

**DEMİR (II), NİKEL (II) VE KOBALT (II) İYONLARININ
SUSUZ ASETONİTRİL ORTAMINDAKİ
ELEKTROKİMYASAL
DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF ELECTROCHEMICAL
BEHAVIOR OF
IRON (II), NICKEL (II) AND COBALT (II) IONS IN
NONAQUEOUS ACETONITRILE MEDIUM**

ARİFE ÇALIŞKAN

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim – Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

2008

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

Bu çalışma jürimiz tarafından **KİMYA ANABİLİM DALI 'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan :.....
Prof. Dr. Adnan Kenar

Üye (Danışman)
Prof. Dr. Kadir Pekmez

Üye
Prof. Dr. Elmas Gökoğlu

Üye
Doc. Dr. Serdar Abacı

Üye
Doc. Dr. Uğur Tamer

ONAY

Bu tez/...../..... tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Erdem YAZGAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Demir(II), Nikel(II) Ve Kobalt(II) İyonlarının Susuz Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi

Arife Çalışkan

1.ÖZ

Bu çalışmada Fe(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının susuz asetonitril çözeltisinde elektrokimyasal davranışları; dönüşümlü voltametri, sabit gerilimde kulometri yöntemleri kullanılarak incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu bu metal iyonlarının indirgenme potansiyelleri ve yapılan elektrolizler sonucunda yüzeyde oluşan metal birikimlerinin sıyrılma potansiyelleri belirlenmiş, elde edilen veriler polipirol elektrodun modifiye edilmesi çalışmalarında kullanılmıştır.

Sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol nötral ve bazik sulu çözeltiler dahil tüm katodik kısım boyunca iyi iletkenlik gösterdiğinden, bu çalışmada elektrokatalizör hazırlanmasında iletken destek malzemesi olarak sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol kullanılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, sülfolanmış-aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine susuz asetonitril ortamında Fe, Ni, Co metal ve metal alaşımlarının mikro ve nano parçacıkları halinde biriktirilmesi üzerinde çalışılmıştır.

Elde edilen metal biriktirilmiş polipirolün yapısal karakterizasyonu için; potansiyel ve akım kontrollü kulometri, dönüşümlü voltametri, elektrokimyasal empedans spektroskopisi gibi metotlarla SEM ve EDS teknikleri kullanılmıştır. Elde edilen, Fe, Ni, Co parçacıkları ile modifiye edilmiş iletken polimer temelli elektrokatalizör O₂'nin elektrokimyasal indirgenmesi için test edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: elektrokatalizör, iletken polimerler, polipirol, alaşımlar, susuz ortamlar

Danışman: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı

Investigation of Electrochemical Behavior of Iron(II), Nickel(II) and Cobalt(II) Ions in Nonaqueous Acetonitrile Medium

Arife Çalışkan

Abstract

In this study, electrochemical behaviours of Fe(II), Ni(II) and Co(II) ions in nonaqueous acetonitrile has been worked by using cyclic voltammetry and constant potential coulometry. Reduction potential of these metal ions and stripping potential of metal depositions (which is obtained by electrolysis) are determined and these results used for modification of polypyrrole electrode.

Sulphonated and overoxidized polypyrrole exhibit good conductivity throughout all cathodic region in even neutral and basic aqueous solutions, so it was used as conducting support material for electrocatalyst preparation.

In the second part of the study, for electrochemical catalyst preparation by deposition of metals on sulphonated and overoxidized polypyrrole, some electrochemical methods such as cluster and alloy formation, bulk deposition were used.

Metal deposited sulphonated and overoxidized polypyrrole was characterized by potential and current controlled coulometry, cyclic voltammetry, SEM/ EDS and Electrochemical Impedance Spectroscopy methods. In addition electrocatalytic performance of electrocatalyst based on modified conducting polimer modified with Fe, Ni, Co was tested for the electrochemical reduction of O₂.

Key words: electrocatalyst, conducting polymers, polypyrrole, alloys, nonaqueous media

Advisor: Prof. Dr. Kadir PEKMEZ, Hacettepe University, Faculty of Science, Department Of Chemistry, Analytical Chemistry Devision.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının bütün safhalarında her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, tez danışmanım sayın **Prof. Dr. Kadir PEKMEZ'e** en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Yine çalışma süresince maddi manevi, cesaretlendirici ve teşvik edici değerlendirmeleri ile destek olan **elektrokimya çalışma grubunun değerli üyelerine** içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince hep yanımda olduklarını gösteren ve bu zamana kadar hiçbir desteklerini esirgemeyen **aileme** en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
1.GİRİŞ.....	1
2.TEMEL BİLGİLER.....	3
2.1. Elektrokimyasal Kataliz.....	3
2.2. Nano Malzemeler.....	7
2.2.1.Nano Partiküllerinin Elektronik, Optik Ve Manyetik Uygulamaları.....	7
2.3. İletken Polimerler.....	9
2.3.1.İletken Polimer Sentezi.....	10
2.3.1.1. Polipirolün Kimyasal Sentezi.....	11
2.3.1.1. Polipirolün Elektrokimyasal Sentezi.....	12
2.3.2. Pirol ve Özellikleri.....	13
3. DENEYSEL TEKNİKLER.....	16
3.1 Doğrusal Taramalı ve Dönüşümlü Voltametri.....	16
3.2 Kulometri.....	17
3.2.1.Potansiyostatik Kulometri (Sabit Potansiyelde Elektroliz).....	18
3.2.2.Galvanostatik Kulometri (Sabit Akımda Elektroliz).....	19
3.3.Elektrokimyasal Empedans Analizleri.....	20
3.4.Deneysel Çalışma Koşulları.....	22
3.4.1 Deneysel ortam.....	22
3.4.2 Kullanılan çözücü ve saflaştırma.....	22
3.4.3 Kullanılan destek elektrolit ve sentezlenmesi.....	22
3.4.4 Elektrotlar.....	23
3.4.5 Elektrokimyasal Hücre.....	23
3.4.6 Kullanılan cihazlar.....	23
4.DENEYSEL ÇALIŞMA.....	24
4.1.Çözücü Olarak Asetonitril Kullanılması.....	24
4.2.Demir(II) İyonunun Susuz Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı.....	25
4.2.1.Pt Elektrot Üzerinde Demir(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı.....	25
4.2.2.Au Elektrot Üzerinde Demir(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı.....	34
4.3.Nikel(II) İyonunun Susuz Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı.....	36
4.3.1.Pt Elektrot Üzerinde Nikel(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı.....	37

İÇİNDEKİLER (DEVAM EDİYOR)

	<u>Sayfa</u>
4.3.2.Au Elektrot Üzerinde Nikel(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı.....	39
4.4.Kobalt(II) İyonunun Susuz Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı.....	42
4.4.1.Pt Elektrot Üzerinde Kobalt(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı.....	42
4.4.2.Au Elektrot Üzerinde Kobalt(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı.....	45
4.5.Sülfolanmış Ve Aşırı Yükseltgenmiş Polipirolün Elektropolimerizasyon Yoluyla Eldesi.....	48
4.5.1.Sülfolanmış Ve Aşırı Yükseltgenmiş Polipirol Üzerine Fe Biriktirilmesi.....	48
4.5.2.Sülfolanmış Ve Aşırı Yükseltgenmiş Polipirol Üzerine Ni Biriktirilmesi.....	50
4.5.3.Sülfolanmış Ve Aşırı Yükseltgenmiş Polipirol Üzerine Co Biriktirilmesi.....	51
4.6.Elde Edilen Metal Biriktirilmiş İletken Polimerlerin Karakterizasyonu.....	52
4.6.1.SEM Görüntüleri ve EDS Analizleri.....	52
4.6.2.Elektrokimyasal Empedans Analizleri.....	56
4.6.2.1.Co, Fe ve Ni Biriktirilmiş Polipirol Filmlerinin Empedans Spektrumları.....	56
4.6.3.Elektrokimyasal Kataliz Testleri.....	60
4.6.3.1.Fe, Co, Ni Biriktirilmiş İletken Polimer Elektrotlar ve Pt Disk Elektrot Üzerinde O ₂ nin Elektrokimyasal İndirgenmesi.....	60
5.DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	63
6.REFERANSLAR.....	66
7.ÖZGEÇMİŞ.....	69

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Bazı iletken polimerler.....	10
Şekil 2.2. Polipirölün kimyasal polimerizasyonu.....	11
Şekil 2.3. Piröl radikal katyonunun oluşumu ve polimerizasyonu.....	13
Şekil 2.4. Saf polipirölün Taramalı Elektron Mikroskop Grafiği.....	14
Şekil 2.5. a) Polipiröl filminin yükseltgenmesi ve sonrasında aşırı yükseltgenmesi b) oluşan polaronik ve bipolaronik grupların önerilen yapısı c) polipirölün anodik aşırı yükseltgenmesi için önerilen mekanizma.....	15
Şekil 2.6. Sabit potansiyelli elektroliz devresi.....	18
Şekil 2.7. Potansiyel kontrollü kulometri cihazının tipik diyagramı.....	19
Şekil 4.1. 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.9 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı,.....	26
Şekil 4.2. 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ in asetonitril/TBAP içindeki Pt disk elektrot üzerinde +0.5V dan başlanıp , -1.5 V ile +1.9 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı. -1.1 voltda 1 dakika elektroliz yapılmıştır.....	27
Şekil 4.3. a. ----- 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.9 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, b. ----- İleri yöndeki tarama sırasında -1.1 voltda 1 dakika elektroliz yapılmıştır. (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s).....	28
Şekil 4.4. a. ----- 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.9 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, b. ----- -1.1 V da c. ----- -1.25V da 1 dakika elektroliz yapılmıştır. (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s).....	29
Şekil 4.5. 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde, +0.5V dan başlanılarak, -1.5 V ile +1.9 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogram, (referans Ag/AgCl) (v:20 mV/s).....	30

ŞEKİL LİSTESİ (DEVAM EDİYOR)

Sayfa

- Şekil 4.6.** 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde, -1.5 V ile +1.9 V aralığında **a.** -----20mV/s. **b.** -----50mV/s. **c.** -----100mV/s. **d.** -----200mV/s. **e.** -----500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları, **30**
- Şekil 4.7.** 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin %1 (v/v) oranında su eklendikten sonra asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogram, **31**
- Şekil 4.8.** %1 oranında su içeren 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin 1mM HClO_4 eklendikten sonra asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **32**
- Şekil 4.9.** %1 oranında su içeren 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin 1mM HClO_4 eklendikten sonra asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.0 V aralığında alınan ve -1.2 voltda 1 dakika elektroliz yapılmıştır. **33**
- Şekil 4.10. a.** -----%1 oranında su içeren 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin 1mM HClO_4 eklendikten sonra asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** ----- -1.2 V da 1 dakika elektroliz yapılmıştır..... **34**
- Şekil 4.11.** 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -1.4 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **35**
- Şekil 4.12. a.** ----- 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -1.4 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** ----- -1.1 V da **c.** ----- -1.20V da 1 dakika elektroliz yapılmıştır..... **35**

Şekil 4.13. 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde, -1.4 V ile +1.2 V aralığında a. ----- 20mV/s. b. ----- 50mV/s. c. ----- 100mV/s. d. ----- 200mV/s. e. ----- 500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları, (referans Ag/AgCl).....	36
Şekil 4.14. 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -2.0 V ile +2.0V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı.....	37
Şekil 4.15. a. ----- 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -2.0 V ile +2.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, b.----- -1.2 V da c. ----- -1.6 V da 1 dakika d. ----- -1.6 V da 5 dakika elektroliz yapılmıştır. Ag/AgCl) (v:100 mV/s).....	38
Şekil 4.16. 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -2.0 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı,.....	39
Şekil 4.17. 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -2.0 V ile +1.2V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı,	40
Şekil 4.18. a. ----- 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -2.0 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, b. ----- -1.40 V da c. ----- -1.50V da 1 dakika elektroliz yapılmıştır. (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s).....	41
Şekil 4.19. 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde, -2.0 V ile +1.2 V aralığında a. ----- 20mV/s. b. ----- 50mV/s. c. ----- 100mV/s. d. ----- 200mV/s. e. ----- 500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları.....	41

ŞEKİL LİSTESİ (DEVAM EDİYOR)

Sayfa

- Şekil 4.20.** 5×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonytril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde 2.0V ile -1.7V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **43**
- Şekil 4.21. a.** ----- 5×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonytril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.7 V ile +2.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** ----- -1.1 V da **c.** ----- -1.2V da **d.** ----- -1.22V da **e.** ----- -1.3V da **f.** ----- -1.42V da **g.** ----- -1.52V da 1 dakika elektroliz yapılmıştır. (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s)..... **43**
- Şekil 4.22. a.** ----- 5×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonytril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -1.7 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** ----- -1.66 V da 1 dakika **c.** ----- -1.66V da 5 dakika elektroliz yapılmıştır. **44**
- Şekil 4.23.** 2×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonytril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde, -1.7 V ile +2.0 V aralığında **a.** -----20mV/s. **b.** -----50mV/s. **c.** -----100mV/s. **d.** -----200mV/s. **e.** ----- 500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları, (referans Ag/AgCl)..... **45**
- Şekil 4.24.** 5×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonytril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde 1.2V ile -1.7V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **46**
- Şekil 4.25. a.** ----- 5×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonytril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -1.7 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** ----- -1.10 V da **c.** ----- -1.20V da **d.** ----- -1.27V da 1 dakika **e.** ----- -1.10V da 5 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s)..... **47**

ŞEKİL LİSTESİ (DEVAM EDİYOR)

Sayfa

- Şekil 4.26. a.** ----- 5×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -1.7 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** ----- -1.66 V da 1 dakika **c.** ----- -1.66V da 5 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s)..... **47**
- Şekil 4.27.** 2×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde, -1.7 V ile +1.2 V **a.** -----20mV/s. **b.** -----50mV/s. **c.** -----100mV/s. **d.** -----200mV/s. **e.** -----500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları, (referans Ag/AgCl)..... **48**
- Şekil 4.28.** Aşırı yükseltgenmiş sülfolu polipirolün 1×10^{-3} C Fe(II) ve 0.1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde +1.0V ile -2.0V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (vs Ag/AgCl) (v:100 mV/s)..... **49**
- Şekil 4.29.** 1×10^{-3} C Fe biriktirilmiş aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filminin **a)** ----- Ar atmosferinde **b)** ----- oksijenle doymuş 0.1M NaClO_4 çözeltisinde +0.9V ile -0.9V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **50**
- Şekil 4.30.** 1×10^{-3} C Ni(II) biriktirilmiş aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filminin **a)** ----- Ar atmosferi altında **b)** ----- oksijen ile doymuş 0.1M NaClO_4 çözeltisinde +1.0V ile -0.85V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı..... **51**
- Şekil 4.31.** 1×10^{-3} C Co(II) biriktirilmiş aşırı yükseltgenmiş sülfolu polipirol filminin **a)** ----- Ar atmosferinde **b)** ----- oksijen ile doymuş 0.1M NaClO_4 çözeltisinde +1.1V ile -0.85V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı..... **52**

ŞEKİL LİSTESİ (DEVAM EDİYOR)

Sayfa

- Şekil 4.32. A:** Sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol (x500),
-1.20 V ta $1 \times 10^{-3} \text{M Fe}^{2+}$ çözeltisinde $1 \times 10^{-3} \text{C}$
(33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı
yükseltgenmiş polipirol yüzeyinin SEM görüntüleri
B: x 500, **C:** x 1500, **D:** x 15000 , **E:** x 45000..... **53**
- Şekil 4.33.** -1.20 V ta $1 \times 10^{-3} \text{M Fe}^{2+}$ çözeltisinde $1 \times 10^{-3} \text{C}$
(33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı
yükseltgenmiş polipirol filmin EDS spektrumu ve
kütlece element yüzdesi. **53**
- Şekil 4.34. A:** Sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol (x500),
-1.50 V ta $2 \times 10^{-3} \text{M Ni}^{2+}$ çözeltisinde $1 \times 10^{-3} \text{C}$ (38 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Ni biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol
yüzeyinin SEM görüntüleri **B:** x 825, **C:** x 1500, **D:** x 15000 ,
E: x 45000..... **54**
- Şekil 4.35.** -1.50 V ta $2 \times 10^{-3} \text{M Ni}^{2+}$ çözeltisinde $1 \times 10^{-3} \text{C}$ (33 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Ni biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol
filmin EDS spektrumu ve kütlece element yüzdesi..... **54**
- Şekil 4.36. A:** Sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol (x500),
-1.50 V ta $2 \times 10^{-3} \text{M Co}^{2+}$ çözeltisinde $1 \times 10^{-3} \text{C}$ (39 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Co biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol
yüzeyinin SEM görüntüleri **B:** x 500, **C:** x 1500, **D:** x 15000;
E: x 45000 **55**
- Şekil 4.37.** -1.50 V ta $2 \times 10^{-3} \text{M Co}^{2+}$ çözeltisinde $1 \times 10^{-3} \text{C}$ (39 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Co biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol
filmin EDS spektrumu ve kütlece element yüzdesi..... **56**
- Şekil 4.38. sülfolanmış polipirol, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş**
polipirol, üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ (39 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)Co, $1 \times 10^{-3} \text{C}$ (37 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Fe, $1 \times 10^{-3} \text{C}$ (38 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)Ni biriktirilmiş sülfolanmış aşırı
yükseltgenmiş polipirol filmlerinin ve Pt disk elektrodun
0.1 M TBAP asetonitril çözeltisi içinde alınan elektrokimyasal
0.2 empedans spektrumları, Nyquist grafikleri..... **56**

- Şekil 4.39.** sülfolanmış polipirol, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol, üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co, $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe, $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Ni biriktirilmiş sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol filmlerinin ve Pt disk elektrodun 0.1 M TBAP asetonitril çözeltisi içinde alınan Bode eğrileri..... 57
- Şekil 4.40.** sülfolanmış polipirol, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol, üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co, $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Ni biriktirilmiş sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol filmlerinin ve Pt disk elektrodun 0.1M NaClO₄ /sulu çözeltisi içinde alınan elektrokimyasal empedans spektrumları, Nyquist grafikleri..... 58
- Şekil 4.41.** sülfolanmış polipirol, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol, üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co, $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe, $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Ni biriktirilmiş sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol filmlerinin ve Pt disk elektrodun 0.1 M NaClO₄ /sulu çözeltisi içinde alınan Bode eğrileri..... 59
- Şekil 4.42.** $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co biriktirilmiş aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filminin a) argon atmosferinde b) oksijenle doyurulmuş 0.1M NaClO₄ çözeltisinde c) Pt disk elektrodun argon atmosferinde ve d) oksijenle doyurulmuş 0.1M NaClO₄ sulu çözeltisinde +1.1V ile -0.85V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı..... 61
- Şekil 4.43.** a) $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co b) $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe c) $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Ni biriktirilmiş sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol filminin d) Pt disk elektrodun oksijenle doyurulmuş 0.1M NaClO₄ sulu çözeltisinde +1.1V ile -0.85V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, 62

1. GİRİŞ

Elektrot yüzeyinde veya tepkimenin gerçekleştiği çözeltide, elektrokimyasal tepkimeleri hızlandırmak ve daha düşük enerji tüketimini sağlamak amacıyla, elektrokatalizörler kullanılır. Büyük bir hedef olarak CO₂ ve O₂'nin elektroindirgenmesi için yeni katalizörler geliştirilmesi amacıyla çok sayıda çalışma yapılmaktadır.

Yakıt hücresi, elektrokimyasal bir enerji dönüşüm sistemidir. Dışarıdan sağlanan yakıt (anot tarafı) ve oksitleyici (katot tarafı) ile elektrik üretir. Bunlar bir elektrolit ortamı içerisinde reaksiyona girerler. Genellikle, reaksiyona girecek olanlar hücreye giriş yaparlarken, reaksiyon ürünleri hücreyi terk eder, elektrolit ise hücrede kalır. Yakıt hücreleri, gerekli akış sağlandığı sürece sonsuza dek çalışabilirler. Çok kullanışlı bir güç kaynağı olarak; uzay araçlarında, meteoroloji istasyonlarında, büyük parklar, kırsal alanlar ve bazı askeri uygulamalar gibi yerleşim alanlarından uzak bölgelerde yakıt hücrelerinden yararlanılabilir.

Elde edilen elektrik enerjisi maliyetinin baskın faktör olduğu enerji duyarlı süreçlerde soy metalden üretilmiş elektrokatalitik malzemelere ihtiyaç oldukça büyüktür. Proton değişim membran yakıt hücreleri (PEMFC) ve direkt alkol yakıt hücreleri (DAFC) gibi yakıt hücrelerinde kullanılan elektrokatalizörlerde; katalitik aktivitenin yükseltilmesi, düşük maliyet ve yüksek kararlılık gibi faktörlerin iyileştirilmesi amacıyla oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. Bu alanda önemli amaçlardan biri oksijen indirgenme reaksiyonunda görülen yüksek aşırı gerilimin azaltılarak yüksek performanslı katodik katalizörler elde edilmesidir.

Son yıllarda, var olan elektrokatalizörlerin katalitik aktivitesinin iyileştirilmesi ve soy olmayan metal esaslı elektrokatalizörlerin üretimi gibi, oksijenin elektrokimyası ile ilgili çok fazla çalışma yapılmaktadır (SiyuYe 2005). Fakat katalizörün, oksijenin elektrokimyasal indirgenmesinde yüksek katalitik etkiye sahip olmasının yanı sıra, yakıt hücresi ortamında uzun süre işlev göstermesi gerektiğinden bu amaç için seçilecek materyaller sınırlı sayıdadır.

Bu tez çalışmasında elektrokatalizör çalışmalarına ön çalışma olarak susuz asetonitril ortamında demir (Fe), nikel (Ni) ve kobalt (Co) atomlarının altın (Au) ve platin (Pt) soy metal elektrotları üzerine biriktirilmesi ve biriktirmeye etki eden bazı faktörler araştırılmıştır. Bu bilgilerin ışığında sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine biriktirilen Fe, Ni ve Co metal taneciklerinin O₂ nin sulu çözeltide indirgenmesi üzerindeki elektrokatalitik performansı incelenmiştir.

2. TEMEL BİLGİLER

2.1. Elektrokimyasal Kataliz

Oksijenin indirgenme reaksiyonu hem asidik hem de bazik ortamda yavaş yürüyen, çok elektronlu karmaşık reaksiyonlardır. Ancak yakıt hücrelerinde, oksijen sensörlerinde ve metal-hava pillerinde vazgeçilmez bir reaksiyondur. Şimdiye kadar bu amaçla en fazla platin esaslı materyaller kullanılmıştır. Bundan başka kobalt esaslı, demir esaslı, Pd, Au, Ag ve Co'ın ikili ve dörtlü kombinasyonları, altın ve modifiye altın gibi platin içermeyen katalizörlerle de birçok çalışma yapılmıştır. (Meng 2006)

Özellikle proton değişim membran yakıt hücreleri olmak üzere, yakıt hücrelerinin hidrojen ekonomisinde ana enerji dönüşüm kaynağı olması beklenmektedir. Ancak, katodik oksijen indirgenme reaksiyonunun yavaş olması ve platin esaslı elektrokatalizörlerin pahalı olması nedeniyle bu yöntem çok da ekonomik değildir. Bu nedenle daha ekonomik olan, yüksek oksijen indirgeme aktivitesine sahip, kararlı ve platin içeriği düşük alternatif elektrokatalizörler eldesi için oldukça fazla çalışma yapılmaktadır. PtM (M = Fe, Co, Ni, Cr, vb.) ile PdM (M = Fe, Co, Ni, Ti) gibi platin ve palladyum esaslı alaşımlar üzerinde (saf Pt ve Pd' ye göre), oksijen indirgenme reaksiyonunun çok daha yüksek hıza sahip olduğu belirlenmiştir. Pt alaşımlarının, platinden daha yüksek aktiviteye sahip olmaları, platinin elektronik ve yapısal karakteristiklerindeki değişime bağlanmıştır. Bu değişimlerin, platinin düşük yükseltgenme basamağıyla ilişkili olduğu bulunmuştur (Arico 2001). Ancak bu Pt alaşımları %80 den fazla Pt içermekte, bu yüzden maliyet açısından büyük bir fark oluşturmamaktadır. Pt tek tabaka katalizörlerinin bu problemi çözeceği düşünülmektedir. Soy metal içeriğinin azaltılması için, soy olmayan metal nano partikülleri üzerine, platin tek tabaka halinde biriktirilmiştir. Uygun bir soy olmayan metal seçimi ile, yapısal ve elektronik etkilerle, platin tek tabakasının aktivitesi çok daha iyileştirilmiştir. (Wang 2007)

Birçok çalışma saf platine göre bu alaşımların Pt-Pt bağ uzunluğu, komşudaki platin sayısı, yüzey kompozisyonu gibi geometrik yapıdaki değişimler ile yüzey oksit tabakasının miktarı ve doğasının, oksijenin elektrokatalitik indirgenme

reaksiyonunun hızını artırdığını göstermiştir. Son teorik çalışmalar; saf platine göre Pt-metal veya Pt-metal-metal yapılarının oksijenin ayrışmasında çok daha aktif olduğunu, bu yapılardaki metal atom merkezlerinde OOH adsorpsiyonunun çok daha iyi olduğunu ileri sürmektedir. (Witkowska 2008)

Karbon siyahı üzerine desteklenmiş platin ve platin alaşımları düşük ve orta sıcaklıklı proton değişim membran yakıt hücrelerinde (PEMFC) oksijenin dört elektronlu indirgenmesiyle su oluşturan reaksiyonunu katalizlediği için katot elektrotlar olarak kullanılmaktadırlar. (Sun 2000) Bu katalizörler saf hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı sistemlerde yüksek spesifik özellik ve kararlılık gösterirler.

Yapılan bir çalışmada sülfürik asit ortamında (metanol varlığında/yokluğunda ve metanol yakıt hücrelerinde) karbon destekli Pt ve Pt-Co (Pt/C ve Pt-Co/C) alaşım elektrokatalizleri kullanılmıştır. Saf sülfürik asit ortamında Pt-Co/C alaşımlarının, saf platine göre, oksijenin indirgenmesine spesifik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. (Salgado 2005)

Ayrıca Pt nano partikülleriyle modifiye edilmiş polivinilferrosenyum elektrot üzerinde metanolün yükseltgenmesi ve yakıt hücresi içinde uygulaması gösterilmiştir. (Çelebi Sönmez, 2008) Başka bir çalışmada da Pd nano partikülleri modifiye edilmiş polivinilferrosenyum elektrot üzerinde hidrazinin yükseltgenmesi gösterilmiştir. (Çelebi Sönmez, 2008)

Jalan ve Taylor fosforik asit yakıt hücrelerinde (PAFC) karbon siyahı ile desteklenmiş platin alaşımlarında oksijenin elektrokimyasal indirgenme reaksiyonu üzerinde çalışmış ve alaşım oluşturma yoluyla Pt-Pt interatomik uzaklığını azaltarak bu reaksiyon için platinin katalitik etkisini iyileştirmeyi başarmışlardır. Alaşım oluşturulmasıyla kristal örgüdeki daralma sonucu, oksijenin oksijen atomlarına ayrıştığı adsorpsiyonu için, platinin elektronik özelliği değiştirilmeden Pt-Pt interatomik uzaklığı çok daha istenen hale gelmiştir. Mukerjee ve Srinivasan'ın yaptıkları çalışmalarla Jalan ve Taylor elde ettikleri bu sonucu desteklemiş, fosforik asit yakıt hücrelerinde platin alaşımları kullanıldığında XRD ve XPS sonuçlarına göre elektronik yapıda hiçbir değişim olmadığını gözlemlemişlerdir. (Toda 1999)

Watanabe; platin-kobalt alaşımlarının kararlılık ve katalitik aktivitesi ile ilgili yaptığı çalışmada, sıcak fosforik asitte, kobalt ve platinin düşük boyutlu alaşım partiküllerinden seçimli olarak ayrılıp çözündüğünü ve platinin daha büyük olan yüzeye tekrar biriktiğini gözlemlemiştir. Sonuç olarak düzenli kristal yapıya sahip alaşıma göre düzensiz olanın korozyon dayanıklılığının daha fazla olduğunu, bağıl olarak daha büyük olan yüzey alanına sahip aktif alaşım sayesinde daha uzun süre boyunca, daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini belirlemiştir. Alaşım oluşturulmasıyla morfolojide, elektronik yapıda ve kristalografide meydana gelen değişimlerin oksijenin elektrokatalitik indirgenmesindeki rolü hala tam olarak anlaşılamamıştır. (Toda 1999)

Metal elektrotlar üzerinde oksijenin indirgenme reaksiyonunun elektrokimyası genelde sülfürik asit veya fosforik asit gibi sıvı elektrolitlerde çalışılmıştır. Ancak sıvı elektrolitlerde bulunan adsorplayıcı anyonlar, metal katalizör yüzeyine adsorpsiyon için yarış halindedirler. Bu da oksijenin indirgenme reaksiyon hızını azaltır. İyonlar serbest hareket edemediğinden katı polimer elektrolitlerde elektrot kinetiği çok fazla değişebilmektedir. (Sleightholme 2008) Bu yüzden katı polimer elektrolit ara yüzeyindeki kataliz çalışmaları oldukça önemlidir.

Oksijenin indirgenmesinde tungsten karbür destekli altın-palladyumnano bimetalik partikül (AuPd–WC/C) katalizörünün, platin esaslı katalizörlerden daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. Tungsten karbür seçiminin sebebi; Levy ve Boudart'ın bulgusuna göre yüzey katalizinde tungsten karbürün platin benzeri davranış göstermesidir. Başka bir çalışmada da tungsten karbür üzerine desteklenmiş gümüş nano partiküllerinin (Ag–WC/C) Pt/C elektrokatalizörüne eşdeğer performans gösterdiği belirlenmiştir. (Brussel 2002) Daha aktif ve daha ucuz elektrokatalizörlerin sentezi, yakıt hücrelerinin uygulamalarını artıracaktır.

Vanadyum oksit esaslı katalizörler, alümina veya silika destekli geçiş metal oksit katalizörleri, nikel-demir ve demir-krom fosfatlar, birçok oksit karışımı, ayrıca V, Mo, Fe, Mn gibi geçiş metali aşılınmış ve Pt, Pd gibi inert metalle modifiye edilmiş aktif karbon katalizörler de oksijenin indirgenmesinde kullanılmıştır. Yakıt endüstrisinde en başarılı olunan katalizörler geçiş metal oksitleri, vanadyum ve kompleksleri, demir(III) ve kompleksleri olmuştur. (Goifman 2004)

Son literatür çalışmaları platinle karşılaştırıldığında, piroliz edilmiş demir porfirinlerin oksijenin indirgenmesinde kendine özgü spesifik aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Benzer şekilde termal işlem görmüş kobalt porfirinler de elektrokatalitik uygulamalarda kullanılmıştır. (Arico 2001)

Porfirin katalizörlerinin katalitik gücü çok iyi bilinmektedir. Proliz edilmiş metal porfirin katalizörünün katalitik aktivitesi ise hala araştırılmaktadır. Porfirinin yükseltgen etkisi demir şelatlarınıninkinden çok farklıdır. (Goifman 2004)

Porfirin; dioksijen ve aktif oksijen-oksijen bağına bağlanmaktadır. Oksijenin, dört-elektronlu suya indirgenme ve iki-elektronlu hidrojen peroksit indirgenme reaksiyonlarında metal-porfirin uygulamaları çok fazladır. Yakıt hücresi endüstrisinde dioksijeni indirgemedi karbon destekli piroliz edilmiş metal porfirinler kullanılmaktadır. Isıyla muamele edilmiş kütlece %5-10 metal içeren porfirinler yüksek kararlılıkta oksijen indirgeme yakıt hücre elektrotları olarak kullanılmaktadır.

Dimerik porfirinler gibi çok çekirdekli şelatlar, dört çekirdekli rutenyum içeren porfirinler, polimerik metaloporfirinler oksijenin dört elektronlu-suya indirgenme reaksiyonuna karşı oldukça iyi aktivite gösterirler. Collman, dimer porfirinlerde metal-metal merkezleri arasında –O-O- köprüsü oluştuğunu, O-O bağının istemli olarak kopmasıyla metal-metal merkezleri arasındaki uzaklığının, oksijenin indirgenmede izlediği yol için çok önemli olduğunu ileri sürmüştür. (Goifman 2004)

Genellikle oksijen, iki elektronlu prosesle hidrojen peroksit indirgenmektedir ve bu indirgenmeyi iki elektron içeren hidrojen peroksitin suya indirgenme reaksiyonu izlemektedir. Oksijen ve hidrojen peroksitin indirgenmesi için camı karbon üzerine adsorplanmış demir oktaetilporfirin klorürün (FeOEP-Cl) katalitik aktivite davranışı incelenmiştir. Porfirin camı karbon elektrot yüzeyine tersinir ve kuvvetli olarak adsorplanmıştır. Oksijenin indirgenmesinde bu modifiye elektrodun elektrokatalitik aktivitesinin çok daha iyi olduğu belirlenmiştir. Literatüre göre demir porfirinler için elektrokatalitik prosesten sorumlu redoks çifti, Fe(III)/Fe(II) dir. (Motlagh 2004)

2.2. NANO MALZEMELER

Elektrokatalizörlerin bulunması kadar, optimize edilmiş katalitik performans eldesi için, bu materyallerin nano boyutta sentezi de çok önemlidir. Nano yapıdaki materyallerin bulk materyallerde görülmeyen benzersiz özellikleri çok ilgi çekicidir. Nano yapıları materyallerin üretiminde nano boyutun kontrolü, monodispersite, mikrokompozisyon, morfoloji gibi faktörlerin kontrolü çok önemlidir. Farklı sentez teknolojilerinin gelişimiyle birlikte nano partikül mühendisliğinde ve buna paralel olarak nano partikül destekli katalitik aktivite çalışmalarında çok büyük gelişmeler sağlanmıştır. (He 2007)

Nano partiküller ve nano yapıları materyaller küçük boyutlarından dolayı bulk materyallere göre farklı elektronik, optik, elektriksel, manyetik, kimyasal ve mekanik özellikler gösterirler. Bu da onları çok farklı uygulamalarda kullanılabilir kılmaktadır. Moleküler ve bulk materyal arasında bir boyuta sahip olan nano partiküller bugün hala anlaşılamamış hibrit özelliklerine sahiptirler ve bununla ilgili teorik çalışmalar halen sürmektedir. (Kruis 1998)

Sürekli gelişen nano teknolojinin araştırma konuları arasında; sıradan yarı iletken teknolojiyi kullanarak yüksek yoğunluklu data biriktirme, yüksek hızda hesap, yüksek performanslı görüntüleme gibi çalışmalar bulunmaktadır. Nano teknolojinin endüstriyel boyutta uygulanması nano yapının boyut ve diziliminin kontrolüne bağlıdır. Yıllar boyunca nano partiküllerin bu amaçla üretimi ve kullanımıyla ilgili birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar önerilmiştir. (Kim 2008)

2.2.1. Nano Partiküllerin Elektronik, Optik Ve Manyetik Uygulamaları

Nano teknoloji oldukça hızlı ve sürekli gelişen bir alandır. Nano teknoloji nano partiküllerin uygulamaları ve teknolojik gelişim çalışmalarını içeren bir daldır. İlk olarak 1974 de Taniguchi tarafından kullanılmıştır ve nano teknoloji materyallerin bir atom veya molekülle işlenmesi, sağlamlaştırılması ve deformasyonu ile ilgili çalışmalar olarak tanımlanmıştır. Drexler'in bir metrenin milyonda biri kadar küçük boyutta nano partikül eldesi ile nano teknolojinin popüleritesi artmıştır. Bir nano metre; insan saçı kalınlığının 1/800'i kadardır. Nano boyutlu nesneler görülmemiş

biçimde hücre düzeyinde inceleme ve etkileşim fırsatı sunmaktadır. (Asiyanbola 2008)

Nano partikül terimi 1 mikrometreden daha küçük boyutlar için, daha genel düşünüldüğünde ise bir boyutu 100 nm yada daha küçük olan boyutlar için kullanılmaktadır. (Asiyanbola 2008)

Cluster (yığın) terimi 10^4 molekül yada atom içeren nano boyuttaki partiküller için kullanılmaktadır. Nano materyaller ve nano yapıli materyaller 100 nm'den daha küçük karakteristik boyuta sahip olduklarından tek boyutta istiflenmiş çoklu tabakalar ve kaplamalar içermektedirler. 100 nm'den daha küçük boyutlu üç boyuta sahip nano fazlı materyallerin eldesi de mümkündür. (Kruis 1998)

Son 10 yıldır birçok çalışma grubu tarafından nano partiküllerle ilgili giderek sayıları artan birçok çalışma yapılmaktadır. Nano partikül terimi; kullanılan nano ölçekli yada nano boyutlu materyaller gibi ilgili terimlerden sonra 1990'lardan beri kullanılmaktadır. Daha sonra submicron ve ultrafine terimleri kullanılmaya başlanmıştır. (Kruis 1998)

Nano partikül sentezi için birçok metot geliştirilmiştir, seramik nano partikül ve saf metalik nano partikül sentezi oldukça kolaylaşmıştır. Ancak metalik alaşım nano partikülleriyle ilgili araştırmalar oldukça sınırlıdır. (Li 2000)

Nano partiküllerin karşılık gelen bulk materyallere göre sahip oldukları birçok farklı özellik manyetik kayıt araçları, manyetik sıvılar başta olmak üzere bu tür materyalleri, yeni elektronik, optik veya manyetik uygulamalarda çekici kılmaktadır. Fe, Co ve Ni manyetik materyaller için çok önemli metallerdir ve oda sıcaklığının üstünde ferromanyetik elementlerdir. Nano partikül boyuttaki Fe-Co, Fe-Ni ve Co-Ni alaşımları aynı partikül büyüklüğünde, istenen kompozisyonda, yüksek manyetik özellikte elde edilmiş ve bunların manyetik özelliklerinin çok iyi olduğu tayin edilmiştir. (Li 2000)

Nano teknoloji güç kaynaklarında, biyolojik sistemlerde ve kimyasal sentezlerde, oksijenin indirgenmesi teorik ve pratik olarak çok büyük öneme sahiptir. Oksijenin

indirgenme mekanizması ve yüksek verimliliği ile ilgili oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Çünkü oksijen indirgenme reaksiyonu çoklu elektron transfer basamağı içermektedir ve oluşması için aşılması gereken aktivasyon enerji bariyeri oldukça yüksektir. (Jiang 2002)

Yapılan bir çalışmada, gümüş kompozit destekli tungsten karbürün nano kristal elektrokatalizörü hazırlanmış ve oksijenin bazik çözeltide indirgenmesinde kullanılmıştır. Platin içermeyen bu elektrokatalizör platin esaslı elektrokatalizörlere göre yüksek aktivite göstermiştir. Aktivitenin iyileşmesi sinerjik etkinin kanıtıdır. Yeni elektrokatalizörler oksijenin indirgenmesine karşı eşsiz seçicilik gösterir. Bu tür ucuz elektrokatalizörler anyon değişim membran alkol yakıt hücrelerinde, alkol monitörlerde ve metal-hava pillerinde kullanılabilmektedir. (Meng 2006)

Nano kristal ferromanyetik metallerin hızlı çevresel bozunma eğilimli, hacme göre çok yüksek yüzey alanı ve yüksek reaktivite gibi dezavantajları vardır. Bu yüzden nano kristalin özelliklerin, kimyasal eldesi ve endüstriyel uygulamalarda potansiyeli düşüktür. Son çalışmalar nano kristallerin grafit tabakalarla kapsüle edilmesiyle (Sun 2000) hem nano kristalin dış etkilere korunduğu hem de manyetik özelliklerinin isteğe bağlı çalıştığı anlaşılmıştır.

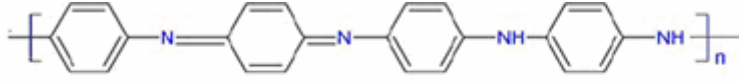
2.3. İLETKEN POLİMERLER

1970'lerde katkılanmış poliasetilenin eldesi araştırmacıların dikkatini iletken polimerler üzerine yoğunlaştırmıştır. Bağlı olarak iletkenliği, hafifliği ve esnekliği iletken polimerlerin dikkat çekici bazı özelliklerindendir.

İletken polimerler yakıt hücreleri, biyosensörler, elektroanalizörler, elektrokatalizörler, elektrokromik görüntüleme ve daha birçok alanda çok fazla uygulama alanına sahiptirler. Nano boyutlu iletken polimerler ise pillerde, süperkapasitörlerde, enerji dönüşüm sistemlerinde, korozyona karşı koruma sistemlerinde ve voltametrik sensörlerde kullanılmaktadırlar. (Kumar, 2008)

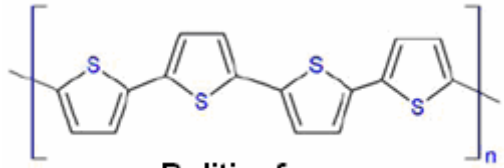
İletken polimerler, iletkenlik sağlayıcı bir katkı maddesi içermeyen kendiliğinden iletkenlik gösterirler. Kendiliğinden iletkenlik, polimerdeki π konjugasyonundan

kaynaklanır. Dopant adı verilen bazı anyonik veya katyonik türlerle, kimyasal yada elektrokimyasal yükseltgeme bazen de indirgeme yoluyla polimerik zincirde yük merkezlerinin oluşturulmasıyla da polimerin iletkenliği büyük ölçüde artırılabilir. Bazı popüler iletken polimerler şekil 2.1’de görülmektedir.



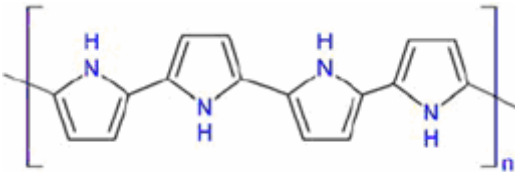
Polianilin

iletkenliği 1~100 S/cm



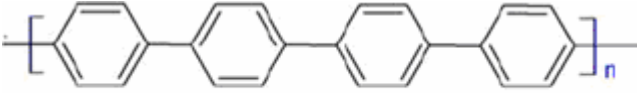
Politiyofen

iletkenliği 10~100 S/cm



Polipirol

iletkenliği 40~100 S/cm



Polifenilen

iletkenliği 100~500 S/cm

Şekil 2.1. Bazı iletken polimerler

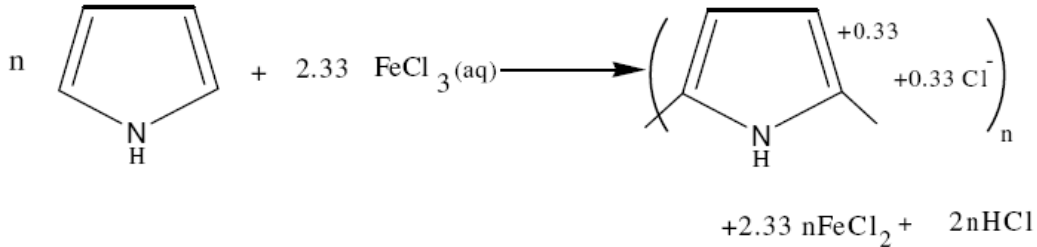
Polianilin, polipirol ve politiyofen bilimsel araştırmalarda, pratik ve ticari amaçlı en çok kullanılan iletken polimerlerdir.

2.3.1. İLETKEN POLİMER SENTEZİ

İletken polimerler “kimyasal” ve “elektrokimyasal” olmak üzere iki yolla sentezlenebilirler. Biz yaptığımız çalışmada iletken polimer olarak polipirol kullandığımız için bu bölümde polipirol sentezi üzerinde durulmuştur.

2.3.1.1. Polipirolün kimyasal sentezi

Polipirol ve birçok türevi basit kimyasal ve elektrokimyasal metotlarla hazırlanabilir. Kimyasal polimerizasyon basit ve hızlı bir prosestir. Sulu ya da susuz çözücülerde kimyasal yükseltgeyicilerle, monomerin bir yükseltgen ile polimerizasyonu ya da gaz fazında kimyasal biriktirilmesiyle polipirol eldesi mümkündür. Ancak kimyasal polimerizasyonla elde edilen iletken polimer sentezi sırasında, az miktarda karşıt iyon yapıya girer. Bu yolla üretilen iletken polimer miktarı sınırlıdır. İletken polipirolün kimyasal polimerizasyonla eldesinde demir(III) klorürün en iyi yükseltgenlerden biri, suyun ise en iyi çözücülerden biri olduğu belirlenmiştir (Ansarı,2006). Bu tepkime şekil 2.2 de görülmektedir.



Şekil 2.2. Polipirolün kimyasal polimerizasyonu

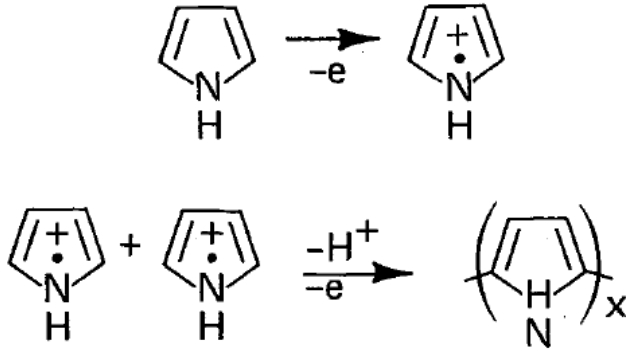
Sulu demir(III) klorür çözeltisiyle polimerizasyon için Fe(III)/Pirol optimum başlangıç mol oranı 19 °C de 2.25 veya 2.33 olarak belirlenmiştir. Pirolün kimyasal polimerizasyonu boyunca, polimer matrisinin elektronötralitesi, reaksiyon çözeltisinden anyon katılımıyla sağlanmaktadır. Bu karşıt iyonlar genelde kimyasal yükseltgenin indirgenme ürününün anyonlarıdır. Örneğin FeCl₃ veya Cl₂ yükseltgen olarak kullanıldığında, Cl⁻ iyonları, I₂ yükseltgen olarak kullanıldığında ise I₃⁻ iyonları karşıt iyon olarak polimer yapısına katılmaktadır. Çözücü, reaksiyon sıcaklığı, zaman, yükseltgeyici ajanın doğası ve derişimi gibi faktörlerin çözücünün yükseltgenme potansiyelini, dolayısıyla da kimyasal olarak sentezlenmiş polipirolün iletkenliğini etkilemektedir. Yapılan element analizlerine göre kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenmiş polipirol bileşimlerinin benzer olduğu belirlenmiştir. (Ansarı,2006)

2.3.1.2. Polipirolün elektrokimyasal sentezi

Elektrot potansiyeli, akım yoğunluğu çözücü ve elektrolit gibi elektroliz şartlarının kontrol edilmesiyle, elektrokimyasal olarak hazırlanan iletken filmlerin özellikleri kolaylıkla değiştirilebilmektedir. Elektrokimyasal yolla filmlerin kalınlığı da kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Elde edilen polimerin verim ve kalitesi monomer yada elektrolit derişimi ve doğası, hücre şartları, çözücü, elektrot, uygulanan potansiyel, sıcaklık ve pH gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilmektedir. Elektrokimyasal metotta polimer yükseltgenmiş (katkılanmış) veya indirgenmiş halde sentezlenebilmektedir (Ansarı,2006).

Öncelikle monomer düşük nükleofilik ve düşük çözelti direncine sahip bir tuz çözeltisinde çözülür. Uygun potansiyelin uygulanmasıyla reaksiyon başlatılır. Yükseltgenme potansiyeli kolaylıkla kontrol edilebildiğinden polimerin kalitesi de kolaylıkla optimize edilebilmektedir. Pirol monomeri, bir çok çözücüdeki yüksek çözünürlüğü sayesinde, sulu yada susuz çözücülerde kolaylıkla elektrokimyasal yolla polimerleştirilebilmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon için en çok kabul gören mekanizmaya göre; ilk basamak nötral aromatik monomerin radikal katyonuna yükseltgenmesini ve radikallerin birleşmesiyle oluşan dimerlerin dikatyon ve daha ileri basamaklarda iletken polimere dönüşümünü içermektedir.

Şekil 2.3 de gösterildiği gibi pirolün elektropolimerizasyondaki ilk basamağı anotta radikal katyonun oluşumudur. Daha sonra iki radikal katyonunun reaksiyonuyla zincir büyümesi ve nötral dimer oluşumudur. Monomerin dimer ve daha yüksek oligomerlere yükseltgenmesi için gereken potansiyelde dimer ve oligomerler de radikal katyon oluştururlar. Zincir büyümesi oligomer radikal katyonunun anotta yüksek derişimde bulunan monomer radikal katyonu ile reaksiyonuyla devam eder. Zincir büyümesi, pirol oligomerinin çözünürlüğü iyice azalıp elektrot yüzeyinde çökelek oluşturana kadar ya da sterik sebeplerle reaktifliğini kaybedene kadar devam eder.



Şekil 2.3. *Pirol radikal katyonunun oluşumu ve polimerizasyonu*

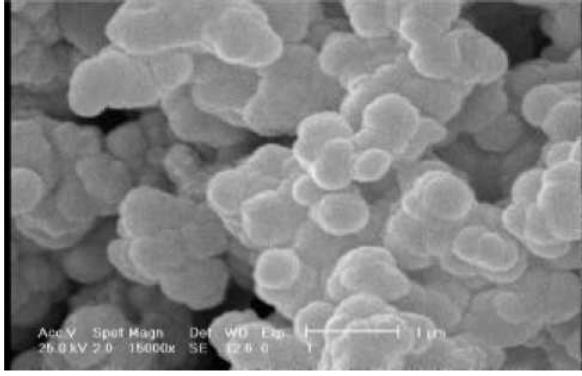
Elektropolimerizasyon sırasında oluşan radikaller kuvvetli nükleofillerle reaksiyona girdiği için çözücü seçimi sınırlanmaktadır. Bu yüzden daha çok zayıf nükleofilik özellikteki aprotik çözücüler kullanılmaktadır. Asetonitril gibi organik çözücülerdeki eser miktardaki su polipirol filminin mekanik özelliklerini iyileştirmektedir.

2.3.2. Pirol ve özellikleri

Pirol monomerinin kimyasal yükseltgenmesiyle elde edilen pirol siyahı 1916 dan beri bilinmektedir. İletken polimer olarak elektrokimyasal yöntemle ilk 1965 yılında Weiss tarafından sentezlenmiştir. Daha sonra Diaz tarafından oldukça fazla çalışılmıştır.

Mekanik özellikleri ise ilk 1979 da iyileştirilmiştir. İletkenliği 1-100 S/cm arasında değişmektedir. Polipirol iletken filmi Pt elektrot üzerinde; tetraalkilamonyum tuzu içeren asetonitril içinde pirolün 1.2 V da sabit gerilimde elektrolizi ile anodik polimerizasyonla elde edilmiştir. Filmin özellikleri; akım yoğunluğu, pH, elektrolit ve karşı iyon gibi değişkenlere bağlıdır. (De Paoli, 1989)

Polipirol kararlılığı, iletken ve iletken olmayan (indirgenmiş) formu arasındaki kolay geçiş nedeniyle oldukça fazla kullanılmaktadır. Polipirol sentezi için farklı kimyasal ve elektrokimyasal metotlar kullanılmaktadır. (Pillalamarri 2005)



Şekil 2.4. Saf polipirolün Taramalı Elektron Mikroskop Görüntüsü (Eisazadeh 2008)

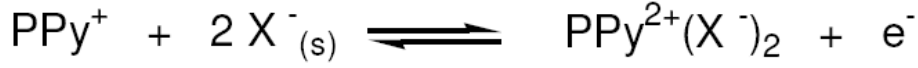
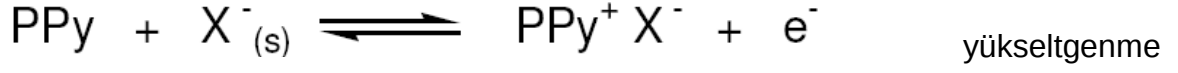
Polipirol yüksek iletkenlik, yüksek esneklik, yüksek kararlılık ve iyi mekanik özelliklerinden dolayı oldukça ilgi çekicidir. Son yıllarda elektronik ve elektrokromik aletlerde, karşıt elektrot olarak elektrolitik kapasitörlerde, sensörlerde, kromotografik durağan fazlarda, hafif pillerde, membran ayırma gibi uygulamalarda kullanılmaktadır.

Polipirol ilaç taşıyıcılarının dizaynında da kullanılabilmektedir. Ayrıca yüksek çevre kararlılığı, çok yönlü elektriksel özellikleri ve sulu ortamda mikro ya da nano boyutta kimyasal sentezinin oldukça kolay olması sebebiyle biyomedikal uygulamalarda da çok fazla kullanım alanına sahiptir (Ansarı, 2006). Elektriksel olarak biriktirilmiş polipirolün farklı katkı maddeleriyle fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikleri değiştirilebilmektedir. Polipirol nano malzemeleri biyosensör dizaynında da kullanılabilmektedir (Ramanavičius, 2006). Pirolün yükseltgenme potansiyeli (0.8 V) diğer heteroaromatik monomerlere göre, hatta suyun yükseltgenme potansiyeline göre daha düşüktür. Polipirol sulu ve susuz birçok çözücünde sentezlenmiştir. Polipirol sulu çözücülerde sentezlenebilen nadir iletken polimerlerdendir.

Özellikle sulu çözeltilerde potansiyostatik olarak hazırlanan polipirol filmlerinin iletkenliği, polimerleştirme esnasında uygulanan potansiyelle değişir. Yüksek iletkenliğe sahip filmler elde etmek için optimum bir potansiyel uygulanmalıdır. Polipirol filmlerinin sentezinde uygulanacak yüksek bir potansiyel, filmin aşırı yükseltgenmesine sebep olacağından film oluşuktan sonra gerçekleşecek olan katkılama olayını olumsuz etkileyecektir (şekil 2.5). (Li, 2000) Polipirolün aşırı yükseltgenmesi sırasında bipolaronik gruplar oluşur ve ortamda safsızlık olarak

bulunabilen su gibi moleküllerle polimer yapısına karbonil ve OH⁻ grupları bağlanmaktadır.

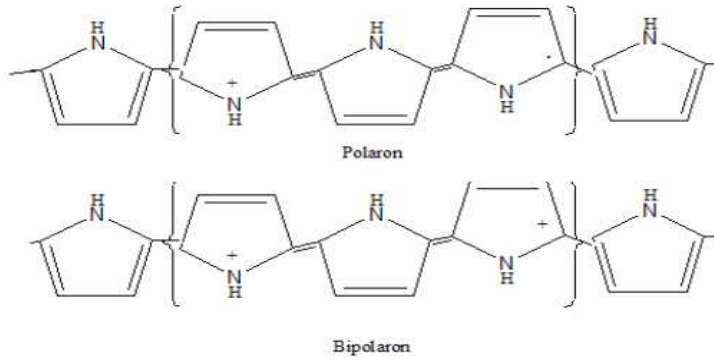
a)



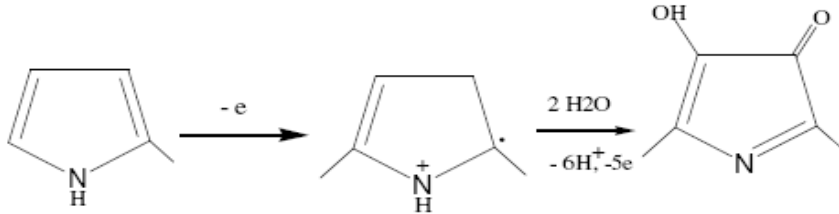
X⁻ : anyon (örneğin ClO₄⁻)

aşırı yükseltgenme

b)



c)



Şekil 2.5. a) Polipirol filminin yükseltgenmesi ve sonrasında aşırı yükseltgenmesi b) oluşan polaronik ve bipolaronik grupların önerilen yapısı c) polipirolün anodik aşırı yükseltgenmesi için önerilen mekanizma (Ansarı,2006)

Sülfolanmış polipirolün, elektrokimyasal sentezi, florosulfonik asit-asetonitril çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. İndirgenmiş formun element analizinden, sülfogurubunun pirol halkasına kovalent bağlı olduğu gösterilmiştir (Şahin 2004). Elde edilen polimerin iletkenliği, sülfolama oranı ile kontrollü bir şekilde değiştirilebilmektedir. Bu sülfolanmış polimer, çözücülerde çözünmemekte ve iyon değiştirici özelliği nedeniyle, elektrokimyasal katı faz mikroekstraksiyonu (EC-SPME) ile Cd ve Ni analizinde kullanılmıştır (Tamer 2005).

3. DENEYSEL TEKNİKLER

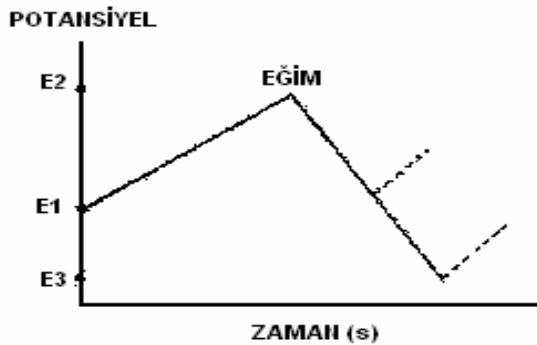
Elektroanalitik yöntemlerin birinci derecede ayrıcalığı hızlı oluşları ve tekrar edilebilirliklerinin yüksekliğidir. Elektrokimyasal tekniklerde, elektrot-çözelti sistemine bir elektriksel etki yapılarak sistemin verdiği cevap ölçülür. Bu cevap sistemin özellikleri hakkında bilgi verir.

Voltametri, uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçülmesinden faydalanılarak analit hakkında bilgi edinilen bir grup elektroanalitik yöntemi kapsar.

Potansiyometri, elektrokimyasal hücrelerde fark edilebilir akım geçmezken yapılan potansiyel ölçümlerine dayanır.

Voltametrde tam derişim polarizasyonu şartları altında bir elektrokimyasal hücrede oluşan akım ölçülürken, *potansiyometride* akımın sıfıra yaklaştığı ve polarizasyonun olmadığı şartlarda ölçüm yapılır.

3.1. Doğrusal Taramalı Ve Dönüşümlü Voltametri



E_2 potansiyeline kadar olan taramayla uygulanan yöntemle “doğrusal taramalı voltametri” (LCV) denir. E_2 potansiyeline ulaşıldıktan sonra aynı tarama hızıyla ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılırsa metodun adı “dönüşümlü voltametri” (CV) olur.

Ters taramada potansiyel E_1 'de sonuçlanabileceği gibi farklı bir E_3 potansiyeline de götürülebilir. İleri tarama esnasında oluşan ürün ters taramada tekrar reaktif dönüştürülebilir.

Klasik voltametrik uyarma sinyali, hücreye uygulanan doğru akım potansiyelinin zamanın bir fonksiyonu olarak arttığı doğrusal bir taramadır. Akım zamanın bir fonksiyonu (böylece uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu) olarak kaydedilir.

Dönüşümlü voltametride belli bir potansiyel aralığında doğrusal olarak tarama yapılır, sonra tarama yönü ters çevrilir ve potansiyel orijinal değerine getirilir. Her iki yöndeki tarama hızı aynıdır. Bu uyarma çevrimi birçok kez tekrarlanabilir. Başlangıç taramasının yönü negatif veya pozitif olabilir. Bu da numunenin bileşimine bağlıdır.

Özellikle reaksiyonun tersinirliği hakkında önemli bilgiler sunan dönüşümlü voltametri, reaksiyon mekanizmasının tayininde de kullanılmaktadır. İletken polimer kinetiğinin incelenmesi yanında, birbirini takip eden taramalar (RCV) sonucunda, elektrot yüzeyinde pek çok tabakadan oluşan iletken polimer sentezlenebilir. Bu durum, özellikle birden fazla molekül kullanılarak yapılan iletken polimer sentezlerinde bir avantaj olarak karşımıza çıkar; zira uniform bir polimer sentezi sağlamaktadır. Ayrıca, hem tekli hem de çoklu moleküler tabakaların birbirileri üzerine birikme aktivitesini tespit etmede de kullanılmaktadır. Potansiyel taramasının hızı artırılarak polimer filmdeki çapraz bağlar artırılabilir.

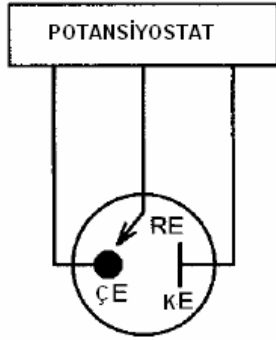
3.2. Kulometri

Kulometri, analiti kantitatif olarak farklı yükseltgenme basamağına dönüştürmek için elektrik miktarını (coulomb cinsinden) ölçmeyi kapsayan bir grup analitik yöntemin adıdır. Elektrik veya yük miktarı birimi olan coulomb; bir amperlik bir akımla bir saniyede taşınan yük miktarıdır. Kulometri ölçülen yük miktarıyla (coulomb) bilinen fiziksel sabitlerden çıkarılabilen analitin ağırlığı arasındaki orantı sabitini vermekte ve bu nedenle kalibrasyon veya ayarlamaya çoğunlukla gerek duymamaktadır. Kulometrik metotların kullanılabilmesi için reaksiyon stokiyo metrisi bilinmeli, tek basamaklı bir reaksiyon olmalı yada farklı stokiyo metrik

oranlara sahip yan reaksiyonlar içermemeli, %100 akım verimiyle gerçekleşmeli. Kulometrik analizlerde potansiyostatik ve galvanostatik olmak üzere iki genel teknik kullanılmaktadır.

3.2.1. Potansiyostatik Kulometri (Sabit Potansiyelde Elektroliz)

Sabit potansiyelli elektroliz yönteminde üç elektrot kullanılmaktadır. Bunlar referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrodudur.



Şekil 2.6. Sabit potansiyelli elektroliz devresi

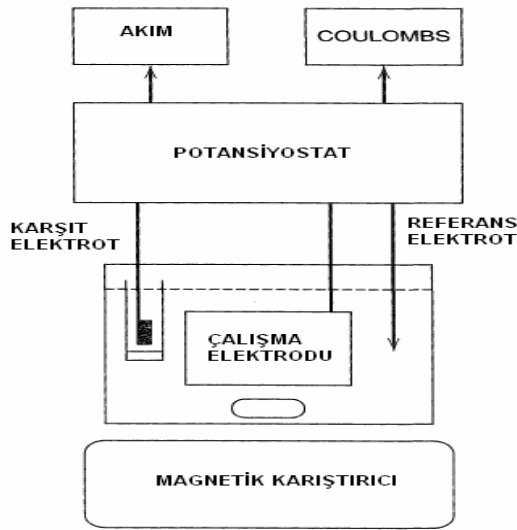
Elektroliz boyunca bir potansiyostat yardımıyla, çalışma elektrodunun potansiyeli referans elektroda karşı sabit tutulur. Elektrot potansiyelinin sabit tutulmasıyla istenen elektrolitik sentez, ayırma ya da biriktirme yapılabilir. Sabit potansiyelli elektroliz bulk elektroliz için en verimli tekniktir. Çünkü akım kullanılan hücre şartlarında %100 akım verimiyle her zaman maksimum değerde tutulmaktadır. (Izutsu, 2002)

Potansiyostatik kulometride (sabit potansiyelde kulometri), analitin kantitatif ve seçimli olarak indirgenip yükseltgenmesi için, çalışma elektrodunun potansiyeli sabit tutulur. Burada, akım başlangıçta büyüktür; fakat çözeltideki analit derişimi azaldıkça akım hızla düşer ve sifıra yaklaşır. *Bulk elektroliz* olarak da bilinen bu yöntem; dönüşümlü voltametrde çoklu tabakalı filmlerin direnç etkilerinin büyük bir problem oluşturduğu hallerde başvurulanan yöntemlerdendir. Birçok durumda çalışma elektrodunun potansiyeli elektrolitik prosesin tamamlanma derecesini kontrol eder. Bu yöntemde analit %100 akım verimiyle elektroliz edilmekte ve elektrik miktarı kulometre ile ölçülmektedir. Kulometre; elektroliz boyunca akımı

integre eden bir elektronik kulometre devresi olabilmekte ve zamanla değişen akıma karşı integre edilen yük, aşağıdaki eşitlikle bulunabilmektedir.

$$Q = \int I_t \cdot dt$$

Çalışma elektrodu Pt, Au, C veya Hg elektrot olabilir. Bu metotta kararlı bir referans elektrot gerekmektedir ve bu referans elektrot direnci minimize edecek şekilde yerleştirilmelidir. Bu yöntemin dezavantajı, elektrolizin tamamlanmasının uzun süre almasıdır, elektroliz boyunca hücreye giren oksijen gibi safsızlıklar tarafından harcanan yük miktarı önemsenecek düzeydedir. (Izutsu, 2002)



Şekil 2.7. Potansiyel kontrollü kulometri cihazının tipik diyagramı

3.2.2. Galvanostatik Kulometri (Sabit Akımda Elektroliz)

Galvanostatik kulometrik yöntem, gerilim değişimine kadar elektroliz sırasında sabit akım uygulamayı gerektirir. Elektrolizin bitiş noktasına ulaşmak için gerekli elektrik miktarı, akımın büyüklüğü ve bu akımın devreden geçme süresinden hesaplanır.

$$Q = I \cdot t$$

Potansiyometrik kulometriye göre daha basit teçhizat gerektirmesine rağmen, bu yöntemde %100 akım verimi ve elektroliz sinyalinin tamamlanması için özel kimyasal şartlara yada özel tayin metotlarına ihtiyaç vardır, seçiciliği daha

düşüktür. Bu yöntem potansiyometrik kulometriye göre daha az kullanılmaktadır. (Bard 2001)

3.3. Elektrokimyasal empedans analizleri

Elektrokimyasal empedans analizlerinde, üç elektrotlu bir elektrokimyasal hücrede, çalışma elektrodu ile referans elektrotlar arasına genellikle 10^{-1} Hz ile 10^5 Hz arasında frekanslarda AC gerilimler uygulanır ve bu gerilimin genliği 5 ile 50 mV aralığında veya daha büyük olabilir. Buna karşılık sistemin empedansı ölçülür.

Empedans (**Z**) ohm yasasından (**E = I.R**) türetilen bir kavramdır ve onun genelleştirilmiş bir formudur. Basit olarak bir direnç ve bir kapasitörün üzerinden geçen alternatif akımın gerilim ve frekansı ile ilişkilidir. (Bard 2001)

Bu şekilde ilk eşitlik $E = -jX_c i$ şeklini alır burada X_c değişen AC frekansına bağlı olarak direncin (R) boyutunu belirleyen bir fonksiyondur.

Eğer seri bağlı bir direnç (R) ve kapasitörün (C) üzerinden uygulanan E gerilimi ile belirli frekansta alternatif akım geçirilirse, kapasitör ve dirençten oluşan devredeki toplam gerilim düşmesi

$$E = E_R + E_C$$

$$E = i (R - jX_c)$$

$$E = i Z$$

Bu şekilde akım ve gerilim arasındaki vektörel ilişki, $Z = R - jX_c$ empedans olarak isimlendirilir.

Genel empedans (Z) nin iki bileşeni vardır bunlar Z_{RE} (gerçek veya rezistif bileşen) ve Z_{Im} (hayali veya kapasitif bileşen) dir.

$$Z(\omega) = Z_{RE} - jZ_{Im} \quad (\omega : \text{AC frekansı})$$

Bazen $|Z|$ veya Z genel empedans şu şekilde iki alt bileşene bağlı olarak verilir

$$|Z|^2 = R^2 = (Z_{Re})^2 + (Z_{Im})^2$$

Faz açısı ϕ $\tan \phi = Z_{Im} / Z_{Re}$ eşitliğinden hesaplanabilir.

Bu kapasitiv (Z_{Re}) ve resistiv (Z_{Im}) bileşenler arasındaki faz açısı (ϕ) sadece direnç den oluşan sistemlerde 0° , sadece kapasitörden oluşan sistemlerde 90° olur. Direnç ve kapasitörün birlikte farklı büyüklükte bulunduğu sistemlerde ise faz açısı bu iki değer arasındaki değerleri alır. (Bard 2001)

Empedansın değişik şekilleri ilgilenilen kısma bağlı olarak farklı yollarla grafiksel olarak gösterilebilir. Bunlar:

Nyquist Grafiği: $Z_{Im} \text{ --- } Z_{Re}$ ($Z'' - Z'$ şeklinde de gösterilebilir)

Bode Grafikleri: $\log |Z| \text{ --- } (\phi)$ (faz açısı) ile $\log |Z| \text{ --- } (\log \omega)$ (frekans)

Empedansın en çok bilinen bu sunumları dışında farklı değişkenlerin kombinasyonları da kullanılmaktadır. Empedans grafiklerindeki verilerle uyumlu olarak ölçüm yapılan sistemlerin eşdeğer devreleri değişik metotlar kullanılarak çizilebilir. Elektrokimyasal empedans spektrokopisi, elektrot ara yüzeylerinde çifte tabaka kapasitansı, çözelti direnci, yük aktarım direnci, elektrot malzemesinin polarizasyon direnci, polarize edilebilirliği hakkında bilgiler verebilen önemli bir teknik haline gelmiştir. (Bard 2001, Lasia 1999)

Empedans spektrumları, genellikle 10^{-3} Hz ile 10^5 Hz arasındaki frekanslarda, asetonitril ve sulu çözeltilerde, açık devre gerilimlerinde alınmış, Nyquist Grafiği: ($Z'' - Z'$), Bode Grafikleri: $\log |Z| \text{ --- } (\phi)$ (faz açısı) ile $\log |Z| \text{ --- } (\log \omega)$ (frekans) şeklinde gösterilmiştir.

3.4. Deneysel Çalışma Koşulları

3.4.1. Deneysel Ortam

Elektrokimyasal çalışmalarda oksijen ve karbondioksitten (çözünmüş gazlardan) arındırılmış bir deney ortamı gereklidir. Bu nedenle elektrokimyasal çalışmaların tamamı oksijenden arındırılmış azot gazı veya argon gazı ortamında yapılmıştır. Çalışmalarda bu amaç için %99,99 (BOS) saflıkta azot ve argon gazları kullanılmıştır.

3.4.2. Kullanılan Çözücü ve Saflaştırılması

Elektrokimyasal çalışmalarda kullanılacak susuz çözücülerden asetonitrilin elektrokimyasal amaçlarda kullanılacak şekilde saflaştırılması için HPLC grade asetonitril, CaH_2 üzerinden N_2 atmosferinde fraksiyonlu kolonda destillenmiş ve elde edilen yüksek saflıktaki susuz asetonitril N_2 atmosferinde saklanmıştır.

3.4.3. Kullanılan Destek Elektrolit ve Sentezlenmesi

Elektrokimyasal çalışmalarda destek elektrolit olarak tetra-n-bütilamonyum perklorat tuzu kullanılmıştır. Kullanılan destek elektrolit aşağıda belirtildiği şekilde sentezlenmiştir.

%20'lik sulu tetra-n-bütilamonyumhidroksit çözeltisi üzerine karıştırılırken pH 5,5–6,0 oluncaya kadar HClO_4 eklenmiştir. Sentezlenen ham tuz vakumda süzülüp oda koşullarında 1 tam gün kurumaya bırakılmış, daha sonra etüvde $80\text{--}85^\circ\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Etüvde kurutulan tuz kütlege %90 etil alkol – %10 su karışımı içerisinde homojen çözünme gerçekleşinceye kadar ($75\text{--}80^\circ\text{C}$ 'ye kadar) ısıtılmıştır. Isıtma ve çözme işleminden sonra kontrollü bir şekilde kristallenmeye bırakılmıştır. Kristallenme olayından sonra kristaller süzülerek alınıp vakumda $75 - 80^\circ\text{C}$ 'de 5–6 saat kurutulmuş, kurutulan kristaller N_2 veya Ar atmosferinde saklanmıştır.

3.4.4. Elektrotlar

Çalışma elektrodu olarak dönüşümlü voltametri çalışmalarında Pt veya Au disk elektrotlar (elektrot çapı: 1.0mm, alanı: $1.75 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$), kulometri çalışmalarında ve metal iyonu (Fe,Co...vb.) çözeltileri hazırlanmasında Pt makro veya Fe gibi ilgili elementin metali kullanılmıştır. Referans elektrot olarak Ag/AgCl elektrodu, (0,1M tetra-n-bütülamonyumperklorat–asetonitril çözeltisi içine daldırılmış) ,karşıt elektrot olarak Pt spiral tel kullanılmıştır. Çalışma elektrotları her çalışmaya başlamadan önce sırasıyla 5 mikron ve 0,05 mikron Alümina parlatıcı kullanarak mekanik olarak temizlenmiş ve parlatılmıştır. Her temizleme aşamasından sonra elektrotlar yaklaşık 1–2 dakika saf asetonitril içersinde ultrasonik banyoda tutularak elektrot yüzeyinde herhangi bir safsızlığın kalması önlenmiştir.

3.4.5. Elektrokimyasal hücre

Elektrokimyasal çalışmalarda (azot giriş ve çıkışı ile 3 elektrodun yerleştirildiği rodajlı beş girişli) 3 elektrotlu elektrokimyasal çalışma hücresi kullanılmıştır.

3.4.6. Kullanılan Cihazlar

Dönüşümlü voltametri çalışmalarında Autolab PGSTAT100, Elektrokimyasal Empedans ölçümlerinde CHI 660A elektrokimyasal çalışma sistemleri, gerilim kontrollü kulometri ve bulk elektroliz çalışmalarında ise EG&G PAR model 273A Potansiyostat-Galvonostat sistemleri kullanılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Çözücü Olarak Asetonitril Kullanılması

Susuz ortam elektrokimyası, sulu ortamla karşılaştırıldığında, hidrojen oluşumunun söz konusu olmaması, düşük yan reaksiyon olasılığı, oksit oluşma olasılığının düşük olması, geniş elektrokimyasal pencereye sahip olması, gibi çok sayıda avantaja sahiptir.

Çözücü olarak suyun kullanıldığı ortamlarda elektrokimyasal özellikleri incelenemeyen maddelerin elektrokimyasal özellikleri, seçilen herhangi bir susuz çözültide incelenebilir.

Bazı metallerin (özellikle indirgenme potansiyeli suyun indirgenme potansiyelinden daha negatif potansiyellerde olan metaller) elektrokimyasal davranışları susuz ortamda araştırılır.

Susuz ortamda metalik biriktirme ve metallerle yüzey kaplaması, özellikle kullanılan elektrotların yüzeyleri ve çalışması yapılacak olan metalin su ile kolaylıkla reaksiyona girdiği durumlarda tercih edilir (Izutsu 2002).

Asetonitril ve asetonitril – su karışımından oluşan çözücüler bazı metallerin saf suda kararsız olan yükseltgenme basamakları için kararlılık kazandırabilirler. Saf suyun çözücü olarak kullanıldığı durumlarda +2 ve daha büyük yükseltgenme basamağındaki iyonları kararlı olan metallerin bir kısmı asetonitril ortamında daha küçük yükseltgenme basamaklarında kararlı olabilmektedirler. Bu gibi durumlarda verilen metalin elektrolizle yabancı yüzeylere kaplanması veya metalik olarak biriktirilmelerinde asetonitrilin çözücü olarak kullanılması daha az elektrik enerjisi kullanımını gerektirir. Kullanılan enerjide sağlanan bu avantajda bazı çalışmalarda çözücü olarak asetonitril kullanılmasını desteklemektedir (Izutsu, 2002).

Fe, Ni ve Co gibi aktif metallerin biriktirilmesinde bazı aprotik susuz çözücülerin kullanılması hidrojen gazı ve metal oksit oluşmasından ortaya çıkan problemleri önlediği için de tercih edilmiştir.

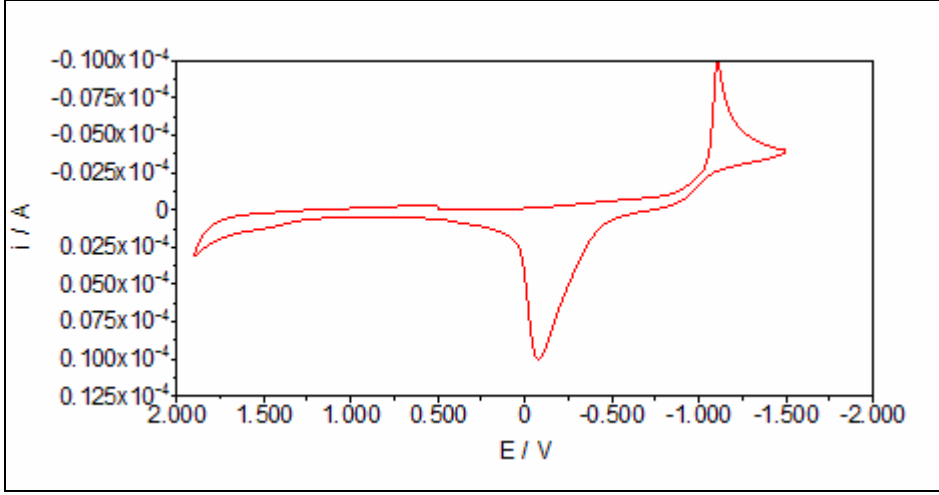
Tüm bu veriler ışığında; hem ülkemizin hem de dünyanın geleceği için çok büyük öneme ve çok geniş uygulama alanına sahip olan yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere, oksijenin indirgenme reaksiyonunu çok daha düşük potansiyelde katalizleyecek, daha ucuz elektrokatalizörlerin sentezinde kullanılması amacıyla Fe(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının susuz ortamdaki elektrokimyasal davranışları Pt ve Au elektrot üzerinde incelenmiştir.

4.2. Demir(II) İyonunun Susuz Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı

Asetonitril çözücüsünde Fe(II) çözeltisi hazırlamak ve metalin hangi gerilimde yükseltgendiğini belirlemek için %99.99 saflıkta demir tel elektrot kullanılarak, -1.5 V dan başlanıp anodik yönde gerilim taraması yapılmış ve Fe metalinin 0.1 M TBAP–Asetonitril çözeltisinde yaklaşık -0.1 V da yükselgenmeye başladığı ve +0.2V ile +0.6V arasında bağıl olarak yüksek akımlarda yükselgenerek çözündüğü gözlenmiştir. Bu anodik elektroliz sonrasında çözeltide sadece Fe(II) iyonları oluşmaktadır. Fe(III) iyonlarının asetonitril içerisine sadece su eklenmesi veya çözeltiden O₂ geçirilmesi sonucu oluştuğu belirlenmiştir. +0.60 V sabit gerilimde anodik elektrolizle asetonitril/TBAP içerisinde 2×10^{-3} M Fe(ClO₄)₂ çözeltisi hazırlanmış ve dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. (Şekil 4.1)

4.2.1. Pt Elektrot Üzerinde Demir(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı

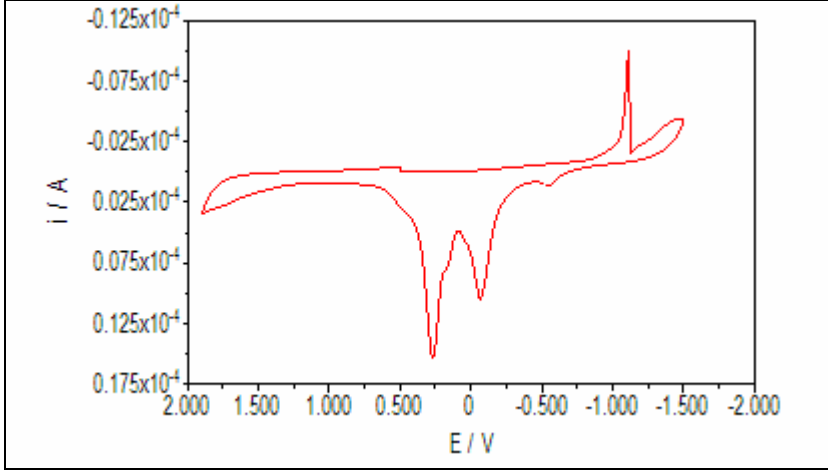
2×10^{-3} M Fe⁺² iyonu içeren çözeltinin 0.5 volttan başlayıp -1.5 volta kadar katodik tarama sonrası +1.9 volta kadar anodik tarama yapılarak dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Bu tarama sırasında Pt elektrot üzerinde -1.20 V da Fe(II) iyonlarının indirgenmesi sonucu oluşan Fe atomlarının yaklaşık -0.10 volt civarında yükseltgendiği, görülmektedir. (Şekil 4.1)



Şekil 4.1. $2 \times 10^{-3} \text{ M Fe(ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.9 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s)

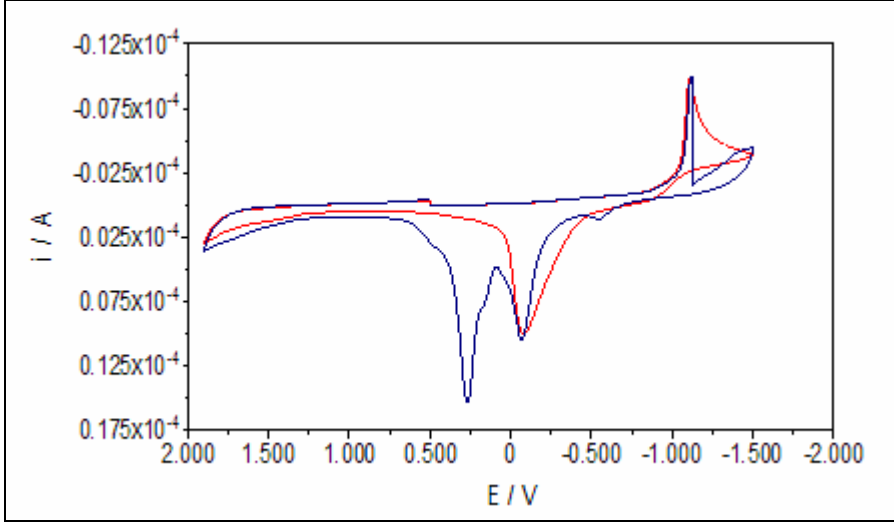
Şekil 4.1 deki dönüşümlü voltamogramda geri döngüde -0.5V ile 0.0V arasında gözlenen geniş yükseltgenme piki, biriken Fe atomlarının geri sıyrılmasına aittir ve dönüşümlü voltamogram alınırken yapılan kısa süreli elektrolizlerin gerilim değerlerine büyük ölçüde bağlıdır.

Şekil 4.2 de $2 \times 10^{-3} \text{ M Fe}^{+2}$ çözeltisinin aynı şartlarda +0.5V dan başlanılarak dönüşümlü voltamogramı alınmış ve ileri yönde tarama sırasında gerilim -1.1 voltda 1 dakika süreyle sabit tutularak elektroliz yapılmıştır. (voltamogramdaki -1.1 V da akımdaki keskin düşüş elektroliz yapılan noktayı gösterir) 1 dakikalık süre tamamlandıktan sonra gerilim taramasına devam edilmiş ve geri döngüde bu elektroliz ve tarama sırasında Pt elektrot üzerinde yaklaşık -0.10V ve +0.25 V da iki farklı yükseltgenme piki gözlenmiştir. Ayrıca -0.6 V da üçüncü bir zayıf yükseltgenme piki de gözlenmektedir (Şekil 4.2)



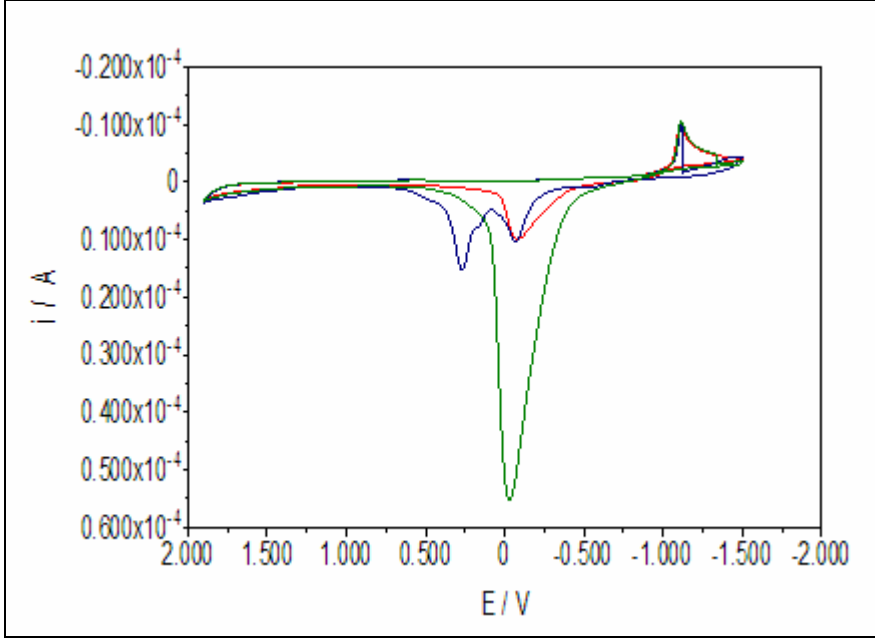
Şekil 4.2. $2 \times 10^{-3} \text{ M Fe(ClO}_4)_2$ in asetonitril/TBAP içindeki Pt disk elektrot üzerinde +0.5V dan başlanıp , -1.5 V ile +1.9 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı. İleri yöndeki tarama sırasında -1.1 voltta 1 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 üst üste çakıştırılırsa, dönüşümlü voltametri zaman aralığında ve elektroliz sırasındaki fark açık bir şekilde görülmektedir. (Şekil 4.3) . Şekil 4.3a daki voltamogramda, tarama hızı da göz önünde tutulduğunda, tarama sırasında Pt elektrot yüzeyi, indirgenme bölgesinde yaklaşık 10 saniye zaman geçirmekte ve geri döngüde, -0.1V da yüzeye biriken Fe kümelerine (cluster) ait geniş yükseltgenme piki gözlenmektedir. (Şekil 4.1 ve 4.3a). Eğer voltamogram sırasında -1.1 V gibi düşük aşırı gerilimler uygulanarak, tam indirgenme potansiyelinde 1 dakikalık yeterli süreyle elektroliz yapılırsa, Pt elektrot yüzeyinde üç tür Fe atomu birlikte görülebilmektedir. (Şekil 4.2 ve 4.3b). Bunlardan birincisi, çok azda olsa gözlenen metalik (bulk) Fe , -0.6 V da zayıf bir yükseltgenme piki vererek Pt elektrot yüzeyinden sıyrılmaktadır. Burada metalik Fe in ortaya çıkışı, elektroliz sırasında kristalizasyon için yeterli süre bulabilmesi nedeniyle olabilir. İkincisi, -0.10V da sıyrılan Fe kümelerine aittir. +0.25V daki sıyırma piki, büyük bir olasılıkla, Pt yüzeyde oluşan, Pt-Fe yüzey alaşımına aittir. Bu tür Pt-Fe metalurjik alaşımları literatürde iyi bilinmektedir.



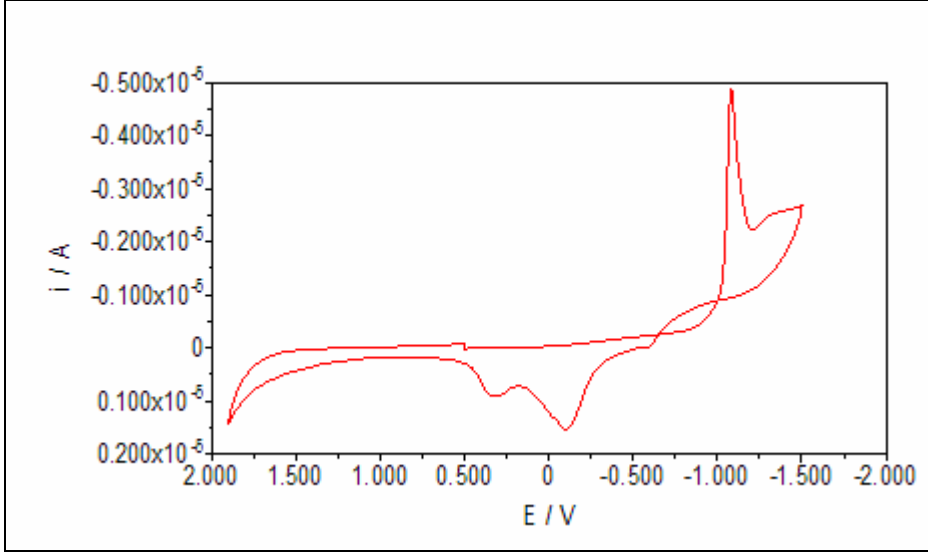
Şekil 4.3. a.----- 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.9 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** ----İleri yöndeki tarama sırasında -1.1 voltda 1 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

2×10^{-3} M Fe^{+2} iyonlarının aynı şartlarda dönüşümlü voltamogramı alınmış ve tarama sırasında gerilim -1.25 voltda sabit 1 dakika elektroliz yapılmıştır. Bu tarama sonrası geri döngüde Pt elektrot üzerinde yaklaşık -0.10 volt civarında demir atom kümelerinin yükseltgenmesine ait sıyrılma pikinin şiddetlendiği görülmüş, +0.25V da Pt-Fe yüzey alaşımına ait olduğu düşünülen yükseltgenme piki görülmemiştir. (Şekil 4.4c). Asetonitril içinde Fe(II) iyonunun indirgenme geriliminden sadece 150 mV daha negatif gerilimin uygulandığı bu deneyde, aşırı gerilimin yüksek tutulmasının, Fe atom kümelerinin oluşmasını kolaylaştırdığı görülmektedir. -1.1 V daki elektrolizde üç tür Fe oluşumu (şekil 4.2, şekil 4.3b ve şekil 4.4b) söz konusu iken burada sadece Fe atom kümeleri gözlenebilmektedir.



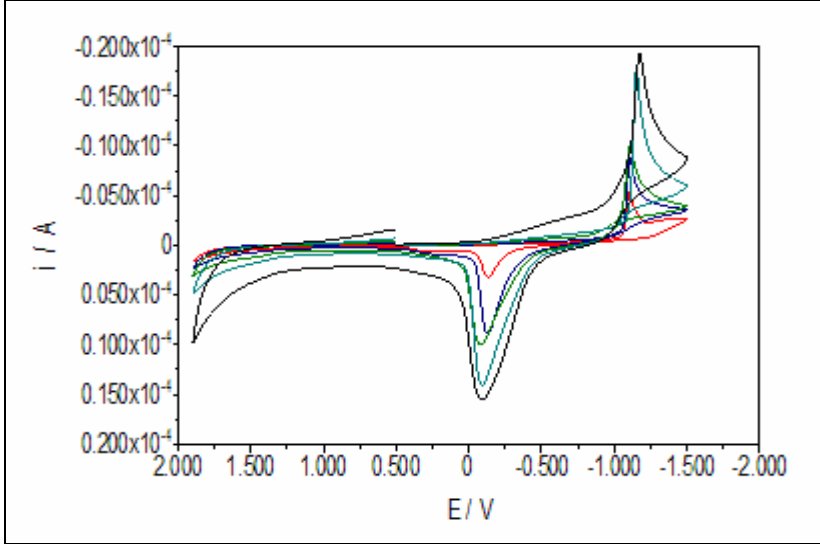
Şekil 4.4. a. ----- 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.9 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** ----- -1.1 V da 1 **c.** ----- -1.25V da 1 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s)

2×10^{-3} M Fe^{+2} çözeltisinin 0.5 volttan başlayıp -1.5 volta kadar katodik tarama sonrası +1.9 volta kadar anodik tarama yapılarak 20 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı alınmıştır.(şekil 4.5). Şekil 4.5 deki voltamogramda, tarama hızı da göz önünde tutulduğunda, tarama sırasında Pt elektrot yüzeyi, indirgenme bölgesinde yaklaşık 50 saniye zaman geçirmekte ve geri döngü de -0.1V da yüzeye biriken Fe kümelerine (cluster) ait geniş yükseltgenme piki yanında, +0.25V da Pt-Fe yüzey alaşımına ait geniş sıyrma piki de birlikte gözlenmektedir (şekil 4.5). Bu, 20 mV/s lik bağıl olarak düşük tarama hızlarında, alaşım oluşumuna yetecek kadar zaman verilmesi nedeniyledir. Bununla birlikte her durumda olduğu gibi, düşük tarama hızında da kümeler halinde Fe atomlarının birikmesi söz konusudur. Ayrıca 20mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogram alınırken indirgenme gerilimi (-1.2V) civarında, Pt yüzeye biriken Fe atomları ve alaşım oluşumu nedeniyle , indirgeme pik akımının hızlı düşüşü ve yeni oluşan yüzeyde -1.4 V da geniş bir Fe(II) indirgenme piki gözlenmektedir. (şekil 4.5)



Şekil 4.5. $2 \times 10^{-3} \text{ M Fe(ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde, +0.5V dan başlanılarak, -1.5 V ile +1.9 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogram, (referans Ag/AgCl) (v :20 mV/s)

Şekil 4.6 da $2 \times 10^{-3} \text{ M Fe}^{+2}$ çözeltisinin, farklı tarama hızlarında alınan dönüşümlü voltamogramları gösterilmiştir. 20mV/s nin üzerindeki bütün tarama hızlarında, -0.1 V daki Fe atom kümelerinin sıyrılmasına ait anodik pik gözlenmektedir.

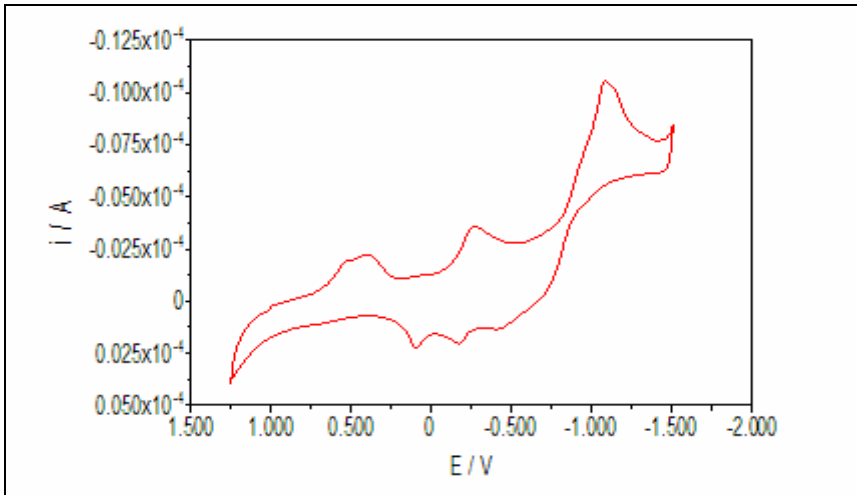


Şekil 4.6. $2 \times 10^{-3} \text{ M Fe(ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde, -1.5 V ile +1.9 V aralığında farklı tarama hızlarında a. -----20mV/s. b. -----50mV/s. c. -----100mV/s. d. -----200mV/s. e. -----500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları, (referans Ag/AgCl)

Şekil 4.6 da verilen tarama hızı çalışmasından elde edilen verilere göre, Fe(II) iyonlarının -1.2V daki indirgenme pik akımlarının tarama hızıyla doğrusal bir

değişim gösterdiği görülmüştür. Bu; bu indirgenmenin difüzyon kontrollü bir elektrokimyasal tepkime olduğunu ve çözeltideki Fe(II) iyonlarının indirgenmesini göstermektedir. Geri döngüde -0.10V da gözlenen yükseltgenme piki tarama hızına bağlı düzenli bir değişim göstermemektedir. Aslında yüzeyde biriken Fe atom kümelerinin sıyrılmasına ait olan bu yüzey pikinin akım büyüklüğü, gerilim taraması sırasında -1.0V ile -1.5V arasında geçirilen süre ile ilişkilidir. *(ileri yönde gidiş ve geri döngü için taranan toplam gerilim 500+500: 1000mV dur. Bu değer, tarama hızına bölünerek geçirilen süre bulunur)* Şekil 4.6 da alınan farklı tarama hızlarındaki voltamogramlarda bu süreler sırası ile **a**:50saniye, **b**:20saniye, **c**:10saniye, **d**:5saniye, **e**:2saniyedir. Bu sırada, her voltamogramda biriktirme süresi giderek azalmakta ve gittikçe daha az Fe atom kümesi birikmektedir. İndirgenme pik akımları, tarama hızının karekökü ile doğrusal bir değişim gösterir. Şekil 4.6 daki değişim bu iki etkinin birlikte oluşturduğu bir sonuçtur ve anodik pik Fe atom kümelerinin sıyrılmasını göstermektedir. Ayrıca, şekil 4.2, 4.3 ve 4.4 deki dönüşümlü voltamogramlar alınırken yapılan elektrolizler sonrasında gözlenen anodik pik akımının artışı da bu yorumu desteklemektedir.

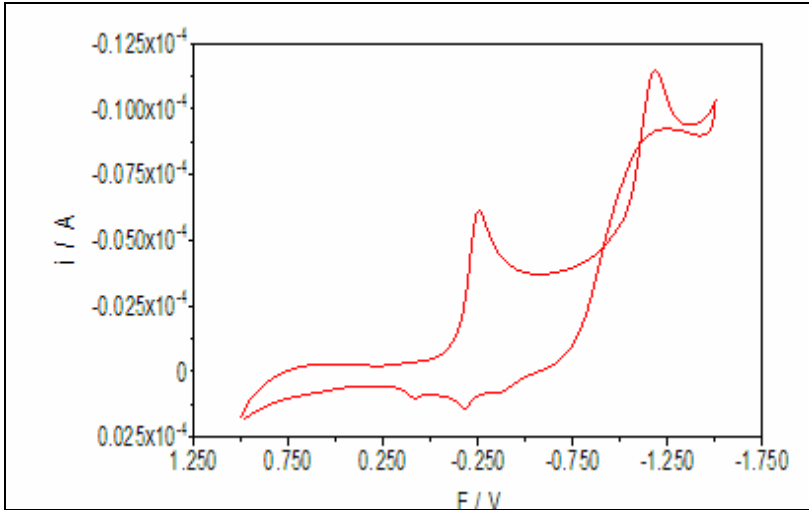
$2 \times 10^{-3} \text{ M Fe}^{+2}$ çözeltisinin, üzerine %1 oranında su eklendikten sonra 1.0 volttan başlayıp -1.5 volta kadar katodik tarama sonrası +1.6 volta kadar anodik tarama yapılarak dönüşümlü voltamogramı alınmıştır.(şekil 4.7).



Şekil 4.7. $2 \times 10^{-3} \text{ M Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin %1 (v/v) oranında su eklendikten sonra asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogram, (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s)

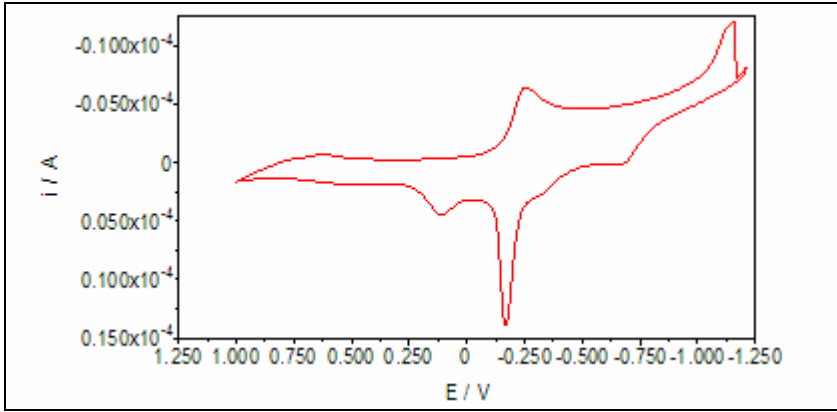
Eklenen su nedeniyle asetonitril çözeltisinin çalışma sınırları, katodik tarafta H_2 gazı, anodik tarafta ise O_2 oluşumu nedeniyle -1.5V ile +1.2 V aralığına çekilmiştir. (Şekil 4.7) +0.5V da gözlenen indirgenme, suyun varlığında, +1.2V da Pt yüzeyinde oluşan $Pt(OH)_x$ filminin indirgenmesine aittir. Ayrıca -0.2V da gözlenen indirgenme Fe(III) iyonlarının Fe(II) ye indirgenmesine aittir. Fe(III) iyonlarının indirgenmesi, susuz asetonitril içerisinde gözlenmemektedir. (Şekil 4.1-4.6)-1.2V daki indirgenme ise Fe(II) iyonlarının indirgenmesine aittir. Bu dönüşümlü voltamogramda geri döngüde, şiddetli bir sıyrma pikinden çok, iki küçük yükseltgenme piki gözlenebilmektedir. (Şekil 4.7)

Bir sonraki basamakta %1 (v/v) oranında su içeren çözelti üzerine $1 \times 10^{-3} M HClO_4$ eklenmiş, $2 \times 10^{-3} M Fe^{+2}$ iyonlarının 1.0 volttan başlayıp -1.5 volta kadar katodik tarama sonrası +1.0 volta kadar anodik tarama yapılarak dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. (Şekil 4.8). Anodik gerilimlerde, suyun varlığında oluşan Fe(III) iyonlarının asetonitrildeki çözünürlüğü Fe(II) iyonlarıyla karşılaştırıldığında oldukça düşüktür ve Fe(III) iyonu koyu sarı renkli bir çökelek vererek çöker. Ancak ortama asit eklendiğinde çözünürlüğü arttırılabilir. Asetonitril içindeki $2 \times 10^{-3} M Fe^{+2}$ çözeltisi içerisinde $1.0 \times 10^{-3} M HClO_4$ eklenerek anodik gerilimlerde sadece suyun varlığında oluşturulabilen, Fe(III) iyonlarının elektrot yüzeyine çökmesi engellenmiş ve Fe(III) /Fe(II) indirgenme akımı daha da artmıştır. (Şekil 4.8) Bununla birlikte, geri döngüde iki küçük yükseltgenme piki gözlenebilmektedir.



Şekil 4.8. %1 oranında su içeren $2 \times 10^{-3} M Fe(ClO_4)_2$ çözeltisinin $1 \times 10^{-3} M HClO_4$ eklendikten sonra asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (referans Ag/AgCl) ($v:100 mV/s$)

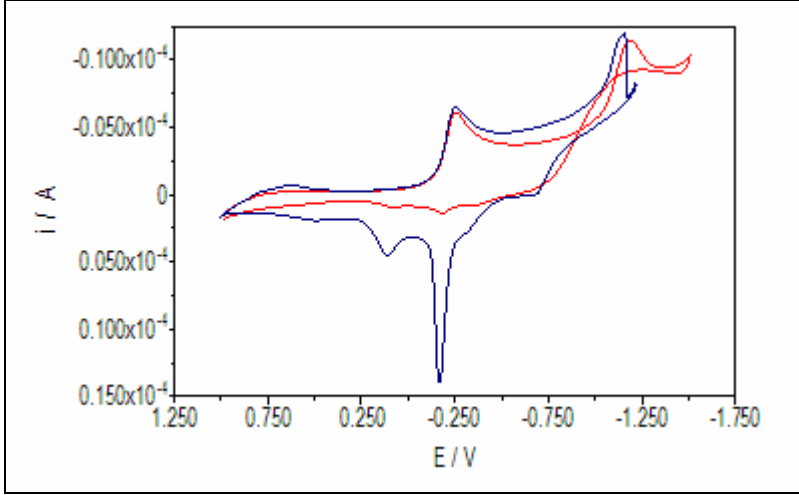
Şekil 4.8 de gösterilen dönüşümlü voltamogram ile aynı şartlarda , %1(v/v) oranında su ve 1×10^{-3} M HClO_4 içeren çözeltinin dönüşümlü voltamogramı alınırken, gerilim -1.2 voltda 1 dakika süreyle sabit tutularak elektroliz yapılmış, geri döngüde Pt yüzeyde biriken Fe atom kümelerine ait -0.15V daki sıyrma piki gözlenmiştir. (şekil 4.9) Bu dönüşümlü voltamogramda ayrıca, düşük akımda da olsa, -0.7V daki metalik demirin sıyrılmasına, +0.12V da ki Pt-Fe yüzey alaşımından Fe atomlarının sıyrılmasına ait yükseltgenme gözlenmektedir.



Şekil 4.9. %1 oranında su içeren 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin 1×10^{-3} M HClO_4 eklendikten sonra asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.0 V aralığında alınan ve -1.2 voltda 1 dakika elektroliz yapılan dönüşümlü voltamogram, (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s)

Şekil 4.10a ve b de, önceki iki dönüşümlü voltamogram birleştirilerek, dönüşümlü voltametri zaman skalasında gözlenmeyen, (şekil 4.10a da iki küçük anodik pik) anodik pikler daha iyi gözlenmiştir. Susuz asetonitril çözeltisinde, (şekil 4.1) Fe atom kümelerinin (cluster) oluşumu daha kolay gerçekleşmekte, bu oluşum suyun varlığında(%1 v/v) kısmen engellenmektedir.(şekil 4.8).

Yukarıdaki elektrokimyasal verilere göre, susuz ortamda, asetonitril içerisinde, Pt yüzeyinde Fe biriktirilmesi sırasında, metalik demir, demir atom kümeleri ve yüzey alaşımları oluşturmak mümkün gözükmemektedir. Ayrıca ortamda az miktarda su eklenmesi bile önemli farklılıklara neden olabilmektedir.

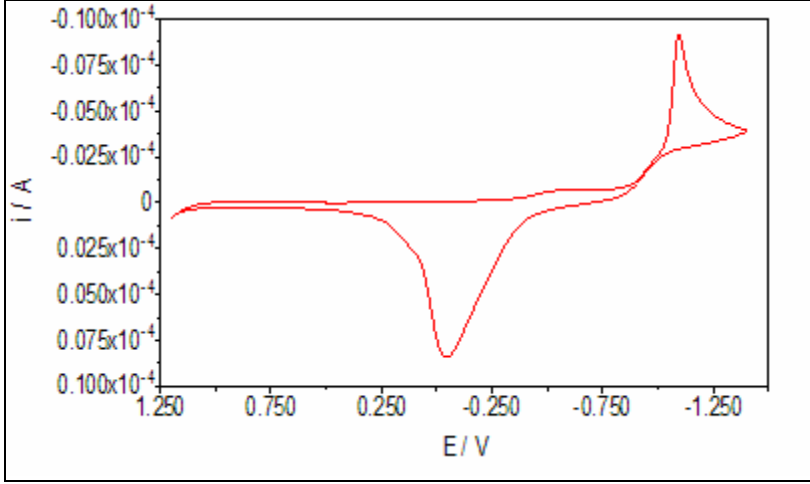


Şekil 4.10. a. -----%1 oranında su içeren 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin 1×10^{-3} M HClO_4 eklendikten sonra asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.5 V ile +1.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (vs Ag/AgCl) (v:100 mV/s) **b.** ----- -1.2 V da 1 dakika süreyle sabit tutularak yapılan elektroliz sonrası tamamlanan geri döngüsü (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s)

4.2.2. Au Elektrot Üzerinde Demir(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı

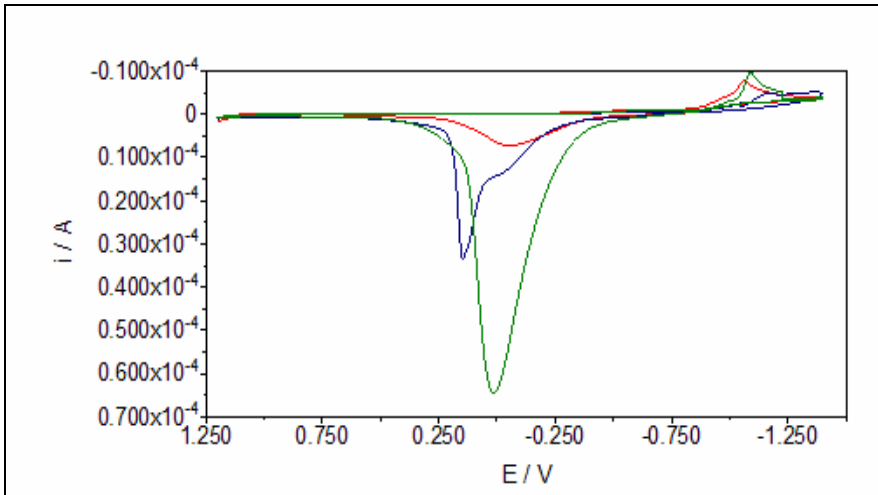
Pt disk elektrotta yapılan çalışmaların benzerleri Au disk elektrotta da yapılmıştır. Au disk elektrotta yapılacak çalışmalar için gerekli çözeltiler Pt disk elektrot ile yapılan önceki çalışmalarda ki gibi hazırlanmıştır. Demir telin anodik elektrolizi ile asetonitril/TBAP içerisinde 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisi hazırlanmış ve potansiyel taraması yapılmıştır.

2×10^{-3} M Fe^{+2} iyonlarının +0.5 volttan başlayıp -1.4 volta kadar katodik tarama sonrası +1.2 volta kadar anodik tarama yapılarak dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. Bu voltamogramda Fe(II) iyonlarının -1.10 V da indirgendiği, indirgenme sonucu Au elektrot yüzeyinde oluşan, Fe atomlarının, yaklaşık -0.10 volt civarında yükseltgendiği, gözlenmiştir (şekil 4.11).



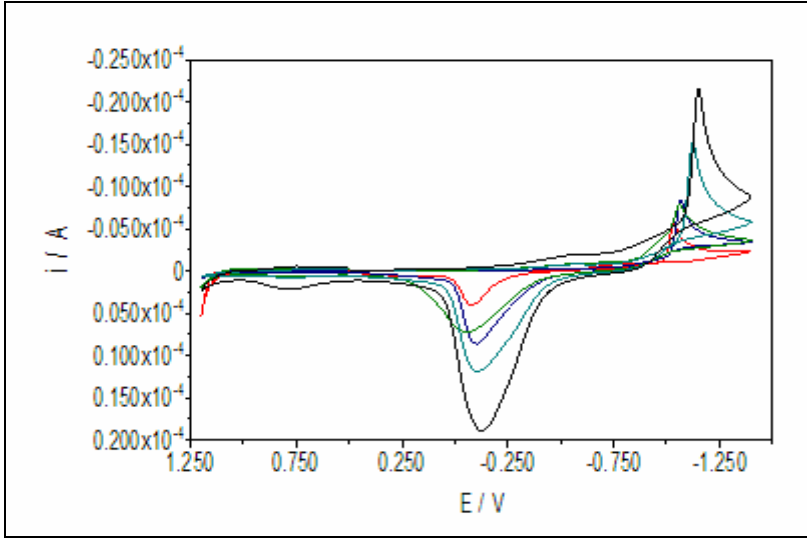
Şekil 4.11. 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -1.4 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (referans Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

Şekil 4.12b de görüldüğü gibi, -1.1 V da yapılan elektrolizde Au elektrot yüzeyinde iki tür Fe oluşumu gözlenmektedir. Fe(II) iyonlarının indirgenme gerilimi olan bu gerilimde elektrot yüzeyinde kümeler halinde Fe atomlarından çok, +0.10 V da sıyırma piki veren Au-Fe yüzey alaşımı oluşmaktadır. Elektroliz gerilimi -1.2V, sadece 100 mV daha katodik gerilimde (biraz daha yüksek aşırı gerilim uygulanarak) tutulursa, dönüşümlü voltametri zaman aralığında olduğu gibi, kümeler halinde Fe atomları oluşmaktadır.



Şekil 4.12. a. ----- 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -1.4 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.**----- -1.1 V da **c.** ----- -1.20V da 1 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

Au disk elektrot üzerinde yapılan tarama hızı çalışması şekil 4.13 de verilmiştir. Tarama hızına göre pik akımlarının değişimi Pt elektrot ile elde edilen sonuçlarla benzerdir.



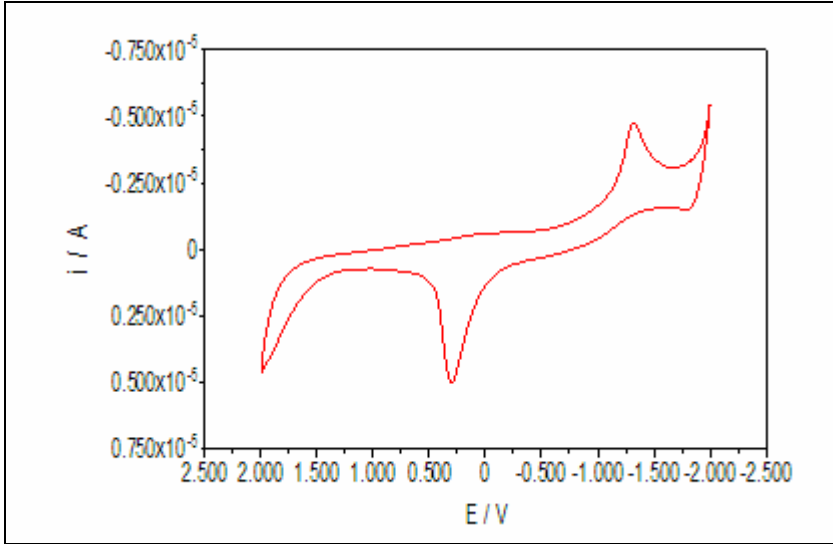
Şekil 4.13. 2×10^{-3} M $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde, -1.4 V ile +1.2 V aralığında farklı tarama hızlarında a. ---- 20mV/s. b. ---- 50mV/s. c. ---- 100mV/s. d. ---- 200mV/s. e. ---- 500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları, (referans Ag/AgCl)

4.3. Nikel(II) İyonunun Susuz Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı

Asetonitril çözücüsünde $\text{Ni}(\text{II})$ çözeltisi hazırlamak ve metalin hangi gerilimde yükseltgendiğini belirlemek için %99.99 saflıkta Nikel tel elektrot kullanılarak, +0.20 V sabit gerilimde anodik elektrolizle asetonitril/TBAP içerisinde 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisi hazırlanmış ve voltamogramı alınmıştır. (Şekil 4.14) Asetonitril içerisinde $\text{Ni}(\text{II})$ çözeltisi hazırlanmasının bir başka yolu ise, katı NiCO_3 in eşdeğer miktarda, derişik HClO_4 ile asetonitril çözücüsü içinde çözülmesidir. Tepkime sonucu oluşan, CO_2 çözeltiden azot geçirilerek uzaklaştırılmış ve çözelti balon joje de uygun hacme seyreltilerek kullanılmıştır. Elektrokimyasal yöntemde, mutlak susuz $\text{Ni}(\text{II})$ çözeltisi hazırlanabilirken, ikinci yöntemde hem HClO_4 den gelen, hem de tepkime sonucu oluşan su nedeniyle $\text{Ni}(\text{II})$ derişiminin en az altı katı kadar su bulunmaktadır.

4.3.1. Pt Elektrot Üzerinde Nikel(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı

Ni(II) iyonlarının, Pt elektrot üzerinde indirgenmesi, -1.4 V da gerçekleşmektedir, geri döngüde, indirgenme sonrası Pt elektrot yüzeyinde biriken Ni atomları +0.25 V da yükseltgenerek sıyrılmaktadır. (Şekil 4.14)

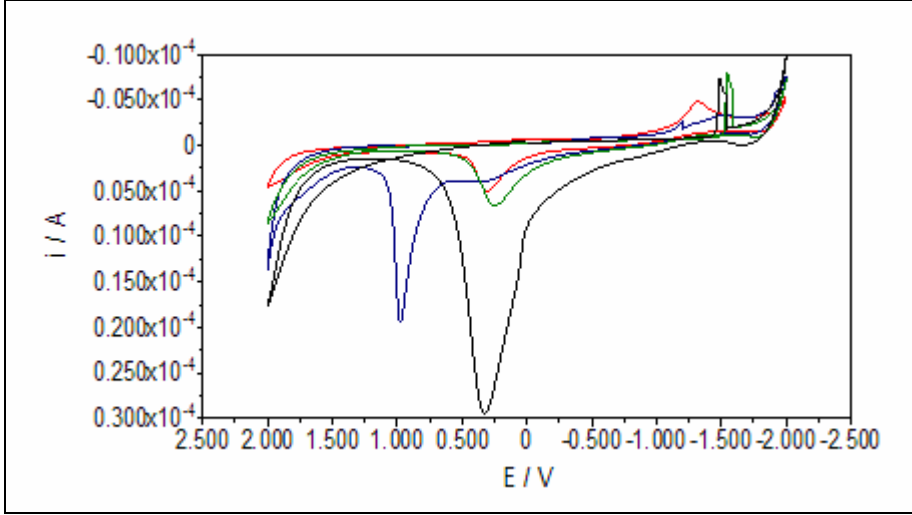


Şekil 4.14. 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -2.0 V ile +2.0V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (referans Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin dönüşümlü voltamogramı alınırken, -1.2 V da ve -1.6 V da değişik sürelerde yapılan elektroliz sonrası yüzeyde oluşan Ni birikimlerinin anodik yükseltgenme davranışı incelenmiştir. (şekil 4.15 b,c,d).

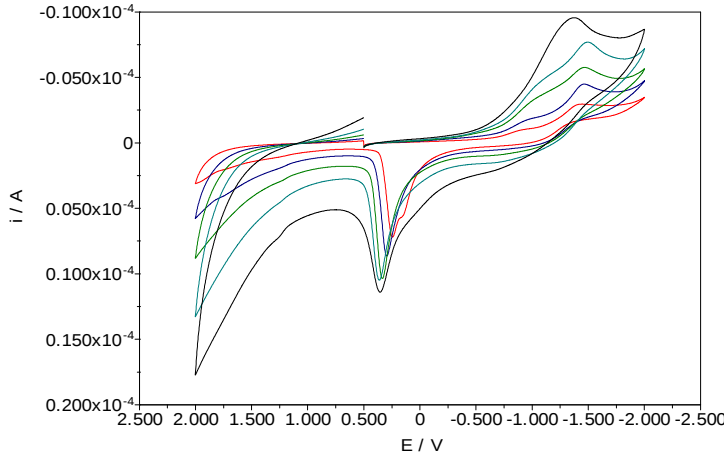
Ni(II) iyonlarının indirgenme geriliminden daha düşük gerilimde (-1.2 V da) gerçekleştirilen elektroliz sonrası oluşan Ni atomları, +1.0 V civarında yükseltgenmektedir. Ayrıca +0.25 V da gözlenen omuz şeklindeki yükseltgenmede iki farklı türde birikimin oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.15b de ki dönüşümlü voltamogramdaki, +1.0 V daki yükseltgenme piki, Pt-Ni yüzey alaşımından Ni atomlarının sıyrılmasına aittir. +0.25 V daki yükseltgenme, Pt elektrot yüzeyinde, kümeler halinde biriken Ni atomlarına aittir ve şekil 4.15b ve c de -1.6V daki 1 dk ve 5 dk lık elektrolizler sonrasında daha şiddetli anodik sıyırma pikleri şeklinde kendisini göstermektedir. Düşük aşırı gerilim (şekil 4.15b) uygulanan

elektrolizlerde, Ni atomlarının oluşum hızı, Pt-Ni yüzey alaşımı oluşumuna izin verecek kadar yavaştır. Buna karşılık, büyük aşırı gerilimlerin uygulandığı deneylerde (şekil 4.15c ve d) , Ni oluşum hızı oldukça yüksektir ve Ni atomları alaşım veya metalik bulk oluşturmamadan Ni atom kümeleri olarak kalabilmektedir.



Şekil 4.15. a. ----- 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -2.0 V ile +2.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.**----- -1.2 V da **c.** ----- -1.6 V da 1 dakika **d.** ----- -1.6 V da 5 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) ($v:100 \text{ mV/s}$)

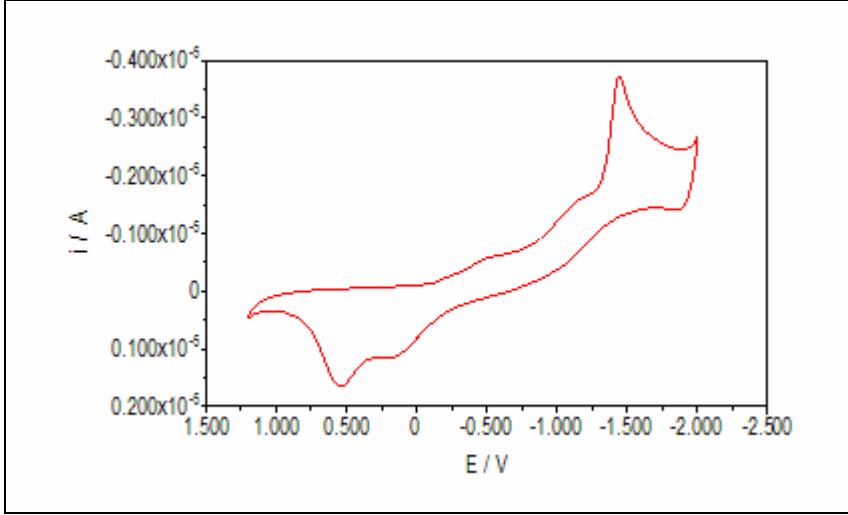
2×10^{-3} M Ni^{+2} çözeltisinin 0.5 voltta başlayıp -2.0 volta kadar katodik tarama sonrası +2.0 volta kadar anodik tarama yapılarak 20 mV/s tarama hızında dönüşümlü voltamogramı alınmıştır (şekil 4.16a). +0.25V da Pt-Ni yüzey alaşımına ait geniş sıyrma piki gözlenmektedir. Bu, 20 mV/s lik bağıl olarak düşük tarama hızlarında, alaşım oluşumuna yetecek kadar zaman verilmesi nedeniyledir. Bununla birlikte her durumda olduğu gibi, düşük tarama hızında da kümeler halinde Ni atomlarının birikmesi söz konusudur. Şekil 4.16 da verilen tarama hızı çalışmasından elde edilen verilere göre, Ni(II) iyonlarının -1.4V daki indirgenme pik akımlarının tarama hızının karekökü ile doğrusal bir değişim gösterdiği görülmüştür. Bu; bu indirgenmenin difüzyon kontrollü bir elektrokimyasal tepkime olduğunu ve çözeltideki Ni(II) iyonlarının indirgenmesini göstermektedir. Buna karşılık +0.25 V daki sıyrma pik akımı, tarama hızından, yüzey alaşımı oluşması nedeniyle tamamen bağımsızdır.



Şekil 4.16. $2 \times 10^{-3} \text{ M Ni(ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde, -2.0 V ile +2.0 V aralığında farklı tarama hızlarında a. ----- 20mV/s. b. ----- 50mV/s. c. ----- 100mV/s. d. ----- 200mV/s. e. ----- 500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları, (referans Ag/AgCl)

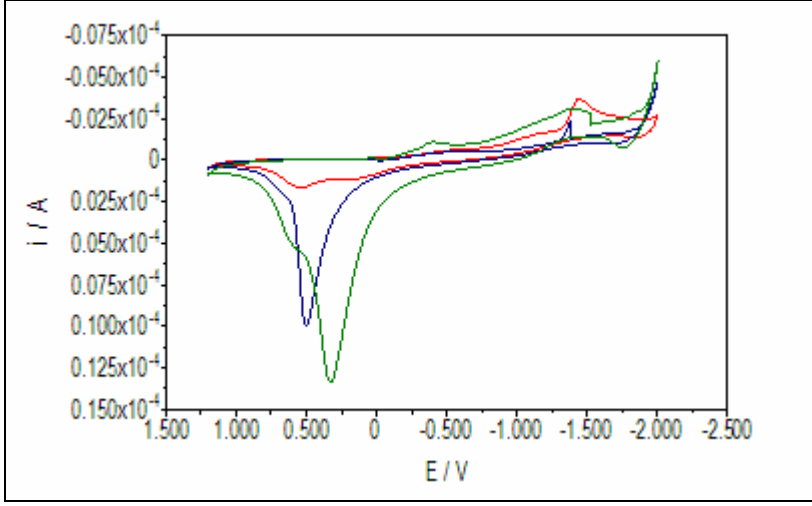
4.3.2. Au Elektrot Üzerinde Nikel(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı

Şekil 4.17 da görüldüğü gibi, Ni(II) iyonlarının, Au elektrot üzerinde indirgenmesi, -1.5 V da gerçekleşmektedir, geri döngüde, indirgenme sonrası Au elektrot yüzeyinde biriken, Ni atomları +0.0V ile +0.7 V arasında yükseltgenerek sıyrılmaktadır. Dönüşümlü voltamogramda ileri yöndeki taramada, -0.5 ve -1.2V da ki iki omuz Ni(II) iyonunun Au elektrot yüzeyindeki upd si olmalıdır. Bu geniş upd pikleri sadece Au elektrot yüzeyinde zayıf da olsa gözlenmektedir. Au-Ni yüzey alaşımı dönüşümlü voltamogram alınırken, birkaç döngü sonrasında, elektrot yüzeyinin elektrokimyasal davranışının hızlı bir şekilde değişmesine neden olmaktadır.



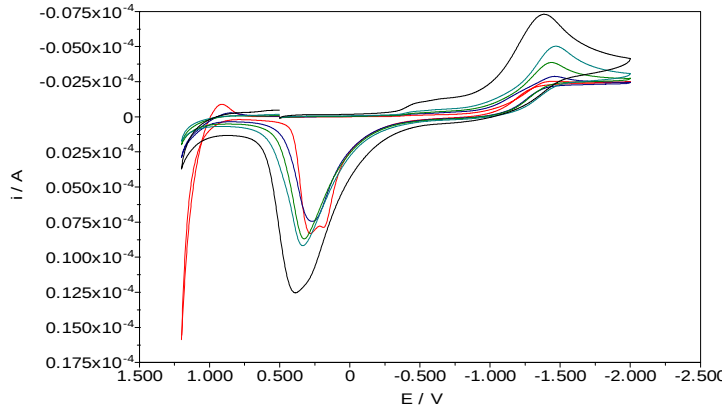
Şekil 4.17. $2 \times 10^{-3} \text{ M Ni(ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -2.0 V ile +1.2V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (referans Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

Şekil 4.18b de gösterildiği gibi Ni(II) iyonlarının Au elektrot yüzeyinde indirgenme geriliminde (-1.4 V da) gerçekleştirilen elektroliz sonrası oluşan Ni atomları, +0.5V da yükseltgenmektedir. Şekil 4.17b de ki dönüşümlü voltamogramdaki, +0.5 V daki yükseltgenme piki, Au-Ni yüzey alaşımından Ni atomlarının sıyrılmasına aittir. +0.25 V da omuz şeklinde gözlenen yükseltgenme, Au elektrot yüzeyinde, kümeler halinde biriken Ni atomlarına aittir ve şekil 4.18c de -1.5V daki 1 dk lık elektroliz sonrasında daha şiddetli anodik sıyırma piki şeklinde kendisini göstermektedir. Düşük aşırı gerilim (şekil 4.18b) Pt elektrottaki deney sonuçlarında olduğu gibi uygulanan elektrolizlerde, Ni atomlarının oluşum hızı, Au-Ni yüzey alaşımı oluşumuna izin verecek kadar yavaştır. Buna karşılık büyük aşırı gerilimlerin uygulandığı deneyde (şekil 4.18c), Ni oluşum hızı oldukça yüksektir ve Ni atomları alaşım veya metalik bulk oluşturmada Ni atom kümeleri olarak kalabilmektedir.



Şekil 4.18. a. 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -2.0 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** -1.40 V da **c.** -1.50V da 1 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

Au disk elektrot üzerinde yapılan tarama hızı çalışması şekil 4.19 da verilmiştir. Tarama hızına göre pik akımlarının değişimi Pt elektrot ile elde edilen sonuçlarla benzerdir.



Şekil 4.19. 2×10^{-3} M $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde, -2.0 V ile +1.2 V aralığında farklı tarama hızlarında **a.** 20mV/s. **b.** 50mV/s. **c.** 100mV/s. **d.** 200mV/s. **e.** 500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları, (referans Ag/AgCl)

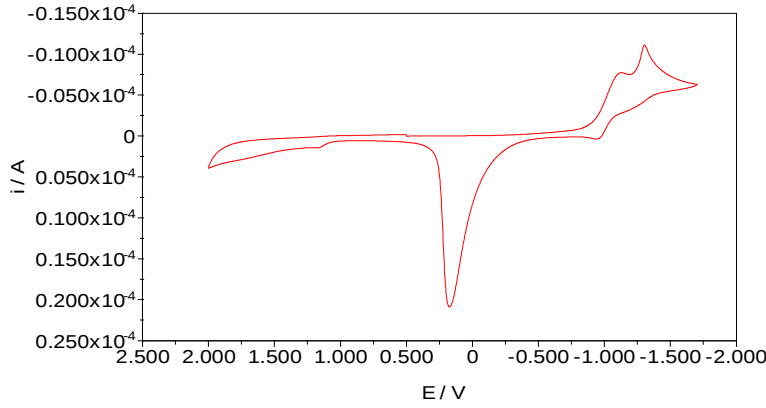
4.4. Kobalt(II) İyonunun Susuz Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı

Elektrokimyasal yolla asetonitril çözücüsünde Co(II) çözeltisi hazırlamak ve metalin hangi gerilimde yükseltgendiğini belirlemek için %99.99 saflıkta kobalt tel elektrot kullanılarak, +0.5 V dan başlanıp anodik yönde gerilim taraması yapılmış ve Co metalinin 0.1 M TBAP –asetonitril çözeltisinde yaklaşık –0.1 V da yükselgenmeye başladığı gözlenmiştir. +0.6 V sabit gerilimde anodik elektrolizle asetonitril/TBAP içerisinde 5×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisi hazırlanmış, altın ve platin elektrot üzerinde voltamogramları alınmıştır.

Kimyasal yolla asetonitril içerisinde Co(II) çözeltisi hazırlamak için katı CoCO_3 in eşdeğer miktarda, derişik HClO_4 ile asetonitril çözücüsü içinde çözülmüştür. Tepkime sonucu oluşan, CO_2 çözeltiden azot geçirilerek uzaklaştırılmış ve çözelti balon joje de uygun hacme seyreltilerek kullanılmıştır.

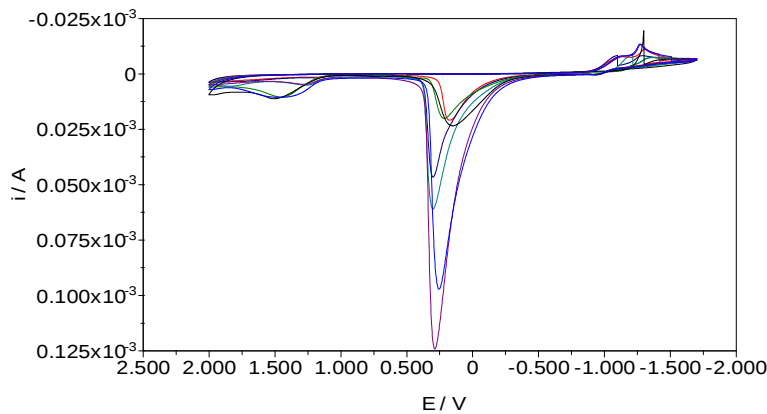
4.4.1. Pt Elektrot Üzerinde Kobalt(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı

5×10^{-3} M Co^{+2} iyonu içeren çözeltinin 0.5 volttan başlayıp -1.7 volta kadar katodik tarama sonrası +2.0 volta kadar anodik tarama yapılarak dönüşümlü voltamogramı alınmıştır. -1.0 V da gözlenen indirgenme piki, Co(II) iyonunun, Pt elektrot üzerinde, indirgenerek Co(I) oluşmasına, -1.25 V da gözlenen indirgenme piki ise Co(I) iyonunun, Pt elektrot üzerinde, indirgenerek metalik Co oluşmasına aittir. Pozitif yöndeki geri döngüde 0.14 V daki sıyrma piki de yüzeyde oluşturulan bu Co metalinin yükseltgenerek, Co(II) iyonu olarak çözeltiye sıyrılmasıdır. (Şekil 4.20)



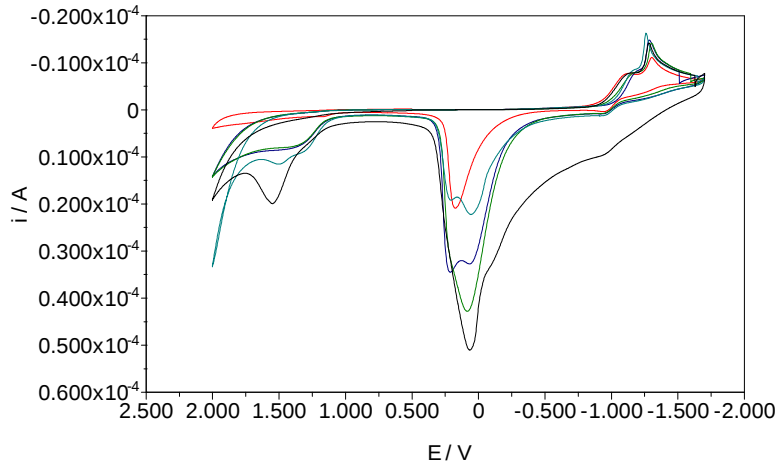
Şekil 4.20. 5×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde 2.0V ile -1.7V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (vs Ag/AgCl) (v:100 mV/s)

Şekil 4.21 da 5×10^{-3} M Co^{+2} çözeltisinin aynı şartlarda +0.5V dan başlanılarak dönüşümlü voltamogramı alınmış ve tarama sırasında gerilim -1.1 voltta sabit 1 dakika elektroliz yapılmıştır. Aynı şekilde -1.20V, -0.22V, -1,30V, -1,42V ve -1,52V da da sabit 1 dakika elektroliz yapılmıştır. Asetonitril içinde Co(II) iyonunun indirgenme geriliminden sadece daha negatif gerilimin uygulandığı bu deneyde, aşırı gerilimin yüksek tutulmasının, Co atom kümelerinin oluşmasını kolaylaştırdığı ve +0.14 V daki sıyırma pikinin giderek şiddetlendiği gözlenmiştir. +1.5V da gözlenen yükseltgenme, sıyırma sonunda elektrot yüzeyinde derişimi artan Co(II) nin Co(III) e yükseltgenmesine aittir.



Şekil 4.21. a. 5×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.7 V ile +2.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** -1.1 V da **c.** -1.2 V da **d.** -1.22 V da **e.** -1.3 V da **f.** -1.42 V da **g.** -1.52 V da 1 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v:100 mV/s)

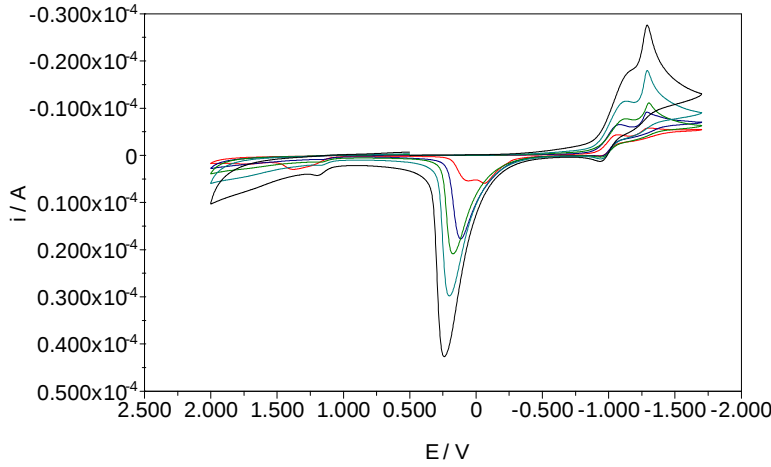
Şekil 4.22 de $5 \times 10^{-3} \text{ M Co}^{+2}$ çözeltisinin aynı şartlarda +0.5V dan başlanılarak dönüşümlü voltamogramı alınmış ve tarama sırasında gerilim -1.51 voltta sabit 1 dakika elektroliz yapılmıştır. Aynı şekilde -1,60 ve -1.65Vda da sabit 1 dakika ve -1.65 V da 5 dakika elektroliz yapılmıştır. Bu taramalar sonrası geri döngüde Pt elektrot üzerinde yaklaşık +0.14 volt civarında kobalt atom kümelerinin yükseltgenmesine ait sıyrılma pikinin bölündüğü görülmüştür. +0.0 V civarında gözlenen ikinci pikin Pt-Co yüzey alaşımına aittir. Co(I) iyonu ancak alaşım oluşturunca kararlıdır, burada kararsız adatom oluşturuyor olabilir. Adatomlar çok hızlı alaşım oluşturur. Burada da sözü edilen bu adatomların Pt ile alaşım oluşturduğu düşünülmektedir. Fe(II) iyonlarının elektrokimyasal davranışına benzer şekilde, asetonitril içinde Co(II) iyonunun indirgenme geriliminden daha negatif gerilimin uygulandığı bu deneyde, aşırı gerilimin yüksek tutulmasının, Co atom kümelerinin oluşmasını kolaylaştırdığı görülmektedir.



Şekil 4.22. a.----- $5 \times 10^{-3} \text{ M Co(ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde -1.7 V ile +2.0 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, b. ----- -1.51 V da c. ----- -1.60V da d. ----- -1.65V da 1 dakika e. ----- -1.65V da 5 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

Şekil 4.23 de verilen tarama hızı çalışmasından elde edilen verilere göre, Co(II) iyonlarının -1.25 V daki indirgenme pik akımlarının tarama hızının karekökü ile doğrusal bir değişim gösterdiği görülmüştür. Bu; bu indirgenmenin difüzyon kontrollü bir elektrokimyasal tepkime olduğunu ve çözeltideki Co(II) iyonlarının indirgenmesini göstermektedir. Geri döngüde +0.14V da gözlenen yükseltgenme pik akımı, tarama hızından, yüzey alaşımı oluşması nedeniyle, tamamen

bağımsızdır. 20 mV/s lik bağıl olarak düşük tarama hızlarında, alaşım oluşumuna yetecek kadar zaman verilmektedir. Bununla birlikte her durumda olduğu gibi, düşük tarama hızında da kümeler halinde Co atomlarının birikmesi söz konusudur. Tarama hızı arttıkça biriktirme süresi giderek azalmakta ve gittikçe daha az Co atom kümesi birikmektedir.

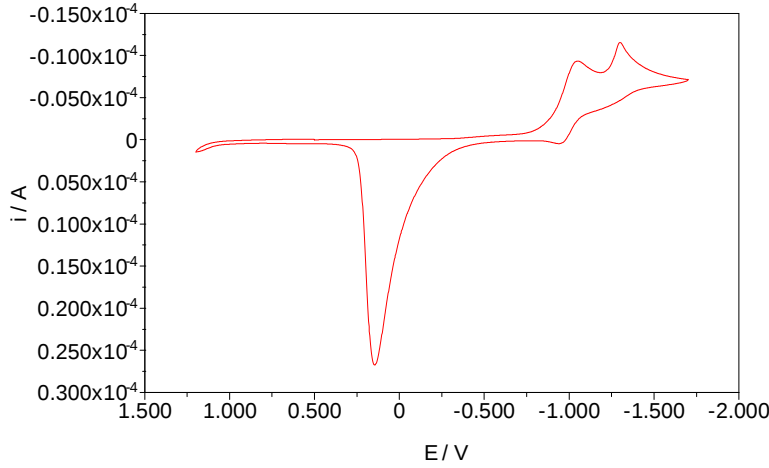


Şekil 4.23. $2 \times 10^{-3} \text{ M Co(ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Pt disk elektrot üzerinde, -1.7 V ile +2.0 V aralığında farklı tarama hızlarında a. ----20mV/s. b. ---- 50mV/s. c. ----100mV/s. d. ----200mV/s. e. ---- 500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları, (referans Ag/AgCl)

4.4.2. Au Elektrot Üzerinde Kobalt(II) İyonunun Asetonitril Ortamındaki Elektrokimyasal Davranışı

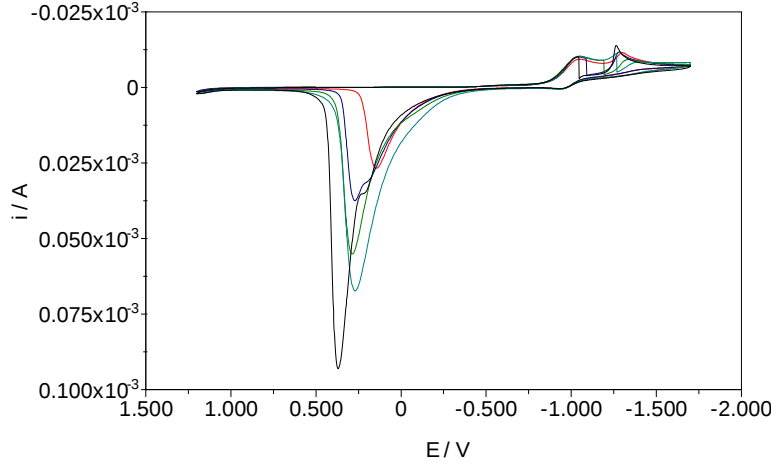
Co(II) çözeltisinin, Au elektrot üzerinde, 1.2 V ile -1.7 V arasında alınan dönüşümlü voltamogramı, şekil 4.24 da gösterilmiştir. Gerilim taramasına +0.5 V dan başlanmış, Au elektrodun çalışma sınırı olan +1.2V a kadar gidilmiştir. -1.0 V da gözlenen indirgenme piki, Co(II) iyonunun, Au elektrot üzerinde, indirgenmesiyle Co(I) oluşumuna, -1.25 V da gözlenen indirgenme piki ise Co(II) iyonunun, Au elektrot üzerinde, indirgenmesiyle metalik Co oluşumuna aittir. Pozitif yöndeki geri döngüde +0.14 V daki sıyrma piki de yüzeyde oluşturulan bu Co metalinin yükseltgenerek, Co(II) iyonu olarak çözeltiye bırakılmasıdır ve dönüşümlü voltamogram alınırken yapılan kısa süreli elektrolizler, gerilim değerlerine büyük ölçüde bağımlıdır. Co(II) nin Co(I) e indirgenmesi organik

çözücülerde gözlenebilmektedir. Bu voltamogramın son kısmında, +0.5 V ile +1.2 V arasında gözlenen bir başka olguda, Co biriktirme-sıyrılmasına ait tek döngü sonrasında bile Au elektrodun oksidasyonunun daha pozitif gerilime kaymasıdır. Bu sonuç, Au elektrodun yapısına yüzey alaşımı olarak kısmen giren Co atomları nedeniyledir.



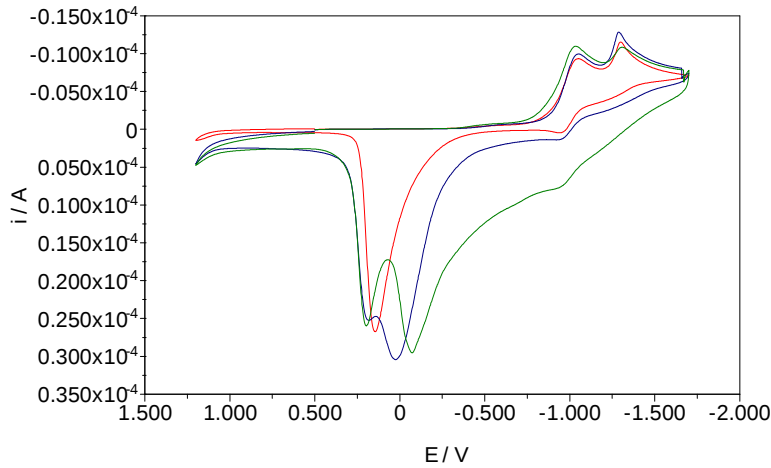
Şekil 4.24. 5×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde 1.2V ile -1.7V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (vs Ag/AgCl) (v:100 mV/s)

Şekil 4.25 de 5×10^{-3} M Co^{+2} çözeltisinin aynı şartlarda +0.5V dan başlanılarak dönüşümlü voltamogramı alınmış ve tarama sırasında gerilim -1.04 voltta sabit 1 dakika elektroliz yapılmıştır. Aynı şekilde -1.10 V, -1.20 V ve -1.27 V'da da sabit 1 dakika -1.10 V da 5 dakika elektroliz yapılmıştır. Bu taramalar sonrası geri döngüde Au elektrot üzerinde yaklaşık +0.14 volt civarında kobalt atom kümelerinin yükseltgenmesine ait sıyrılma pikinin şiddetlendiği ve daha pozitif gerilimlere kaydığı görülmüştür. Asetonitril içinde Co(II) iyonunun indirgenme geriliminden daha negatif gerilimin uygulandığı bu deneyde, aşırı gerilimin yüksek tutulmasının, Co atom kümelerinin oluşmasını kolaylaştırdığı görülmektedir.



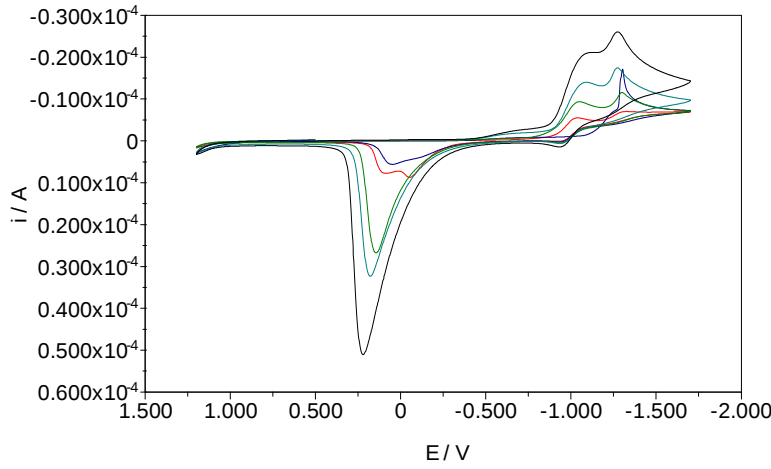
Şekil 4.25. a. $5 \times 10^{-3} \text{ M Co(ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -1.7 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** -1.10 V da **c.** -1.20V da **d.** -1.27V da 1 dakika **e.** -1.10V da 5 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

Şekil 4.26 da $5 \times 10^{-3} \text{ M Co}^{+2}$ çözeltisinin aynı şartlarda +0.5V dan başlanılarak dönüşümlü voltamogramı alınmış ve tarama sırasında gerilim -1.66 volta sabit 1 ve 5 dakika elektroliz yapılmıştır. Bu tarama sonrası geri döngüde Au elektrot üzerinde yaklaşık +0.14 volt civarında kobalt atom kümelerinin yükseltgenmesine ait sıyrılma pikinin yanında, yaklaşık 0.0 V civarında Pt-Co yüzey alaşımına ait sıyrılma piki de birlikte görülmüştür.



Şekil 4.26. a. $5 \times 10^{-3} \text{ M Co(ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde -1.7 V ile +1.2 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, **b.** -1.66 V da 1 dakika **c.** -1.66V da 5 dakika elektroliz sonrası taramaya devam edilip döngü tamamlanmıştır. (referans Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

Au disk elektrot üzerinde yapılan tarama hızı çalışması şekil 4.27 de verilmiştir. Tarama hızına göre pik akımlarının değişimi Pt elektrot ile elde edilen sonuçlarla benzerdir.



Şekil 4.27. 2×10^{-3} M $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ çözeltisinin asetonitril/TBAP içinde Au disk elektrot üzerinde, -1.7 V ile +1.2 V aralığında farklı tarama hızlarında a. ----20mV/s. b. ----50mV/s. c. ----100mV/s. d. ----200mV/s. e. ----500mV/s. alınan dönüşümlü voltamogramları, (referans Ag/AgCl)

4.5. Sülfolanmış ve Aşırı Yükseltgenmiş Polipirolün Elektropolimerizasyon Yoluyla Eldesi

Çalışmanın ilk kısmında; Fe(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının susuz asetonitril çözeltisinde elektrokimyasal davranışları; dönüşümlü voltametri, sabit gerilimde kulometri yöntemleri kullanılarak incelenmiş, yapılan çalışmalar sonucu bu metal iyonlarının indirgenme potansiyelleri ve yapılan elektrolizler sonucunda yüzeyde oluşan metal birikimlerinin sıyrılma potansiyelleri belirlenmiştir. Elde edilen bu veriler çalışmanın ikinci kısmında polipirol üzerine Fe, Ni ve Co metalleri biriktirilerek O_2 nin indirgenmesi için elektrokatalitik özelliğe sahip, modifiye elektrotların elde edilmesinde kullanılmıştır.

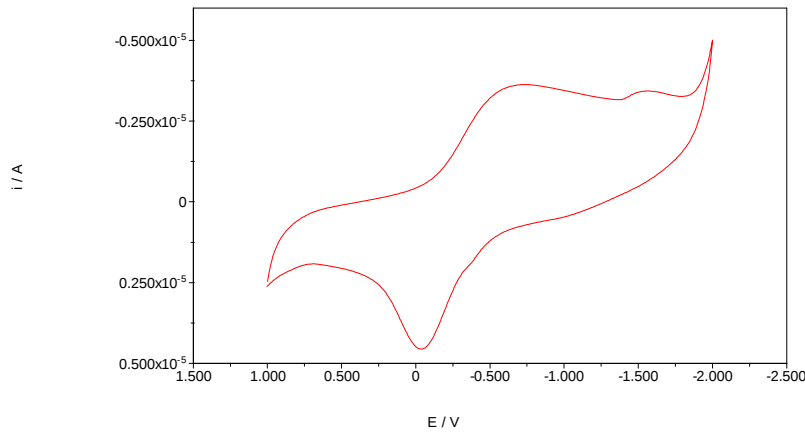
4.5.1. Sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş Polipirol üzerine Fe biriktirilmesi

Sülfolanmış polipirol filminin sentezi pirol ve FSO_3H içeren asetonitril çözeltisinde Pt elektrot kullanılarak +1.0 V (vs. Ag/AgCl) sabit gerilimde kulometrik yöntemle yapılmıştır. Polimer filmin kalınlığı geçen yük miktarıyla ayarlanmıştır ve bütün

çalışmalarda 2.0×10^{-2} C yük geçirilerek kaplama yapılmıştır. Elde edilen bu iletken polimer filmin aşırı yükseltgenmesi ise +2.0 V(vs. Ag/AgCl) sabit gerilimde, 1×10^{-3} M Fe(II) ve 0.1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde, elektrolizle yapılmıştır.

Elde edilen aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filminin +1.0 V ile -2.0 V arasında 1×10^{-3} M Fe(II) ve 0.1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde alınan dönüşümlü voltamogramında, -1,5V civarındaki omuz şeklindeki küçük pik Fe(II) iyonlarının metalik demire indirgenmesi ve bu gerilimin ötesinde polipirol yüzeyinde Fe metalinin biriktiğini göstermektedir. -0.5 V dan başlayıp 0.0 V a kadar gözlenen geniş yükseltgenme piki demir partiküllerinin Fe(II) ye ve daha ileri basamakta Fe(III) e yükseltgenmesine aittir. Oluşan demir iyonları sülfolanmış polipirol yapısındaki SO_3^- grubuna bağlı olarak kalır.

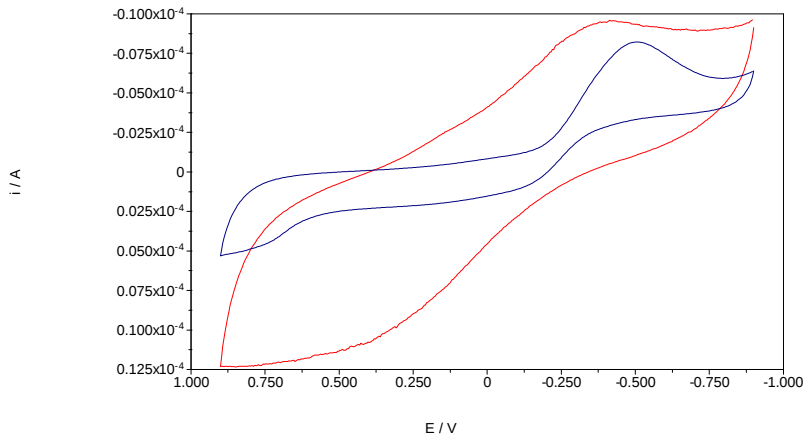
(Şekil 4.28)



Şekil 4.28. Aşırı yükseltgenmiş sülfolu polipirolün 1×10^{-3} C Fe(II) ve 0.1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde +1.0V ile -2.0V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (vs Ag/AgCl) (v:100 mV/s)

Elde edilen aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filmine 1×10^{-3} M Fe(II) ve 0.1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde -1.2 V (vs. Ag/AgCl) sabit gerilimde kulometrik yöntemle 1×10^{-3} C ($37 \mu\text{g Fe/cm}^2$) Fe(II) biriktirilmiş ve elde edilen elektrodun 0.1M NaClO_4 çözeltisinde +0.9 ile -0.9 V (vs. Ag/AgCl) gerilim aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir.(şekil 4.28) Argon atmosferi altında NaClO_4 çözeltisinde alınan voltamogramda aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirolün üzerinde -0.40 V da geniş indirgenme ve yükseltgenme piki, ayrıca geri döngüde ise aynı şekilde 0.0 ile +0.5 V arasında geniş bir yükseltgenme piki

gözlenmektedir. Normal olarak, sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol filminin boş çözeltide (0.1 M TBAP-Asetonitril) gözlenmeyen bu davranış, aşırı yükseltgenmenin Fe(II) çözeltisinde gerçekleştirilmesi nedeniyle, bu işlem sırasında yapıya giren sülf grubuna bağlı Fe(II) iyonları nedeniyledir ve sülfolanmış polipirol yapısında bulunan sülf grubuna bağlı Fe(II)/Fe(III) iyonu indirgenme yükseltgenmesi (mediatör) şeklinde gözlenmektedir. Oksijenle doymuş NaClO_4 çözeltisinde alınan voltamogramda (Şekil 4.29.b) -0.5 V da gözlenen indirgenme piki oksijenin indirgenmesine aittir ve oksijenin indirgenmesi sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol yüzeyinde biriken Fe partikülleri üzerinde oluşan Fe(II) iyonları tarafından katalizlenmektedir.

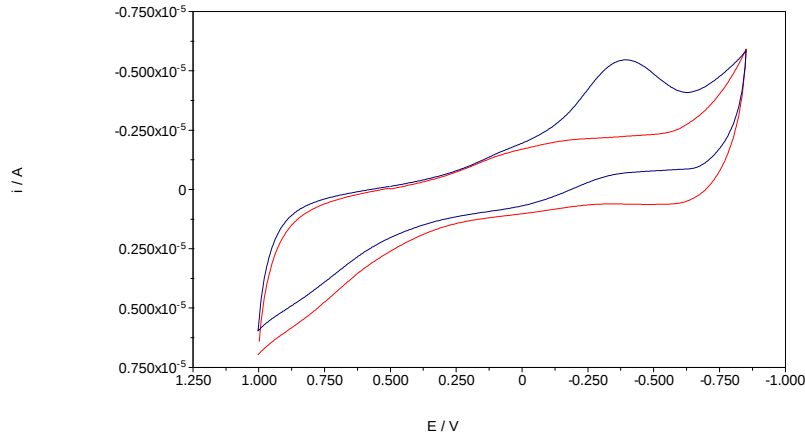


Şekil 4.29. $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ Fe biriktirilmiş aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filminin **a)** --- -- Ar atmosferinde **b)** ---- oksijenle doymuş 0.1M NaClO_4 çözeltisinde +0.9V ile -0.9V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (vs Ag/AgCl) (v :100 mV/s)

4.5.2. Sülfolanmış Ve Aşırı Yükseltgenmiş Polipirol Üzerine Ni Biriktirilmesi

Bölüm 4.5.1 de anlatıldığı gibi hazırlanan aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filmine $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ Ni(II) ve 0.1 M TBAP destek elektroliti içeren asetronitril çözeltisinde -1.2 V (vs. Ag/AgCl) sabit gerilimde kulometrik yöntemle $1 \times 10^{-3} \text{ C}$ ($38 \mu\text{g Ni/cm}^2$) Ni biriktirilmiş ve 0.1M NaClO_4 çözeltisinde +1.0 ile -0.85 V (vs. Ag/AgCl) gerilim aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. (Şekil 4.30) Argon atmosferi altında NaClO_4 çözeltisinde alınan voltamogramda belirgin bir indirgenme piki gözlenmezken (Şekil 4.30a), oksijenle doyurulmuş NaClO_4 çözeltisinde alınan voltamogramda -0.38 Vda görülen indirgenme piki aşırı

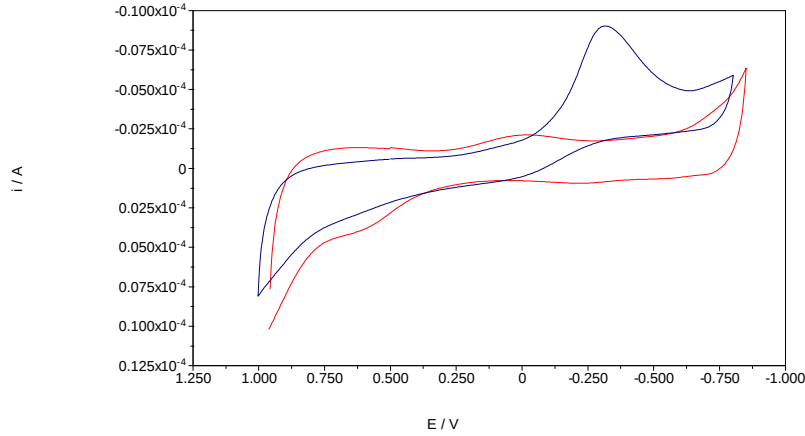
yükseltgenmiş sülfolanmış ve üzerine Ni biriktirilmiş polipirol üzerinde oksijenin elektrokatalitik indirgenmesine aittir.(Şekil 4.30)



Şekil 4.30. $1 \times 10^{-3} \text{ C}$ Ni(II) biriktirilmiş aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filminin **a)** --- Ar atmosferi altında **b)** ---- oksijen ile doymuş 0.1 M NaClO_4 çözeltisinde $+1.0 \text{ V}$ ile -0.85 V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (vs Ag/AgCl) ($v: 100 \text{ mV/s}$)

4.5.3. Sülfolanmış Ve Aşırı Yükseltgenmiş Polipirol Üzerine Co Biriktirilmesi

Bölüm 4.5.1 de anlatıldığı gibi hazırlanan aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filmine $2 \times 10^{-3} \text{ M Co(II)}$ ve 0.1 M TBAP destek elektroliti içeren asetonitril çözeltisinde -1.25 V (vs. Ag/AgCl) sabit gerilimde kulometrik yöntemle $1 \times 10^{-3} \text{ C}$ ($39 \mu\text{g Co/cm}^2$) Co biriktirilmiş ve 0.1 M NaClO_4 çözeltisinde $+1.0$ ile -0.8 V (vs. Ag/AgCl) gerilim aralığında elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. (Şekil 4.31) Argon atmosferi altında NaClO_4 çözeltisinde alınan voltamogramda (Şekil 4.31.a) $+0.012 \text{ V}$ da görülen zayıf ve geniş indirgenme piki sülfolanmış polipirol yapısında bulunan sülf grubuna bağlı Co(III)/Co(II) iyonu indirgenmesine aittir. $+0.57 \text{ V}$ da görülen yükseltgenme piki ise Co(II)/Co(III) iyonu yükseltgenmesine aittir. (Şekil 4.31a) Oksijenle doyurulmuş NaClO_4 çözeltisinde alınan voltamogramda -0.31 V da gözlenen indirgenme oksijenin indirgenmesine aittir.(Şekil 4.31.b)

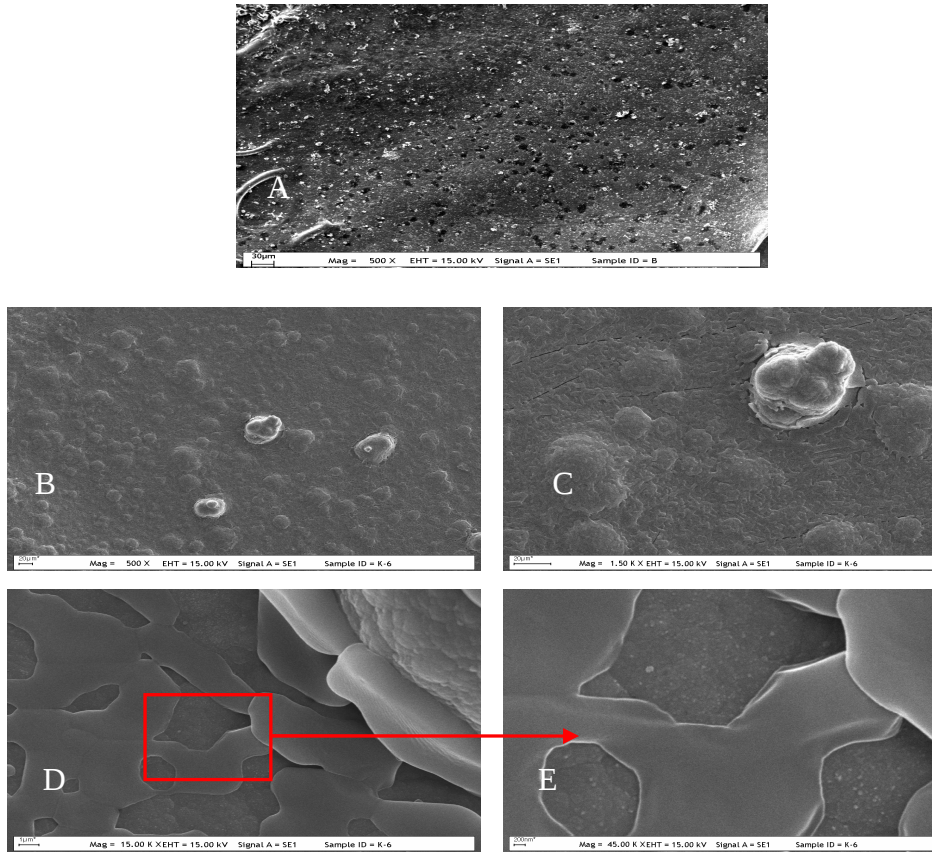


Şekil 4.31. $1 \times 10^{-3} \text{C}$ Co(II) biriktirilmiş aşırı yükseltgenmiş sülfolu polipirol filminin **a)** ----- Ar atmosferinde **b)** ----- oksijen ile doymuş 0.1M NaClO_4 çözeltisinde $+1.1 \text{V}$ ile -0.85V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (vs Ag/AgCl) ($v: 100 \text{ mV/s}$)

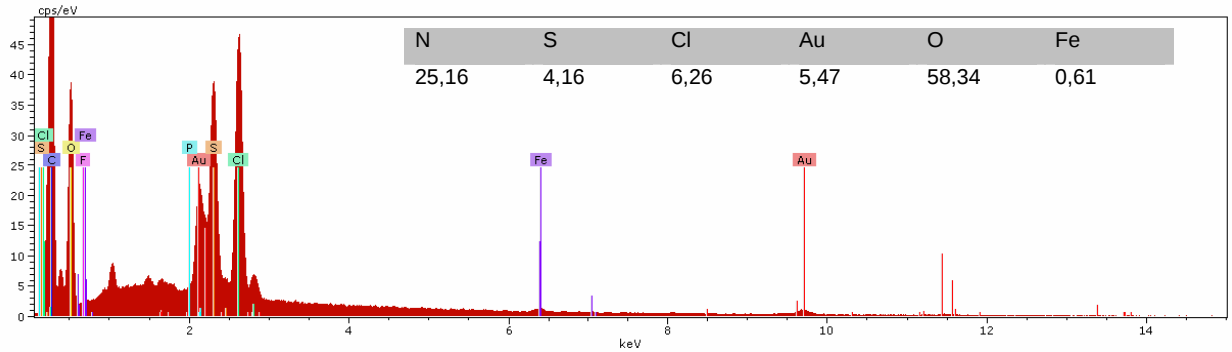
4.6. Elde Edilen Metal Biriktirilmiş İletken Polimerlerin Karakterizasyonu

4.6.1. SEM görüntüleri ve EDS analizleri

Sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine Fe kaplanmadan önce ve sonra çekilen SEM görüntüleri (Şekil 4.32) ve EDS analizi (Şekil 4.33) verilmiştir. Polipirol üzerine $33 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Fe biriktirildiğinde (Şekil 4.32 b, c) polimer filmin yüzeyinde Fe in küçük partiküller halinde dağıldığı görülmektedir. $\times 45000$ büyütme oranında ince ve geniş Fe tabakasından oluşmuş ağ görüntüsü açık bir şekilde görülmektedir. Fe ağ tabakasının altındaki polimer yüzeyinde, 100 nm den daha küçük Fe partikülleri SEM görüntüsü büyütülerek bakılırsa rahatlıkla görülmektedir.



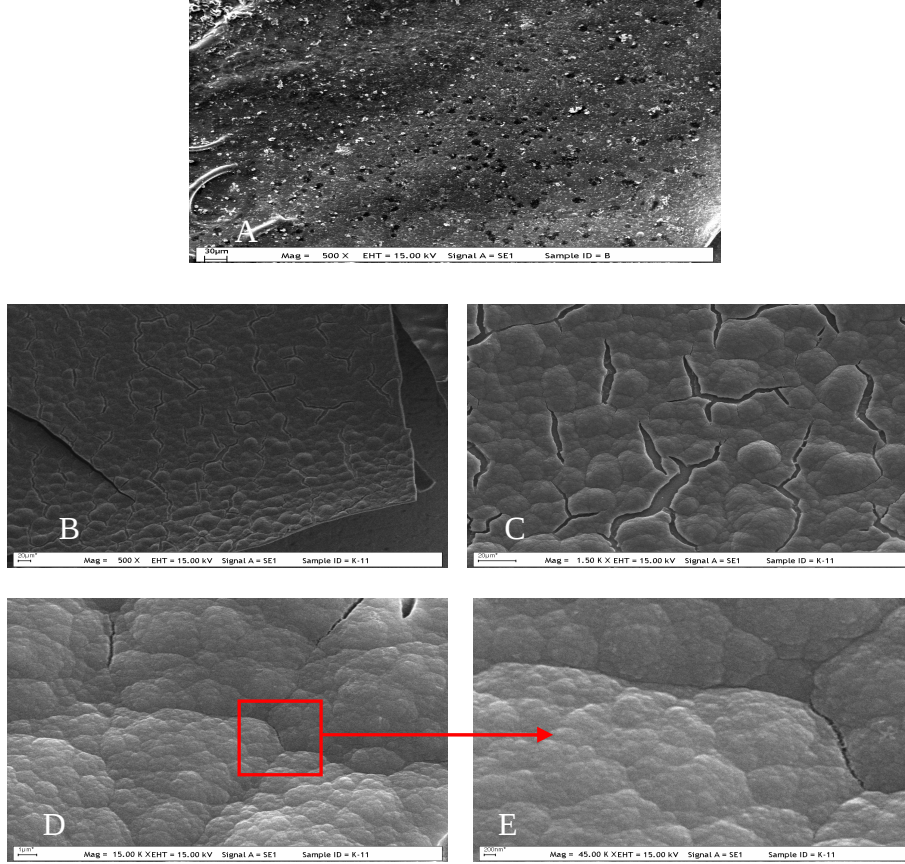
Şekil 4.32. A: Sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol (x500), -1.20 V ta $1 \times 10^{-3} M$ Fe^{2+} çözeltisinde $1 \times 10^{-3} C$ ($33 \mu g/cm^2$) Fe biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol yüzeyinin SEM görüntüleri B: x 500, C: x 1500, D: x 15000 , E: x 45000



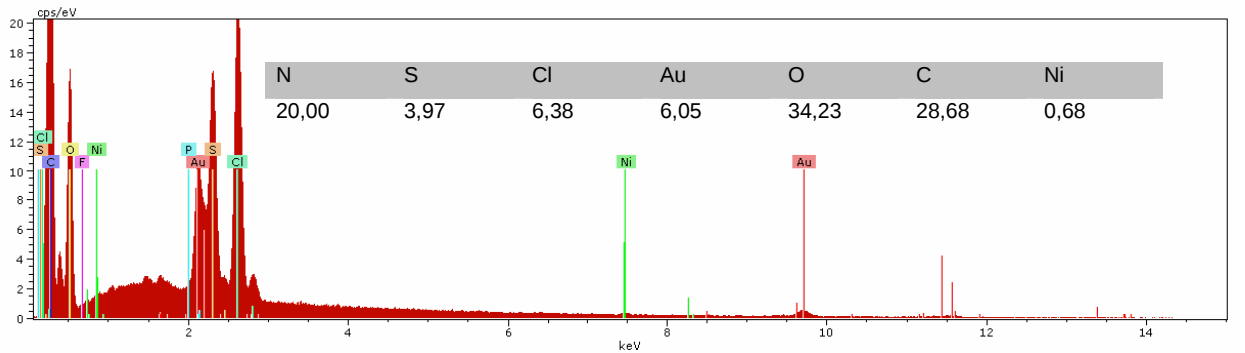
Şekil 4.33. -1.20 V ta $1 \times 10^{-3} M$ Fe^{2+} çözeltisinde $1 \times 10^{-3} C$ ($33 \mu g/cm^2$) Fe biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol filmin EDS spektrumu ve kütlece element yüzdesi

Sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine Ni kaplanmadan önce ve sonra çekilen SEM görüntüleri (Şekil 4.34) ve EDS analizi (Şekil 4.35) verilmiştir. Polipirol üzerine $38 \mu g/cm^2$ Ni biriktirildiğinde polimer filmin büzülerek parçalandığı görülmektedir. Ni kaplanması sırasında polimerin morfolojisinde büyük ölçüde

değişime vardır. Tabakalaşma ve kabarcık şeklinde polimer yüzeyin kabardığı gözlemlenmiştir.

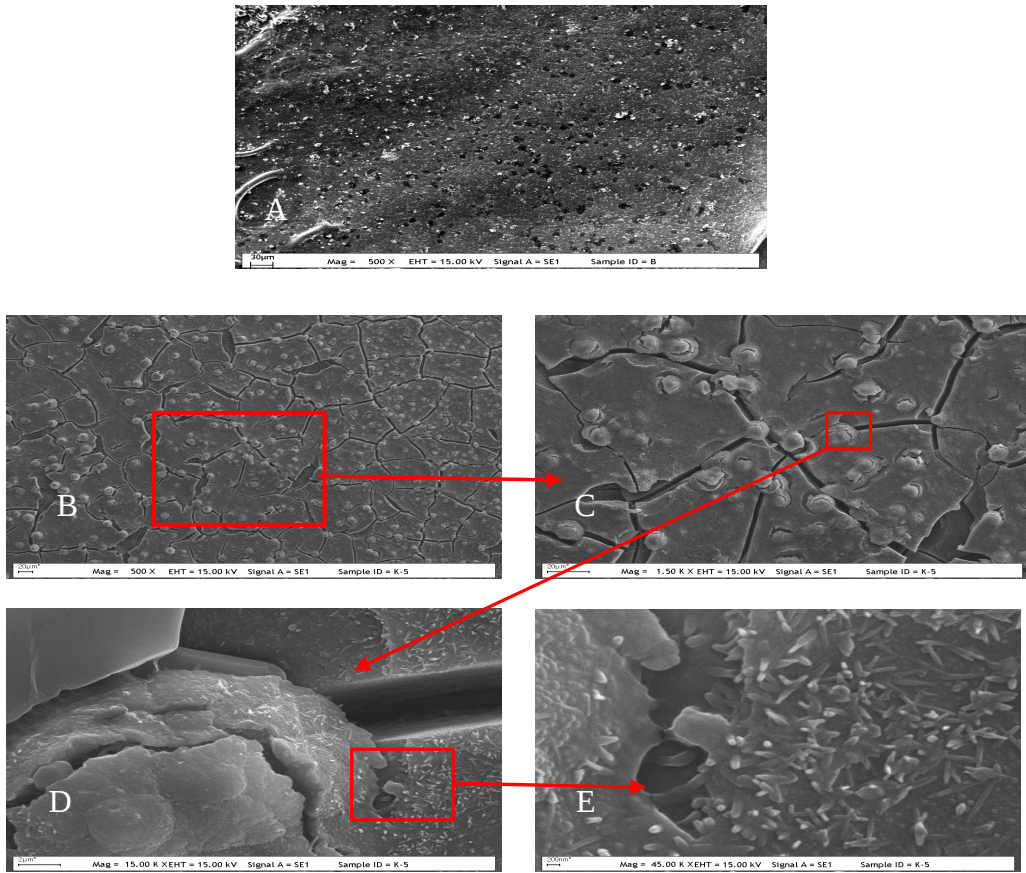


Şekil 4.34. A: Sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol (x500), -1.50 V ta $2 \times 10^{-3} M$ Ni^{2+} çözeltisinde $1 \times 10^{-3} C$ ($38 \mu g/cm^2$) Ni biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol yüzeyinin SEM görüntüleri **B:** x 825, **C:** x 1500, **D:** x 15000 , **E:** x 45000

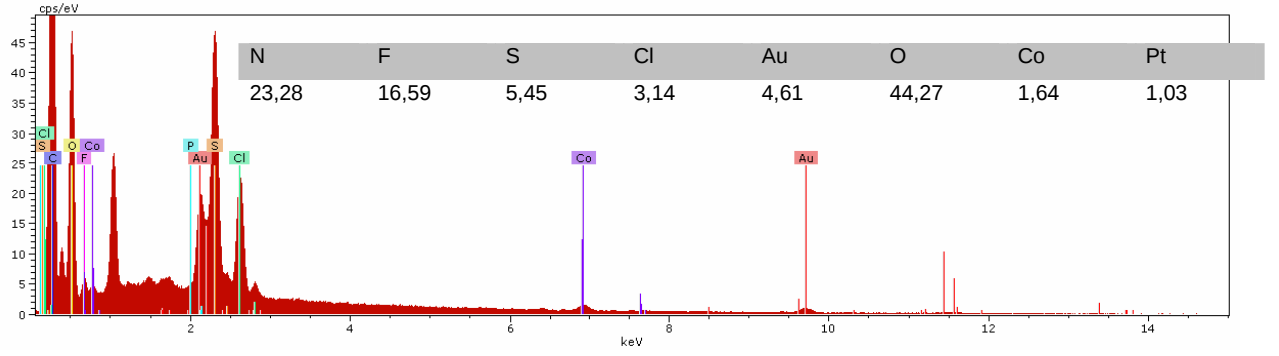


Şekil 4.35. -1.50 V ta $2 \times 10^{-3} M$ Ni^{2+} çözeltisinde $1 \times 10^{-3} C$ ($33 \mu g/cm^2$) Ni biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol filmin EDS spektrumu ve kütlece element yüzdesi

Sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine Co kaplanmadan önce ve sonra çekilen SEM görüntüleri (Şekil 4.36) ve EDS analizi (Şekil 4.37) verilmiştir. Polipirol üzerine $39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Co biriktirildiğinde küçük büyütme oranlarında Co içeren büyük küresel parçacıkların oluşumu açık bir şekilde gözlenmektedir. Fakat bundan da önemlisi 45000 büyütme oranında alınan SEM görüntülerinde nanoçubuk şeklinde Co birikimi net bir şekilde gözlenmektedir. Bu nano boyuttaki çubukların çapları ortalama 40-50 nm, boyları yaklaşık 200-300 nm arasında değişmektedir. Bu elektrot yüzeyinde Co üzerinden elektrokatalitik indirgenme/yükseltgenmeler için sinerjik bir etki anlamına gelmektedir.



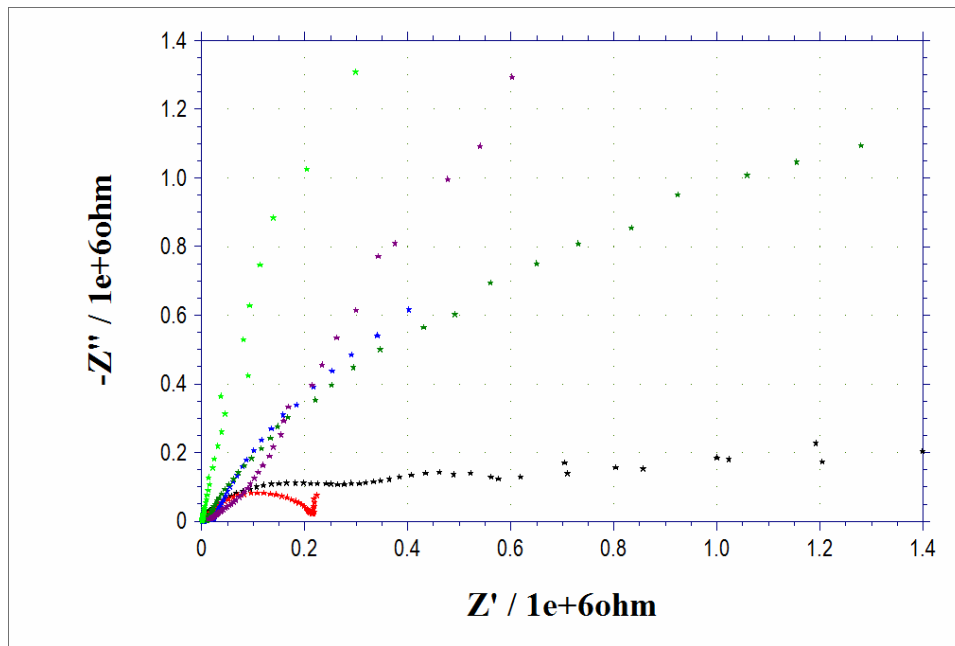
Şekil 4.36. A: Sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol (x500), -1.50 V ta $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ Co^{2+} çözeltisinde $1 \times 10^{-3} \text{ C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol yüzeyinin SEM görüntüleri B: x 500, C: x 1500, D: x 15000 ; E: x 45000



Şekil 4.37. -1.50 V ta $2 \times 10^{-3} \text{M}$ Co^{2+} çözeltisinde $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co biriktirilmiş sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol filmin EDS spektrumu ve kütlece element yüzdesi

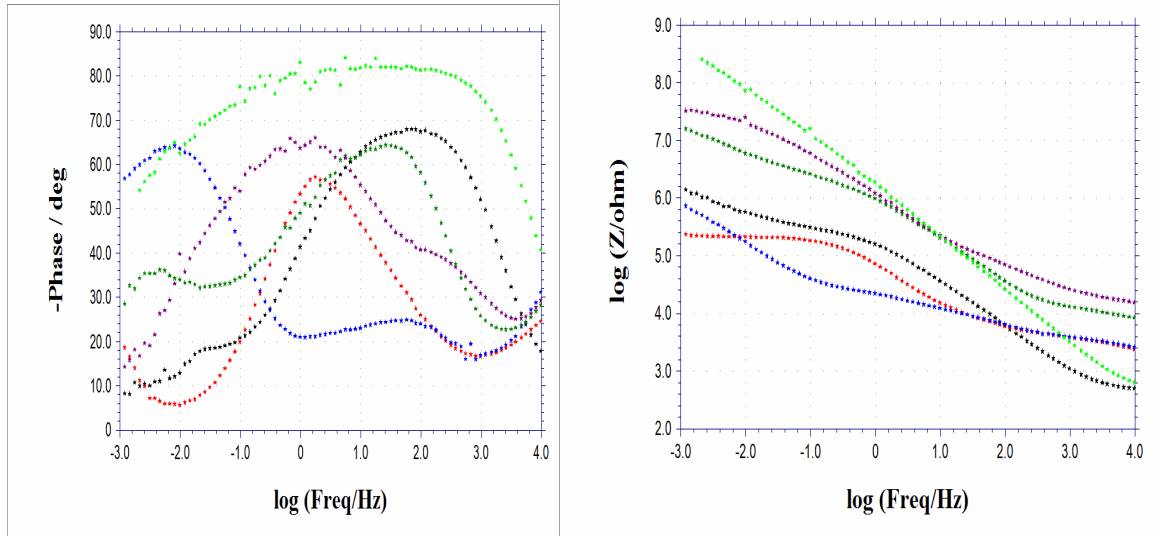
4.6.2. Elektrokimyasal empedans analizleri

4.6.2.1. Co, Fe ve Ni biriktirilmiş polipirol filmlerinin empedans spektrumları



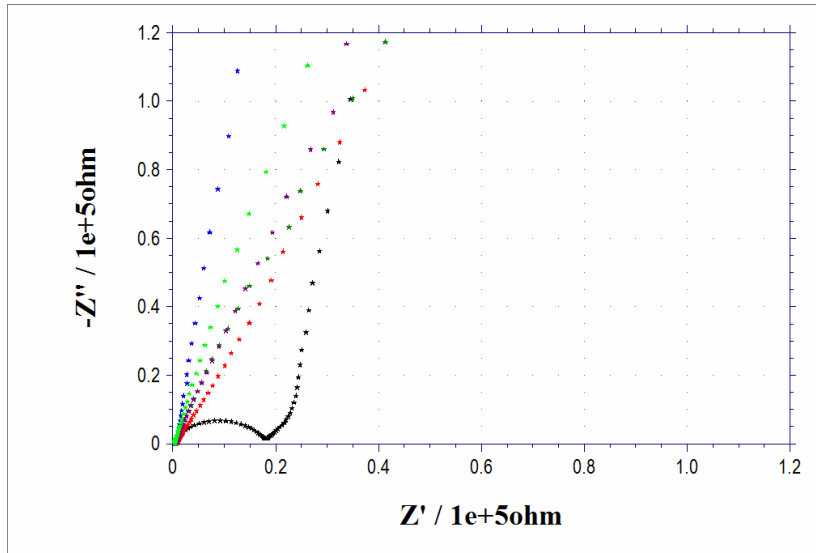
Şekil 4.38. sülfolanmış polipirol, *sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol*, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co biriktirilmiş, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe biriktirilmiş, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Ni biriktirilmiş polipirol filmlerinin ve Pt disk elektrodun 0.1 M TBAP asetonitril çözeltisi içinde alınan elektrokimyasal empedans spektrumları, Nyquist grafikleri

Sülfolanmış, aşırı yükseltgenmiş polipirol kaplı elektrotlar üzerine Co, Ni, Fe biriktirilmesi sonucu elde edilen modifiye elektrotlar üzerinden asetonitril çözeltisinde alınan empedans spektrumları Şekil 4.38 ve 4.39 de gösterilmiştir. Yukarıda verilen Nyquist eğrilerinde görüldüğü gibi sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol kaplı elektrotlar Co, Ni ve Fe metallerinin biriktirilmesiyle ideal polarize elektrot davranışına doğru değişiklik göstermekte, dirençleri düşmekte ve Pt elektroda benzemektedir.



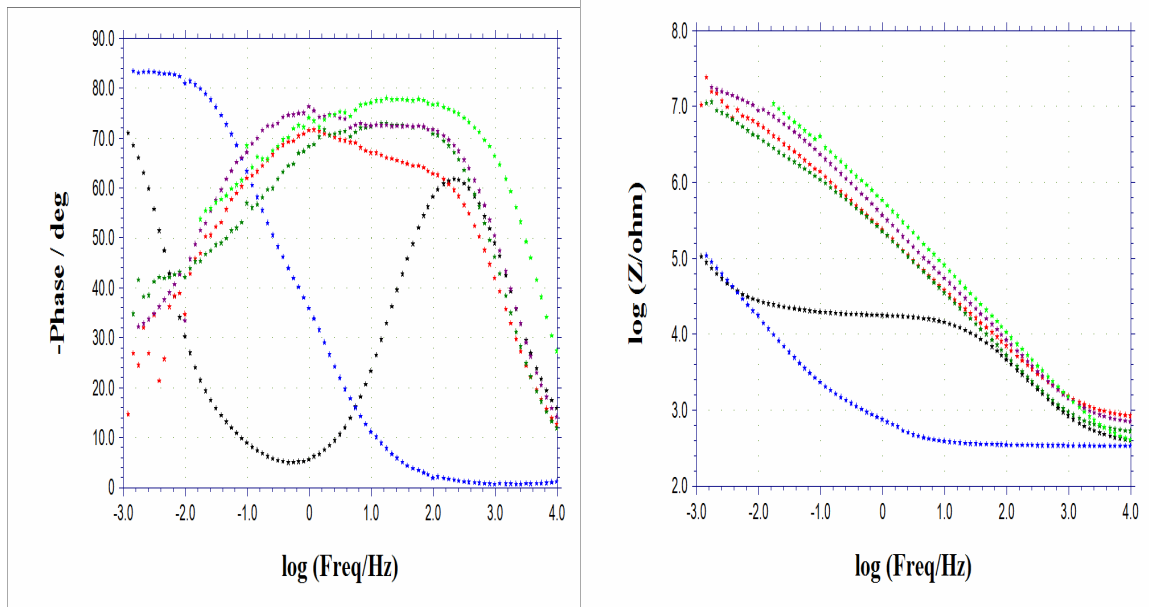
Şekil 4.39. *sülfolanmış polipirol, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co biriktirilmiş, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe biriktirilmiş, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Ni biriktirilmiş polipirol filmlerinin ve Pt disk elektrodun 0.1 M TBAP asetonitril çözeltisi içinde alınan Bode eğrileri*

Bode-faz açısı ve Bode-Z eğrilerinde görüldüğü gibi Fe ve Ni kaplanmış elektrotlar orta frekanslarda kapasitif özellik gösterirken Co kaplı elektrotta düşük frekans bölgesinde yüksek kapasitif özellik gözlenmektedir. Her üç elektrodun frekans artışıyla birlikte bağıl olarak azalan kapasitansı polarizasyon direncinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 4.40. *sülfolanmış polipirol, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co biriktirilmiş, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe biriktirilmiş, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Ni biriktirilmiş polipirol filmlerinin ve Pt disk elektrodun 0.1 M NaClO_4 /sulu çözeltisi içinde alınan elektrokimyasal empedans spektrumları, Nyquist grafikleri*

0.1 M NaClO_4 sulu çözelti içinde sülfolanmış, aşırı yükseltgenmiş polipirol kaplı elektrotlar üzerine Co, Ni, Fe biriktirilmesi sonucu elde edilen modifiye elektrotlar üzerinden alınan empedans spektrumları Şekil 4.40 ve 4.41 de gösterilmiştir. Nyquist eğrilerinde görüldüğü gibi sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol kaplı elektrodun empedans eğrisinden, çözeltideki iletkenliğinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Buna karşılık sadece sülfolanmış polipirolün davranışı tipik elektrot yüzeyine kaplanmış iletkenliği düşük bir filmin yarı dairesel davranışındır. Burada yük aktarım kinetiğinin daha yavaş olduğu açıkça görülmektedir. Co, Ni ve Fe metallerinin biriktirilmesiyle direnç gittikçe düşmekte ve eğri yüksek eğimle kapasitif bileşen eksenine yaklaşmaktadır. Bu metallerle kaplanmış ve metalize olmuş polipirol elektrodun davranışı ideale yakın polarize edilebilir elektrot olan Pt'e yaklaşmaktadır.



Şekil 4.41. *sülfolanmış polipirol, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co biriktirilmiş, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe biriktirilmiş, sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine $1 \times 10^{-3} \text{C}$ ($38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Ni biriktirilmiş polipirol filmlerinin ve Pt disk elektrodun 0.1 M NaClO_4 /sulu çözeltisi içinde alınan Bode eğrileri.*

Sulu çözeltide alınan empedans spektrumlarında Bode-faz açısı eğrilerinde görüldüğü gibi orta ve yüksek frekanslarda Fe ve Ni kaplanmış polipirol örneklerinde yaklaşık 75° faz açısıyla yüksek kapasitif özellik ve düşük direnç gözlenirken, Pt elektoda benzerlik göze çarpmaktadır. Co biriktirilmiş polipirol elektotlarda ise düşük frekanslarda 85° ye kadar faz açıları yüksek kapasitans gözlenmektedir. Bode-Z eğrilerinde ise Fe ve Ni kaplanmış veya kaplanmamış sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirolün direnci frekans artışıyla birlikte Pt elektrotla aynı eğimle azalmaktadır. Bu ideal polarize elektrot davranışı polipirol filmlerinin çok iyi polarize edildiğini göstermektedir. Co biriktirilmiş polipirol elektotdaki düşük frekanslara kayan aynı eğimle azalma davranışı ise Co kaplı elektrodun yük aktarım direncinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Empedans spektroskopisindeki bu sonuç SEM görüntüleri (Bölüm 4.6.1) ve oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik performans deneylerinin sonuçlarıyla uyumludur. En iyi sonuçlar nanoçubuk şeklindeki oluşumları nedeniyle Co biriktirilmiş polipirol elektotlardan elde edilmiştir. Bununla birlikte Ni ve Fe kaplı polipirol filmlerinin elektrokatalitik davranışı da empedans spektroskopik veriler tarafından desteklenmektedir.

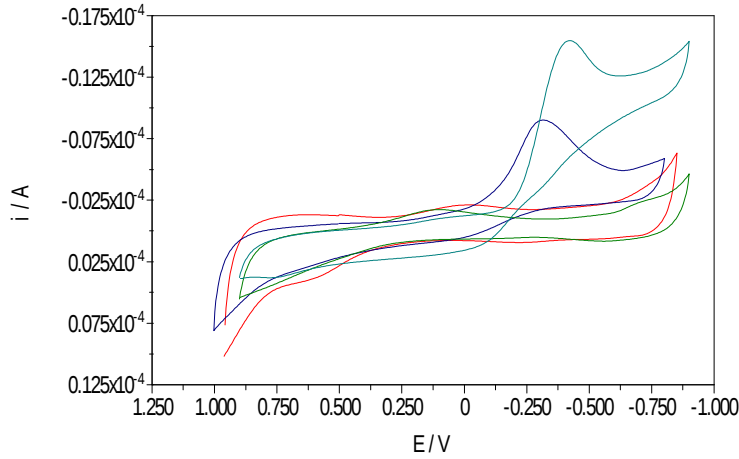
4.6.3. Elektrokimyasal Kataliz Testleri

4.6.3.1. Fe, Co, Ni biriktirilmiş iletken polimer elektrotlar ve Pt disk elektrot üzerinde O₂ nin elektrokimyasal indirgenmesi

Oksijenin indirgenmesi yakıt pilleri (fuel cell) ve metal-hava pillerinde katotdaki temel elektrokimyasal tepkimedir. Oksijenin indirgenme tepkimesinin hızlandırılması ve daha pozitif gerilimlere çekilmesi, yakıt pillerinden aynı miktarda yakıttan daha fazla enerji, metal-hava pillerinde ise aynı miktardaki aktif malzemeden daha fazla enerji kazanımıyla birlikte daha uzun ömürlü kullanım anlamına gelmektedir.

Yakıt pillerinin elektrik enerjisi dönüşüm verimleri %60-%80 lere kadar çıkabilmekte, alışılmış metotlar göre (yakıtların havayla doğrudan yakılarak elektrik enerjisine dönüştürüldüğü yakıt-buhar çevrimi gibi) daha az yakıt harcayarak daha fazla elektrik enerjisi elde edilebilmektedir. Bugün yakıt pillerinde yakıt olarak hidrojenin yanında metanol ve metan (veya doğalgaz) kullanılabilmekte, teknolojik gelişmelerle birlikte yakıt pili kullanımında büyük gelişmeler ve artışlar görülmektedir.

Yakıt pillerinde hem katot (O₂ nin indirgenmesi) hem de anot (H₂ ve metanol gibi yakıtların yükseltgenmesi) tepkimelerinde değişik katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörler genellikle Pt, Pd, Rh, Ru ve Au gibi soy ve pahalı metallerin kendilerinden veya oksitlerinden oluşmaktadır. Her ne kadar bu soy metaller, karbon elektrotlar gibi destek malzemelerinde ince dağıtılmış kolloidal partikülleri halinde kullanılsa da, bunların az bulunmaları ve pahalı olmaları nedeniyle yakıt pili katalizörleri açısından gelecekte bir dar boğaz söz konusudur. Bu nedenle soy metal dışındaki metallerin ve bunların bileşiklerinin katalitik aktiviteleri yakıt pilleri için sürekli olarak araştırılmaktadır.

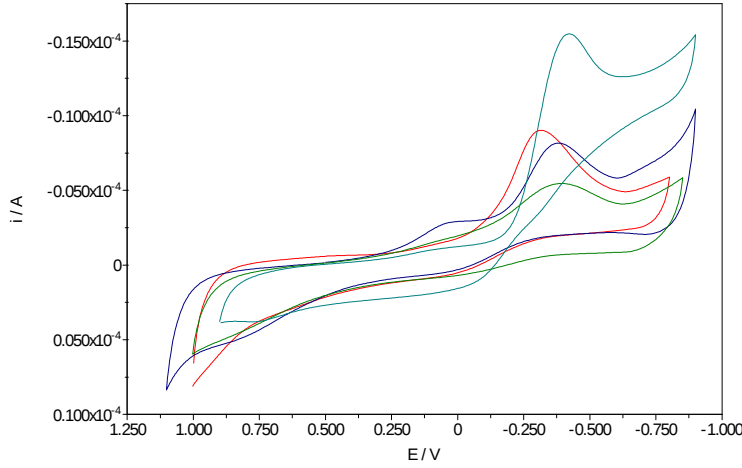


Şekil 4.42. 1×10^{-3} C ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co biriktirilmiş aşırı yükseltgenmiş sülfolanmış polipirol filminin a) *argon atmosferinde* ve b) *oksijenle doyurulmuş* 0.1M NaClO₄ çözeltisinde c) *Pt disk elektrodun argon atmosferinde* ve d) *oksijenle doyurulmuş* 0.1M NaClO₄ sulu çözeltisinde +1.1V ile -0.85V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (vs Ag/AgCl) (v:100 mV/s)

Elde edilen Fe, Ni ve Co biriktirilmiş sülfolanmış, aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrotlar üzerinden O₂ nin indirgenme davranışı (bölüm 4.5.1, 4.5.2 ve 4.5.3) da , her bir metal için metal partikülleri ile modifiye edilmiş, sülfolanmış Polipirol modifiye elektrotların hazırlanması ve elektrokimyasal davranışı ile birlikte anlatılmıştır.

Şekil 4.42 de , (SEM görüntüleri (bölüm 4.6.1) ve elektrokimyasal empedans spektrumları (bölüm 4.6.2) gösterilen ve anlatılan) Co biriktirilmiş, sülfolanmış, aşırı yükseltgenmiş polipirolün O₂ nin elektrokimyasal indirgenmesi üzerindeki elektrokatalitik etkisi Pt disk elektrot ile karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Polipirol yüzeyindeki Co metalinin, ortalama 40 nm ile 200 nm boyutlarında nano çubuklardan oluştuğu SEM görüntülerinde net bir şekilde görülmektedir.(bölüm 4.6.1) Bu şekilde hazırlanmış Co nanopartikülleri ile modifiye edilmiş elektrot yüzeyinde O₂ nin indirgenmesi -0.31 V da ve Pt elektrottan daha düşük gerilim de gerçekleşmektedir. İndirgenme sırasındaki akım yoğunluğu Pt elektroda göre daha düşük olsa da , O₂ nin indirgenmesinin Co gibi soy olmayan bir metal ile modifiye elektrot üzerinde daha düşük gerilim de indirgenmesi ekonomik açıdan çok önemlidir. O₂ nin her iki elektrottaki elektrokimyasal indirgenmesini gösteren,

dönüşümlü voltamogramlar, inert Ar atmosferi (N_2 atmosferide benzer sonucu vermektedir) ile karşılaştırılarak verilmiştir. (Şekil 4.42)



Şekil 4.43. a) $1 \times 10^{-3} \text{ C}$ ($39 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Co b) $1 \times 10^{-3} \text{ C}$ ($37 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Fe c) $1 \times 10^{-3} \text{ C}$ ($38 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) Ni biriktirilmiş sülfolanmış aşırı yükseltgenmiş polipirol filminin d) Pt disk elektrodun oksijenle doyurulmuş 0.1M NaClO_4 sulu çözeltisinde $+1.1\text{V}$ ile -0.85V aralığında alınan dönüşümlü voltamogramı, (vs Ag/AgCl) ($v:100 \text{ mV/s}$)

Ayrıca, Fe, Ni ve Co biriktirilmiş sülfolanmış, aşırı yükseltgenmiş polipirol elektrotlar üzerinden O_2 nin indirgenme davranışı, şekil 4.43 de birbirleri ve Pt elektrot ile karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bu üç metal arasında, Co nanopartikülleri biriktirilmiş elektrot, hem indirgenme geriliminin daha düşük değerlere çekilmesi hemde en yüksek indirgenme akımının elde edilmesi açısından en iyi sonucu vermiştir. Fe için sonuç neredeyse Co kadar iyidir, bu davranış Fe biriktirilmiş polipirol elektrodun SEM görüntülerinde (bölüm 4.6.1) Fe metalinden oluşan ağ yapısının altında polimer yüzeyinin üzerinde görünen çoğu 100 nm den küçük nano parçacıklar ile açıklanabilir. Ni biriktirilmiş elektrot yüzeyinde O_2 indirgenmesi için en düşük akım (yani en kötü sonuç) gözlenmektedir. Bu sonuç SEM görüntülerinde açık bir şekilde görülen Ni ile modifiye edilmiş elektrot morfolojisi ile uyumludur.

5. Deneysel Bulgular ve Tartışma

- ❖ Çözücü olarak asetonitril kullanılmasıyla; Fe, Ni ve Co gibi aktif metallerin biriktirilmesinde, sulu çözeltiler kullanıldığında ortaya çıkan hidrojen gazı ve metal oksit oluşmasından kaynaklanan problemler önlenmiştir.
- ❖ Fe(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarının susuz asetonitril çözeltisinde elektrokimyasal davranışları; dönüşümlü voltametri, sabit gerilimde kulometri yöntemleri kullanılarak incelenmiş, bu metal iyonlarının Au ve Pt soy metal elektrotlar yüzeyinde indirgenme potansiyelleri ve yapılan elektrolizler sonucunda yüzeyde oluşan metal birikimlerinin sıyrılma potansiyelleri belirlenmiş, elde edilen bu veriler polipirrol elektrodun modifiye edilmesi çalışmalarında kullanılmıştır.
 - ✓ Susuz ortamda, asetonitril içerisinde, Au ve Pt soy metal elektrotlar yüzeyinde metal biriktirilmesi sırasında, metal, metal atom kümeleri ve yüzey alaşımları oluşturmaının mümkün olduğu belirlenmiştir.
- ❖ Yapılan elektroliz çalışmalarında;
 - ✓ Düşük aşırı gerilim uygulanan elektrolizlerde (indirgenme pik geriliminden daha düşük değerlerde), metal atomlarının biriktirilmesi sırasında, Pt-metal yüzey alaşımı oluşumu daha iyi gözlenmiştir.
 - ✓ Buna karşılık, büyük aşırı gerilimlerin uygulandığı (indirgenme pik geriliminin ötesinde) deneylerde, metal oluşum hızının oldukça yüksek olduğu, metal atomlarının alaşım veya metalik bulk oluşturmamadan metal atom kümeleri olarak kalabildiği belirlenmiştir.

- ❖ *Fe(II) iyonunun, su ve asit eklendikten sonra asetonitril ortamında elektrokimyasal davranışındaki değişimler incelendiğinde;*
 - ✓ Fe^{+2} çözeltisinin, üzerine su eklendikten sonra asetonitril çözeltisinin çalışma sınırları, katodik tarafta H_2 gazı, anodik tarafta ise O_2 oluşumu nedeniyle daha düşük potansiyel aralığına çekilmiştir. Sulu ortamda, susuz asetonitril içerisinde gözlenemeyen Fe(III) iyonlarının indirgenmesi de gözlenebilmiş, suyun varlığında oluşan Fe(III) iyonlarının asetonitrildeki çözünürlüğü Fe(II) iyonlarıyla karşılaştırıldığında çok daha düşük olduğu ve Fe(III) iyonunun koyu sarı renkli bir çökelek ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) vererek çöktüğü belirlenmiştir.
 - ✓ Su içeren çözelti üzerine HClO_4 eklendiğinde, anodik gerilimlerde sadece suyun varlığında oluşturulabilen, Fe(III) iyonlarının elektrot yüzeyine çökmesi engellenmiş ve Fe(III) /Fe(II) indirgenme akımının arttığı gözlenmiştir.
 - ✓ Susuz asetonitril çözeltisinde, Fe atom kümelerinin (cluster) oluşumunun daha kolay gerçekleştiği, bu oluşumun suyun varlığında kısmen engellendiği belirlenmiştir.
- ❖ Çalışmanın ikinci kısmında, tetra N-bütil amonyum (TBA) perklorat destek elektroliti kullanılarak susuz asetonitril ortamında, sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol iletken polimerinin elektrokimyasal yolla eldesi gerçekleştirilmiştir.
- ✓ Çalışmanın ilk kısmında belirlenen indirgenme potansiyelleri ışığında Fe, Ni, Co metal ve metal alaşımları, susuz asetonitril ortamında sülfolanmış-aşırı yükseltgenmiş polipirol üzerine, mikro ve nano parçacıkları halinde biriktirilmiştir.

- ❖ Son basamakta, metal partikülleri biriktirilmiş, sülfolanmış ve aşırı yükseltgenmiş polipirol, modifiye elektrotlar SEM / EDS ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi metotları kullanılarak karakterize edilmiştir.
- ✓ Ayrıca Fe, Co ve Ni biriktirilmiş polipirol elektrotların performansları, sulu çözeltide O₂ nin indirgenmesi üzerinde test edilmiştir.
- ✓ Fe ve Co nanoparçacıkları biriktirilmiş, polipirol elektrotlar, O₂ nin elektrokimyasal indirgenmesi üzerinde Pt elektrot ile karşılaştırılabilecek kadar yüksek aktivite gösterirken, Ni nano parçacıkları biriktirilmiş, polipirol elektrotlar daha düşük aktivite göstermiştir.
- ✓ Özellikle Co nano parçacıkları ile modifiye edilmiş polipirol elektrot üzerinde O₂ indirgenmesi, Pt elektroda göre 200 mV daha düşük gerilime çekilmiştir ki bu oldukça başarılı bir sonuçtur.

6. REFERANSLAR

Ansari Reza, E-Journal of Chemistry Vol. 3, No.13, pp 186-201, October 2006

Arico A.S., A.K. Shuklab, H. Kimc, S. Parkc, M. Minc, V. Antonuccia, Applied Surface Science 172 (2001) 33-40

Asiyanbola Bolanle, MD and Winston Soboyejo, PhD, Journal of Surgical Education, Volume 65 Number 2 • March/April 2008

Bard Allen J., Electrochemical Methods, 2001, 417-470, 368-416

Brussel M. Van, G. Kokkinidis, I. Vandendael, C. Buess-Herman, Electrochemistry Communications 4 (2002) 808–813

Çelebi Sönmez Mutlu, Kadir Pekmez, Haluk Özyörük, Attila Yıldız, Journal of Power Sources 183 (2008) 8–13

Çelebi Sönmez Mutlu, Kadir Pekmez, Haluk Özyörük, Attila Yıldız, Catalysis Communications 9 (2008) 2175–2178

De Paoli Marco-A., Rosa C.D. Peres, J.M. Pernaut, J. Braz. Chem. Soc. , Vol. 1, N.º 1, 1989

Eisazadeh Hossein, World Applied Sciences Journal 3 (1): 14-17, 2008

Goifman A., J. Gun, V. Gitis, A. Kamyshny Jr, O. Leva, J. Donner, H. Bornick, E. Worch, Applied Catalysis B: Environmental 54 (2004) 225–235

He Ting, Eric Kreidler, Liufeng Xiong, Errun Ding, Journal of Power Sources 165 (2007) 87–91

Izutsu, K., Electrochemistry in Nonaqueous Solution, 2002, 143-270

Kim Jung Hoon, Chong Seung Yoon, Thin Solid Films 516 (2008) 4845–4850

Kruis F. Einar, Heinz Fissan and Aaron Peled, J. Aerosol Sci. Vol. 29, No. 5/6, pp. 511-535, 1998

Kumar S. Ashok and Shen-Ming Chen, Sensors, 2008, 8, 739-766

Li Xingguo, Seiki Takahashi, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 214 (2000) 195}203

Meng Hui, Pei Kang Shen, Electrochemistry Communications 8 (2006) 588–594

Motlagh M. Khorasani, M. Noroozifar, A. Ghaemi, N. Safari, Journal of electroanalytical Chemistry 565 (2004) 115–120

Pillalamarri Sunil K., Frank D. Blum, Massimo F. Bertino, Polymer Preprints 2005, 46(1), 484

Ramanavičius Arūnas, Viktoras Mostovojus, Asta Kaušaitė, Ingrida Lapėnaitė, Arnonas Finkelšteinas, Almira Ramanavičienė, BIOLOGIJA, 2006, Nr. 3. P. 43–46

Salgado José Ricardo Cezar, Ermete Antolini, Ernesto Rafael Gonzalez, Applied Catalysis B: Environmental 57 (2005) 283–290

Sleightholme Alice E.S., John R. Varcoe, Anthony R. Kucernak, Electrochemistry Communications 10 (2008) 151–155

Sun Xiangcheng, A. Gutierrez, M. Jose Yacaman, Xinglong Dong, Shouri Jin, Materials Science and Engineering A286 (2000) 157–160

Şahin Y., Aydın A., Udum Arslan Y., Pekmez K., Yildiz A., J. of Applied Polymer Sci., 93,526-533, 2004.

Tamer U., Ertas N., Udum Y. A., Şahin Y., Pekmez K., Yıldız A., Talanta, 67, 245-251, 2005.

Toda Takako, Hiroshi Igarashi, Masahiro Watanabe, Journal of Electroanalytical Chemistry 460 (1999) 258–262

Wang Rong-Fang, Shi-Jun Liao, Hai-Yang Liu, Hui Meng, Journal of Power Sources 171 (2007) 471–476

Witkowska Agnieszka, Sonia Dsoke, Emiliano Principi, Roberto Marassi, Andrea Di Cicco, Valerio Rossi Albertini, Journal of Power Sources 178 (2008) 603–609

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Arife ÇALIŞKAN

Doğum Yeri : ANKARA

Doğum Yılı : 29.06.1984

Medeni Hali : Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise : 1998-2002 Mehmet Rüştü Uzel Kimya Anadolu Meslek Lisesi, Ankara

Lisans : 2002-2007 Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü,
Ankara

Yabancı Dil : İngilizce