**: 157-163, (2004).
- [17] Lash, K., Jörissen, L. ve Garce, J. “ The effect of metal oxides as co-catalysts for the electro-oxidation of methanol on platinum-ruthenium ”, *Journal of Power Sources*, **84**: 225-230, (1999).
- [18] Allen, R.G., Lim, C., Yang, L.X., Scott, K. Ve Roy, S. “ Novel anode structure for the direct methanol fuel cell ”, *Journal of Power Sources*, **143**: 142-149, (2005).
- [19] Kabbabi, A., Faure, R., Durand, R., Beden, B., Hahn, F., Legen, J. ve Lamy, C. “ In situ FTIRS study of the electrocatalytic oxidation of Carbon monoxid and methanol at platinum-ruthenium bulk alloy electrodes ”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **444**: 41-53, (1998).
- [20] Morimoto, Y. ve Yeager, B.E. “ Comparison of Methanol Oxidations on Pt, Pt/Ru and Pt/Sn Electrodes ”, *J. Electroanalytical Chemistry*, **444**: 95-100, (1998).
- [21] Haner, A.N ve Ross, P.N. “ Electrochemical oxidation of methanol on tin-modified platinum single-crystal surfaces ”, *J. Phys. Chem.*, **95**: 3740-3746, (1991).
- [22] Wang, K., Gasteiger, H.A., Markovic, N. Ve Ross, P.N. “ On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt-Sn alloy versus Pt-Ru alloy surfaces ”, *Electrochim. Acta*, **41**: 2587-2593, (1995).

- [23] Prabhuram, J. ve Manoharan, R. “ Investigation of Methanol Oxidation on Unsupported Platinum Electrodes in Strong Alkali ve Strong Acid ”, J. Power Sourcers, **74**: 54-61, (1998).
- [24] Smiley, A.R., “Phenylene-Toluenediamines”, Ulmans Encyclopedia, **A19**: 405-407.
- [25] Lobo, M., Miranda, A., Lopez, M. ve Tunon P. “Electrocatalytic detection of nicotinamide coenzymes by poly(*o*-aminophenol)- and poly(*o*-phenylenediamine)-modified carbon paste electrodes”, Analytica Chimica Acta, **325**: 33 (1996).
- [26] Mazeikiene, R. ve Malinauskas A. “The stability of poly(*o*-phenylenediamine) as an electrode material”, Synthetic Metals, **128**: 121-125, (2002).
- [27] Martinusz, K., Cziráok, E. ve Inzelt G. “Studies of the formation and redox transformation of poly(*o*-phenylenediamine) films using a quartz crystal microbalance”, Journal of Electroanalytical Chemistry, **379**: 437-444, (1994).
- [28] Golabi, S. ve Nozad, A. “ Electrochemical oxidation of methanol on electrodes modified by platinum microparticles dispersed into poly(*o*-phenylenediamine) film ” J. Electroanalytical Chemistry, **521**: 161-167, (2002).
- [29] Golikand, N. A., Golabi, M.S., Maragheh, G.M. ve Irannejad, L. “ Electrochemical oxidation of methanol on (Pb) lead modified by Pt, Pt-Ru ve Pt-Sn microparticles dispersed into poly(*o*-phenylenediamine) film ”, J. Power Sourcers, **145**: 116-123, (2005).
- [30] Santhosh, P., Gopalan, A., Vasudevan, T. ve Kwang, P.L. “ Platinum particles dispersed poly(diphenylamine) modified electrode for methanol oxidation ”, Applied Surface Science, **252**: 7964-7969, (2006).
- [31] Götz, M. ve Wendt, H. “ Composit electrocatalysts for anodic methanol and methanol-reformate oxidation ”, J. Apply Electrochem., **31**: 811-817, (2001).
- [32] Lawrence, F. ve Marshall, W. “Aniline”, Ulmans Encyclopedia, **A2**: 303-304
- [33] Mikhael, G.M., Padias, B.A. ve Hall, H.K. “ N-alkylation and N-acylation of polyaniline and Its effect on Solubilty and Electrical Conductivity ”, J. Polym. Sci.: Polym. Chem., **35**: 1673-1679, (1996).

- [34] Langer, J. ve Czajkowski, I. “ Polyaniline Microrods”, *Adv.Matter.for Optics and Electronics*, **7**: 149-156, (1997).
- [35] Sharma, L.R., Manchanda, A.K., Singh, G. ve Verma, S.R. “Cyclic voltammetry of aromatic amines in aqueous and non-aqueous media”, *Electrochimica Acta*, **27**: 223-233, (1982).
- [36] Adams, R.N. “ Anodic Oxidation Patways of Aromatic Hydrocarbons and Amines, *Acc. Chem. Res.*, **2**: 175-180, (1969).
- [37] Park, S. ve Johnson, B. “ Electrochemistry of Conductive Polymers ”, *Journal of Electrochemical Society*, **143**: 1269-1276 (1996).
- [38] Malinauskas, A. ve Holze, R. “A spectroelectrochemical Study of the Slow relaxation in Polyaniline and its Acceleration in composite films with Poly(o-Phenylenediamine)”, *Phys. Chem.*, **101**: 1851-1858 (1997).
- [39] Mandic, Z. ve Duic, L. “ Polyaniline as an Electrocatalytic Material ”, *J.Electroanal. Chem.*, **403**: 133-141, (1996).
- [40] Prased, R.K. ve Munichandraiah, N. “ Electrooxidation of Methanol on Polyaniline Without Dispersed Catalyst Particles ”, *J.Power Sourcers*, **103**: 300-304, (2002).
- [41] Niu, L., Li, Q., Wei, F., Chen, X. ve Wang, H. “ Formation optimization of platinum- modified polyaniline films for the electrocatalytic oxidation of methanol ”, *Electrochemistry Communications*, **139**: 271-276, (2003).
- [42] Fiçıcıoğlu, F. ve Kadirgan, F. “ Electrooxidation of methanol on platinum doped polyaniline electrodes: deposition potential and temperature effect ”, *J.Electroanalytical Chemistry*, **430**: 179-182, (1997).
- [43] Niu, L., Li, Q., Wei, F., Wu, S., Liu, P. ve Cao, X. “ Electrocatalytic behaviour of Pt-modified polyaniline electrode for methanol oxidation: Effect of Pt deposition modes ”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **578**: 331-337, (2005).
- [44] Bouzek, K., Mangold, K.M. ve Jütther, K. “ Platinum distribution and electrocatalytic properties of modified polypyrrole films ”, *Electrochimica Acta*, **46**: 661-670, (2000).

- [45] Li, W., Lu, J., Du, J., Lu, D., Chen, H., Li, H. ve Wu, Y. “ Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Polyaniline- Stabilized Pt-H_xMoO₃ in Sulfuric Acid Solution ”, *Electrochemistry Communications*, **7**: 406-410, (2005).
- [46] Kitani, A., Akashi, T., Sugimoto, K. ve Ito. S. “ Electrocatalytic Oxidation of Methanol on Platinum Modified Polyaniline Electrodes ”, *Synthetic Metals*, **121**: 1301-1302, (2001).
- [47] Matveeva, E.S., Gimenez, F.C. ve Tejera, G. “ Charge Transfer Behaviour of Indium-Tin Oxide/ Polyaniline Interface: Dependence on pH and Redox State of Pani ”, *Synthetic Metals*, **123**: 117-123, (2001).
- [48] Grace, A. ve Pandian, K. “ Pt, Pt-Pd and Pt-Pd/Ru Nanoparticles Entrapped Polyaniline Electrodes- A Potent Electrocatalyst Towards The Oxidation of Glycerol ”, *Electrochemistry Communications*, **8**: 1340-1348, (2006).
- [49] Watanabe, M., Horiuchi, M. ve Motoo, S. “ Part XXIII Design of platinum ad-electrodes for formic acid fuel cells with ad-atoms of the IVth and the Vth groups ”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **250**: 117-125, (1988).
- [50] Zhou, H.H., Jiao, S.Q., Chen, J.H., Wei, W.Z. ve Kuang, Y.F. “ Effects of conductive polyaniline (PANI) preparation and platinum electrodeposition on electroactivity of methanol oxidation”, *J. Applied Electrochemistry*, **34**: 455-459, (2004).
- [51] Genies, E.M. ve Lapkowski, M. “ Spectroelectrochemical Studies of Redox Mechanisms in polyaniline Films. Evidence of Two Polaron- Bipolaron Systems”, *Synth. Met.*, **21**: 117-121, (1987).
- [52] Johnson, B.J. ve Park, S.M. “ Oxidation of Aniline at Bare and Polyaniline – Modified Platinum Electrodes Studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy”, *J. Electrochem. Soc.*, **143**: 1269-1276, (1996).
- [53] Gloaguen, F., Leger, J.M. ve Lamy, C. “Electrocatalytic oxidation of methanol on platinum nanoparticles electrodeposited onto porous carbon substrates”, *J. Appl. Electrochem.*, **27**: 1052-1060, (1997).
- [54] Malinauskas, A. ve Holze, R. “ Electrochemical and Raman spectroscopic studies of electrosynthesized copolymers and bilayer structures of polyaniline and poly (o-phenylenediamine) ”, *Synthetic Metals*, **92**: 127-137, (1998).

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Mersin’de doğdum. İlk, orta, lise ve üniversite eğitimimi Mersin’de tamamladım. 2000 yılında Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde öğrenime başladım ve 2004 yılında mezun oldum. Aynı yıl Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisansa başladım. Kasım 2006’dan beri Mersin Üniversitesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.