



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ENERJİ DÖNÜŞÜM SİSTEMLERİNDE
OKSİJEN ELEKTROKATALİZİ İÇİN
MODİFİYE ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ
VE ÇİNKO HAVA PİLİ UYGULAMALARI**

ÖZGÜN AKDAĞ

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2024



MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ENERJİ DÖNÜŞÜM SİSTEMLERİNDE
OKSİJEN ELEKTROKATALİZİ İÇİN
MODİFİYE ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ
VE ÇİNKO HAVA PİLİ UYGULAMALARI**

ÖZGÜN AKDAĞ

(720714002)

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA

İSTANBUL, 2024



Sevgili Aileme...

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim süresince bana yol gösteren, başarılı bir bilim insanı olabilmek için gerekli donanımı nasıl edinebileceğimi öğreten, disiplinli ve titiz bir şekilde çalışma kazanımını edinmemi sağlayarak başarıya giden yolda kararlı olmam ve pes etmemem gerektiğini anlamamı sağlayan değerli doktora tez danışmanım **Prof. Dr. Ali Rıza ÖZKAYA** hocama teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemde büyük emekleri olan, eğitim hayatımda beni hep daha ilerisi için teşvik eden sevgili annem Saadet AKDAĞ, babam Cemal AKDAĞ, kardeşim Özkan Akdağ ile sevgili eşi Cansu SUR AKDAĞ’a ve Ali AKDAĞ’a göstermiş oldukları fedakârlık, özveri ve destek için teşekkür ederim.

Değerli doktora tez jüri üyelerim Prof. Dr. Atıf KOCA, Prof. Dr. Seyfullah MADAKBAŞ, Prof. Dr. Hüseyin DELİGÖZ ve Doç. Dr. Duygu AKYÜZ ÇUBUKÇU hocalarıma değerli yol göstericilikleri ve destekleri için teşekkür ederim. Değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Efe Baturhan ORMAN’a ve birlikte çalışmaktan her zaman mutlu olduğum değerli hocam Prof. Dr. Zafer ODABAŞ’a bana kazandırdıkları ve emekleri için teşekkür ederim.

Durmadan sabırla çalışarak ilerlemem için beni teşvik eden, güç veren ve destek olan Sevgili arkadaşım ve akademik yoldaşım Elif BİLGİN’e teşekkür ederim.

Değerli doktora yol arkadaşlarım Tarifa KANİZ, Safinaz ŞAHİN, Nazenin AKIN’a, sevgili öğrenci arkadaşlarım Doruk OSMANÇELEBİOĞLU ve Aleyna GÜNER’e, değerli Mehmet OKTAR, Murat BAYSAL, Tahsin İNCEMEHEMET, Ahmet Edip PERVER, Mithat ÖZDENİZ, Erdem KAYA ve Yavuz AKALIN’a destekleri için teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını “FEN-C-DRP-120917-0545 kodlu ve 1773 ID’li” proje ile destekleyen Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne teşekkür ederim.

Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu’na (TÜBİTAK) 118Z250 numaralı 1001 ve 123Z745 numaralı 1002-A projeleri ile bu tez çalışmasına verdiği destekten ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2024

Özgün AKDAĞ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÖZET	ix
ABSTRACT	xi
YENİLİK BEYANI.....	xiii
SEMBOLLER	xvii
KISALTMALAR	xix
ŞEKİL LİSTESİ	xxi
TABLO LİSTESİ	xxxı
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Enerji ve Enerji Kaynakları	1
1.2. Enerji Dönüştürme ve Depolama.....	2
1.3. Enerji Dönüştürme ve Depolama Türleri.....	3
1.3.1. Elektrik enerjisi dönüştürme ve depolama	3
1.3.2. Elektrokimyasal enerji dönüştürme ve depolama	4
1.4. Elektrokimyasal Enerji Dönüştürme ve Depolama Sistemleri	4
1.4.1. Yakıt pili sistemleri	4
1.4.2. Metal hava pilleri	9
1.4.3. Elektrokimyasal Enerji Dönüştürme ve Depolama Sistemlerinde Kullanılan Elektrokatalizörler	12
1.5. Ftalosiyaninler	17
1.5.1. Ftalosiyaninlerin yapısı	20

1.5.2. Ftalosiyanin türleri	23
1.5.3. Ftalosiyaninlerin başlıca uygulama alanları	25
1.5.4. Ftalosiyaninlerin spektral özellikleri	26
1.5.5. Ftalosiyaninlerin yarıiletken ve iletken özellikleri	34
1.5.6. Ftalosiyaninlerin elektron verici ve elektron alıcı özellikleri	36
1.5.7. Ftalosiyaninlerin elektrokimyasal özellikleri	42
1.6. Elektrokimyasal Yöntemler	45
1.6.1. Dönüşümlü voltametri (CV)	45
1.6.2. Diferansiyel puls voltametri	50
1.6.3. Kare dalga voltametrisi (SWV)	52
1.6.4. Potansiyel kontrollü kulometri (CPC)	53
1.6.5. Spektroelektrokimya	53
1.6.6. Dinamik elektrot voltametrisi	54
2. MATERYAL VE YÖNTEM	59
2.1. Materyal	59
2.1.1. Kimyasal maddeler ve reaktifler	59
2.1.2. Elektrotlar ve malzemeler	60
2.2. Yöntem	61
2.2.1. Elektrokatalizörlerin hazırlanması	62
2.2.2. Elektrokatalizörlerin karakterizasyonları	63
2.2.3. Elektrokimyasal analizler	63
2.2.4. Eş zamanlı spektroelektrokimyasal analizler	64
2.2.5. Elektrokatalitik analizler	64

2.2.6. Çinko Hava Pil Performans Testleri.....	65
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	67
3.1. Farklı Karbon Malzemelerin Elektrokatalitik Aktiviteleri	80
3.2. Farklı Karbon Malzemeler ile Elektrokatalizör Kütle Optimizasyonu.....	83
3.3. Pt/Vc/Nf Katalizörünün Asidik ve Bazik Elektrolit Ortamlarında Yüzey Redoks Özellikleri	89
3.4. Koutecky-Levich Sabiti Hesabı	92
3.5. BMBO-MPc Kodlu Komplekslerin Analizleri	93
3.5.1. BMBO-MPc kodlu komplekslerin sentezleri.....	94
3.5.2. BMBO-MPc kodlu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizleri	94
3.5.3. BMBO-MPc kodlu kompleksler içeren katalizörlerin elektrokatalitik analizleri	112
3.5.4. BMBO-MPc kodlu kompleksler içeren katalizörlerin çinko hava pil performansları	150
3.6. BMBO-M ₂ Pc ₂ Kodlu Komplekslerin Analizleri	155
3.6.1. BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu komplekslerin sentezleri	155
3.6.2. BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizleri	155
3.6.3. BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin elektrokatalitik analizleri	176
3.6.4. BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu kompleks içeren katalizörlerin çinko hava pil performansları	208
3.7. BOBEBO-M ₂ Pc ₂ Kodlu Komplekslerin Analizleri	210
3.7.1. BOBEBO-M ₂ Pc ₂ kodlu komplekslerin sentezleri.....	213

3.7.2. BOBEBO-M ₂ Pc ₂ kodlu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizleri	214
3.7.3. BOBEBO-M ₂ Pc ₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin elektrokatalitik analizleri	218
3.7.4. BOBEBO-M ₂ Pc ₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin çinko hava pil performansları	222
3.8. Karbon Destek Malzemelerin Elektrokatalitik Aktivite Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması	225
3.9. BMBO-MPc ve BMBO-M ₂ Pc ₂ Kodlu Kompleksler ile Elde Edilen Bulguların Karşılaştırılması	227
3.9.1. BMBO-MPc ve BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizlerinin karşılaştırılması	227
3.9.2. BMBO-MPc ve BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu kompleks içeren katalizörlerin elektrokatalitik analizlerinin karşılaştırılması	231
3.9.3. BMBO-MPc ve BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu kompleks içeren katalizörlerin çinko hava pil performanslarının karşılaştırılması	233
3.10. BOBEBO-M ₂ Pc ₂ ve BMBO-M ₂ Pc ₂ Kodlu Kompleksler ile Elde Edilen Bulguların Karşılaştırılması	234
3.10.1. BOBEBO-M ₂ Pc ₂ ve BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizlerinin karşılaştırılması	234
3.10.2. BOBEBO-M ₂ Pc ₂ ve BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin elektrokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması	235
3.10.3. BOBEBO-M ₂ Pc ₂ ve BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin çinko hava pil performanslarının karşılaştırılması	235
4. SONUÇLAR	237
KAYNAKLAR	245

TEZ ÇIKTILARI.....	261



ÖZET

ENERJİ DÖNÜŞÜM SİSTEMLERİNDE OKSİJEN ELEKTROKATALİZİ İÇİN MODİFİYE ELEKTROT GELİŞTİRİLMESİ VE ÇİNKO HAVA PİLİ UYGULAMALARI

Yenilenebilir, temiz ve maliyeti düşük enerji ihtiyacı son yıllarda hissedilebilir şekilde artmaktadır. Bu ihtiyaca cevap vermek amacıyla, enerji dönüştüren ve depolayan elektrokimyasal sistemler (EDDS) ve bu sistemler üzerinde gerçekleştirilen araştırma çalışmaları ön plana çıkmakta ve artarak devam etmektedir. EDDS’de değişik çalışma elektrotları üzerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal reaksiyonların önemli bir çoğunluğu irreversibil, yavaş ve zor bir şekilde gerçekleşmekte ve şarj-deşarj aşırı gerilimine sebep olmaktadır. Bu sistemlerde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar olarak oksijen, hidrojen, hidrojen peroksit ve suyun redoks tepkimeleri sıklıkla yer almaları nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Söz konusu tepkimeleri reversibil ve hızlı bir şekilde gerçekleştirebilmek ve bu şekilde polarizasyon nedeniyle ortaya çıkan şarj-deşarj aşırı gerilimlerini azaltmak amacıyla elektrokimyasal katalizörler kullanılmaktadır. Yakıt ve metal-hava pillerinde yarı reaksiyon olarak yer alan oksijen redoks tepkimelerinin kinetiği oldukça yavaş olduğu için oksijen elektrokatalizör geliştirilmesi bu tür sistemlerde daha da büyük bir önem kazanmaktadır. Değişik bileşikler ve yöntemler ile hazırlanan birçok kompozit malzeme modifiye elektrot hazırlamak ve bu reaksiyonları katalizlemek amacıyla denenmektedir.

Yakıt pilleri ve metal hava pillerinde oksijenin indirgenmesinde katalizör olarak uzun bir süredir platin kullanılmaktadır. Fakat, platin çok kısıtlı miktarlarda bulunan ve bu nedenle de çok pahalı olan bir metaldir. Dolayısıyla, yakıt pilleri ve metal hava pilleriyle bağlantılı bilimsel çalışmalar oksijeninin katodik indirgenmesinde platine alternatif olabilecek elektrokatalizörlerin bulunması ve bu maddelerle verimli, aktif ve ucuz elektrot sistemlerinin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır. Kimyasal ve termal olarak kararlı olan ftalosiyanın kompleksleri konjuge elektron sistemleri ve merkezlerine yerleşebilen farklı metaller ile alternatif elektrokatalizör adaylarıdır. Bu tez çalışması kapsamında ftalosiyanın temelli karbon destek malzemelerle modifiye edilmiş polimerik bağlayıcı içeren elektrokatalizörler kullanılmıştır. Katalizörlerin elektrokimyasal ve pil performans testleri gerçekleştirilmiştir.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF MODIFIED ELECTRODES FOR OXYGEN ELECTROCATALYSIS IN ENERGY CONVERSION SYSTEMS AND ZINC-AIR BATTERY APPLICATIONS.

The demand for renewable, clean, and cost-effective energy has noticeably increased in recent years. In response to this demand, research studies on electrochemical energy conversion and storage systems (EDDS) have gained prominence and are continuing to grow. A significant portion of the electrochemical reactions occurring on different working electrodes in EDDS are irreversible, slow, and difficult, leading to overvoltage during charging and discharging. Oxygen, hydrogen, hydrogen peroxide, and water redox reactions are prominent in these systems due to their frequent occurrence. Electrochemical catalysts are used to carry out these reactions in a reversible and rapid manner, aiming to reduce the overvoltage caused by polarization during charging and discharging. Since the kinetics of oxygen redox reactions, which are involved as half-reactions in fuel and metal-air cells, are quite slow, the development of oxygen electrocatalysts becomes even more crucial in such systems. Various composite materials prepared with different compounds and methods are being tried to prepare modified electrodes and catalyze these reactions.

Platinum has been used as a catalyst for the reduction of oxygen in fuel cells and metal-air batteries for a long time. However, platinum is a metal that is found in very limited quantities and therefore very expensive. Consequently, scientific studies related to fuel cells and metal-air batteries have focused on finding alternative electrocatalysts to platinum for the cathodic reduction of oxygen and developing efficient, active, and inexpensive electrode systems with these materials. Phthalocyanine complexes, which are chemically and thermally stable, are alternative electrocatalyst candidates due to their conjugated electron systems and the ability to incorporate various metals at their centers. In this thesis study, electrocatalysts containing carbon support materials modified with phthalocyanine-based polymer binders have been used. Electrochemical and battery performance tests of the catalysts have been conducted.

YENİLİK BEYANI

Oksijen indirgenme reaksiyonu için literatürdeki referans elektrokatalizör platin ve oksijen yükseltgenme reaksiyonu için referans elektrokatalizör iridyum oksite alternatif katalizörler önerilebilmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ftalosiyanin kompleksleri ile gerçekleştirilen çalışmalar bu komplekslerin oksijen elektrokatalizörü olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Bu konudaki çalışmaların sayısı giderek artmaktadır. Ancak özellikle Oksijen indirgenme reaksiyonunda platine alternatif katalizör önerilebilmesi halen mümkün olmamıştır. Ftalosiyaninlerin platine alternatif olarak kullanılabilmeleri için uygun şekilde modifiye edilmeleri gerekmektedir. Farklı metal merkezleri, ligandın farklı süstitüsyon pozisyonlarından bağlanması ve kompleksteki halka birimlerinin sayısı ile birden fazla olan halka birimlerinin yönlendirmeleri gibi modifikasyonlar ile uygun elektrokimyasal özelliklere sahip bir ftalosiyanin kompleksleri tasarlanabilir. Ancak literatürde bu alanda yapılan araştırmaların sayısı artsa da net olarak ftalosiyanin içeren platine alternatif bir katalizör önerilememiştir. Bu değişken parametrelerin oluşturduğu ihtimallerin fazlalığı nedeniyle kapsamlı bir araştırma yapılarak modifikasyonların elektrokimyasal redoks özellikleri üzerindeki etkileri net olarak ortaya konulmalıdır. Bu nedenle tez çalışmasında merkez metal etkisini net olarak ortaya koymak için redoks aktif ve inaktif metaller içeren kompleksler tasarlanmıştır. Kompleksteki halka birimi sayısının etkisini incelemek için de mononükleer ve top tipi dinükleer ftalosiyanin komplekslerinin kullanılması planlanmıştır. Bu çalışmada kullanılmış kompleksler ilk defa bu tez çalışması için tasarlanmış ve elektrokimyasal redoks özellikleri ortaya konulmuştur. Tez çalışması kullanılan özgün kompleksler nedeniyle özgündür.

Literatürde ilk defa bu tez çalışması kapsamında top tipi dinükleer komplekslerde sadece köprü uzunluğunun değiştirilmesi ile yalnızca köprü uzunluk farkına sahip iki farklı top tipi dinükleer kompleks grubu sentezlenmiş ve redoks özellikleri aydınlatılmıştır.

İlk defa bu tez çalışması kapsamında beş farklı karbon malzeme; vulkan, fulleren, grafen oksit, grafen ve timkal kullanılarak aynı ftalosiyanin kompleksleri ile farklı katalizörler hazırlanmıştır. Fulleren ve Vulkan karbon malzemeleri düşük parçacık boyutları, yüksek yüzey alanları ve yüksek iletkenlikleri ile dikkat çeken malzemelerdir. Bu malzemelerle

birlikte çalışmada işlenmemiş grafen oksit, grafen ve timkal malzemeleri kullanılmıştır. Bu karbon malzemelerin oksijen indirgenmesi reaksiyonu ve oksijen yükseltgenme reaksiyonundaki elektrokatalitik aktiviteleri kıyaslanmıştır.

Farklı redoks aktif metaller ve redoks inaktif metaller içeren mononükleer ve top tipi dinükleer kompleksler ile ilgili elektrokimyasal ve elektrokatalitik analizler literatürde yapılmış olasa da bu tez çalışmasının farkı Çinko ve Nikel redoks inaktif metalleri ile Demir, Kobalt ve Mangan redoks aktif metallerini içeren 5 adet mono nükleer ve 5 adet kısa köprülü top tipi dinükleer kompleks ile birlikte 5 farklı karbon nanodestek malzemenin (Vulkan, Fulleren, Grafen Oksit, Grafen ve Timkal) birlikte kullanılmasıyla elde edilen toplamda 50 adet farklı katalizör ile adet uzun köprülü top tipi dinükleer kompleks ile Vulkan karbon malzeme kullanılarak hazırlanan 2 adet katalizörün (toplam 54 adet) birlikte incelendiği kapsamlı ilk çalışmadır. Tüm katalizörlerin oksijen indirgenmesi reaksiyonu ve oksijen yükseltgenmesi reaksiyonu için elektrokatalitik aktiviteleri ortaya çıkarılmıştır.

İlk defa bu tez çalışması kapsamında, top tipi dinükleer komplekslerde sadece köprü uzunluğunun değiştirilmesiyle elde edilen iki farklı top tipi dinükleer kompleksin oksijen indirgenmesi ve yükseltgenmesi reaksiyonlarındaki katalitik aktiflikleri araştırılmış ve top tipi dinükleer komplekslerdeki köprü uzunluğunun elektrokatalitik aktivite üzerindeki etkisi net olarak ortaya konmuştur.

Çinko hava pil sistemlerinde katot malzemedeki ftalosiyanın elektrokatalizör olarak kullanıldığı kapsamlı bir çalışma literatürde mevcut değildir. Ftalosiyanın komplekslerinde demir ve kobalt metal merkezlerin çinko hava pil performansı üzerindeki etkisi ilk defa bu tez çalışması kapsamında ortaya çıkarılmıştır. İlk defa çinko hava pillerde fulleren ve vulkan karbon malzemeler arasında bir aktivite kıyası yapılmıştır. Mononükleer ve top tipi dinükleer komplekslerin moleküler farklılığının çinko pil performansı üzerindeki etkisi ilk defa bu tez çalışması kapsamında ortaya çıkarılmıştır. Top tipi dinükleer komplekslerdeki köprü uzunluğunun çinko hava pil performansı üzerindeki etkisi ilk defa bu tez çalışması kapsamında belirlenmiştir.

Top tipi dinükleer ftalosiyanın komplekslerindeki köprü uzunluğunun elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, elektrokatalitik özellikler ve çinko hava pil performansına

etkilerinin incelendiği başka bir çalışma mevcut değildir.

Bu sistematik ve kapsamlı araştırmalar nedeniyle tez çalışması yeni ve özgündür. Gerçekleştirilen sistematik elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, elektrokatalitik ve çinko hava pil analizleri ile ortaya konulan net bulgular literatüre önemli bir katkı sunmuştur. Özgün ve kapsamlı bu tez çalışması ilerideki araştırmalara örnek olabilecek ve yol gösterici olabilecek niteliktedir.

Bu tez çalışmasının sonuçları SCI kapsamında iki adet makale, iki farklı uluslararası konferansta iki adet bildiri ve bir adet sunum olarak yayınlanmıştır;

Makaleler:

- Şahin, S., **Akdağ, Ö.**, Orman, E. B., Odabaş, Z., & Özkaya, A. R. (2023). Electrochemical and in-situ spectroelectrochemical properties of novel (5-(tert-butyl)-2-((3,4-dicyanophenoxy)methyl)phenyl)methanolate substituted mononuclear metal phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*, 1276, 134769.
- Şahin, S., **Akdağ, Ö.**, Odabaş, Z., & Özkaya, A. R. (2024). Ball type (4-(tert-butyl)-1,2-phenylene)dimethanolate bridged dinuclear metallo phthalocyanines: Synthesis, characterization, electrochemistry, and in situ spectroelectrochemistry. *Polyhedron*, 258, 117042.

Kongre Sunumu:

- **Akdağ, Ö.**, Şahin, S., Orman, E. B., Odabaş, Z., & Özkaya, A. R. (2021). Redox and Electrocatalytic Oxygen Reducing Properties of New Dinuclear Ball-Type Phthalocyanine Complexes Involving Tertiary Butyl and Bis (methylene) bis (oxy) Bridging Moieties. 29th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Mikulov, Czech Republic.

Kongre Bildirileri:

- **Akdağ, Ö.**, Şahin, S., Orman, E. B., Odabaş, Z., & Özkaya, A. R. (2021). Redox Properties and Oxygen Electrocatalysis of Novel Mononuclear Metal Phthalocyanines Including Tertiary Butyl and Bis (methylene) bis (oxy) Bridging

groups. 29th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Mikulov, Czech Republic.

- Bilgen, E., **Akdağ, Ö.**, Şahin, S., Odabaş, Z., & Özkaya, A. R. (2024). Dinuclear Metal Phthalocyanine-Based Electrocatalysts for Oxygen Redox Processes in Electrochemical Energy Storage Systems. 7th Anatolian School of Catalysis (ASC-7). Izmir Institute of Technology, Izmir, Türkiye.

Tez çalışması kapsamında tez yazarının gerçekleştirdiği projeler;

Projeler:

- Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi;
FEN-C-DRP-120917-0545 kodlu ve 1773 ID’li” projede araştırmacı
- Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK);
118Z250 numaralı 1001 projesinde bursiyer araştırmacı
- Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK);
123Z745 numaralı 1002-A projesinde yürütücü.

SEMBOLLER

A	: Amper
°C	: Santigrat Derece
E_{1/2}	: Yarı Pik Potansiyeli
e⁻	: Elektron
E_p	: Pik Potansiyeli
ΔE_p	: Pik Potansiyel Farkı
ΔE_{1/2}	: NiPc ve ZnPc için HOMO-LUMO gap- Fe(OAc)Pc, Mn(OAc)Pc ve CoPc için yük transfer geçiş enerjisi
I_{pa}	: Anodik Pik Akımı
I_{pa}/I_{pk}	: Pik akım oranları; anodik pik akımı / katodik pik akımı
I_{pk}	: Katodik Pik Akımı
J_L	: Limit Difüzyon Akım Yoğunluğu
M	: Molar
μA	: Mikro Amper
mV	: Mili Volt
Nm	: Nanometre
V	: Volt

KISALTMALAR

Abs	: Absorbans
CA	: Kronoamperometri
CC	: Kronokulometri
Co	: Kobalt
CoPc	: Kobalt (II) Ftalosiyenin
CV	: Dönüşümlü Voltametri
DCM	: Diklorometan
DDE	: Dönen Disk Elektrot
DHDE	: Dönen Halka Disk Elektrot
DMSO	: Dimetil Sülfoksit
Fe	: Demir
Fe(OAc)Pc	: Demir (III) Asetat Ftalosiyenin
FI	: Fulleren
G	: Grafen
GO	: Grafen Oksit
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
I	: Akım
LUMO	: En Düşük Boş Moleküler Ortbita
M	: Metal
MPc	: Metalli Ftalosiyenin
Mn	: Mangan
Mn(OAc)Pc	: Mangan (III) Asetat Ftalosiyenin
Ni	: Nikel
NiPc	: Nikel Ftalosiyenin
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

Pc	: Ftalosiyanin
Pcs	: Ftalosiyaninler
Pt	: Platin
SCE	: Doymuş Kalomel Elektrot
SWV	: Kare Dalga Voltametrisi
TBAP	: Tetrabütilamonyumperklorat
THF	: Tetrahidrofur
Tm	: Timkal
UV	: Ultraviyole
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge
Vc	: Vulkan
Zn	: Çinko
ZnPc	: Çinko Ftalosiyanin

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Ftalosiyanin molekül yapısı.	18
Şekil 1.2. Top tipi Pc komplekslerinin moleküler şekilleri ve 3D yapıları.	25
Şekil 1.3. Metalloftalosiyaninlerde yapı ve substitüsyon desenleri: nonperiferik (solda), periferik (ortada) ve heksadeka substitüsyonu (sağda).....	28
Şekil 1.4. Naftalosiyanin 1, antrakasiyanin 2, süperftalosiyanin 3 ve subftalosiyanin 4.	30
Şekil 1.5. Ftalosiyanin ve subftalosiyanin dimerlerinin ve trimerlerinin yapıları (X = Cl, OPh).	31
Şekil 1.6. Ftalosiyaninlerin aza- türevleri; tetrapiridoporfirazin 9 ve 10, tetrapirazinoporfirazin 11 ve triazolftalosiyanin 12.	32
Şekil 1.7. Konjuge ftalosiyaninlerin moleküler yapısı [133].	34
Şekil 1.8. Ftalosiyaninler ve subftalosiyaninler, elektron alıcı birimler olarak.	37
Şekil 1.9. Ftalosiyaninler ve subftalosiyaninler, elektron verici birimler olarak.	39
Şekil 1.10. Kovalent olmayan ftalosiyanin-fullerene dyad örnekleri.	40
Şekil 1.11. Ftalosiyaninlerin, nonfullerenik alıcı birimlere bağlanan donör birimler olarak kullanılması.	41
Şekil 1.12. Nötr, bir elektronlu halka yükseltgenmiş ve bir elektronlu halka indirgenmiş MPc komplekslerinin enerji seviye diyagramları.	43
Şekil 1.13. DMSO çözücü sisteminde $Mn^{III}Pc$ türevlerinin $Mn^{II}Pc$ türlerine indirgenmesi [202].	44
Şekil 1.14. Dönüşümlü voltametrde uygulanan tipik bir potansiyel uyarı sinyali.	46
Şekil 1.15. Dönüşümlü voltametrde akımın tarama hızıyla değişimi.	47
Şekil 1.16. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi.	48
Şekil 1.17. DPV’de örnek bir uyarı sinyali.	51
Şekil 1.18. Örnek bir kare dalga voltamogramı.	52
Şekil 1.19. Spektroelektrokimyasal analiz deney düzeneği.	54
Şekil 3.1. MPc formundaki mononükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen) bis(oksi)) metal ftalosiyanin BMBO-MPc bileşiklerinin moleküler yapıları.	72
Şekil 3.2. M_2Pc_2 formundaki top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen) bis(metilen)bis(oksi)) metal bisftalosiyanin BMBO- M_2Pc_2 bileşiklerinin moleküler yapıları ve söz konusu yapı ile alkali ortamda öngörülen 4 elektron transferli oksijen elektrokatalizi.	72
Şekil 3.3. M_2Pc_2 formundaki top tipi dinükleer 4,4'-((((4-(tert-butyl)-1,2- fenil)bis(oksi))bis(etan-2,1-diol))bis(oksi)) metal bisftalosiyanin BOBEO- M_2Pc_2 bileşiklerinin moleküler yapıları ve söz konusu yapı ile alkali ortamda öngörülen 4 elektron transferli oksijen elektrokatalizi.	73
Şekil 3.4. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde Vc/Nf, Fl/Nf, GO/Nf, G/Nf ve Tm/Nf modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	81

Şekil 3.5. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde Vc/Nf, Fl/Nf, GO/Nf, G/Nf ve Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).....	82
Şekil 3.6. Elektrokatalitik OYR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde Vc/Nf, Fl/Nf, GO/Nf, G/Nf ve Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).....	82
Şekil 3.7. a) Mononükleer ticari Kobalt Ftalosiyanın CoPc ve Karbon destek malzeme (Vc, Fl, GO, G ve Tm) kütle yüzde oranlarını göstermektedir. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, kütlece %60:%40, %50:%50 ve %40:%60 CoPc/Karbon oranlarına sahip b) CoPc/Vc/Nf, c) CoPc/Fl/Nf, d) CoPc/GO/Nf, e) CoPc/Tm/Nf ve f) CoPc/G/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).....	84
Şekil 3.8. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, kütlece %60 CoPc ve %40 Karbon (Vc, Fl, GO, G ve Tm) oranına sahip CoPc/Vc/Nf, CoPc/Fl/Nf, CoPc/GO/Nf, CoPc/G/Nf ve CoPc/Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).....	86
Şekil 3.9. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, kütlece %50 CoPc ve %50 Karbon (Vc, Fl, GO, G ve Tm) oranına sahip CoPc/Vc/Nf, CoPc/Fl/Nf, CoPc/GO/Nf, CoPc/G/Nf ve CoPc/Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).....	87
Şekil 3.10. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, kütlece %40 CoPc ve %60 Karbon (Vc, Fl, GO, G ve Tm) oranına sahip CoPc/Vc/Nf, CoPc/Fl/Nf, CoPc/GO/Nf, CoPc/G/Nf ve CoPc/Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).....	88
Şekil 3.11. N ₂ ve O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde Pt/Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş yüzey dönüşümlü voltamogram çiftleri.....	90
Şekil 3.12. N ₂ ve O ₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde Pt/Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş yüzey dönüşümlü voltamogram çiftleri.....	91
Şekil 3.13. Mononükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) metal ftalosiyanın BMBO-MPc komplekslerinin sentezi.	94
Şekil 3.14. Mononükleer BMBO-Fe(OAc)Pc kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP ortamındaki platin çalışma elektrodu ile a) Dönüşümlü Voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs ⁻¹) b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls genişliği: 100 mV; basamak genişliği: 5 mV; frekans: 25 Hz.).	99
Şekil 3.15. Mononükleer BMBO-CoPc kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP ortamındaki platin çalışma elektrodu ile a) Dönüşümlü Voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs ⁻¹) b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls genişliği: 100 mV; basamak genişliği: 5 mV; frekans: 25 Hz.).	100
Şekil 3.16. Mononükleer BMBO-Mn(OAc)Pc kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP ortamındaki platin çalışma elektrodu ile a) Dönüşümlü Voltamogramı (tarama hızı: 0.100	

Vs ⁻¹) b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls genişliği: 100 mV; basamak genişliği: 5 mV; frekans: 25 Hz.).	102
Şekil 3.17. Mononükleer BMBO-Mn(OAc)Pc kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre a) -0.55 V, b) -1.05 V, c) -1.65 V, d) 0.70 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis Spektroelektrokimyasal ve e) Elektrokolorimetrik değişimleri.	104
Şekil 3.18. Mononükleer BMBO-NiPc kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki a) Dönüşümlü Voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs ⁻¹ , çalışma elektrodu: Pt).	
b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).	106
Şekil 3.19. Mononükleer BMBO-NiPc kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre a) -1.20 V'da b) 1.10 V'da gerçekleşen kompleksin birinci indirgenme ve yükseltgenme basamağına ait, UV-vis Spektroelektrokimyasal ve c) Elektrokolorimetrik değişimleri.	107
Şekil 3.20. Mononükleer BMBO-ZnPc kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki a) Dönüşümlü Voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs ⁻¹ , çalışma elektrodu: Pt).	
b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).	108
Şekil 3.21. Mononükleer BMBO-ZnPc kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).	109
Şekil 3.22. Mononükleer BMBO-ZnPc kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre a) -1.2 V'da b) 0.80 V'da gerçekleşen kompleksin birinci indirgenme ve yükseltgenme basamağına ait, UV-vis Spektroelektrokimyasal ve c) Elektrokolorimetrik değişimleri.	110
Şekil 3.23. a) Vulkan b) BMBO-Fe(OAc)Pc kompleksi ve c) BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf katalizörünün SEM görüntüleri, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf katalizörünün d) EDX spektrumu, e) EDS görüntü bölgesi, f) üst üste elementel haritalama görünümü, elementel g) Karbon, h) Azot, i) Oksijen ve j) Demir haritalama analizleri.	113
Şekil 3.24. a) Fulleren b) BMBO-Fe(OAc)Pc kompleksi ve c) BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörünün SEM görüntüleri, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörünün d) EDX spektrumu, e) EDS görüntü bölgesi, f) Üst üste elementel haritalama görünümü, elementel g) Karbon, h) Azot, i) Oksijen ve j) Demir haritalama analizleri.	114
Şekil 3.25. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Nf, Fl/Nf, Nf modifiye dönen (2500 devir/dakika) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri.	115
Şekil 3.26. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde BMBO-MPc/Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).	117

Şekil 3.27. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde BMBO-MPc/Fl/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).....	118
Şekil 3.28. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde a) BMBO-MPc/GO/Nf, b) BMBO-MPc/G/Nf ve c) BMBO-MPc/Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).	119
Şekil 3.29. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf ve BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).....	120
Şekil 3.30. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf ve BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	122
Şekil 3.31. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹).	124
Şekil 3.32. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde a) BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf modifiye elektrot için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi b) BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf modifiye elektrot için oluşan %H ₂ O ₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye göre).	125
Şekil 3.33. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹).	126
Şekil 3.34. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde a) BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf modifiye elektrot için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi b) BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf modifiye elektrot için oluşan %H ₂ O ₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye göre).	127
Şekil 3.35. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde; metanolsüz ortamda Pt/Vc/Nf ve metanol varlığında Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ve Pt/BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹).	128
Şekil 3.36. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde BMBO-MPc/Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).....	132
Şekil 3.37. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde BMBO-MPc/Fl/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni).	133

Şekil 3.38. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde a) BMBO-MPc/GO/Nf, b) BMBO-MPc/G/Nf ve c) BMBO-MPc/Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).	134
Şekil 3.39. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde BMBO-Fe(OAc)/Fl/Nf, BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)/GO/Nf, BMBO-Fe(OAc)/G/Nf ve BMBO-Fe(OAc)/Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	135
Şekil 3.40. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)/Fl/Nf ve BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	136
Şekil 3.41. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde BMBO-Fe(OAc)/Fl/Nf modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹).	138
Şekil 3.42. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde a) BMBO-Fe(OAc)/Fl/Nf modifiye elektrot için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi b) BMBO-Fe(OAc)/Fl/Nf modifiye elektrot için oluşan %H ₂ O ₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye göre).	139
Şekil 3.43. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde BMBO-Fe(OAc)/Fl/Nf modifiye elektrot için 400-2500 devir/dakika dönme aralığında değişik dönme hızlarında kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri.	140
Şekil 3.44. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde BMBO-Fe(OAc)/Fl/Nf modifiye elektrot için Koutecky-Levich grafiği.	140
Şekil 3.45. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde BMBO-Fe(OAc)/Fl/Nf modifiye elektrot için Koutecky-Levich grafiği ile hesaplanan transfer edilen toplam elektron sayıları (n _T).	142
Şekil 3.46. Elektrokatalitik OYR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde BMBO-MPc/Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).	144
Şekil 3.47. Elektrokatalitik OYR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde BMBO-MPc/Fl/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Zn).	145
Şekil 3.48. Elektrokatalitik OYR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde BMBO-Fe(OAc)/Fl/Nf, BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)/GO/Nf, BMBO-Fe(OAc)/G/Nf ve BMBO-Fe(OAc)/Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	148
Şekil 3.49. Elektrokatalitik OYR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde IrO ₂ /Nf, Pt/Vc/Nf, Fe(OAc)/Fl/Nf ve BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	149

Şekil 3.50. Çinko Hava Pil’de a) Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ve BMBO-CoPc/Vc/Nf’nin deşarj ve şarj polarizasyonları, b) Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf ve BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf’nin 10 mA cm ⁻² ’deki galvanostatik deşarj-şarj döngü stabilite performansları, c-e) analizler sonrası çinko anot resimleri, f) Pt/Vc/Nf, g) BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf ve h) BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ile hazırlanmış ZAB’ın açık devre potansiyelleri.	153
Şekil 3.51. Çinko Hava Pil’de spesifik kapasiteler; farklı akım yoğunluklarında a) BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, b) BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf, ve c) BMBO-CoPc/Vc/Nf, ve d) Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ve BMBO-CoPc/Vc/Nf’nin 40 mA cm ⁻² ’deki değerleri.	154
Şekil 3.52. 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) metal bisftalosiyanın BMBO-M ₂ Pc ₂ komplekslerinin sentezi.	155
Şekil 3.53. Kısa köprülü top tipi dinükleer BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).	159
Şekil 3.54. Kısa köprülü top tipi dinükleer BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).	161
Şekil 3.55. Kısa köprülü top tipi dinükleer BMBO-Co ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki a) Dönüşümlü Voltamogramı (farklı tarama hızlarında, çalışma elektrodu: Pt). b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).	163
Şekil 3.56. Kısa köprülü top tipi dinükleer BMBO-Co ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE’ye göre a) -0.80 V, b) -1.30 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis spektroeletrokimyasal değişimleri.	165
Şekil 3.57. Kısa köprülü top tipi dinükleer BMBO-Mn ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).	166
Şekil 3.58. Kısa köprülü top tipi dinükleer BMBO-Mn ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE’ye göre a) -0.45 V, b) -1.10 V c) -1.75 V d) 0.45 V e) 1.10 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis Spektroeletrokimyasal ve f) Elektrokolorimetrik değişimleri.	168
Şekil 3.59. Kısa köprülü top tipi dinükleer BMBO-Ni ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki a) Dönüşümlü Voltamogramı (farklı tarama hızlarında, çalışma elektrodu: Pt). b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).	171
Şekil 3.60. Kısa köprülü top tipi dinükleer BMBO-Ni ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE’ye göre a) -1.10 V, b) 0.90 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis spektroeletrokimyasal değişimleri.	172
Şekil 3.61. Kısa köprülü top tipi dinükleer BMBO-Zn ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki a) Dönüşümlü Voltamogramı (farklı tarama hızlarında,	

çalışma elektrodu: Pt). b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).	173
Şekil 3.62. Kısa köprülü top tipi dinükleer BMBO-Zn ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre a) -1.25 V, b) 1.0 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis spektroeletrokimyasal değişimleri.....	175
Şekil 3.63. a) Vulkan b) BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ kompleksi ve c) BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf katalizörünün SEM görüntüleri, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf katalizörünün d) EDX spektrumu, e) EDS görüntü bölgesi, f) Üst üste elementel haritalama görünümü, elementel g) Karbon, h) Azot, i) Oksijen ve j) Demir haritalama analizleri....	177
Şekil 3.64. a) Fulleren b) BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ kompleksi ve c) BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf katalizörünün SEM görüntüleri, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf katalizörünün d) EDX spektrumu, e) EDS görüntü bölgesi, f) Üst üste elementel haritalama görünümü, elementel g) Karbon, h) Azot, i) Oksijen ve j) Demir haritalama analizleri....	178
Şekil 3.65. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Nf, Fl/Nf, Nf modifiye dönen (2500 devir/dakika) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri.	179
Şekil 3.66. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde BMBO-M ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).....	182
Şekil 3.67. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde BMBO-M ₂ Pc ₂ /Fl/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).....	183
Şekil 3.68. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde a) BMBO-M ₂ Pc ₂ /GO/Nf, b) BMBO-M ₂ Pc ₂ /G/Nf ve c) BMBO-M ₂ Pc ₂ /Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).....	184
Şekil 3.69. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /GO/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /G/Nf ve BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).....	185
Şekil 3.70. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf ve BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	187
Şekil 3.71. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹).	188
Şekil 3.72. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde a) BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye elektrot için aktarılan n _t toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi. b) BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye elektrot için oluşan % H ₂ O ₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye göre).	189

Şekil 3.73. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹).....	191
Şekil 3.74. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde a) BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf modifiye elektrot için aktarılan n _t toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi. b) BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf modifiye elektrot için oluşan % H ₂ O ₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye göre).	192
Şekil 3.75. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde; metanolsüz ortamda Pt/Vc/Nf ve metanol varlığında; Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf ve Pt/BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹).	193
Şekil 3.76. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde BMBO-M ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).....	196
Şekil 3.77. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde BMBO-M ₂ Pc ₂ /Fl/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).....	197
Şekil 3.78. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde a) BMBO-M ₂ Pc ₂ /GO/Nf (M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Zn), b) BMBO-M ₂ Pc ₂ /G/Nf (M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Zn) c) BMBO-M ₂ Pc ₂ /Tm/Nf (M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn) modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	198
Şekil 3.79. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /GO/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /G/Nf ve BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	199
Şekil 3.80. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf ve BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	201
Şekil 3.81. Elektrokatalitik OYR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde BMBO-M ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).....	203
Şekil 3.82. Elektrokatalitik OYR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde BMBO-M ₂ Pc ₂ /Fl/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe, Co, Mn, Ni, Zn).	204
Şekil 3.83. Elektrokatalitik OYR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /GO/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /G/Nf ve BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	206

Şekil 3.84. Elektrokatalitik OYR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde IrO ₂ /Nf, Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf ve BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).....	207
Şekil 3.85. Çinko Hava Pil’de BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf ve Pt/Vc/Nf katalizörlerinin şarj ve deşarj performansları.....	208
Şekil 3.86. Çinko Hava Pil’de BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Fl/Nf, BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf, BMBO-Co ₂ Pc ₂ /Vc/Nf ve Pt/Vc/Nf katalizörlerinin spesifik kapasite performansları (J=40 mA cm ⁻²).....	209
Şekil 3.87. BOBEBO-M ₂ Pc ₂ formundaki uzun köprülü dinükleer top tipi metal bisftalosiyanın bileşiklerinin alkali ortamda öngörülen 4 elektron transferli oksijen elektrokatalizi (M: Fe(OAc), Co, Zn).....	211
Şekil 3.88. BMBO-M ₂ Pc ₂ formundaki kısa köprülü dinükleer top tipi metal bisftalosiyanın bileşiklerinin alkali ortamda öngörülen 4 elektron transferli oksijen elektrokatalizi (M: Fe(OAc), Co, Zn).	212
Şekil 3.89. BOBEBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerin katot modifikasyonu.	212
Şekil 3.90. Uzun köprülü top tipi dinükleer 4,4'-((((4-(tert-butyl)-1,2-fenil)bis(oksi)) bis(etan-2,1-diol))bis(oksi)) metal ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi.....	214
Şekil 3.91. BOBEBO-Co ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki a) dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs ⁻¹) b) kare dalga voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).....	216
Şekil 3.92. BOBEBO-Zn ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁴ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki kare dalga voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).....	217
Şekil 3.93. BOBEBO-Co ₂ Pc ₂ kompleksinin (5.00 x 10 ⁻⁵ M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE’ye göre -1,25 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis spektroeletrokimyasal değişimleri b) indirgenme davranışına ait kromatisite diyagramı.	218
Şekil 3.94. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş a) 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde b) metanollü ve metanolsüz 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltilerinde modifiye dönen camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).	219
Şekil 3.95. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde a) BOBEBO-Fe ₂ Pc ₂ /Vc/Nf b) BOBEBO-Co ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye dönen camısı karbon disk elektrotlar ile farklı elektrot dönme hızlarında kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri. ..	220
Şekil 3.96. O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde elektrokatalitik a) OİR için, b) OYR için modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).....	221
Şekil 3.97. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde a) BOBEBO-Fe ₂ Pc ₂ /Vc/Nf b) BOBEBO-Co ₂ Pc ₂ /Vc/Nf modifiye dönen camısı karbon disk elektrotlar ile farklı elektrot dönme hızlarında kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri. ..	222

Şekil 3.98. Çinko Hava Pil’de Pt/Vc/Nf, BOBEBO-Fe ₂ Pc ₂ /Vc/Nf, BOBEBO-Co ₂ Pc ₂ /Vc/Nf ve BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf ve katalizörlerinin şarj ve deşarj performansları.	223
Şekil 3.99. Çinko Hava Pil’de Pt/Vc/Nf, BOBEBO-Fe ₂ Pc ₂ /Vc/Nf ve BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf katalizörlerinin spesifik kapasite performansları (J=5, 40, 50 mA cm ⁻²).	224
Şekil 3.100. Çinko Hava Pil’de BMBO-MPc ve BMBO-M ₂ Pc ₂ kodlu kompleks içeren katalizörler ve Pt/Vc/Nf katalizörünün spesifik kapasite performansları (J=40 mA cm ⁻² , M= Fe(OAc) ve Co).	234



TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. ZAB deşarj ve şarj reaksiyonları.	10
Tablo 2.1. Tez çalışmasında kullanılan komplekslerin sınıflandırılması.	59
Tablo 2.2. Çalışmalar için kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri.	60
Tablo 3.1. Asidik ve bazik ortamlarda farklı elektron transfer mekanizmaları üzerinden oksijen indirgenme ve oksijen yükseltgenme reaksiyon mekanizmaları.	69
Tablo 3.2. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre ticari CoPc kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	86
Tablo 3.3. Azot ve Oksijen ile doygun asidik ve bazik elektrolit ortamlarında Pt/Vc/Nf katalizörünün modifiye yüzey dönüşümlü voltamogramları ile elde edilmiş yüzey redoks özellikleri.	90
Tablo 3.4. DMSO/TBAP ve DCM/TBAP çözelti ortamlarındaki mononükleer metal ftalosiyanin BMBO-MPc komplekslerinin elektrokimyasal analizleri [117].	97
Tablo 3.5. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre BMBO-MPc kodlu ftalosiyanin kompleksleri ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri [210].	116
Tablo 3.6. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre BMBO-Fe(OAc)Pc kodlu ftalosiyanin kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	119
Tablo 3.7. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre Pt/Vc/Nf katalizörü, BMBO-Fe(OAc)Pc kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	121
Tablo 3.8. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre BMBO-MPc kodlu ftalosiyanin kompleksleri ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	131
Tablo 3.9. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre BMBO-Fe(OAc)Pc kodlu ftalosiyanin kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	134
Tablo 3.10. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre Pt/Vc/Nf katalizörü, BMBO-Fe(OAc)Pc kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	136

Tablo 3.11. Bazik ortamda OİR için BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörüne ait Koutecky-Levich grafiği kullanılarak elde edilen parametreler.....	142
Tablo 3.12. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o) ve $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre BMBO-MPc kodlu ftalosiyanin kompleksleri, farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri [210].	144
Tablo 3.13. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre BMBO-Fe(OAc)Pc kodlu ftalosiyanin kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri.	147
Tablo 3.14. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre IrO_2/Nf , $Pt/Vc/Nf$ katalizörleri ve BMBO-Fe(OAc)Pc kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri.	149
Tablo 3.15. DMSO/TBAP ve DCM/TBAP çözelti ortamlarında top tipi dinükleer metal bisftalosiyanin BMBO- M_2Pc_2 komplekslerinin elektrokimyasal analizleri [57].	157
Tablo 3.16. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre BMBO- M_2Pc_2 kodlu ftalosiyanin kompleksleri ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	181
Tablo 3.17. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kodlu ftalosiyanin kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	185
Tablo 3.18. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre $Pt/Vc/Nf$ katalizörü, BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri. .	186
Tablo 3.19. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre BMBO- M_2Pc_2 kodlu ftalosiyanin kompleksleri ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri [227].	195
Tablo 3.20. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kodlu ftalosiyanin kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	199
Tablo 3.21. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre $Pt/Vc/Nf$ katalizörü, BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri. .	200

Tablo 3.22. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre BMBO- M_2Pc_2 kodlu ftalosiyanin kompleksleri, farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri [227].	202
Tablo 3.23. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kodlu ftalosiyanin kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri.	205
Tablo 3.24. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre IrO_2/Nf , $Pt/Vc/Nf$ katalizörleri ve BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri.	207
Tablo 3.25. Uzun köprülü top tipi dinükleer metal bisftalosiyanin BOBEBO- M_2Pc_2 komplekslerinin DMSO/TBAP çözelti ortamında elektrokimyasal analizleri.	215
Tablo 3.26. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre $Pt/Vc/Nf$ katalizörü, BMBO- $Fe(OAc)Pc$ ve BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	231
Tablo 3.27. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre $Pt/Vc/Nf$ katalizörü, BMBO- $Fe(OAc)Pc$ ve BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.	232
Tablo 3.28. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre IrO_2/Nf , $Pt/Vc/Nf$ katalizörleri, BMBO- $Fe(OAc)Pc$ ve BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri.	233

1. GİRİŞ

1.1. Enerji ve Enerji Kaynakları

Enerji, teknolojideki hızlı gelişme ve artan nüfus ile birlikte günümüzde dünya genelinde önemli bir olgu haline gelmekle birlikte ekonomik ve sosyal kalkınma ile yaşam kalitesinin artırılması için hayati öneme sahiptir [1]. Uygun maliyetli ve sürdürülebilir enerji üretimi ekonomik büyüme ve gelişmekte olan ülkelerde yaşam kalitesinin iyileşmesi için kritik bir faktördür. Enerji üretimi ve kullanımı, çevresel sorunlarla doğrudan bağlantılıdır, bu nedenle enerji ve çevre kavramları sıkı bir ilişki içindedir [2]. Artan insan nüfusu, enerji kaynaklarımızın büyük bir kısmını oluşturan kömür, petrol ve doğalgaz gibi yakıtların kullanımını artırarak çevre kirliliğini hızla artırmaktayken bu geleneksel enerji kaynakları hızla tükenmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre, 2035 yılına kadar küresel fosil yakıt talebinin %33 artması bekleniyor. Fosil yakıtların yakılması, sera gazı emisyonları, hava kirleticiler ve partikül madde üreterek sağlık için tehdit oluşturmaktadır. Yenilenemez fosil yakıtların yakılmasıyla yıllık 21,3 milyar ton CO₂ üretilmekte ve doğal temizleme süreçleri emisyonları tamamen kontrol edememektedir. 2050 yılına kadar 87 gigaton CO₂ eşdeğeri artış olacağı, bunun da küresel iklim değişikliği etkilerini hızlandıracağı öngörülmektedir. Fosil yakıtların payı 2021'de %78,9 iken 2023'te küresel enerji tüketiminde %82'lik bir paya sahip olmuştur [3]. Ayrıca, dünya endüstriyel ekonomisi büyük ölçüde fosil yakıtlara dayanmaktadır. Fosil yakıtların artan kullanımının yol açtığı iklim değişikliği ve küresel ısınma gibi çevresel sorunlar hem kısa hem de uzun vadeli etkiler yaratmaktadır [4]. Sınırlı kaynakları ve çevreyi kirletmeleri nedeniyle fosil yakıtlar yerine yenilenebilir, temiz ve maliyet etkin enerji talebi belirgin bir şekilde artmıştır [5, 6].

Bu nedenlerle, toplumsal ihtiyaçlar ile sürdürülebilir kalkınma ve büyüme arasındaki dengeyi sağlamak için fosil yakıtların kademeli olarak yenilenebilir yakıtlarla değiştirilmesi gerekmektedir. Petrol, doğalgaz ve kömür kullanımına alternatif olarak nükleer enerji düşünülse de yıllar içinde gerçekleşen nükleer kazalar ve nükleer enerji üretimi sonucu ortaya çıkan nükleer atıkların çevreye olan zararları nedeniyle bu enerji kaynağı alternatif olamamıştır. Güneş enerjisi, rüzgâr enerjisi, hidroelektrik enerji, jeotermal enerji ve biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları alternatif olarak düşünülmektedir.

Ancak yenilenebilir enerji kaynaklarının sürdürülebilirlik problemleri vardır. Yenilenebilir enerji kaynaklarını tek başına kullanmak yerine üretilen enerjiyi depolayan ve dönüştürebilen sistemler kullanmak sürdürülebilirlik problemlerini ortadan kaldırabilir [7].

1.2. Enerji Dönüştürme ve Depolama

Enerji farklı kaynaklardan elde edilebilir ve farklı türlere dönüştürülebilir. En yaygın kullanılan yöntem enerji kaynağı olarak kullanılan fosil yakıtlardan ısı enerjisi elde ederek bu enerjiyi çeşitli teknolojilerle elektrik enerjisine ve kinetik enerjiye dönüştürmektir. Gelişen teknoloji sayesinde elde edilen enerji farklı türlere dönüştürülebilir ve hatta depolanabilir. Günümüzde artan enerji ihtiyacı ve çevre kirliliği sebebiyle kullanılan son enerji türünden bağımsız olarak yenilenebilir, yeşil ve sürdürülebilir ilk enerji kaynaklarının üretime katılması gerekmektedir. İlk ve son enerji türleri arasında ise enerjinin farklı formlara dönüştürülmesi ve depolanması zorunludur. Geleneksel yöntemlerde gözlenen başlıca dezavantajlar; yüksek maliyet, düşük güvenilirlik, düşük dönüşüm verimliliği, yavaş tepki süresi, kötü güç kalitesi, hantal boyut veya düşük güç yoğunluğu ve aşırı çevre koşullarına karşı daha az toleranstır. Bu nedenle etkili ve verimli enerji dönüştüren ve depolayan sistemlere ihtiyaç vardır [8]. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin, depolanmasına ve dönüştürülmesine imkan vererek, sürdürülebilir ve daha etkin bir şekilde kullanılmasını sağlayan elektrokimyasal enerji dönüştüren ve depolayan sistemler son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir [9]. Fosil yakıtlardan yeşil enerji kaynaklarına geçiş, sürdürülebilir enerji kullanımı için büyük önem taşımakta olup, daha sürdürülebilir bir gelecek sağlamak için elektrokimyasal enerji dönüştüren ve depolayan sistemler bu süreçte kritik bir rol oynamaktadır [10]. Elektrokimyasal enerji dönüştüren ve depolayan sistemler geleneksel enerji kaynaklarına kıyasla yüksek verimlilik, düşük emisyon, esneklik ve ölçeklenebilirlik gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır [11]. Yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik enerjisi kimyasal enerji olarak depolanabilir ya da bu elektrik enerjisi ile hidrojen üretilerek elde edilmiş olan enerji hidrojen olarak depolanabilir. Bu sistemler sayesinde güneş enerjisinden elde edilen elektrik gece kullanılabilir, rüzgar enerji üretim teknikleri ile elde edilen enerji rüzgar gücü zayıflayıp üretim durduktan sonra kullanılabilir [12-14]. Böylelikle yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilir enerji üretimi için etkin bir

şekilde kullanılabilir. Farklı kullanım amaçları doğrultusunda enerji dönüştüren ve depolayan elektrokimyasal sistemler tasarlanabilir. Bu sistemler enerjiyi farklı formlara dönüştürmek veya depolamak için elektrokimyasal reaksiyonları kullanan cihazlardır. Bu cihazlar, yenilenebilir enerji üretimi, ulaşım ve taşınabilir elektronikler gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [15].

1.3. Enerji Dönüştürme ve Depolama Türleri

1.3.1. Elektrik enerjisi dönüştürme ve depolama

Enerji fosil yakıtlar, güneş, rüzgâr, gelgitler veya biyo-kütle gibi kaynaklardan çeşitli teknolojik yöntemlerle üretilir ve farklı türlere dönüştürülebilir. Çeşitli kaynaklarda depolanmış enerjinin kullanılabilmesi için genel olarak ikincil veya ara tür olan elektrik enerjisi üretilir, kullanılır, depolanır ve farklı türlere dönüştürülür. Elektrik enerjisi çeşitli enerji kaynaklarından üretilir ve farklı enerji türlerine dönüştürülebilir. Elektrik enerjisi geleneksel yöntemlerle diğer enerjilerden üretilirken ve başka formlara dönüştürülürken düşük dönüşüm verimliliği söz konusudur [8]. Bu sistemlerin veriminin artırılması ve maliyetlerinin düşürülmesi gerekmektedir.

Elektrik enerjisi pozitif ve negatif yükleri fiziksel olarak ayırarak elektrik depolayan süperkapasitörler sayesinde depolanabilir [16]. Yükleri depolayan ve bir yalıtkanla ayrılmış iki paralel plakadan oluşurlar. Pozitif plaka bir akım toplayıcı işlevi görür ve plakalar gözenekli yapıdadır. Yalıtkan bir ayırıcı görevi görür ve elektrolit ile çevrilidir. Pozitif elektrotta uygulanan potansiyel, elektrolitteki negatif iyonları çekerken, negatif elektrotta oluşan potansiyel pozitif iyonları çeker. Böylelikle elektriksel yükler bir dielektrik malzeme (genellikle elektrotlar) üzerinde depolanır. Süperkapasitörler elektrotlarda kimyasal varyasyonların olmaması nedeniyle genellikle uzun bir yaşam döngüsüne sahiptirler. Ancak düşük enerji yoğunluğu problemleri vardır. Süperkapasitörlerin güç yoğunluğu, yükler elektrotlarda fiziksel olarak depolandığı için pillerinkinden önemli ölçüde daha yüksektir [8]. Süperkapasitörler, özellikle daha yüksek güç gerektiğinde, tamamlayıcı veya alternatif çözümler olarak hizmet ederler. Süperkapasitör malzemeleri üzerinde gerçekleştirilen bilimsel araştırmalar, enerji depolama kapasitesini ve stabiliteyi artırmak için

nanomalzemeler, iletken polimerler ve hibrit yapılarının incelenmesini içerir. Bu araştırmalar, taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli araçlar gibi potansiyel uygulamalar için enerji taleplerinin arttığı bir dönemde kullanılmak üzere geniş bir yelpazeye hitap etmeyi amaçlamaktadır [17].

1.3.2. Elektrokimyasal enerji dönüştürme ve depolama

İklim değişikliği endişeleri ve sürdürülebilir enerji üretimi ihtiyacına çözüm olarak görülen yenilenebilir enerji kaynaklarına küresel enerji geçişi elektrokimyasal enerji dönüştürme ve depolama teknolojilerini önemli bir şekilde ön plana çıkarmıştır [7, 18]. Güneş ve rüzgâr enerjisi gibi aralıklı yenilenebilir kaynakların dünya çapında elektrik şebekelerine dahil olması arttıkça, bu kaynaklardan elden edilen enerjiyi verimli bir şekilde depolama ve dağıtma yeteneği kritik hale gelmektedir [12, 13]. Çünkü fotovoltaik ve rüzgar enerjisi aralıktır, değişkendir ve kararsızdır, bu nedenle doğrudan elektrik şebekesine entegrasyonları, enerji sisteminin güvenilirliğini tehlikeye atacaktır [19].

Büyük ölçekli ve uzun süreli enerji depolama sağlama yeteneğine sahip olan yakıt pilleri, metal-hava pilleri, akış pilleri, lityum iyon pilleri, fotoelektrokimyasal hücreler, elektrolizörler gibi elektrokimyasal sistemler umut verici çözümler sunmaktadır [10, 14, 20, 21]. Elektrokimyasal depolama sistemleri, coğrafi sınırlamaları olmaması, kompakt yapısı ve ekonomik uygulanabilirliği nedeniyle umut verici bir enerji depolama teknolojileri olarak kabul edilmektedir [22]. Ayrıca bu sistemler diğer yenilenebilir enerji formlarının verimli dönüşümünü de sağlayabilir. Örneğin, düşük sıcaklık ısı enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren termal olarak rejeneratif piller [23] ve organik maddelerin kimyasal enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek için mikroorganizmaları kullanan mikrobiyal yakıt pilleri buna örnek verilebilir [22, 24, 25].

1.4. Elektrokimyasal Enerji Dönüştürme ve Depolama Sistemleri

1.4.1. Yakıt pili sistemleri

Yakıt pilleri, dış kaynaktan gelen reaktanları enerji kaynağı olarak kullanarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek çalışırlar [26]. Yakıt pili elektrolitte reaksiyona girerken anottaki yakıt ve katottaki oksidanın elektrik üretmesini sağlar. Elektrik üretimi

sürecinde, reaktanlar yakıt hücresine akar, reaksiyonun ürünleri ise dışarı çıkar. Yakıt pili kullanımının avantajları arasında uzun ömür, güvenilirlik, yüksek verimlilik, daha az emisyon, sessiz çalışma ve atık ısının geri kazanılabilmesi yer alır. En popüler türlerinden biri, yakıt olarak hidrojen kullanan hidrojenli yakıt hücresidir. Bu tür, hidrojenin kirletici olmaması ve diğer yakıtlara kıyasla en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması ve hücre reaksiyonunun nihai ürününün su olması nedeniyle avantajlıdır. Bir yakıt pilinin verimliliği, ondan çekilen güç miktarına doğrudan bağlıdır, yani çekilen güç arttıkça, yakıt pilinin verimliliği düşer. Ayrıca, reaktanlar tükenmeden önce yeniden doldurulmalıdır, bu da elektrikli araçlarda bir yakıt tankı taşıma gerekliliği doğurur ve pek pratik değildir. Yakıt pillerinin yanıt süresi, bataryalar ve süperkapasitörlere kıyasla nispeten daha uzun olup, aynı zamanda geleneksel sistemlerin yaklaşık 5 katı kadar pahalıdır; bu da teknolojik olarak uygulanabilir olmasına rağmen, elektrikli araçlarda kullanımını zorlaştırmaktadır [8].

Hidrojen yakıt pilleri, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürerek çalışır, bu süreç dışarıdan sağlanan oksijen ve hidrojenle gerçekleştirilir. Hidrojen yakıt hücrelerinde, asidik koşullarda sağlanan hidrojen anot üzerine yüklenen katalizörler üzerinde hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR) yoluyla hidrojen iyonlarına yükseltgenir ve elektronlar üretilir. Üretilen elektronlar dış bir devre aracılığıyla katoda doğru hareket ederken elektrik enerjisi üretilir. Elde edilen hidrojen iyonları elektrolit aracılığıyla katoda doğru göç eder. Katoda sağlanan oksijen, transfer edilen hidrojen iyonları ve elektronlarla oksijen indirgenme reaksiyonu ile suya indirgenir [16, 26]. Bu işlemin tersi sırasında elektrokimyasal su parçalaması yani suyun elektrolizi olayı gerçekleşir. Bunun için bir elektrik güç kaynağı su içindeki iki elektroda bağlanır. Hidrojen, hidrojen yükseltgenme reaksiyonu (HYR) yoluyla katotta oluşurken, oksijen ise oksijen yükseltgenme reaksiyonu (OYR) ile anotta üretilir [1]. Ayrıca, hidrokarbonlar ve alkol gibi yakıtlar ile klor ve oksitlerinin oksidan olarak kullanıldığı yakıt ve oksidan kombinasyonları içeren yakıt pilleri de kullanılmaktadır [8].

1.4.1.1. Proton değişim membranlı yakıt pilleri (PEMFC)

Proton Değişim Membranlı Yakıt Pilleri (PEMFC), yirmi birinci yüzyılda temiz ve verimli enerji üretimi için umut verici bir teknoloji olarak görülmektedir. PEMFC'ler bir katot, bir

anot ve bir elektrolit membranından oluşur. Hidrojen ve oksijeni elektrokimyasal olarak elektrik enerjisine, ısıya ve suya dönüştürürler. Bu elektrokimyasal reaksiyon, membran-elektrot biriminde gerçekleşir. Membran-elektrot birimi bir iyon iletken polimer membranın, her biri bir gaz difüzyon tabakası ve aktif katalizör tabakası içeren anot ve katot olmak üzere iki elektrot arasında sandviç şeklinde yerleştirilmesiyle oluşur. Anotta, hidrojen protonlar ve elektronlara ayrılır. Proton değişim membranı, protonların anottan katoda geçmesine izin verirken, elektronlar bir harici devre üzerinden zorlanarak katoda iletilir. Katotta, elektronlar, membranı geçen protonlar ve oksijenle birleşerek ısı üretilir ve yan ürün olarak su oluşur [27, 28].

Çalışma sıcaklığına bağlı olarak iki farklı türe ayrılabilir. Düşük sıcaklıklı proton değişim membranlı yakıt hücresi (LT-PEMFC) 60–80 °C aralığında çalışır. Yüksek sıcaklıklı proton değişim membranlı yakıt hücresi (HT-PEMFC) 110–180 °C aralığında çalışır. LT-PEMFC’lerde kullanılan standart elektrolit malzeme, 1960’larda uzay uygulamaları için DuPont tarafından üretilen ve genellikle Nafyon olarak adlandırılan perflorlu polimer, tamamen florlanmış teflon bazlı bir malzeme kullanılmaktadır. Perflorlu yapı kimyasal ve termal kararlılık sağlamaktadır. HT-PEMFC’lerde ise Nafyon veya fosforik asit ile doplanmış Polybenzimidazole (PBI) kullanılması mümkündür. Katalizör olarak LT-PEMFC için platin, HT-PEMFC için ise platin-rutenyum kombinasyonu kullanılır. Elektriksel verimlilik, LT-PEMFC’lerde yaklaşık %40–60, HT-PEMFC’lerde ise yaklaşık %50–60 oranındadır [27].

Güncel PEMFC teknolojisi, yalnızca tamamen nemlendirilmiş koşullarda etkili bir şekilde çalışan pahalı perflorlu proton değişim membranlarına (PEM’ler) dayanmaktadır. Nafyon ile ilgili iki sorun, alternatif PEM malzemelerinin geliştirilmesi için araştırmaları teşvik etmiştir. Bunlardan biri, Nafyon’un pahalı olduğu algısıdır. İkincisi ise, düşük nem seviyelerinde proton iletkenliğinin önemli ölçüde azalmasıdır. Bu durum, doğrudan 100 °C’nin üzerinde çalışması gereken ve atmosfer basıncına yakın sistem basıncıyla çalışan birimlerde nafyon membranlarının kullanılmasını engeller. Bu sorunları çözmek için, son on yılda modifiye kompozit PEM’ler ve düşük maliyetli perflorlanmamış PEM’ler üretme konusunda yoğun bir çaba sarf edilmiştir. PEM’ler üç kategoriye ayrılabilir; modifiye nafyon kompozit

membranlar, fonksiyonel hale getirilmiş flor içermeyen membranlar ve bu gruptaki kompozit membranlar ve asit-baz kompozit membranlar. Ayrıca, kompozit membran bağlamında çeşitli inorganik katkı maddeleri de kullanılarak maliyet azaltılabilir ve daha geniş operasyonel koşullar altında performans sergileyen membranlar üretilebilir. En yaygın kullanılan inorganik katkı sınıfları metal oksitler, heteropoliasitler ve katmanlı fosfatlardır. PEM'ler için arzu edilen genel özellikler; yüksek termal stabilite, geniş bir bağıl nem ve sıcaklık aralığında yüksek proton iletkenlikleri, yüksek mekanik direnç, yüksek kimyasal stabilite, düşük reaktan geçirgenliğidir [28].

1.4.1.2. Doğrudan metanol yakıt pilleri (DMFC)

Yakıt pillerinin kullanımı, özellikle büyük bir enerji/güç oranında ve yüksek verimlilikte elektrik gerektiğinde oldukça avantajlıdır. Ancak bu durumda, hidrojenin nispeten düşük enerji yoğunluğu, yüksek basınçlı veya sıvı hidrojen depolama seçenekleri dikkate alınsa bile, yakıt depolama için büyük hacim gereksinimlerine yol açmaktadır. Pratik açıdan bakıldığında, sıvı bir yakıttan doğrudan elektrik enerjisi sağlayan bir yakıt hücresi sistemi son derece arzu edilir olacaktır. Metanolün doğrudan sıvı oksidasyonlu bir yakıt hücresi için yakıt olarak kullanımı, 1950'lerde Kordesch ve Marko tarafından keşfedilmiştir. O zamandan beri, metanolün elektrokatalitik oksidasyonuna büyük bir ilgi duyulmaktadır, çünkü metanol, doğrudan metanol yakıt hücresinde (DMFC) tamamen karbondioksit oksitlenebilen en basit alkoldür ve bu sayede maksimum teorik enerji yoğunlukları sağlanır ($6,1 \text{ kWh kg}^{-1}$ veya $4,8 \text{ kWh dm}^{-3}$) [29]. DMFC'nin en büyük avantajı, metanolün sıvı bir yakıt olmasıdır; bu, hidrojenle karşılaştırıldığında daha kolay taşınmasını ve depolanmasını sağlar. Ayrıca, metanol, doğal gazın metan buhar reformasyonu ile düşük maliyetle ($\sim 0,2 \text{ ABD\$/litre}$) büyük miktarlarda üretilmektedir, bu da onu kimya endüstrisi için önemli bir ürün haline getirmektedir. Aynı zamanda temiz hidrojen kullanılarak CO_2 'nin indirgenmesi yoluyla da elde edilebilir. Toksisitesi nispeten düşüktür ve kaynama noktası ($\sim 65^\circ\text{C}$) onu çoğu kullanım için sıvı halde tutar. Proton değişim membranının geliştirilmesi, düşük konsantrasyonlu CO içeren bir reforme gazı elde etmek için bir yakıt işleyiciye ihtiyaç duyulmasını ortadan kaldırarak DMFC sistemlerini büyük ölçüde basitleştirmiştir ($<10 \text{ ppm}$, aksi takdirde platin bazlı elektrot katalizörlerini ciddi şekilde zehirleyebilir) [30]. Metanolün doğrudan

elektrokimyasal dönüşümü, oda sıcaklığında bile gerçekleştirilebilir; hatta DMFC'lerin donma noktası altındaki sıcaklıklarda çalıştırılabildiği bildirilmiştir. Metanolün bir yakıt pilinde doğrudan elektrokimyasal oksidasyonunun, anot katalizörünün yüzeyinde CO içeren türlerin oluşumuna yol açtığı kolaylıkla anlaşılabilir. Bu durum, yüksek aşırı gerilimlere ve artan katalizör ihtiyacına neden olur. Ayrıca, metanolün anottan katot tarafına taşınması, karışık bir potansiyel oluşumuyla gerilim kayıplarına ve azalan kolombik verimliliğe yol açar. Sistemin basitliği nedeniyle, DMFC'ler özellikle taşınabilir elektronik cihazlar ve küçük ölçekli uygulamalar için verimli enerji kaynaklarıdır. Çalışma durumundaki DMFC sistemleri, enerji yoğunlukları yaklaşık 400 Wh kg⁻¹ veya 500–800 Wh L⁻¹ olan Li-ion pillerle rekabet edebilir [31]. DMFC'lerin enerji yoğunluğu ise Li-ion pillerden 2 ila 3 kat daha yüksektir. DMF kullanımı, metanolün doğrudan elektrokimyasal oksidasyonu için daha basit bir sistem konfigürasyonu sunması nedeniyle düşük güç uygulamalarında tercih edilir. Buna karşılık, sistem boyutu, hacmi ve verimlilik dikkate alındığında, yüksek güç uygulamalarında metanolün hidrojene dönüştürülmesi daha avantajlı görünmektedir. Yüksek ve düşük güç uygulamaları arasında kesin bir sınır olmamakla birlikte, kilovat seviyesinde ve üzerindeki elektrik gücü sağlayan sistemlerin genellikle bir gaz işleyici ile, kilovattın altındaki elektrik gücü sağlayan sistemlerin ise DMFC olarak inşa edilmesi daha uygundur [30, 32]. Bir DMFC metanolü oksitlemek için katalitik bir anottan ve oksijeni indirgemek için katalitik bir katottan oluşur. Bu iki elektrot, üretilen karbondioksiti engellemek amacıyla tercihen asidik bir elektrolit olan iyonik bir iletken ile ayrılmıştır. Son dönemde, sıvı metanolün doğrudan proton değişim membranlı yakıt pilinin anot bölmesine beslenmesinde büyük ilerlemeler kaydedilmiştir. Bu sistemde, proton iletken membran, örneğin nafyon, hem asidik bir ortam hem de iki elektrot bölmesi arasında bir ayırıcı görevi görür. Teknik elektrotlarda yüksek katalizör yüklemesi nedeniyle, formaldehit veya formik asit gibi ara ürünler, hem in-situ spektroskopik yöntemlerle hem de düz model yüzeylerden alınan ürün analizleriyle tanımlanmıştır. Bu ara ürünler, gözenekli elektrot ağı içinde daha ileri oksidasyona uğrar [30, 33].

1.4.2. Metal hava pilleri

Artan enerji krizleri ve kirlilik sorunları göz önüne alındığında, gelişmiş enerji dönüşüm ve depolama sistemleri hayati önem taşımaktadır [34]. Enerji depolama ve dönüştürme sistemlerinden metal-hava pillerinde gerçekleşen reaksiyonlar oksijen yükseltgenme reaksiyonu ve oksijen indirgeme reaksiyonudur. Bu reaksiyonlar, metal-hava bataryalarında deşarj/şarj sırasında aynı elektrot üzerinde gerçekleşir ve bu elektroda çift fonksiyonlu elektrot denilir. Metal-hava pillerinde atmosferik oksijen kullanılır ve enerji yoğunlukları bu nedenle yüksektir. Çinko, alüminyum ve magnezyumu anot olarak kullanan, sulu alkali çözeltilerle uyumlu olan çinko-hava (Zn-Air), magnezyum-hava (Mg-Air) ve alüminyum-hava (Al-Air) bataryalarının teorik kapasitesi, lityum-iyon bataryaların (LIB'ler) 11 katıdır. Ancak bu bataryalar, yüksek polarizasyon nedeniyle düşük voltajlara ve dolayısıyla düşük yük yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca, alkali elektrolitlerde şarj edilmesi zordur [35]. Metal-hava bataryalarının uygulamalarında hala enerji verimliliği ve güç yoğunluğunun artırılması gerekmektedir. Bu durum, oksijen elektrotlarında gerçekleşen OYR ve OİR süreçlerindeki yavaş kinetiklerden kaynaklanır. Genel olarak, enerji yoğunluğu ve deşarj kapasitesi katot malzemesine bağlıdır [36].

1.4.2.1. Çinko hava pilleri

Çinko hava Piller (ZAB'ler), uygun çalışma koşulları, doğal güvenlik özellikleri ve 1086 Wh kg⁻¹ gibi mükemmel teorik enerji yoğunluğu nedeniyle en iyi teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir [37]. ZAB'ler, yüksek enerji yoğunluğu, mükemmel güvenlik, düşük maliyet ve çevre dostu özellikleriyle öne çıkar [38]. Hacimsel enerji yoğunluğu değeri yüksektir çünkü ZAB'lerin alkali bir elektrolitteki elektrokimyasal reaksiyonu nedeniyle 2e⁻ içerir; bu, -0.763V, yani tipik bir hidrojen elektroduna kıyasla çinkonun nispeten yüksek redoks potansiyeli sayesinde mümkündür [39]. Metalik çinko, alkali elektrolitlerdeki kararlılığı nedeniyle daha iyi şarj performansı sergiler ve teorik enerji yoğunluğu LIB'lerin dört katıdır. Çinko-hava bataryaları, yüksek geri dönüşüm oranı, sulu elektrolit sistemi, düşük maliyet, kolay işlenebilirlik, güvenlik, yavaş kendi kendine deşarj ve yüksek enerji yoğunluğu gibi avantajlara sahiptir. ZAB'lar kolay işlenebilmeleri, enerji yoğunluk değerlerinin yüksek olması, sulu elektrolit sistemlerinin düşük maliyetli, güvenli ve yavaş

kendi kendine deşarj olmaları nedeniyle giderek daha fazla ilgi görmektedirler. ZAB'lerin hava katodunda şarj ve deşarj sırasında OİR ve OYR gerçekleşir. Sulu ZAB'lerde genellikle alkali elektrolitler kullanılır ve olası OYR ve OİR mekanizmaları alkali elektrolitler bağlamında ele alınır [40].

Tablo 1.1. ZAB deşarj ve şarj reaksiyonları.

Proses	Elektrotlar	Reaksiyonlar	^a E ⁰ (SHE göre)	No	Ref.
Deşarj	Anot	$Zn + 4OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$	-1.25 V	(1)	[41]
		$Zn(OH)_4^{2-} \longrightarrow ZnO + H_2O + 2OH^-$	-	(2)	
	Katot	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$	+0.4 V	(3)	
	Toplam Reaksiyon	$2Zn + O_2 \longrightarrow 2ZnO$ $E^0_{cell} = E^0_{cathode} - E^0_{anode}$	+1.65 V	(4)	
	Yan Reaksiyon	$Zn + 2H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + H_2$	-	(5)	
Şarj	Anot	$ZnO + H_2O + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-}$	-	(6)	
		$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^- \longrightarrow Zn + 4OH^-$	-	(7)	
	Katot	$4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$	-	(8)	
	Toplam Reaksiyon	$2ZnO \longrightarrow 2Zn + O_2$	-	(9)	

^a: E⁰=Standart elektrot potansiyeli.

Tablo 1.1 çinko hava pillerde şarj ve deşarj sırasında gerçekleşen reaksiyon basamaklarını göstermektedir. Çinko hava pilleri teorik 1.65 V potansiyele sahiptir. Hava elektrotlarında, OYR ve OİR reaksiyonları için aşırı potansiyel değerleri yüksektir ve bu durum, teorik ve gerçek değerler arasında önemli bir fark yaratır. Deşarj ve şarj sırasında oluşan büyük voltaj farkı, ZAB'lerin düşük enerji verimliliğinin (%55–65) temel nedenidir [42]. Bir ZAB sistemi, elektrolit, hava katodu ve metalik çinko anot olmak üzere üç bileşenden oluşur. Sulu elektrolit, ortamdaki CO₂'ye karşı duyarlıdır; çinko anodu kolayca oksitlenir ve geleneksel basit pil yapısının bağıl nemi sorun oluşturur. Bu problemler, ZAB'lerin gündelik uygulamalarda kullanımını engellemektedir. Araştırmacılar, güvenilir bir çıktı ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip pil teknolojisi oluşturmak amacıyla pil tasarımını bu yönlerde iyileştirmektedir [40].

Şarj edilebilir çinko hava pilleri son yıllarda geliştirilmektedir. Otuz yıl önce Westinghouse Electric Corp tarafından çift işlevli katalizörler tanımlanmıştır. O zamandan beri daha verimli

katalizörlerin ve hava katot tasarımının geliştirilmesi için çok fazla çalışma yapılmıştır. Tüm bu çalışmalara rağmen çinko-hava pillerinde bugün hala ustalaşılmamış sorunlar vardır. Şarj sırasında yaşanan başlıca sorun, sulu elektrolitlerde çinko dendritlerinin oluşumudur. Bu dendritler separatöre nüfuz ederek pilin kısa devre yapmasına neden olabilir. Bu olgu, mevcut katkı maddelerinin çok sayıda döngü boyunca dendrit oluşumunu engelleyememesi nedeniyle güncel bir araştırma alanıdır. Şarj sırasında biriken çinkonun şekli, akım yoğunluğu ve süre gibi çalışma koşullarına bağlıdır. Bir diğer dezavantaj ise elektrolit olarak sulu KOH çözeltilerinin kullanılmasıdır. Hava ile çalışan bir bataryada bu durum, gaz difüzyon elektrotlarının gözeneklerini tıkayan potasyum karbonat oluşumuna yol açar. Özel membranlar, karbonat oluşumunu bir dereceye kadar azaltabilir; ancak bu, ek çaba gerektirir ve ilave dirençlere neden olur. Ek bir engel, düşük enerji verimliliğidir. Laboratuvar ortamında yapılan bir deneyde, bir çinko-hava bataryası şarj edilmiş ve ardından deşarj edilmiştir. Ölçülen toplam verim yaklaşık %40 olarak belirlenmiştir. Düşük enerji verimliliği, yan reaksiyon olarak hidrojen oluşumu ve şarj sırasında oksijen üreten elektrottaki yüksek aşırı potansiyelden kaynaklanabilir. Yeniden şarj edilebilir çinko-hava bataryalarının karşılaştığı zorlukların üstesinden gelmek için çeşitli yaklaşımlar mümkündür. Çinko dendrit oluşumunu önlemenin bir yolu, özellikle iyonik sıvılar gibi sulu olmayan elektrolitlerin kullanılmasıdır. Literatürde, elektrolitin yapısının metal birikiminin şekli üzerinde güçlü bir etkisi olduğu ve dendrit oluşumu olmadan çinko birikiminin sağlanabildiği gösterilmiştir. Bu tür elektrolitlerle karbonat oluşumu da engellenir çünkü bu elektrolitler baz içermez. Ayrıca, katot malzemelerinde de iyileştirmeler gereklidir. Geçmişte aktif karbon, değerli metal emdirilmiş karbon veya gümüş gibi malzemeler kullanılmıştır. Ancak, bu malzemeler bataryanın yeniden şarj edilmesi durumunda iyi bir performans göstermemektedir. Düşük katalitik aktivite veya elektrot malzemelerindeki değişiklikler hala tam olarak çözilememiştir. Yeni katot katalizörleri ve/veya elektrot tasarımlarıyla ilgili konseptler, lityum bataryaların ötesinde, gelecekte elektromobilite veya sabit enerji arzı için kullanılabilecek büyük sistemlere yol açabilecek umut verici yönlerdir [43].

1.4.3. Elektrokimyasal Enerji Dönüştürme ve Depolama Sistemlerinde Kullanılan Elektrokatalizörler

Enerji dönüşüm sistemlerindeki araştırmalar öncelikle elektroliz, yakıt pilleri ve metal hava pilleri üzerine yoğunlaşmıştır. Bu sistemlerde katot olarak kullanılan hava katodu, gaz difüzyon tabakası, katalizör tabakası ve akım toplama tabakasından oluşur. Gaz difüzyon tabakası ve katalizör tabakası, gaz transferi için yollar içerir. Bu tabakaların tamamı, çözeltinin gözeneklere ulaşmasını ve yavaş bir oksijen-katalitik reaksiyon oluşmasını engelleyen hidrofobik özelliklere sahiptir [44]. Bu katot malzeme üzerinde çeşitli elektrokimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Bu reaksiyonların yavaş kinetiklerini hızlandırarak enerji depolayan ve dönüştüren sistemlerin performansını artırmak için elektrokatalizörler kullanılmalıdır. Katalizörler elektrokatalitik reaksiyonları kolaylaştırmada önemli bir rol oynar ve moleküllerindeki kimyasal bağların kırılması ve oluşmasına yardımcı olur [26]. Bu sistemlerde, farklı çalışma elektrotlarında gerçekleştirilen elektrokimyasal reaksiyonların önemli bir kısmı geri döndürülemez, yavaş ve zordur, bu da aşırı şarj-deşarj voltajına yol açmaktadır [45]. En kritik elektrokimyasal reaksiyonlar hidrojen yükseltgenme reaksiyonu (HYR), hidrojen oksidasyon reaksiyonu (HOR), OİR ve OYR [46-48]. Bu reaksiyonlar sırasında elektrokatalizörler, aşırı potansiyelleri en aza indirme ve reaksiyon hızını artırma konusunda önemlidir [49]. Hem asidik hem de alkali ortamlarda katalizörlerin bileşimini, yüzey özelliklerini ve taşıyıcı malzemelerin seçimini kontrol ederek, her ortamda katalizörlerin reaktivitesini ve stabilitesini artırmaya yönelik araştırmalar devam etmektedir [50]. OYR asidik ve alkali ortamlarda farklı özellikler sergiler. Asidik koşullarda, düşük aşırı potansiyelde verimli elektriksel enerji dönüşümü mümkün olup, evrensel metal oksit katalizörleri yüksek aktivite göstererek verimli oksijen üretimini sağlar. Öte yandan, alkali koşullarda, elektrolitteki OH^- iyonlarının bolluğu nedeniyle iç elektriksel direnç azalır, bu da elektrokimyasal verimliliği artırır ve belirli katalizörler daha yüksek oksijen üretim hızları sergileyebilir. Ancak, alkali koşullar yüksek aşırı potansiyel gerektirir ve bu, katalizöre zarar verebilir. Asidik koşullarda ise yüksek asidite, elektrolitin iç elektriksel direncini artırır ve katalizörü aşındırarak tatmin edici olmayan elektrokimyasal verimlilik ve stabiliteye yol açabilir. Bu zorlukları aşmak için çeşitli çabalar gösterilmektedir. Hem asidik hem de alkali ortamlarda katalizör bileşimi, yüzey özellikleri ve taşıyıcı malzemelerin seçimi ile

katalizörlerin reaktivitesini ve stabilitesini iyileştirmeye yönelik araştırmalar devam etmektedir [26, 50].

H₂ ve O₂ moleküllerinin elektroaktivasyonu ile kimyasal bağlarındaki enerji elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Bu moleküllerdeki bağların kolay bir şekilde kırılması yakıt pilleri ve metal hava pilleri için oldukça önemlidir. H₂ ve O₂ moleküllerindeki kuvvetli bağların koparılması sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonların kinetikleri oldukça yavaştır. Bu yavaş kinetik yakıt pilleri ve metal hava pillerinin verimini düşürmekte ve performansını azaltmaktadır [51]. Bu nedenle kullanılması arzu edilen elektrokatalizörler reaksiyonların yavaş kinetiğini hızlandırmalıdır [52]. Metal hava pillerinde kullanılan katot elektrotlar için en iyi elektrokatalizörlerin değerli metaller ve bunların ilgili bileşenleri olduğu düşünülmektedir. OYR ve OİR için en iyi elektrokatalizörler IrO₂/RuO₂ ve Pt'dir. Ancak, bu materyallerin yüksek maliyeti, kaynak eksikliği, kararsızlık ve diğer dezavantajları, kullanımlarını zorlaştırmaktadır. Çinko hava pillerin performanslarını artırmada önemli bir ilerleme değerli olmayan metallerin çift fonksiyonlu elektrokatalizörler olarak kullanılması ile sağlanabilir. Uygun maliyeti, bol temini ve kirlilik yaratmaması nedeniyle Perovskit oksitler, potansiyel olarak yüksek verimli çift fonksiyonlu elektrokatalizörlerden biridir [40].

Ftalosiyanın (Pc) kompleksleri, yüksek katalitik performans, belirgin konjuge yapılar ve düşük maliyetleriyle pek çok değerli olmayan metal katalizörü arasında öne çıkan önemli alternatif katalizör malzemeleri olarak ortaya çıkmıştır [53, 54]. Son yapılan araştırmalar, Pc türevlerinin çoklu ve tersine çevrilebilir elektron transfer özellikleri nedeniyle bu amaç için uygun olabileceğini göstermektedir [55-57]. Ayrıca, Pc halkasında bulunan dört azot atomu, geçiş metali ile sağlam bir kovalant bağ ve metal-azot (M – N) koordinasyon bağı oluşturan serbest çift elektronlara sahiptir [58-61]. Pc'nin uyarlanabilir moleküler modifikasyon özellikleri ve etkileyici termal stabilitesi, onu alternatif katalizörler oluşturmak için mükemmel bir seçenek haline getirir. MPc'lerin elektrokatalitik aktivitesi yüksek olduğundan, OİR ve OYR reaksiyonlarında elektrokatalizör olarak kullanılabilirler [62]. Bununla birlikte, ftalosiyanınların (Pc'ler) doğasında bulunan düşük elektriksel iletkenlik, elektron iletimini engeller. Bu sorunu çözmek ve iletkenliğini artırmak için, Pc'ler,

mükemmel iletkenliğe sahip bir taşıyıcı olan grafen, karbon nanotüpleri veya vulkan gibi malzemelerle birleştirilebilir [63]. Bu nedenle, oksijenin elektrokimyasal indirgenmesi ve yükseltgenmesi için alternatif elektrokatalizörler geliştirmek amacıyla kapsamlı araştırmalar yapılması planlanmaktadır. Bu araştırmalar, elektrokatalitik aktiviteyi artırma potansiyeline sahip olan Pc kompleksleri ile daha uygun maliyetli karbon bazlı malzemelerin modifikasyonunu içermektedir. Bu bağlamda, iki önemli değişken parametre karbon malzemeleri türleri ve Pc türleridir. Bu iki parametreyi modifiye ederek optimum verimlilik sağlayabilen elektrokatalizörlerin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır [64].

Oksijen elektrokatalizi alanı büyük ölçüde geçiş metalleri, metal-organik kafesler (MOF) ve iki boyutlu (2D) malzemeler tarafından domine edilmektedir [65]. Metal ftalosiyaninler (MPcs), yüksek elektrokatalitik performansları nedeniyle OİR ve OYR elektrokatalizörleri için oldukça umut verici adaylardır [62]. Karbon nanomalzemeler, ftalosiyanın kompleksleri ile birleştirilerek katalizörlerin elektriksel iletkenliğini ve kararlılığını artırmak için kullanılmaktadır [66].

Elektrokimyasal enerji depolama ve dönüşüm platformlarında kullanılan temel katalizör malzeme karbondur. Karbon malzemeler, çoğunlukla elementel karbon (C) içeren düzenli ve düzensiz katı faz malzemelerinin geniş bir sınıfını oluşturur. Bunlar sentetik veya doğal kökenli olabilir ve grafit, grafen ve grafen oksit (GO), karbon nanotüpler, fullerener, vulkan, karbon fiberler ve filamentler, gözenekli karbonlar, pirolitik karbon, camsı karbon, karbon siyahı, elmas ve elmas benzeri karbon ile kömür gibi çeşitleri kapsar. Bu karbonların tamamı enerji depolama ve dönüşüm sistemlerinde önemli roller oynar. Örneğin, grafen, GO, karbon nanotüpler, fullerener, vulkan güneş enerjisinden elektrik üretimine katkı sağlayabilir. Benzer şekilde, bu karbonlar, biyokütle dönüşüm reaksiyonlarında hem katalizör taşıyıcılar hem de aktif katalizörler olarak faydalıdır. Grafit lityum-iyon pillerde baskın anot malzemesidir. Karbonlar ayrıca elektrokimyasal enerji dönüşümünde katalizör taşıyıcılar veya yakıt hücreleri ile elektrokimyasal su ayırma hücrelerindeki OİR, OYR ve HYR reaksiyonları için aktif katalizörler olarak kullanılır [16].

Karbonlar, çeşitli ve birbiriyle bağlantılı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir. Karbonların enerji uygulamalarında üstün ve tekrarlanabilir performans göstermesi için yapılarının iyi bir

şekilde kontrol edilmesi gerekir. Lityum-iyon pillerin anotlarında kullanılan grafit ve sert karbonlar gibi karbonlar, lityumun verimli bir şekilde interkalasyonuna izin veren ve aynı zamanda grafen tabakalarının eksfoliasyonunu en aza indiren uygun tane boyutuna sahip olmalıdır. Buna karşılık, katotlar için kompozit malzemeler oluşturmak amacıyla iletken ve gözenekli karbonlar tercih edilir. Heteroatomlar veya yüzey fonksiyonel grupları, karbonların OİR, OYR ve HYR katalitik aktivitelerini artırabilir. Ancak, bu tür karbon malzemelerin sentezi genellikle fosil kaynaklı öncüller gerektirir. Karbonların üretilmesi için birçok farklı yenilenebilir kaynak öncü madde olarak kullanılmıştır. Ayrıca, yenilenebilir öncüllerden ekonomik bir şekilde elde edilebilecek, istenen özelliklere sahip karbonların üretildiği sürdürülebilir süreçlerin geliştirilmesi önemlidir [16].

DMFC’de metanol oksidasyon reaksiyonunda anottaki aşırı potansiyeli azaltmak için birçok Pt bazlı ikili katalizör geliştirilmiştir. Bunlar arasında Pt-Ru katalizörü, metanol oksidasyonu sırasında oluşan CO ara ürünlerinin anodun zehirlenmesini sanal olarak ortadan kaldırması sayesinde mükemmel bir aktivite sergiler [67]. Bir DMFC'nin elektriksel özellikleri anot katalizörlerinin doğasına ve yapısına büyük ölçüde bağlıdır. Vulkan gibi elektron iletken bir substrat üzerinde dağılmış Pt-Ru nanoparçacıklarına dayanan katalizörler en iyi sonuçları sağlar. Bu bimetalik bileşim oldukça önemlidir ve optimum atomik bileşim %20 Ru ve %80 Pt'ye, yani yaklaşık 4:1 Pt:Ru atom oranına karşılık gelir [30]. Asidik elektrolitlerde metanolün elektrokimyasal oksidasyonu için uygun katalizörler üzerine yoğun araştırmalar yapılmasına rağmen, %15 ila %50 arasında Ru (rutenyum) içeriğine sahip ikili Pt/Ru alaşımı en iyi sonuçları vermiştir. Platin, metanolün ayrılarak kimyasal adsorpsiyonunda oldukça aktiftir ve bu süreç, adsorbe edilmiş CO türlerinin oluşumuna yol açar. Rutenyum, CO’nun daha ileri oksidasyonla CO₂'ye dönüştürülmesi ve serbest bırakılması için gerekli potansiyeli düşürür. Pt'ye Ru alaşımı eklenmesinin etkisi, alaşımın elektronik özelliklerindeki değişiklikler ve Ru tarafından oksijen içeren türlerin adsorpsiyonu ile açıklanabilir. Bu durum, Pt üzerinde güçlü bir şekilde adsorbe olan CO’nun son oksidasyon adımını mümkün kılar. Ayrıca, tüm Pt/Ru katalizörlerinde bulunan amorf Ru-oksihidroksitlerin faydalı etkileri olduğu düşünülmektedir. Katalitik aktivitede maksimum, Ru içeriği %17 ile %45 arasında olduğunda gözlemlenmiştir. Daha yüksek metanol oksidasyon aktiviteleri çoklu alaşımlar için rapor edilmiş olmasına rağmen, pratik kullanımda katalizörler genellikle ikili Pt/Ru

alaşımlarından oluşmaktadır. Toplam katalizör yükünü azaltmak amacıyla, karbon substratlara desteklenen katalizörler, desteksiz katalizörlerin yerini almaktadır. Platin bazlı katalizörler, oksijen indirgemesi için en reaktif ve en yaygın kullanılan katalizörlerdir, özellikle hidrojen tüketen yakıt pillerinde. Ancak, katotta oksijen indirgeme reaksiyonunun yavaş kinetiği, normal çalışma koşullarında karşılaşılan gerilim kayıplarının büyük bir kısmından sorumludur. DMFC'lerde, anottan katota taşınan metanol katotta oksitlenir ve bu durum karışık bir potansiyel oluşumuna yol açarak katot potansiyelini düşürür. Platin alaşımlı katalizörlerin, metanol geçişi nedeniyle oluşan karışık potansiyel oluşumuna daha az duyarlı olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, rutenyum selenit bazlı katalizörler metanole karşı duyarsız kabul edilmektedir. Ancak, bu katalizörler genellikle platin ve alaşımlarına göre daha düşük aktiviteye sahiptir. Ayrıca, rutenyum selenit katalizörler, tipik katot çalışma potansiyelinde yüksek peroksit oluşum oranı sergiler. Bu da, elektrolit membranının kararlılığına zarar veren 2-elektron indirgemesiyle peroksit oluşumunu artırır. Son zamanlarda azot katkılı karbon malzemelerinde demir bazlı katalizörler (Fe-N-C) için, özellikle alkalın elektrolitlerde yüksek oksijen indirgeme aktivitesi rapor edilmiştir. Bu malzemeler genellikle karbon siyahlarıyla karıştırılmış N4-makrosiklikleri içeren geçiş metali komplekslerinin piroliziyle üretilir. Tek elektrotlu çalışmalarda, bu katalizörlerin oksijen indirgeme aktivitesinin metanol varlığından etkilenmediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, nikel, kobalt, mangan veya demir oksitlerin de alkalın elektrolitlerde DMFC'lerde O₂ aktivitesi gösterdiği belirtilmiştir. Bu nedenle, platin içermeyen katalizörler, alkalın elektrolitlerde iyi bir seçenek olarak değerlendirilebilir. Özetle, çoğu DMFC sistemi asidik elektrolitlerde çalışır ve metanol varlığında karışık potansiyelin oluşmasına rağmen oksijen indirgemesi için platin bazlı katalizörler kullanır. Katalizör katmanı, asıl elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bölgedir. Bu katmanda, metanol ve su tüketilirken elektronlar ve eğer asidik bir elektrolit kullanılıyorsa protonlar üretilir ve reaksiyon ürünü olarak CO₂ oluşur. Protonlar bitişik elektrolit aracılığıyla uzaklaştırılırken, elektronlar bitişik gaz difüzyon katmanı üzerinden iletilir. Başlangıçta, platin veya Pt/Ru alaşım siyahları katalizör olarak kullanılmıştır. Ancak, kıymetli metal yükünü azaltmak için gözenekli karbon üzerine desteklenmiş katalizörlerin kullanımı yaygın bir uygulamadır. Karbon destek malzemelerinin özellikleri geniş bir yelpazede ayarlanabilir, bu da katalizör katmanının optimize edilmesine

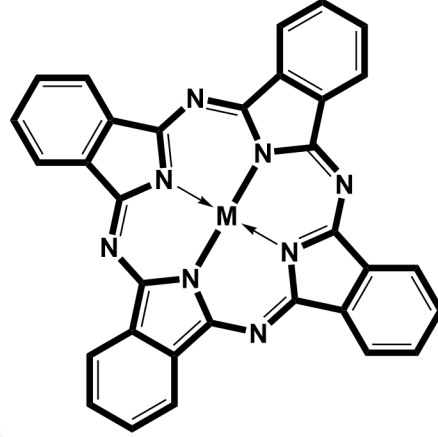
olanak tanır. Yüksek yüzey alanına sahip titanyum oksit, molibden veya tungsten oksit gibi malzemeler de destek olarak kullanılmıştır, ancak karbon destek malzemeleri baskın olmaya devam etmiştir. Katalizör katmanı, reaktifleri, reaksiyon ürünlerini, elektronları ve iyonları taşımak zorunda olduğundan, genellikle katalizör tozu, elektrolit ve bazen ilave bir polimer bağlayıcı içeren gözenekli bir ağ yapısına sahiptir. DMFC elektrotlarındaki kıymetli metal içeriğini azaltmak amacıyla, karbon destekli Pt/Ru katalizörlerinin kullanımı son yıllarda artmıştır. Ancak, rutenyumun anot katalizör katmanından korozyona uğradığı ve katot tarafına taşındığı gözlemlenmiştir. Bu durum, katot aktivitesini düşürerek performans kayıplarına neden olmaktadır [30, 68, 69].

Elektrokatalizörlerin kimyasal ve yapısal özelliklerini analiz etmek için taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (SEM-EDS), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), UV-vis floresan mikroskobu ve Raman spektroskopisi gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılır [70]. Bu yöntemler, elektrokimyasal tekniklere ek olarak, elektrokatalizör performansını ve yapı-aktivite ilişkilerini incelemeye katkıda bulunur [71]. Homojen reaksiyon varsayımına dayanan geleneksel elektrokimyasal sonuçlar genellikle ortalama bilgiler sunar [72]. Ancak, elektrot-elektrolit ara yüzündeki elektrokatalitik reaksiyonlar heterojendir [73]. Buna ek olarak, bu durum reaksiyon hızında farklılıklara yol açabilir veya katalitik reaksiyonları hızlandırabilir [74, 75]. Bu nedenle, elektrokataliz mekanizmasını derinlemesine anlamak için elektrokimyasal aktiviteyi araştırmak çok önemlidir. Bir yüzey analiz tekniği olan taramalı elektrokimyasal mikroskobu (SECM) gerçek elektrolit ortamındaki elektrokimyasal reaksiyonlar hakkında detaylı bilgi sağlar [26].

1.5. Ftalosiyaninler

Ftaloisyaninler (Pcs) tesadüfen 1928 yılında keşfedilmiş ve o zamandan beri doğal olarak oluşan porfirinlerin bu sentetik analogları, birçok farklı alanda kapsamlı araştırmalara konu olmuştur [76-81]. Pcs, dört izoindol biriminden oluşan, karbon ve azot atomlarının dönüşümlü düzenlenmesiyle 18 π -elektronluk aromatik bir bulutun delokalize olduğu plan bir aromatik makro halkadır (**Şekil 1.1**) [82, 83]. Uzun yıllar boyunca, koyu yeşil-mavi renklerinden dolayı Pcs, ticari bir ürün olarak önemli bir rol oynamıştır, örneğin tekstil ve

mürekkepler için boyar maddeler. Gerçekten de, absorpsiyon spektrumları genellikle 620–700 nm arasında merkezlenen görünür bölgede yoğun bir Q-bandı göstermektedir [84-86].



Şekil 1.1. Ftalosiyanın molekül yapısı.

Son yıllarda, Pcs moleküler malzemelerin ve nanoteknolojik cihazların düzenlenmesi için çekici moleküler yapı taşları olarak ortaya çıkmıştır. Bugüne kadar, Pcs yarı iletken ve elektro-kromik cihazlar, bilgi depolama sistemleri ve sıvı kristal renkli ekranlar gibi birçok alanda aktif bileşenler olarak başarıyla entegre edilmiştir [82, 87, 88]. Bu molekülleri malzeme bilimi ve nanoteknoloji alanlarında bu kadar öne çıkaran; elektriksel özellikleri ve görünür bölgede güçlü ışık soğurma özelliklerinin yanı sıra, Pcs termal ve kimyasal olarak kararlı bileşiklerdir ve yoğun elektromanyetik radyasyonlara dayanabilir. Diğer dikkat çekici bir özellik ise çok yönlülükleridir; merkezi boşluğundaki iki hidrojen atomu 70'ten fazla metal ile değiştirilebilir ve makro halkasının çevresine ve/veya eksenel pozisyonlarına çeşitli sübstitüentler eklenebilir [89, 90]. Bu, fiziksel özelliklerin ince bir şekilde ayarlanmasını sağlar. Pcs'in çok yönlü kimyası sayesinde, uygun birimlerle bağlanarak çok bileşenli foto-ve elektroaktif sistemlere kolayca dönüştürülebilir. Bu da bu tür makro halkaların, örneğin ışığın kimyasal veya elektriksel enerjiye dönüştürülmesi gibi uygulama alanlarını genişletir [91, 92].

Pcs'in cihazlara başarılı bir şekilde entegre edilmesi, bu makro halkaların birbirine göre uzamsal düzenlemelerinin hassas bir şekilde kontrol edilmesini gerektirir. Kromoforların uygun supramoleküler organizasyonu, optoelektronik özelliklerinin maksimum düzeyde

ifade edilmesine olanak tanır. Bu bağlamda, Pcs'in kendiliğinden düzenlenmesi üzerine, özellikle de içsel π - π yığılma yeteneklerinden yararlanılarak yapılan derinlemesine çalışmalar büyük önem taşımaktadır. Pc moleküllerinin makromoleküler yapılara, örneğin dendrimerlere veya polimerlere dahil edilmesi de dikkate değerdir. Sonuç olarak, Pcs'in yüzeylerde veya üç boyutlu (3B) nesnelerde nanoyapılandırılması, nanometre ölçeğindeki morfolojinin ince bir şekilde kontrol edilmesine olanak tanır; bu, Pc tabanlı cihazların verimli bir şekilde üretilmesinde önemli bir parametredir [85, 93]. Fonksiyonel kromoforların kendiliğinden düzenlenme yetenekleri, boyalar arasındaki eksitonik etkileşimler sonucu iyileştirilmiş fotofiziksel ve (opto)elektronik özelliklere sahip supramoleküler mimariler oluşturmak için yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bu hedefe ulaşmak için, kontrollü boyutlara ve ölçülere sahip, yüksek derecede düzenli supramoleküler yapılar halinde kendiliğinden organize olabilen programlanmış moleküllerin tasarlanması gereklidir. Genellikle, çözeltide, kristallerde ve sıvı kristallerde kendiliğinden düzenlenmeyi indüklemek için hidrojen bağları, π - π yığılma ve metal-ligand koordinasyonu gibi kovalent olmayan etkileşimler kullanılır. Kendiliğinden düzenlenme yetenekleri ayrıca çözeltilerden katı yüzeylere de aktarılabilir [94-96].

Pcs'in doğal π - π yığılma yetenekleri, bu makro halkaların supramoleküler yapılar halinde kolayca organize edilmesini sağlar, ancak Pc halkasının çevresindeki bazı yapısal modifikasyonlar, kendiliğinden düzenlenme özelliklerini geliştirebilir. Örneğin, uzun alifatik hidrokarbon zincirlerinin eklenmesi, disk benzeri çekirdeklerin etrafını saran yarı sıvı çevresel süstituentlerin oluşturduğu tek boyutlu (1-D) kolon yığınları nedeniyle sıvı kristal bir davranışa neden olabilir. Pc makro halkasının çevresine taç eter gruplarının eklenmesi, çözelti içinde uzun paralel agregatlar elde etmek için klasik bir araç olarak kullanılmıştır. Taç eter içeren Pcs, kendiliğinden düzenlenme için iki itici güce sahiptir: aromatik çekirdekler arasındaki tipik π - π etkileşimleri ve çevresel taç eter grupları arasında alkali metal iyonlarının işbirlikçi komplekslenmesi. Bu yaklaşım, birçok yazar tarafından araştırılmıştır [97].

Metal-ligand etkileşimleri, Pcs'in yapısal olarak iyi tanımlanmış düzeneklerinin oluşturulmasında kullanılabilir. Bu bağlamda, porfirin kimyası alanında Kobuke ve çalışma arkadaşları tarafından geliştirilen iyi bilinen bir yöntem, farklı bir porfirin biriminin

merkezindeki çinko(II) atomuna imidazolil grubu aracılığıyla koordine olabilen imidazolil-türevli porfirinlerin hazırlanmasıdır. Bu yöntem, doğrusal ve makrosiklik porfirin dizileri elde edilmesine olanak sağlar [98-100]. Bu yaklaşım, diğer makro halkalara da uygulanabilir ve nitekim Kobuke, bir imidazolil grubu taşıyan Pc moleküllerinin, ligand ve merkezi çinko(II) veya magnezyum(II) iyonları arasındaki tamamlayıcı koordinasyon yoluyla büyük bağlanma sabitlerine sahip dimerler oluşturduğunu göstermiştir [101]. Ayrıca, kovalent imidazolil-porfirin-ZnPc dimerleri, imidazolil-çinko koordinasyonu yoluyla ayrı heterojen yığınlar oluşturabilir ve oldukça kararlı, kaymış paralel tetratlar meydana getirir [102].

Pcs veya Pc analoglarının birden fazla uzunluk ölçeğinde düzenlendiği iyi düzenlenmiş supramoleküler mimarilerin inşası son derece arzu edilen bir durumdur. Bu, alan etkili transistörler, gaz sensörleri veya fotovoltaiik hücreler gibi önemli teknolojik uygulamalarda bu makro halkaların kullanımını mümkün kılar. Yukarıda belirtildiği gibi, çözeltide Pcs'in düzenlenmesini teşvik etmek için hidrojen bağları, donör-alıcı etkileşimleri veya metal-ligand etkileşimleri gibi çeşitli supramoleküler motifler kullanılmıştır. Ancak, bu tür bir düzenlemenin katı yüzeylerde gerçekleştirilmesi durumunda, makro halkalar ile yüzey arasındaki etkileşimler de dikkate alınmalıdır; bu durum, çözeltideki düzenlemeden farklıdır ve muhtemelen daha karmaşıktır. Bugüne kadar, oldukça düzenli ve şekil açısından kalıcı Pc tabanlı mimarilerin geniş bir çeşitliliği rapor edilmiştir. Bu düzenlenmiş yapılar hakkında yapısal ve fiziksel bilgi elde etmek için çeşitli spektroskopik ve mikroskobik teknikler kullanılmıştır [103, 104].

1.5.1. Ftalosiyanın yapısı

Bu bileşik sınıfının kimyasal esnekliği, geniş bir yapı çeşitliliğinin hazırlanmasını ve dolayısıyla fiziksel, elektronik ve optik özelliklerin özelleştirilmesini, ayrıca işlenebilirliğin geliştirilmesini mümkün kılar. Örneğin, ftalosiyanın çevresel olarak hacimli gruplar veya hidrokarbon zincirleri ile süstitüe edilmesi, çözünürlüklerini artırır [89, 92].

Farklı özelliklere sahip Pc varyantları, sentetik yöntemlerin ayarlanması, dış halkalarındaki (aromatik fenil halkaları) periferik ve periferik olmayan pozisyonlardaki substitüentlerin tipi, sayısı veya bağlanma köprüsünün değiştirilmesi ya da merkezde farklı koordinasyon

sayılarına sahip metallerin kullanılmasıyla verimli bir şekilde tasarlanabilir. Bu nedenle, yeni sentezlenen metal Pc kompleksleri teknolojik uygulamalarda daha çekici hale geldikçe, bu bileşikler üzerindeki araştırmalar yaklaşık 115 yıldır etkili bir şekilde devam etmektedir [105]. Ftalonitrile alternatif bir başlangıç malzemesi olarak, Pc araştırmacıları 2000'li yılların başlarında klasik Pc sentezi için ilk kez diftalanitril bileşiklerini kullanmaya başladılar. Beklenti, bu yeni başlangıç bileşiğinin iki molekülünden klasik bir mononükleer Pc oluşmasıydı. Ancak, beklentilerin aksine, reaksiyon sadece tahmin edilen ürünü üretmekle kalmadı, aynı zamanda dört diftalanitril molekülünden oluşan iki farklı tipte ftalosiyanın bileşiği de ortaya çıktı. Bazı durumlarda, sekiz nitril uç grubu içeren bir mononükleer Pc oluşumu da gözlemlendi [106-108]. Ayrıca başlangıç malzemesinin doğasına ve reaksiyon koşullarına bağlı olarak dört organik köprüyle birbirine bağlanmış iki mononükleer Pc biriminden oluşan bir dinükleer Pc oluşumu da gözlemlenmiştir [109, 110]. Sekiz nitril grubu içeren mononükleer Pc, Pc araştırmalarına iki farklı şekilde büyük yenilik getirmiştir. İlk olarak, bu bileşikteki CN grupları redoks-aktif olup kendileri indirgenebilir. Ayrıca, nitril grupları çok güçlü bir şekilde elektron çekici özellik gösterir ve bu nedenle, bu grupları içeren Pc bileşikleri birçok diğer Pc bileşiğine kıyasla kolayca indirgenebilir.

Pcs, belirgin bir moleküler yapıya sahip makrosiklik bileşiklerin bir kategorisini oluşturur. Bu bileşikler, karbon ve azot atomlarının sıralı bir düzenine yayılmış 18π elektronlu aromatik bulut gösteren bir iç porfirazin halkasından oluşur [86]. Bu iç porfirazin halkası, dört isoindol grubunu birbirine bağlar. Metal içermeyen durumda (H_2Pc) Pcs, porfirazin halkasının merkezindeki iki azot atomu, iki hidrojen atomu ($2H-Pc$) ile bağlıdır ve bunlar pirolik H atomları olarak tanımlanır. Bu pirolik H atomları, bir metal (M) iyonu ile aksiyal yer değiştirme reaksiyonuna girebilir. Birçok metal elementi, M ve pirolik N atomları arasındaki bağları aracılığıyla ftalosiyanınlar ile koordinasyon kompleksleri (M-Pc) oluşturabilir. Metal iyonuna bağlı olarak moleküler elektronik ve optik özellikler belirli bir ölçüde ayarlanabilir [111].

Substitüsyon desenleri yalnızca merkezi metal iyonunda değil, aynı zamanda isoindol gruplarının periferel (β) ve non-periferel (α) pozisyonlarında da meydana gelebilir. Bu substitüsyonlar, simetrik veya asimetrik, tetra-, hekza-, okta- veya deka-substitüsyonlar

olabilir ve kimyasal ve optik özelliklerin modifikasyonu için ek bir yol sunar [112].

Pcs, moleküler yapıları ile kimyasal stabilite ve termal stabilite arasında çekici bir ilişki sergiler. Pcs'nin yüksek kimyasal stabilitesi, moleküler yapılarında var olan yapısal ve elektronik faktörlerin bir kombinasyonundan kaynaklanır. Pcs'nin düzlemsel makrosiklik doğası, 18 π -elektronlu aromatik çekirdek içinde birleştirilmiş π elektronları sistemi ile karakterize edilir ve bu da önemli bir stabilite sağlar. Bu düzlemsellik, ardışık tekli ve çiftli bağların döngüsel düzenlenmesinden kaynaklanır ve bu da tüm makrosiklet boyunca verimli elektron delokalizasyonunu kolaylaştırır. Ayrıca, merkezi metal iyonu ile makrosiklinin azot atomları arasındaki sağlam koordinasyon bağı stabiliteyi artırır, tıpkı periferik benzol halkalarındaki substitüentlerin koruyucu etkisi gibi. Bu kolektif özellikler, nükleofilik veya elektrofilik saldırılara karşı duyarlılığı azaltarak Pcs'yi çeşitli kimyasal ortamlarda son derece stabil varlıklar haline getirir. Benzer şekilde, Pc'nin yüksek termal stabilitesi, genişlemiş π -elektron sistemiyle ilişkilidir; ardışık tekli ve çiftli bağların döngüsel düzenlenmesi, yüksek aromatik karakterin oluşmasına yol açar ve bu karakter, bir benzol halkasının karakterini 15 kat aşar [113, 114].

Pcs molekülleri oksidatif fotodegradasyona uğrar, bu süreç öncelikle onların ürettiği tekli oksijenin ($^1\text{O}_2$) saldırısı ile başlar. Yüksek reaktivlikteki $^1\text{O}_2$, Pcs ile reaksiyona girerek Pcs'nin absorpsiyonunun azalmasına yol açar ve makrosiklik yapısını kademeli olarak bozarak fotooksidasyon ürünü olarak ftalimid oluşturur [113]. Pc'nin kimyasal stabilitesi, yapılarındaki çeşitli faktörler tarafından etkilenebilir. Merkezi metal atomu, periferik substitüentlerin doğası ve molekülün genel simetrisi, kimyasal stabilitelerinde önemli bir rol oynar. Pcs, merkezi boşluklarında bakır, nikel, demir veya çinko gibi farklı metallerle koordinasyon yapabilir. Bu iyonların yapısal çekirdeğe olan ilgisi farklıdır ve bu nedenle demir gibi bazı metaller, Pcs sistemlerinde kararsız görünebilir. FePc'nin metal merkezi, çözücülerle etkileşime girdiğinde kolayca oksitlenebilir. FePc'nin kimyasal kararsızlığı, geleneksel çözücülere birkaç saat maruz kaldıktan sonra renk değişikliği olarak görsel olarak gözlemlenebilir [115]. Pcs'nin stabilitesinde anahtar faktör, metal merkezinin makrosiklik yapı içindeki koordinasyonudur. Çinko, alüminyum ve bakır gibi daha sıkı koordinasyonlu metal merkezleri, makrosiklet içinde daha büyük elektron delokalizasyonu ve metal

merkezinin makrosikletle güçlü koordinasyonu nedeniyle daha yüksek kimyasal stabiliteye yol açar. Bu güçlü koordinasyon, demir, nikel ve krom gibi daha az sıkı koordinasyona sahip metal merkezlerinden farklı olarak molekülün oksidasyon veya redüksiyonunu engellemeye yardımcı olabilir [116].

Substitüentler de kimyasal stabiliteyi etkileyebilir. Elektron bağışlayan gruplar, oksidasyona duyarlılığı azaltarak kimyasal stabiliteyi artırabilirken, elektron çeken gruplar bunun ters etkisini yapabilir. Örneğin, elektron bağışlayan alkil gruplarının eklenmesi, tetra-tert-bütill Pc'de olduğu gibi stabiliteyi artırabilir. Substitüentlerin simetrisi de önemlidir. Simetrik Pcs genellikle daha yüksek kimyasal stabiliteye sahip olma eğilimindedir çünkü yükü daha eşit bir şekilde dağıtarak daha stabil hale gelirler. Asimetrik substitüsyonlar ise elektronik asimetri yaratabilir ve bu da molekülü reaksiyonlara karşı daha duyarlı hale getirebilir [112].

Özetle, Pcs'nin kimyasal stabilitesi, yalnızca kimyasal yapı ile ilgili faktörlerin dışında, sıcaklık, çözücü ve pH gibi farklı faktörlerden etkilenen hassas bir dengeyi yansıtır. Bu faktörler arasındaki karmaşık ilişkiyi anlamak, Pcs'lerin belirli stabilite ve reaktivite profilleriyle özelleştirilmesine olanak tanırken, aynı zamanda farklı alanlardaki uygulamalarının ilerlemesine de zemin hazırlar [112].

1.5.2. Ftalosiyanın türleri

Ftalosiyanın kompleksleri metal merkezlerine göre; metalsiz, redoks inaktif metal merkezli ve redoks aktif metal merkezli kompleksler olarak sınıflandırılabilir. Pc'ler ayrıca ftalosiyanın halka birimlerinin sayılarına ve bu halka birimlerinin birbirine bağlanma durumlarına bağlı olarak da sınıflandırılabilirler. Mononükleer Pcs [117], bir boyutlu polimerik Pcs, binükleer, binükleer çift katmanlı [118-121], binükleer clamshell ve double decker clamshell [79, 122-125], trinükleer [126-129], tetranükleer [79, 130], pentanükleer [131] ve oktanükleer Pcs [132] bildirilmiştir.

1.5.2.1. Mononükleer ftalosiyanınlar

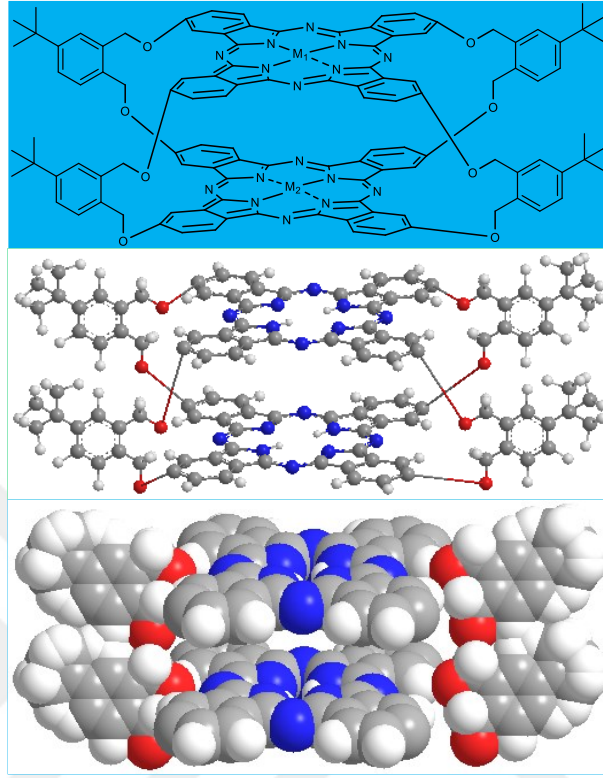
Mononükleer ftalosiyanın bileşiklerinde bir adet ftalosiyanın halkası bulunur. Bu komplekslerin merkezlerine iki adet hidrojen atomu bağlanmasıyla metalsiz ftalosiyanınlar elde edilir. Ftalosiyanın halkasının merkezine metallerin bağlanmasıyla metal merkezli

kompleksler elde edilmiş olur. Merkezden ftalosiyenin halkasına bağlanan metaller redoks aktif veya redoks inaktif olabilir. Metalin türü kompleksin fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri üzerinde etkilidir. Redoks aktif metal merkezli ftalosiyenin komplekslerinde halka temelli redoks davranışlarına ek olarak metal merkezli redoks olayları gözlenir[117]. Çoğu mononükleer Pc kompleksi, dikkat çekici derecede düzlemsel bir ligand yapısına sahiptir. Ancak, kurşun ve kalay gibi büyük merkezi metallerin varlığının, geometriyi bozarak kubbeli bir konformasyon oluşturduğu bilinmektedir. Ftalosiyeninlerin temel olarak düzlemsel olan konformasyonu, substitüentlerin neden olduğu konformasyonel gerilimle de önemli ölçüde bozulabilir [133].

1.5.2.2. Top tipi dinükleer ftalosiyeninler

Top tipi Pcs, yeni bir Pcs sınıfıdır ve ilk olarak Tomilova'nın grubu tarafından 2002 yılında bildirilmiştir [134, 135]. Bu yeni Pcs tipi, iki Pc monomerinin her birinin periferik pozisyonlarındaki benzol halkalarında dört köprülenmiş substitüentlere sahiptir ve bu monomerler kofoyal şekilde düzenlenmiştir. İki Pc halkası arasındaki mesafe ile bu bağlayıcıların bileşenleri arasındaki kimyasal ve fiziksel özellikler, ana monomerlerden önemli ölçüde farklıdır. Top tipi ftalosiyenin komplekslerinde iki ftalosiyenin halka birimi yüz yüze yönlenmiş şekilde bulunur. Top tipi dinükleer ftalosiyenin komplekslerinin diğer dinükleer komplekslerden farkı iki halka biriminin dört köprü yardımıyla birbirine bağlanmasıdır. Yüz yüze bulunan iki ftalosiyenin halkası ve iki metal merkez arasındaki güçlü moleküler içi etkileşimler spektroskopik ve elektrokimyasal analizlerle tespit edilmiştir [57, 123, 136-138]. Top tipi Pc'lerin sentezi ve özellikleri ile ilgili, farklı çapraz bağların sayısına sahip olanlarına dair araştırmalar literatürde oldukça nadirdir.

Planar Pc halkalarının belirli bir mesafede birbirine yüz yüze durduğu durumlarda bir π - π etkileşimi meydana gelir ve bu durum, benzersiz davranışlar sergileyen Pc moleküllerinin özelliklerinin daha da geliştirilmesini sağlamıştır (**Şekil 1.2**). Top tipi Pcs ilk kez 2002 ve 2003 yıllarında sentez makaleleri olarak yayımlandıktan sonra, spektral, elektrokimyasal, katalitik, elektriksel, gaz sensörü özellikleri, kanser tedavi potansiyelleri ve organik alan etkili transistör (OFET) performansları üzerine araştırmalar yapılmıştır [57].



Şekil 1.2. Top tipi Pc komplekslerinin moleküler şekilleri ve 3D yapıları.

1.5.3. Ftalosiyanınların başlıca uygulama alanları

Ftalosiyanınlar ilginç fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip dikkat çekici makrosiklik bileşiklerdir. Parlak renkleri, iletkenlikleri, kimyasal ve termal stabiliteleri, onları pek çok uygulama için son derece arzu edilir hale getirmiştir. Pc'ler boyalar [86], iletken malzemeler [139], güneş hücresi sistemleri, optik/elektronik/optoelektronik malzemeler [140-142], sensörler [143], fotodinamik terapi (PDT) ajanı [144], elektrokatalizör [145], elektro-kromik cihazlar [146], fotovoltajik cihazlar [147] ve elektrokimyasal enerji dönüşüm ve depolama sistemleri (hücre/pil sistemleri) [148] gibi çağdaş ve gelişen teknolojilerde sürekli olarak faydalı kullanım alanları bulmaktadır. Pc'lerin uygulamalardaki özgüllüğü, Pc halkasının modifikasyonu veya merkezi metalin ya da aksiyal liganların değiştirilmesiyle sağlanabilir [133].

1.5.4. Ftalosiyenin spektral özellikleri

Ftalosiyenin spektral özellikleri, kimyasal ve elektronik özelliklerinin merkezinde yer alır. Ftalosiyenin spektrumları, içteki 16 üyeli halkada yer alan 18π sistemi tarafından belirlenir. Yoğun mavi/yeşil renkleri sayesinde, ftalosiyenin kompleksleri boyalar ve pigmentlerde yaygın olarak kullanılmıştır. Ftalosiyenin rengi ağırlıklı olarak Q bandından kaynaklanır. Ftalosiyenin geniş kapsamlı konjuge olmuş aromatik kromofor sistemi, absorpsiyon spektrumlarında yoğun bantlar oluşturur. Çok sayıda ftalosiyeninde en güçlü ve genellikle iyi çözünmüş absorpsiyon bandı, 650 ile 670 nm dalga boyları arasında, görünür bölgede yer alan Q-bandıdır. Bu da gözlemlenen kahverengi, kırmızı veya mor renklere katkıda bulunabilir. Mor, kırmızı veya menekşe rengine sahip MPc veya H₂Pc kompleksleri giderek yaygınlaşmaktadır. Bu Q-bandının yaklaşık $\sim 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ gibi yüksek molar absorptivitesi, ftalosiyenin boyalarının rengindeki saflığın ve derinliğin kaynağıdır. Metalleştirilmiş ftalosiyenler, görünür bölgede tek bir Q-bandı gösterirken, karşılık gelen serbest bazlarda genellikle daha düşük simetri nedeniyle belirgin bir şekilde bölünmüş bir Q-bandı gözlemlenir. Bir serbest baz türevi içinde, izoindol nitrojenlerinden ikisi hidrojen atomları taşıırken, diğer ikisi imin tipi fonksiyonlara dahil olur ve bu da x ve y yönlerinde kutuplanmış iki bileşenden oluşan bölünmüş bir bant oluşturur [149].

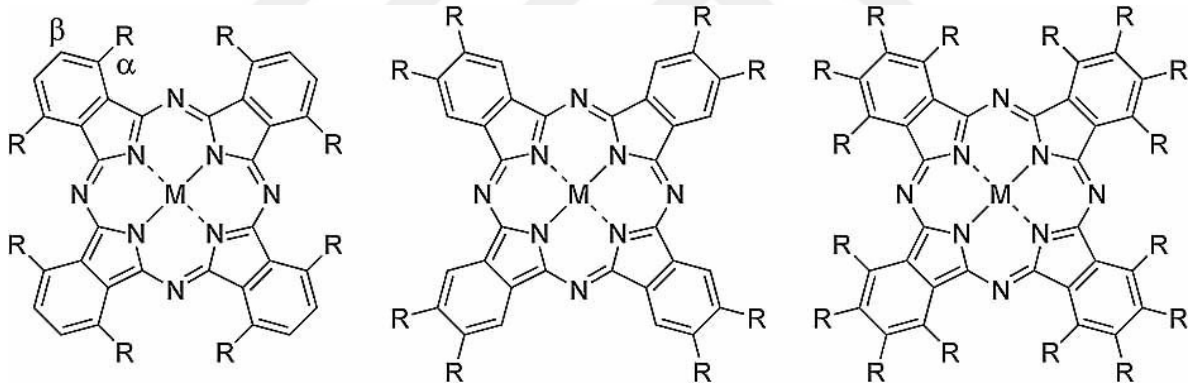
MPc komplekslerinin spektrumları, genellikle 670 nm civarında yoğun bir emilim bandı olan ve Q bandı olarak adlandırılan bir bant ile genellikle 340 nm civarında daha zayıf bir bant olan ve Soret veya B bandı olarak bilinen bir banttan oluşur. Her iki bant da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eder. B bandı, B₁ ve B₂ olmak üzere iki geçişten oluşur. Daha yüksek enerjilerde, UV geçirgen çözücülerde ek $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri gözlemlenebilir [150]. Metallsiz ftalosiyenler D_{2h} simetrisine sahiptir. Molekülün düzlemselliğini koruyan metalleşme, simetriyi D_{4h} seviyesine yükseltir [151]. Merkez boşluğuna bir metal iyonunun dahil edilmesi, sistemin termodinamik olarak kararlı, daha yüksek simetriye sahip bir delokalize dianyon oluşturmaya neden olur. Böylelikle, bu tür örneklerin absorpsiyon spektrumları, ilgili Q-bandı için yalnızca tek bir absorpsiyon piki sergiler ve Q bandında hafif bir maviye kaymaya neden olur. Bu durum, metal iyonunun elektron yoğunluğunu azaltmasından kaynaklanır. Metal iyonunun elektronegatifliği arttıkça maviye kaymanın daha belirgin

olduğu gösterilmiştir. Bu noktada, bu gözlemin yalnızca ftalosiyanin iskeleti simetrik olarak yer değiştirdiği sürece geçerli olduğu belirtilmelidir. Kompleksin çevresi asimetrik bir şekilde değiştirilir değiştirilmez, simetrisinin bozulması Q-bandının bölünmesine yol açar. Q-bandının kaymasına neden olan çeşitli etkenler bulunmaktadır. Gerçekten de, metalin makrosiklin içine dahil edilmesi molekül içindeki elektronik yapının değişmesine yol açar, ancak birçok durumda Q-bandının kaymasının küçük olduğu ortaya çıkmıştır [152, 153]. Q-bandı, metalin boyutu, koordinasyonu ve oksidasyon durumu gibi faktörlere bağlı olarak yaklaşık 100 nm'lik bir aralıkta (620 ila 720 nm arasında) kayar. Serbest baz ftalosiyanine kıyasla, kapalı kabuklu metallere sahip türler, örneğin lityum(I), magnezyum(II) veya çinko(II), yaklaşık 670 nm'de λ_{max} değerleri gösterir. Ftalosiyanin halkasıyla güçlü bir şekilde etkileşime giren açık kabuklu metal iyonlarına sahip türler, örneğin demir(II), kobalt(II) veya rutenyum(II), maviye doğru kaymış Q-bandlarına sahiptir ve absorpsiyon maksimumları yaklaşık 630 ila 650 nm arasında bulunur. Ayrıca, kurşun(II) veya vanadil gibi metallerin uygulanmasıyla batokromik bir kayma tanımlanmış ve bu değerler 700 nm'ye kadar ulaşmıştır. Yakın zamanda, Q-bandı zirveleri 808 ve 828 nm gibi oldukça kaymış değerlere sahip koyu kırmızı mangan ftalosiyaninler bildirilmiştir. Daha önce belirtildiği gibi, genel olarak, ftalosiyanin iskeletine ana grup metallerinden geçiş metallerine, lantanitlere ve aktinitlere kadar yaklaşık 70 farklı metal atomu herhangi bir sınırlama olmaksızın dahil edilebilir [77, 154].

Ftalosiyanin sentezi için kullanılan öncüller, yer değiştirme yoluyla modifiye edilebildiğinden, phthalonitril veya isoindolin yapı taşlarına çok sayıda substituent eklenmiş ve böylece bunlar ilgili metal komplekslerine de dahil edilmiştir. Moleküler yapının birçok olası modifikasyonu, malzemelerin fiziksel, elektronik ve optik özellikleri üzerinde önemli bir kontrol sağlar. Eklenen fonksiyonlar, temel olarak elektron çekici veya elektron veren gruplara ayrılabilir. İlk grup, sülfonil, karboksil veya flor grupları gibi kimyasal birimleri içerirken, ikinci grup ise amino, alkoksi veya alkil grupları gibi fonksiyonlarla temsil edilir. Ftalosiyaninlerin periferik fonksiyonelleştirilmesi (β - veya meta-pozisyon) için gözlemlenen genel eğilim, elektron çeken eklerin Q-bandını görünür spektrumun kırmızı bölgesine kaydırmasıdır. Diğer taraftan, β -pozisyonundaki elektron veren substituentler, ftalosiyanin Q-bandı absorpsiyon maksimumlarını güçlü bir şekilde etkilemez. Elbette bu etkiler, her bir

özel substituentin ve grupların sayısı ve konumuna bağlıdır [155, 156].

Pc substitusyonu bağlamında, “nonperipheral” terimi, α -pozisyonlarındaki (orto-pozisyonlar) modifikasyonları tanımlamak için türetilmiştir (Şekil 1.3). Bu kısmın fonksiyonelleştirilmesi, benzer β -substitue komplekslerle karşılaştırıldığında, absorpsiyon spektrumlarında daha güçlü etkiler yaratır. Q-bandının en belirgin kaymaları, sekiz alkoksi grubunun bulunduğu oktasubstitüsyon için bulunmuş, bu durumda Q-bandı değerlerinde 750 nm'yi aşan önemli kaymalar gözlemlenmiştir. Diğer bir örnek ise, nonperipheral pozisyonlarda sekiz butiltiyo birimi bulunan serbest baz ftalosiyaninidir ve bu örnekte λ_{max} değeri 805 nm olarak ölçülmüştür. Dahası, aksiyal ligandların metalli ftalosiyaninlere koordinasyonu, sistemin elektronik yapısını etkileyebilir. Ancak, aksiyal ligand değişikliğinin Q-bandı bölgesinde göreceli olarak duyarsız olduğu, yalnızca yük transferi bantları eklenirse bu durumun değişebileceği ortaya çıkmıştır [157, 158].



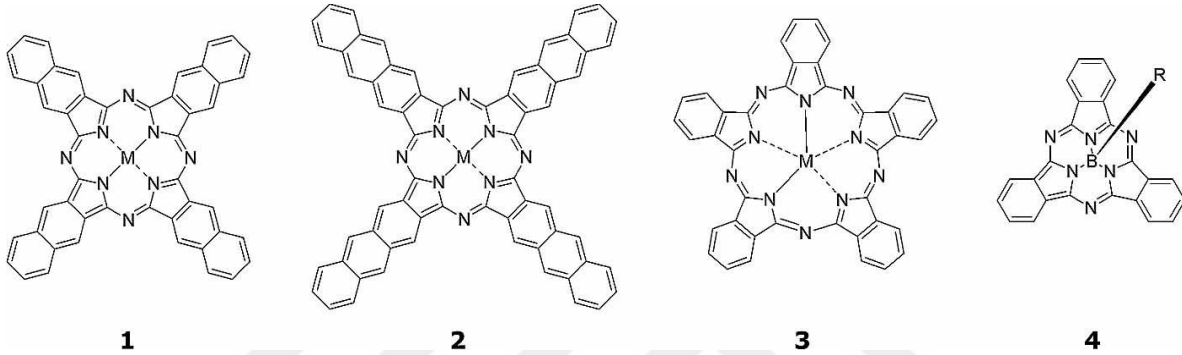
Şekil 1.3. Metalloftalosiyaninlerde yapı ve substitüsyon desenleri: nonperiferik (solda), periferik (ortada) ve heksadeka substitüsyonu (sağda).

Ftalosiyanin molekülleri, dimerler, trimerler ve daha yüksek oligomerlerin oluşumu altında koplanar bir şekilde birleşme eğilimindedir. Oligomerik türler içindeki yönelim sonucu, birim molekülün kutuplanma eksenini ile iki ftalosiyanin arasındaki moleküler merkezleri birleştiren çizgi arasındaki farklı eğim açıları, sırasıyla H-tipi agregalar için mavi kaymış absorpsiyon değerlerine veya J-tipi agregalar için kırmızı spektral kaymalara yol açar. İlk tür, spektral kayma değeri için 90° ile 54.7° aralığında bulunabilirken, ikinci tür daha düşük değerlerde görülür. Bu agregasyon fenomeni, ftalosiyaninlerin birçok çözücülerde çözünmemesine neden olabilir, ancak aynı zamanda fotokimyasal özelliklerini de dramatik

şekilde etkileyebilir. 10^{-6} ila 10^{-5} mol L⁻¹ gibi düşük konsantrasyonlarda, çözeltide monomerik türler hakimdir. Konsantrasyon arttıkça, monomer Q-bandının görünür molar absorpsiyon katsayıları azalır ve kırmızıya kaymış, daha geniş bir absorpsiyon olan bir tür ortaya çıkarak $\lambda_{\max}$ değerlerini 620 ila 630 nm'ye ulaştırır. Hipsochromik kayma, uygun van der Waals kuvvetleri, π - π etkileşimleri ve çözücü etkileri nedeniyle meydana gelir ve bu da koaksiyel yığımlar oluşturur. Metalloftalosiyaninlerde, agregasyon fenomeni Cu > H > Fe > VO > Zn >> Al sırasını takip eder. Bu nedenle, alüminyum ftalosiyanini, geniş bir konsantrasyon aralığında monomerik formda bulunabilir. Yığılmış boya moleküllerinin dağılması, metanol, dimetilsülfoksit veya piridin gibi organik çözücülerle sağlanabilir. Ayrıca, yoğunlaştırılmış sülfürik asit, kırmızıya kaymış Q-bandları 700 ile 850 nm arasında olan ftalosiyaninlerin spektral özelliklerini karakterize etmek için bir yol sağlar. Agregasyonu bir dereceye kadar önlemenin bir yolu, hacimli periferik substituentlerin veya aksiyal ligandların eklenmesidir [159, 160].

π -sistemi genişletme, Pc absorpsiyon özelliklerini etkilemek için başka bir olasılık sunar. Benzen grupları yerine naftalen birimleri kullanmak (**Şekil 1.4**), benzer ftalosiyanin bileşenlerine göre Q-band zirvelerini 80 ila 100 nm kırmızıya kaydırarak daha uzun dalga boylarına (750 ile 840 nm arasında) yol açar Bu tür π -genişletilmiş ftalosiyaninlerin, her bir benzol halkası eklendikçe 20 ila 30 nm kırmızıya kaymış Q-bandları gösterdiği bulunmuştur. Bu genel gözlem, böyle genişletilmiş kromoforik türlerin daha büyük aromatik sistemlerinden kaynaklanması beklenir. Çoğu metal naftalosiyaninlerinin Q-band maksimumları, periferik substituent grupları olmayan tip 1 naftalosiyaninlerin (**Şekil 1.4**) dalga boyları 800 nm'den kısa olurken, çoklu substitue edilmiş naftalosiyaninlerde, substituent grupları tetraazaporfirin iskeletine daha yakın olduğunda, Q-band dalga boyu üzerinde daha belirgin bir etkisiyle dalga boyları kolayca 800 nm'nin üzerine kayar. Naftalosiyaninler için olağanüstü uzun bir dalga boyu, tetraaminosubstitue V=O naftalosiyaninlerinin 870 nm'deki Q-band maksimumunu gösterdiği quinolin içinde rapor edilmiştir. Benzer gözlemler, 2,3-antrakasiyaninler 2 (**Şekil 1.4**) için yapılmıştır. Genişletilmiş aromatik sistemin sonucu olarak, Q-band absorpsiyon maksimumları 830 ile 935 nm arasında gerçekleşir. Ancak bu bileşikler ışığa karşı çok duyarlı oldukları için hazırlık, ışık bulunmayan bir ortamda yapılmalıdır. Kaymanın büyüklüğü genellikle

ftalosiyeninlerden daha büyük ancak naftalosiyeninlerden daha küçüktür. Bu bağlamda, makrosiklik halka sistemi de genişletilebilir, böylece beş isoindol biriminden oluşan süperftalosiyeninler 3 (Şekil 1.4) oluşturulabilir; bunlar, anhidrat uranyum klorür kullanılarak şablon olarak inşa edilir. Bu durumda da genişletilmiş π -sistem Q-band zirvelerinin daha uzun dalga boylarında, 1-kloro-naftalen içinde 910–945 nm aralığında ortaya çıkmasına neden olur [161, 162].

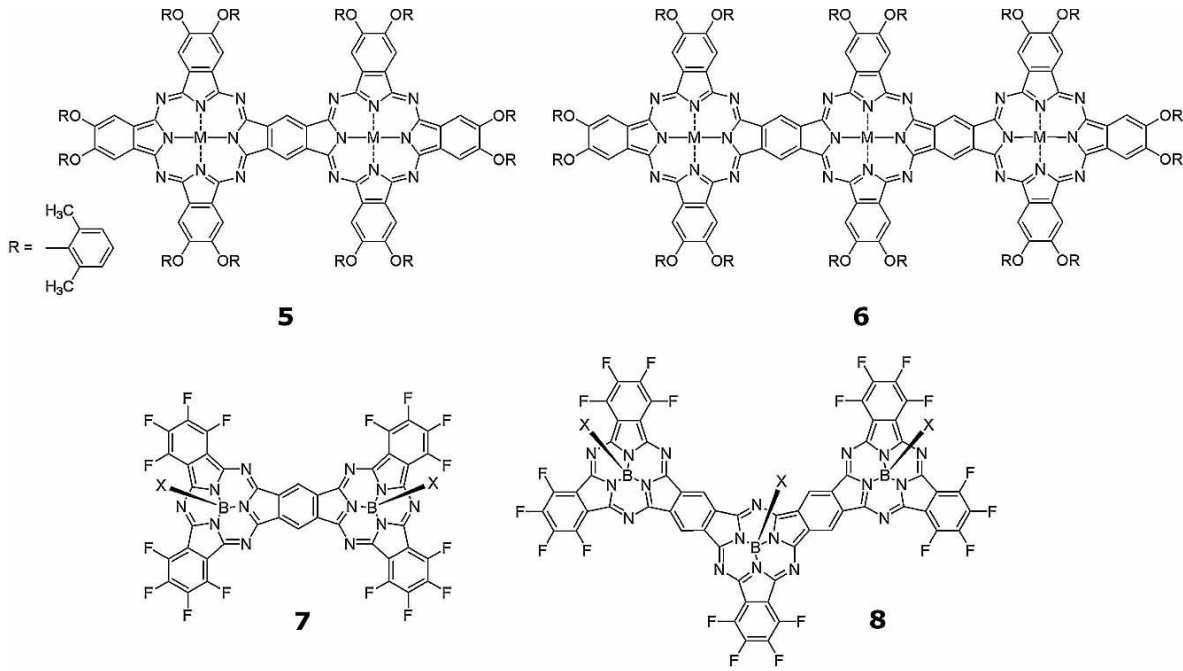


Şekil 1.4. Naftalosiyenin 1, antrakasiyenin 2, süperftalosiyenin 3 ve subftalosiyenin 4.

Pc iskeletinden bir diiminoisoindol biriminin çıkarılması, üç kalan isoindol biriminin 14 π -elektronluk aromatik bir çekirdek ile nonplanar koni şekilli bir yapı oluşturduğu subftalosiyenin 4'ü (Şekil 1.4) oluşturur. Bu tür daraltılmış halka sistemlerinin Q-bandı maksimumları genellikle 560 nm civarında bulunur, bu da ftalosiyeninlere kıyasla belirgin şekilde daha düşük dalga boylarında yer alır ve mor renkli bileşiklerin oluşumuna yol açar. Ayrıca, bu bileşiklerin, ftalosiyeninlerle karşılaştırıldığında daha düşük absorpsiyon katsayıları (yaklaşık $5 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), nonplanar yapıları ve azaltılmış π -sistemlerinden kaynaklanmaktadır. Subftalosiyeninlerin periferisinin, ya donör ya da akseptör substitüentlerle modifikasyonu, Q-bandını daha uzun dalga boylarına kaydırma eğilimindedir, oysa eksenel substitüentler, uygun Q-bandlarına göre herhangi bir değişiklik yapmaz veya yalnızca küçük değişiklikler yapar. Yine, fenil gruplarının naphthalene ile değiştirilmesi, maksimum değeri yaklaşık 670 nm olan belirgin bir kırmızı kayma ile sonuçlanır [163].

Ayrıca, oligomerik türlerin inşası, ortak annelasyonlu benzen halkalarıyla conjugated sistemi genişletmek için bir başka olasılık oluşturur (Şekil 1.5). Bu tür oligomerler, ftalosiyeninler

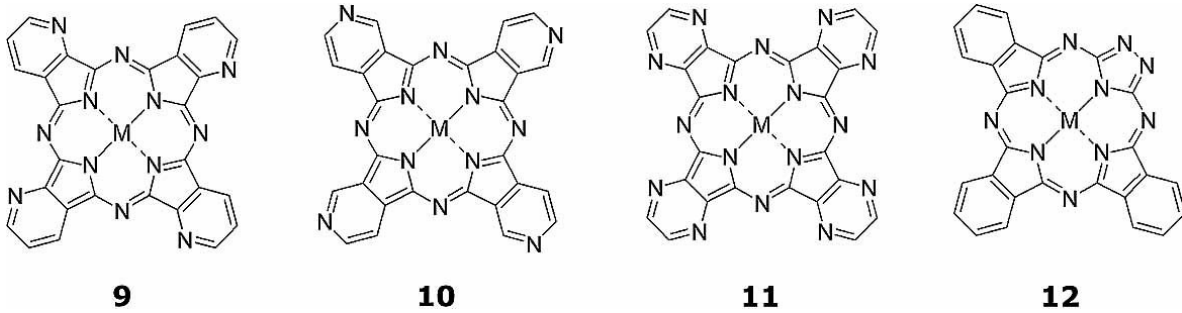
için olduğu gibi, subftalosiyanin türevleri için de tanımlanmıştır. Bağlantılı Pc kompleksleri için Q-bandının, monomerik türlerden (664/701 nm) dimer 5 (830/853 nm) ve trimer 6 (944 nm) olmak üzere, güçlü bir şekilde kırmızı bölgeye kaydığı gösterilmiştir. Benzer gözlemler SubPc'ler için de yapılmıştır. Monomerik SubPc'nin $\lambda_{\max}$ değeri 560 nm iken, dinükleer 7 ve trinükleer 8 bileşenleri sırasıyla yaklaşık 120 ve 180 nm'lik güçlü bathokromik kaymalar göstermiştir [164].



Şekil 1.5. Ftalosiyanin ve subftalosiyanin dimerlerinin ve trimerlerinin yapıları (X = Cl, OPh).

Benzin birimlerine azot atomlarının dahil edilmesi, ftalosiyaninlerin elektronik özelliklerini de etkiler (**Şekil 1.6**). Özellikle, tetrapiridoporfirazinler, karşılık gelen 2,3 izomerleri 9 için yaklaşık 615-670 nm arasında bulunan mavi kaymış bir Q-bandı gösterirken, 3,4 izomerleri 10'nun Q-bandı pozisyonu ftalosiyaninlere yakın bir konumda bulunur. Tetrapirazinoporfirazinlerde 11, etkin π conjugation sistemi ftalosiyaninlere kıyasla daha küçük olduğundan, Q-bandları yaklaşık 615-655 nm arasında görünür. Benzer hipsochromik kaymalar, triazolftalosiyaninleri 12 için gözlemlenmiştir. Tipik Q-bandı absorpsiyon zirveleri 630 nm'de görülür. Bu gözlem, ftalosiyanin türevleriyle karşılaştırıldığında oldukça mavi kaymış bir Q-bandının gözlemlenmesinin, daha düşük bir yük delokalizasyonu

derecesine bağılı olduğunu göstermektedir [165].



Şekil 1.6. Ftalosiyeninler azo- türevleri; tetrapiridoporfirazin 9 ve 10, tetrapirazinoporfirazin 11 ve triazolftalosiyenin 12.

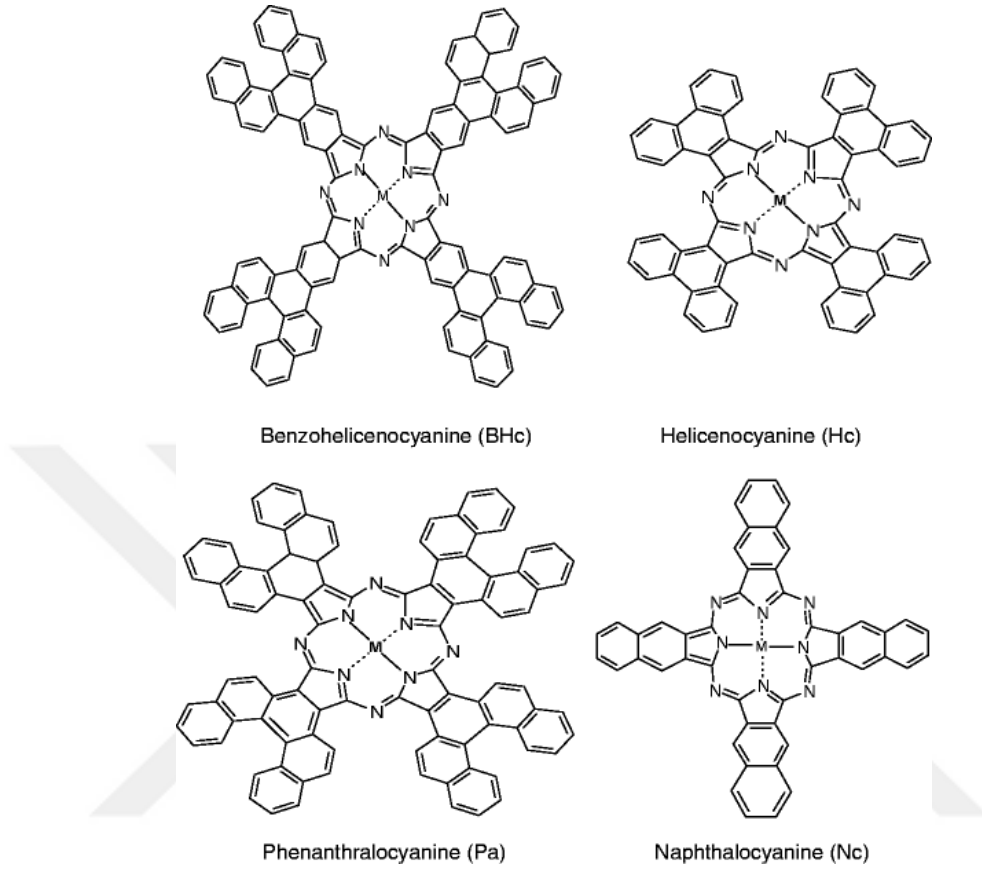
Son olarak, karşılık gelen ultraviyole-görünür (UV-vis) spektrumlarının kaydedilmesinde kullanılan çözücünün, absorpsiyon $\lambda_{\max}$ değerleri üzerinde etkisi olabileceği unutulmamalıdır. Örneğin, çözücünün aksiyel pozisyonundaki ligandı koordinasyonu veya agregasyon fenomenlerine karşı etkiler gibi faktörlere bağılı olarak, Q-bandlarının kayması gözlemlenebilir ve bu durum önemli olarak değerlendirilmelidir [166].

Mn^{III}-Pc kompleksi, substitüentler olmasa bile kırmızıya kaymış bir Q bandı (kahverengi çözelti ile) gösterirken, Mn^{II}-Pc kırmızıya kayma göstermez ve substitüentlere bağılı olarak mavi veya yeşil renkte olur. Mn^{III}-Pc veya Ti^{IV}-Pc türevlerinin elektrokimyasal indirgenmesi sırasında, Q bandında bir maviye kayma gözlemlenir ve renk değişimi yeşil veya maviye dönüşür. Kırmızıya kayma, HOMO-LUMO boşluğunun daralmasının bir sonucudur; bu daralma, HOMO'nun destabilize edilmesi veya LUMO'nun merkezi metal tarafından stabilize edilmesi ile gerçekleşir. Substitüentsiz Mn^{III}-Pc'nin Q bandı, DMF içinde substitüentsiz Mn^{II}-Pc'den 107 nm kırmızıya kaymıştır [133].

Yakın kızılötesi (NIR) bölgesinde (750-1300 nm) yoğun emilim gösteren organik malzemeler (örneğin, ftalosiyeninler), termal görüntüleme, optik veri depolama, sıvı kristal ekran cihazları, kızılötesi (IR) radyasyon filtreleri ve güvenlik sektörü gibi birçok uygulama için önemlidir. Yakın kızılötesi ışıyı emen malzemeler, mükemmel ışık, hava koşulları ve termal dayanıklılığa sahip olmalı ve yüksek molar ekstinksiyon katsayılarına sahip olmalıdır. Naphthalocyaninler (Nc'ler, **Şekil 1.7**), şu anda 760–820 nm bölgesinde yakın IR emiciler olarak kullanılmaktadır. Nc'ler ve ilgili benzohelicesiyenin (BHc), helicesiyenin (Hc)

ve fenathralosiyanin (Pa) kompleksleri (**Şekil 1.7**) ile antrasenosiyenin (Ac), genellikle hazırlanması zor, oldukça çözünmeyen ve bozunmaya yatkın maddelerdir. Ftalosiyenin (Pc) kompleksleri, NIR emiciler olarak çekici bir alternatif sunar, çünkü Pc ligandı genellikle Ne ligandına göre daha karardır. Bu nedenle, uzun dalga boyu emen ftalosiyeninler, yeni elektronik özelliklere sahip malzemeler olarak ilgi çekicidir [133].

Kükürt veya azot substituentlerine sahip ftalosiyeninler genellikle NIR bölgesinde emilim yapar. Optik veri depolamada, 780 nm civarında emilim yapan kükürt içeren ftalosiyeninler kullanılır. NIR bölgesinde emilim yapan ftalosiyeninler, 780 ve 830 nm yarı iletken lazerlerle uyum sağlamak için optik veri depolamada kullanılırken, güvenlik uygulamaları için 700–1.000 nm bölgesini kapsayan ftalosiyeninler tercih edilir [167-170]. NIR emilim yapan ftalosiyeninler ayrıca darbeli lazerlere karşı göz koruması, fotonik ve fotoelektronik uygulamalar için gereken doğrusal olmayan optik özellikler açısından da incelenmiştir. NIR floresansının biyonalitik uygulamalarda kullanımı, hastalıkların teşhisinde önemli bir yere sahiptir ve NIR emilim yapan ftalosiyeninler floresans problemleri olarak kullanılabilir. Her ne kadar ftalosiyenin ince filmlerinin katı hal elektronik absorpsiyon spektrumlarının kırmızıya kaydığı bilinse de, bu çalışma ağırlıklı olarak çözeltide yapılan araştırmalara odaklanmakta ve sadece birkaç katı hal çalışmasına yer vermektedir [171-174].



Şekil 1.7. Konjuge ftalosiyeninlerin moleküler yapısı [133].

1.5.5. Ftalosiyeninlerin yarıiletken ve iletken özellikleri

Ftalosiyeninlerin iletkenlik özellikleri, son yirmi yılda ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Bu bileşik sınıfının düşük boyutlu metaller ve yarı iletkenler olarak özellikleri hakkında birçok makale ve kapsamlı derleme yayımlanmıştır [175-177]. Metalloftalosiyenin sistemlerindeki iletkenlik olgusu, belirli bir ftalosiyenin kendine özgü özelliklerinden veya genel olarak moleküllerin supramoleküler düzeyde organize olarak iletim yolunda genişletilmiş orbital örtüşmelerinden kaynaklanabilir. Katı halde bazı ftalosiyeninler hafif p veya n karakteri gösteren moleküler organik yarı iletkenler gibi davranır [178].

Nadir toprak ftalosiyeninlerinin iletkenlik özellikleri, özellikle dar bantlı ve geniş bantlı içsel moleküler yarı iletkenler olan bis(ftalosiyeninato) lutesyum (LuPc_2) ve lityum ftalosiyenin (LiPc) ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Bu bileşiklerin özellikleri, radikal doğalarına bağlıdır. LuPc_2 'nin tek kristalleri, 0,64 eV'lik bir iletim için termal aktivasyon enerjisiyle

birlikte $6 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ 'lik bir iletkenliğe sahiptir. Bu tür içsel yarı iletkenlerde temel bir özellik olan yük taşıyıcı hareketliliğinin yüksek değerleri, Pc_2Lu 'nun ince filmlerinde ölçülmüştür [176]. Diğer yandan, LiPc 'nin yük taşıyıcı yoğunluğunun daha düşük olması nedeniyle teorik olarak daha düşük bir içsel iletkenliğe sahip olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte, LiPc 'nin tek kristallerinin, LuPc_2 'den iki büyüklük derecesi daha iletken ($2 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) olduğu tespit edilmiştir. Her iki Pc türevi de alan etkili transistörler ve gaz sensör cihazları gibi uygulamalar için kullanılmıştır. Buna karşılık, bakır, nikel ve hatta metalsiz Pcs gibi iki değerlikli metal ftalosiyanınların iletkenlikleri $10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ 'den daha düşüktür. Bu bileşiklerin yalıtkanlık özellikleri, bu bileşiklerin 2 eV aralığında olan büyük termal aktivasyon enerjisi ile açıklanabilir [179, 180].

Ftalosiyanınlar, supramoleküler düzeyde kolonlar halinde organize edilebilir ve bu durum iletkenlik özelliklerinin ortaya çıkmasını sağlar. Metalloftalosiyanınların yüz yüze istiflenmesi, π - π orbital örtüşmesi yoluyla kolonun ana eksenini boyunca elektron delokalizasyonuna olanak tanır. Metalloftalosiyanınlar genellikle, π -orbitallerinin uygun bir şekilde örtüşmesine ve dolayısıyla bir iletim bandının oluşmasına izin vermeyen, α veya β -modifikasyonları olarak adlandırılan eğimli yalıtkan düzeneklerde kristalleşir. Sadece birkaç durumda istiflenmiş düzenlemeler bulunmuştur; en belirgin örnek, monoklinik modifikasyonunda yer alan, düzlemsel olmayan koni şeklindeki kurşun ftalosiyanın (PbPc) bileşiğidir. Ftalosiyanınlar genellikle donör özelliklere sahip olduğundan, elektron alıcılarla kolayca doplanarak p-tipi kolonlu yarı iletkenler elde edilebilir. Metalloftalosiyanınların (MPc) oksidatif doping işlemi, örneğin iyot ile yapıldığında, polikristal numunelerde iletkenlikleri önemli ölçüde artırır. Örneğin, β -modifikasyonunda doplanmamış NiPc 'nin toz hâlindeki iletkenliği $10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ iken, doplanmış NiPc 'nin toz hâlindeki iletkenliği 0.7 S cm^{-1} olarak ölçülmüştür. Yüksek saflıktaki iyotlanmış nikel ve metalsiz ftalosiyanınlarda 10^4 S cm^{-1} 'ye yakın metalik iletkenlikler ölçülmüştür. Bu durumlarda, iki bitişik makrosiklin arasındaki planlar arası mesafe yaklaşık 3.4 Å 'dır [181].

Metalloftalosiyanın bazlı polimerlerde de iletkenlik sağlanabilir. En önemli gruplar, "şiş-kebab" yaklaşımıyla geliştirilen kendiliğinden düzenlenen Pc koordinasyon polimerleri $[(\text{Ligand})\text{MPc}]_n$ ve poliftalosiyanınato-metalloksanlar $[\text{MOPc}]_n$ ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$)'dür. İlk

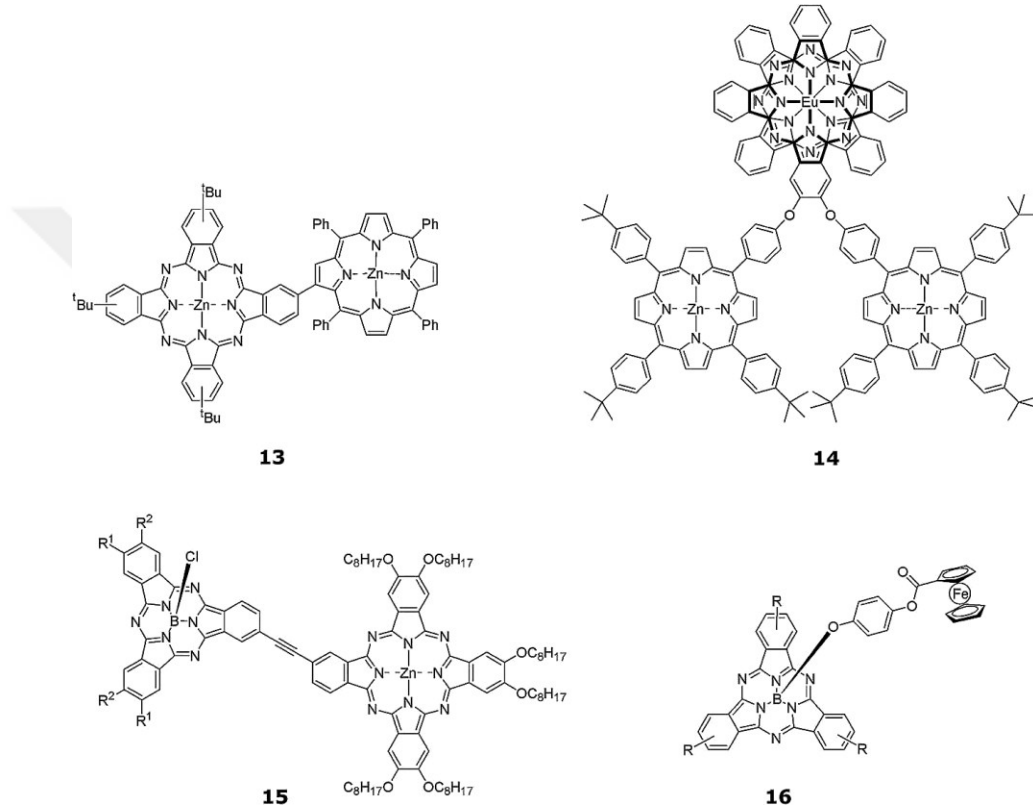
durumda, ftalosiyanimato geçiş metali bileşiklerinin düzenlenmiş istiflenmesi, [(Ligand)MPc]_n türünde koordinasyon polimerlerine yol açar. Bu polimerlerde ftalosiyanın, merkezi metal atomu ve köprüleme ligandı sistematik olarak değıştirilebilir. Bu tür polimerlerde, makrosikller, merkezi geçiş metal atomlarını birbirine bağlayan iki eksenli metal bağlı köprüleyici ligandlar yoluyla birleştirilir. Doplanmış bazı köprülenmiş ftalosiyanimato geçiş metali komplekslerinin toz iletkenlikleri 10⁻⁵ ile 10⁻¹ S cm⁻¹ arasında değışmektedir [177]. Ftalosiyanın çevresine lipofilik sübstitüentlerin eklenmesi, çözünür bileşikler elde edilmesini sağlar ve Pc çekirdeğinin kolonlu yapılar oluşturarak istiflenme eğilimini artırır. Bu tür yapılar, diskotik sıvı kristal davranışı gösteren malzemeler sağlar (Şekil 2). Bu mezomorfik özellik, ftalosiyaniminleri bir boyutlu iletkenler açısından da ilginç kılar. Bu durumda iletken hat, merkezdeki konjuge sistemin omurgası tarafından oluşturulur ve bu omurga, hidrokarbon zincirlerinden oluşan yalıtkan bir bölgeyle çevrilidir [92, 182]

1.5.6. Ftalosiyaniminlerin elektron verici ve elektron alıcı özellikleri

Ftalosiyaniminlerin çeşitli fotofiziksel ve elektrokimyasal özellikleri, enerji ve yük transfer süreçleri için çok bileşenli sistemlerde elektron verici (donör) veya elektron alıcı (akseptör) birimler olarak kullanılmalarına olanak sağlamıştır. Olağanüstü ışık toplama özellikleri ile redoks özelliklerinin birleşimi sayesinde, ftalosiyaniminler bu tür fotoaktif moleküllerde en yaygın olarak donör birimler olarak karşımıza çıkar [92].

Porfirinler, doğal fotosentezdeki önemlerinden dolayı en çok incelenen ışık toplama moleküllerindendir. Bu nedenle, porfirinler ftalosiyaniminle bağlandığında genellikle donör molekölü olarak rol oynar. Bu iki kromoforik birim, dyad 13'te bir meso-tetrafenilporfirinin β-pirrolük pozisyonu aracılığıyla doğrudan bağlanmış olup, bu sayede iki birimin rijit bir düzenleme ile yakın bir şekilde bir araya gelmesi sağlanmıştır (Şekil 1.8). Dyadlarda kısa Por-Pc ayrılığı, güçlü eksitonik bağlanma ve yüksek enerjili ZnPor singlet durumundan ZnPc singlet durumuna ultrahızlı enerji transferine (yaklaşık 10¹² s⁻¹) yol açar; bu, intersystem crossing ile uzun ömürlü ZnPc triplet durumuna evrilir. İlginç bir şekilde, bu çalışma, enerji transferinin, daha küçük HOMO-LUMO aralıklarına sahip dyadlarda daha verimli gerçekleştiğini göstermiştir. Çift katmanlı Pc'ye (Şekil 1.8'da 14) bağlandığında, porfirin biriminin floresansının, birkaç yüz femtosaneye yayılan intramolekölür fotoindüklenmiş

elektron transferi süreci ile etkili bir şekilde quenched (sönmüş) olduğu, yük ayrılmış durumun ise birkaç pikosaniyede geri birleştiği bulunmuştur. Bu çalışmanın temel sonuçları, Pc çift katmanının periferik veya periferik olmayan pozisyonlarında artan sayıda porfirin substitüenti kullanarak, yük geri birleşme sürecinin yavaşlatılabileceğidir [183, 184].



Şekil 1.8. Ftalosiyeninler ve subftalosiyeninler, elektron alıcı birimler olarak.

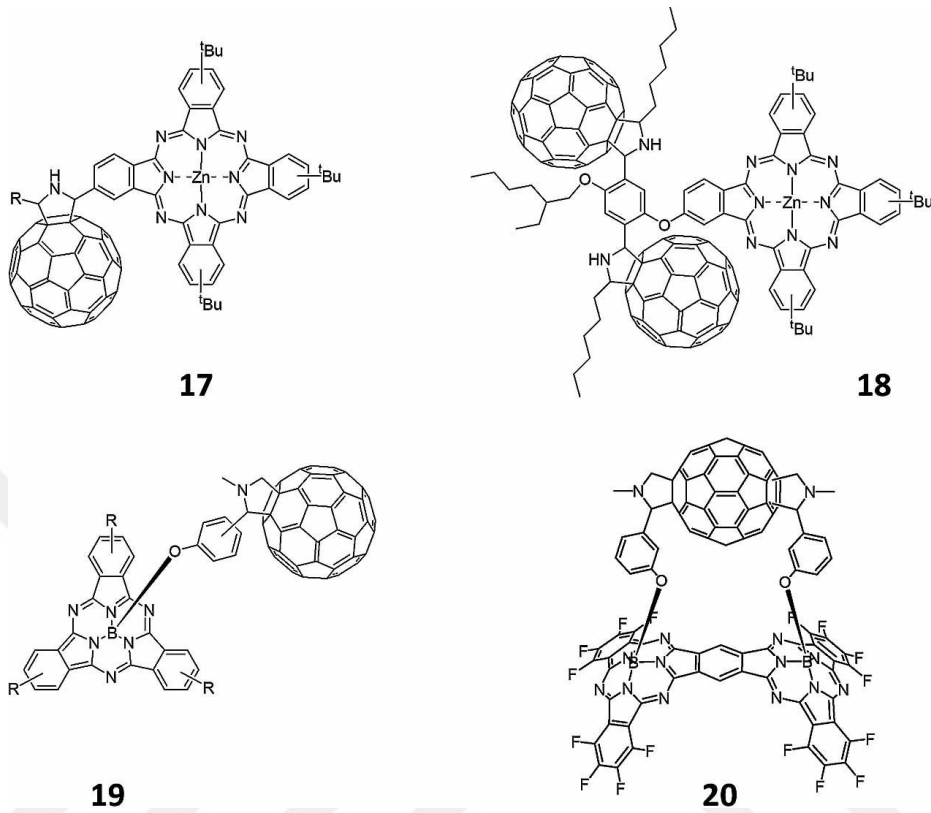
Daha önce bahsedilen subftalosiyeninler gibi diğer elektron verici birimler, ftalosiyeninlere bağlanmıştır. SubPc'ler, porfirinlere benzer redoks özelliklerine sahip olup, görünür spektrumda yaklaşık 570 nm civarında daha güçlü bir absorpsiyon sergiler. Dyad 15'te (**Şekil 1.8**), bir Pc ile bir SubPc arasındaki elektronik bağlanma, rijit ve π -bağlantılı bir alkinil yalıtıcı ile sağlanmıştır. Bu tür dyadların fotofiziksel çalışmaları, yük transfer durumu enerjide yüksek olduğunda ($R_1 = R_2 = \text{SC}_8\text{H}_{17}$), uyarılmış subftalosiyenininden ftalosiyanine doğru kantitatif bir singlet-singlet enerji transfer mekanizmasının gerçekleştiğini göstermiştir. Tam tersi olarak, elektron verici ile alıcı arasındaki redoks aralığını düşürerek serbest radikal çiftinin stabilizasyonu ($R_1 = \text{H}$ ve $R_2 = \text{NO}_2$), düşük polariteye sahip

çözücülerde, örneğin toluende bile son derece verimli bir fotoindüklenmiş elektron transferi süreci sonucunu doğurur. Buna karşılık, subftalosiyanin birimi, ferrosin (Fc) gibi çok güçlü verici moleküllerle bağlandığında alıcı karşıt birimi olarak işlev görebilir. Dyad 16'da (**Şekil 1.8**), bir ferrosin grubunun SubPc makrosiklinin aksiyel pozisyonu aracılığıyla kovalent bağlandığı durumda, yük ayrılması, singlet uyarılmış durumdan, rekombinasyon ömrü dyad sistemi için bildirilen en uzun ömürlerden biri olan stabilize edilmiş radikal iyon çiftine evrilir (yaklaşık 100 μ s). Bu stabilizasyon, SubPc'nin redüksiyonu sırasında aksiyel polar bağının uzunluğunu ve iyonik karakterini artıran özel özelliklerinden ve donör-alıcı topolojisinden kaynaklanıyor olabilir. Bu topoloji, indirgenmiş SubPc LUMO ile oksitlenmiş Fc HOMO arasında verimli bir yörünge örtüşmesini engelleyebilir [92, 185, 186].

Birçok başka donör birim, ftalosiyaninlere ve ftalosiyanin türevlerine bağlanmış ve ilginç genel fotofiziksel özellikler ortaya çıkarmıştır. Bununla birlikte, çoğu durumda, ftalosiyaninler, donör-akseptör molekülünün donör birimi olarak fotoindüklenmiş yük ayrılması için kullanılmıştır.

Ftalosiyaninler, şarjları genişletilmiş bir sferik π -yüzey üzerinde delebilmeye yetenekleri ve düşük yeniden organizasyon enerjileri nedeniyle en iyi bilinen alıcılar arasında yer alan fullerenlere bağlanmıştır. Ftalosiyanin-fullerene dyadlarında, örneğin 17 (**Şekil 1.9**), ftalosiyaninlerin rolü iki katlıdır: ilk olarak bir anten olarak işlev görür ve ikinci olarak foto-uyandırıldıktan sonra bir donör molekülü olarak işlev görür. İlk foto-uyandırma, büyük ölçüde Pc ile C60 arasındaki güçlü elektronik bağlanma nedeniyle ultrahızlı bir elektron transferiyle devam eder ve bu da şaşırtıcı derecede uzun ömürlü radikal iyon çiftleri üretir; bu iyonların ömürleri, merkezi metal atomu ve ölçümlerin yapıldığı çözücüye bağlı olarak yaklaşık 5 ns'ye kadar uzanır. Bu tür dyadların fotovoltaiik cihazlara entegrasyonu aşağıda tartışılacaktır [187].

Çok benzer bir sistem olan triad 18'de (**Şekil 1.9**) birden fazla C₆₀ alıcı biriminin varlığı, sadece bir C60 bulunan duruma kıyasla çözücülerde (toluende 21 ns) daha uzun ömürlü yük ayrılması sağlamıştır [188].

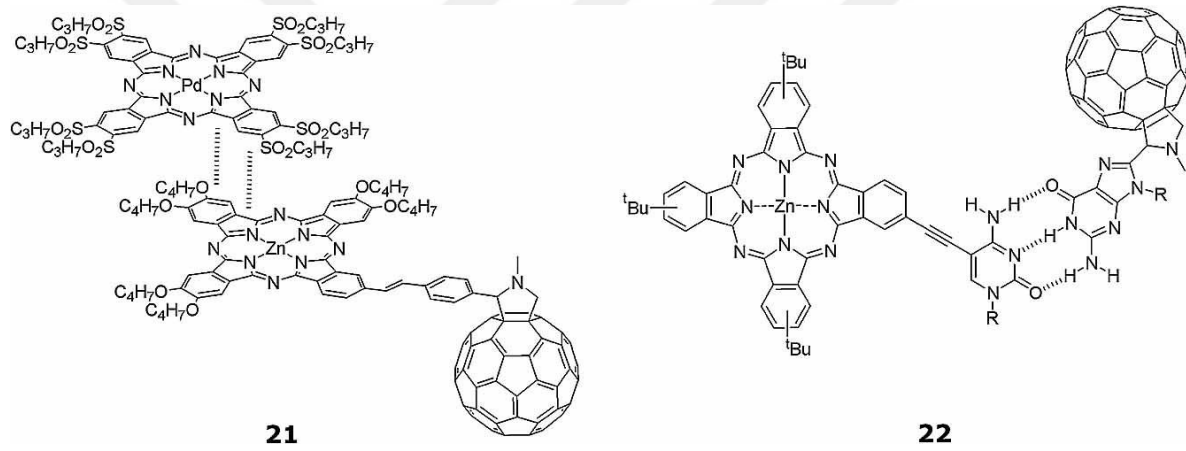


Şekil 1.9. Ftalosiyeninler ve subftalosiyeninler, elektron verici birimler olarak.

Subftalosiyeninlerin, tür 19 (Şekil 1.9) dyadlarında aksiyel pozisyonlarında C60 fullerene'e bağlandığında mükemmel elektron verici birimler oldukları gösterilmiştir. SubPc makrosiklinin periferel fonksiyonelleştirilmesiyle, farklı elektronik karaktere sahip substitüentlerle yük transferi durumunun enerji seviyesi ayarlanabilir, böylece SubPc bileşiği seçici olarak uyarıldığında enerji transferi deaktive olma yolları ile rekabet edebilir. Bu şekilde oluşan radikal çiftinin ömrü, benzonitril çözeltisinde 0.65 ns ile 72 ns arasında değişebilir. Fullerene, 20 (Şekil 1.9) gibi birleştirilmiş bir subftalosiyenin dimeriyle çift bağlı olduğunda, subftalosiyenin dimer biriminin fotofiziksel uyarılması, ileri geri enerji transferleri kaskadına yol açmış ancak yük transferi gözlemlenmemiştir [189].

Yük transferi veya enerji transferi sadece kovalent olarak bağlanmış çok bileşenli sistemlerde değil, aynı zamanda kovalent olmayan bağlarla birbirine bağlı sistemlerde de gerçekleşebilir. Böyle bir kovalent olmayan sistemlerin avantajı, bileşenlerin denge durumunda fiziksel olarak ayrılmasından dolayı yük ayrılma durumunun daha uzun sürmesidir. Yük ayrılması,

kompleks oluşurken meydana gelir ve eğer kompleks, yük ayrılma olayından kısa bir süre sonra ayrılırsa, ayrılmış yükler doğal olarak daha uzun süre bu şekilde kalacaktır. Sonuç olarak, supramoleküler sistemlerde yük ayrılma ömrü, fotoaktif bileşenler arasındaki moleküller arası etkileşimin gücüne büyük ölçüde bağlıdır. Ftalosiyanın bazı supramoleküler triad 21, bu konseptin net bir örneğidir (**Şekil 1.9**). Bu triadın içinde, ZnPc-C₆₀ dyadının, elektron eksik PdPc ile heteroasosyasyonu, bir supramoleküler donör-akseptör varlığı oluşturulmasına olanak sağlamıştır. Tek bileşenli kovalent bağlı ZnPc-C₆₀ (475 vs. 130 ns) dyadına kıyasla, yığılmış heterodimerde yük-ayrılmış durumun üç kattan fazla stabilizasyonu ölçülmüştür [190].



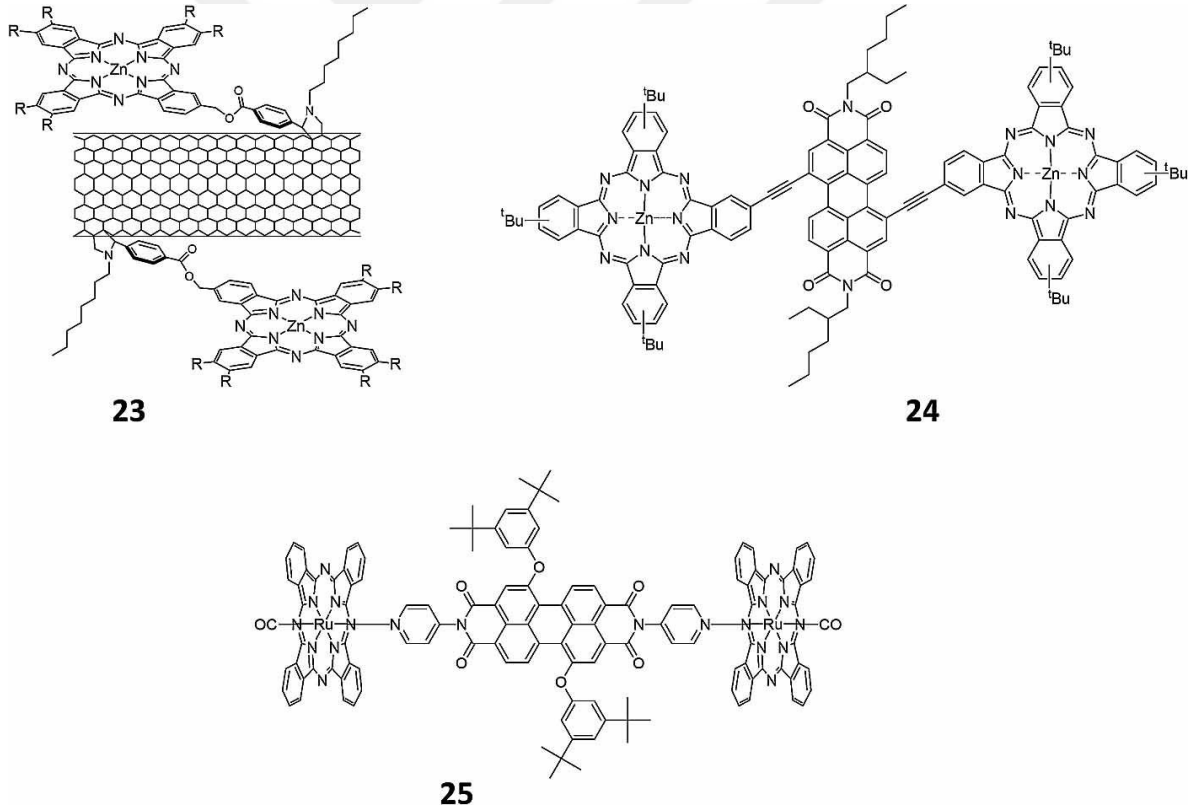
Şekil 1.10. Kovalent olmayan ftalosiyanın-fullerene dyad örnekleri.

Hidrojen bağları etkileşimleri, fotoaktif donör-akseptör supramoleküler dyadları inşa etmek için de kullanılmıştır. Bu şekilde, iyi bilinen sitidin-güanozin etkileşimlerine dayanan kovalent olmayan bir elektron transfer modeli sistem 22 (**Şekil 1.10**) tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Bu dyad, bir ftalosiyanın donörü ve bir C₆₀ fullerene alıcısı içerir. Bu durumda, dyadın ömrü, iki birim arasındaki sıkı bağlanma ($2.6 \times 10^6 \text{ M}^{-1}$) nedeniyle, yük ayrılma durumunun ömrünü artırmaya yardımcı olmayan kovalent dyad 17'nin ömrüne çok benzerdir, yaklaşık 2 ns. Donör biriminin ftalosiyanın yerine porfirin olduğu benzer bir dyadın ömrü, çok daha düşük bağlanma sabiti ($5.1 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$) nedeniyle çok daha yüksek bulunmuştur [191].

Ftalosiyaninlere başka elektron alıcı birimler de bağlanmış ve aşağıda açıklanan özellikler gibi ilginç fotofiziksel özellikler ortaya çıkmıştır. Örneğin, ftalosiyanın ek gruplarıyla yan

duvarları fonksiyonelleştirilmiş tek duvarlı karbon nanotüpler (**Şekil 1.11**'daki 23), yük ayrılma (50 ps) ve yük yeniden birleşme (667 ns) dinamiği sergileyerek, 17 (**Şekil 1.8**) gibi benzer Pc-C₆₀ dyadlarına kıyasla radikal iyon çiftinin ürününün belirgin bir şekilde stabilize olduğunu göstermektedir [192].

Perylenediimid alıcı birimleri, ftalosiyaninlere iki şekilde bağlanmıştır: (i) etinil köprüsü aracılığıyla perylenediimidin bay bölgesi ile Pc'nin periferik pozisyonu arasında kovalent bir şekilde (**Şekil 1.11**'daki 24) ve (ii) metal-ligand etkileşimi aracılığıyla kovalent olmayan bir şekilde (**Şekil 1.11**'daki 25), bir rutenyum ftalosiyanini ile 4-piridil N-fonksiyonelleştirilmiş perylenediimidi arasında. Beklendiği gibi, kovalent olmayan dyad, kovalent olanına göre çok daha uzun bir yük ayrılmış durumu gösterir, yani sırasıyla 517 ps'ye karşı 115 ns [193].



Şekil 1.11. Ftalosiyaninlerin, nonfullerenik alıcı birimlere bağlanan donör birimler olarak kullanılması.

1.5.7. Ftalosiyenin elektrokimyasal özellikleri

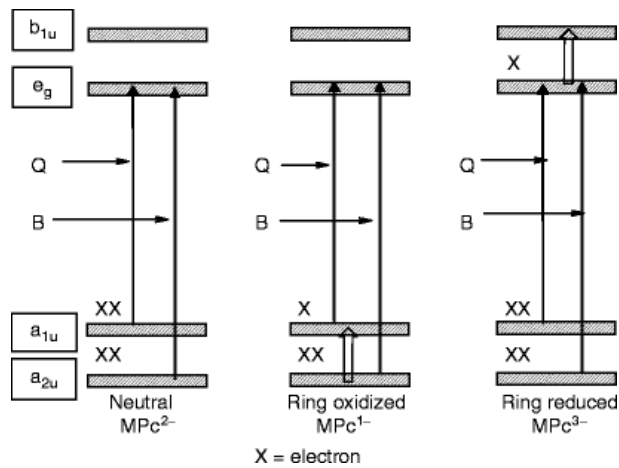
Pcs, tersinir redoks süreçleri, çoklu elektron transferi ve düşük potansiyellerdeki redoks davranışları gibi zengin redoks davranışlarına sahiptir. Bu özellikler, elektrokromik uygulamalar için istenen özelliklerdir. Ayrıca, komplekslerin artan redoks zenginliği, redoks reaksiyonları tarafından oluşturulan spektral değişimleri doğrudan etkiler [194]. Bir ftalosiyenin bileşiğinin moleküler yapısı ile zengin redoks özellikleri arasında yakın ve güçlü bir ilişki vardır. Pcs'nin redoks özellikleri, elektrokimyasal teknolojik alanlardaki uygulanabilirliğini belirler [195]. Ftalosiyenin fonksiyonel gruplarla modifikasyonu, farklı elektrokimyasal uygulamalarda redoks zenginliğini ve esnekliğini artırır [60]. Pc bileşenlerinin redoks özelliklerini zenginleştirmek için çeşitli merkezi metaller ve substitüentler (periferal, nonperiferal, aksiyal, tetra veya okta substitüsyon) kullanılarak birçok alternatif tasarlanabilir [196, 197].

Ftalosiyenin türevlerinin birçok işlevi, bu moleküllerde gerçekleşen elektron transferine dayanır. Fonksiyonel malzemelerin geliştirilmesi için elektrokimyasal davranışın anlaşılması gereklidir. Bu nedenle, komplekslerin elektron transfer davranışlarının incelenmesi önemlidir. Ana grup ftalosiyenin kompleksleri için ilk halka yükseltgenmesi ile ilk halka indirgenmesi arasındaki enerji farkı, yaklaşık olarak HOMO (en yüksek dolu moleküler orbital) ile LUMO (en düşük boş moleküler orbital) arasındaki enerji boşluğuna eşittir. Redoks inaktif metal merkezlere sahip MPc (Pc^{-2} , ftalosiyenin dianyon) komplekslerinde redoks aktivitesi halkada gerçekleşir. Yükseltgenme davranışı sırasında 1u (HOMO) orbitalinden elektronların uzaklaştırılmasıyla, sırasıyla Pc^{-1} ve Pc^0 türlerini oluşturan iki ardışık tek elektron oksidasyonu meydana gelebilir. İndirgenme işlemleri ise elektronların eg (LUMO) orbitaline eklenmesiyle Pc^{-3} , Pc^{-4} , Pc^{-5} ve Pc^{-6} türlerini oluşturur. Ana grup MPc komplekslerinin spektrumları, halkası indirgenmiş ve oksitlenmiş ftalosiyenin kompleksleri için karakteristik bantlar sağlar. Böylece, ftalosiyenin halkasının oksidasyonu veya indirgenmesi sonrasında çeşitli türler oluşabilir. Her oksidasyon veya indirgenme ürünü, karakterizasyon için kullanılacak kendine özgü bir spektruma sahiptir.

Geçiş grubu metallerinden d orbitali boş veya yarı dolu olan metallerin boş d orbitalleri ftalosiyenin halkasının HOMO-LUMO arasına yerleşir ve böylece bu metaller indirgenip

yükseltgenerek redoks davranışları sergiler ve redoks aktif metaller olarak adlandırılırlar. Bu durumda ilk indirgenme ve yükseltgenme davranışı metal temelli olabilir. Böylece redoks aktif metal merkez içeren komplekslerde ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme arasındaki enerji farkı HOMO-LUMO enerjisine eşit olmak yerine metal-ligand geçiş enerjisine eşit olur [117, 133]. Redoks aktif bir merkezi metalin varlığı, merkezde ek redoks süreçlerinin gerçekleşmesine yol açar ve bu süreçler benzersiz elektronik spektral davranışlarla karakterize edilir.

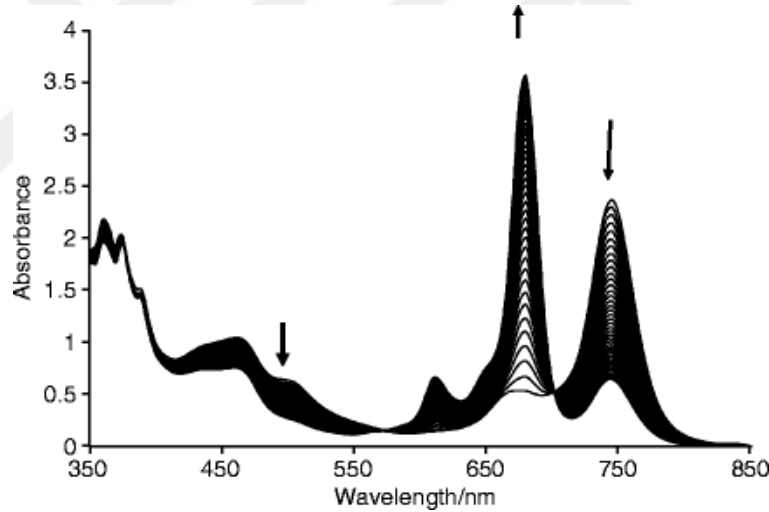
Merkezi metalin, aksiyel ligantların, çözücülerinin ve halkadaki substitüentlerin doğası, verilen bir kompleksin redoks özelliklerini belirler. Alkiliyo grupları gibi elektron veren substitüentler, halkanın ve merkezi metal atomunun elektron yoğunluğunu artırır, böylece MPc komplekslerini oksitlemeyi kolaylaştırır ve indirgemeyi zorlaştırır. MPc redoks süreçleri, merkezi metal atomunda veya halkada gerçekleşebilir ve yalnızca döngüsel voltametri, bu redoks süreçlerinin doğası hakkında bilgi veremez. Merkezi metalde veya halkada gerçekleşen MPc komplekslerinin redoks süreçleri genellikle renk değişimlerine yol açar ve halka redoks süreçleri daha belirgin renk değişimleri gösterir. Yükseltgenme veya indirgenme sonucunda, **Şekil 1.12**'de gösterilen geçişler nedeniyle Pc halkasında yeni pikler oluşur.



Şekil 1.12. Nötr, bir elektronlu halka yükseltgenmiş ve bir elektronlu halka indirgenmiş MPc komplekslerinin enerji seviye diyagramları.

Mangan ftalosiyanın kompleksleri, mangan metalinin Mn^{II} 'den Mn^{IV} 'e kadar değişken oksidasyon durumları sergilemesi nedeniyle oldukça ilginç bir elektrokimyaya sahiptir [117,

133, 173, 198, 199]. Bu durum, manganez ftalosiyanın komplekslerini birçok reaksiyon için potansiyel elektrokatalizörler yapmaktadır. Substitüentli manganez ftalosiyanın kompleksleri hala oldukça azdır ve bunların elektrokimyası tam olarak anlaşılmamıştır. Örneğin, $Mn^{II}Pc^{-2}$ komplekslerinde ilk indirgenme, bazı raporların halka indirgenmesini $Mn^{II}Pc^{-3}$ türüne, diğerlerinin ise metal indirgenmesini Mn^IPc^{-2} türüne önermesi nedeniyle tartışma konusu olmuştur [200]. Ancak artık $Mn^{II}Pc$ ve $Mn^{III}Pc$ komplekslerinin spektrumları iyi bilinmektedir. Ancak, $Mn^{IV}Pc$ komplekslerinin spektrumları sadece birkaç çalışma dışında neredeyse bilinmemektedir [117, 201]. **Şekil 1.13** $Mn^{III}Pc$ türevlerinin indirgenmesiyle $Mn^{II}Pc$ 'nin oluşumunu göstermektedir. Spektroelektrokimyasal yöntemle $Mn^{III}Pc/Mn^{II}Pc$ indirgenmesi doğrulanmıştır ve analiz sonunda orijinal kırmızı renk yeşile dönmüştür [133].



Şekil 1.13. DMSO çözücü sisteminde $Mn^{III}Pc$ türevlerinin $Mn^{II}Pc$ türlerine indirgenmesi [202].

Dinükleer top tipi metallo Pcs, yüz yüze moleküler yapıları sayesinde iki metal ve iki Pc halkası arasında güçlü ve dikkate değer bir etkileşim sağladığından, mononükleer Pcs'lere göre daha zengin redoks özelliklerine sahiptir [203]. Yeni Pcs'lerin özgül redoks davranışları, uygun ve potansiyel teknolojik uygulamalarda optimal şekilde kullanılabilmesi için tanımlanmalıdır. Redoks özelliklerini tanımlamak için voltametrik teknikler kullanılır. Redoks aktif metal merkezli Pcs, redoks inaktif metallere sahip Pc'lere göre farklı ve daha zengin redoks özellikleri sergiler. Metalin redoks tipi, farklı redoks davranışlarına yol açar.

Redoks aktif bir metal merkezde bulunuyorsa, Pcs metal bazlı indirgenme ve oksidasyon redoks süreçlerine sahiptir. HOMO-LUMO aralığında boş ve/veya yarı dolu d orbitali bulunan redoks aktif metallere sahip olmak, metal bazlı indirgenme ve oksidasyon süreçlerinin nedenidir. Aksi takdirde, redoks inaktif metal merkezli Pcs yalnızca halka bazlı indirgenme ve oksidasyon redoks süreçlerine sahiptir [204, 205].

Top tipi metallo Pcs, iki Pc halkası, halkaların merkezlerinde iki metal ve halkaların non-periferel veya periferel uçlarında dört köprü yapan substitüent içerir ve iki Pc ünitesi yüz yüze bakacak şekilde konumlanır. Köprülenmiş bileşikler ve merkezi metallerin değiştirilmesi, top tipi metallo Pcs'nin elektronik özelliklerini modifiye eder. Ayrıca, iki Pc halkası arasındaki köprülenmiş substitüentlerle düzenlenen ftalosiyanın halkaları arasındaki mesafe, iki Pc ünitesi arasındaki etkileşimi değiştirerek fiziksel, kimyasal ve elektrokimyasal özellikleri de değiştirir [57, 206].

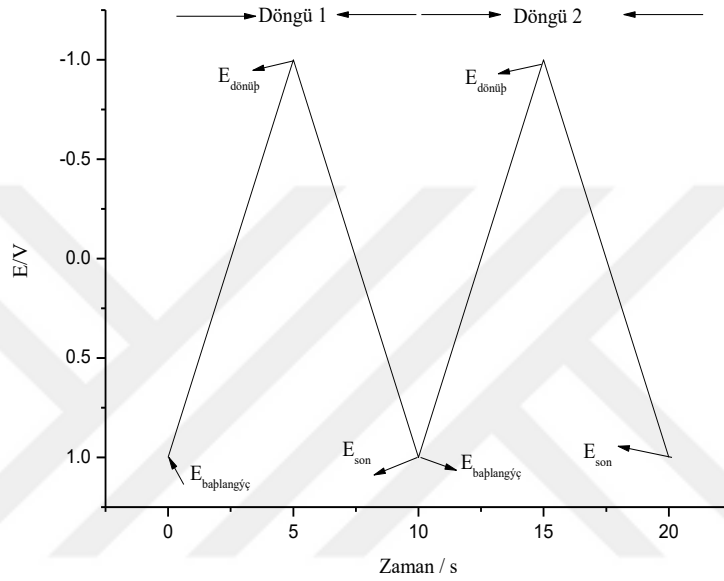
1.6. Elektrokimyasal Yöntemler

1.6.1. Dönüşümlü voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri (CV), redoks sistemlerin incelenmesinde en etkili ve çok yönlü elektroanalitik tekniklerden biridir. Bu yöntem, karıştırılmayan bir çözeltiye yerleştirilmiş bir elektrodun potansiyelini döngüsel olarak değiştirerek, bu elektrottan geçen akımın ölçülmesine dayanır. Tekniğin avantajı, hem redüksiyon hem de oksidasyon olaylarının geniş bir potansiyel aralığında ve oldukça hızlı bir şekilde incelenmesine olanak tanımasıdır. Elde edilen akım-voltaj eğrilerine dönüşümlü voltamogram adı verilir. Dönüşümlü voltamogramlardaki pik potansiyelleri, pik akımları ve bunların tarama hızı, elektroaktif türlerin konsantrasyonu ve çözücü sistemi ile olan ilişkisi, redoks çiftlerinin karakterini belirlemekte kullanılır. Bu voltamogramlar, incelenen maddenin kimliğini ortaya koyan birer referans niteliği taşır [207].

Bir dönüşümlü voltamogram elde etmek için elektrot-çözelti ara yüzeyine uygulanan potansiyelin zaman içindeki değişimi **Şekil 1.14**'te gösterilmektedir. Genellikle tarama, birinci döngü sona erdiğinde tamamlanmış olsa da, dönüşümlü voltametri terimi de bu tekniğin istenildiği kadar döngü yapılmasına olanak tanıdığını belirtmektedir. Dönüşümlü

voltametrenin en önemli parametreleri pik akımları (I_{pc} , I_{pa}) ve pik potansiyelleridir (E_{pc} , E_{pa}). Pik akımının ölçümü her zaman bu kadar basit olmayabilir; özellikle karmaşık sistemlerde ekstrapolasyon işlemi daha da zorlaşmaktadır. Doğru pik akımını belirlemek, CV uygulamalarında karşılaşılan en büyük zorluklardan biridir.

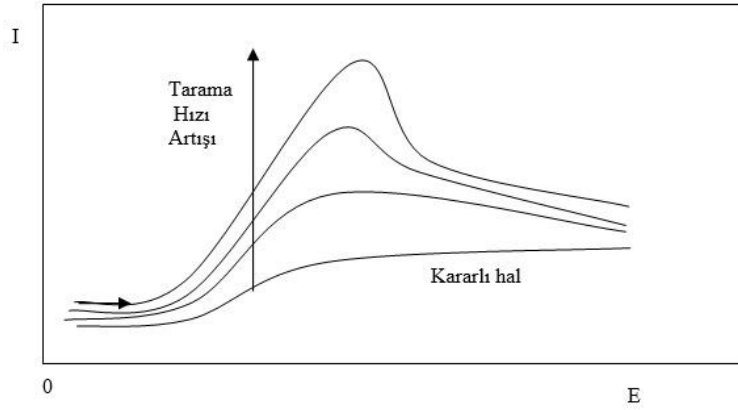


Şekil 1.14. Dönüşümlü voltametri uygulanan tipik bir potansiyel uyarı sinyali.

Bir redoks çiftinde indirgenmiş ve yükseltgenmiş her iki türde çalışma elektrotuyla hızlı bir elektron alış verişi gerçekleştiriyorsa böyle bir redoks çifti elektrokimyasal olarak reversibil bir redoks çiftidir. Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde reversibil bir reaksiyon olduğunu ve başlangıçta çözeltide sadece O türünün bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızının çok yavaş olduğu durumda $I-E$ grafiği kararlı hal şeklinde davranır. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale geçer. Tarama hızı artırılınca $I-E$ grafiği pik şeklinde gözlenir ve **Şekil 1.15**'te görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça pik yüksekliği de artar.



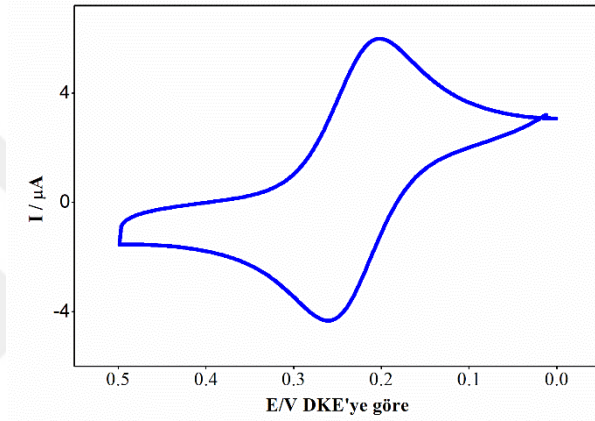
Şekil 1.15. Dönüşümlü voltametrde akımın tarama hızıyla değişimi.

Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki elektroaktif tür konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nerst difüzyon tabakasında konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, reversibil bir reaksiyon için C_O^σ/C_R^σ oranı Nerst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (C_O^σ) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum eşitlik 1.2 ile ifade edilmiştir;

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^\sigma}{C_O^\sigma} \quad (1.2)$$

Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akımda sabit kalır. Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Dolayısıyla konsantrasyon profili doğrusal olmaz ve E ile C_O^σ/C_R^σ ilişkisi Nerst eşitliği ile ifade edilemez. O 'nun indirgeneceği potansiyele ulaşıldığı zaman yüzey konsantrasyonu çözelti konsantrasyonuna eşittir. O indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrot yüzeyi ile bulk çözeltideki O nun konsantrasyonu arasında bir fark oluşacaktır. Bu fark sebebiyle elektrot yüzeyi ile bulk çözelti arasında bir konsantrasyon gradienti oluşur. Bu konsantrasyon gradientinin etkisi ile elektroaktif madde elektrot yüzeyine difüzlenir ve böylelikle difüzyon akımına sebep olur. **Şekil 1.15'**te görüldüğü gibi potansiyel negatifleştikçe elektroaktif türün elektrot yüzeyi ile bulk çözeltideki konsantrasyonları arasındaki fark büyüyecek ve nihayet belli bir potansiyelde O nun elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olacaktır. Hızlı taramalarda herhangi bir potansiyeldeki elektroaktif

türün konsantrasyon gradienti kararlı hal gradientinden daha büyüktür. Bu nedenle akım da kararlı hal akımından daha fazladır. Elektrot yüzeyinde O konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bütün bu etkilerin sonucunda $I-E$ grafiği pik şeklinde olacaktır. Tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artacaktır. Potansiyelin geri taranmasında da bütün bu kriterler geçerlidir. Böylelikle tam bir döngü sonucunda bir voltamogram elde edilir (Şekil 1.16) [207].



Şekil 1.16. Dönüşümlü voltametrde akım potansiyel eğrisi.

Pik akımının değeri (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı kullanılarak ve $D_O = D_R = D$ kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan Eşitlik 1.3 çıkarılmıştır:

$$I_p = -0.4463 nF \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1.3)$$

Bu eşitlik Randles-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25°C de Randles-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1.4)$$

Bu eşitlikte; I_p akım yoğunluğu ($A \text{ cm}^{-2}$), D difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_o O nun bulk konsantrasyonu (mol cm^{-3}) ve ν tarama hızı ($V \text{ s}^{-1}$) dır. Eşitlik 1.4'te görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif türün konsantrasyonu ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

CV verileri ile bir elektrokimyasal reaksiyonun reversibilite testi yapılabilir. Bir redoks çiftinin reversibilitesi anodik ve katodik pik potansiyellerinin ayrımından faydalanılarak tespit

edilebilir. Reversibil bir sistem için;

$$\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} = 0.059/n \text{ Volt (25 } ^\circ\text{C de)} \quad (1.5)$$

eşitliği geçerlidir. Bu eşitlikte; n transfer edilen elektron sayısı, E_{pc} ve E_{pa} de sırasıyla katodik ve anodik pik potansiyelleridir. ΔE_p 'nin $0.059/n$ değeri reversibil bir sistem için tarama hızıyla değişmez. Fakat tarama potansiyeli ve döngü sayısı ile çok az değişebilir. Bu redoks çiftinin yarım dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) redoks çiftinin formal indirgenme veya yükseltgenme potansiyelidir ve Eşitlik 1.6'dan hesaplanır.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (1.6)$$

Ayrıca reversibil bir elektron transfer reaksiyonunda tarama hızı arttığında katodik ve anodik pik akımları (I_{pc} ve I_{pa}) tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile doğru orantılı olarak artar. I_{pc} veya I_{pa} 'ın $v^{1/2}$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde reversibil sistemler için orijinden geçen bir doğru verir. Kimyasal reaksiyonların eşlik etmediği reversibil bir sisteme ait pik akımları oranı için Eşitlik 1.7 geçerlidir.

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (1.7)$$

Eşitlik 1.7'de verilen I_{pa}/I_{pc} oranı elektrot prosesine eşlik eden kimyasal reaksiyonlar tarafından önemli ölçüde etkilenir. Reversibil sistemlerde bütün potansiyellerde elektron transfer hızı kütle transfer hızından büyüktür. İrreversibil sistemlerde ise elektron transfer hızı yeterince büyük olmadığından, redoks türlerin çalışma elektrotuyla yavaş elektron alış veriş sonucu elektrokimyasal irreversibilite meydana gelir. Bu durumda Nerst eşitliği geçerli değildir. Fick'in ikinci kanunu sınır değerlerde irreversibil sistemler için 25 °C de Eşitlik 1.8 ile ifade edilir:

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} C_o^{1/2} v^{1/2} \quad (1.8)$$

Burada; n transfer edilen toplam elektron sayısı, n_a hız belirleyen basamakta transfer edilen elektron sayısı ve α_c elektron transfer katsayısıdır. Reversibil sistemlerde olduğu gibi pik

akımı konsantrasyonun ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Farklı olarak irreversibil sistemlerde pik akımı elektron transfer katsayısının da kareköküyle doğru orantılıdır.

Tamamen irreversibil bir sistemin en önemli belirtisi dönüş pikinin gözlenmemesidir. Ancak unutmamak gerekirkı bunun tersi her zaman doğru değildir. Çünkü elektron tranfer reaksiyonunu takip eden hızlı kimyasal reaksiyonlar sistemin reversibillığının tesbitini

zorlaştırırılar. Reversibil durumda E_p^c , tarama hızının bir fonksiyonu değilken, irreversibil sistemlerde, E_p^c tarama hızıyla Eşitlik 1.9'a göre değişir.

$$E_p^c = K - \frac{2.3RT}{2\alpha_c n_\alpha F} \log v \quad (1.9)$$

Bu eşitlikte K sabiti Eşitlik 1.10'a göre,

$$K = E^o - \frac{RT}{2\alpha_c n_\alpha F} \left(0.78 - \frac{2.3}{2} \log \frac{\alpha_c n_\alpha FD}{k_s^2 RT} \right) \quad (1.10)$$

şeklinde ifade edilir. Yani irreversibil bir elektron transfer reaksiyonunun pik potansiyeli tarama hızıyla değişir. Bu değişme miktarı tarama hızındaki her 10 katlık artışa karşı 25 °C de $30/\alpha_c n_\alpha$ mV tur [207].

1.6.2. Diferansiyel puls voltametri

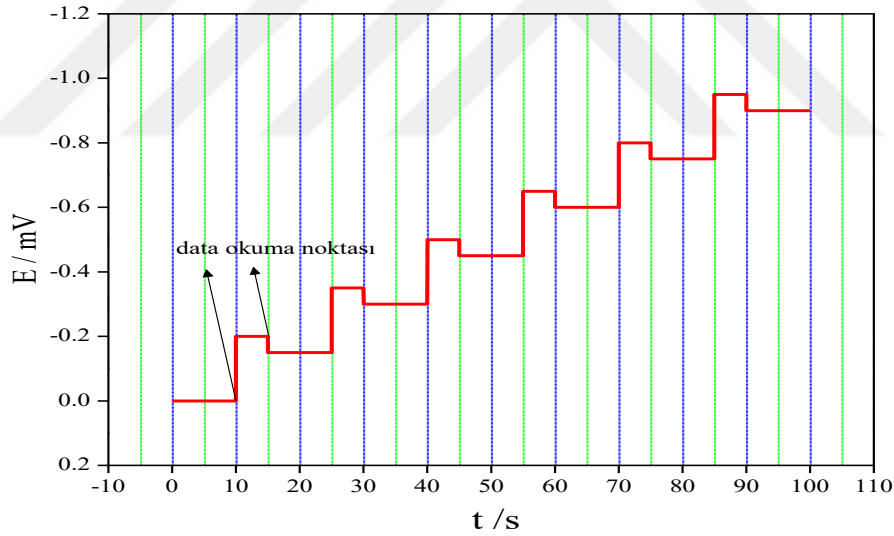
Barker ve Jenkin tarafından geliştirilen puls voltametri, voltametrik ölçümlerin hassasiyetini artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu teknik, faradik ve faradik olmayan akımların oranını önemli ölçüde artırarak, 10^{-8} M seviyesindeki konsantrasyonlarda bile algılama imkanı sunmaktadır. Farklı puls teknikleri genellikle akım veya potansiyeldeki kademeli değişimlere dayanır. Çalışma elektroduna belirli sürelerde ardışık olarak kademeli potansiyel değişimleri uygulanır. Potansiyel anlık olarak belirli bir adım artırıldığında, faradik akım yavaş yavaş azalırken, faradik olmayan çalışma elektrodu yükleme akımı (charging current) aniden üssel bir azalma gösterir. Böylece, puls süresince kaydedilen faradik akım, faradik olmayan akımdan önemli ölçüde ayrılmış olur. Farklı puls teknikleri arasındaki en belirgin fark,

uygulanan uyarı sinyallerinin ve akım kaydetme yöntemlerinin çeşitliliğidir.

Diferansiyel Puls Voltametri (DPV), organik veya inorganik türlerin iz miktarlarının tayininde kullanılan etkili bir puls tekniğidir. Bu teknikte, sabit değerdeki bir potansiyel puls, lineer potansiyel artışı üzerine eklenerek çalışma elektroduna belirli bir süre uygulanır (**Şekil 1.17**). Çalışma elektrodundan geçen akım, puls öncesi ve sonrası kaydedilir; birinci akım ikinciden çıkarılarak uygulanan potansiyele karşı grafiği çizilir. Bir DPV voltamogramındaki piklerin pik akımı, analiz edilen maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Bu ilişki, Eşitlik 1.11'de belirtilmiştir. Ayrıca, pik potansiyellerinden türlerin $E_{1/2}$ değeri belirlenebilir.

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (1.11)$$

Eşitlikte ΔE puls genişliği olmak üzere σ , $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)]$ şeklinde yer alır.



Şekil 1.17. DPV'de örnek bir uyarı sinyali.

DPV tekniğinde, faradik olmayan akımın faradik akıma katkısı minimize edildiği için, artık akımın etkileri oldukça azalmaktadır. Bu durum, tekniğin algılama limitinin 10^{-8} M (yaklaşık $1 \mu\text{g/L}$) değerinin altına inmesine olanak tanımaktadır. Ayrıca, redoks potansiyelleri birbirine çok yakın olan türlerin dahi ayırt edilmesi mümkündür. Puls genişliği değiştirildiğinde, tekniğin çözünürlüğü artırılabilir. Küçük puls genişliklerinde, daha keskin ve ayrılmış pikler elde etmek oldukça kolaydır. DPV'de pik genişliklerinin analizi sayesinde, Eşitlik 1.12 ile

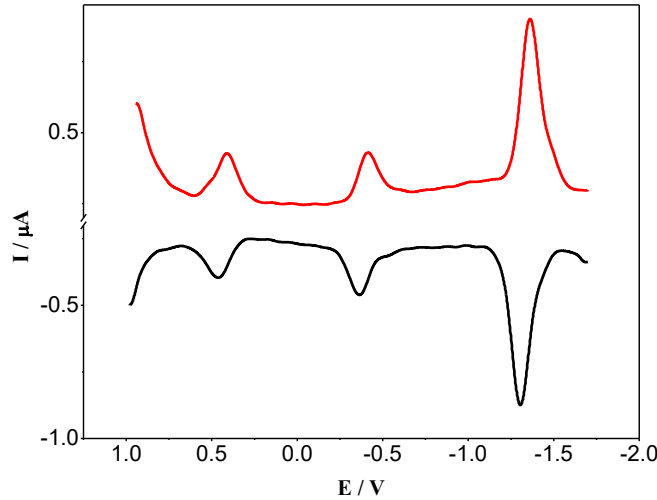
transfer edilen elektron sayılarının tespit edilmesi de mümkündür:

$$W_{1/2} = \frac{3.52 RT}{nF} \quad (1.12)$$

Bir elektron transferi için $W_{1/2} = 30.1$ mV (25 °C) değerini alır. Puls genişliği ve tarama hızı seçimi istenen hassasiyete, çözünürlüğe ve hıza bağlıdır. Örneğin geniş puls genliklerinde pikler geniş kaydedilir. En ideal parametreler 25–50 mV puls genliği ve 5mV/s tarama hızıdır. Tersinmez pikler tersinir olanlara nazaran küçük ve yayvan kaydedilirler. Hassasiyeti artırarak ortamdaki kimyasal türleri bile tahmin etmek mümkündür [207].

1.6.3. Kare dalga voltametri (SWV)

Kare dalga voltametri (SWV), geniş genlikli bir diferansiyel tekniktir ve basamakların üst üste bindirilmesiyle oluşan simetrik bir kare dalga dalga şekli kullanır. Her bir kare dalga dönüşümünde, akım iki kez örneklenir: bir kez ileri yöndeki pulsun sonunda ve bir kez de ters yöndeki pulsun sonunda. Bu yöntem, mükemmel bir duyarlılık ve etkili bir ayırım yeteneği ile sonuçlanır. Tayin sınırı yaklaşık 10^{-8} M olarak belirlenmiştir. Tekniğin hızı, birçok klinik uygulamada analiz edilen örnek sayısını artırmaya olanak tanır [207].



Şekil 1.18. Örnek bir kare dalga voltamogramı.

1.6.4. Potansiyel kontrollü kulometri (CPC)

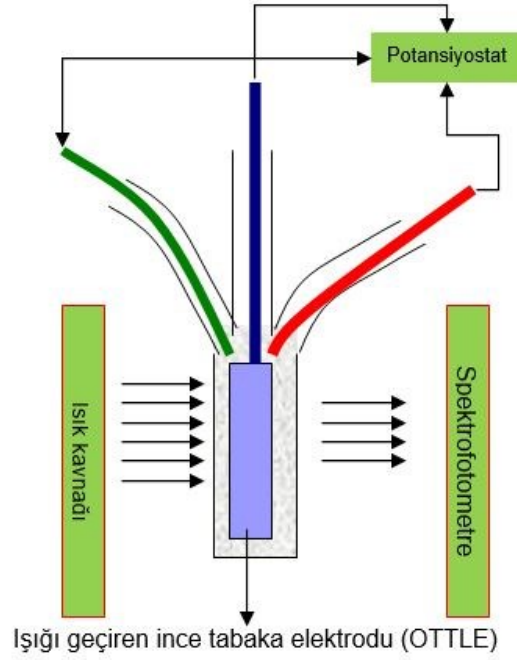
Potansiyel kontrollü kulometri, bir reaksiyonda transfer edilen elektron sayısının doğrudan belirlenebildiği önemli bir elektroanalitik yöntemdir. Bu yöntemde, çözelti tamamen elektroliz edilerek elektroliz için gereken toplam yük hesaplanır. Hesaplanan bu yük, Faraday eşitliği kullanılarak elektroliz edilen madde miktarını veya elektrokimyasal olaya eşlik eden elektron sayısını belirlemek için kullanılır. Bu işlem, Eşitlik 1.13 ile ifade edilmektedir.

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (1.13)$$

Bu eşitlikte; N elektroliz olan maddenin mol sayısı, Q elektroliz sırasında devreden geçen toplam yük miktarı, n transfer edilen elektron sayısı ve F Faraday sabitini temsil etmektedir. Potansiyel kontrollü kulometride, çalışma elektrotunun potansiyeli, indirgenme veya yükseltgenmenin gerçekleştiği potansiyeli aşacak şekilde belirlenir. Belirli bir zaman diliminde bu sabit potansiyel uygulanır ve akım kaydedilir. Devreden geçen toplam yük, akımın integrasyonu ile hesaplanır. Elektroliz sırasında akım sabit kaldığında ve artık değişmiyorsa, elektroliz işleminin sona erdiği kabul edilir. Elektrot reaksiyonu için devreden geçen faradik yükü bulmak amacıyla, artık akımdan kaynaklanan yük hesaplanır ve bu değer toplam yükten çıkarılır. Artık akımdan kaynaklanan yükün hesaplanması için, sadece taşıyıcı elektrolit içeren çözeltiye aynı potansiyel uygulanır; kaydedilen akım, elektroaktif türün varlığında kaydedilen akımdan çıkarılarak hesaplanır [207].

1.6.5. Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimyasal analizler sırasında özel tasarım hücre içerisinde üçlü elektrot yardımı ile çözeltiye uygulanan sabit potansiyeller ile çözelti halinde bulunan ftalosiyanın komplekslerinin indirgenme ve yükseltgenme davranışları sırasındaki eş zamanlı olarak renk değişimleri tespit edilir. Özel tasarım üç boyunlu kuvars küvet sistemi hücre olarak kullanılır. Çalışma elektrodu ışığın geçişini engellememelidir. Spektroelektrokimyasal analiz için sisteme sabit potansiyel kronoamperometri yardımı ile uygulanır. Uv-vis görünür bölgede absorbans bandındaki değişimler ve renk değişimleri uv-vis spektrofotometre yardımı ile kaydedilir. Renk değişimleri kromatisite diyagramı üzerinde çizilir [117]. **Şekil 1.19'**da spektroelektrokimyasal analiz sistemi şematize edilmiştir.



Şekil 1.19. Spektroelektrokimyasal analiz deney düzeneği.

1.6.6. Dinamik elektrot voltametrisi

Dönen disk elektrot (DDE rotating disk electrode-RDE) üç elektrotlu sistemde kullanılan hidrodinamik bir çalışma elektrodudur. Bu elektrot elektrokimyasal ölçümler sırasında elektrolit çözeltisi içinde döndürülür ve bu şekilde çözeltideki elektroaktif türün elektrot yüzeyine akışını sağlar. DDE redoks kimyasıyla ilgili reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında kullanılır. Söz konusu elektrot, iletken olmayan ve döndürme işlemini gerçekleştiren bir elektrik motoru ile bağlantılı inert bir polimer veya reçine içine yerleştirilir. Disk, genellikle diğer elektrot materyalleri gibi soy bir metal veya camı karbon malzemeden yapılmaktadır. Elektrodun döndürülmesiyle elektroaktif türün elektrot yüzeyine akışı sağlanmakta ve akış hızı elektrodun dönme hızı tarafından kontrol edilmektedir. DDE tekniğinde, çeşitli elektrot dönme hızlarında doğrusal tarama voltametrisi ve diğer teknikler uygulanarak multi-elektron transferi, yavaş elektron transfer kinetiği, adsorpsiyon/desorpsiyon basamakları ve elektrokimyasal reaksiyon mekanizmaları gibi çeşitli olaylar incelenebilmektedir [207].

Bir oksidan türün, oksijen indirgenme reaksiyonu için DDE akım yoğunluğu,

$$J=n.F.c_o^m.[(J_L-J)/J_L]^m \quad (1.14)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte; n_t redoks tepkimesinde transfer edilen elektron sayısı, c_o (mol/cm^3) elektroaktif türün derişimi (c_o ; oksijen molekülünün konsantrasyonu), m reaksiyonun O türüne göre mertebesi ve J_L de limit akım yoğunluğudur. Bu eşitliğin düzenlenmesiyle elde edilen eşdeğeri,

$$1/J^{1/m} = 1/J_K^{1/m} + 1/J^{1/m}/J_L \quad (1.15)$$

şeklinde olup burada J_K kinetik kontrollü akım yoğunluğudur ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$J_K=n_t.F.c_o.k^o.exp[-\alpha n_\alpha F(E-E^o)/RT] \quad (1.16)$$

Yukarıdaki eşitlikte; $k^o(\text{cm/s})$ heterojen standart hız sabiti, F Faraday sabiti, α elektron transfer katsayısı, n_α hız tayin eden basamakta transfer edilen elektron sayısı ve E ile E^o da sırasıyla elektrot potansiyeli ve standart redoks potansiyelidir. Reaksiyon mertebesinin bilinmesi durumunda; kinetik akım yoğunluğu J_K , $1/J^{1/m}-1/J^{1/m}$ değişim grafiğinden hesaplanabilir. Limit akım yoğunluğu J_L (dönme hızının Ω , elektrodun dakikadaki dönme sayısı olarak ifade edildiği durumda denklemdeki katsayı 0.20 olarak alınır),

$$J_L= 0.20.n_t.F.D^{2/3}.v^{-1/6}.\Omega^{1/2}.c_o \quad (1.17)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte; v (cm^2/s) çözeltinin kinematik vizkozitesi, Ω elektrodun dönme hızı ve D elektroaktif türlerin difüzyon katsayısıdır (D_o ; Oksijen molekülünün difüzyon katsayısı). Eşitlik 1.14 birinci mertebeden bir reaksiyon için daha basit bir hale dönüşür ve Koutecky-Levich eşitliği olarak bilinir:

$$1/J=1/J_K + 1/J_L \quad (1.18)$$

Koutecky-Levich eşitliği önce J_L ve daha sonra da transfer edilen elektron sayısının belirlenmesinde sıklıkla kullanılan faydalı bir eşitliktir. Birinci mertebeden bir reaksiyon

difüzyon etkileri açısından düzeltilirse J_K için,

$$J_K = (J \cdot J_L) / (J_L - J) \quad (1.19)$$

eşitliği elde edilir. Bu durumda, dönen disk elektroda uygulanan E potansiyeli ile kinetik akım yoğunluğu arasında aşağıda verilen Tafel denklemi ile belirlenen bir ilişki söz konusudur:

$$E = E_{eq} - (2,3.R.T/\alpha n.F). \log J_K \quad (1.20)$$

Bu eşitlik yardımıyla kinetik akım yoğunluğunun uygulanan elektrot potansiyeli ile değişiminden faydalanarak Tafel eğimi $(-2.3RT/\alpha nF)$ ve buradan da αn kinetik parametresi belirlenebilir.

Dönen halka disk elektrot (DHDE; rotating ring-disk electrode RRDE) hidrodinamik voltametri de kullanılan ve iki çalışma elektrodundan oluşmuş bir elektrottur. DDE için yukarıda açıklanan tüm özellikler DHDE'nin disk elektrodu için de geçerlidir. DHDE voltametri yönteminde, dönme işlemi sırasında elektrot yüzeyine ulaşan elektroaktif türlerin indirgenme veya yükseltgenmesi sonucu oluşan ürün veya ara ürünler, halka elektroda ulaşarak burada uygulanan potansiyele bağlı olarak indirgenir veya yükseltgenirler. Bu teknik, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında önemli avantajlar sağlar ve çeşitli şekillerde uygulanabilir. Genelde, disk elektrotta doğrusal tarama voltametrisi uygulanırken, halka elektrodun potansiyeli oluşan ara ürün veya ürünün indirgenebileceği ya da yükseltgenebileceği bir değerde sabit tutulur [207].

DHDE voltametrisi, yakıt pillerinde kullanılan elektrokatalizörlerin temel özelliklerinin belirlenmesinde çok faydalı ve kullanışlı bir yöntemdir. Örneğin, PEMFC'in katodunda elektrokimyasal olarak katalizlenerek gerçekleşen OİR sırasında istenmeyen bir ara ürün veya yan ürün olarak hidrojen peroksit oluşabilmekte ve PEMFC'nin iç komponentlerine zarar vermektedir. Bu nedenle OİR elektrokatalizörlerinin mümkün oldukça az miktarda hidrojen peroksit oluşturmaları arzu edilmektedir. Bir elektrokimyasal OİR katalizörünün hidrojen peroksit oluşturma eğilimi DHDE voltametri yöntemiyle belirlenebilmektedir. Bu amaçla, camsı karbon disk ince bir tabaka şeklinde elektrokatalizör ile kaplanmakta ve

OİR'yi gerçekleştirecek şekilde polarize edilmektedir. Elektrodun döndürülmesi sayesinde oluşan ara ürün platin halka elektroda ulaşacağı için, bu elektrodun potansiyeli de oluşabilecek hidrojen peroksidi tespit edebilecek bir değerde, örneğin hidrojen peroksitin yükseltgenebileceği bir değerde sabit tutulmaktadır. Bu şekilde bir uygulama ile, oluşan hidrojen peroksit yüzdesi belirlenebildiği gibi, ÖİR'de transfer edilen toplam elektron sayısı ve OİR mekanizması da aydınlatılabilmektedir. Belirli bir potansiyelde transfer edilen toplam elektron sayısı ve oluşan hidrojen peroksit yüzdesi,

$$n_t = 4 \cdot I_D / [I_D + (I_R/N)] \quad (1.21)$$

$$\%H_2O_2 = 100 \cdot [(4 - n_t)/2] \quad (1.22)$$

eşitlikleriyle hesaplanmaktadır.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

Bu tez çalışmasına konu olan kompleksler Marmara Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı'nda görev yapmakta olan Prof. Dr. Zafer Odabaş ve Dr. Safinaz Şahin tarafından sentezlenerek yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve tez çalışmaları için temin edilmiştir. Moleküler yapı bakımından mononükleer ve top tipi dinükleer kompleksler olarak iki tipte ftalosiyanın kompleksleri tasarlanmıştır. Mononükleer ve top tipi dinükleer kompleksler ise kendi içlerinde redoks aktif metal içeren ve redoks inaktif metal içeren kompleksler olarak sınıflandırılmıştır.

Tablo 2.1. Tez çalışmasında kullanılan komplekslerin sınıflandırılması.

Ftalosiyanın Kompleksleri			
	Mononükleer Ftalosiyanınlar	Kısa Köprülü Top Tipi Dinükleer Ftalosiyanınlar	Uzun Köprülü Top Tipi Dinükleer Ftalosiyanınlar
Redoks aktif metal merkezler	Fe Co Mn	Fe Co Mn	Fe Co
Redoks inaktif metal merkezler	Ni Zn	Ni Zn	Zn

2.1.1. Kimyasal maddeler ve reaktifler

Taşıyıcı elektrolit olarak elektrokimyasal saflıkta Fluka marka tetrabütülamonyumperklorat (TBAP), çözücü olarak extra saflıkta Fluka ve/veya Merck marka dimetilsülfoksit (DMSO), diklorometan (DCM), ve tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. Elektrokatalitik çalışmalarda, kullanılan %5 Nafyon (Nf) çözeltisi Aldrich markadır.

Aktif karbon olarak Vulkan XC-72 (VC), Fulleren, Grafen Oksit, Grafen ve Timkal karbon destek malzemeleri kullanılmıştır.

Çalışmada kullanılan bütün cam malzemelerin temizliği kromik asit, sodyum bikarbonat bazı, üç kez destile edilmiş saf su, metanol ve aseton kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca ultrasaf su ve extra saflıkta Merck marka H₂SO₄ ve KOH elektrokatalitik çalışmalarda elektrolit çözelti ortamlarını hazırlamak için kullanılmıştır. Metanol tolerans analizlerinde ekstra

saflıkta Merck marka metanol kullanılmıştır. Katalizör karışımları ekstra saflıkta Merck marka etanol kullanılarak hazırlanmıştır.

Bu projeye konu olan özgün kompleksler, birlikte ortak çalışmalar yürüttüğümüz sentez çalışma grubumuz tarafından sentezlenmiş ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Tablo 2.2. Çalışmalar için kullanılan kimyasal reaktifler ve özellikleri.

Kullanılan Kimyasal Madde	Saflık Derecesi	Üretici Firma
Dimetilsülfoksit (DMSO)	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Diklorometan (DCM)	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Kloroform (CHCl ₃)	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Tetrabütilamonyumperklorat (TBAP)	Elektrokimyasal analiz saflığında taşıyıcı elektrolit	Fluka
Lityum perklorat (LiClO ₄)	Analitik Saflıkta taşıyıcı elektrolit	Merck
Nafyon (Nf)	%5 ağırlık/ağırlıkça (w/w) elektrot destek maddesi çözeltisi	Alfa Aesar
Aktif karbon Vulkan XC-72 (VC)	600 m ² /g yüzey alanı ile elektrot destek maddesi	Sigma aldrich
Sülfirik asit (H ₂ SO ₄)	≥ %98.0	Merck
Alüminyum oksit (Alümina)	0.05, 0.1 ve 1.0 mikron kalınlıkta aşındırıcı toz	PINE
Ultra destile su	18.2 megaohm-cm dirençte	Millipore
Metanol	Analitik saflıkta çözücü	Merck
Etanol	Analitik saflıkta çözücü	Merck
İndiyum kalay oksit (ITO) cam	20-40 ohm dirençte iletken film tabaka	Sigma aldrich
Stearik asit (SA)	Analitik saflıkta	Aldrich
Kadmiyum klorür (CdCl ₂)	Analitik saflıkta taşıyıcı elektrolit	Merck

2.1.2. Elektrotlar ve malzemeler

Analizlerde çalışma elektrodu olarak platin disk elektrot, platin perde elektrot, platin kafes elektrot, dönen disk elektrot ve dönen halka disk elektrot ve kullanılmıştır. DDE ve DHDE elektrotlarında kullanılan disk elektrot camsı karbon elektrottur (CKE ya da GCE). Yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve referans elektrot olarak ta doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır.

Katalitik analizlerde; dönen disk elektrot (rotating disk electrode-RDE) ve dönen halka-disk elektrot (rotating ring-disk electrode-RRDE) ftalosiyanın kompleksleriyle ve destek maddeleriyle (Vulkan XC-72 (VC), Fulleren, Grafen Oksit, Grafen ve Tımkal karbon destek malzemeleri ve Nafyon) modifiye edilerek kullanılmıştır. Değişik tipte elektrotlar Pine ve Bioanalytical Systems firmalarından temin edilmiştir.

2.2. Yöntem

Bu çalışmada dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametrisi, kronoamperometri (CA), kronokulometri (CC), diferansiyel puls voltametri (DPV), potansiyel kontrollü kulometri (CPC), RDE voltametrisi, RRDE voltametrisi ve *in situ* spektroelektrokimya (SEC) teknikleri kullanılmıştır.

İncelenen bileşiklerin deneysel çalışma koşulları bakımından çalışma iki ana gruba ayrılabilir. İlk grup araştırmalar çözelti ortamındaki analizler ve ikinci grup çalışmalar ise katı elektrot yüzeyi kaplanarak gerçekleştirilen analizlerdir.

Uygulanan teknikler ara basamaklarıyla aşağıda verilmiştir;

❖ Voltametrik teknikler:

- Dönüşümlü Voltametri (CV)
- Kare dalga Voltametrisi (SWV)
- Kronoamperometrik Tarama (CA)
 - İki Basamaklı Kronoamperometri (DSCA)
 - Çok Adımlı Kronoamperometri (multi step CA)
- Kronopotansiyometrik Tarama (CP)
- Kronokulometri (CC)
- Potansiyel Kontrollü Kulometri (CPC)
- Hidrodinamik Voltametri
 - Dönen Halka Disk Elektrot Voltametrisi (DHDE-RRDE)

- Dönen Disk Elektrot Voltametrisi (DDE-RDE)
 - Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV)
 - Galvanodinamik Tarama
 - Galvanostatik Tarama
- ❖ Eş zamanlı (*in-situ*) Spektroelektrokimyasal teknikler:

Uygulanacak teknikler ara basamaklarıyla aşağıda verilmiştir;

- Eş Zamanlı (*in-situ*) Kronoamperometri (CA)
- Eş Zamanlı (*in-situ*) Elektrokolorimetri

2.2.1. Elektrokatalizörlerin hazırlanması

Katalizördeki kompleksin ve karbon malzemenin kütlece oranları ve birim yüzey alan başına katalizör miktarı katalitik özelliklere etki eden en önemli parametrelerdendir. Her analizde katalizör karışımının miktarı elektrotların santimetrekaresi başına 1 mg (1 mg/cm^2) olarak alınmıştır.

İlk olarak farklı karbon malzemeler ile elektrokatalizör kütle optimizasyonu ticari olarak temin edilen CoPc ile gerçekleştirildi. Uygun olarak belirlenen %40 ftalosiyanın ve %60 karbon destek malzeme kütle oranı bu çalışmada kullanılmıştır.

Ftalosiyanın kompleksleri ve karbon destek malzemeler ile belirlenen oranlarda fiziksel karışımlar elde edilmiştir. Bu karışımlara polimerik bağlayıcı (PB) olarak kullanılacak olan %5'lik Nafyon çözeltisi ve 200 μL etanol (EtOH) çözücüsü eklenerek süspansiyon elde edilmiştir. Elde edilecek film elektrokatalizörü hazırlarken elektrot aktivitesi üzerinde etkisi olduğu bilinen homojenizasyonun iyi olması gerekmektedir. Bunu sağlamak için iki aşamalı bir homojenizasyon planlanmış ve uygulanmıştır. İlk olarak elde edilen süspansiyon karışımları ultrasonik banyoda 10 dk homojenize edilmiştir. Daha sonra ise çapı 2 mm olan mekanik karıştırıcı-homogenizatör yardımı ile dakikada 14.000 rpm ile 10 dk süspansiyon homojenize edilmiştir.

Elde edilmiş olan kompozit katalizör karışımının 7 μL 'si ($106\text{ }\mu\text{g/cm}^2$ ftalosiyanın bileşiği)

bir mikropipet yardımı ile RRDE ya da RDE elektrotlardaki camsı karbon disk yüzeyine damlatılmıştır. Elektrot üzerine yerleştirilen katalizör karışımı hava akımına tabi tutularak hızlı bir şekilde çözücüsünün uçurulması ve çatlama gerçekleşmeksizin elektrot yüzeyine yapışması sağlandı. Asidik metanol ortamında platinin metanol zehirlenmesini önlemek amacı ile karbon destekli platin katalizörü ile modifiye edilmiş elektrotlara ($106 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt) ek olarak hem ftalosiyanın bileşiği hem de karbon destekli platin katalizörü içeren ikili katalizörler ile modifiye edilmiş elektrotlar ($53 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ftalosiyanın + $53 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt) da hazırlandı. Sadece nafyon polimetrik bağlayıcı ile modifiye edilmiş elektrodun da katalitik aktivitesi incelendi. Fulleren ve nafyon ile modifiye edilmiş elektrodun katalitik aktivitesi analiz edildi. Çalışmaya konu olan ftalosiyanın bileşiklerinden Fe metali içeren kompleksler nafyon ile modifiye edilerek elektrotlar hazırlandı ve bu elektrotların da katalitik aktiviteleri incelendi. Elde edilmiş film elektrokatalizörlerin elektrokatalitik testleri gerçekleştirilmiştir. RRDE ya da RDE elektrotlardaki camsı karbon disk yüzey kullanılmadan önce 0.1 ve 0.05 mikron alümina ve temizleme kiti ile temizlenip parlatılmıştır. Elektrot yüzey temizlik prosedürü ve film oluşturma işlemi her analiz işlemi öncesinde tekrarlanmıştır.

Ayrıca benzer şekilde elde edilmiş elektrokatalizörlerin $200 \mu\text{L}$ 'si bir mikropipet yardımı ile yüzey alanı 2 cm^2 olan karbon temelli gaz difüzyon tabaka üzerine damlatılarak emdirilmiştir. Bu yöntem ile Çinko Hava Pil sistemi için modifiye katot elektrotlar elde edilmiş ve test hücresinde ilgili analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.2.2. Elektrokatalizörlerin karakterizasyonları

Katalizörlerin yüzey analizleri SEM ve EDX teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.2.3. Elektrokimyasal analizler

Elektrokimyasal analizler Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat ile gerçekleştirilmiştir. Tüm analizlerde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Çalışma elektrodu olarak platin disk elektrot, yardımcı elektrot olarak spiral platin tel, referans elektrot olarak ise doymuş kalomel elektrot (DKE) tercih edilmiştir. Kalomel elektrot, bir köprü ile çözeltiden ayrılmıştır. Tüm analizlerden önce çözeltiden 30 dakika boyunca saf N_2 gazı geçirilmiş ve deney boyunca çözelti N_2 atmosferinde tutulmuştur. Analizler için dönüşümlü

voltametri , kare dalga voltametrisi ve potansiyel kontrollü kulometri kullanılmıştır.

2.2.4. Eş zamanlı spektroeletrokimyasal analizler

Spektroeletrokimyasal ölçümler, kuvars küvetten yapılmış bir ince tabaka spektroeletrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde, ışık geçişine izin veren bir platin kafes levha çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Analizler Gamry Reference 600 potansiyostat/galvanostat ile entegre çalışan Agilent 8453 diyot dizisi spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Spektroeletrokimyasal analiz için sisteme sabit potansiyel kronoamperometri yardımı ile uygulanır. Uv-vis görünür bölgede absorpsiyon bandındaki değişimler ve renk değişimleri uv-vis spektrofotometre yardımı ile kaydedilir. Renk değişimleri kromatografi diyagramı üzerinde çizilir [117].

2.2.5. Elektrokatalitik analizler

Çalışmaya konu olan ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokatalitik aktivitelerinin incelenmesi için uygun modifiye elektrotlar hazırlandıktan sonra üçlü elektrot sistemi ile CV, RDE voltametri ve RRDE voltametri teknikleri kullanılmıştır. Analizlerde elektrolit olarak 0.5 M sulu sülfürik asit çözeltisi ve 0,1 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Katalizörlerin metanol toleranslarını belirlemek için 1.0 M metanol içeren sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Ticari olarak temin edilen karbon destekli platin katalizör ile de aynı analizler gerçekleştirilmiş ve katalizörlerin performansları Pt ile kıyaslanmıştır. Ayrıca, ftalosiyanın bileşiği ve ticari olarak hazırlanmış karbon destekli platin karıştırılarak ikili katalizörler de hazırlanmış ve asidik metanol ortamında katalitik aktiviteleri incelenmiştir. RDE voltametri analizleri 25 °C sıcaklıkta ve 0.005 Vs⁻¹ potansiyel tarama hızı ile oksijen gazı ile doyurulmuş çözeltilerde modifiye GCE (5 mm çapında) ile 2500 devir/dakika dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca farklı elektrot dönüş hızlarıyla da (100-2500 devir/dakika) analizler yapılmıştır. Katalizörlerin stabiliteğini belirlemek için uygun sabit potansiyellerde kronoamperometrik analizler gerçekleştirilmiştir. RDE koşullarında sabit potansiyel altında 6 saat boyunca analizler yapılmıştır [208]. RRDE analizlerinde 5 mm çapında camı karbon disk elektrot (GCE) ile toplama etkinliği %37 olan platin halka elektrottan oluşan bir elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Söz konusu analizler, 25 °C sıcaklıkta ve oksijen gazı ile

doyurulmuş 0.5 M sülfürik asit sulu çözeltisinde ve 0,1 M KOH çözeltisinde modifiye GCE ile 2500 devir/dakika dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Bu analizler sırasında karbon disk elektrot 0.005 Vs^{-1} potansiyel tarama hızı ile polarize edilirken, platin halka elektrodun potansiyeli ise asidik ortamda DKE'ye karşı 0.95 V değerinde sabit tutulmuşken bazik ortamda 0,5 V değerinde sabit tutulmuştur. Disk ve halka elektroda ait ölçülen akım yoğunluklarından faydalanılarak transfer edilen toplam elektron sayısı ve oluşan hidrojen peroksit veya su yüzdesi belirlendi.

2.2.6. Çinko Hava Pil Performans Testleri

Primer olarak tasarlanmış birinci tip pillerde, ilk aşamada galvanodinamik testler gerçekleştirilmiştir. Galvanodinamik ölçümlerde, taranan akım yoğunluğu aralığı, 0 ile pillerin potansiyellerinin %50'sini kaybettikleri değer arasındadır. Bu testlerden elde edilen sonuçlar, pilin hangi akım yoğunluklarında çalışabileceğini göstermiş ve bu veriler kullanılarak pilin güç yoğunluğu hesaplanmıştır. Ayrıca, primer pillerde yapılan galvanostatik ölçümlerle pillerin düşük ve yüksek akım performansları ortaya konmuştur. Galvanostatik testler, farklı akım yoğunluklarında yapılmış olup, düşük ve yüksek akım performansını belirlemeye yöneliktir. Spesifik kapasite değerini belirlemek için deşarj sırasında pilden belirli süre sabit akım çekilmiştir. Çinko anotta oluşan kütle kaybı yardımıyla spesifik kapasite değeri belirlenmiştir. Bu test sonucunda pilin spesifik kapasite ve spesifik enerji değerleri hesaplanmış ve bu değerler, teorik spesifik enerji değeri olan 1084 Wh/kg ile karşılaştırılmıştır.

Sekonder olarak tasarlanmış şarj edilebilir çinko hava pillerinin analizinde ilk olarak galvanodinamik teknik kullanılmıştır. Bu teknikte, pillerin 0 ile pil potansiyelinin %50'sinin korunduğu bir akım yoğunluğu aralığında hem şarj hem de deşarj sırasında pildeki polarizasyon değerleri ölçülmüştür. Bu polarizasyon verilerinden hareketle, kabul edilebilir bir potansiyele sahip olduğu bir akım yoğunluğunda galvanostatik teknik kullanılarak pilin çevrim ömrü belirlenmiştir. Şarj edilebilir çinko hava piller 10 dakika deşarj 10 dakika şarj edilerek toplam 200 döngü boyunca performans testine tabi tutulmuştur. Elde edilen veriler, pillerin 200 çevrim boyunca şarj ve deşarj polarizasyonlarında çevrimlere bağlı olarak meydana gelen artışları göstermiştir ve pilin stabilitesi ortaya konmuştur. Pil performans

testleri sonucunda elde edilen bulgular Pt/Vc/Nf katalizörü ile elde edilen bulgularla kıyaslamalı olarak verilmiştir.



3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yenilenebilir, temiz ve maliyeti düşük enerji ihtiyacı son yıllarda hissedilebilir şekilde artmaktadır. Bu ihtiyaca cevap vermek amacıyla, enerji dönüştüren ve depolayan elektrokimyasal sistemler (EDDS) ve bu sistemler üzerinde gerçekleştirilen araştırma çalışmaları ön plana çıkmakta ve artarak devam etmektedir. EDDS’de değişik çalışma elektrotları üzerinde gerçekleştirilen elektrokimyasal reaksiyonların önemli bir çoğunluğu irreversibil, yavaş ve zor bir şekilde gerçekleşmekte ve şarj-deşarj aşırı gerilimine sebep olmaktadır. Bu sistemlerde gerçekleşen en önemli elektrokimyasal reaksiyonlardan biri oksijenin indirgenme/yükseltgenme reaksiyonlarıdır. Söz konusu tepkimeleri reversibil ve hızlı bir şekilde gerçekleştirebilmek ve bu şekilde polarizasyon nedeniyle ortaya çıkan şarj-deşarj aşırı gerilimlerini azaltmak amacıyla elektrokimyasal katalizörler kullanılmaktadır. Oksijenin indirgenmesi hem biyolojik olarak hem de endüstriyel olarak çok önemli bir reaksiyondur. Katalizör kullanarak oksijenin indirgenmesi enerji dönüştüren ve/veya depolayan elektrokimyasal pil sistemlerinde katodik reaksiyon için bir model olarak ele alınmaktadır. Etkin enerji üretimi için, reaksiyon düşük potansiyelde gerçekleşmelidir. Çeşitli malzemelerin oksijen indirgenme reaksiyonu üzerindeki elektrokatalitik etkisi bilim çevrelerinin büyük ilgisini çekmektedir. Enerji dönüştüren ve/veya depolayan elektrokimyasal pil sistemleri ile bağlantılı bilimsel çalışmaların önemli bir bölümü, metal-hava ve yakıt pillerine yönelik olarak oksijeninin katodik indirgenmesinde önemli bir katalizör olarak kullanılan platine alternatif olabilecek ve onun yerine kullanılabilecek verimli, aktif ve ucuz elektrot sistemlerinin ve elektrokatalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalar ftalosiyanın türevlerinin sahip oldukları çoklu ve reversibil elektron transfer özellikleri sebebiyle bu amaç için uygun olabileceklerini göstermektedir. Bu nedenle, oksijenin katalizör kullanılarak elektrokimyasal indirgenmesinde, platin bazlı pahalı katalizörleri nispeten daha ucuz olan karbon ve elektrokatalitik etkiyi artırma potansiyeli yüksek olan uygun ftalosiyanın kompleksleri gibi malzemelerle modifiye etmek suretiyle, maliyeti düşürebilecek katalizör sistemlerinin kapsamlı bir şekilde araştırılması gereği öngörülmüştür.

Metal hava ve yakıt pilleri; yüksek spesifik enerji, düşük maliyet ve güvenli çalışma gibi

özellikleri nedeniyle elektrokimyasal olarak enerji dönüştüren ve/veya depolayan sistemler arasında çok önemli bir konuma sahiptir. Özellikle metal hava pilleri lityum iyon pilleri sonrası teknolojiler arasında en umut verici pil sistemleri durumundadır. Ancak, katotta elektroaktif madde olarak oksijenin kullanıldığı bu pillerde de düşük enerji verimliliği ve düşük çevrim ömrü gibi iki önemli problem söz konusudur. Bu problemlerin en temel nedeni oksijen indirgenme (OİR) ve yükseltgenme (OYR) reaksiyonlarının yüksek aşırı gerilimleridir. OİR ve OYR reaksiyonlarındaki yüksek aşırı gerilimlerin uygun maliyetli katalizörler ile azaltılması, birçok pil sisteminde halen çözülmemiş bir problemdir. Soy metaller, oksijen aşırı gerilimlerini etkin bir şekilde düşürebilmekle birlikte, yüksek maliyetleri nedeniyle alternatifleri aranan elektrokatalizörlerdir. Ftalosiyanın kompleksleri, yüksek katalitik performans ve düşük maliyetleri ile alternatif katalizör malzemeler arasında belirgin bir şekilde ön plana çıkmaktadır. Buna rağmen, literatürde, uygun substituent köprü grupları ve metal türleri ile modifiye edilmiş ftalosiyanın komplekslerinin değişik tipteki yakıt ve metal-hava pillerindeki katalitik performanslarının ve özellikle metal-hava pillerinde pil performans özelliklerine etkilerinin incelendiği sistematik bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Yakıt pillerinde ve metal hava pillerinde platin oksijenin suya indirgenmesini elektrokimyasal olarak katalizler. Ancak, platin çok pahalı bir metal olduğundan alternatifleri bulunmalıdır. Bu nedenle, katalizör olarak çeşitli makrosiklik bileşikler ve elektrot materyallerini kullanmak suretiyle oksijenin indirgenmesi büyük ilgi çekmektedir. Metal ftalosiyanınlar (MPc) ve metal porfirazinler (MPz) gibi N_4 metal şelatları, ikili donör π -akseptör fonksiyonları nedeniyle çok değerli alternatif yakıt pili ve metal hava pili elektrokatalizörleri olarak değerlendirilmektedir. Metal ftalosiyanınlar, termal ve kimyasal olarak metal porfirazinlere nazaran daha kararlı olduklarından daha fazla ilgi görmektedir. Metal ftalosiyanınların katalitik performansı; merkezi metal, ligandlar ve destek elektrot materyali gibi çeşitli faktörlere bağlıdır. Ftalosiyanın bileşiklerinin modifikasyonları ile artan konjüge π -elektron delokalizasyonu sonucu, moleküller arası etkileşimlerde de artış gözlenir. Farklı süstitüentlerin ve metallerin bu etkileşimlere olan etkileri bu artışların nedenidir. Bu sebeple elektrokimyasal tabanlı elektrokatalitik malzemeler gibi endüstriye yönelik alanlarda bu bileşikler üstün özellikler sergilerler.

Bu tez çalışmasında farklı moleküler yapıda (mononukleer ve top tipi dinukleer) ve değişik metaller içeren komplekslerin kullanılmış olmasının diğer bir nedeni, değişik tipteki elektrokimyasal pil sistemleri için (PEMFC, DMFC, çinko hava pili vb.) uygun katalitik etki gösterebilecek oksijen elektrokatalizörlerinin geliştirilmesi hedefidir. Çünkü farklı moleküler yapıdaki ve değişik metal merkezleri içeren ftalosiyanın bileşikler redoks aktif tür başına transfer edilen elektron sayısının (2 ve/veya 4) değişmesiyle değişik ara ürünler üzerinden çok farklı katalitik etkilere sahip olabilmektedir. Katalizörler ile oksijenin tek basamakta dört elektronlu indirgenmeyle su ürünü verdiği OİR oluşabildiği gibi önce oksijenin iki elektron transfer ile indirgenmesi ile hidrojen peroksit ara ürününün oluştuğu sonra da bu ara üründen iki elektron aktarımı ile suyun oluştuğu iki basamaklı OİR de oluşabilir (**Tablo 3.1**). Farklı elektrokimyasal pil sistemleri için, şarj edilebilirliğin gerekli olup olmadığına da bağlı olarak değişik katalitik etkilerin gerekliliği söz konusudur. Örneğin, yakıt pili uygulamalarında şarj edilebilirlik söz konusu olmadığından maksimum enerji verimi elde edebilmek amacıyla arzu edilen katalitik etki dört elektron transferiyle sadece su oluşumu ile sonuçlanan tek adımlı oksijen indirgenme reaksiyonudur. Diğer taraftan metal hava pilleri (çinko hava pilleri vs.) için dört elektron transferli mekanizma yerine ikişer elektron transferi ile gerçekleşen iki adımlı mekanizmayı sağlayacak katalitik bir etki şarj edilebilirliğin sağlanması açısından daha uygundur. Bu nedenle, aktarılan toplam elektron sayısı n_t 'nin ve oluşuyorsa hidrojen peroksit yüzdesinin belirlenmesi gereklidir.

Tablo 3.1. Asidik ve bazik ortamlarda farklı elektron transfer mekanizmaları üzerinden oksijen indirgenme ve oksijen yükseltgenme reaksiyon mekanizmaları.

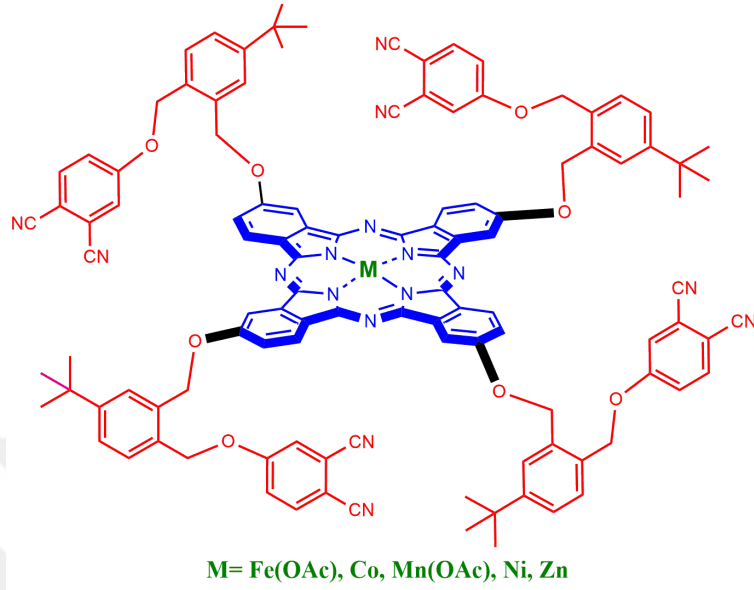
Asidik Ortam OİR	4 e ⁻ transfer mekanizması	$O_2 + 4e^- + 4H^+ \longrightarrow 2H_2O$
	2 e ⁻ transfer mekanizması	$O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2$
		$H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \longrightarrow 2H_2O$
Bazik Ortam OİR	4 e ⁻ transfer mekanizması	$O_2 + 4e^- + 2H_2O \longrightarrow 2OH^- + 2OH^-$
	2 e ⁻ transfer mekanizması	$O_2 + 2e^- + H_2O \longrightarrow HO_2^- + OH^-$
		$HO_2^- + 2e^- + H_2O \longrightarrow 2OH^- + OH^-$
Bazik Ortam OYR	4 e ⁻ transfer mekanizması	$4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$

Projenin en önemli hedeflerinden birisi de çinko-hava pillerinde OİR ve OYR üzerinde çift yönlü olarak yüksek katalitik etki gösterebilecek düşük maliyetli katalizörler geliştirmektir. Elektrikli araç batarya uygulamalarında umut veren çinko-hava pillerindeki en temel

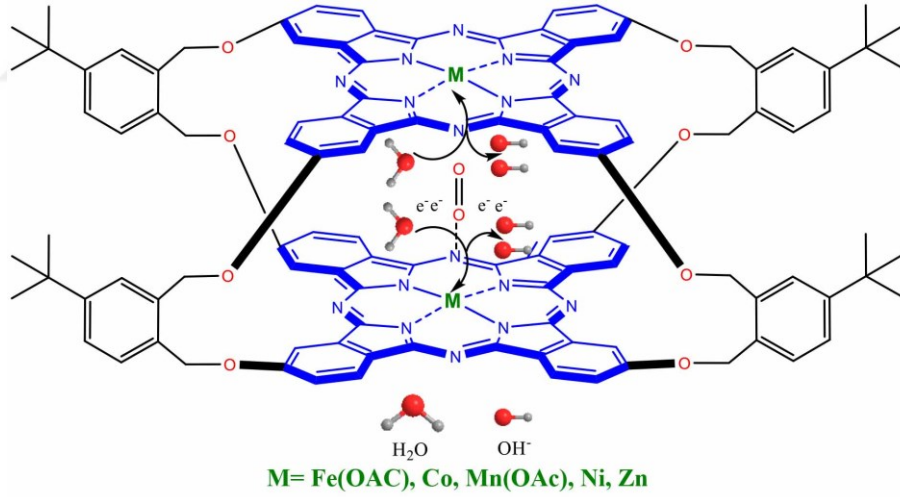
problemler olan düşük enerji verimliliği ve düşük çevrim ömrü problemlerinin nedeni oksijen redoks reaksiyonlarının yavaş olan kinetiği ve OİR/OYR reaksiyonlarının yüksek aşırı gerilimleridir. Uygun katalizörler geliştirmek suretiyle, elektrikli araç uygulamaları için ticarileşebilecek (spesifik enerjisi 800 Wh/kg seviyesinin üzerinde, 250 devir sonunda kapasitesinin %80'ini muhafaza edebilen) çinko-hava pillerinin tasarımına giden yolda, söz konusu pil sistemlerinin laboratuvar ölçeğindeki bir prototipinin hazırlanması amacına yönelik olarak bir test hücresi yardımı ile uygun şartların önerilmesi planlanmış ve bu doğrultuda ilgili analizler yapılmıştır.

Bu tez çalışmasının ana ve nihai amacı; değişik türdeki yakıt ve metal-hava pil sistemleri için oksijenin indirgenme (OİR) ve/veya yükseltgenme (OYR) reaksiyonlarını uygun redoks/elektrokatalitik etki ve yüksek performans ile katalizleyerek pil performansını arttırabilecek **“Karbon Bazlı Destek Malzeme Polimerik Bağlayıcı Metal Ftalosiyanin”** formunda kompozit elektrokatalizörlerin geliştirilmesidir. Bu amaç için ftalosiyanin bileşiklerinin seçilme nedeni, metal komplekslerinin sahip olduğu zengin redoks özellikleri ve hedefe yönelik malzeme hazırlanması konusunda sağladığı avantajlardır. Ftalosiyanin bileşikleri, moleküler yapı ve elektrokimyasal özellikler açısından insan vücudundaki metabolik faaliyetlerde de görev alan porfirinlere benzer özelliklere sahiptir. Bu nedenle, oksijen ile etkileşim konusunda önemli avantajlara sahiptirler. Tez çalışmasını nihai amacına ulaştırabilmek için ana hedef; moleküler oksijen elektrokatalizinde uygun katalitik etki ve yüksek katalitik performans gösterebilecek hedefe yönelik olarak ftalosiyanin bileşiklerinin literatüre uygun olarak tasarlanması ve bu bileşiklerin tez çalışmasının amacı doğrultusunda planlanan analizlerinin gerçekleştirilmesidir. Bu nedenle daha önceki literatür çalışmaları ışığında merkezde redoks özelliklerini zenginleştirebilecek çeşitli metal iyonları içeren mononükleer ve top tipi dinükleer ftalosiyanin bileşikleri tasarlanmıştır (**Şekil 3.1** ve **Şekil 3.2**). Ftalosiyanin merkezinde özellikle demir, kobalt ve mangan gibi redoks aktif metal merkezler tercih edilerek komplekslerin moleküler oksijen ile etkileşimlerinin kuvvetlenmesi ve oksijen elektrokatalizinde bu komplekslerin elektrokatalitik etkinliklerinin arttırılması hedeflenmiştir. Redoks aktif metal merkez içeren ftalosiyanin komplekslerinin oksijen indirgenmesinde gerçekleşen redoks kataliz prosesi şu şekilde olur: oksijenin elektrot yüzeyine tutunması sırasında ftalosiyanin halkasının merkezindeki metal iyonunun dolu d

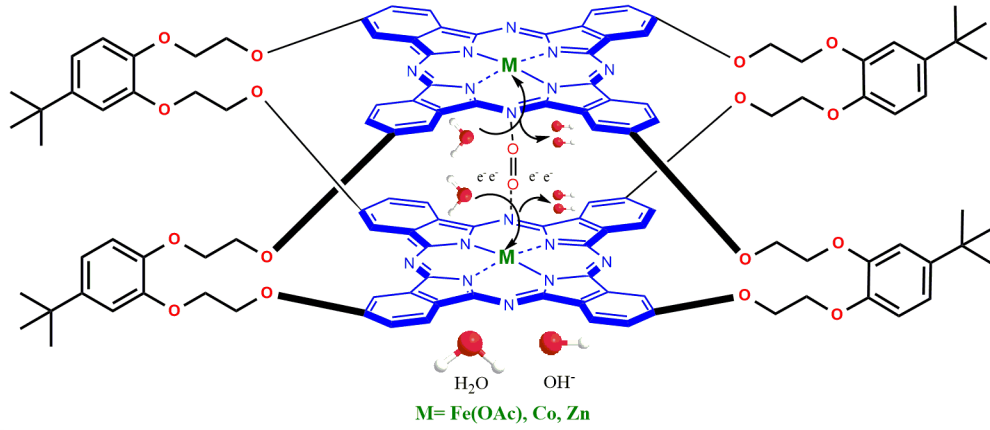
orbitallerinden dioksijen molekülünün boş veya kısmi dolu p^* orbitallerine elektron aktarımı nedeniyle oksijenin indirgenmesi gerçekleşir. Sonuç olarak metal merkezi ile OİR performansları arasında kuvvetli bir korelasyon vardır. Redoks aktif metal merkezi içeren komplekslerin oksijen molekülü ile kuvvetli molekül içi etkileşimleri, ftalosiyanın halkasının metal merkezi ve oksijen molekülü arasındaki etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, redoks aktif olmayan metal içeren komplekslerin nispeten daha düşük katalitik aktivite göstermeleri, sahip oldukları redoks inaktif metal merkezlerinin indirgenme ve yükseltgenmeye uğramamasından dolayı olmaktadır. Mononükleer kompleks yapı yanında, 180 derecelik bir yönelme ile yüz yüze iki MPc birimi içeren top tipi dinükleer yapı ile de $O=O$ bağının daha etkin/kolay bir şekilde kırılması amaçlanmıştır (**Şekil 3.2**). Top tipi ftalosiyanın komplekslerinin oksijen molekülü ile etkileşimleri sonucunda ortaya çıkan yüksek katalitik etkinin nedeni, $O-O$ bağının kırılmasını ve böylece suya indirgenmeyi kolaylaştıran yüz yüze iki ftalosiyanın varlığıyla ilişkilidir. Ayrıca redoks aktif metal merkezi içeren top tipi dinükleer ftalosiyanın komplekslerinde bulunan iki redoks aktif metalin de oksijen ile etkileşmesi sonucunda $O-O$ bağının kırılmasını kolaylaştıran yüz yüze iki redoks aktif metal merkezin varlığı yüksek katalitik etkiye neden olmaktadır. Top tipi dinükleer ftalosiyanın komplekslerinde redoks aktif metal içeren türler sahip oldukları redoks aktif metal merkezi ile hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunlukları göz önüne alındığında redoks aktif olmayan merkez içeren top tipi dinükleer komplekslere göre daha iyi bir katalitik verimlilik göstermektedirler. Çeşitli elektrokimyasal şarj edilebilir ve şarj edilmeyen enerji depolayan ve dönüştüren sistemler için farklı katalizör aktivitelerine ihtiyaç vardır. OİR'yi yakıt pilleri için 4 elektron ile veya şarj edilebilir metal hava pilleri için 2 elektron ile katalizleyebilen katalizörlerin platine alternatif katalizörler olarak önerilmesi amacıyla bu tez çalışmasında farklı moleküler yapıya sahip mononükleer ve top tipi dinükleer iki grup kompleks redoks aktif ve redoks inaktif metal merkezleri içerecek şekilde tasarlanmıştır.



Şekil 3.1. MPc formundaki mononükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) metal ftalosiyanın **BMBO-MPc** bileşiklerinin moleküler yapıları.



Şekil 3.2. M_2Pc_2 formundaki top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) metal bisftalosiyanın **BMBO- M_2Pc_2** bileşiklerinin moleküler yapıları ve söz konusu yapı ile alkali ortamda öngörülen 4 elektron transferli oksijen elektrokatalizi.



Şekil 3.3. M_2Pc_2 formundaki top tipi dinükleer 4,4'-((((4-(tert-butyl)-1,2-fenil)bis(oksi))bis(etan-2,1-diol))bis(oksi)) metal bisftalosiyenin **BOBEBO- M_2Pc_2** bileşiklerinin moleküler yapıları ve söz konusu yapı ile alkali ortamda öngörülen 4 elektron transferli oksijen elektrokatalizi.

Bu tez çalışmasında kullanılan kompleksler;

- Mononükleer 4,4'-((4-(tert-butyl)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) metal ftalosiyenin **BMBO-MPc** (**Fe(OAc)Pc**, **CoPc**, **Mn(OAc)Pc**, **NiPc**, **ZnPc**) bileşikleri,
- Kısa köprülü top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butyl)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) metal bisftalosiyenin **BMBO- M_2Pc_2** (**Fe₂(OAc)₂Pc₂**, **Co₂Pc₂**, **Mn₂(OAc)₂Pc₂**, **Ni₂Pc₂**, **Zn₂Pc₂**) bileşikleri,
- Uzun köprülü top tipi dinükleer 4,4'-((((4-(tert-butyl)-1,2-fenil)bis(oksi))bis(etan-2,1-diol))bis(oksi)) metal bisftalosiyenin **BOBEBO- M_2Pc_2** (**Fe₂Pc₂**, **Co₂Pc₂**, **Zn₂Pc₂**) bileşikleridir.

Bütün bu amaçlar doğrultusunda sentezlenip karakterize edilmiş kompleksler ile üç aşamalı bir deneysel prosedür planlanmış ve gerçekleştirilmiştir;

- Komplekslerin redoks özelliklerinin aydınlatılması için
 - Elektrokimyasal analizleri
 - Spektroelektrokimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir
- Kompleksler ile hazırlanan elektrokatalizörlerin elektrokatalitik analizleri;

- Asidik ortamda OİR
- Asidik/Metanol ortamda OİR
- Bazik ortamda OİR
- Bazik ortamda OYR için gerçekleştirilmiştir.

➤ Yüksek elektrokatalitik aktivite gösteren elektrokatalizörlerin Çinko Hava Pil performans testleri gerçekleştirilmiştir.

Elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik analizler üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için çalışma elektrodu olarak platin disk elektrot, platin perde elektrot, platin kafes elektrot, DDE ve DHDE kullanılmıştır. DDE ve DHDE elektrotlarında kullanılan disk elektrot camsı karbon elektrottur (CKE ya da GCE). Yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. Çalışmaya konu olan ftalosiyanın bileşiklerinin elektrokatalitik aktivitelerinin incelenmesi için dönen disk elektrot ve dönen halka-disk elektrot; ftalosiyanın kompleksleri, destek maddeler Nf ve karbon bazlı malzeme olarak; Vulkan (Vc), Fulleren (Fl), Grafen Oksit (GO), Grafen (G) ve Timkal (Tm) ile modifiye edilerek kullanılmıştır.

Bu tez çalışması kapsamında elektrokimyasal olarak enerji dönüştüren ve/veya depolayan yakıt pili ve metal-hava pili gibi bazı elektrokimyasal pil sistemlerinde oksijenin redoks tepkimelerini uygun katalitik etki ve yüksek elektrokatalitik performans ile etkin bir şekilde katalizleyerek katalizör malzeme olarak kullanılabilecek kompleksleri belirlemek amacıyla, ilk olarak **BMBO-MPc**, **BMBO-M₂Pc₂** ve **BOBEBO-M₂Pc₂** kodlu kompleksler için temel elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal karakterizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Genel olarak mononükleer kompleksler ve redoks proseslerinde yarıma gösteren top tipi dinükleer komplekslerin redoks prosesleri için molekül başına transfer edilen elektron sayısı potansiyel kontrollü kulometri analizleri ile 1 olarak bulunmuştur. Anodik ve katodik tarama sırasında kompleksler için spesifik değerlerde olan redoks piklerinde yarıma göstermeyen top tipi dinükleer komplekslerde ise proses başına transfer edilen elektron sayısı 2 olarak tespit edilmiştir. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri DMSO/TBAP çözücü sisteminde araştırılmıştır, ancak bazı komplekslerin redoks özelliklerinin detaylı olarak aydınlatılması

için DCM/TBAP çözücü sistemi de kullanılmıştır. DMSO gibi koordinasyona girme kabiliyeti olan çözücüler özellikle redoks aktif metal merkezli komplekslerin elektrokimyasal özelliklerini etkileyebilmektedir. Metal ftalosiyanın komplekslerinin redoks potansiyelleri, aksiyel pozisyonun koordinasyon özelliği olan donör ve/veya nötralize edici çözücü moleküller tarafından işgal edilmesiyle önemli ölçüde etkilenir. Demir ve mangan merkezlerinin oksidasyon basamakları 3+ değerlikli olabilir iken, kobalt metal merkezi ise 2+ oksidasyon basamağına sahip olur. Özellikle [Co(II)Pc(-2)], [Mn(II)Pc(-2)], ve [Fe(II)Pc(-2)] türlerinin elektrokimyasal davranışı koordinatif özelliği olan solvent ile koordinatif özelliği olmayan solvent kullanıldığında oldukça değişir. Örneğin [Co(II)Pc(-2)] türü [Co(III)Pc(-2)]⁺ formuna ya da [Co(II)Pc(-1)]⁺ formuna yükseltgenme eğilimindedir. DMSO gibi donör ve polar çözücüler, altı koordineli türlerin oluşumuyla birlikte [Co(III)Pc(-2)]⁺ türlerin oluşumunu desteklemektedir. Eğer bu tür donör çözücüler söz konusu değil ise, Co(III)'e yükseltgenme engellenir ve önce kompleksteki halkanın yükseltgenmesi gerçekleşir. Bu nedenle, DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde, 2+ oksidasyon basamağına sahip redoks aktif metallerin (M: Co(II), Fe(II) ve Mn(II) gibi) ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme olayları genellikle metal merkezli ve sırasıyla [M(II)Pc(-2)]/[M(III)Pc(-2)]⁺ ve [M(II)Pc(-2)]/[M(I)Pc(-2)]⁻ çiftlerine karşılık gelmekteyken, ikinci indirgenme halka merkezli gerçekleşiyor olmalıdır. 3+ oksidasyon basamağına sahip redoks aktif metallerin (M: Fe(III) ve Mn(III) gibi) koordinatif çözücülerde ilk yükseltgenme davranışları [XM(III)Pc(-2)]/[XM(IV)Pc(-2)]⁺ şeklinde gerçekleşebilirken ilk indirgenme davranışları [XM(III)Pc(-2)]/[XM(II)Pc(-2)]⁻ şeklinde gerçekleşebilir. Daha zayıf koordinatif özelliği olan çözücü ortamında ise ilk indirgenme prosesi metal merkezli iken, ilk yükseltgenme olayı çözücünün zayıf koordinasyon özelliği nedeniyle metalin yükseltgenmemiş olması yüzünden ftalosiyanın halkası merkezli gerçekleşir. Redoks inaktif metal merkezi içeren kompleksler de ise çözücü farklılığı metalin redoks aktif olmaması nedeniyle redoks özellikleri üzerinde etkili değildir. Bu tür komplekslerde indirgenme ve yükseltgenme redoks davranışları çözücü sistemi ne olursa olsun ftalosiyanın halkası temelli gerçekleşmektedir. Bu çalışmada kullanılan komplekslerle elde edilen elektrokimyasal redoks davranışları da bu literatüre benzerdir. Komplekslerin elektrokimyasal analizleri tekrarlanabilir analizlerdir. Literatüre bağlı olarak CV yönteminde

farklı tarama hızlarında analizler yapılarak redoks davranışlarının tekrarlanabilir ve geri dönüşümlü olup olmadıkları da analiz edilmiştir. Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizlerden elde edilen sonuçlara bağlı olarak ikinci aşamada komplekslerin oksijenle etkileşimleri incelendi. İlk olarak farklı metal merkezleri içeren ve farklı moleküler yapıdaki çeşitli ftalosiyanın kompleksleri ile hazırlanmış katalizörlerin yüzey redoks özellikleri aydınlatıldı. İkinci olarak ise katalizörlerin oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarındaki elektrokatalitik aktiviteleri detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Öncelikle oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiviteleri belirlenecek olan **BMBO-MPc** ve **BMBO-M₂Pc₂** ftalosiyanın komplekslerinin belirli miktarları ile destek maddesi olarak % 5'lik Nafyon çözeltisi, aktif karbon destek maddesi olarak Vulkan XC-72, Fulleren, Grafen Oksit, Grafen ve Timkal Süper P, çözücü olarak da etil alkol kullanılarak kompozit elektrokatalizör karışımları hazırlanmıştır. **BOBEBO-M₂Pc₂** (Fe ve Co) kompleksleri ile Vulkan kullanılarak katalizörler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu elektrokatalizörler yapısal olarak karakterize edilmiştir. Camsı karbon elektrotlar bu katalizörler ile modifiye edilerek ilgili analizler gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan homojen katalizör karışımının yaklaşık 7 µL'si bir mikropipet yardımıyla daha önceden 0.1 ve 0.05 mikron alümina ile temizlenip parlatılmış camsı karbon disk ve camsı karbon ring-disk elektrotların yüzeyine uygulanmıştır. Katalizör karışımı bir miktar Politetrafloroetilen-Nafyon içerdiğinden katalizör karışımı ile elektrotlar arasında bir fiziksel adsorpsiyon meydana gelerek katalizör karışımının elektrot yüzeyinde tutunması sağlanmıştır. Uygulama işleminden sonra elektrotlar açık hava atmosferinde 50 °C sıcaklıkta kurutularak elektrokatalitik analizler için hazır hale gelmiştir. Uygun şekilde hazırlanan modifiye elektrotların yarım hücre sisteminde asidik ve bazik ortamlardaki elektrokatalitik performanslarının belirlenmesi sırasında statik ve dinamik voltametrik teknikler kullanılmıştır. Öncelikle her bir modifiye elektrot üç elektrot konfigürasyonuna uygun bir elektrokimyasal hücreye alınarak, çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Hücrede spiral platin tel yardımcı elektrot olarak ve doymuş kalomel elektrot referans elektrot olarak kullanılmıştır. Kalomel elektrot bir köprü yardımıyla çözeltiden ayrılmıştır. Kullanılan elektrolit ortamları, metal-hava ve yakıt pillerinde kullanılabilecek uygun katalitik etki gösterebilecek oksijen elektrokatalizörlerinin geliştirilmesi hedefine ulaşmak için söz konusu pillerin çalışma ortamlarına benzer şekilde

tasarlanmıştır. Bu sistemlerin çalışma şartlarının farklılığını da göz önünde bulundurmak suretiyle elektrokatalitik testler yakıt pilleri için sulu asidik ve çinko hava pilleri için sulu bazik elektrolit ortamında gerçekleştirilmiştir. Asidik ortamdaki analizlerde elektrolit olarak 0,5 M H_2SO_4 , bazik ortamdaki analizler için 0,1 M KOH çözeltisi kullanılmıştır. Hazırlanan bu elektrokimyasal hücre, Pine Enstrument marka elektrot döndürücüyü bir yazılım yardımıyla kontrol eden Gamry marka Reference 600 model potansiyostat/galvanostat sistemine bağlanarak elektrokimyasal tekniklerin uygulanması aşamasına geçilmiştir. Katalizörlerin yüzey-adsorpsiyon elektrokimyasal davranışları modifiye camısı karbon elektrotlar DHDE ile dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak oksijenli ve oksijensiz ortamda belirlendi. Sonraki aşamada ise kompleksler tarafından katalizlenen oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları ftalosiyanın/karbon/nafyon-modifiye elektrotlar ile dönen halka elektrot ve dönen halka-disk elektrot tekniklerini kullanılarak oksijenli ortamda araştırıldı. Ayrıca yüksek katalitik aktivite gösteren katalizörlerin metanol toleransları da incelenmiştir. Bu analizler sırasında bu ftalosiyanın bileşikleri ve ticari olarak hazırlanmış karbon destekli platin karıştırılarak ikili katalizörler de hazırlanmış ve asidik metanol ortamında katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin metanol toleranslarını belirlemek için elektrokatalitik DDE analizleri 1.0 M metanol içeren 0,5 M H_2SO_4 sülfürik asit sulu çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri incelerken çalışma elektrodu olarak kullanılan DHDE hidrodinamik voltametrde kullanılan ve iki çalışma elektrodundan oluşmuş bir elektrottur. Dönen halka disk elektrot voltametri yönteminde, dönme işlemi sırasında elektrot yüzeyine ulaşan elektroaktif türlerin indirgenme veya yükseltgenmesi sonucu oluşan ürün veya ara ürünler, halka elektroda ulaşarak burada uygulanan potansiyele bağlı olarak indirgenir veya yükseltgenirler. Bu nedenle bu teknik, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında önemli avantajlar sağlar. Bu teknik çeşitli şekillerde uygulanabilir. Genelde, disk elektrotta doğrusal tarama voltametrisi uygulanırken, halka elektrodun potansiyeli oluşan ara ürün veya ürünün indirgenebileceği veya yükseltgenebileceği bir değerde sabit tutulur. DHDE voltametrisi, yakıt pillerinde kullanılan elektrokatalizörlerin temel özelliklerinin belirlenmesinde çok faydalı ve kullanışlı bir yöntemdir. Örneğin, PEMFC'in katodunda elektrokimyasal olarak katalizlenerek

gerçekleşen OİR sırasında istenmeyen bir ara ürün veya yan ürün olarak hidrojen peroksit oluşabilmekte ve PEMFC'nin iç komponentlerine zarar vermektedir. Bu nedenle bu sistem için OİR elektrokatalizörlerinin mümkün oldukça az miktarda hidrojen peroksit oluşturma arzu edilmektedir. Bir elektrokimyasal OİR katalizörünün hidrojen peroksit oluşturma eğilimi DHDE voltametri yöntemiyle belirlenebilmektedir. Bu amaçla, camsı karbon disk ince bir tabaka şeklinde elektrokatalizör ile kaplanmakta ve OİR'yi gerçekleştirecek şekilde polarize edilmektedir. Elektrodun döndürülmesi sayesinde oluşan ara ürün platin halka elektroda ulaşacağı için, bu elektrodun potansiyeli de oluşabilecek hidrojen peroksidi tespit edebilecek bir değerde, örneğin hidrojen peroksitin yükseltgenebileceği bir değerde sabit tutulmaktadır. Son olarak, gerçekleştirilen elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokatalitik analiz sonuçlarına göre çinko hava pilleri için uygun katalitik etki gösteren kompozit elektrokatalizörler ile Çinko Hava Pil performans testleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaların farklı moleküler yapılara ve değişik metal merkezlerine sahip kompleksler ile hazırlanmış olan elektrotlarla sistematik bir şekilde gerçekleştirilmiş olması; hem mononükleer ve top tipi dinükleer yapının hem de merkezde yer alan farklı metallerin katalitik performans üzerindeki etkilerinin değerlendirilmesine imkan sağlamıştır. Aynı zamanda, aynı tür komplekslerde karbon malzemelerdeki farklılaşmanın ve karbon malzemenin yüzey alanı, tane boyutları, iletkenliği gibi kriterlerin bu tür komplekslerin oksijenle etkileşebilirliği üzerinde ne tür etkilere sahip olduğu değerlendirilmiştir [209]. Çalışmada ilk defa hazırlanan **BMBO-MPc**, **BMBO-M₂Pc₂** ve **BOBEBO-M₂Pc₂** komplekslerini içeren modifiye elektrotların performansları, bilinen en yüksek performanslı katalizör malzemeler olan **Pt/Vc/Nf** (OİR) ve **IrO₂/Nf** (OYR için) katalizörlerinin performansları E_0 , $E_{1/2}$, J_L , n_t değerleri üzerinden karşılaştırmalı olarak ortaya konulmuştur. Bunun için ticari olarak hazırlanmış karbon destekli platin ve iridyum oksit katalizörleri ile de ilgili çalışma şartlarında aynı analizler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Böylelikle ilgili komplekslerle elde edilmiş olan katalizörlerin elektrokimyasal teknoloji uygulamalarındaki kullanılabilirlikleri ortaya çıkarılmıştır. Katalizörlerin stabilitelerini belirlemek için uygun sabit potansiyellerde kronoamperometrik analizler gerçekleştirilmiştir. Ancak katalizörlerin stabilitelerinin düşük olduğu görülmüştür.

OİR için katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili analizler için, $J=0.100 \text{ mA cm}^{-2}$ değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E_0), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmıştır. OİR için asidik, asidik-metanol ve bazik elektrolit ortamlarında elektrokatalitik aktiviteler DDE ve DHDE teknikleri ile test edilmiş ve polarizasyon eğrileri kaydedilmiştir. Bu elektrotlardaki camı karbon disk elektrot 5 mm çapındadır. Analizler 20 °C sıcaklıkta, potansiyel tarama hızı 0.005 V s^{-1} ve elektrot dönme hızı 2500 devir/dakika olarak ayarlanıp, O_2 ile doyurulmuş 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilmiştir. DDE analizlerinde değişik elektrot dönüş hızlarıyla da (100-2500 devir/dakika) analizler gerçekleştirilmiştir. DHDE analizlerinde camı karbon disk elektrot ile toplama etkinliği %37 olan platin halka elektrottan oluşan bir elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. DHDE analizleri sırasında karbon disk elektrot $0,005 \text{ Vs}^{-1}$ potansiyel tarama hızı ile polarize edilirken, platin halka elektrodun potansiyeli ise DKE'ye karşı asit ortamında 0,95 V değerinde ve baz ortamında 0,50 V değerinde sabit tutulmuştur. Disk ve halka elektroda ait ölçülen akım yoğunluklarından faydalanılarak transfer edilen toplam elektron sayısı ve oluşan hidrojen peroksit veya su yüzdesi belirlendi. Bazik ortamda **BMBO-MPc**, **BMBO-M₂Pc₂** ve **BOBEBO-M₂Pc₂** komplekslerinin OYR performansları doğrusal tarama voltametri (LSV) tekniği ile belirlenmiştir. Bazik ortamda gerçekleştirilen katalitik analizler çinko hava pil (Zn-Hava Pil) uygulamalarına yönelik olarak planlanmıştır. Her bir kompleks ile modifiye edilmiş elektrodun 0.1 M KOH ortamındaki LSV voltamogramları kaydedilerek E_0 ve J_L değerleri belirlenmiştir. Söz konusu analizler oksijen yükseltgenme reaksiyonu üzerinde en etkili katalizör malzeme olan **IrO₂/Nf** katalizörü ile karşılaştırmalı olarak değerlendirilerek, bu tez çalışması kapsamında geliştirilen katalizör malzemelerin OYR üzerindeki kullanılabilirlikleri ortaya konmuştur. Pc'lerin, elektrokatalitik davranışlarına Pc analoglarının (mononükleer, dinükleer) ve Pc merkezine bağlı metallerin niteliğinin (redoks aktif ya da redoks inaktif) etkisi araştırılmıştır. Temel elektrokimyasal ve elektrokatalitik analizler, kobalt ve demir gibi redoks aktif metal merkezi içeren ftalosyanin komplekslerinin ve özellikle yüz yüze iki redoks aktif metal merkezi içeren dinükleer top tipi ftalosyanin komplekslerinin oksijen indirgenmesinde yüksek katalitik aktiviteye sahip olduklarını göstermiştir. Bu komplekslerin yakıt pillerinde ve çinko hava pillerde muhtemel

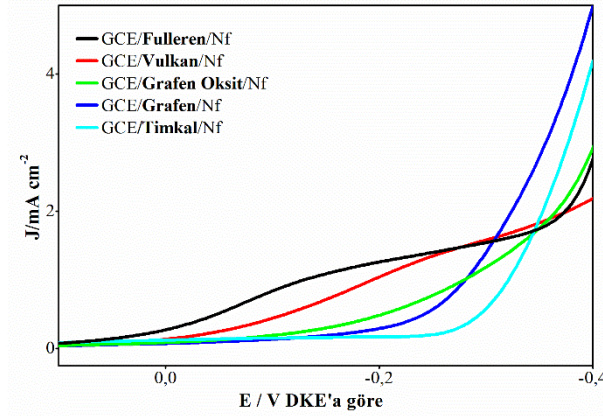
katot katalizörü olarak kullanılabilirlikleri ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca, bazı kompleksler için metanol varlığında gerçekleştirilen çalışmalar, söz konusu katalizörlerin platine kıyasla yüksek metanol toleransına sahip olduklarını ve bu nedenle direkt metanol yakıt pillerinde de platine alternatif olarak kullanılabilirliklerini göstermiştir.

Bu tez çalışması için tasarlanan katalizör malzemelerin; gerek içerdikleri değişik moleküler yapılarıdaki kompleksleri, gerekse bu komplekslerin redoks aktif metal merkezleri ve değişik nanokarbon destek malzemeleriyle elektrokatalitik performansta önemli bir artış sağlamaları amaçlanmıştır.

Kademeli proje hedeflerinden birisi de değişik tipteki elektrokimyasal pil sistemleri için uygun metal ftalosiyanın kompleksleri ve polimerik bağlayıcı ile birlikte en etkin katalitik performansı/pil performansını sağlayacak karbon bazlı destek malzemenin ve kompozit katalizör bileşiminin belirlenmesidir. Bu amaçla, karbon bazlı Vulkan XC-72 (Vc), Fulleren (Fl), Grafen Oksit (GO), Grafen (G) ve Timkal Süper P (Tm) destek malzemeleri kullanılmıştır.

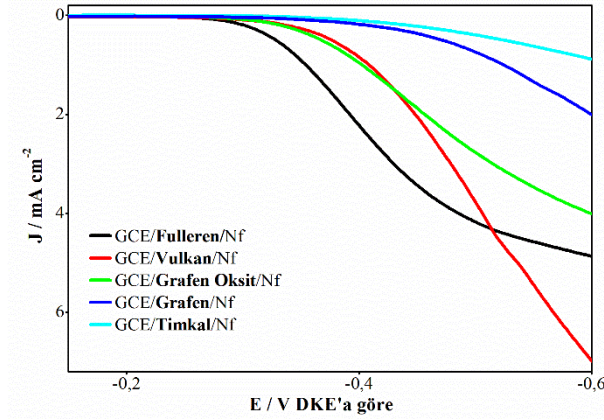
3.1. Farklı Karbon Malzemelerin Elektrokatalitik Aktiviteleri

Katalizörlerdeki değişken parametrelerden biri olan karbon destek malzemelerin arasındaki farklılıkları gözlemleyebilmek için ilk olarak sadece karbon destek malzemeler ve polimerik bağlayıcı olan Nafyon (Nf) kullanılarak **Vc/Nf**, **Fl/Nf**, **GO/Nf**, **G/Nf** ve **Tm/Nf** katalizörleri hazırlanmıştır. Bu katalizörler ile modifiye edilen DDE elektrotlar asidik ve bazik çözelti ortamlarında ilgili analizleri gerçekleştirmek için kullanılmıştır. Bu katalizörlerin O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki oksijen indirgenme reaksiyonundaki ve 0.1 M KOH çözeltisindeki oksijen indirgenme ile oksijen yükseltgenme reaksiyonlarındaki elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiştir.



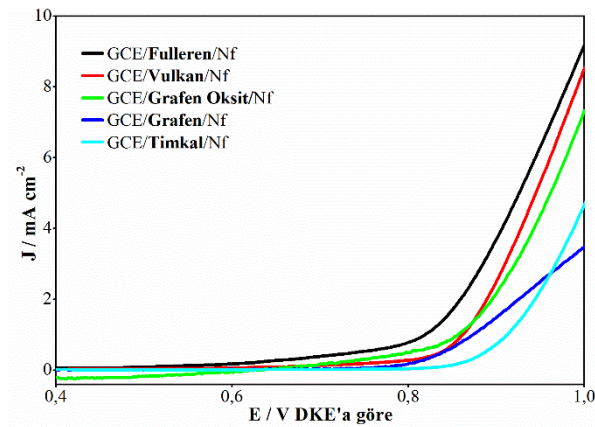
Şekil 3.4. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **Vc/Nf**, **FI/Nf**, **GO/Nf**, **G/Nf** ve **Tm/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

0.5 M H₂SO₄ çözelti ortamında OİR için destek malzemesi olarak karbon bazlı malzemeler ve Nf kullanılan elektrokatalitik performans testleri sonucunda; **FI/Nf** için başlama potansiyelinin (E₀) DKE'ye göre akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel olan E₀=0.07 V değeri olup **Vc/Nf**, **GO/Nf**, **G/Nf** ve **Tm/Nf** katalizörleri ile kıyaslandığında daha pozitifdir. Bu çözelti ortamında oksijen indirgenme reaksiyonunda bilinen iyi bir katalizör olan Platin ile hazırlanan **Pt/Vc/Nf** katalizörünün başlama potansiyeli değerine Fulleren karbon malzemenin elektrokatalitik analiz sonucu daha yakın olduğu için, Fulleren diğer karbon destek malzemelere göre daha iyi katalitik etki göstermiştir. Ayrıca limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli (E_{1/2}) parametreleri de dikkate alındığında **Şekil 3.4**'de görüleceği üzere Fulleren karbon destek malzeme ile oluşturulan **FI/Nf** katalizörü daha iyi elektrokatalitik etki göstermiştir. Katalizörlerdeki değişkenlerden biri olan karbon destek malzemelerden Fulleren'in sağladığı **Şekil 3.4**'de görülen pozitif elektrokatalitik etki nedeniyle, Fulleren içeren katalizörlerin diğer katalizörlere göre daha iyi katalitik etki göstermeleri beklenen bir durumdur.



Şekil 3.5. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde **Vc/Nf**, **Fl/Nf**, **GO/Nf**, **G/Nf** ve **Tm/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Bazık ortamda karbon destek malzemelerin katalitik aktivitelerini belirlemek için 0.1 M KOH çözeltisi elektrolit sistemi olarak kullanılmıştır. Karbon destek maddeler Nf ve Vulkan(Vc), Fulleren (Fl), Grafen Oksit (GO), Grafen (G) ve Timkal(Tm) ve nasyon ile hazırlanan katalizörler yardımıyla modifiye edilmiş dönen disk elektrotların oksijen indirgenme reaksiyonundaki katalitik aktivileri belirlenmiştir. Fullerenkarbon maddenin başlama potansiyeli DKE'ye göre $E_0 = -0.28$ V olup, Vulkan $E_0 = -0.30$ V, Grafen oksit $E_0 = -0.31$ V, Grafen $E_0 = -0.35$ V ve Timkal $E_0 = -0.39$ V bazlı katalizörlerden daha pozitifdir (Şekil 3.5).

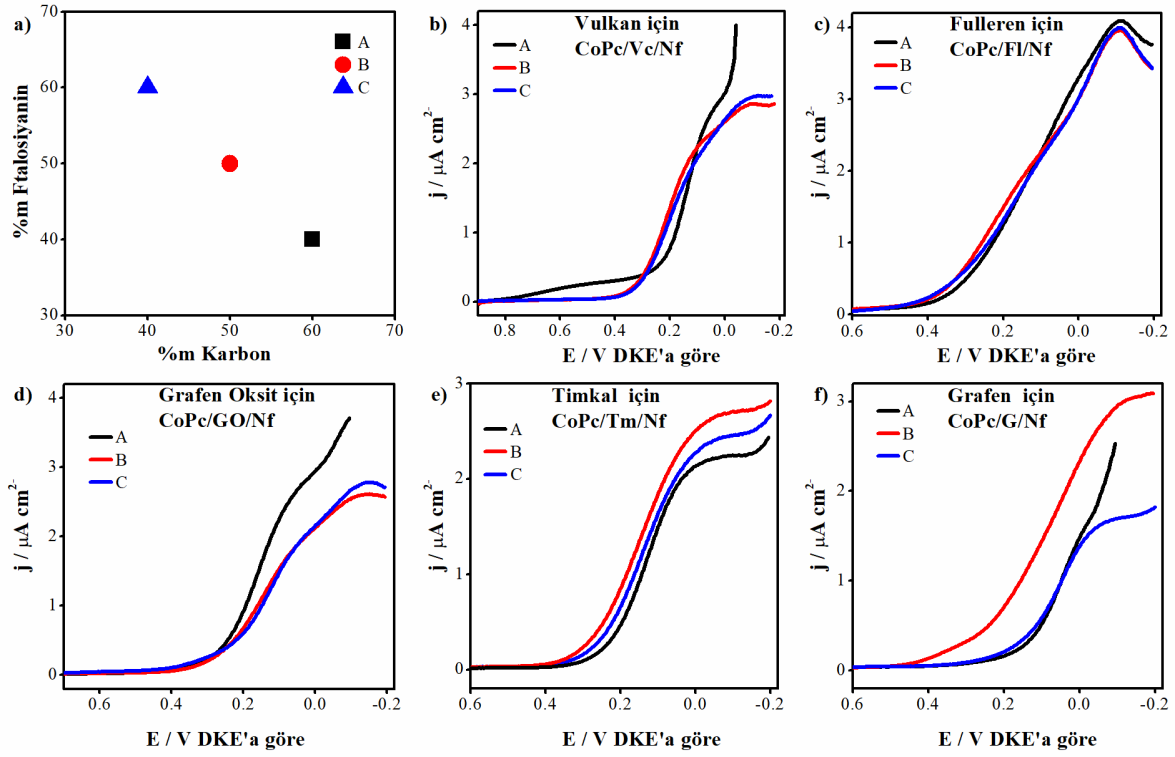


Şekil 3.6. Elektrokatalitik OYR için O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde **Vc/Nf**, **Fl/Nf**, **GO/Nf**, **G/Nf** ve **Tm/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Karbon destek maddelerin bazik ortamdaki oksijen yükseltgenme reaksiyonundaki aktiviteleri de incelenmiştir. O₂ ile doyurulmuş bazik ortamda Fulleren'nin moleküler yapısı nedeniyle oksijen yükseltgenme reaksiyonu elektrokatalitik testinde E₀ başlama potansiyeli değerinin Vulkan, Grafen Oksit, Grafen ve Timkal ile kıyaslandığında daha negatif değerde olduğu görülmektedir (**Şekil 3.6**). Ayrıca Fulleren karbon destek malzemenin akım yoğunluğunun diğer karbon destek malzemelerden iyi olduğu sonucu elde edilmiştir.

3.2. Farklı Karbon Malzemeler ile Elektrokatalizör Kütle Optimizasyonu

Katalitik özelliklere etki eden önemli parametrelerden birisi, katalizörün hazırlanması sırasında kullanılan katalizör etken maddesinin kütlece aktif karbona oranla hangi miktarlarda alındığı ve bununla birlikte birim elektrot yüzey alanı başına kaplanan katalizör miktarıdır. Özellikle katalizör aktif maddesi ile aktif karbonun miktarları arasındaki oran karbon malzemenin yüzey alanı, tane boyutları veya yoğunluğu ile ilişkili olduğundan, her karbon malzeme için bu oran sabit bir değer değildir. Bu nedenle etkin bir kütle karışım oranı belirleyebilmek için ticari olarak temin edilebilen bir ftalosiyanin kompleksi (CoPc) ile karbon destek malzemeler farklı kütle oranlarında karıştırılarak elde edilen katalizörler ile elektrokatalitik testler yapılmış ve elde edilen sonuçlar kıyaslanarak optimum bir kütle karışım oranı belirlenmiştir. Belirlenen en uygun miktar oranı temel alınarak ftalosiyanin kompleksleri ile elektrokatalizörler hazırlanmış ve analizler bu katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Tüm deneyler boyunca kullanılan katalizör karışımının miktarı elektrotların santimetrekaresi başına 1 mg olarak yapılmıştır. Gerçekleştirilen ön denemelerde projede kullanılması planlanan ftalosiyanin komplekslerinin değerli ve sentez miktarlarının az olması sebebiyle ticari kobalt ftalosiyanin **CoPc** kompleksi farklı destek malzemeleri; Vulkan XC-72 (Vc), Fulleren (Fl), Grafen Oksit (GO), Grafen (G) ve Timkal Süper P (Tm) ile farklı kütle oranlarında karıştırılarak optimum bir ftalosiyanin/karbon destek malzemesi oranı belirlenmesi amaçlanmıştır. Asidik ortamda oksijen indirgenmesi için iki türlü bir kıyaslama yapılmıştır. İlk olarak aynı karbon malzemelerin farklı ftalosiyanin/karbon kütle oranları ile elde edilen katalizörlerinin elektrokatalitik sonuçları kıyaslanmıştır. İkinci olarak ise farklı karbon malzemelerin aynı ftalosiyanin/karbon kütle oranına sahip katalizörleri arasında bir kıyaslama yapılmıştır.



Şekil 3.7. a) Mononükleer ticari Kobalt Ftalosiyenin **CoPc** ve Karbon destek malzeme (**Vc**, **Fl**, **GO**, **G** ve **Tm**) kütle yüzde oranlarını göstermektedir. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde, kütlece %60:%40, %50:%50 ve %40:%60 **CoPc/Karbon** oranlarına sahip **b) CoPc/Vc/Nf**, **c) CoPc/FI/Nf**, **d) CoPc/GO/Nf**, **e) CoPc/Tm/Nf** ve **f) CoPc/G/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Şekil 3.7 a mononükleer ticari Kobalt Ftalosiyenin **CoPc** ve Karbon destek malzeme (**Vc**, **Fl**, **GO**, **G** ve **Tm**) kütle yüzde oranlarını göstermektedir. Kütlece **CoPc/Karbon** %40:%60 oranı **A**, **CoPc/Karbon** %50:%50 oranı **B** ve **CoPc/Karbon** %60:%40 oranı **C** olarak ifade edilmiştir. Bu tanımlama **Şekil 3.7 b, c, d, e ve f**'de elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde (Dönme hızı: 2500 devir/dakika) DDE polarizasyon eğrilerinin kaydedilmesinde kullanılan **CoPc/Vc/Nf**, **CoPc/FI/Nf**, **CoPc/GO/Nf**, **CoPc/Tm/Nf** ve **CoPc/G/Nf** modifiye katalizörlerindeki kütlece **CoPc/Karbon** oranlarını ifade etmek için kullanılmıştır. **Şekil 3.7 b, c, d, e ve f**'de her bir karbon destek malzeme için ayrı ayrı çizilmiş LSV grafiklerinde aynı karbon türü içeren farklı kütle oranlarına sahip katalizörler arasında bir kıyaslama yapılmıştır. Vulkan, Fulleren ve Grafen Oksit karbon

destek malzemeleri ile oran **A** kullanılarak oluşturulan modifiye katalizörlerin elektrokatalitik aktiviteyi belirlemede kullanılan parametre değerleri daha iyidir. Timkal ve Grafen karbon destek malzemelerini içeren katalizörlerde ise oran **B**'nin daha iyi olduğu **Şekil 3.7**'de görülmektedir.

Yapılan kütle oranı çalışması sonucunda optimum bir ftalosiyanin/karbon destek malzemesi oranı belirlenmiştir. **Şekil 3.8**, **Şekil 3.9**, ve **Şekil 3.10**'te en iyi destek malzemeler olarak görülen Fulleren ve Vulkan karbon destek malzemelerinin elektrokatalitik aktiviteyi belirleyen parametreler; başlangıç potansiyelleri (E_0), yarı dalgası potansiyelleri ($E_{1/2}$) ve limit akım yoğunluğu (J_L) değerleri göz önüne alındığında (**Tablo 3.2**), en iyi kütle oranı; oran **A**; **%40** Ftalosiyanin ve **%60** Karbon destek malzeme, olarak belirlenmiştir ve bu oran temel alınarak **BMBO-MPc**, **BMBO-M₂Pc₂** ve **BOBEBO-M₂Pc₂** komplekslerini içeren katalizörler hazırlanmıştır.

Tablo 3.2. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre ticari **CoPc** kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

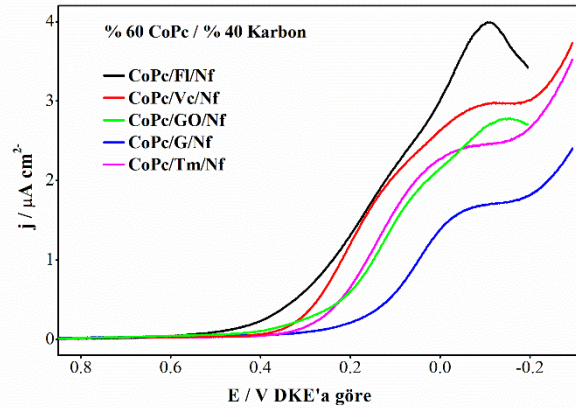
Katalizörler	CoPc/Karbon Oranı ^a / %	E_o^b V (DKE'a göre)	J_L^c / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^d$ / V (DKE'a göre)
CoPc/FI/Nf	%60 / %40	0.49	4.00	0.12
CoPc/Vc/Nf		0.37	2.99	0.17
CoPc/GO/Nf		0.41	2.79	0.10
CoPc/G/Nf		0.29	1.72	0.06
CoPc/Tm/Nf		0.33	2.47	0.13
CoPc/FI/Nf	%50 / %50	0.51	3.97	0.14
CoPc/Vc/Nf		0.39	2.88	0.19
CoPc/GO/Nf		0.35	2.62	0.12
CoPc/G/Nf		0.43	3.10	0.08
CoPc/Tm/Nf		0.36	2.74	0.15
CoPc/FI/Nf	%40 / %60	0.48	4.10	0.12
CoPc/Vc/Nf		0.72	3.01	0.14
CoPc/GO/Nf		0.37	3.09	0.15
CoPc/G/Nf		0.29	1.77	0.06
CoPc/Tm/Nf		0.30	2.26	0.13

^a Ticari CoPc ve farklı Karbon malzemelerin kütlece yüzde (%) oranı.

^b Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

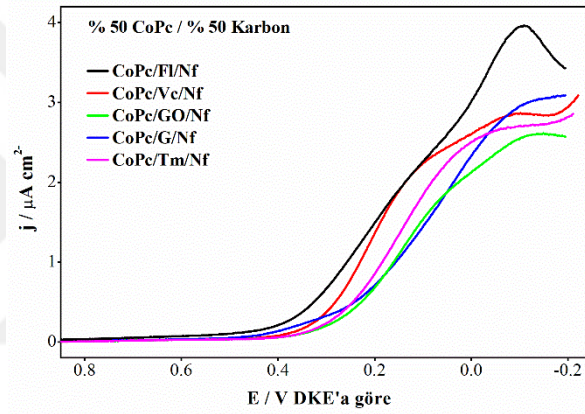
^c 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^d Yarı dalga potansiyeli.



Şekil 3.8. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde, kütlece %60 CoPc ve %40 Karbon (Vc, FI, GO, G ve Tm) oranına sahip CoPc/Vc/Nf, CoPc/FI/Nf, CoPc/GO/Nf, CoPc/G/Nf ve CoPc/Tm/Nf modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

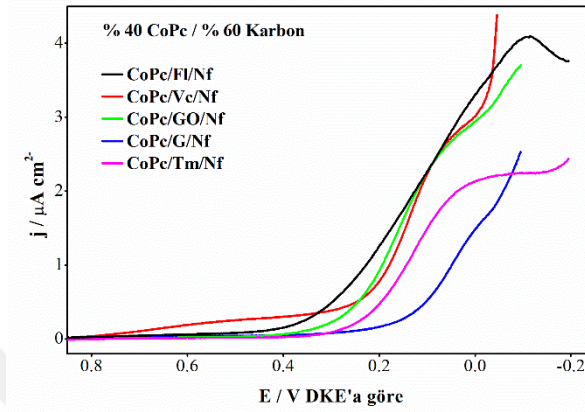
Şekil 3.8’de aynı kütlege yüzde oranlarına **CoPc %60** ve **Karbon %40** sahip farklı karbon destek malzemeler içeren **CoPc/Vc/Nf**, **CoPc/Fl/Nf**, **CoPc/GO/Nf**, **CoPc/Tm/Nf** ve **CoPc/G/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri görülmektedir. Fulleren ve Vulkan karbon destek malzemesi içeren ve oran C’ye göre hazırlanmış ticari **CoPc** içeren modifiye elektrotların elektrokatalitik test performans sonuçlarının, Grafen Oksit, Timkal ve Grafen içeren modifiye elektrokatalizörlere göre daha iyi olduğu Şekil 3.8 ve Tablo 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.9. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde, kütlege %50 **CoPc** ve %50 **Karbon** (Vc, Fl, GO, G ve Tm) oranına sahip **CoPc/Vc/Nf**, **CoPc/Fl/Nf**, **CoPc/GO/Nf**, **CoPc/G/Nf** ve **CoPc/Tm/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Şekil 3.9’de kütlege yüzde oranı **CoPc %50** ve **Karbon %50** olan ve farklı karbon destek malzemeleri içeren **CoPc/Vc/Nf**, **CoPc/Fl/Nf**, **CoPc/GO/Nf**, **CoPc/Tm/Nf** ve **CoPc/G/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri görülmektedir. Oran B göz önünde bulundurulduğunda Fulleren, Vulkan ve özellikle Grafen içeren **CoPc/Fl/Nf**, **CoPc/Vc/Nf** ve **CoPc/G/Nf** modifiye elektrotların daha iyi elektrokatalitik parametrelere sahip oldukları ve daha iyi katalitik etki gösterdikleri görülmektedir. Başlama potansiyeli (E_0) değerleri Grafen Oksit ve Timkal içeren **CoPc/GO/Nf** ve **CoPc/Tm/Nf** katalizörleri için daha az pozitif yani daha kötü olsalarda, limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga

potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine bakıldığında bu iki katalizörün değerlerinin diğer katalizörlerin sahip olduğu değerlere yakın olduğu görülmektedir (**Tablo 3.2**).



Şekil 3.10. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde, kütlece %40 CoPc ve %60 Karbon (Vc, FI, GO, G ve Tm) oranına sahip CoPc/Vc/Nf, CoPc/FI/Nf, CoPc/GO/Nf, CoPc/G/Nf ve CoPc/Tm/Nf modifiye camsi karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Şekil 3.10'da oran A kullanılarak oluşturulan CoPc/Vc/Nf, CoPc/FI/Nf, CoPc/GO/Nf, CoPc/Tm/Nf ve CoPc/G/Nf modifiye camsi karbon elektrotlar ile elde edilmiş LSV eğrileri görülmektedir. CoPc/Vc/Nf ve CoPc/FI/Nf katalizörlerine ait başlama potansiyeli (E_o) değerleri CoPc/GO/Nf, CoPc/Tm/Nf ve CoPc/G/Nf katalizörlerine göre daha iyi olmakla beraber, özellikle CoPc/Vc/Nf katalizörünün $E_o=0.72$ V değeri diğer katalizörlerden oldukça iyidir ve bu katalizörü A oranı ile oluşturulmuş katalizörler içerisinde öne çıkarmaktadır. CoPc/Vc/Nf ($J_L=3.01$ mA cm⁻²), CoPc/FI/Nf ($J_L=4.10$ mA cm⁻²) ve CoPc/GO/Nf ($J_L=3.09$ mA cm⁻²) katalizörlerinin limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) değerleri CoPc/Tm/Nf ($J_L=2.26$ mA cm⁻²) ve CoPc/G/Nf ($J_L=1.77$ mA cm⁻²) katalizörlerine göre oldukça iyidir (**Tablo 3.2**). Limit difüzyon akım yoğunluğu değerleri oran A ile oluşturulan katalizörler içinde kıyaslandığında en iyisi Fulleren içeren CoPc/FI/Nf ($J_L=4.10$ mA cm⁻²) katalizörüdür. Ayrıca, farklı Fulleren kütle yüzde oranları A, B ve C içeren CoPc/FI/Nf katalizörleri içinde de en iyi olan oran A ile hazırlanan katalizörün limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) değeridir. Limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) değerleri, oran A ile hazırlanan CoPc/GO/Nf ($J_L=3.09$ mA cm⁻²) ve CoPc/Vc/Nf ($J_L=3.01$ mA cm⁻²) katalizörleri için kıyaslandığında Grafen Oksit

içeren **CoPc/GO/Nf** katalizörünün sahip olduğu limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) değerlerinin **CoPc/Vc/Nf** katalizörüne göre daha iyi olduğunu göstermektedir ve bu durumda Grafen Oksit karbon destek malzemesi Vulkan karbon destek malzemesinin önüne geçmektedir (**Şekil 3.10** ve **Tablo 3.2**). Başlama potansiyeli (E_o) değerleri **CoPc/Tm/Nf** ve **CoPc/G/Nf** modifiye camısı karbon elektrotları için **CoPc/Vc/Nf**, **CoPc/FI/Nf** ve **CoPc/GO/Nf** elektrotlarına yakın sonuçlar versede **CoPc/Tm/Nf** ve **CoPc/G/Nf** katalizörlerinin limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) değerleri **CoPc/Vc/Nf**, **CoPc/FI/Nf** ve **CoPc/GO/Nf** katalizörlerinin sahip oldukları elektrokatalitik değerlere göre oldukça kötüdür (**Tablo 3.2**). **CoPc/G/Nf** katalizörünün yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}=0.06$ V) oran **A** ile hazırlanan katalizörlerin yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) değerleri arasında en kötü değere sahiptir ve daha fazla negatife yakındır (**Tablo 3.2**).

3.3. Pt/Vc/Nf Katalizörünün Asidik ve Bazik Elektrolit Ortamlarında Yüzey Redoks Özellikleri

Komplekslerin yüzey adsorpsiyon elektrokimyasal davranışları ve kompleksler tarafından katalizlenen oksijen indirgenme reaksiyonları ftalosiyanın modifiye elektrotlar ile dönen disk elektrot (DDE) yardımı ile dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak sırasıyla oksijensiz ve oksijenli ortamlarda araştırıldı. Yüzey redoks potansiyelleri ile katalitik performans arasında kuvvetli bir ilişki söz konusudur, OİR'ye ait mekanizmayı açıklayabilmek için, modifiye elektrotlar ile O_2 varlığında ve yokluğunda yüzey dönüşümlü voltamogramların kaydedilerek komplekslere ve kompleksler tarafından katalizlenmiş OİR'ye ait redoks potansiyellerinin belirlenmesi ve bu potansiyellerin DDE tekniği ile tespit edilmiş başlama potansiyelleri ile karşılaştırılması gerekmektedir. Redoks potansiyelleri ile katalitik aktivite arasındaki ilişkiyi daha kolay bir şekilde ortaya koymak açısından DDE tekniği ile kaydedilen polarizasyon eğrileriyle belirlenen başlama potansiyelleri de bu voltamogramlar üzerinde oklar yardımı ile gösterilmiştir.

Tablo 3.3'te N_2 ve O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 ve 0.1 M KOH çözelti ortamlarında **Pt/Vc/Nf** katalizörü ile elde edilen elde edilen yüzey redoks özellikleri özetlenmiştir. **Pt/Vc/Nf** katalizörü için DDE tekniği ile kaydedilen polarizasyon eğrileriyle belirlenen başlama potansiyelleri, bu katalizör ile elde edilen modifiye yüzey dönüşümlü

voltamogramlar üzerinde oklar ile gösterilmiştir (Şekil 3.11 ve Şekil 3.12).

Tablo 3.3. Azot ve Oksijen ile doygun asidik ve bazik elektrolit ortamlarında **Pt/Vc/Nf** katalizörünün modifiye yüzey dönüşümlü voltamogramları ile elde edilmiş yüzey redoks özellikleri.

Katalizörler	$E_{1/2}^a, E_{pa}^b, E_{pk}^c /$ V (N_2 doygun)	$E_{1/2}^a, E_{pa}^b, E_{pk}^c /$ V (O_2 doygun)	$J_k^d /$ $mA\ cm^{-2}$ OİR için	$E_o^e /$ V DDE OİR için	Elektrolit Ortamı ^f
Pt/Vc/Nf	0.65 ^c	0.64 ^c	0.98	0.75	0.5 M H_2SO_4
Pt/Vc/Nf	-	0.03 ^{a,g} -0.03 ^{c,g}	1.37	-0.02	0.1M KOH

^a Yarı pik potansiyeli.

^b Anodik pik potansiyeli.

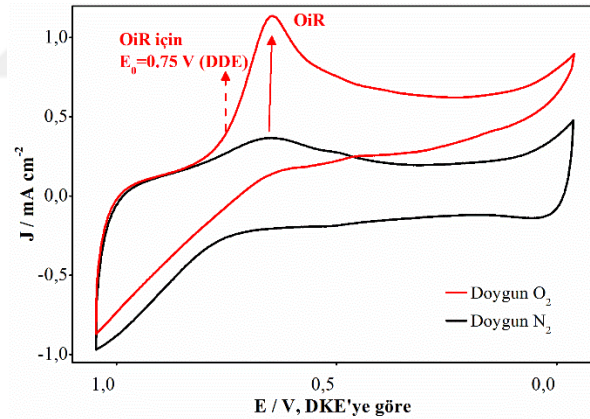
^c Katodik pik potansiyeli.

^d Katodik pik akım yoğunluğu.

^e Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş asidik ve bazik çözeltilerde kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri yardımıyla elde edilmiş başlama potansiyelleri.

^f Asidik ya da bazik elektrolit ortamı.

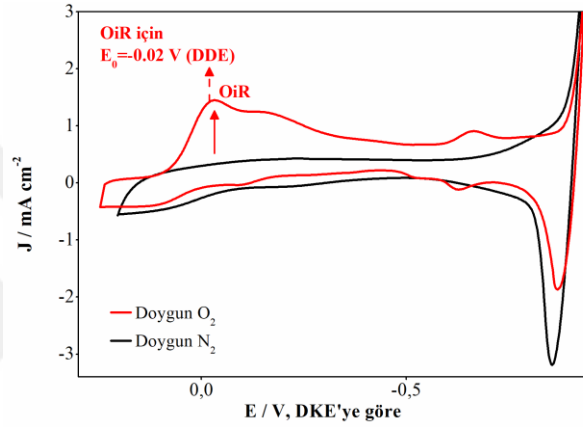
^g OİR için.



Şekil 3.11. N_2 ve O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde **Pt/Vc/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş yüzey dönüşümlü voltamogram çiftleri.

Pt/Vc/Nf katalizörü oksijen indirgenme reaksiyonunda sahip olduğu yüksek elektrokatalitik etki nedeniyle oldukça önemlidir. **Pt/Vc/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile N_2 ve O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde kaydedilmiş yüzey dönüşümlü voltamogram çiftleri Şekil 3.11'da görülmektedir. Tablo 3.3'te görüldüğü üzere **Pt/Vc/Nf** katalizörünün N_2 doygun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde elde edilen katodik pik potansiyeli $E_{pk}=0.65$ V olarak tespit edilmiştir. Bu katalizörün O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde ölçülmüş

katodik pik potansiyeli $E_{pk}=0.64$ V değerinde görülmüştür. Ayrıca, bu katalizörün katodik pik akım yoğunluğu $J_k=0.98$ mA cm⁻² olarak tespit edilmiştir. O R için DDE ile elde edilen başlama potansiyeli $E_o=0.75$ V değerine sahiptir (**Tablo 3.3**). O R için DDE tekniğiyle belirlenen başlama potansiyeli Pt indirgenmesi prosesi ile görülen O R ye ait katodik pik potansiyelinden daha pozitiftir. 0.5 M H₂SO₄  z ltisinde yüzey modifiye elektrotlar arasında beklendiği gibi en yüksek elektrokatalitik etki **Pt/Vc/Nf** katalizörüne aittir.



şekil 3.12. N₂ ve O₂ ile doyrulmuş 0.1 M KOH  z ltisinde **Pt/Vc/Nf** modifiye camşı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş yüzey dönüşümlü voltamogram çiftleri.

şekil 3.12'de **Pt/Vc/Nf** modifiye camşı karbon elektrotlar ile N₂ ve O₂ ile doyrulmuş 0.1 M KOH  z ltisinde kaydedilmiş yüzey dönüşümlü voltamogram çiftleri **şekil 3.12**'de görülmektedir. **Pt/Vc/Nf** katalizörünün N₂ doyrulmuş 0.1 M KOH  z ltisinde katodik pik tespit edilememiştir. **Tablo 3.3**'te görüldüğü üzere O₂ ile doyrulmuş 0.1 M KOH  z ltisinde ise elde edilen katodik pik potansiyeli $E_{pk}=-0.03$ V'dur. **Pt/Vc/Nf** katalizörünün O₂ ile doyrulmuş  z lti ortamında yarı pik potansiyeli $E_{1/2}=0.03$ V olarak elde edilmiştir. Ayrıca, bu katalizörün katodik pik akım yoğunluğu $J_k=1.37$ mA cm⁻² olarak tespit edilmiştir. O R için DDE ile elde edilen başlama potansiyeli $E_o=-0.02$ V değerine sahiptir (**Tablo 3.3**). O R için DDE tekniğiyle belirlenen başlama potansiyeli Pt indirgenmesi prosesi ile görülen O R ye ait katodik pik potansiyelinden daha pozitiftir. 0.1 M KOH  z ltisinde yüzey modifiye elektrotlar arasında beklendiği gibi en yüksek elektrokatalitik etki **Pt/Vc/Nf** katalizörüne aittir. **Pt/Vc/Nf** katalizörünün O R için DDE tekniğiyle belirlenen başlama potansiyeli Pt indirgenmesi prosesine ait katodik pik potansiyelinden daha pozitif olmakla birlikte,

potansiyeller birbirine oldukça yakındır.

3.4. Koutecky-Levich Sabiti Hesabı

İlk olarak farklı karbon ve ftalosiyanınlar ile modifiye elektrotların oksijen içermeyen (azot gazı ile doyurulmuş) ve oksijen ile doyurulmuş çözeltiler içerisindeki dönüşümlü voltamogramları kaydedilerek katalizörlerin oksijenle etkileşebilirlikleri belirlenmiştir. Ardından her bir modifiye elektrodun farklı dönme hızında (100, 400, 900, 1600, 2500 rpm) ve 0.005 V s^{-1} tarama hızında dönen disk elektrot voltamogramları kaydedilerek bu voltamogramlardan elektrokatalitik aktiviteyi belirleyen parametreler; başlangıç potansiyelleri (E_0), yarım dalga potansiyelleri ($E_{1/2}$) ve limit akım yoğunluğu (J_L) değerleri belirlenmiştir. Ayrıca bu datalar kullanılarak elektrokatalitik performansları umut vadeden modifiye elektrotlar için OİR'nin gerçekleştiği farklı potansiyellerde Koutecky-Levich diyagramları oluşturulmuştur. Böylece, Koutecky-Levich denkleminde faydalanılarak modifiye elektrotların katalizlediği OİR sırasında transfer edilen toplam elektron sayısı (n_T) belirlenmiştir. Koutecky-Levich analizi OİR sırasında transfer edilen toplam elektron sayısının belirlenmesi konusunda faydalı bir teknik olmakla birlikte, OİR'nin gerçekleştiği 2 farklı mekanizmanın birbirlerine göre oranının bulunması konusunda yeterince aydınlatıcı olmayabilmektedir. Dolayısıyla bir sonraki aşamada birbirine bağlanmış Gamry Reference 600 model çift potansiyostat sistemi yardımıyla elektrokatalitik performansları umut vadeden modifiye elektrotların dönen disk halka elektrot voltamogramları kaydedilerek OİR'nin gerçekleştiği farklı 2 mekanizmanın birbirine göre hangi oranlarda gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca reaksiyon sırasında transfer edilen toplam elektron sayısı belirlenmiş ve Koutecky-Levich analizi ile belirlenen toplam elektron sayısı ile karşılaştırılmıştır.

Transfer edilen toplam elektron sayısını Koutecky-Levich grafiğindeki eğim yardımı ile hesaplayabilmek için Levich sabitine geçiş yapmak gerekmektedir. Bu nedenle eşitlik 1.17'de $B=0.20.F.D^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot c_0$ olarak alınırsa eşitlik aşağıdaki şekli alır;

$$J_L = n_t \cdot B \cdot \Omega^{1/2} \quad (B_L = n_t \cdot B) \quad (3.1)$$

Bu eşitlik 3.1'deki Levich sabiti olarak ifade edilen B_L değeri çizilen Koutecky-Levich grafiğindeki eğim ile ters orantılıdır ve $\text{eğim} = 1/B_L$ ya da $\text{eğim} = 1/(n_t \cdot B)$ şeklinde ifade

edilebilmektedir. Dolayısıyla $e_{\text{ğim}}=1/B_L$ eşitliği düzenlenirse;

$$B_L=1/e_{\text{ğim}} \quad (3.2)$$

eşitliği elde edilir. Eşitlik 3.2 $B_L=n_t.B$ alınarak, $n_t.B=1/e_{\text{ğim}}$ şeklinde düzenlendiğinde, transfer edilen toplam elektron sayısı ile eğim arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde ifade edilebilir;

$$n_t=(e_{\text{ğim}}.B)^{-1} \quad (3.3)$$

20°C laboratuvar çalışma şartlarında 0.1 M KOH ortamı için B değerindeki katsayılar;

Faraday sabiti $F= 96485 \text{ C mol}^{-1}$

moleküler oksijenin difüzyon katsayısı $D=1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

0.1 M KOH için kinematik vizkosite değeri $\nu =1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

çözeltideki yoğun oksijen konsantrasyonu $c_o=1.2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

dönme hızı Ω elektrodun dakikadaki dönme sayısı olarak ifade edildiğinde, denklemdeki katsayı 0.20 olarak alınarak,

$B=0.20.F.D^{2/3}.\nu^{-1/6}.c_o$ denklemi yardımıyla;

$B=0.03552277 \approx 0.0355 \text{ mA cm}^{-2} (\text{rpm})^{-1/2}$ olarak hesaplanmıştır.

Koutecky-Levich grafiğindeki eğim yardımı ile ve eşitlik 3.3 kullanılarak katalizörlerin analizleri sırasındaki transfer edilen toplam elektron sayıları seçilen her potansiyel değeri için hesaplanmıştır.

3.5. BMBO-MPc Kodlu Komplekslerin Analizleri

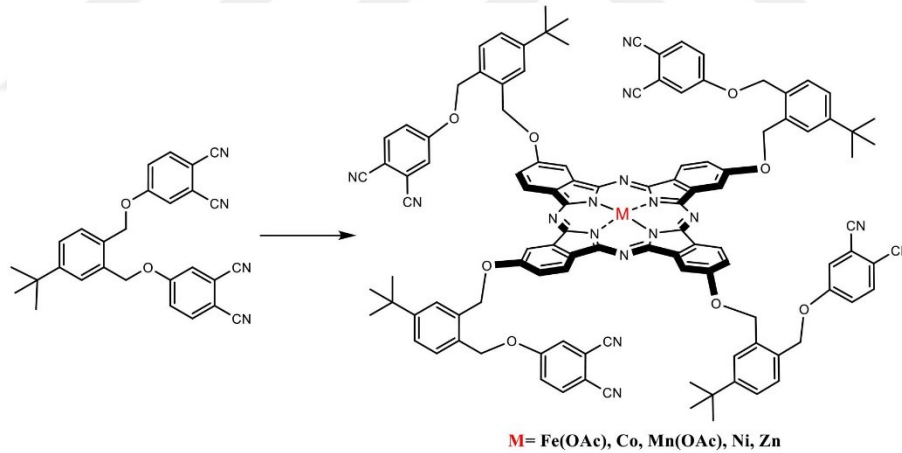
Değişik elektrokimyasal pil sistemleri için bu tez çalışması kapsamında etkin ve uygun elektrokatalitik aktiviteye sahip kompozit madde formunda oksijen elektrokatalizörlerinin geliştirilmesi için tez amacına uygun ftalosyanin komplekslerinin elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, elektrokolorimetrik, elektrokatalitik ve pil performans analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular şekiller ve tablolar yardımı ile raporlanmıştır.

BMBO-MPc kodlu ve merkezinde metal merkezi olarak demir, kobalt, mangan, nikel ve

Çinko metal iyonları içeren komplekslerin elektrokimyasal analizlerinin sonucunda, özellikle redoks aktif metaller olan demir, kobalt ve mangan metal merkezli komplekslerin redoks inaktif metal merkezler nikel ve çinko içeren komplekslere göre daha zengin redoks davranışları gösterdikleri görülmüştür. Bu kompleksler zengin redoks özellikleri sebebiyle katalitik ve pil performans analizlerinde moleküler oksijen ile kuvvetli etkileşimler göstermişlerdir.

3.5.1. BMBO-MPc kodlu komplekslerin sentezleri

Sentez grubumuz tarafından sentezlenerek karakterize edilmiş ftalosiyanin komplekslerinin molekül yapıları UV-Vis, FT-IR ve MALDI-TOF-MS ile aydınlatılmıştır. Ftalosiyaninlerin Kloroform, DCM, THF, DMF, DMSO ve Toluen’de oda sıcaklığında zndğ gözlenmiştir. Sentez işleminin ve sentezlenen komplekslerin yapıları Şekil 3.13’de gösterilmiştir [117].



Şekil 3.13. Mononükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) metal ftalosiyaninin **BMBO-MPc** komplekslerinin sentezi.

3.5.2. BMBO-MPc kodlu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizleri

BMBO-MPc kodlu ve merkezinde metal merkezi olarak demir, kobalt, mangan, nikel ve çinko metal iyonları içeren komplekslerin elektrokatalitik aktivitelerinin belirlenebilmesi için öncelikle karakteristik redoks özelliklerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizler ile ayrıntılı olarak tanımlanması gereklidir. Mononükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-

fenilen)bis (metilen)bis(oksi)) metal ftalosiyenin **BMBO-MPc** (Fe(OAc)Pc, CoPc, Mn(OAc)Pc, NiPc, ZnPc) komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal redoks davranışları DMSO/TBAP ve DCM/TBAP içeren çözelti ortamlarında dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametrisi , potansiyel kontrollü kulometri ve eş zamanlı spektroeletrokimya teknikleri kullanılarak belirlenmiştir.

Bu teknikler ile söz konusu komplekslere ait voltamogramlar kaydedilmiş, komplekslerin redoks proseslerine ait yarı pik potansiyelleri ($E_{1/2}$), pik potansiyelleri (E_{pa} ve E_{pc}), anodik ve katodik pik potansiyel farkları (ΔE_p), anodik ve katodik pik akımları oranı (I_{pa}/I_{pk}) ve ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta E_{1/2}$) gibi voltametrik karakteristik veriler çözünür oldukları dimetilsülfoksit (DMSO) ve diklorometan (DCM) çözücü ortamlarında taşıyıcı elektrolit olarak da tetrabutylamonyum perklorat (TBAP) kullanılarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal analizlerin tümünde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde çalışma elektrodu olarak Platin disk elektrot, yardımcı elektrot olarak spiral Platin tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. Kalomel elektrot bir köprü yardımıyla çözeltiden ayrılmıştır. Klasik dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametrisi ve spektroeletrokimyasal ölçümlerden önce çözelti 30 dakika süreyle saf azot gazı geçirilmiştir ve deneyler süresince de çözelti inert azot gazı atmosferinde tutulmuştur.

BMBO-MPc komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait sonuçlar **Tablo 3.4**'te özetlenmiştir. Her iki çözücü ortamında gerçekleşen tüm redoks proseslerine ait 60-90 mV aralığında değişen ΔE_p değerleri ile birim değere sahip pik akımları oranları bu proseslerin genellikle tersinir bir elektron transferi ile gerçekleşen metal veya Pc ligand kaynaklı tersinir redoks olayları olduklarını gösterir. Ayrıca, değişik tarama hızlarında kaydedilen voltamogramlar sonucunda, i_{pa}/i_{pc} oranının birim değerini koruduğu, elektron transfer proseslerine kimyasal reaksiyonların eşlik etmediği görülmüştür. Pik akımları oranının tarama hızının kareköküyle doğrusal değişmesi difüzyon kontrollü elektron transfer mekanizmasını destekler. İleri ve geri yönde gerçekleştirilen SWV taramalarındaki pik simetrisi de elektrokimyasal ve kimyasal tersinirliği doğrulamaktadır. Elektrokimyasal reaksiyonların tersinir karakteri, bileşiklerin hızlı bir şekilde elektron transferi

gerçekleştirebildiklerini göstermektedir. Elektron transferinin hızlı bir şekilde gerçekleşmesini bileşiklerdeki yüksek konjügasyona bağlamak mümkündür.

ftalosiyanın sahip oldukları metal merkezleri, çözücü ortamı ve çevresel şartlar bu elektrokimyasal parametreleri değiştirmektedir. Bu sebeple, metalleri ftalosiyanın genel redoks davranışlarındaki benzerlikler incelendiğinde; NiPc ve ZnPc komplekslerinin davranışlarının birbirine oldukça benzediği, bunun yanı sıra Fe(OAc)Pc, CoPc ve Mn(OAc)Pc bileşiklerinin ise kendi aralarında benzer redoks özellikleri gösterdikleri anlaşılmaktadır. Bu sonuçlar NiPc ve ZnPc komplekslerinin; redoks aktif olmayan metal merkezine sahip olarak davrandıklarını, tüm olayların ftalosiyanın halka merkezli ardışık iki indirgenme ve/veya bir ya da iki yükseltgenme çifti şeklinde olduğunu göstermektedir. Fe(OAc)Pc, CoPc ve Mn(OAc)Pc komplekslerinin redoks davranışları ise NiPc ve ZnPc komplekslerinin davranışlarından oldukça farklıdır. Bu farklı davranış; Fe(OAc)Pc, CoPc ve Mn(OAc)Pc komplekslerinde metal merkezlerin redoks aktif olmalarıyla açıklanabilir. Dolayısıyla bu kompleksler redoks aktif metal merkezleri sebebiyle hem halka merkezli hem de metal merkezli elektron transfer prosesleri göstermektedirler. Söz konusu voltametrik farkın temel moleküler sebebi, Fe(OAc)Pc, CoPc ve Mn(OAc)Pc gibi elektro aktif metallerle sahip komplekslerin, en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) ile en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) arasındaki enerji düzeylerinde çeşitli yarı dolu ve/veya boş d orbitallerine ve ilgili enerji düzeylerine sahip olmalarıdır. Buna bağlı olarak; Fe(OAc)Pc, CoPc ve Mn(OAc)Pc komplekslerine ait ilk indirgenme olayları oldukça düşük negatif potansiyel değerlerinde gerçekleşirken ilk yükseltgenmeleri ise daha düşük pozitif potansiyellerde gerçekleşmektedir (**Tablo 3.4**). Bu tür zengin ve düşük potansiyelli redoks davranışı gösteren komplekslerin genellikle daha yüksek elektrokatalitik etkinliğe sahip olma potansiyelleri vardır. Komplekslerin elektrokimyasal redoks davranışlarının aydınlatılması da bu açıdan büyük önem taşımaktadır [117, 210].

Tablo 3.4. DMSO/TBAP ve DCM/TBAP çözelti ortamlarındaki mononükleer metal ftalosiyenin **BMBO-MPc** komplekslerinin elektrokimyasal analizleri [117].

Kompleksler	Redoks Prosesleri	Proses	^a E _{1/2} (V)	^b ΔE _p (mV)	^c I _{pa} /I _{pc} (V)	^d ΔE _{1/2} (V)
Fe(OAc)Pc (DMSO içinde)	[Fe(IV)(OAc)Pc(-2)] ⁺ /[Fe(IV)(OAc)Pc(-1)] ²⁺	^e O2	1.09	-	-	0.50
	Fe(III)(OAc)Pc(-2)/[Fe(IV)(OAc)Pc(-2)] ⁺	O1	0.15	70	0.88	
	Fe(III)(OAc)Pc(-2)/[Fe(II)(OAc)Pc(-2)] ⁻	R1	-0.35	60	0.95	
	[Fe(II)(OAc)Pc(-2)] ⁻ /[Fe(I)(OAc)Pc(-2)] ²⁻	^e R2	-1.08	-	-	
	[Fe(I)(OAc)Pc(-2)] ²⁻ /[Fe(I)(OAc)Pc(-3)] ³⁻	^e R3	-1.36	-	-	
	Nitril İndirgenmesi	^e R4	-1.60	-	-	
CoPc (DMSO içinde)	[Co(III)Pc(-2)] ⁺ /[Co(III)Pc(-1)] ²⁺	^e O2	1.04	-	-	0.92
	Co(II)Pc(-2)/[Co(III)Pc(-2)] ⁺	O1	0.42	80	0.80	
	Co(II)Pc(-2)/[Co(I)Pc(-2)] ⁻	R1	-0.50	65	0.85	
	[Co(I)Pc(-2)] ⁻ /[Co(I)Pc(-3)] ²⁻	^e R2	-1.43	-	-	
	Nitril İndirgenmesi	^e R3	-1.57	-	-	
Mn(OAc)Pc (DMSO içinde)	[Mn(IV)(OAc)Pc(-2)] ⁺ /[Mn(IV)(OAc)Pc(-1)] ²⁺	^e O2	1.00	-	-	0.68
	Mn(III)(OAc)Pc(-2)/[Mn(IV)(OAc)Pc(-2)] ⁺	O1	0.39	90	0.80	
	Mn(III)(OAc)Pc(-2)/[Mn(II)(OAc)Pc(-2)] ⁻	R1	-0.29	75	0.85	
	[Mn(II)(OAc)Pc(-2)] ⁻ /[Mn(I)(OAc)Pc(-2)] ²⁻	R2	-0.90	85	0.88	
	[Mn(I)(OAc)Pc(-2)] ²⁻ /[Mn(I)(OAc)Pc(-3)] ³⁻	R3	-1.30	80	0.85	
	[Mn(I)(OAc)Pc(-3)] ³⁻ /[Mn(I)(OAc)Pc(-4)] ⁴⁻	^e R4	-1.54	-	-	
	Nitril İndirgenmesi	^e R5	-1.70	-	-	
NiPc (DMSO içinde)	Ni(II)Pc(-2)/[Ni(II)Pc(-1)] ⁺	^e O1	0.97	-	-	1.54
	Ni(II)Pc(-2)/[Ni(II)Pc(-3)] ⁻	R1	-0.57	80	0.75	
	[Ni(II)Pc(-3)] ⁻ /[Ni(II)Pc(-4)] ²⁻	^e R2	-1.02	-	-	
	Nitril İndirgenmesi	^e R3	-1.40	-	-	
ZnPc (DMSO içinde)	[Zn(II)Pc(-1)] ⁺ / [Zn(II)Pc(0)] ²⁺	^e O2	1.00	-	-	1.55
	Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-1)] ⁺	^e O1	0.60	-	-	
	Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-3)] ⁻	R1	-0.95	75	0.80	
	[Zn(II)Pc(-3)] ⁻ /[Zn(II)Pc(-4)] ²⁻	^e R2	-1.35	-	-	
	Nitril İndirgenmesi	-	-	-	-	
ZnPc (DCM içinde)	Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-1)] ⁺	^e O1	0.55	-	-	1.23
	Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-3)] ⁻	^e R1' ^e (R1'')	-0.68 (-0.92)	-	-	
	[Zn(II)Pc(-3)] ⁻ /[Zn(II)Pc(-4)] ²⁻	^e R2	-1.34	-	-	
	Nitril İndirgenmesi	^e R3	-1.68	-	-	

^a: E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2 0.100 V s⁻¹'de.

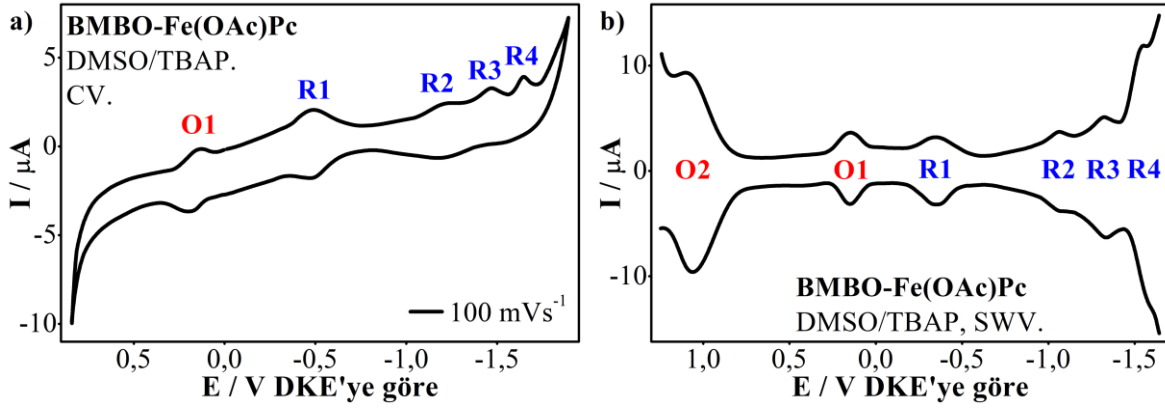
^b: ΔE_p = E_{pa} - E_{pc} 100 mV s⁻¹'de.

^c: I_{pa}/I_{pc}, 0.100 V s⁻¹ tarama hızında.

^d: ΔE_{1/2} = E_{1/2}(ilk yükseltgenme) - E_{1/2}(ilk indirgenme). Zn ve Ni metalleri için kompleksin HOMO-LUMO geçiş enerjisine karşılık gelir, fakat Fe, Mn ve Co redoks aktif metal merkezleri içeren kompleksler için yük transfer geçişlerini gösterir.

^e: Bu redoks çiftleri sadece Karedalga Voltametri (SWV) ile tespit edilmiştir. ΔE_p değeri zayıf pikler ve/veya redoks prosesinin tersinir olmayan doğası nedeniyle belirlenememiştir.

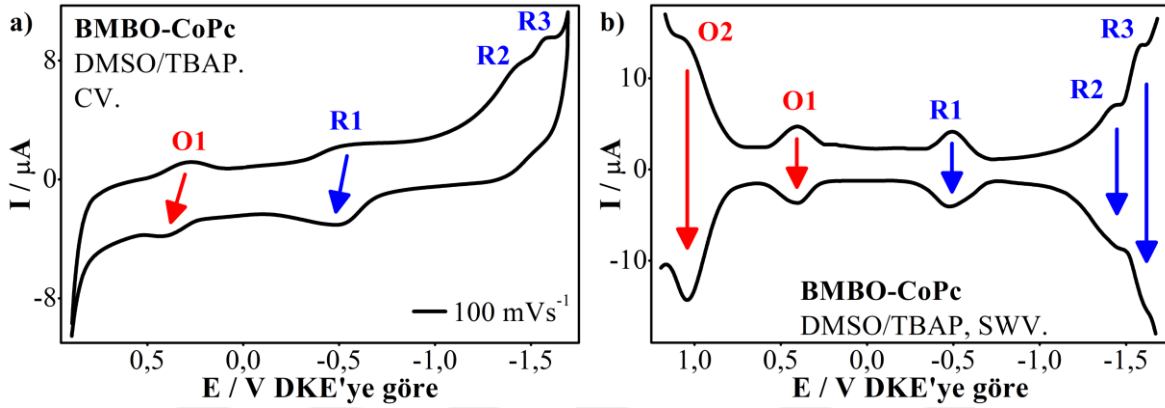
MPc'lerin redoks potansiyelleri, kompleksteki metal merkezin aksiyel pozisyonunun koordinasyon özelliği olan donör ve/veya nötralize edici çözücü molekülleri tarafından işgal edilmesiyle önemli ölçüde etkilenir. Redoks aktif metal merkeze sahip komplekslerin DMF ve DMSO gibi polar çözücülerde gerçekleşen ilk indirgenme ve yükseltgenme olayları metal merkezli olarak gerçekleşmektedir. Kompleksler yükseltgenirken ilk olarak metalin mi yoksa kompleksteki halkanın mı yükseltgeneceği çözücüye bağlı olarak değişebilir. DMSO gibi polar çözücülerde kompleksin yükseltgenmesi sırasında metalin aksiyel pozisyonunun DMSO molekülleri tarafından işgal edilmesi ilk olarak metal yükseltgenmesinin gerçekleşmesini kolaylaştırabilir. DCM gibi daha az polar özellik gösteren çözücülerde ise aksiyel konumdan etkileşim söz konusu olmayacağı için ilk olarak kompleksteki halka yükseltgenebilir. **BMBO-CoPc** kompleksinin yükseltgenmesi sırasında aksiyel konumdan, donör DMSO çözücüsünün bağlanabilmesi nedeniyle kompleks yükseltgenme prosesi sırasında ilk metal yükseltgenmesi davranışı sergilemiştir. Benzer olarak demir ve mangan metal merkezli kompleksler de ilk olarak metal yükseltgenmesi davranışı göstermişlerdir. Ayrıca, metal merkezin aksiyel konumdan ligand bağlama kapasitesi redoks davranışlarını etkiler. Aksiyel konumdan ligand bağlama kapasitesi olan demir ve mangan metal merkezlerinin oksidasyon durumu orjinal komplekste 3+ değerlikli olabilir iken, kobalt metal merkezi ise 2+ oksidasyon basamağına sahip olur. **BMBO-Fe(OAc)Pc** ve **BMBO-Mn(OAc)Pc** komplekslerinin aksiyel pozisyonlarından asetat iyonunun bağlanmasıyla komplekslerdeki metal merkezlerin analizler öncesi 3+ oksidasyon basamağında oldukları ortaya çıkarılmıştır. Yapılan eş zamanlı spektral ve IR spektroskopisindeki analizler aksiyel konumdan bağlanan asetat ligandını doğrulamıştır. Böylelikle bu durumun daha net anlaşılması sağlanmıştır. IR spektroskopisinde **BMBO-Fe(OAc)Pc** ve **BMBO-Mn(OAc)Pc** komplekslerine asetat grubunun bağlanması nedeniyle karbonil piki gözlenmiştir. Bu nedenle komplekslerde yer alan demir ve mangan metallerinin orijinal halde, yani redoks reaksiyonları öncesinde Fe(III) ve Mn(III) değerlik basamaklarında bulundukları anlaşılmıştır [117].



Şekil 3.14. Mononükleer **BMBO-Fe(OAc)Pc** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP ortamındaki platin çalışma elektrodu ile **a)** Dönüşümlü Voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs^{-1}) **b)** Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls genişliği: 100 mV; basamak genişliği: 5 mV; frekans: 25 Hz.).

BMBO-Fe(OAc)Pc için DMSO/TBAP ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.14**'te gösterilmektedir. Mononükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) demir ftalosiyanoatoasetat **BMBO-Fe(OAc)Pc** kompleksi; bir elektronlu iki tane yükseltgenme ve dört adet indirgenme davranışı göstermiştir. Bunlardan demir metaline ait olan O1 etiketli ilk yükseltgenme çifti için 0.15 V'luk $E_{1/2}$ değeri, $\text{Fe(III)(OAc)Pc(-2)}/[\text{Fe(IV)(OAc)Pc(-2)}]^+$, redoks çiftine atfedilebilir [204]. O2 etiketli 1.09 V yarı dalga potansiyeli ile gösterilen ikinci yükseltgenme prosesi, $[\text{Fe(IV)(OAc)Pc(-2)}]^+ / [\text{Fe(IV)(OAc)Pc(-1)}]^{2+}$, ise ftalosiyanın halkasına aittir. Ayrıca **BMBO-Fe(OAc)Pc**, bir seri dört adet indirgenme davranışı göstermiştir. İlk indirgenme olayı R1 -0.35 V yarı dalga potansiyeli değerinde gerçekleşmiştir. R1 indirgenme redoks çifti, $\text{Fe(III)(OAc)Pc(-2)}/[\text{Fe(II)(OAc)Pc(-2)}]^-$, demir metal merkezine ait elektron transferini gösterir. -1.08 V yarı dalga potansiyeli değerinde gerçekleşen R2 etiketli indirgenme olayı da, $[\text{Fe(II)(OAc)Pc(-2)}]^- / [\text{Fe(I)(OAc)Pc(-2)}]^{2-}$, metal merkezli gerçekleşmiştir. R3 etiketli $[\text{Fe(I)(OAc)Pc(-2)}]^{2-} / [\text{Fe(I)(OAc)Pc(-3)}]^{3-}$ prosesine ait indirgenme olayı ise -1.36 V $E_{1/2}$ değerinde gerçekleşmiş ve halka merkezli elektron transferine aittir. -1.60 V yarı dalga potansiyelinde gerçekleşen R4 etiketli olay ise son indirgenme prosesine ait olup, kompleksin açık uçlarındaki nitril gruplarından ileri gelmektedir (**Şekil 3.14** ve **Tablo 3.4**) [204]. Buna ek olarak, Fe-d ve Pc ligandı molekül orbitalleri arasındaki etkileşimin bir sonucu olarak, bu kompleks için ilk halka merkezli indirgenme olayı oldukça negatif bir potansiyelde -1.36 V'da gerçekleşir.

Dolayısıyla, ftalosiyanine ait ikinci ve devam eden halka tabanlı indirgenme işlemleri genellikle mevcut negatif potansiyel penceresinin dışındadır ve beklendiği gibi gözlenemez [204]. Ayrıca, **BMBO-Fe(OAc)Pc**, **BMBO-CoPc** ve **BMBO-Mn(OAc)Pc** komplekslerinin yük transfer geçiş enerjileri karşılaştırıldığında, sırasıyla 0.50 V, 0.92 V, 0.68 V, kompleks **BMBO-Fe(OAc)Pc** için yük transfer geçiş enerjisinin diğerlerine göre daha düşük olduğu **Tablo 3.4**'te görülmektedir [117].

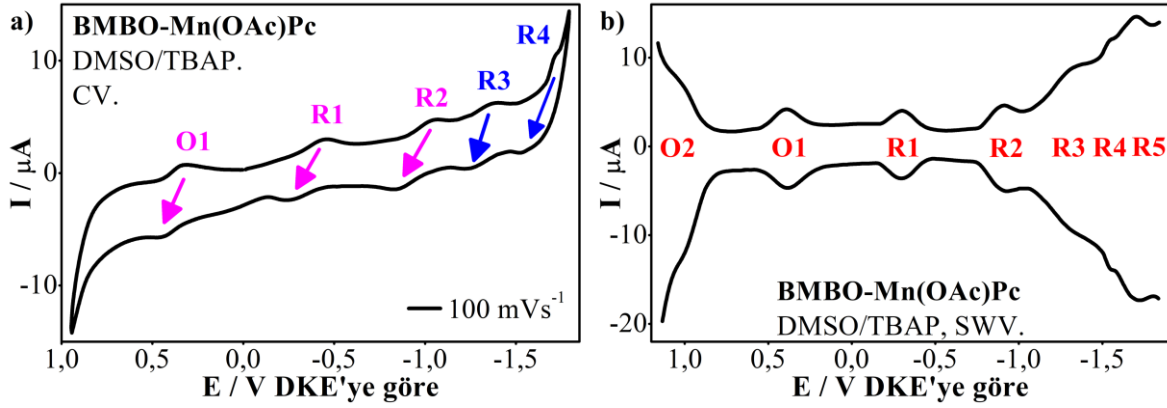


Şekil 3.15. Mononükleer **BMBO-CoPc** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP ortamındaki platin çalışma elektrodu ile **a)** Dönüşümlü Voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs^{-1}) **b)** Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls genişliği: 100 mV; basamak genişliği: 5 mV; frekans: 25 Hz.).

BMBO-CoPc için DMSO/TBAP ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 4.116**'da gösterilmektedir. **Tablo 3.4** ve **Şekil 3.15**'te görüldüğü gibi **BMBO-CoPc**, iki tane bir elektronlu yükseltgenme davranışı göstermiştir. Bunlardan O1 etiketli 0.42 V'luk $E_{1/2}$ değeri, kobalt metaline ait ilk yükseltgenme olayı olan, $[\text{Co(II)Pc}(-2)]/[\text{Co(III)Pc}(-2)]^+$, redoks çiftine karşılık gelir [211]. 1.04 V yarı dalga potansiyelinde gerçekleşen O2 etiketli ikinci yükseltgenme prosesi, $[\text{Co(III)Pc}(-2)]^+ / [\text{Co(III)Pc}(-1)]^{2+}$ şeklinde olup ftalosiyanın halkasına aittir. Ayrıca **BMBO-CoPc** kompleksi üç adet bir elektronlu indirgenme (R1 için -0.50 V, R2 için -1.43 V ve R3 için -1.57 V DKE'ye göre) davranışı göstermiştir. İlk R1 etiketli indirgenme prosesi, $\text{Co(II)Pc}(-2)/[\text{Co(I)Pc}(-2)]^-$, kobalt metal merkezine ait elektron transferini gösterir. R2 etiketli ikinci indirgenme olayı ise, $[\text{Co(I)Pc}(-2)]^- / [\text{Co(I)Pc}(-3)]^{2-}$, halka merkezli elektron transferine aittir. R3 etiketli son indirgenme olayı kompleksin açık uçlarındaki nitril gruplarından ileri gelmektedir. Dört adet nitril grubu nedeniyle R3

prosesine ait pik akım değerinin daha büyük olduğu karedalga voltamogramında **Şekil 3.15b**'de görülmektedir [117].

BMBO-Mn(OAc)Pc için DMSO/TBAP ortamında CV ve SWV voltamogramları **Şekil 3.16**'te gösterilmektedir. Bu bileşikte iki adet bir elektronlu yükseltgenme (O1 için 0.39 V ve O2 için 1.00 V DKE'ye göre) ve beş adet bir elektronlu indirgenme (R1 için -0.29 V, R2 için -0.90 V, R3 için -1.30 V, R4 için -1.54 V ve R5 için -1.70 V DKE'ye göre) prosesi gözlenmiştir. DMSO/TBAP ortamında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde, **BMBO-Mn(OAc)Pc**'nin ilk ve ikinci indirgenmesine ait olaylar R1, $\text{Mn(III)(OAc)Pc(-2)/[Mn(II)(OAc)Pc(-2)]}^-$ ve R2, $[\text{Mn(II)(OAc)Pc(-2)}]^-/[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-2)}]^{2-}$, metal merkezli olarak gerçekleşir (**Tablo 3.4**). -1.30 V'da gerçekleşen üçüncü indirgenme R3, $[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-2)}]^{2-}/[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-3)}]^{3-}$, kompleksteki metal iyonlarının indirgenmesi yerine ftalosiyanın halkasına aittir. R4 etiketli dördüncü indirgenme olayı ise ftalosiyanın halkasında gerçekleşmiştir, $[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-3)}]^{3-}/[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-4)}]^{4-}$. Son olarak -1.70 V'da gerçekleşen beşinci indirgenme (R5) ftalosiyanın kompleksinin uç noktalarındaki nitril gruplarından kaynaklanmaktadır. **BMBO-Mn(OAc)Pc**'nin ilk yükseltgenmesine ait olay O1, $\text{Mn(III)(OAc)Pc(-2)/[Mn(IV)(OAc)Pc(-2)]}^+$, metal merkezli olarak 0.39 V'da gerçekleşir (**Tablo 3.4**). Ftalosiyanine ait olan yükseltgenme ikinci yükseltgenme O2 olarak, $[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-2)}]^+ / [\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-1)}]^{2+}$, 1.00 V'da gözlenmiştir [117].

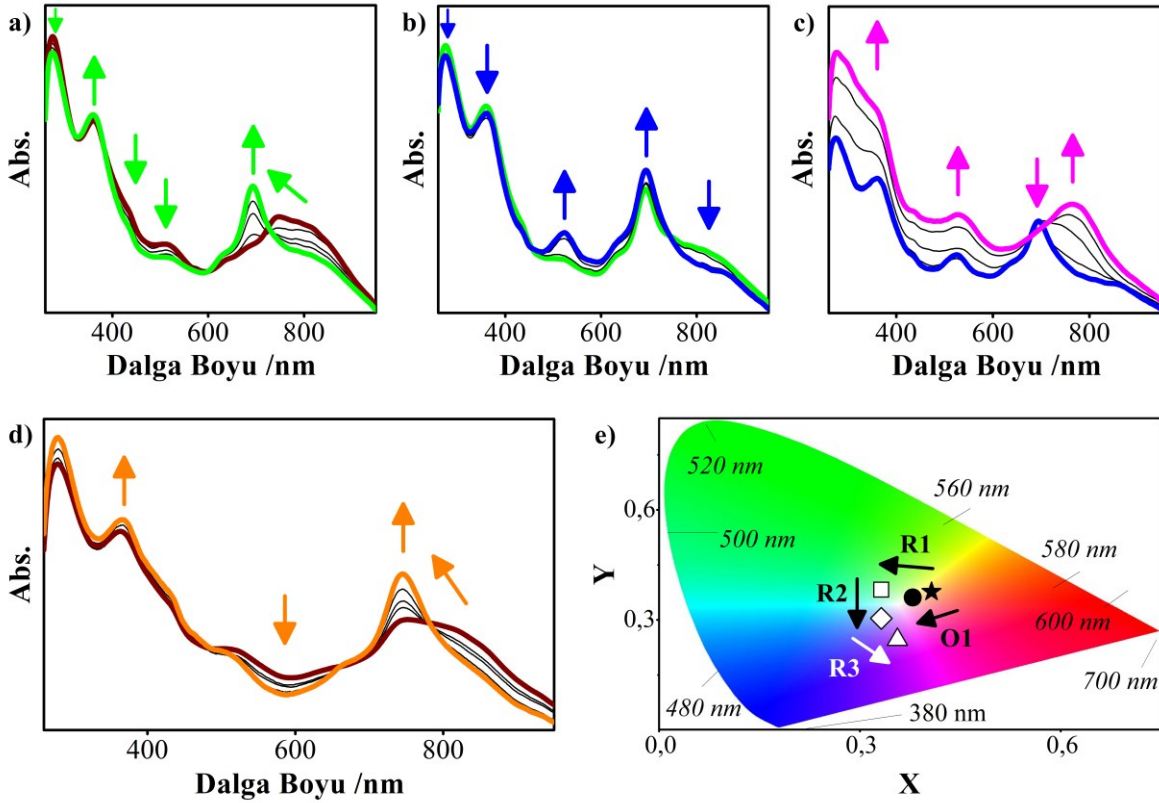


Şekil 3.16. Mononükleer **BMBO-Mn(OAc)Pc** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP ortamındaki platin çalışma elektrodu ile **a)** Dönüşümlü Voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs^{-1}) **b)** Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls genişliği: 100 mV; basamak genişliği: 5 mV; frekans: 25 Hz.).

Genel olarak beklenen DMSO/TBAP içeren çözelti ortamında 2+ değerlik basamağında bulunan redoks aktif metal ($M=\text{Fe}(\text{OAc})$, Co ve $\text{Mn}(\text{OAc})$ gibi) içeren komplekslerin ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme olayları metal merkezli ve sırasıyla $[\text{M}(\text{II})\text{Pc}(-2)]/[\text{M}(\text{III})\text{Pc}(-2)]^+$ ve $[\text{M}(\text{II})\text{Pc}(-2)]/[\text{M}(\text{I})\text{Pc}(-2)]^-$ çiftlerine karşılık gelmekteyken, ikinci indirgenme halka merkezli gerçekleşmektedir [117]. DMSO/TBAP ve DCM/TBAP içeren çözelti ortamlarında gerçekleştirilen voltametrik ölçümlerde redoks aktif metal içeren **BMBO-Fe(OAc)Pc**, **BMBO-CoPc** ve **BMBO-Mn(OAc)Pc** komplekslerinin hem metal hem de halka (ligand) bazlı elektron transfer prosesleri gösterdikleri anlaşılmıştır. **BMBO-Fe(OAc)Pc**, **BMBO-CoPc** ve **BMBO-Mn(OAc)Pc** kompleksleri için redoks aktif metallerin değerlik basamakları fizikokimyasal analiz IR Spektroskopisi ile Fe için 3+, Mn için 3+ ve Co için 2+ olarak tespit edilmiştir. Bu durumun daha net anlaşılmasını sağlamak için; bu metal merkezli ya da ligand merkezli gerçekleşen olaylarının aydınlatılması gerekmektedir, bu da ancak eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümlerin kullanılmasıyla mümkün olmaktadır. Dolayısıyla redoks işlemlerinin doğasının yalnızca voltametrik ölçümlerle değerlendirilmesinin mümkün olmadığı sonucuna ulaşılmış, bu sebeple, komplekslerin uygun sabit potansiyellerde elektrolizi gerçekleştirilerek eş zamanlı (*in-situ*) spektral değişimlerinin kaydedilmesi ile redoks davranışlarının desteklenmesine çalışılmıştır.

Ayrıca spektroeletrokimya ölçümlerine eş zamanlı (*in-situ*) elektrokolorimetrik ölçümlerde entegre edilmiştir. Bu ölçümler x, y ve z koordinatlarının belirlenmesine olanak veren kromatisite (renk) diyagramlarını vererek elektrokromik uygulamalar için çok önemli bir gösterge olmaktadır. Spektroeletrokimyasal ölçümler quartz küvet kullanılarak imal edilmiş bir ince tabaka spektroeletrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde ışığı geçiren bir Pt kafes şeklinde levha, çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Bu ölçümler, Gamry Reference 600 potentiostat/galvanostat ile kombine çalışan Ocean Optics HR2000+ model *UV-Vis* spektrofotometre cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Projeye konu olan komplekslerin elektrokimyasal davranışlarının net olarak aydınlatılması amacıyla, redoks aktif metallerin davranışlarına örnek olması açısından **BMBO-Mn(OAc)Pc** kompleksine ait eş zamanlı spektral ve elektrokolorimetrik değişimler **Şekil 3.17**'de gösterilmiştir. Tüm spektral olaylar ile ilgili renk değişimleri **Şekil 3.17e**'de diyagram üzerinde proses adımları ile verilmiştir. **BMBO-Mn(OAc)Pc** kompleksinin ilk indirgenme süreci R1 öncesi çözeltiye potansiyel uygulanmadan eş zamanlı renk ölçümünde elde edilen orijinal spektrum renk diyagramında bordo-turuncu renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile $x=0.407$, $y=0.377$). **Şekil 3.17a**'da **BMBO-Mn(OAc)Pc** kompleksine herhangi bir potansiyel uygulanmadan önce, 518 nm'de gözlenen metal ligand yük transfer bandı (MLCT) ve 745 nm'deki Q bandı, **BMBO-Mn(OAc)Pc** kompleksinde mangan türünün 3^+ yükseltgenme basamağında olduğunu doğrulamaktadır. **Şekil 3.17a**, DKE'ye göre -0.55 V sabit potansiyel altında meydana gelen spektral değişimleri gösterir. $Mn(III)(OAc)Pc(-2)/[Mn(II)(OAc)Pc(-2)]^-$ prosesi için Q bandı 745 nm'den 694 nm'ye kayarken, yük transfer bölgesinde yeni bantlar kaydedildi. Birinci indirgenme olayının sonunda indirgenmiş $[Mn(II)(OAc)Pc(-2)]^-$ türünün baskın olduğu, UV-Vis spektral analizler

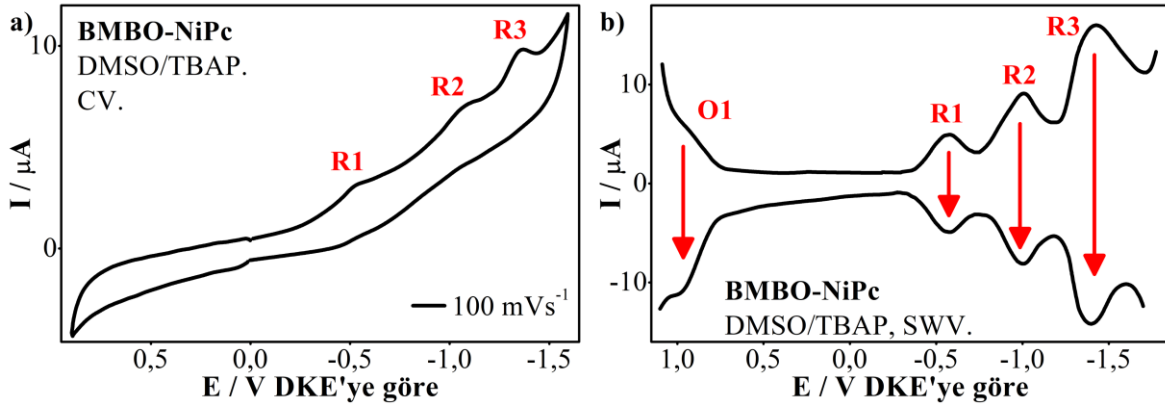


Şekil 3.17. Mononükleer **BMBO-Mn(OAc)Pc** kompleksinin kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre **a)** -0.55 V, **b)** -1.05 V, **c)** -1.65 V, **d)** 0.70 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis Spektroelektrokimyasal ve **e)** Elektrokolorimetrik değişimleri.

ile elde edilen 320 nm, 382 nm ve 600 nm'deki net izobestik noktaların varlığı ile doğrulanmaktadır. Bu değişimler bize voltametrik analizler ile ifade edilen R1 etiketli redoks çiftini işaret etmektedir (Şekil 3.16). İndirgenme yönünde -0.55 V sabit potansiyelin uygulanmaya başlatılması ile mangan metali indirgenmesi, $\text{Mn(III)(OAc)Pc}(-2)/[\text{Mn(II)(OAc)Pc}(-2)]^-$, başlamış, Şekil 3.17a ve Şekil 3.17e' de gösterildiği gibi başlangıçta bordo-turuncu renk, açık yeşile yakın bir renge (kromatisite diyagramı üzerinde kare simgesi ile $x=0.332$, $y=0.382$) dönüşmüştür. Şekil 3.17b **BMBO-Mn(OAc)Pc** kompleksinin -1.05 V'da gerçekleşen ikinci indirgenmesi sırasında kaydedilen spektral değişimleri göstermektedir. Özellikle 500-550 nm arasında, metal ligand yük transfer geçişi bölgesindeki bandın artışı, ikinci indirgenme olayının da metal merkezli $[\text{Mn(II)(OAc)Pc}(-2)]^-/[\text{Mn(I)(OAc)Pc}(-2)]^{2-}$ olduğunu işaret eder (Şekil 3.17b). Mangan metalinin ikinci

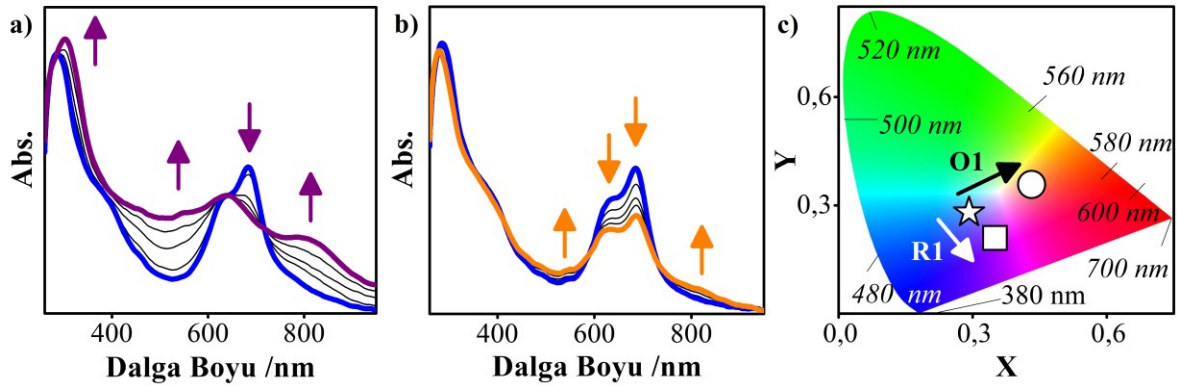
indirgenmesi R2, Mn(II)/Mn(I), olayına eşlik eden renk ölçümlerinde ise mavi renk elde edilmiştir (elmas simgesi $x=0.332$, $y=0.304$). -1.65 V sabit potansiyel altında gerçekleşen R3 ve R4 prosesleri sırasında Q bandının şiddeti azalırken 765 nm’de net bir pikin oluşması ve 530 nm’deki pikin şiddetinin artmasıyla beraber 450-600 nm bölgesinde geniş bir bandın oluşumu, ftalosiyanın temelli indirgenme olayını göstermektedir (**Şekil 3.17c**). Ayrıca, bu spektral değişimler Pc ligand merkezli indirgenme reaksiyonunun karakteristik davranışlarıdır ve voltametrik ölçümlerle ifade edilen R3 etiketli $[Mn(I)(OAc)Pc(-2)]^{2-}/[Mn(I)(OAc)Pc(-3)]^{3-}$ redoks çiftini ve R4 etiketli $[Mn(I)(OAc)Pc(-3)]^{3-}/[Mn(I)(OAc)Pc(-4)]^{4-}$ redoks çiftini işaret eder (**Şekil 3.16**). Ftalosiyanın indirgenmesine ait $[Mn(I)(OAc)Pc(-2)]^{2-}/[Mn(I)(OAc)Pc(-3)]^{3-}$ R3 ve $[Mn(I)(OAc)Pc(-3)]^{3-}/[Mn(I)(OAc)Pc(-4)]^{4-}$ R4 prosesleri sonrasında açık pembe renk elde edilmiştir (üçgen simgesi ile $x=0.356$, $y=0.246$). 0.70 V sabit potansiyel altında elde edilen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimler ise **Şekil 3.17d**’de görülmektedir. **Şekil 3.17a**’da görülen indirgenme prosesi öncesinde sabit potansiyel uygulanmadan elde edilen ilk spektral dalganın benzer spektral özellikleri oksidasyon prosesi öncesinde de elde edilmiştir (**Şekil 3.17d**). 715-850 nm aralığındaki geniş Q bandının ve 518 nm’deki bandın varlıkları başlangıçta Mn(III)(OAc)Pc(-2) türlerinin varlığını göstermektedir. Bu da **BMBO-Mn(OAc)Pc** kompleksinde mangan iyonunun 3^+ yükseltgenme basamağında olduğunu göstermiştir [61, 117]. Q bandının kırmızı bölgeye, 754 nm’ye, kayarak büyümesi metal temelli yükseltgenmenin olduğunu göstermektedir. 0.70 V sabit potansiyel uygulandığı için de bu yükseltgenme elektrokimyasal analizlerde CV ve SWV ile elde edilen O1 etiketli kompleksin birinci yükseltgenmesine Mn(III)(OAc)Pc(-2)/ $[Mn(IV)(OAc)Pc(-2)]^+$ karşılık gelmektedir. Bu elektroliz işlemi sırasında, metal ligand yük transfer bölgesinde gözlenen banttaki artış (440-480 nm), **BMBO-Mn(OAc)Pc** komplekslerindeki metal temelli, Mn(III)(OAc)Pc(-2)/ $[Mn(IV)(OAc)Pc(-2)]^+$, O1 yükseltgenmesinin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Kompleksteki mangan metalinin yükseltgenmesi, Mn(III)/Mn(IV), O1’e ait renk değişimi sonucunda renk bordo-turuncudan açık sarı-açık turuncu renge dönmüştür (daire simgesi ile $x=0.379$, $y=0.361$). DMSO/TBAP sisteminin, dar anodik çalışma penceresi nedeniyle CV ve SWV ölçümlerine destek olması beklenen ftalosiyanın halkasında gerçekleşen yükseltgenme olayının spektral değişimleri kaydedilememiştir [117, 212].

Çalışmanın bu bölümünde; redoks olmayan nikel ve çinko metal merkezleri içeren komplekslerin temel redoks davranışlarındaki farklarının aydınlatılmasına, bu farklı metal merkezlerinin Pc merkezli redoks olayları üzerindeki etkisinin anlaşılmasına çalışılmıştır.



Şekil 3.18. Mononükleer **BMBO-NiPc** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki **a)** Dönüşümlü Voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs^{-1} , çalışma elektrodu: Pt). **b)** Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

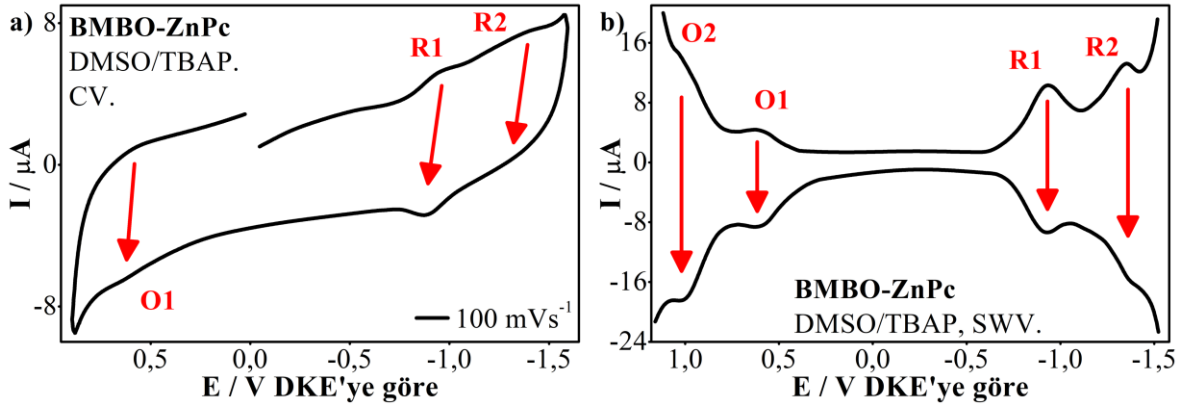
Şekil 3.18 DMSO/TBAP çözelti ortamında, **BMBO-NiPc** kompleksine ait CV ve SWV voltamogramlarını gösterilmektedir. Bu komplekste bir adet bir elektronlu yükseltgenme, O1 $\text{Ni(II)Pc(-2)}/[\text{Ni(II)Pc(-1)}]^+$ ve iki adet bir elektronlu R1 $[\text{Ni(II)Pc(-2)}]/[\text{Ni(II)Pc(-3)}]^-$ ve R2 $[\text{Ni(II)Pc(-3)}]^-/[\text{Ni(II)Pc(-4)}]^{2-}$ indirgenmeleri ile ftalosiyanın halkasının dört periferik köşesinde bulunan nitril gruplarına ait R3 indirgenmesi gözlenmiştir. Kompleksin redoks aktif olmayan metal içermesi sebebiyle R3 hariç tüm redoks olayları ftalosiyanın halkasına aitken, sadece R3 indirgenmesi kompleksteki periferik uçlara bağlı nitril gruplarına aittir. Dönüşümlü Voltametri ile gözlemlenemeyen O1 yükseltgenme prosesi **Şekil 3.18b**'de gösterildiği gibi yüksek hassasiyetli Kare Dalga Voltametrisi ile tespit edilmiştir [117].



Şekil 3.19. Mononükleer **BMBO-NiPc** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre **a)** -1.20 V'da **b)** 1.10 V'da gerçekleşen kompleksin birinci indirgenme ve yükseltgenme basamağına ait, UV-vis Spektroelektrokimyasal ve **c)** Elektrokolorimetrik değişimleri.

BMBO-NiPc kompleksinin elektrokimyasal davranışlarının net olarak aydınlatılması amacıyla gerçekleştirilen spektrokimyasal ölçümler **Şekil 3.19**'de gösterilmiştir. İlk indirgeme ve ilk yükseltgenme redoks proseslerinin kolorimetrik değişimleri, elektrokimyasal yolla oluşan türlerin renk değişimlerinin incelenmesiyle elde edilen, kromatisite diyagramı üzerinde **Şekil 3.19c**'de verilmiştir. **Şekil 3.19a** **BMBO-NiPc** ftalosiyanın kompleksinin doymuş kalomel elektroda göre -1.20 V sabit potansiyel altında, DMSO/TBAP elektrolit sistemi içeren ortamdaki spektral değişimlerini göstermektedir. Ayrıca, bu redoks prosesi süresince original spektrumun kromatisite diyagramı üzerinde yıldız simgesi ile $x=0.292$, $y=0.281$ koordinatında gösterilen mavi rengi yine aynı diyagram üzerinde indirgenme reaksiyonu sonunda kare simgesi ile $x=0.350$, $y=0.210$ koordinatında gösterilen açık mor renge dönüşmüştür (**Şekil 3.19c**). R1; $\text{Ni(II)Pc}(-2)/[\text{Ni(II)Pc}(-3)]^-$, ve R2; $[\text{Ni(II)Pc}(-3)]^-/[\text{Ni(II)Pc}(-4)]^{2-}$, etiketleri ile **Tablo 3.4**'te ifade edilen indirgenme proseslerine karşılık gelen bu indirgenme prosesinde; 684 nm'deki Q bandının şiddetinin kayma olmaksızın azalması sırasında 813 nm'de düzlemsellik bandı ile 460-600 nm bölgesindeki bantların yükselmesi gözlenmiştir (**Şekil 3.19a**). Ftalosiyanın halkasına ait elektrokimyasal analizler ile tespit edilmiş R1 ve R2 proseslerine karşılık gelen bu *in-situ* UV-Vis spektral değişimler sırasında 284 nm ve 718 nm'de net izobestik noktaların varlığı yanında hareketli izobestik noktaların olmaması gerçekleşen elektrokimyasal olayların tek bir tür üzerinde meydana geldiğinin göstergesidir. **Şekil 3.19b** 1.10 V sabit potansiyel altında

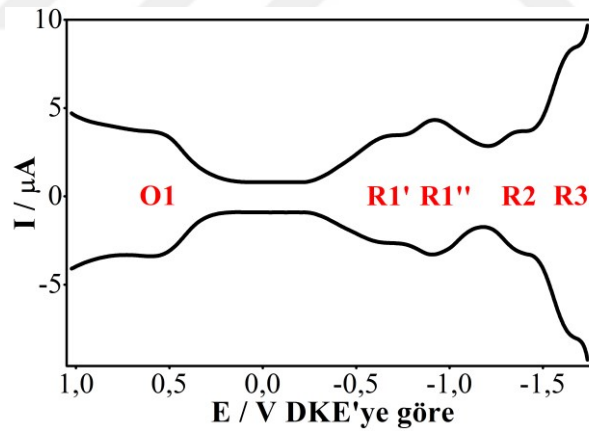
elde edilen ve ftalosiyanın halkasına ait O1, $\text{Ni(II)Pc(-2)/[Ni(II)Pc(-1)]}^+$, olarak tanımlanmış ilk yükseltgenme sürecindeki eş zamanlı spektroeletrokimyasal değişimleri ifade etmektedir. Hem **Şekil 3.19b** hem de **Şekil 3.19c**'de açıkça görülebileceği gibi, hücre sistemine 1.10 V sabit potansiyel uygulanmadan önce, orijinal spektrumun rengi maviydi (yıldız simgesi ile $x=0.292$, $y=0.281$); dahası, ilk spektrum, ilk indirgeme işleminden önce eş zamanlı renk ölçümü ile gözlemlenen **Şekil 3.19a**'daki spektrum ile aynıdır. 500-600 nm bölgesindeki banttaki artış, 684 nm'deki Q bandında kayma olmaksızın şiddetindeki azalış ve 780 nm ile 900 nm arasında 815 nm'de olan düzlemsellik bandındaki artış yükseltgenme olayının ftalosiyanın temelli olduğunu göstermektedir. **BMBO-NiPc** kompleksinin DMSO/TBAP çözelti ortamındaki ilk yükseltgenme işleminden sonra, başlangıçtaki mavi renk turuncuya dönüştü ve bu değişim **Şekil 3.19c**'deki renk diyagramı üzerinde daire simgesi ($x=0,432$ $y=0,358$) ile gösterilmiştir [117, 212].



Şekil 3.20. Mononükleer **BMBO-ZnPc** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki **a)** Dönüşümlü Voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs^{-1} , çalışma elektrodu: Pt). **b)** Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

Şekil 3.20 DMSO/TBAP çözelti ortamında, **BMBO-ZnPc** kompleksine ait CV ve SWV voltamogramlarını göstermektedir. Bu komplekste tamamı ftalosiyanın halkası üzerinde gerçekleşen iki adet bir elektronlu yükseltgenme, O1 $\text{Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-1)]}^+$ ve O2 $[\text{Zn(II)Pc(-1)}]^+ / [\text{Zn(II)Pc(0)}]^{2+}$ ayrıca iki adet bir elektronlu indirgenme, R1 $\text{Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-3)]}^-$ ve R2 $[\text{Zn(II)Pc(-3)]}^- / [\text{Zn(II)Pc(-4)}]^{2-}$ redoks olayları gözlemlenmiştir. Çinko metali redoks inaktif olduğu için **BMBO-ZnPc** kompleksinde metal merkezde herhangi bir

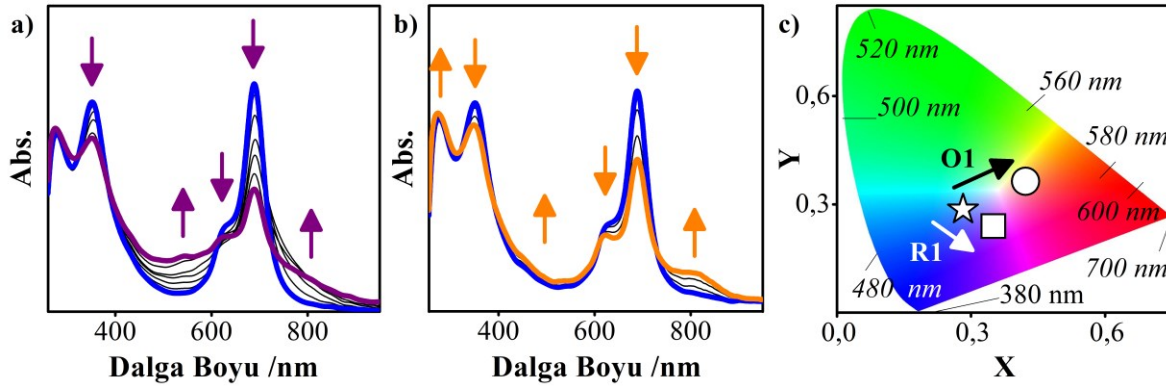
redoks prosesi gözlenmemiştir. Nitril gruplarına ait indirgenme prosesi ise gözlemlenememiş, ayrıca dönüşümlü voltametri ile gözlemlenemeyen ikinci yükseltgenme O_2 $[Zn(II)Pc(-1)]^+/[Zn(II)Pc(0)]^{2+}$ prosesi kare dalga voltametrisi ile 1.00 V'da tespit edilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen elektrokimyasal veriler göstermiştir ki; nikel ve çinko ftalosiyanın komplekslerinin literatürdeki genel redoks davranışlarına benzerlikleri nedeniyle **BMBO-NiPc** ve **BMBO-ZnPc** kompleksleri redoks aktif olmayan metal merkezi içeren kompleksler gibi davranmışlardır (**Tablo 3.4**). Bu çıkarımın bir sonucu olarak tüm redoks proseslerinin **BMBO-ZnPc** kompleksinin Pc halkasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Ayrıca, çinko ve nikel metal merkezli ftalosiyanınların DMSO/TBAP çözelti ortamında elde edilen voltametrik davranışları incelendiğinde **BMBO-ZnPc** kompleksine ait redoks olaylarının (R1 -0.95 V, R2 -1.35 V ve O1 0.60 V), **BMBO-NiPc** kompleksinin redoks olaylarına (R1 -0.57 V, R2 -1.02 V ve O1 0.97 V) göre biraz daha negatif potansiyellerde gerçekleştiği görülmüştür (**Şekil 3.20**). Bunun nedeni olarak merkezde bulunan atomların farklı polarizasyon gücüne sahip olmaları gösterilebilir [117].



Şekil 3.21. Mononükleer **BMBO-ZnPc** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

Redoks aktif metal merkezi içermeyen **BMBO-ZnPc** kompleksinin elektrokimyasal karakterizasyonları, polar, aprotik bir solvent olan DMSO ortamının yanı sıra koordinatif özelliği olmayan solvent sistemi olan DCM/TBAP'ta da çalışılmıştır. **BMBO-ZnPc** kompleksinin elektrokimyasal ve *in-situ* spektroeletrokimyasal ölçümleri DCM/TBAP sisteminde gerçekleştirilmiş ve DMSO/TBAP elektrolit sisteminde elde edilen sonuçlara

oldukça benzer sonuçlar elde edilmiştir (**Tablo 3.4**). **Şekil 3.21**'de DCM/TBAP çözelti ortamında, **BMBO-ZnPc** kompleksine ait SWV voltamogramı gösterilmektedir. Bu kompleks için; 0.55 V'da bir adet bir elektronlu yükseltgenme O1 $\text{Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-1)]}^+$, iki adet bir elektronlu indirgenme R1 ve R2 elektron transfer işlemleri gözlemlenmiştir. R1 indirgenme prosesi $\text{Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-3)]}^-$ SWV ile elde edilen voltamogramda görüleceği üzere -0.68 V'da R1' ve -0.92 V'da R1'' şeklinde iki dalgayla yarılmıştır (**Tablo 3.4** ve **Şekil 3.21**). SWV'de R1 indirgenmesinin neden iki dalgayla yarıldığını açıkça ortaya koymak için in-situ spektroeletrokimyasal analiz de yapıldı. Ek olarak R2 indirgenme redoks prosesi $[\text{Zn(II)Pc(-3)}]^-/[\text{Zn(II)Pc(-4)}]^{2-}$ açıkça -1.34 V'da SWV aracılığıyla tespit edilmiştir. **BMBO-ZnPc** kompleksin merkezinde redoks aktif olmayan çinko metali bulunmasından dolayı ilk iki indirgenme (R1 ve R2) ve yükseltgenme (O1) redoks olayları ftalosiyanın halkası üzerinde gerçekleşmiştir. Ayrıca, DCM/TBAP elektrolit sisteminde, ftalosiyanın kompleksinin periferik uç kısımlarında bulunan nitril gruplarına ait redoks prosesi R3, DMSO/TBAP elektrolit sistemi ile karşılaştırıldığında DCM/TBAP sisteminin çalışma aralığının daha pozitif kayması nedeniyle -1.68 V'da tespit edilebilmiştir [117].



Şekil 3.22. Mononükleer **BMBO-ZnPc** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre **a)** -1.2 V'da **b)** 0.80 V'da gerçekleşen kompleksin birinci indirgenme ve yükseltgenme basamağına ait, UV-vis Spektroeletrokimyasal ve **c)** Elektrokolorimetrik değişimleri.

BMBO-ZnPc kompleksinin elektrokimyasal davranışlarının aydınlatılması amacıyla DCM/TBAP elektrolit sisteminde gerçekleştirilen eş zamanlı spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik ölçümler **Şekil 3.22**'de gösterilmiştir. İlk indirgeme ve ilk yükseltgenme

redoks prosesleri sonunda elde edilen kolorimetrik değişimler **Şekil 3.22c**'deki kromatisite diyagramında ilgili simgeler ile verilmiştir. **Şekil 3.22**'de görüleceği üzere ilk indirgeme ve yükseltgenme redoks prosesleri için herhangi bir sabit potansiyel uygulanmadan önce, aynı açık mavi renkli orijinal UV spektrumlar elde edilmiş ve bu açık mavi renk yıldız amblemi ile $x=0.282$, $y=0.286$ koordinatı yardımı ile kromatisite diyagramı üzerinde gösterilmiştir. **Şekil 3.22a BMBO-ZnPc** kompleksinin -1.20 V sabit potansiyel altında, DCM/TBAP elektrolit sistemindeki spektral değişimlerini göstermektedir ve bu indirgenme prosesi SWV'de $R1$ $Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-3)]^-$ olarak tanımlanmıştır. Spektral $R1$ indirgenme prosesinde 688 nm'deki Q bandının şiddetinin kayma olmaksızın azalması sırasında 809 nm'de düzlemsellik bandının ile $460-600$ nm bölgesindeki bantların şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Mononükleer çinko ftalosiyanın kompleksinin spektroeletrokimyasal $R1$ prosesi sırasında, $600-660$ nm ve $700-800$ nm bölgelerinde hareketli izobestik noktaların ve ayrıca SWV ile $R1$ olarak tanımlanan ilk indirgeme prosesine ait pikteki yarılmının gözlemlenmesi bu komplekste agregasyonun varlığının göstergeleri ve kanıtlarıdır. Bu davranış şekli, mononükleer metal merkezli ftalosiyanın komplekslerinin tipik bir örneğidir. **BMBO-ZnPc** kompleksinin eş zamanlı UV-vis spektral değişimleri incelendiğinde mevcut hareketli izobestik noktalar, SWV'de $R1$ indirgenme prosesine ait pikin $R1'$ (-0.68 V) ve $R1''$ (-0.92 V) şeklinde yarılmasının agregasyon nedeniyle olduğunu doğrulamaktadır (**Tablo 3.4** ve **Şekil 3.22**). SCE'a göre -1.20 V sabit potansiyel uygulandıktan sonra, DCM/TBAP elektrolit sistemindeki kompleksin başlangıçtaki açık mavi rengi $x=0.350$, $y=0.240$ koordinatı yardımı ile kromatisite diyagramı üzerinde kare simgesi ile işaretlenmiş olan mor renge dönüşmüştür (**Şekil 3.22a** ve **Şekil 3.22c**). Ayrıca, **Şekil 3.22b** 0.80 V sabit potansiyel altında ftalosiyanın halkasına ait yükseltgenme $O1$, $Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-1)]^+$, gözlemlendiği eş zamanlı spektroeletrokimyasal değişimleri ifade etmektedir. Sadece $500-600$ nm bölgesindeki bantta ve 780 nm ile 900 nm arasında 814 nm'deki düzlemsellik bandındaki yükselmeler değil, aynı zamanda kayma olmaksızın 688 nm bandının yoğunluğundaki düşüş de yükseltgenme redoks olayının ftalosiyanın halkasına ait olduğunu gösterir. $O1$ prosesi sırasında ftalosiyanın kompleksine ait spektroeletrokimyasal olayda 323 nm, 391 nm, 609 nm ve 728 nm'de görülen net ve sabit izobestik noktalar yükseltgenme olayının tek bir tür üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. **Şekil 3.22b**'de görüldüğü üzere $O1$ oksidasyon

işleminden sonra açık turuncu renk elde edilmiş ve kromatisite diyagramı üzerinde daire simgesi ile $x=0.422$, $y=0.364$ koordinatında gösterilmiştir (**Şekil 3.22c**) [117, 212].

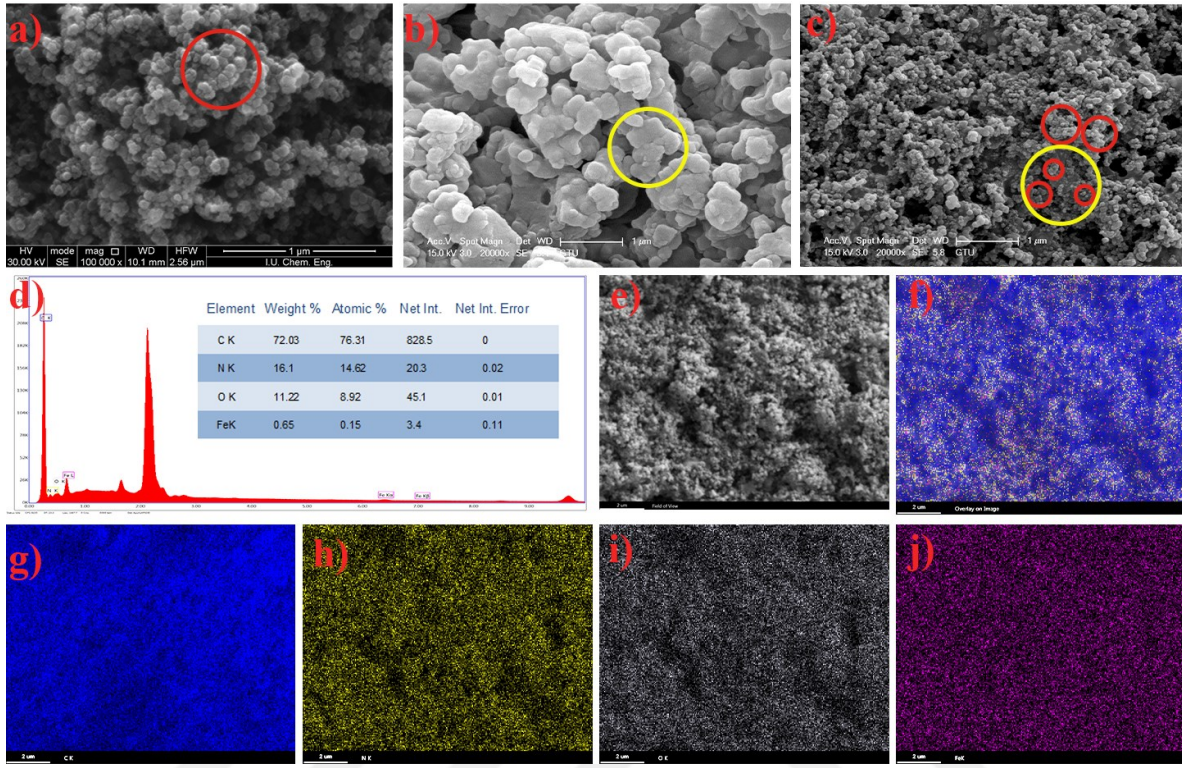
Tüm bu sonuçların bir arada değerlendirilmesi neticesinde, özellikle kobalt, demir ve mangan merkezli komplekslerin ftalosiyanın halka temelli indirgenme ve yükseltgenme süreçlerine ilaveten farklı olarak metal temelli elektrokimyasal davranışlar sergiledikleri de anlaşılmıştır.

Tez çalışmasında yer alan **BMBO-M₂Pc₂** kodlu top tipi dinükleer ftalosiyanın komplekslerinin sahip oldukları iki metalli merkez ve iki ftalosiyanın halkası nedeniyle mononükleer **BMBO-MPc** ftalosiyanın komplekslerine nazaran daha belirgin elektrokimyasal özellikler ve spektroeletrokimyasal değişimler göstermeleri literatüre göre beklenir. Ayrıca nitril indirgenmesinin **BMBO-M₂Pc₂** kodlu top tipi dinükleer ftalosiyanın komplekslerinde görülmemesi beklenmektedir.

3.5.3. BMBO-MPc kodlu kompleksler içeren katalizörlerin elektrokatalitik analizleri

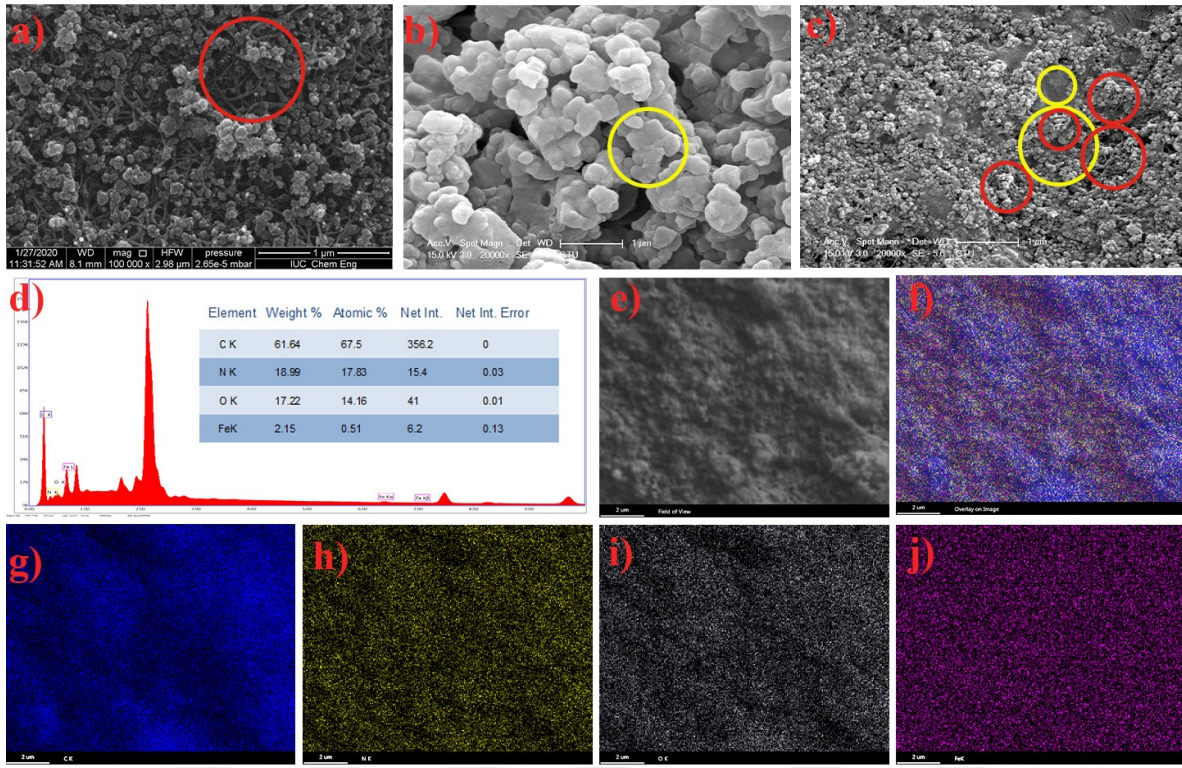
3.5.3.1. BMBO-MPc kodlu kompleksler içeren kompozit katalizörlerin karakterizasyonları

Asidik ve bazik ortamdaki oksijen redoks tepkimelerini uygun ve yüksek elektrokatalitik aktivite ile katalizleyen demir metali içeren ftalosiyanın kompleksleri, vulkan ile fulleren karbon destek malzemeleri ve polimerik bağlayıcı kullanılarak elde edilen kompozit katalizörlerin karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan kompozit elektrokatalizörlerin yapısal ve/veya morfolojik karakterizasyonları SEM, EDS ve EDS haritalama teknikleri kullanılarak tespit edilmiştir. Katalizörlere ek olarak metal ftalosiyanın ve karbon destek malzemelerin de karakterizasyonları yapılmıştır. Karakterizasyonlar katalizörlerin homojen bir şekilde hazırlandığını göstermiştir.



Şekil 3.23. a) Vulkan b) BMBO-Fe(OAc)Pc kompleksi ve c) BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf katalizörünün SEM görüntüleri, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf katalizörünün d) EDX spektrumu, e) EDS görüntü bölgesi, f) üst üste elementel haritalama görünümü, elementel g) Karbon, h) Azot, i) Oksijen ve j) Demir haritalama analizleri.

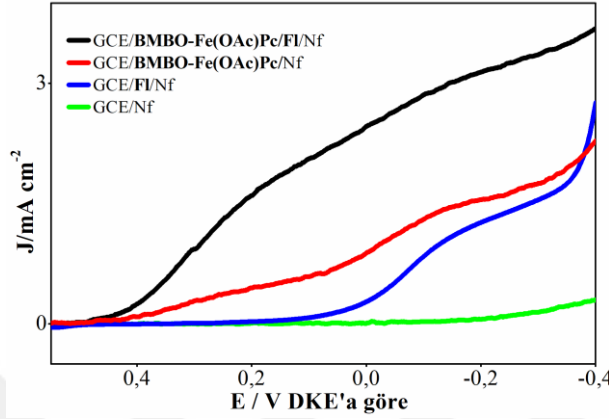
SEM görüntüleri, **Şekil 3.23a**'da Vc yapısı kırmızı halka ve **Şekil 3.23b**'de kompleks Fe(OAc)Pc 3 yapısı sarı halka ile işaretlenmiştir. Bu iki malzemenin karışımı ile elde edilen BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf katalizörünün SEM görüntüsü **Şekil 3.23c**'de görülmektedir. **Şekil 3.23c**'de bu iki malzeme kırmızı ve sarı halkalar ile işaretlenmiştir ve malzemelerin homojen olarak karıştıkları görülmüştür. **Şekil 3.23d**'de de gösterildiği gibi, elementlerin kütle yüzdesi oranları, hedeflenen karışımın kütle oranı açısından başarıyla elde edildiğini göstermektedir. Ayrıca, karbonun mavi, azotun sarı, oksijenin beyaz ve demirin magenta renk ile gösterildiği EDS element haritalama analizleri, homojen bir karışım elde edildiğini ortaya koymuştur (**Şekil 3.23e-j**) [213].



Şekil 3.24. a) Fulleren b) BMBO-Fe(OAc)Pc kompleksi ve c) BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörünün SEM görüntüleri, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörünün d) EDX spektrumu, e) EDS görüntü bölgesi, f) Üst üste elementel haritalama görünümü, elementel g) Karbon, h) Azot, i) Oksijen ve j) Demir haritalama analizleri.

Şekil 3.24 Fl, BMBO-Fe(OAc)Pc kompleksi, ve BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörüne ait SEM görüntülerini ve EDS analizlerini göstermektedir. **Şekil 3.24a**'da Fl melzemesi kırmızı halkalar ile işaretlenmişken **Şekil 3.24b**'de BMBO-Fe(OAc)Pc kompleksi sarı halkalar ile işaretlenmiştir. İki malzeme ile elde edilen BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörüne ait SEM görüntüsünde ise bu iki malzeme kırmızı ve sarı halkalar ile işaretlenmiştir (**Şekil 3.24c**). **Şekil 3.24d** elementlerin kütle yüzdesi oranlarını ifade etmektedir ve hedeflenen karışımın kütle oranı açısından başarıyla elde edildiğini göstermektedir. EDS element haritalama analizleri, homojen bir karışım elde edildiğini ortaya koymuştur (**Şekil 3.24e-j**) [213].

3.5.3.2. BMBO-MPc kodlu kompleksler içeren katalizörlerin asidik ortamda oksijen indirgenme reaksiyonları (OİR)



Şekil 3.25. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde, **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/Nf**, **FI/Nf**, **Nf** modifiye dönen (2500 devir/dakika) camı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri.

Elektrokatalitik aktiviteyi artırmak için kullanılan karbon destek malzemelerin ftalosiyaninlerle karıştırılması ve nafyon ilavesi ile oluşturulan kompozit katalizörlerin elektrokatalitik aktivitelerinin bu malzemelerin tek tek göstermiş oldukları elektrokatalitik aktivitelerden daha iyi olması literatüre göre normal bir elektrokatalitik davranıştır [208]. Ftalosiyanın komplekslerinin elektrokatalitik aktiviteleri nedeniyle, sadece nafyon içeren ve karbon destek malzeme ile Nafyon karışımı içeren katalizörlere göre ftalosiyanın kompleksi içeren katalizörlerin daha iyi katalitik etki göstermeleri literatüre göre beklenen bir davranıştır. Karbon destek malzeme Fulleren ve Nafyon içeren **FI/Nf** katalizörü beklendiği gibi, sadece Nafyon'un katalizör olarak kullanılmasıyla elde edilen katalitik sonuçlardan daha iyi performans göstermiştir. OİR için katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili analizlerde E_0 , J_L ve $E_{1/2}$ parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alındığında, **Fulleren**, **Nafyon** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc** kompleksi kullanılarak iyi bir homojenizasyon ile hazırlanan **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü ise elektrokatalitik olarak **BMBO-Fe(OAc)Pc/Nf** ve **FI/Nf** katalizörüne göre daha iyi bir katalitik sonuç vermiştir (Şekil 3.25).

OİR için katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için E_0 , J_L ve $E_{1/2}$

parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmış **Tablo 3.5** ve **Tablo 3.6**'da karşılaştırmalı olarak özetlenmiştir.

Tablo 3.5. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **BMBO-MPc** kodlu ftalosiyanin kompleksleri ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri [210].

Katalizörler	E_o^a V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	0.43	2.39 (1.80)	0.24(-0.12)
BMBO-CoPc/Vc/Nf	0.19	3.76	-0.05
BMBO-Mn(OAc)Pc/Vc/Nf	0.14	4.29	-0.25
BMBO-NiPc/Vc/Nf	0.01	2.38	-0.16
BMBO-ZnPc/Vc/Nf	-0.01	2.62	-0.17
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf	0.44	2.39 (1.40)	0.26 (-0.18)
BMBO-CoPc/FI/Nf	0.31	4.20	0.02
BMBO-Mn(OAc)Pc/FI/Nf	0.15	2.41	-0.04
BMBO-NiPc/FI/Nf	0.28	1.90	-0.02
BMBO-ZnPc/FI/Nf	0.09	2.88	-0.22
BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf	0.40	1.68 (1.62)	0.18 (-0.22)
BMBO-CoPc/GO/Nf	0.27	1.09 (1.13)	0.11 (-0.13)
BMBO-Mn(OAc)Pc/GO/Nf	0.10	2.82	-0.16
BMBO-NiPc/GO/Nf	0.11	2.90	-0.15
BMBO-ZnPc/GO/Nf	0.07	3.22	-0.19
BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf	0.32	0.95	-0.03
BMBO-CoPc/G/Nf	0.09	2.36	-0.19
BMBO-Mn(OAc)Pc/G/Nf	0.04	0.30	0.01
BMBO-NiPc/G/Nf	0.07	0.25	0.02
BMBO-ZnPc/G/Nf	-0.04	0.40	-0.10
BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf	0.39	1.37 (0.67)	0.24 (-0.15)
BMBO-CoPc/Tm/Nf	0.11	0.97 (2.45)	0.01 (-0.14)
BMBO-Mn(OAc)Pc/Tm/Nf	-0.12	0.71	-0.22
BMBO-NiPc/Tm/Nf	-0.11	0.96	-0.28
BMBO-ZnPc/Tm/Nf	-0.18	1.32	-0.30

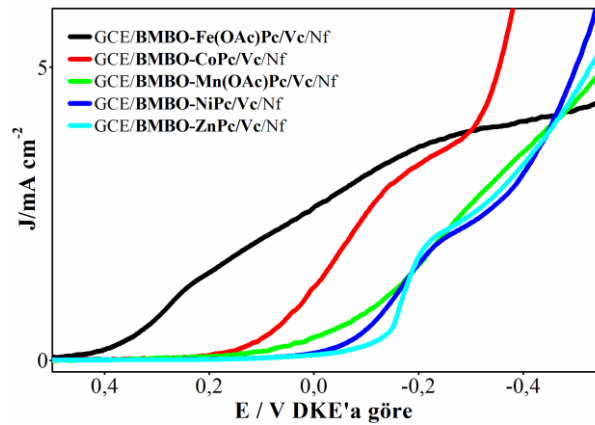
^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.

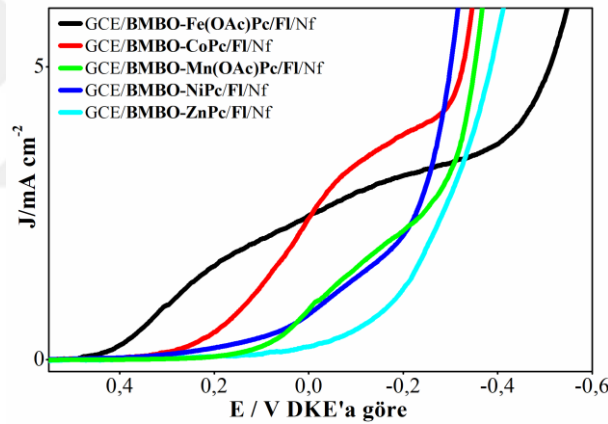
Yapılan çalışmalar, oksijen indirgenme reaksiyonunda ftalosiyanin halkasının merkezindeki metalin redoks potansiyelinin ve oksijen bağlama yeteneğinin bu katalitik özelliğın oluşmasını sağladığını ortaya koymuştur. Temelinde redoks kataliz işlemi şeklinde gerçekleşen OİR olayı redoks aktif metal merkezi içeren kompleksler ile şu şekilde olur; oksijenin elektrot yüzeyine tutunması sırasında ftalosiyanin halkasının merkezindeki metal iyonu oksijen molekülü tarafından yükseltgenir, aynı anda oksijenin indirgenmesi

gerçekleşir. Özellikle Fe, Co ve Mn gibi komplekslerin dioksijen molekülü ile etkileşimi oksijen indirgenme reaksiyonunun yüksek katalitik aktivite ile gerçekleşmesini sağlar. Bununla beraber, **BMBO-MPc/C/Nf** ($M=Fe(OAc)$, Co, Mn(OAc), Ni, Zn C; Vc, Fl, GO, G, Tm) katalizörleri için karbon destek malzeme sınıflandırması yapılarak; **BMBO-MPc/Vc/Nf**, **BMBO-MPc/Fl/Nf**, **BMBO-MPc/GO/Nf**, **BMBO-MPc/G/Nf** ve **BMBO-MPc/Tm/Nf** katalizörleri için yapılan ölçümler benzer karbon destek malzeme içeren katalizörler arasında karşılaştırıldığında (Tablo 3.5), **BMBO-Fe(OAc)Pc/C/Nf**, **BMBO-CoPc/C/Nf** ve **BMBO-Mn(OAc)Pc/C/Nf** katalizörlerinin sahip oldukları redoks aktif metal merkezleri ile hem E_0 başlama potansiyel değerleri hem de J_L limit akım yoğunluklarına göre daha iyi bir katalitik etkinlik göstermektedirler. Diğer taraftan, **BMBO-NiPc/C/Nf** ve **BMBO-ZnPc/C/Nf** katalizörlerinin göstermiş oldukları nispeten daha düşük katalitik aktivitelerin sebebi; sahip oldukları redoks-inaktif metal merkezlerinin indirgenme ve yükseltgenmeye uğramamasıdır. Buna rağmen, sadece karbon temelli malzeme ile oluşturulan katalizörler ve redoks inaktif metal merkezi içeren ftalosiyeninler ile hazırlanan katalizörler karşılaştırıldığında ise, **BMBO-NiPc/C/Nf** ve **BMBO-ZnPc/C/Nf** katalizörlerinin daha pozitif E_0 değerlerine sahip olmaları, bu katalizörlerdeki ftalosiyenin varlığının katalitik etkiye katkı sağladığının kanıtı olarak literatüre uygun olarak görülmektedir [208].



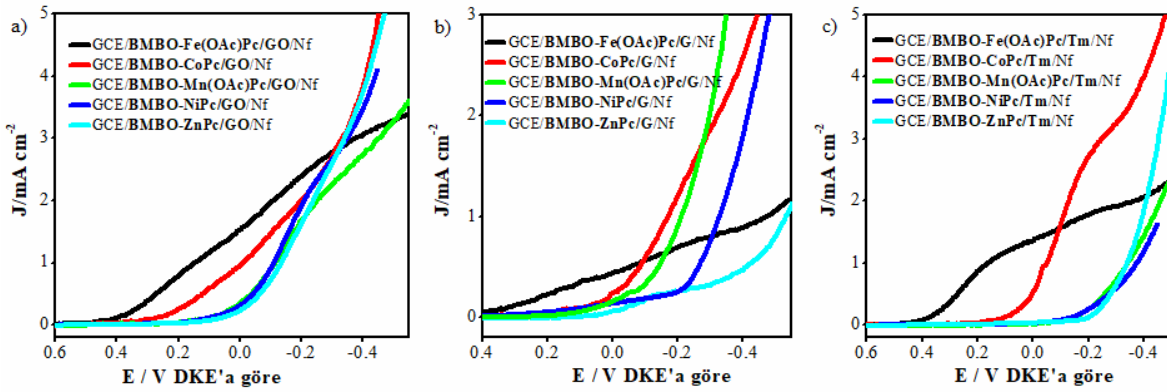
Şekil 3.26. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde **BMBO-MPc/Vc/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika $M=Fe(OAc)$, Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

BMBO-MPc Kodlu ftalosiyanin komplekslerinin asidik ortamdaki oksijen indirgenme reaksiyonundaki elektrokatalitik aktiflikleri incelenmesi için, kompleksler Vulkan ve Nafyon ile desteklenerek hazırlanmış katalizörler ile modifiye edilmiş GCE elektrotlar hazırlanmıştır. Dinamik voltametrik ölçüm tekniklerinden DDE tekniği ile 2500 devir/dakika dönüş hızında oksijen gazı ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ sulu çözeltisi içerisindeki Linear Sweep Voltammetry (LSV) voltamogramları **Şekil 3.26**'te gösterilmektedir. $J_L=4.29 \text{ mA cm}^{-2}$ değeri ile Vulkan karbon destek malzeme içeren **BMBO-MPc** kodlu ftalosiyanin kompleksleri içeren katalizörler arasında **BMBO-Mn(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü en iyi limit difüzyon akım yoğunluğu değerine sahiptir. $E_o=0.43 \text{ V}$ değeri ile yine bu katalizörler arasında en iyi başlama potansiyeli değeri **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörüne aittir (**Şekil 3.26** ve **Tablo 3.5**).



Şekil 3.27. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **BMBO-MPc/FI/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

Fulleren karbon destek malzemesi içeren **BMBO-MPc** kodlu ftalosiyanin kompleksleri ile hazırlanan katalizörler arasında $J_L=4.20 \text{ mA cm}^{-2}$ ile **BMBO-CoPc/FI/Nf** katalizörü ve $E_o=0.44 \text{ V}$ değerleri ile **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü ön plana çıkmıştır (**Şekil 3.27** ve **Tablo 3.5**). Ayrıca $E_{1/2}$ değerleri karşılaştırıldığında yine **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün daha pozitif değerlere sahip olduğu görülmüştür. Böylece demir içeren katalizör **BMBO-MPc/FI/Nf** katalizörleri arasında daha üstün elektrokatalitik performans göstermiştir.



Şekil 3.28. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde a) **BMBO-MPc/GO/Nf**, b) **BMBO-MPc/G/Nf** ve c) **BMBO-MPc/Tm/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

Grafen Oksit, Grafen ve Timkal karbon destek malzemeleri içeren **BMBO-MPc** kodlu ftalosiyanın kompleksleri ile hazırlanan katalizörler arasında limit difüzyon akım yoğunluğu değerleri dikkate alındığında demir içeren katalizörlerin belirgin şekilde daha iyi katalitik etki gösterdikleri görülmektedir (Şekil 3.28 ve Tablo 3.5). Tablo 3.5'te görüldüğü üzere Grafen Oksit, Grafen ve Timkal karbon destek malzemeleri ile hazırlanan katalizörlerin E_o değerleri incelendiğinde demir metali içeren katalizörler daha iyi katalitik etki göstermiştir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf** için E_o=0.40 V, **BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf** E_o=0.58 V ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf** E_o=0.39 V olarak tespit edilmiştir.

Tablo 3.6. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli (E_{1/2}) parametrelerine göre **BMBO-Fe(OAc)Pc** kodlu ftalosiyanın kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

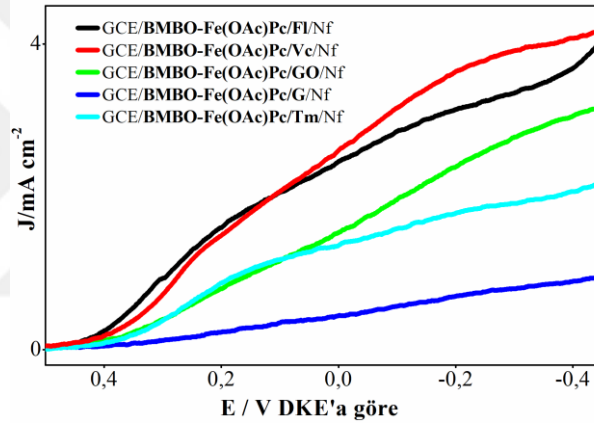
Katalizörler	E _o ^a V (DKE'a göre)	J _L ^b / mA cm ⁻²	E _{1/2} ^c / V (DKE'a göre)
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf	0.44	2.39 (1.40)	0.26 (-0.18)
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	0.43	2.39 (1.80)	0.24(-0.12)
BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf	0.40	1.68 (1.62)	0.18 (-0.22)
BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf	0.32	0.95	-0.03
BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf	0.39	1.37 (0.67)	0.24 (-0.15)

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.

Tablo 3.6'da **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörlerine ait daha büyük olan J_L limit akım yoğunluklarından açıkça anlaşılmaktadır ki; bu komplekslerin OİR için katalitik aktiviteleri, **BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf** kompleksine nazaran belirgin bir şekilde daha iyidir. Ayrıca, **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörlerine ait E_0 başlama potansiyelleri, **BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf** katalizörlerine kıyasla daha pozitif değerlere sahiptir. Bu gözlemler, ftalosiyanın komplekslerine ait moleküler yapının OİR kinetiği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.29. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Şekil 3.29'da, FI, VC, GO, G, Tm ve Nf ile desteklenmiş ve **BMBO-Fe(OAc)Pc** ile modifiye edilmiş GCE ile 2500 devir/dakika dönme hızında ve O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 sulu çözeltisinde kaydedilmiş LSV'leri göstermektedir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf** ile modifiye edilmiş camısı karbon elektrotların OİR performansları için yapılan analizler karşılaştırıldığında (**Şekil 3.29**), **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ($E_0=0.44$ V) modifiye katalizörünün E_0 başlama potansiyeli parametresine göre daha iyi OİR performansı verdiği görülmektedir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörünün ise $J_L=4.19$ mA cm⁻²

değerinin daha iyi olduğu tespit edilmiştir. **BMBO-Fe(OAc)Pc** kompleksinin **Fl**, **Vc**, **GO**, **G** ve **Tm** aktif karbon maddeleri içerisinde **Fl** ve **Vc** ile oluşturulan katalizörlerin daha iyi olmasının nedeni **BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörlerinde aktif karbon olarak kullanılan Fulleren ve Vulkan'ın katalitik aktivitelerinin diğer karbon malzemelerden daha iyi olmasından kaynaklanmaktadır. Söz konusu **Şekil 3.29**, katalizör tabaka yapısının katalitik performans üzerinde dikkate değer bir etkisi olduğunu da açıkça göstermektedir [208]. **BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** modifiye GCE üzerinde gerçekleşen OİR, diğer karbon maddeler ile modifiye GCE elektrotlara kıyasla daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmektedir. Açıkça anlaşılmaktadır ki, **BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörlerinin katalitik aktiviteleri **BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf**ye nazaran daha yüksektir (**Şekil 3.29** ve **Tablo 3.6**). **BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** temelli katalizörler için elde edilen katalitik parametreler (**BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf** için $J_L=3.79 \text{ mA cm}^{-2}$, $E_o=0.44 \text{ V}$ ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** için $J_L=4.19 \text{ mA cm}^{-2}$, $E_o=0.43 \text{ V}$) literatürdeki herhangi bir mononükleer MPc kompleksine göre dikkate değer daha iyi bir katalitik aktiviteyi işaret etmektedirler [208].

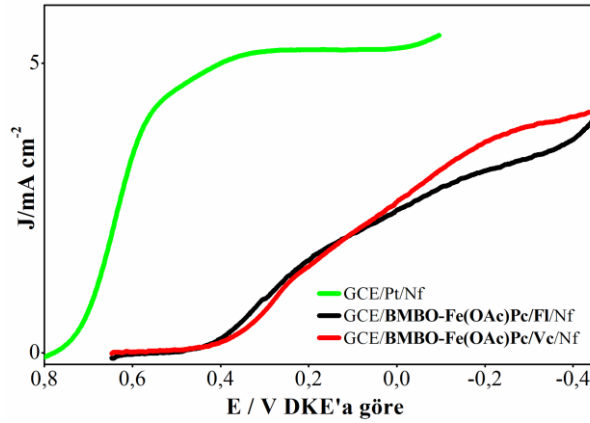
Tablo 3.7. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **Pt/Vc/Nf** katalizörü, **BMBO-Fe(OAc)Pc** kodlu ftalosiyanın kompleksleriyle farklı karbon malzemeler **Fulleren** ve **Vulkan** ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	$E_o^a \text{ V}$ (DKE'a göre)	$J_L^b / \text{mA cm}^{-2}$	$E_{1/2}^c / \text{V}$ (DKE'a göre)
Pt/Vc/Nf	0.75	5.22	0.62
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	0.43	2.39 (1.80)	0.24 (-0.12)
BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf	0.44	2.39 (1.40)	0.26 (-0.18)

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm^{-2} değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.

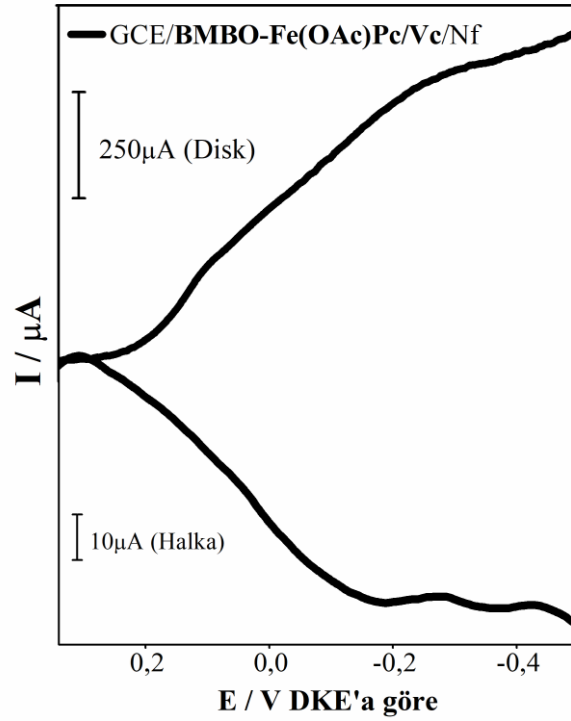


Şekil 3.30. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **Pt/Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Şekil 3.30'de Fulleren, Vulkan ve Nafyon ile desteklenmiş ve **BMBO-Fe(OAc)Pc** ile modifiye edilmiş GCE ile 2500 devir/dakika dönme hızında ve O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ sulu çözeltisinde kaydedilmiş LSV'leri görülmektedir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile elde edilen elektrokatalitik test performansları **Pt/Vc/Nf** modifiye elektrodu ile elde edilmiş katalitik performans ile kıyaslanmıştır. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörlerinin umut verici katalitik aktiviteleri asidik ortamdaki oksijen indirgenme reaksiyonu için çok önemlidir. PEMFC pil sistemlerinde katalizör olarak kullanılabilen Platin metali ile bu katalizörlerin bazik ortamda oksijen indirgenmesi reaksiyonu için elektrokatalitik aktiflikleri ölçülerek **Şekil 3.30**'de karşılaştırılmıştır. Mononükleer **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörlerinin başlama potansiyelleri arasında az bir farklılık söz konusudur **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün başlama potansiyeli $E_0=0.44$ V iken **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü için bu değer $E_0=0.43$ V'dur. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün ilk yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}=0.26$ V olarak tespit edilmiş ve daha pozitifdir, **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörünün ilk yarı dalga potansiyeli ise $E_{1/2}=0.24$ V olarak görülmektedir (**Tablo 3.7**). Ayrıca **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörünün toplam limit difüzyon akım yoğunluğu $J_L=4.19$ mA cm⁻² değeri **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün $J_L=3.79$ mA cm⁻² değerine göre daha yüksektir (**Tablo 3.7**).

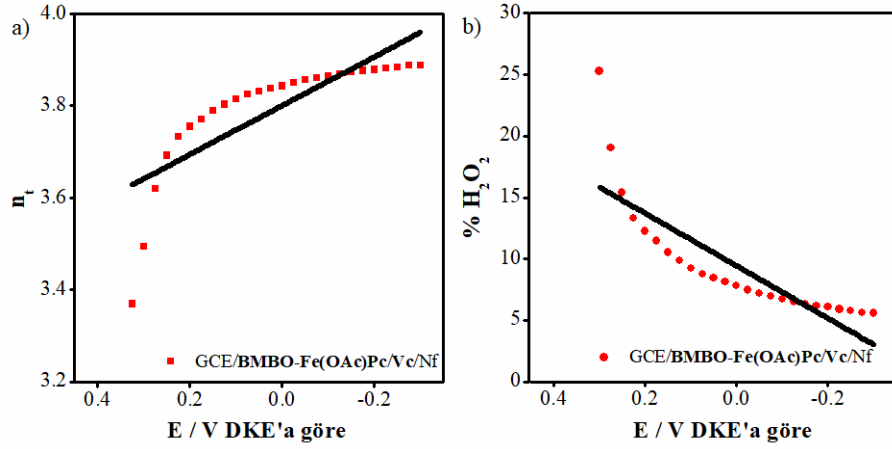
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik aktiviteleri **Pt/Vc/Nf** ($E_0=0.75$ V $J_L=5.22$ mA cm⁻²) katalizörünün göstermiş olduğu elektrokatalitik aktiviteye, başlama potansiyellerine göre yakın olmamakla beraber limit difüzyon akım yoğunluğu göz önünde bulundurulduğunda yakın olduğu görülmektedir (**Şekil 3.30** ve **Tablo 3.7**). **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörleri göstermiş oldukları daha iyi elektrokatalitik aktivite nedeniyle diğer karbon malzemeleri içeren katalizörlere göre bir adım öne çıkmışlardır.

Oksijen indirgenme reaksiyonu, tek basamakta dört elektronlu indirgenmeyle su ürünü vermek üzere oluşabildiği gibi, önce iki elektron aktarımı ile hidrojen peroksit ara ürünü sonra da buradan suyun iki elektron aktarımı ile oluştuğu iki basamaklı indirgenmesi ile de oluşabilir. Yakıt pili uygulamalarında tercih edilen dört elektronlu bir olay üzerinden suyun oluşmasıdır. Bu nedenle, aktarılan toplam elektron sayısı n_t 'nin ve oluşuyorsa hidrojen peroksit yüzdesinin belirlenmesi gereklidir. Potansiyele bağlı olarak n_t ve oluşan yüzde hidrojen peroksit miktarı %H₂O₂ değerleri eşitlikler **1.21** ve **1.22** kullanılarak belirlenmiştir. **1.21** ve **1.22** nolu eşitliklerde; N , I_D , ve I_R sırasıyla toplama etkinliği, disk akımı ve halka akımıdır. Çalışmamızda değişik **BMBO-MPc** bileşikleriyle modifiye edilmiş farklı karbon madde elektrotların DHDE polarizasyon eğrileri, modifiye camı karbon disk ve DKE'ye göre 0.95 V sabit potansiyelde polarize edilen platin halka elektrotlar ile elde edildi.



Şekil 3.31. Elektrokatalitik O₂ için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** modifiye dönen (2500 devir/dak) camı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s⁻¹).

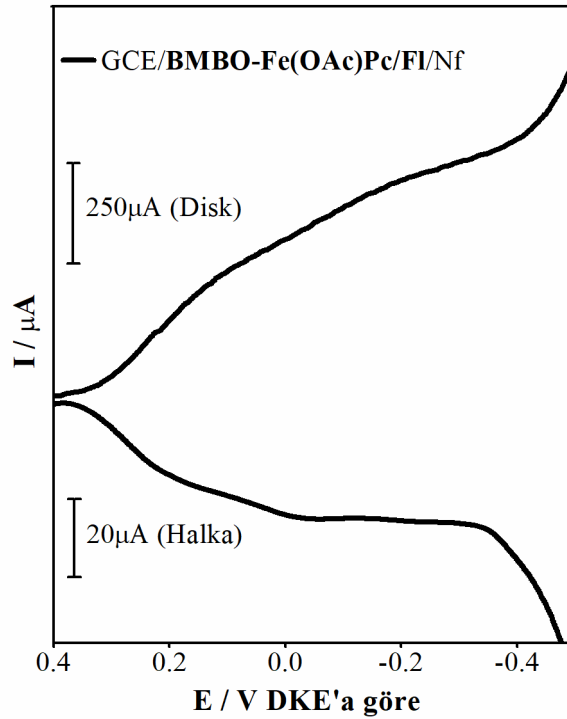
O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözelti ortamında **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü ile modifiye edilmiş DHDE (Dönen Halka Disk Elektrot)'de bulunan platin ring ve camı karbon disk ile eş zamanlı iki potansiyostat kullanılarak elde edilen polarizasyon eğrileri **Şekil 3.31**'de görülmektedir. Elde edilen polarizasyon eğrilerinden seçilen potansiyel değerlerine karşılık okunan akım miktarlarından eşitlikler **1.21** ve **1.22** kullanılarak seçili potansiyel değerlerindeki transfer edilen toplam elektron sayıları ve bu potansiyellerdeki oluşan yüzde hidrojen peroksit miktarları hesaplanmış ve **Şekil 3.32**'da gösterilmiştir.



Şekil 3.32. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **a)** BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf modifiye elektrot için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi **b)** BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf modifiye elektrot için oluşan %H₂O₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{\text{halka}} = 0.95$ V DKE'ye göre).

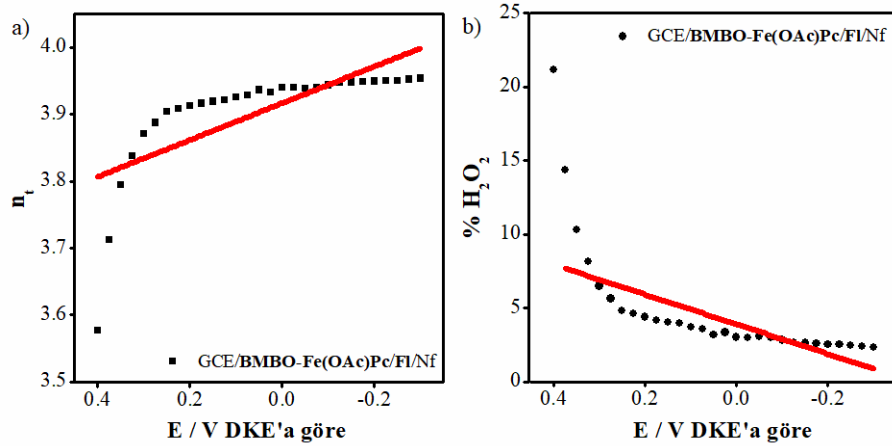
Transfer edilen elektron sayısı n_t ve oluşan %H₂O₂ değerleri eşitlikler **1.21** ve **1.22** kullanılarak **Şekil 3.31**'de görülen DHDE polarizasyon eğrilerinden belirlenmiştir. **Şekil 3.32a** ve **b**'de BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf katalizörü ile gerçekleştirilen asit ortamındaki oksijen indirgenme reaksiyonu sırasında transfer edilen toplam elektron sayılarının (kırmızı kareler) ve oluşan hidrojen peroksit miktarlarının (kırmızı daireler) potansiyelle değişimi görülmektedir. **Şekil 3.32a** ve **Şekil 3.34a**'da görülen siyah ve kırmızı doğrular sırasıyla vulkan ve fulleren malzemelerin benzer çalışma aralığındaki elektrokatalitik aktivite üzerindeki etkisini ortaya koymak için kullanılmıştır. **Şekil 3.34a**'daki doğrunun eğiminin **Şekil 3.32a**'daki doğrunun eğiminden düşük olması fulleren malzeme ile gerçekleşen OİR'deki elektron transfer mekanizması yöneliminin daha fazla oranda dört elektronlu mekanizmaya olduğunu göstermiştir. **Şekil 3.32a**'da görüldüğü üzere toplam transfer edilen elektron sayısının **3.45** ile **3.90** arasında değişmesi gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonunun, ikişer elektronlu oksijenin önce hidrojen peroksit indirgenip sonra suya indirgenmesi yerine, yüksek oranda dört elektron transferi ile gerçekleşerek oksijenin suya tek basamakta indirgendiğini göstermektedir. Oluşan hidrojen peroksit miktarının **%5** ile **%15** arasında olması oksijenin suya büyük oranda tek basamakta indirgendiğini desteklemektedir. %H₂O₂ değerlerindeki azalma yan ürün olarak oluşan hidrojen peroksitin

suya indirgendigini göstermektedir (Şekil 3.32b).



Şekil 3.33. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf** modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s⁻¹).

1.21 ve 1.22 nolu eşitliklerde; N , I_D , ve I_R sırasıyla toplama etkinliği, disk akımı ve halka akımıdır. Çalışmamızda değişik **BMBO-MPc** bileşikler ile modifiye edilmiş farklı karbon madde elektrotların DHDE polarizasyon eğrileri, modifiye camısı karbon disk ve DKE'ye göre 0.95 V sabit potansiyelde polarize edilen platin halka elektrotlar ile elde edildi. Burada en yüksek katalitik aktivite gösterdiği düşünülen **BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf** ile modifiye edilmiş, modifiye camısı karbon disk elektrot için elde edilen LSV ölçümü örnek olarak gösterilmiştir (Şekil 3.33). Bu polarizasyon eğrileri, OİR sırasında oluşan hidrojen peroksit oluşumunun katkısının ve transfer edilen elektron sayısının belirlenmesini sağlamaktadır. Şekil 3.34'te görüldüğü gibi, **BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf** modifiye elektrotla elde edilen veriler ışığında, **BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf** katalizörü için toplam transfer edilen elektron sayısı ve oluşan %H₂O₂ miktarı hesaplanmıştır.

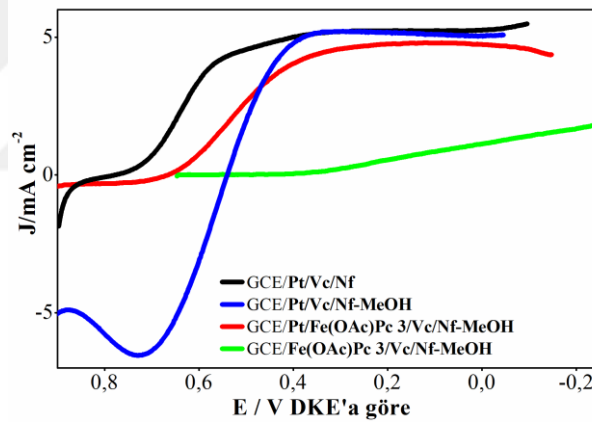


Şekil 3.34. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **a)** **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** modifiye elektrot için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi **b)** **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** modifiye elektrot için oluşan %H₂O₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{\text{halka}} = 0.95$ V DKE'ye göre).

Transfer edilen elektron sayısı n_t ve oluşan %H₂O₂ değerleri eşitlikler **1.21** ve **1.22** kullanılarak **Şekil 3.33**'da görülen DHDE polarizasyon eğrilerinden belirlenmiştir. **Şekil 3.34a** ve **Şekil 3.34b** en iyi katalitik aktiflik gösteren **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** modifiye katalizör için elde edilmiştir. **Şekil 3.33**'da görüldüğü üzere ikinci indirgenme dalgası boyunca n_t değeri $E = 0.20$ V'dan sonra aşırı gerilimin arttırılmasıyla hafif artış göstermekte ve **3.94** değerine ulaşmaktadır. Analiz sırasında uygulanan potansiyel negatif yönde ilerledikçe analiz süresince oluşan % H₂O₂ miktarı azalmaya başlamış ve üretilen H₂O₂ suya indirgenmiştir (%4 H₂O₂ ve %96 H₂O). Mutlak halka akımındaki artış hidrojen peroksit oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir (**Şekil 3.34b**). Birinci dalga boyunca küçük miktarda oluşan hidrojen peroksit miktarı ana reaksiyon yanında daha küçük oranda ikişer elektronlu iki basamaklı oksijenin önce hidrojen peroksite indirgenip daha sonra suya indirgendiği reaksiyon mekanizmasında varlığını göstermektedir. Ancak bu iki basamaklı mekanizma ile gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu tek basamaklı oksijen indirgenme reaksiyonuna göre daha küçük bir oranda gerçekleşmektedir. Yan ürün olarak birinci basamakta oluşan hidrojen peroksitin ikinci dalga sırasında suya indirgenmesi iki basamaklı mekanizmanın varlığını doğrulamaktadır. Ayrıca, disk akımı ikinci dalganın ortaya çıkışı sırasında artış gösterirken, mutlak halka akımı da eş zamanlı olarak azalmaktadır (**Şekil**

3.34b). Transfer edilen toplam elektron sayıları ve oluşan hidrojen peroksit miktarlarına bakıldığında asidik ortamda gerçekleştirilen oksijen indirgenme reaksiyonunun yüksek oranda dört elektronlu tek basamakta gerçekleştiği görülmektedir.

BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf katalizörünün yarı dalga potansiyellerinin daha pozitif değerlerde olması, başlama potansiyelinin daha pozitifte olması nedeniyle toplam transfer edilen elektron sayısı **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörüne göre daha fazladır (**Şekil 3.32a** ve **Şekil 3.34a**). Analiz sırasında dolayısıyla oluşan % H_2O_2 miktarı da ters orantılı olarak **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü için daha azdır. Bu nedenle **Şekil 3.32b** ve **Şekil 3.34b** kıyaslandığında 0.2 V ile -0.2 V aralığında **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü için oluşan % H_2O_2 miktarı %5 değerinin üzerinde iken **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü ile oluşan % H_2O_2 miktarı %5 değerinin altındadır.



Şekil 3.35. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde; metanolsüz ortamda **Pt/Vc/Nf** ve metanol varlığında **Pt/Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** ve **Pt/BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s^{-1}).

DMFC uygulamaları için önemli sorunlardan birisi, katot elektrotta kullanılan Platinin polimer elektrolit zar aracılığıyla anottan katoda geçen metanolün yükseltgenmesi sırasında yüzey karakterizasyonun bozulması olmuştur [208]. Bu durumda Pt yüzeyi tamamen bloke olur ve aktivitesi oldukça düşer. Pt kullanımı yerine potansiyel limit difüzyon akımı bölgesine ulaşıncaya kadar metanol varlığından etkilenmeyen, soy olmayan metal esaslı yeni bir katot katalizörünün geliştirilmesi ile ilgili çalışmalar dikkat çekici olmaktadır. Grubumuz

tarafından yapılan çalışmalar ftalosiyanın esaslı katalizörlerin bu özellikleri sağladıklarını göstermektedir. Bu sebeple PEMFC çalışma ortamına benzer şartlarda katalitik performansını incelediğimiz, camı karbon çalışma elektroduna modifiye edilmiş, **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** esaslı katalizörün metanol toleransı da belirlenmiş ve Pt esaslı katalizörünkiyle karşılaştırılmıştır (**Şekil 3.35**) [208].

BMBO-Fe(OAc)Pc kompleksleri içeren katalizörlerin metanole karşı toleranslarının platine nazaran çok daha iyi olduğu **Şekil 3.35**'de görülmektedir. OİR'deki katalitik etki metanol ortamında **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü için E_0 başlangıç potansiyelinin daha negatif değerde olmasından dolayı metanol ortamındaki **Pt/Vc/Nf** katalizörü daha iyi katalitik etki göstermektedir. Fakat **Pt/Vc/Nf** esaslı elektrotta OİR'nin polarizasyon eğrisi, elektrolit sistemindeki 1.0 M metanol derişiminden etkilenmiştir. Elektrolitteki 1.0 M metanol varlığı, platin modifiye GCE için oksijen indirgenme potansiyelinin negatif değerlere doğru kaymasına sebep olmuştur. Geniş bir potansiyel aralığı boyunca metanolün oksidasyonu gözlenmiş, böylece **Pt** esaslı katalizörün OİR için katalitik aktifliği, DKE'a göre 0.60-0.90 V potansiyel aralığı boyunca metanol tarafından tamamiyle kesintiye uğratılmıştır. Bu nedenlerle **Pt/BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü hazırlanarak metanol ortamındaki OİR'deki performansı belirlenmiştir. Metanol ortamında **Pt/BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü **Pt/Vc/Nf** katalizörü ile karşılaştırılmıştır. **Şekil 3.35**'de görüldüğü gibi, **Pt/BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörünün metanol toleransı **Pt/Vc/Nf** katalizörüne göre daha iyidir. Metanol ortamında **Pt/BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörünün OİR katalitik test sonucunun metanolsüz ortamda test edilmiş **Pt/Vc/Nf** katalizörünün katalitik sonucuna yakın olduğu **Şekil 3.35**'de görülmektedir. **Pt/BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü için methanol zehirlenmesi tespit edilmemiştir.

3.5.3.3. BMBO-MPc kodlu kompleksler içeren katalizörlerin bazik ortamda oksijen indirgenme reaksiyonları (OİR)

DDE voltametri ölçümleri 20 °C sıcaklıkta ve 0.005 Vs⁻¹ potansiyel tarama hızı ile oksijen gazı ile doyurulmuş 0.1 M KOH sulu çözeltisinde modifiye GCE (5 mm çapında) ile 2500 devir/dakika dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca değişik elektrot dönüş hızlarıyla da (100-2500 devir/dakika) ölçümler alınmıştır.

DHDE ölçümlerinde 5.61 mm çapında camı karbon disk elektrot ile toplama etkinliği %37 olan platin halka elektrottan oluşan bir elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Söz konusu ölçümler, 20 °C sıcaklıkta ve oksijen gazı ile doyurulmuş 0.1 M potasyum hidroksit sulu çözeltisinde modifiye GCE (5 mm çapında) ile 100-2500 devir/dakika dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sırasında karbon disk elektrot 0.005 Vs⁻¹ potansiyel tarama hızı ile polarize edilirken, platin halka elektrodun potansiyeli ise DKE'ye karşı 0.95 V değerinde sabit tutuldu. Disk ve halka elektroda ait ölçülen akım yoğunluklarından faydalanılarak transfer edilen toplam elektron sayısı ve oluşan hidrojen peroksit veya su yüzdesi belirlendi [210].

BMBO-MPc kodlu ftalosiyanın bileşiklerinin oksijen indirgenme reaksiyonundaki (OİR) elektrokatalitik aktiflikleri incelenmesi için Vc, Fl, GO, G, Tm ve Nf ile desteklenmiş ve katalizörler ile modifiye edilmiş GCE elektrotlar hazırlanmıştır. Dinamik voltametrik ölçüm tekniklerinden dönen disk voltametrisi (DDE) tekniği ile 2500 devir/dakika dönüş hızında oksijen gazı ile doyurulmuş 0.1 M KOH sulu çözeltisi içerisindeki LSV'leri Şekil 3.36, Şekil 3.37, Şekil 3.38 ve Şekil 3.39'de gösterilmektedir. OİR için katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için E_o, J_L ve E_{1/2} parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmış ve **Tablo 3.8** ve **Tablo 3.9** özetlenmiştir.

Tablo 3.8. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **BMBO-MPc** kodlu ftalosiyanin kompleksleri ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E_o^a V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	-0.04	7.30	-0.18
BMBO-CoPc/Vc/Nf	-0.11	5.76	-0.26
BMBO-Mn(OAc)Pc/Vc/Nf	-0.08	3.42	-0.27
BMBO-NiPc/Vc/Nf	-0.13	4.80	-0.30
BMBO-ZnPc/Vc/Nf	-0.19	3.60	-0.39
BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf	-0.03	6.79	-0.17
BMBO-CoPc/Fl/Nf	-0.06	5.11	-0.17
BMBO-Mn(OAc)Pc/Fl/Nf	-0.09	5.82	-0.29
BMBO-NiPc/Fl/Nf	-0.14	4.67	-0.34
BMBO-ZnPc/Fl/Nf	-0.13	4.60	-0.36
BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf	-0.03	4.65	-0.17
BMBO-CoPc/GO/Nf	-0.06	4.32	-0.17
BMBO-Mn(OAc)Pc/GO/Nf	-0.12	3.23	-0.23
BMBO-NiPc/GO/Nf	-0.18	2.34	-0.33
BMBO-ZnPc/GO/Nf	-0.11	2.75	-0.24
BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf	-0.15	3.04	-0.32
BMBO-CoPc/G/Nf	-0.14	3.03	-0.32
BMBO-Mn(OAc)Pc/G/Nf	-0.20	2.04	-0.36
BMBO-NiPc/G/Nf	-0.22	1.02	-0.33
BMBO-ZnPc/G/Nf	-0.19	1.30	-0.38
BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf	-0.08	4.97	-0.25
BMBO-CoPc/Tm/Nf	-0.13	4.38	-0.25
BMBO-Mn(OAc)Pc/Tm/Nf	-0.13	3.12	-0.27
BMBO-NiPc/Tm/Nf	-0.13	4.29	-0.30
BMBO-ZnPc/Tm/Nf	-0.15	3.89	-0.36

^a Akım yoğunluğunun -0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

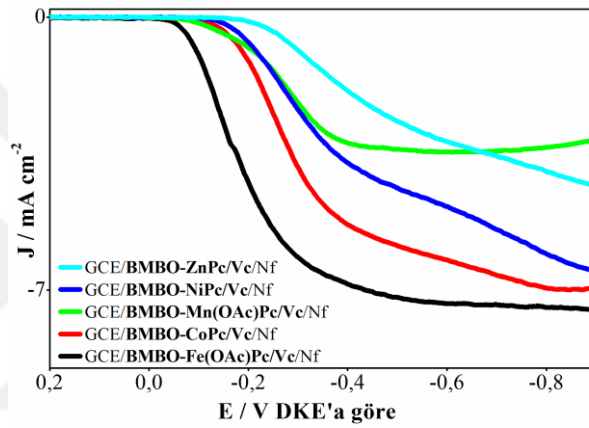
^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.

Yapılan araştırmalara göre, metal ftalosiyaninler eşliğinde oksijenin elektrokatalitik indirgenmesi bir tür redoks kataliz işlemi şeklinde gerçekleşir ve bu sırada redoks aktif merkez metal iyonlarının redoks potansiyeli ve oksijen bağlama kabiliyeti kritik bir rol oynar. Ftalosiyanin halkasının merkezindeki metal iyonu, oksijeninin adsorpsiyonu sırasında oksijen molekülü tarafından yükseltgenir, bu sırada oksijen de indirgenir.

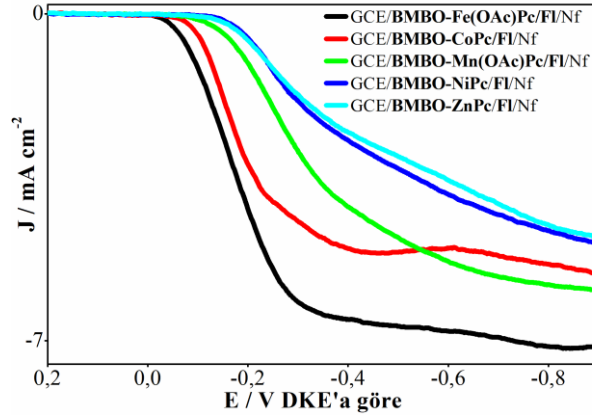
Benzer karbon destek malzeme içeren katalizörler arasında yapılan karşılaştırmada redoks aktif metal merkezi içeren **BMBO-Fe(OAc)/C/Nf**, **BMBO-CoPc/C/Nf** ve **BMBO-Mn(OAc)/C/Nf** katalizörlerinin; E_o , J_L ve $E_{1/2}$ parametreleri redoks aktif olmayan metal

merkezi bulunan **BMBO-NiPc/C/Nf** ve **BMBO-ZnPc/C/Nf** katalizörlerine göre daha iyidir (**Tablo 3.8**). Ancak, sadece karbon temelli malzeme ve polimerik bağlayıcı ile oluşturulan katalizörler ve redoks inaktif metal merkezi içeren ftalosiyeninler ile hazırlanan katalizörler karşılaştırıldığında ise, **BMBO-NiPc/C/Nf** ve **BMBO-ZnPc/C/Nf** katalizörlerinin daha pozitif E_0 değerlerine sahip olmaları, dolayısıyla daha iyi katalitik etki göstermeleri bu katalizörlerdeki ftalosiyenin komplekslerinin sağladığı elektrokatalitik etkiden kaynaklanmaktadır.



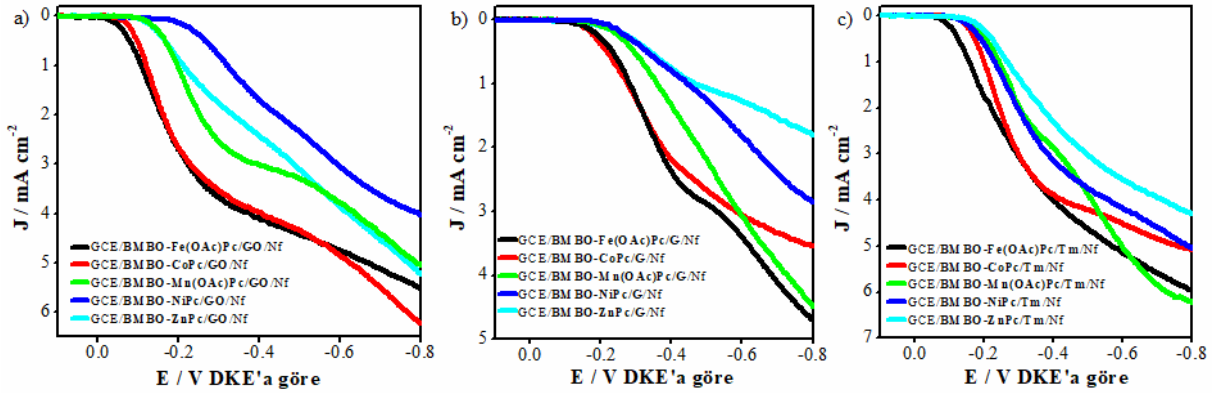
Şekil 3.36. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **BMBO-MPc/Vc/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika $M=Fe(OAc)$, Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

BMBO-MPc Kodlu ftalosiyenin komplekslerinin bazik ortamdaki OİR'deki elektrokatalitik aktiflikleri incelenmesi için, kompleksler Vulkan ve Nafyon ile desteklenerek hazırlanmış katalizörler ile modifiye edilmiş GCE elektrotlar hazırlanmıştır. Dinamik voltametrik ölçüm tekniklerinden DDE tekniği ile 2500 devir/dakika dönüş hızında oksijen gazı ile doyurulmuş 0.1M KOH sulu çözeltisi içerisindeki LSV voltamogramları Şekil 3.36'te gösterilmektedir. **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** katalizörünün limit difüzyon akım yoğunluğu $J_L=7.30 \text{ mA cm}^{-2}$ değeri ile Vulkan karbon destek malzeme içeren **BMBO-MPc** kodlu ftalosiyenin kompleksleri içeren katalizörler arasında görülen en yüksek değerdir. Buna rağmen **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** katalizörünün $E_0=-0.04 \text{ V}$ değeri bu katalizörler arasında görülen en pozitif değer olarak tespit edilmiştir. Yine **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** katalizörünün $E_{1/2}=-0.18 \text{ V}$ değerleri diğer katalizörlere göre öne çıkmaktadır (**Tablo 3.8**).



Şekil 3.37. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **BMBO-MPc/FI/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni).

Şekil 3.37’da görüldüğü üzere fulleren karbon destek malzemesi içeren **BMBO-MPc** kodlu ftalosiyanın kompleksleri ile hazırlanan katalizörler arasında daha pozitifte yakın $E_o = -0.03$ V, ve $E_{1/2} = -0.17$ V değerleri ve $J_L = 6.79$ mA cm⁻² limit difüzyon akım yoğunluğu ile **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü oldukça iyi katalitik etki göstermiştir. Ayrıca redoks aktif metal merkezi içeren **BMBO-CoPc/FI/Nf** $J_L = 5.11$ mA cm⁻² ve **BMBO-Mn(OAc)/FI/Nf** $J_L = 5.82$ mA cm⁻² katalizörleri de yüksek limit difüzyon akım yoğunluğu değerlerine sahiptir (**Tablo 3.8**).



Şekil 3.38. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde a) **BMBO-MPc/GO/Nf**, b) **BMBO-MPc/G/Nf** ve c) **BMBO-MPc/Tm/Nf** modifiye camsi karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

BMBO-MPc/GO/Nf, **BMBO-MPc/G/Nf** ve **BMBO-MPc/Tm/Nf** katalizörleri arasında demir metali içeren katalizörlerin limit difüzyon akım yoğunluğu değeri bakımından diğer katalizörlere üstün oldukları görülmektedir. Başlama potansiyeli değerleri arasında bir kıyaslama yapıldığında ise kobalt metali içeren katalizörler öne çıkmaktadır (**Şekil 3.38** ve **Tablo 3.8**).

Tablo 3.9. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **BMBO-Fe(OAc)Pc** kodlu ftalosiyanın kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E_o^a V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf	-0.03	6.79	-0.17
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	-0.04	7.30	-0.18
BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf	-0.03	4.65	-0.17
BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf	-0.15	3.04	-0.32
BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf	-0.08	4.97	-0.25

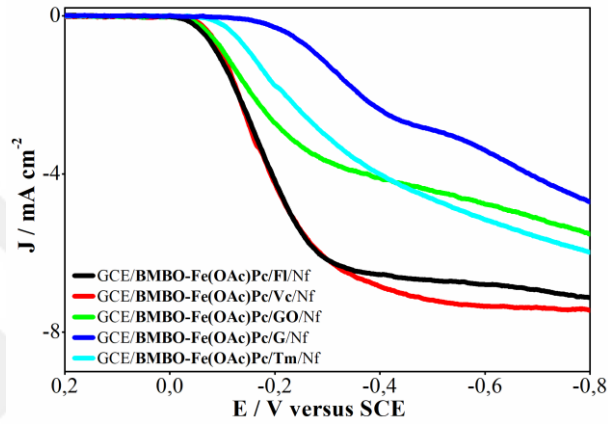
^a Akım yoğunluğunun -0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.

BMBO-MPc kodlu ftalosiyanın kompleksleri ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin bazik ortamda gerçekleşen OİR sonucu elde edilen elektrokatalitik

performansları incelendiğinde **BMBO-Fe(OAc)Pc** kodlu ftalosiyanın kompleksi içeren katalizörlerin katalitik performanslarının daha iyi olduğu görülmüş ve bu nedenle **BMBO-Fe(OAc)Pc** kodlu ftalosiyanın kompleksi içeren katalizörlerin elektrokatalitik performanslarını gösteren DDE polarizasyon eğrileri **Şekil 3.39**'da gösterilerek, elektrokatalitik aktiviteyi belirleyen parametreler E_0 , J_L ve $E_{1/2}$ **Tablo 3.9**'da kıyaslanmıştır.



Şekil 3.39. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **BMBO-Fe(OAc)FI/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)G/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Tm/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Şekil 3.39 ve **Tablo 3.9**'da modifiye edilmiş camısı karbon elektrotların **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)G/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Tm/Nf** katalizörleri ile bazik ortamda elde edilen OİR performansları karşılaştırılmıştır. **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü $J_L=7.30 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $E_{1/2}=-0.18 \text{ V}$ değerleri ile demir içeren katalizörler arasında daha iyi katalitik etki göstermiştir. **BMBO-Fe(OAc)FI/Nf** katalizörü ise sahip olduğu $E_0=-0.03 \text{ V}$ değeri ile diğer önemli bir katalizör olarak dikkat çekmektedir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörüne ait daha iyi katalitik etkinin nedeni katalizörde bulunan Fulleren karbon destek malzemesinden ileri gelmektedir. Bu katalizörlerde farklılık olarak bulunan karbon destek malzemelerin göstermiş olduğu farklı katalitik etki ve katkılar nedeniyle, bu katalizörler, **BMBO-Fe(OAc)Pc** ftalosiyanın kompleksi içermelerine rağmen farklı katalitik performanslar göstermişlerdir. **Şekil 3.39** katalizör tabaka yapısının katalitik performans üzerindeki dikkate değer bir etkisi olduğunu da açıkça göstermektedir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-**

Fe(OAc)/Vc/Nf katalizörlerinin yüksek katalitik aktivite göstermeleri aktif karbon destek malzemeleri Fulleren ve Vulkan'ın iyi katalitik kabiliyetlerinden kaynaklanmaktadır. Yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu için **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün DHDE polarizasyon eğrileri yardımı ile reaksiyon sırasında transfer edilen toplam elektron sayısı ve oluşan hidrojen peroksit yüzdeleri hesaplanmıştır.

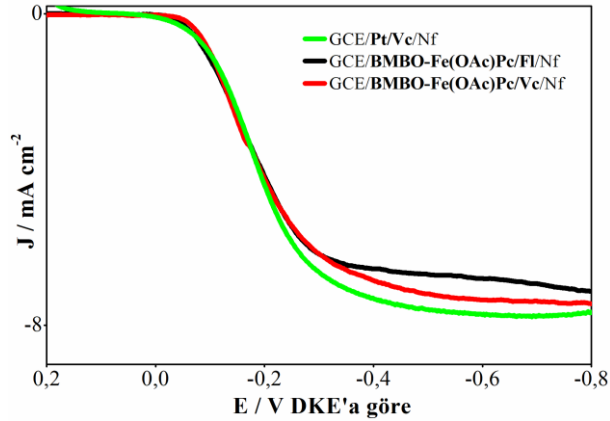
Tablo 3.10. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre Pt/Vc/Nf katalizörü, **BMBO-Fe(OAc)Pc** kodlu ftalosiyanın kompleksleriyle farklı karbon malzemeler **Fulleren** ve **Vulkan** ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E_o^a V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
Pt/Vc/Nf	-0.02	7.74	-0.17
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	-0.04	7.30	-0.18
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf	-0.03	6.79	-0.17

^a Akım yoğunluğunun -0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.

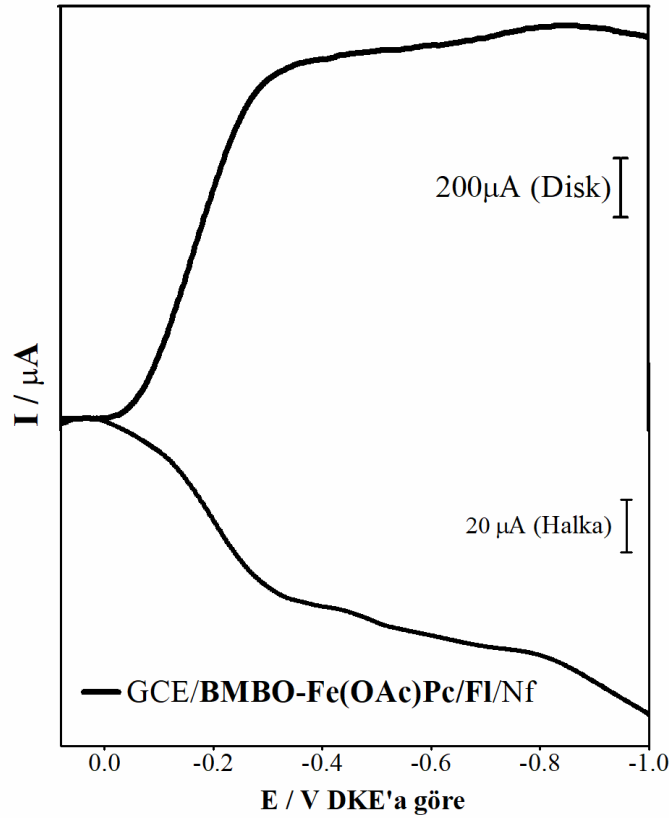


Şekil 3.40. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **Pt/Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf ve **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** katalizörlerinin umut verici katalitik aktiviteleri Çinko Hava (Zn hava) pil sistemlerindeki oksijen indirgenme reaksiyonu açısından çok önemlidir. Çinko Hava (Zn hava) pil sistemlerinde katalizör olarak

kullanılabilen Platin metali ile oluşturulan **Pt/Vc/Nf** katalizörü ile bu katalizörlerin bazik ortamda oksijen indirgenmesi reaksiyonu için elektrokatalitik aktiflikleri ölçülerek **Şekil 3.40**'da karşılaştırılmıştır. Mononükleer **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik aktiviteleri arasında az bir farklılık söz konusudur; **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün yarı dalga potansiyeli pozitifte daha yakındır ve **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** katalizörünün limit difüzyon akım yoğunluğu biraz daha iyidir. **Şekil 3.40**'da görüldüğü üzere **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün biraz daha iyi olan elektrokatalitik aktivitesi Fulleren karbon siyah malzemesinin Vulkana göre daha iyi katalitik etki göstermesinden kaynaklanmaktadır. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik aktiviteleri **Pt/Vc/Nf** katalizörünün göstermiş olduğu elektrokatalitik aktiviteye yakındır (**Şekil 3.40** ve **Tablo 3.10**). **Şekil 3.40**'da'da Fulleren, Vulkan ve Nafyon ile desteklenmiş ve **BMBO-Fe(OAc)Pc** ile modifiye edilmiş GCE ile 2500 devir/dakika dönme hızında ve O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH sulu çözeltisinde kaydedilmiş LSV'leri görülmektedir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile elde edilen elektrokatalitik test performansları **Pt/Vc/Nf** modifiye elektrodu ile elde edilmiş katalitik performans ile kıyaslanmıştır. $J_L=7.30 \text{ mA cm}^{-2}$ değerlerine sahip **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizöründen ($J_L=6.79 \text{ mA cm}^{-2}$) daha yüksek J_L değerine sahiptir ve **Pt/Vc/Nf** ($J_L=7.74 \text{ mA cm}^{-2}$) katalizörüne J_L parametresi ile yaklaşmıştır. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü ise sahip olduğu daha pozitif $E_o=-0.03 \text{ V}$ ve $E_{1/2}=-0.17 \text{ V}$ değerleri ile **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** ($E_o=-0.04 \text{ V}$ ve $E_{1/2}=-0.18 \text{ V}$) katalizörüne göre **Pt/Vc/Nf** ($E_o=-0.02 \text{ V}$ ve $E_{1/2}=-0.17 \text{ V}$) katalizörüne daha yakın elektrokatalitik aktivite göstermiştir (**Tablo 4.50**).

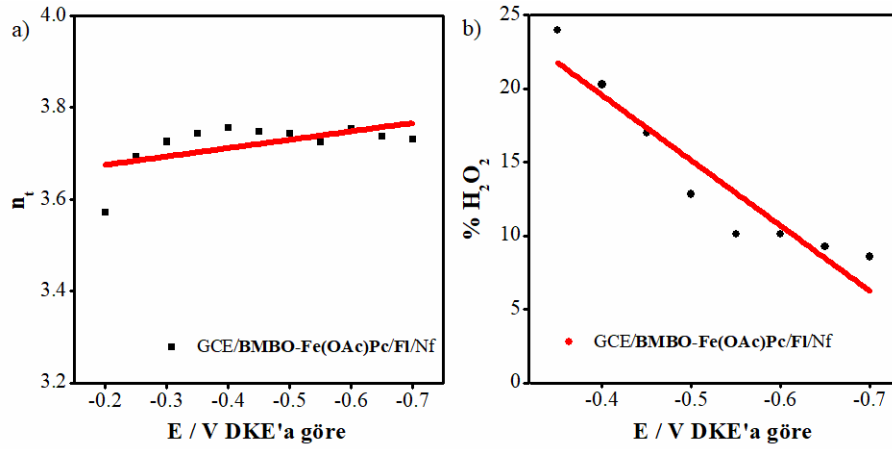
Pt/Vc/Nf katalizörüne yakın elektrokatalitik aktivite gösteren **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** katalizörleri **Pt/Vc/Nf** katalizörüne alternatif olarak metal hava pil sistemlerinde kullanılabilirler. Özellikle **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** katalizörü göstermiş olduğu iyi elektrokatalitik aktivite nedeniyle bir adım daha ön plana çıkmaktadır.



Şekil 3.41. Elektrokatalitik O₂ için O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde **BMBO-Fe(OAc)/FI/Nf** modifiye dönen (2500 devir/dak) camı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s⁻¹).

DHDE teknikleri ile elde edilen tüm sonuçların bir arada karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi sonucunda; en iyi katalitik aktiflik, **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** modifiye katalizör için elde edilmiştir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün sahip olduğu yüksek $J_L=6.79 \text{ mA cm}^{-2}$ limit difüzyon akım yoğunluğu, $E_o=-0.03 \text{ V}$ ve $E_{1/2}=-0.17 \text{ V}$ değerleri göz önüne alındığında diğer mono farklı karbon substitüe **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)/GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)/G/Nf** ve **BO-Fe(OAc)/Tm/Nf** katalizörlerine göre O₂ performansının çok daha iyi olduğu görülmektedir (Şekil 3.39 ve Tablo 3.9). Özellikle **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü göstermiş olduğu daha iyi elektrokatalitik aktivite nedeniyle bir adım daha öne çıkmaktadır. Dolayısıyla, **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü ile O₂ için O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde elektrokatalitik aktivitesini belirlemek amacıyla disk ve platin halka elektrotlar yardımı ile kaydedilmiş DHDE

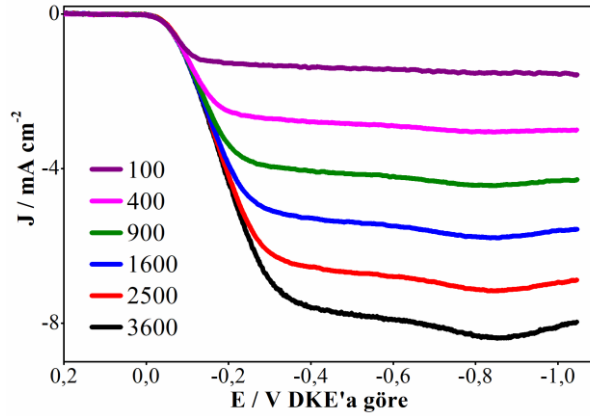
polarizasyon eğrileri Şekil 3.41’te gösterilmiştir.



Şekil 3.42. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde a) **BMBO-Fe(OAc)/FI/Nf** modifiye elektrot için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi b) **BMBO-Fe(OAc)/FI/Nf** modifiye elektrot için oluşan $\%H_2O_2$ miktarının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{halka} = 0.95$ V DKE’ye göre).

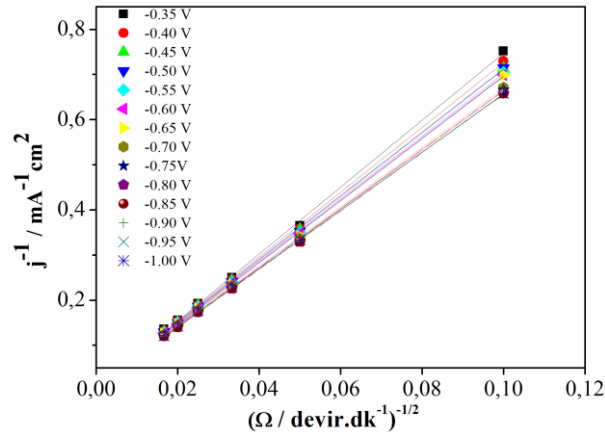
BMBO-MPc komplekslerini içeren camı karbon katalizörler arasında en iyi katalitik aktiflik özelliği gösteren **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü eşliğinde gerçekleşen OİR sırasında farklı potansiyelerde aktarılan toplam elektron sayısı eşitlikler 1.21 ve 1.22 yardımıyla hesaplanmıştır. Şekil 3.42 bazik elektrolit ortamında transfer edilen toplam elektron sayısının $n_t=3.8$ ’e yakın olduğunu (DKE’ye göre -0.7 V potansiyel aralığındaki n_t değerleri; **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü için 3.75’dir) ve oluşan $\%H_2O_2$ miktarını $\%8$ göstermektedir.

Koutecky-Levich grafiğindeki eğim yardımı ile ve eşitlik 3.3 kullanılarak katalizörlerin analizleri sırasındaki transfer edilen toplam elektron sayıları seçilen her potansiyel değeri için hesaplanmıştır.



Şekil 3.43. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde **BMBO-Fe(OAc)/FI/Nf** modifiye elektrot için 400-2500 devir/dakika dönme aralığında değişik dönme hızlarında kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri.

Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde mononükleer **BMBO-Fe(OAc)Pc** ftalosiyanın kompleksi ile hazırlanmış **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü için 100, 400, 900, 1600, 2500 ve 3600 devir/dakika dönme hızlarında DDE ile elde edilmiş LSV'ler Şekil 3.43'de görülmektedir. Elektrodun dakikadaki dönme sayısı olarak ifade edilen dönme hızının Ω artmasıyla **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü ile elde edilen limit difizyon akım yoğunluğu değerleri artmaktadır.



Şekil 3.44. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde **BMBO-Fe(OAc)/FI/Nf** modifiye elektrot için Koutecky-Levich grafiği.

BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf katalizörünün 100-3600 devir/dakika dönme aralığında değişik dönme hızlarında kaydedilmiş polarizasyon eğrileri için $1/J$ nin $1/\Omega^{1/2}$ ile lineer değişimi

katalizlenmiş OİR'nun 1. mertebeden olduğunu göstermektedir (Şekil 3.43 ve Şekil 3.44). Bu durum mononükleer **BMBO-Fe(OAc)Pc** ftalosiyanın kompleksi ile hazırlanmış **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü için, Şekil 3.43 yardımıyla elde edilen $1/J$ değerleri ve $1/\Omega^{1/2}$ ile çizilmiş Koutecky-Levich grafiğinde Şekil 3.44'te gösterilmiştir. Regrasyon eğrilerinin birbirine yakın olması çalışılan potansiyel aralığının limit difüzyon akım yoğunluğuna ulaştığını göstermektedir. $E=-0.35$ V değerinden sıfıra yaklaştıkça limit akımın azaldığı görülmektedir ve artık Koutecky-Levich eğrileri kullanılarak transfer edilen toplam elektron sayısının doğru olarak belirlenmesi söz konusu olmamaktadır. Çünkü limit akım değeri değişkendir. Bunun sonucu olarak da $E=-0.35$ V değerinden sıfıra yaklaştıkça, belirlenen potansiyellerde transfer edilen toplam elektron sayıları potansiyel değişimleri ile yüksek oranda değişmekte, limit akıma ulaşamadığı için ise hesaplanan elektron sayısı transfer edilen toplam elektron sayısı değildir.

$B=0.03552277 \approx 0.0355 \text{ mA cm}^{-2} (\text{rpm})^{-1/2}$ olarak hesaplanmıştır. Böylece eşitlik 4.3 kullanılarak transfer edilen toplam elektron sayıları her potansiyel değeri için hesaplanabilmektedir.

Levich sabiti olarak alınan B_L ($B_L=B.n_T$) değerinin $1/B_L$ şeklinde ifade edilen matematiksel ifadesi Şekil 3.44'te gösterilen Koutecky-Levich eğrilerinin eğimlerine karşılık gelmektedir. **$B= 0.0355 \text{ mA cm}^{-2} (\text{rpm})^{-1/2}$** olarak alınarak eşitlik 4.3 yardımı ile transfer edilen toplam elektron sayıları her potansiyel değeri için hesaplanmış ve **Tablo 3.11**'de gösterilmiştir. Her bir potansiyel değeri için Levich sabiti B_L 'nin potansiyele bağıllığı transfer edilen toplam elektron sayısının ve aktif yüzey alanının potansiyelle değiştiğini göstermektedir. Bu değişim oksijenin farklı modlarda adsorbsiyonundan veya katalizör mürekkebinin hacminin ölçülmesindeki ya da elektrot alanının belirlenmesindeki muhtemel hatalar nedeniyle polarizasyon eğrilerinin tekrarlanabilirliğindeki hatalardan kaynaklanıyor olabilir. Bu nedenle, halka ve disk akımlarının oranı katalizör tabakasının yüzey alanına veya elektrot üzerindeki katalizörün miktarına bağlı olmadığı için transfer edilen toplam elektron sayısının doğru veya az hata ile belirlenebilmesi için DHDE tekniği kullanılmıştır.

Tablo 3.11. Bazik ortamda OİR için BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf katalizörüne ait Koutecky-Levich grafiği kullanılarak elde edilen parametreler.

Potansiyeller (E/V)	J_K^{-1} ^a	J_K ^b mA cm ⁻²	(nt.B) ⁻¹ ^c	(nt.B) ^d	n_T ^e
-0,35	0.00556	179,86	7,41	0,13	3,79
-0,40	0.00829	120,62	7,18	0,13	3,92
-0,45	0.01061	94,25	7,01	0,14	4,01
-0,50	0.00837	119,47	7,02	0,14	4,00
-0,55	0.01014	98,61	6,91	0,14	4,07
-0,60	0.00942	106,15	6,87	0,14	4,09
-0,65	0.00686	145,77	6,88	0,14	4,08
-0,70	0.01274	78,49	6,56	0,15	4,28
-0,75	0.01077	92,85	6,53	0,15	4,30
-0,80	0.01114	89,76	6,44	0,15	4,36
-0,85	0.01041	96,06	6,45	0,15	4,36
-0,90	0.00892	112,10	6,55	0,15	4,29
-0,95	0.01436	69,64	6,42	0,15	4,38
-1,00	0.01436	69,64	6,42	0,15	4,38

^a eğrilerin Y eksenini kestiği nokta (J_K^{-1})

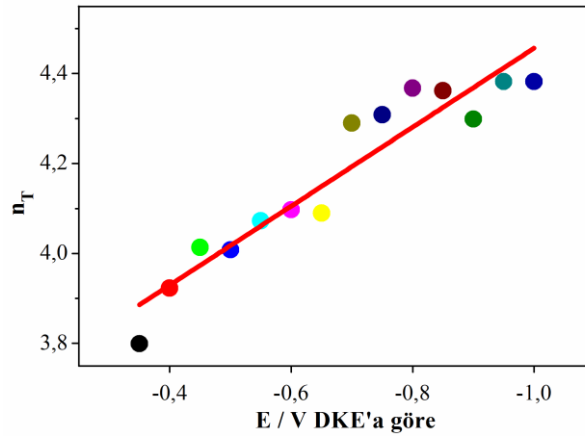
^b kinetik kontrollü akım yoğunluğu (J_K)

^c eğim (nt.B)⁻¹

^d Levich sabiti $B_L=(nt.B)$

^e transfer edilen toplam elektron sayısı n_T

$B=0.03552277 \approx 0.0355 \text{ mA cm}^{-2} (\text{rpm})^{-1/2}$



Şekil 3.45. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde BMBO-Fe(OAc)/FI/Nf modifiye elektrot için Koutecky-Levich grafiği ile hesaplanan transfer edilen toplam elektron sayıları (n_T).

Şekil 3.44'teki Koutecky-Levich grafiğindeki Koutecky-Levich eğrilerinden elde edilen eğimler ile eşitlik 4.3 kullanılarak transfer edilen toplam elektron sayıları her bir potansiyel

değeri için hesaplanmış ve **Tablo 3.11** ile Şekil 3.45'te gösterilmiştir. DHDE polarizasyon eğrileri ile elde edilen transfer edilen toplam elektron sayısı ile Koutecky-Levich analizi ile elde edilen transfer edilen toplam elektron sayısı değerleri tutarlıdır. Ayrıca, **BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf** modifiye elektrot için dönen disk halka elektrot voltamogramı ve Koutecky-Levich analizi ile elde edilen, reaksiyon sırasında transfer edilen toplam elektron sayıları karşılaştırıldığında, her iki yöntem ile hesaplanan transfer edilen toplam elektron sayılarının birbirine yakın olduğu görülmüştür (**Şekil 3.42**, **Tablo 3.11** ve **Şekil 3.45**). Transfer edilen toplam elektron sayılarının dörde yakın olması nedeniyle, O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde oksijen indirgenme reaksiyonunun büyük oranda tek basamaklı dört elektronlu mekanizma üzerinden gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

3.5.3.4. BMBO-MPc kodlu kompleksler içeren katalizörlerin bazik ortamda oksijen yükseltgenme reaksiyonları (OYR)

Farklı moleküler yapıdaki ve değişik metal merkezleri içeren ftalosiyanın bileşikler redoks aktif tür başına transfer edilen elektron sayısının (2 ve/veya 4) değişmesiyle değişik ara ürünler üzerinden çok farklı katalitik etkilere sahip olabilmektedir. Diğer taraftan, farklı elektrokimyasal pil sistemleri için, şarj edilebilirliğin gerekli olup olmadığına da bağlı olarak değişik katalitik etkilerin gerekliliği söz konusudur. Örneğin, metal hava pilleri için iki elektron transferi ile gerçekleşen katalitik bir etki şarj edilebilirliğin sağlanması açısından daha uygundur. Bazik ortamda gerçekleştirilen katalitik ölçümler çinko hava (Zn-Hava Pil) uygulamalarına yönelik olarak planlanmıştır.

Katalitik ölçümlerin yükseltgenme reaksiyonun katalitik performansları çift potansiyostat sistemi ile DDE ve DHDE voltametrileri ile test edilmiştir. **BMBO-MPc** kodlu komplekslerin oksijenin yükseltgenme reaksiyonundaki katalitik performansları doğrusal tarama voltametri tekniği ile incelenmiştir. Katalitik ölçümlerde, dönen disk elektrot (DDE) ve dönen halka disk elektrot (DHDE) **BMBO-MPc** kodlu kompleksler, Vulkan (Vc), Fulleren (Fl), Grafen Oksit (GO), Grafen (G) ve Timkal (Tm) karbon destek malzemeleri ve Nafyon (Nf) ve ile modifiye edilerek kullanılmıştır.

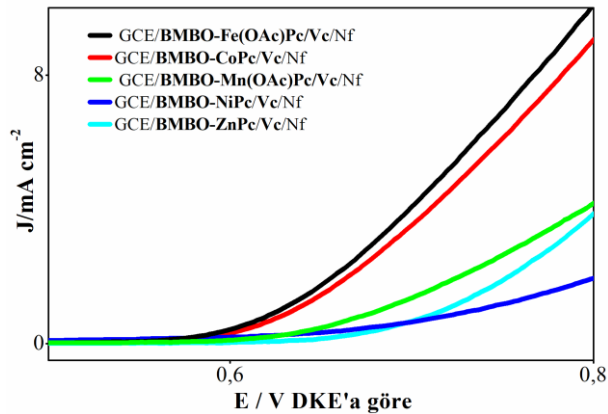
Tablo 3.12. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0) ve $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre **BMBO-MPc** kodlu ftalosiyanın kompleksleri, farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri [210].

Katalizörler	E_0^a V (DKE'a göre)	J^b / mA cm ⁻²
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	0.56	4.11
BMBO-CoPc/Vc/Nf	0.56	3.55
BMBO-Mn(OAc)Pc/Vc/Nf	0.59	1.37
BMBO-NiPc/Vc/Nf	0.61	0.64
BMBO-ZnPc/Vc/Nf	0.63	0.68
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf	0.25	7.70
BMBO-CoPc/FI/Nf	0.32	6.38
BMBO-Mn(OAc)Pc/FI/Nf	0.34	5.65
BMBO-NiPc/FI/Nf	0.52	5.63
BMBO-ZnPc/FI/Nf	0.54	3.33

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_0) olarak alınmıştır.

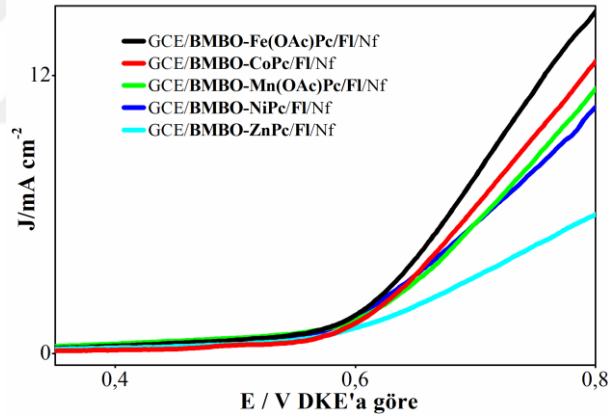
^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen akım yoğunluğunu gösterir ($E=0.70$ V).

Tablo 3.12 BMBO-MPc/Vc/Nf (M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn) ve **BMBO-MPc/FI/Nf** (M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Zn) katalizörlerinin bazik ortamda gerçekleşen OYR için elektrokatalitik aktivitelerini özetlemektedir. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için $J=0.100$ mA/cm² değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel başlama potansiyeli (E_0) ve $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmıştır.



Şekil 3.46. Elektrokatalitik OYR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **BMBO-MPc/Vc/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

BMBO-MPc kodlu ftalosiyenin bileşiklerinin oksijen yükseltgenme reaksiyonundaki OYR elektrokatalitik aktifliklerinin incelenmesi için **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf**, **BMBO-CoPc/Vc/Nf**, **BMBO-Mn(OAc)/Vc/Nf**, **BMBO-NiPc/Vc/Nf** ve **BMBO-ZnPc/Vc/Nf** modifiye edilmiş GCE elektrotlar hazırlanmıştır. Dinamik voltametrik ölçüm tekniklerinden dönen halka disk voltametrisi (DDE) tekniği ile 2500 devir/dakika dönüş hızında oksijen gazı ile doyurulmuş 0.1 M KOH sulu çözeltisi içerisindeki polarizasyon eğrileri kaydedilmiştir (Şekil 3.46). $E=0.56$ V'da **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** $J=4.11$ mA cm⁻² ve **BMBO-CoPc/Vc/Nf** $J=3.55$ mA cm⁻² katalizörlerine ait akım yoğunluğu değerlerinin **BMBO-Mn(OAc)/Vc/Nf** $J=1.37$ mA cm⁻², **BMBO-NiPc/Vc/Nf** $J=0.64$ mA cm⁻² ve **BMBO-ZnPc/Vc/Nf** $J=0.63$ mA cm⁻² katalizörlerine ait değerlere göre daha iyi olduğu görülmektedir (Tablo 3.12). Ayrıca, **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** katalizörüne ait daha negatif $E_o=0.56$ V değeri bu katalizörün elektrokatalitik aktifliğinin diğerlerinden daha iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.47. Elektrokatalitik OYR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **BMBO-MPc/FI/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Zn).

Şekil 3.47 ve Tablo 3.12'de modifiye edilmiş camısı karbon elektrotların **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf**, **BMBO-CoPc/FI/Nf**, **BMBO-Mn(OAc)/FI/Nf** ve **BMBO-ZnPc/FI/Nf** katalizörleri ile bazik ortamda elde edilen OYR performansları karşılaştırılmıştır. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü sahip olduğu $E_o=0.25$ V ve $J=7.70$ mA cm⁻² değerleri ile Fulleren içeren katalizörler arasında daha iyi katalitik etki göstermiştir. Bu daha iyi katalitik etkinin nedeni demir metalinden kaynaklanmaktadır. Fulleren içeren **BMBO-**

Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, **BMBO-CoPc/Fl/Nf**, **BMBO-Mn(OAc)/Fl/Nf** ve **BMBO-ZnPc/Fl/Nf** katalizörlerindeki elektrokatalitik aktiflikteki farklılıkların nedeni katalizörlerde bulunan farklı metal atomlarıdır. Literatürle benzer şekilde demir metali içeren katalizör benzer karbon destek malzeme içeren katalizörler arasında daha iyi sonuç vermiştir. **BMBO-ZnPc/Fl/Nf** katalizörü $J=3.33 \text{ mA cm}^{-2}$ değerleri ile diğer katalizörlere göre oldukça zayıf katalitik etki göstermiştir.

BMBO-MPc/Vc/Nf (M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn) ve **BMBO-MPc/Fl/Nf** (M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Zn) katalizörlerinin elektrokatalitik aktifleri kıyaslandığında redoks in-aktif olan çinko metali ile oluşturulmuş katalizörlerin daha zayıf katalitik etki gösterdikleri literatüre uygun olarak tespit edilmiştir. Bu zayıf katalitik etkinin nedeni redoks in-aktif metalin zayıf elektrokatalitik katkısından ileri gelmektedir. Aynı karbonlar ve farklı metallerle hazırlanan katalizörlerdeki farklı katalitik etkinin nedeni metallerin elektrokatalitik aktiflik farklarıdır. Beklendiği üzere en iyi katalitik etkiyi demir metali içeren katalizörler göstermiştir.

Tablo 3.13 mononükleer **BMBO-Fe(OAc)Pc** kompleksini içeren farklı karbon malzemelerle hazırlanmış olan **BMBO-Fe(OAc)/C/Nf** (C: Vc, Fl, GO, G, Tm) katalizörlerinin bazik ortamda gerçekleşen OYR için elektrokatalitik aktivitelerini özetlemektedir. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için $J=0.100 \text{ mA/cm}^2$ değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel başlama potansiyeli (E_o) ve $E=0.70 \text{ V}$ 'daki akım yoğunluğu (J) parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmıştır.

Tablo 3.13. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre **BMBO-Fe(OAc)Pc** kodlu ftalosiyanin kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri.

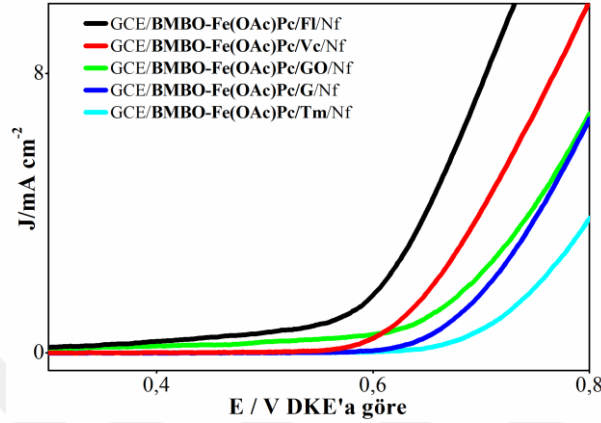
Katalizörler	E_0^a V (DKE'a göre)	J^b / mA cm ⁻²
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf	0.25	7.70
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	0.56	4.11
BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf	0.28	2.31
BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf	0.61	1.73
BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf	0.63	0.68

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_0) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen akım yoğunluğunu gösterir ($E=0.70$ V).

BMBO-Fe(OAc)Pc komplekslerinin OYR'daki elektrokatalitik aktifliklerinin incelenmesi için FI, Vc, GO, G, Tm ve Nf ile desteklenmiş ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/G/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/Tm/Nf** ile modifiye edilmiş GCE elektrotlar hazırlanmıştır (Şekil 3.48). **BMBO-Fe(OAc)Pc** ftalosiyanin kompleksi ile hazırlanan komplekslerin bazik ortamdaki oksijen yükseltgenmesindeki elektrokataliz performans test sonuçları incelendiğinde (Tablo 3.13), demir, kobalt ve mangan içeren katalizörlerin katalitik sonuçlarının daha iyi olduğu görülmüştür. Bunun nedeni bu metallerin kompleksteki ftalosiyanine ek olarak indirgenme ve yükseltgenme gösterebilmeleridir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf** kompleksi Vulkan içeren katalizörler arasında dikkat çekmektedir. Ayrıca, özellikle **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü ile ölçülen parametreler diğer katalizörlere göre dikkate değer bir katalitik aktiviteye işaret etmektedir (Tablo 4.53). İki farklı karbon malzeme Fulleren ve Vulkan içeren katalizörlerde demir metali içeren katalizörlerin daha iyi elektrokatalitik etki göstermesi nedeniyle farklı karbon malzemeler ile **BMBO-Fe(OAc)Pc** kompleksi içeren katalizörler hazırlanmış bu katalizörlerin Şekil 3.48'de görülen DDE polarizasyon eğrileri yardımıyla elektrokatalitik performansları belirlenerek Tablo 3.13'te karşılaştırılmıştır. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün ($E=0.25$ V)'da sahip olduğu yüksek akım yoğunluğu $J=7.70$ mA cm⁻² göz önüne alındığında daha iyi bir OYR performansı gösterdiği görülmektedir. **BMBO-Fe(OAc)Pc** kompleksi içeren katalizörler arasında **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün göstermiş olduğu bu yüksek oksijen yükseltgenmesi

performansının nedeni, katalizörde kullanılan Fulleren karbon destek malzemesinden ileri gelmektedir.



Şekil 3.48. Elektrokatalitik OYR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **BMBO-Fe(OAc)/FI/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)/GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)/G/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)/Tm/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

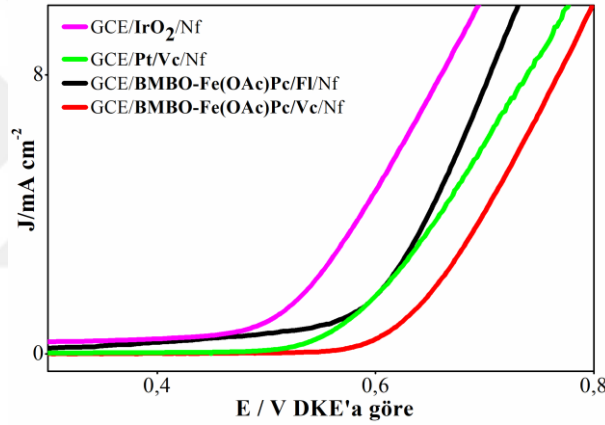
BMBO-MPc kodlu ftalosiyanın bileşiklerinin oksijen yükseltgenme reaksiyonundaki (OYR) elektrokatalitik aktifliklerinin incelenmesi için **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)/GO/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)/G/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)/Tm/Nf** modifiye edilmiş GCE elektrotlar hazırlanmıştır. Dinamik voltametrik ölçüm tekniklerinden dönen halka disk voltametri (DDE) tekniği ile 2500 devir/dakika dönüş hızında oksijen gazı ile doyurulmuş 0.1 M KOH sulu çözeltisi içerisindeki polarizasyon eğrileri kaydedilmiştir (Şekil 3.48). **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü $E_o=0.25$ V ve $E=0.70$ V'da göstermiş olduğu oldukça yüksek $J=7.70$ mA cm⁻² değerleri ile demir metali içeren farklı karbon destek malzemeler ile hazırlanmış katalizörler arasında elektrokatalitik aktiflik yönünden öne çıkmıştır. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** $E_o=0.25$ V, **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** $E_o=0.56$ V ve **BMBO-Fe(OAc)/GO/Nf** $E_o=0.28$ V katalizörlerinin başlama potansiyelleri **BMBO-Fe(OAc)/G/Nf** $E_o=0.61$ V ve **BMBO-Fe(OAc)/Tm/Nf** $E_o=0.63$ V katalizörlerine göre daha negatif ve iyidir.

Tablo 3.14. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre **IrO₂/Nf**, **Pt/Vc/Nf** katalizörleri ve **BMBO-Fe(OAc)Pc** kodlu ftalosiyanın kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E_o^a V (DKE'a göre)	J^b / mA cm ⁻²
IrO₂/Nf	0.15	10.35
Pt/Vc/Nf	0.49	6.05
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	0.56	4.11
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf	0.25	7.70

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen akım yoğunluğunu gösterir ($E=0.70$ V).



Şekil 3.49. Elektrokatalitik OYR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **IrO₂/Nf**, **Pt/Vc/Nf**, **Fe(OAc)/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Şekil 3.49'de **IrO₂/Nf**, **Pt/Vc/Nf**, **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** ve **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik OYR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde kaydedilmiş LSV'leri gösterilmektedir. Katalizörlerin sahip oldukları $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) değerleri kıyaslandığında **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** $J=4.11$ mA cm⁻² katalizörünün **IrO₂/Nf** $J=10.35$ mA cm⁻², **Pt/Vc/Nf** $J=6.05$ mA cm⁻² ve **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** $J=7.70$ mA cm⁻² katalizörlerine göre daha düşük akım yoğunluğuna sahip olduğu Şekil 3.49'da görülmektedir. Çinko hava pili çalışma şartlarına benzer ortamda O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde gerçekleşen oksijen yükseltgenme reaksiyonunda kullanılan katalizörlerle elde edilen elektrokatalitik aktiflik sonuçları kıyaslandığında,

literatörde en iyi katalizör olarak görülen **IrO₂/Nf** katalizörüne yakın elektrokatalitik performansı ile **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün çinko hava pil sistemlerinde kullanılabilir olduğu görülmektedir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün E=0.70 V'daki akım yoğunluğu J=7.70 mA cm⁻² katalizör **Pt/Vc/Nf** J=6.05 mA cm⁻² akım yoğunluğuna dan iyidir. **IrO₂/Nf** J=10.35 mA cm⁻² katalizörünün ise bu parametrede oldukça iyi olduğu görülmektedir. Beklendiği gibi **IrO₂/Nf** ve **Pt/Vc/Nf** katalizörleri akım yoğunluğu parametresinde daha iyi sonuç vermektedir. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü E=0.70 V'daki akım yoğunluğu dikkate alındığında bazik ortamdaki oksijen yükseltgenmesi reaksiyonundaki iyi katalitik etki gösteren **IrO₂/Nf** ve **Pt/Vc/Nf** katalizörlerine en yakın akım yoğunluğu değerine sahip mononükleer yapı içeren katalizör olarak dikkat çekmektedir. Bununla birlikte E=0.70 V'dan daha pozitif gidildikçe **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörünün sahip olduğu akım yoğunluğunun **Pt/Vc/Nf** katalizörünün sahip olduğu akım yoğunluğuna göre daha yüksek olduğu **Şekil 3.49**'da görülmektedir. Beklendiği gibi **IrO₂/Nf** katalizörünün başlama potansiyeli E₀=0.15 V diğer katalizörlere göre oldukça negatif ve iyidir. **Pt/Vc/Nf** katalizörünün sahip olduğu başlama potansiyeli E₀=0.49 V ise **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** E₀=0.25 V'den daha pozitif değer ve **BMBO-Fe(OAc)/Vc/Nf** E₀=0.56 V katalizöründen daha negatif değerdedir (**Tablo 3.14**). **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü başlama potansiyeli parametresinde **IrO₂/Nf** katalizörüne en yakın katalizör olarak görülmüştür. **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü hem başlama potansiyeli hem de akım yoğunlu parametreleri dikkate alındığında mononükleer yapı içeren katalizörler arasında göstermiş olduğu iyi elektrokatalitik etki ile dikkat çekmektedir. Böylece **BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf** katalizörü O₂ ile doyurulmuş hem asidik hem de bazik ortamda oksijen yükseltgenmesi reaksiyonundaki etkili ve dikkate değer katalitik performansları nedeniyle Çinko Hava pil sistemlerinde elektrokatalizör olarak kullanılabilir.

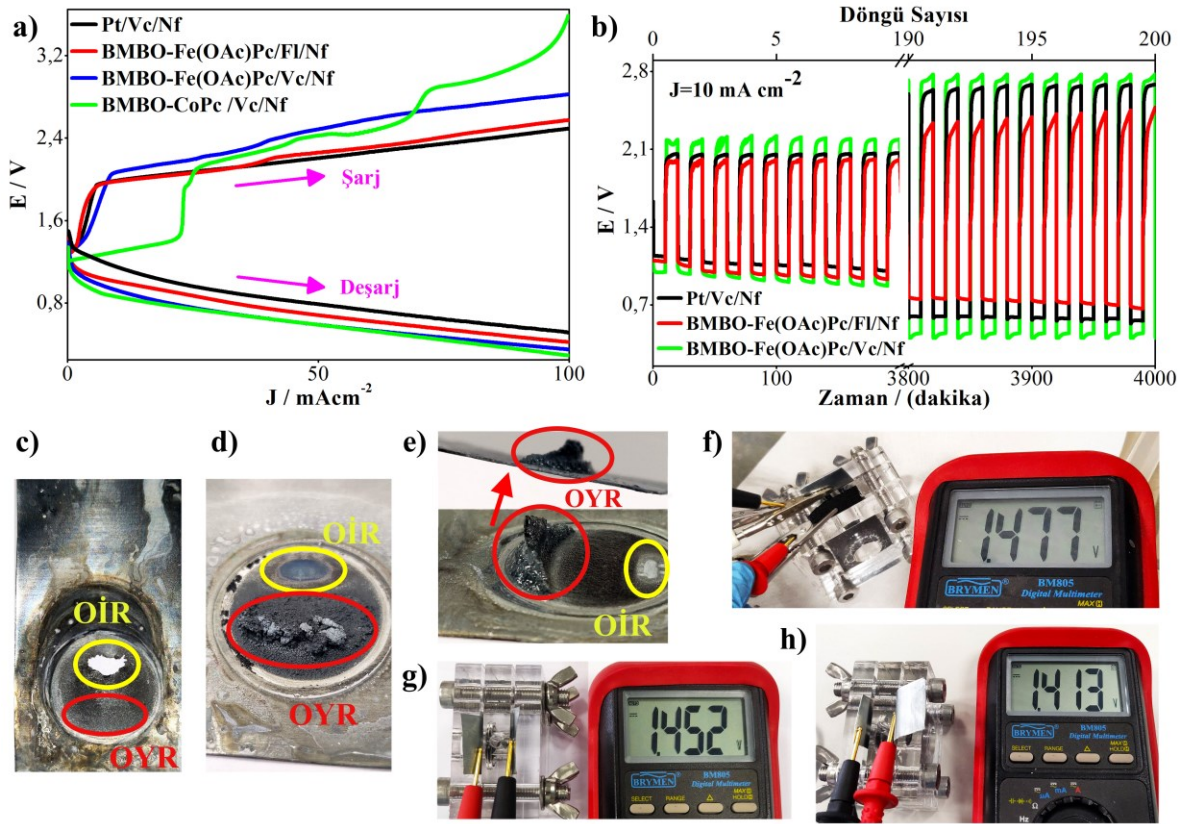
3.5.4. BMBO-MPc kodlu kompleksler içeren katalizörlerin çinko hava pil performansları

Elektrokatalitik analizlerde daha iyi elektrokatalitik aktivite gösteren elektrokatalizörler Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ve BMBO-CoPc/Vc/Nf ZAB sisteminde test edilmiştir (**Şekil 3.50** ve **Şekil 3.51**). BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf

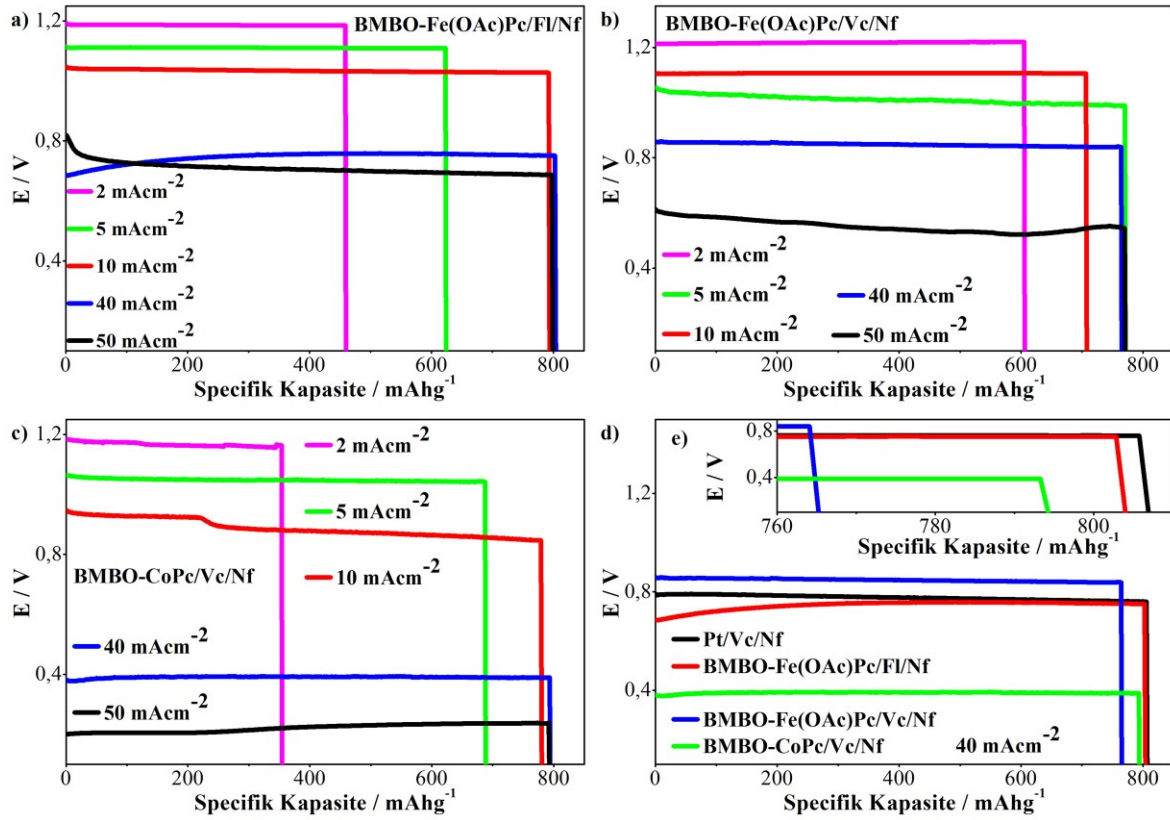
katalizörü, daha iyi deşarj ve şarj performansı ile galvanostatik deşarj-şarj döngü stabilitesi sergilemiştir. Ayrıca, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf ile modifiye edilmiş katotla hazırlanan ZAB 40 mA cm^{-2} değerinde (804 mAhg^{-1}) teorik spesifik kapasiteye (820 mAhg^{-1}) en yakın katalizör Pt/Vc/Nf'den (807 mAhg^{-1}) sonra en yüksek spesifik kapasite değerini sergilemiştir [214]. Pt/Vc/Nf 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 808 Wh kg^{-1} spesifik enerji yoğunluğu değerine sahipken, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf ile hazırlanan ZAB aynı akım yoğunluğunda 816 Wh kg^{-1} ile çinko-hava pillerinin teorik enerji yoğunluğuna (1084 Wh kg^{-1}) en yakın değeri göstermiştir [215, 216]. Pt/Vc/Nf, 40 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 614 Wh kg^{-1} spesifik enerji yoğunluğuna sahipken, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörünün spesifik enerji yoğunluğu 604 Wh kg^{-1} olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla, Fe(OAc)Pc 3/Fl/Nf, dikkat çekici performanslarıyla ZAB teknolojik uygulamalarında Pt katalizörüne alternatif olarak değerlendirilebilir. Katot malzeme olarak Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ve BMBO-CoPc/Vc/Nf katalizörlerinin kullanıldığı ZAB pil sistemleri ile elde edilen şarj ve deşarj sonuçları Şekil 3.50a'da karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. Katalizörler arasında yapılan kıyaslamada BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörünün performansı Pt/Vc/Nf katalizörüne en yakındır ve BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ile BMBO-CoPc/Vc/Nf katalizörlerinden iyidir. BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörü Pt/Vc/Nf katalizörüne yakın sonuçlara sahip olarak Çinko Hava Pil sisteminde kullanılabilir bir katalizör olma potansiyelini göstermiştir. Böylelikle mononükleer ftalosiyanın komplekslerinde demir metal merkezin kobalt metal merkeze göre daha iyi pil performansına sahip olduğu görülmektedir. Karbon malzemelerden ise Fl'nin Vc'a göre daha iyi pil performansı gösterdiği görülmüştür [210].

Katalizörlerin döngüsel kararlılık performansları, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf'nin 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda 816 Wh kg^{-1} ile en yüksek spesifik enerji yoğunluğunu göstermesi nedeniyle 10 mA cm^{-2} 'de gerçekleştirilmiştir. Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf'nin 10 mA cm^{-2} akım yoğunluğunda, 4000 dakika boyunca 200 döngüyle yapılan galvanostatik deşarj-şarj döngü kararlılık performansları Şekil 3.50b'de gösterilmiştir [217, 218]. Bir döngü sırasında, batarya 10 dakika boyunca deşarj edildi ve 10 dakika boyunca şarj edildi. 200 döngü sonunda potansiyel değişimleri şu şekilde hesaplandı: Pt/Vc/Nf (%51 deşarj potansiyeli ve %30 şarj potansiyeli), BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf (%39

deşarj potansiyeli ve %23 şarj potansiyeli) ve BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf (%60deşarj potansiyeli ve %26 şarj potansiyeli) [215]. Galvanostatikdeşarj-şarj döngü kararlılıkları sonrasında çekilen çinko anot fotoğrafları **Şekil 3.50c-e**'de gösterilmiştir. Sarı dairelerle işaretlenen OİRdeşarj işlemi sırasında gerçekleşirken, kırmızı dairelerle vurgulanan OYR şarj işlemi sırasında meydana gelmiştir. Yüksek performanslı şarj edilebilir ZAB bataryaları elde etmenin kritik faktörü, hem OİR hem de OYR için üstün aktiviteye sahip olmaktır. Hem OİR hem de OYR için iki işlevli elektrokatalizörlerin genel performansını değerlendirmek amacıyla potansiyel farkları ($\Delta E = E_{\text{over,OYR}} - E_{1/2,\text{OİR}}$) yaygın olarak kullanılmaktadır [219, 220]. Daha küçük ΔE daha iyi performans sağlar [220]. OİR ve OYR kinetikleri, çinko hava bataryasının performansında azalmaya neden olabilir. Çinko hava bataryalarının önemli bileşenleri çinko metal anot, oksijen hava katot elektrotu, ayırıcı ve elektrolittir. Oksijenin atmosferik basınç altında düşük çözünürlüğü nedeniyle, oksijenin gaz haliyle kullanımı zorunlu hale gelmektedir [52]. Deşarj işlemi sırasında, çinko anodu, anodda OH^- ile reaksiyona girerek zincat iyonları $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ oluşturarak oksitlenir (denklem (8) **Tablo 1.1**). Daha sonra $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ iyonları, çinko oksit (ZnO) oluşturacak şekilde ayrışır ve OH^- iyonları ile su oluşur (denklem (9)) [221]. Bu şekilde, uzun süreli analizler sonucu ince çinko anodu levhası delinmiştir, bu durum **Şekil 3.50c**'de gösterilmektedir. O_2 molekülleri katot gaz difüzyon katmanından geçer, ORR gerçekleşir ve OH^- oluşur (denklem (10)) [222]. Deşarj işlemi sırasında, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ formasyonu ve H_2 gazı salınımıyla yan reaksiyon gözlemlenebilir (denklem (12)). Ayrıca, standart hücre potansiyeli $E_{\text{cell}}^0 = E_{\text{cathode}}^0 - E_{\text{anode}}^0$ şeklinde hesaplanabilir ve değeri +1.65 V'dir (denklem (11) ve **Tablo 1.1**) [223]. Şarj işlemi sırasında, ZnO , H_2O ve OH^- ile reaksiyona girer ve anodda $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ oluşur (denklem (13)). Daha sonra $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, (Zn^{2+}/Zn) indirgenmesiyle Zn ve OH^- 'a dönüşür (denklem (14)). Çinko metal birikimi, anot elektrotunun alt kısmında gerçekleşir (**Şekil 3.50d-e**). OH^- iyonlarının oksitlenmesiyle O_2 molekülleri oluşur ve katot elektrotunda OYR gerçekleşir (denklem (15)). Toplam reaksiyon, denklem (16)'da gösterilmiştir (**Tablo 1.1**) [41]. Açık devre potansiyeli değerleri, ZAB'lerde Pt/Vc/Nf için yaklaşık 1.47 V, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf için 1.45 V ve BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf için 1.41 V olarak tespit edilmiştir (**Şekil 3.50f-h**). Katalizörlerindeşarj voltajları ve açık devre potansiyeli değerleri literatürle uyumludur [224].



Şekil 3.50. Çinko Hava Pil’de a) Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ve BMBO-CoPc/Vc/Nf’nin deşarj ve şarj polarizasyonları, b) Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf ve BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf’nin 10 mA cm^{-2} ’deki galvanostatik deşarj-şarj döngü stabilite performansları, c-e) analizler sonrası çinko anot resimleri, f) Pt/Vc/Nf, g) BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf ve h) BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ile hazırlanmış ZAB’ın açık devre potansiyelleri.



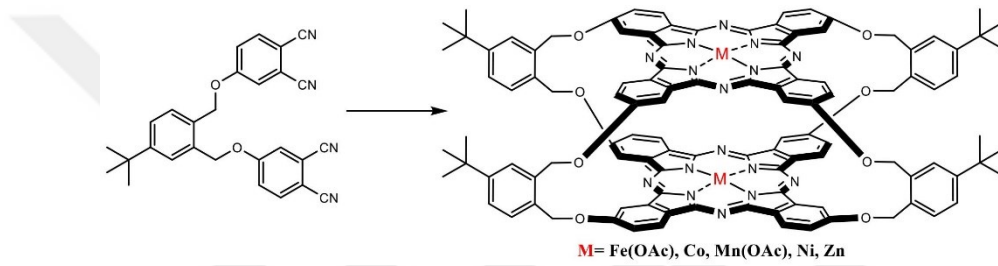
Şekil 3.51. Çinko Hava Pil’de spesifik kapasiteler; farklı akım yoğunluklarında a) BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, b) BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf, ve c) BMBO-CoPc/Vc/Nf, ve d) Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ve BMBO-CoPc/Vc/Nf’nin 40 mA cm⁻²’deki değerleri.

Şekil 3.51 Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf, BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf ve BMBO-CoPc/Vc/Nf katalizörleri ile hazırlanan çinko hava pillerin spesifik kapasite değerlerini göstermektedir. Akım yoğunlukları arttıkça, batarya potansiyelleri genellikle azalırken spesifik kapasiteleri artmıştır. Katalizörler ile elde edilen ZAB’lar için spesifik kapasiteler 40 mA cm⁻²’de Pt/Vc/Nf (807 mAhg⁻¹), BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf (804 mAhg⁻¹), BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf (765 mAhg⁻¹) ve BMBO-CoPc/Vc/Nf (794 mAhg⁻¹) olarak hesaplanmıştır (Şekil 3.51) [5, 225, 226].

3.6. BMBO-M₂Pc₂ Kodlu Komplekslerin Analizleri

3.6.1. BMBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerin sentezleri

Sentez grubumuz tarafından sentezlenerek karakterize edilmiş ftalosiyanın komplekslerinin molekül yapıları UV-Vis, FT-IR ve MALDI-TOF-MS ile aydınlatılmıştır. Ftalosiyanın Kloroform, DCM, THF, DMF, DMSO ve Toluen’de oda sıcaklığında çözündüğü gözlenmiştir. Sentez işlemi ve sentezlenen komplekslerin yapıları **Şekil 3.52**’de gösterilmiştir [57].



Şekil 3.52. 4,4'-((4-(tert-butyl)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) metal bisftalosiyanın BMBO-M₂Pc₂ komplekslerinin sentezi.

3.6.2. BMBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizleri

Kobalt, demir, manganez, nikel ve çinko metal iyonlarını metal merkezleri olarak içeren komplekslerin redoks özelliklerini ortaya çıkarmak için elektrokimyasal ve *in situ* spektroeletrokimyasal analizlerin detaylı bir şekilde yapılması gerekmektedir. Bu amaçla, top tipi Pc bileşiklerinin redoks özellikleri, *in situ* spektroeletrokimyasal analizlerle desteklenen voltametrik yöntemler aracılığıyla incelenmiştir. Elektrolit tuzu olarak tetrabutylamonyum perklorat (TBAP) kullanılmıştır. Tüm Pc'lerin elektrokimyasal redoks özellikleri, 0.1 M DMSO/TBAP elektrolit sisteminde, farklı tarama hızlarında CV ve SWV (puls boyutu: 100 mV; adım boyutu: 5 mV; frekans: 25 Hz) yöntemleriyle Pt çalışma elektrodu üzerinde belirlenmiştir. Elektrolit sistemindeki Pc'lerin konsantrasyonu 5.00×10^{-4} M olarak ayarlanmıştır. Ayrıca, Fe₂(OAc)₂Pc₂ (3) kompleksi 0.1 M DCM/TBAP elektrolit sisteminde de incelenmiştir. Elektrokimyasal bulguları doğrulamak için 0.25 M DMSO/TBAP elektrolit sisteminde *in situ* UV-Vis teknikleri de kullanılmıştır. Tüm komplekslerin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait sonuçlar **Tablo 3.15**'te özetlenmiştir.

Tablo 3.15'te, komplekslerin redoks süreçlerini tanımlayan birinci indirgenme (R1), ikinci indirgenme (R2), üçüncü indirgenme (R3), dördüncü indirgenme (R4), beşinci indirgenme (R5), altıncı indirgenme (R6), birinci yükseltgenme (O1), ikinci yükseltgenme (O2) ve üçüncü yükseltgenme (O3) süreçleri belirtilmiştir [57].

CV'de $E_{1/2}$, iki pik arasındaki tam ortadaki potansiyeli tanımlasa da, piklerin bölünmesinden dolayı CV ile belirlenemeyen redoks süreçler için bu değer SWV ile tespit edilmiştir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark ΔE_p olarak ifade edilmiştir. Anodik pik akımının (I_{pa}) katodik pik akımına (I_{pc}) oranı I_{pa}/I_{pc} olarak verilmiştir. Zn ve Ni için $\Delta E_{1/2}$, HOMO-LUMO enerji farkını temsil ederken, Fe, Mn ve Co için yük transfer geçişleri redoks aktif metal merkezlerini içermektedir ($(\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{ilk yükseltgenme}) - E_{1/2}(\text{ilk indirgenme}))$). ΔE_s **Tablo 3.15**'te ilgili bölünmüş redoks çiftleri için karışık-değerlikli ayrılma enerjisini gösterir [227].

Co_2Pc_2 (2), $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2$ (3) ve $\text{Mn}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2$ (4) komplekslerinin, halkaya dayalı redoks süreçlerine ek olarak metal merkezli redoks davranışlara sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu davranışın nedeni, Pc halkasının merkezinde redoks aktif metallere sahip olmalarıdır. Top tipi kompleksler (Co_2Pc_2 (2), $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2$ (3), $\text{Mn}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2$ (4), Ni_2Pc_2 (5) ve Zn_2Pc_2 (6)), aynı başlangıç bileşiği kullanılarak elde edilen mononükleer metal ftalosiyanimlere kıyasla daha zengin ve farklı redoks özelliklere sahiptir (**Tablo 3.4** ve **Tablo 3.15**). Bu farkların nedeni mononükleer komplekslerde bir halka birimi bulunurken top tipi dinükleer komplekslerde iki halka biriminin bulunmasıdır. Dolayısı ile mononükleer komplekslerde bir metal merkez varken top tipi dinükleer komplekslerde iki metal merkez mevcuttur. Ayrıca, mononükleer komplekslerin indirgenme süreçlerinde gözlemlenen nitril indirgenmeleri, ftalosiyanın komplekslerinin periferik kuyruklarında bulunan bu nitril moleküllerinin yeni bir ftalosiyanın halka birimi oluşturması nedeniyle tespit edilmemiştir [57].

Tablo 3.15. DMSO/TBAP ve DCM/TBAP çözelti ortamlarında top tipi dinükleer metal bisftalosiyenin **BMBO-M₂Pc₂** komplekslerinin elektrokimyasal analizleri [57].

Kompleksler	Redoks Prosesleri	Proses	^a E _{1/2} (V)	^b ΔE _p (mV)	^c I _{pa} /I _{pc} (V)	^d ΔE _{1/2} (V)	^e ΔE _s
Fe₂(OAc)₂Pc₂ (DMSO içinde)	[Fe(IV)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁺ /[Fe(IV)(OAc)Pc(-1)] ₂ ⁴⁺	^f gO3	1.04	-	-	0.44	0.17
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(IV)(OAc)Pc(-2)] ⁺ /	^f O2	0.31	-	-		
	[Fe(IV)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁺						
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2)] ₂ /	^f O1	0.14	-	-		
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(IV)(OAc)Pc(-2)] ⁺					0.19	0.19
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2)] ₂ /	^f R1	-0.30	-	-		
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(II)(OAc)Pc(-2)] ⁻						
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(II)(OAc)Pc(-2)] ⁻ /	^f R2	-0.49	-	-		
	[Fe(II)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁻					0.16	0.16
	[Fe(II)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁻ /	^f R3	-1.25	-	-		
Fe₂(OAc)₂Pc₂ (DCM içinde)	[Fe(IV)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁺ /[Fe(IV)(OAc)Pc(-1)] ₂ ⁴⁺	^f gO3	0.71	-	-	0.57	0.19
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(IV)(OAc)Pc(-2)] ⁺ /	^f O2	0.36	-	-		
	[Fe(IV)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁺						
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2)] ₂ /	^f O1	0.17	-	-		
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(IV)(OAc)Pc(-2)] ⁺					0.18	0.18
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2)] ₂ /	^f R1	-0.40	-	-		
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(II)(OAc)Pc(-2)] ⁻						
	[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(II)(OAc)Pc(-2)] ⁻ /	^f R2	-0.58	-	-		
	[Fe(II)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁻					0.18	0.18
	[Fe(II)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁻ /[Fe(I)(OAc)Pc(-2)] ₂ ⁴⁻	^f gR3	-1.13	-	-		
Co₂Pc₂ (DMSO içinde)	[Fe(I)(OAc)Pc(-2)] ₂ ⁴⁻ /[Fe(I)(OAc)Pc(-3)] ₂ ⁶⁻	^f gR4	-1.42	-	-	0.90	0.18
	[Co(III)Pc(-2)] ₂ ²⁺ /Co(III)Pc(-1)] ₂ ⁴⁺	^f gO3	1.09	-	-		
	[Co(II)Pc(-2).Co(III)Pc(-2)] ⁺ /[Co(III)Pc(-2)] ₂ ²⁺	^f O2	0.60	-	-		
	[Co(II)Pc(-2)] ₂ /[Co(II)Pc(-2).Co(III)Pc(-2)] ⁺	^f O1	0.42	-	-		
	[Co(II)Pc(-2)] ₂ /[Co(II)Pc(-2).Co(I)Pc(-2)] ⁻	^f R1	-0.48	-	-	0.08	0.20
	[Co(II)Pc(-2).Co(I)Pc(-2)] ⁻ /[Co(I)Pc(-2)] ₂ ²⁻	^f R2	-0.68	-	-		
	[Co(I)Pc(-2)] ₂ ²⁻ /[Co(I)Pc(-2).Co(I)Pc(-3)] ₂ ³⁻	^f R3	-0.91	-	-		
	[Co(I)Pc(-2).Co(I)Pc(-3)] ₂ ³⁻ /[Co(I)Pc(-3)] ₂ ⁴⁻	^f R4	-0.99	-	-		
	[Co(I)Pc(-3)] ₂ ⁴⁻ /[Co(I)Pc(-4)] ₂ ⁶⁻	^f gR5	-1.47	-	-	0.08	0.08
	[Co(I)Pc(-4)] ₂ ⁶⁻ /[Co(I)Pc(-5)] ₂ ⁸⁻	^f gR6	-1.64	-	-		
Mn₂(OAc)₂Pc₂ (DMSO içinde)	[Mn(IV)(OAc)Pc(-1)] ₂ ⁴⁺ /[Mn(IV)(OAc)Pc(0)] ₂ ⁶⁺	^f gO3	1.02	-	-	0.42	0.42
	[Mn(IV)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁺ /[Mn(IV)(OAc)Pc(-1)] ₂ ⁴⁺	^f gO2	0.69	-	-		
	[Mn(III)(OAc)Pc(-2)] ₂ /[Mn(IV)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁺	^f gO1	0.18	-	-		
	[Mn(III)(OAc)Pc(-2)] ₂ /[Mn(II)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁻	^f gR1	-0.24	-	-		
	[Mn(II)(OAc)Pc(-2)] ₂ ²⁻ /[Mn(I)(OAc)Pc(-2)] ₂ ⁴⁻	^f gR2	-0.76	-	-	0.22	0.22
	[Mn(I)(OAc)Pc(-2)] ₂ ⁴⁻ /[Mn(I)(OAc)Pc(-3)] ₂ ⁶⁻	^f gR3	-1.43	-	-		
	[Mn(I)(OAc)Pc(-3)] ₂ ⁶⁻ /[Mn(I)(OAc)Pc(-4)] ₂ ⁸⁻	^f gR4	-1.68	-	-		
	[Ni(II)Pc(-2)] ₂ /[Ni(II)Pc(-1)] ₂ ²⁺	^f gO1	0.64	-	-	1.32	0.22
Ni₂Pc₂ (DMSO içinde)	[Ni(II)Pc(-2)] ₂ /[Ni(II)Pc(-2).Ni(II)Pc(-3)] ⁻	^f R1	-0.68	-	-		
	[Ni(II)Pc(-2).Ni(II)Pc(-3)] ⁻ /[Ni(II)Pc(-3)] ₂ ²⁻	^f R2	-0.90	-	-		
	[Ni(II)Pc(-3)] ₂ ²⁻ /[Ni(II)Pc(-4)] ₂ ⁴⁻	^g R3	-1.30	85	0.80		
	[Ni(II)Pc(-4)] ₂ ⁴⁻ /[Ni(II)Pc(-5)] ₂ ⁶⁻	^g R4	-1.60	80	-	1.46	0.18
Zn₂Pc₂ (DMSO içinde)	[Zn(II)Pc(-2)] ₂ /[Zn(II)Pc(-1)] ₂ ²⁺	^g O1	0.57	75	0.85		
	[Zn(II)Pc(-2)] ₂ /[Zn(II)Pc(-2).Zn(II)Pc(-3)] ⁻	^f R1	-0.89	-	-		
	[Zn(II)Pc(-2).Zn(II)Pc(-3)] ⁻ /[Zn(II)Pc(-3)] ₂ ²⁻	^f R2	-1.07	-	-		
	[Zn(II)Pc(-3)] ₂ ²⁻ /[Zn(II)Pc(-4).Zn(II)Pc(-3)] ₂ ³⁻	^f R3	-1.41	-	-		0.17
	[Zn(II)Pc(-4).Zn(II)Pc(-3)] ₂ ³⁻ /[Zn(II)Pc(-4)] ₂ ⁴⁻	^f R4	-1.58	-	-		

^a: E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2 0.100 V s⁻¹ de.

^b: $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ 100 mV s⁻¹'de.

^c: I_{pa}/I_{pc} , 0.100 V s⁻¹ tarama hızında.

^d: $\Delta E_{1/2} = E_{1/2}(\text{ilk yükseltgenme}) - E_{1/2}(\text{ilk indirgenme})$. Zn ve Ni metalleri için kompleksin HOMO-LUMO geçiş enerjisine karşılık gelir, fakat Fe, Mn ve Co redoks aktif metal merkezleri içeren kompleksler için yük transfer geçişlerini gösterir.

^e: ΔE_s = Yarılan redoks çiftleri için karma-valens yarılama enerjisi.

^f: Bu redoks çiftleri sadece Karedalga Voltametrisi (SWV) ile tespit edilmiştir. ΔE_p değeri zayıf pikler ve/veya redoks prosesinin tersinir olmayan doğası nedeniyle belirlenememiştir.

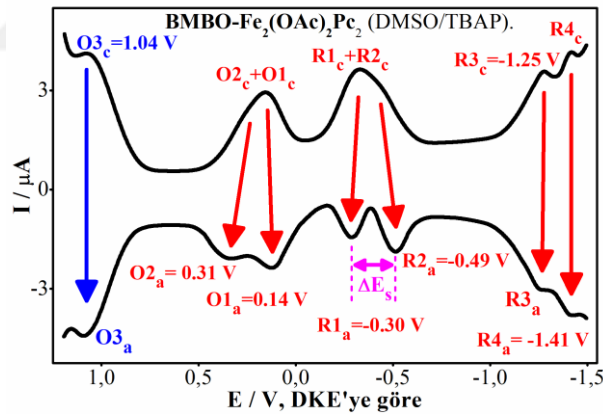
^g: Karışık valens yarılama nedeniyle elektrokimyasal analizi yapılamamıştır.

Komplekslerin kofasiyal moleküler yapısı nedeniyle, voltametrik analizler aracılığıyla bazı süreçlerde bölünmüş redoks çiftleri gözlemlenmiştir. Örneğin, birinci indirgenme süreci, komplekslerdeki iki halkadan dolayı iki elektron transferiyle gerçekleşir. Bu süreç iki mekanizma ile sonuçlanabilir: tek adımda veya iki adımda. İlk olarak, süreç iki adımda gözlemlenebilir ve bu adımlar R1'de bir elektron transferi ve R2'de bir elektron transferi olarak farklı potansiyellerde gerçekleşen iki özdeş geri dönüşümlü süreç şeklindedir. Her ne kadar iki farklı $E_{1/2}$ değeri olsa da, bu süreçler tamamen aynıdır ve her biri kompleksin iki halkasından birine aittir. Bu durumda, karışık-değerlikli ayrılma enerjisi (ΔE_s) dikkate alınabilir ve bu enerji hesaplanmış ve **Tablo 3.15**'te sunulmuştur. İkinci olarak, birinci indirgenme süreci, tek adımda, iki elektron transferiyle bir $E_{1/2}$ değeri ile R1 olarak tek bir geri dönüşümlü süreç olarak tespit edilebilir, çünkü bölünmüş redoks çiftleri yoktur. Bu literatür ışığında, bu çalışmada komplekslerin redoks süreçleri hem bir elektron transfer mekanizmasıyla iki adımda hem de iki elektron transfer mekanizmasıyla tek adımda gerçekleşmiştir [57].

Karışık-değerlikli ayrılma enerjisi (ΔE_s), dinükleer ftalosiyanın komplekslerindeki aynı türün elektrokimyasal analiz sonuçlarındaki bölünme sayesinde hesaplanan enerjidir. Bu enerji, iki kofasiyal halkasal birim arasındaki güçlü etkileşimlerden kaynaklanır. Top tipi ftalosiyanınlar karışık-değerlikli türlerin oluşumu, grubumuz tarafından önceki çalışmalarda karakterize edilmiş olup, bu değer genellikle 0.20 V'un altındadır. Top tipi komplekslerin elektrokimyasal analizlerinden hesaplanan ΔE_s , mononükleer ftalosiyanın komplekslerinden farklı olarak, elektrokimyasal farklılıkları anlamada kritik bir öneme sahiptir. Top tipi komplekslerdeki aynı türlerin redoks süreçlerindeki bölünmeden kaynaklanan kaymayı ifade eden ΔE_s , karışık-değerlikli türlerin redoks süreçleri arasındaki fark olarak hesaplanır. Karışık-değerlikli davranışlar, dinükleer top tipi ftalosiyanın

komplekslerinin özgün ve karakteristik özelliklerindendir. Elektrokimyasal analizlerde gözlemlenen karışık-değerlikli davranışlar, in situ spektroelektrokimyasal çalışmalarla da izosbestik noktalar aracılığıyla tespit edilebilir. Eğer izosbestik noktalar belirsiz ve hareketli ise, redoks süreçleri karışık-değerlikli türlere aittir. Bu çalışmadaki komplekslerin ΔE_s değerleri literatür aralığında bulunmuştur [57].

Elektroaktif metal merkezli ftalosiyenin birinci yükseltgenme ve indirgenme redoks süreçleri, DMSO ve DMF gibi polar çözücülerde halkadaki metal merkezlerine aittir. Buna ek olarak, DCM gibi hafif polar bir çözücü sisteminde birinci yükseltgenme davranışları genellikle Pc halkası temellidir. Ancak, bazı nadir durumlarda, MPc'lerin birinci yükseltgenmesi elektroaktif merkezi metaller tarafından $[X-M(III)Pcs]/[X-M(IV)Pcs]^+$ veya $[M(II)Pcs]/[M(III)Pcs]^+$ aracılığıyla gerçekleşebilir; bu durum, birinci yükseltgenmenin $E_{1/2}$ değerinin sıfıra çok yakın olduğu durumlarda meydana gelir. Birinci indirgenme ve yükseltgenme çiftleri arasındaki pik potansiyeli farkları minimaldir [57].

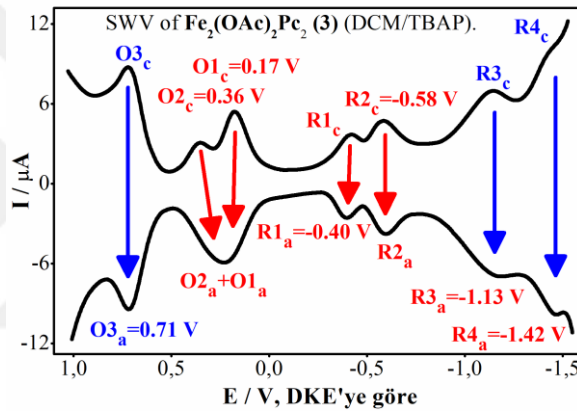


Şekil 3.53. Kısa köprülü top tipi dinükleer **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

Şekil 3.53 DMSO/TBAP çözelti ortamında, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kompleksine ait SWV voltamogramlarını gösterilmektedir. Bu komplekste üç adet yükseltgenme ve dört adet indirgenme işlemi gözlemlenmiştir. **Şekil 3.53**'de görüldüğü üzere top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) demir bisftalosiyanimatoasetat **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki ilk iki

yükseltgenmesi, 0.14 V ve 0.31 V yarı pik potansiyeli değerlerinde gerçekleşmiş olup demir metaline ait iken son yükseltgenme prosesi ise ftalosiyanın halkalarına aittir (**Tablo 3.15**). Katodik yönde tarama sonucu kaydedilen voltamogramda ise tüm süreçlerin metal temelli olduğu anlaşılmıştır. -0.30 V'da ve -0.49 V'da gerçekleşen indirgenme prosesleri kompleksteki demir metallerinin sırasıyla indirgenmelerine aittir. Bu sürecin sonunda $[\text{Fe(II)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2-}$ türleri ortamda hakimdir. Artan potansiyel etkisi ile 2^+ değerlikli demir iyonunun sırasıyla indirgenme süreçleri -1.25 V ve -1.41 V'da gerçekleşmeye devam etmiştir. DMSO/TBAP sisteminin, dar anodik çalışma penceresi ve çalışma aralığının negatife kayması nedeniyle ftalosiyanın halkasında gerçekleşen indirgenme olayları kaydedilememiştir. SWV'de birinci ve ikinci yükseltgenme basamaklarına ait katodik pikte bir yarılma gözlemlenememişken, anodik pik iki pik şeklinde yarılmıştır (**Şekil 3.53** ve **Tablo 3.15**). O1 ve O2 yükseltgenmelerinin anodik piklerinin SWV'de yarılmış ve iki pik olarak gözlemlenmesi, top tipi dinükleer kompleksteki iki demir metalinin farklı potansiyel değerlerinde göstermiş oldukları birinci yükseltgenmelerden meydana gelmiştir $O1=0.14 \text{ V}$ $[\text{Fe(III)(OAc)Pc(-2)}]_2/[\text{Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(IV)(OAc)Pc(-2)}]^+$, $O2=0.31 \text{ V}$ $[\text{Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(IV)(OAc)Pc(-2)}]^+/[\text{Fe(IV)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2+}$. İki demir metali sırayla başlangıçta koplekste bulundukları Fe(III) formundan Fe(IV) formuna yükseltgenmişlerdir. SWV'de birinci ve ikinci indirgenme basamaklarına ait katodik pikte bir yarılma gözlemlenememişken, anodik pik iki pik şeklinde yarılmıştır (**Şekil 3.53** ve **Tablo 3.15**). R1 ve R2 indirgenme proseslerinin anodik piklerinin Kare Dalga Voltametri'sinde yarılmış ve iki pik olarak gözlemlenmesi olayı, top tipi dinükleer kompleksteki iki demir metallerinin farklı potansiyel değerlerinde göstermiş oldukları birinci indirgenme proseslerinden meydana gelmiştir; $R1=-0.30 \text{ V}$ $[\text{Fe(III)(OAc)Pc(-2)}]_2/[\text{Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(II)(OAc)Pc(-2)}]^-$, $R2=-0.49 \text{ V}$ $[\text{Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(II)(OAc)Pc(-2)}]^-/[\text{Fe(II)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2-}$. İki demir metali sırayla başlangıçta koplekste bulundukları Fe(III) formundan Fe(II) formuna indirgenmişlerdir. Komplekse ait $R3=-1.2 \text{ V}$ ve $R4=-1.41 \text{ V}$ 'da gerçekleşen indirgenmelerde ise hem katodik hem de anodik piklerde demir metallerine ait ikinci indirgenme basamakları sonucu sırayla Fe(II) formunda bulunan metaller Fe(I) formuna indirgenmişlerdir $[\text{Fe(II)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2-}/[\text{Fe(II)(OAc)Pc(-2).Fe(I)(OAc)Pc(-2)}]^{3-}$ ve ikinci Pc için $[\text{Fe(II)(OAc)Pc(-2).Fe(I)(OAc)Pc(-2)}]^{3-}/[\text{Fe(I)(OAc)Pc(-2)}]_2^{4+}$ (**Şekil 3.53** ve **Tablo 3.15**).

SWV’de tespit edilen bu yarılmalara top tipi dinükleer komplekslere ait spesifik bir özelliktir ve top tipi dinükleer kompleks yapısını doğrulamaktadır. Demir metallerine ait birinci ve ikinci indirgenme reaksiyonlarında benzer türlerin indirgenmesi, şeklinde olduğundan dolayı $\Delta E_s=0.19$ V olarak hesaplanmıştır. Demir metallerine ait üçüncü ve dördüncü redoks proseslerinde indirgenen benzer türler için $\Delta E_s=0.16$ V olarak hesaplanmıştır. Demir metallerine ait birinci ve ikinci yükseltgenme reaksiyonları benzer türlerin indirgenmesi olduğu için $\Delta E_s=0.17$ V olarak hesaplanmıştır. Ftalosiyanın halkalarına ait üçüncü yükseltgenmede yarılan redoks çiftleri gözlenmemiştir (Tablo 3.15).

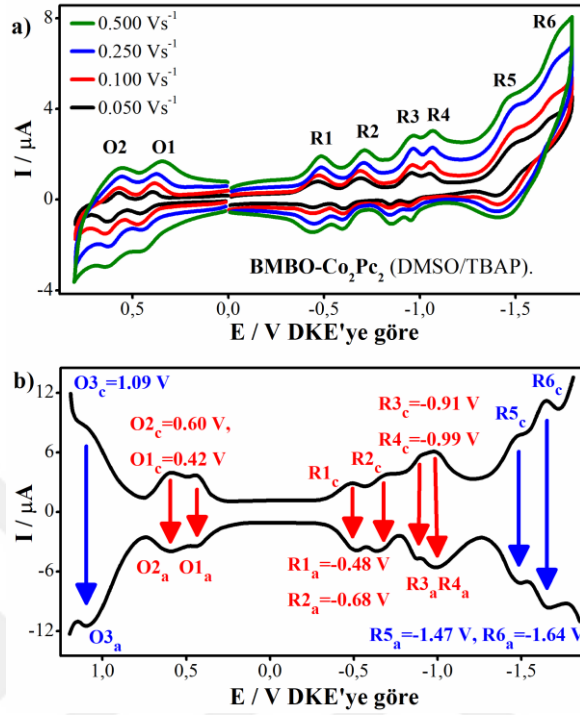


Şekil 3.54. Kısa köprülü top tipi dinükleer **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DCM/TBAP çözelti ortamındaki Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

Bu top tipi bileşiklerin; elektrokimyasal karakterizasyonları, polar, aprotik bir solvent olan DMSO ortamının yanı sıra koordinatif özelliği olmayan solvent sisteminde de çalışılmıştır. DCM/TBAP sisteminde gerçekleştirilen ölçümlere örnek olması adına **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** için bulunan sonuçlar Şekil 3.54’de gösterilmiştir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinin DCM/TBAP çözelti ortamındaki kare dalga voltamogramı sonucu kompleksin iki adet bir elektronlu yükseltgenme, O1 [Fe(III)(OAc)Pc(-2)]₂/[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(IV)(OAc)Pc(-2)]⁺ ve O2 [Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(IV)(OAc)Pc(-2)]⁺/[Fe(IV)(OAc)Pc(-2)]₂²⁺, ve bir adet iki elektronlu yükseltgenme, O3 [Fe(IV)(OAc)Pc(-2)]₂²⁺/[Fe(IV)(OAc)Pc(-1)]₂⁴⁺, prosesi gösterdiği anlaşılmıştır. O1 ve O2 etiketli yükseltgenme davranışları kompleksteki demir metallerine ait iken, 0.71 V yarı dalga

potansiyel değeriinde gerçekleşen O3 etiketli yükseltgenmesi ise kompleksteki ftalosiyanın halkalarına aittir (**Tablo 3.15**). Başlangıçta komplekste Fe(III) olarak Fe^{+3} değerliğinde bulunan metaller $R1=-0.40$ V $[Fe(III)(OAc)Pc(-2)]_2/[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(II)(OAc)Pc(-2)]^-$ ve $R2=-0.58$ V $[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(II)(OAc)Pc(-2)]^-/[Fe(II)(OAc)Pc(-2)]_2^{2-}$ prosesleri ile Fe(II) durumundaki Fe^{+2} ,ye indirgenmişlerdir. Demir metallerinin Fe(I) formuna indirgenmeleri ise $R3=-1.13$ V $[Fe(II)(OAc)Pc(-2)]_2^{2-}/[Fe(I)(OAc)Pc(-2)]_2^{4+}$ prosesinde gerçekleşmiştir. Komplekse ait son indirgenme prosesi ise ftalosiyanın halkalarına ait olan $R4=-1.42$ V $[Fe(I)(OAc)Pc(-2)]_2^{4+}/[Fe(I)(OAc)Pc(-3)]_2^{6-}$ indirgenmesidir. Demir metallerine ait birinci ve ikinci indirgenme reaksiyonlarında benzer türlerin indirgenmesi, şeklinde olduğundan dolayı $\Delta Es=0.18$ V olarak hesaplanmıştır. Demir metallerine ait üçüncü ve ftalosiyanın halkalarına ait dördüncü redoks proseslerinde indirgenen benzer türler olmadığı için ΔEs değeri hesaplanamamıştır. Demir metallerine ait birinci ve ikinci yükseltgenme reaksiyonları benzer türlerin indirgenmesi olduğu için $\Delta Es=0.19$ V olarak hesaplanmıştır. Ftalosiyanın halkalarına ait üçüncü yükseltgenmede yarılan redoks çiftleri gözlenmemiştir (**Tablo 3.15**).

MPc'lerin redoks potansiyelleri, aksiyel pozisyonun koordinasyon özelliği olan donör ve/veya nötralize edici çözücü moleküller tarafından işgal edilmesiyle önemli ölçüde etkilenir. Mangan ve demir merkezinin oksidasyon durumu için 3^+ değerlikli olabilir iken, kobalt metal merkezi ise 2^+ oksidasyon basamağına sahip olur. Kobalt metalinin başlangıçta Co(II) olarak bulunması kobalt metalinin donör polar solvent DMSO/TBAP ortamında aksiyel konumlarından DMSO bağlayarak koordinasyon sayısı olarak altıyı tercih etmesinden kaynaklanmaktadır, yapılan eş zamanlı spektral ve IR spektroskopisindeki ölçümler bu durumun daha net anlaşılmasını sağlamaktadır. IR spektroskopisinde **BMBO-Co₂Pc₂** kompleksinde, asetat grubunun bağlanması nedeniyle **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** komplekslerinde görülen karbonil piki görülmemiştir. Bu durum kobalt metalinin redoks prosesleri öncesinde kompleks merkezinde asetat anyonu bağlamaması nedeniyle Co(II) değerlik basamağında bulunduğunu göstermektedir.

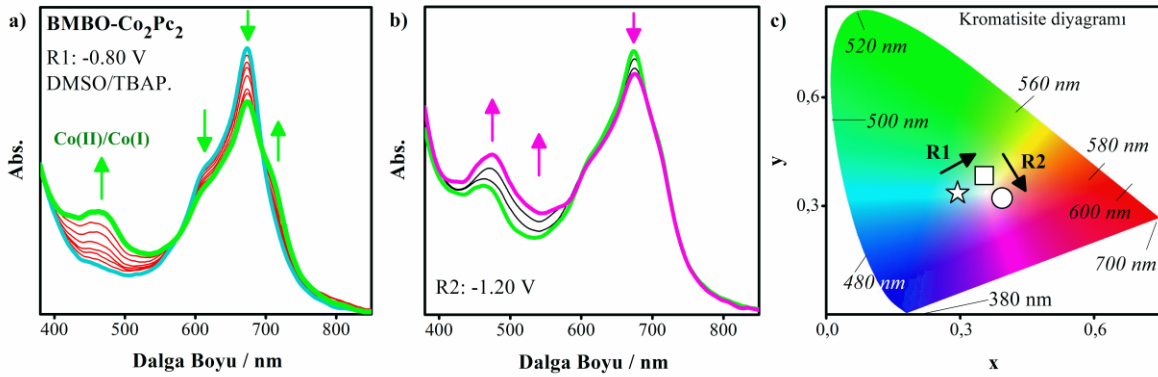


Şekil 3.55. Kısa köprülü top tipi dinükleer **BMBO-Co₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki a) Dönüşümlü Voltamogramı (farklı tarama hızlarında, çalışma elektrodu: Pt). b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

Şekil 3.55'de görüldüğü üzere top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) kobalt bisftalosiyenin **BMBO-Co₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamında elde edilen birer elektronlu ilk iki yükseltgenmesi $O1=0.42$ V $[Co(II)Pc(-2)]_2/[Co(II)Pc(-2).Co(III)Pc(-2)]^+$ ve $O2=0.60$ V $[Co(II)Pc(-2).Co(III)Pc(-2)]^+/ [Co(III)Pc(-2)]_2^{2+}$ ve birer elektronlu ilk iki indirgenme prosesleri $R1=-0.48$ V $[Co(II)Pc(-2)]_2/[Co(II)Pc(-2).Co(I)Pc(-2)]^-$ ve $R2=-0.68$ V $[Co(II)Pc(-2).Co(I)Pc(-2)]^-/[Co(I)Pc(-2)]_2^{2-}$ kobalt metallerine ait redoks prosesleridir. İki elektronlu üçüncü yükseltgenme prosesi $O3=1.09$ V $[Co(III)Pc(-2)]_2^{2+}/Co(III)Pc(-1)]_2^{4+}$ ftalosiyenin halkaları temelli gerçekleşmiştir. Birer elektronlu $R3=-0.91$ V $[Co(I)Pc(-2)]_2^{2-}/[Co(I)Pc(-2).Co(I)Pc(-3)]^3-$, $R4=-0.99$ V $[Co(I)Pc(-2).Co(I)Pc(-3)]^3-/ [Co(I)Pc(-3)]_2^{4-}$ indirgenmeleri ftalosiyenin halkaları temelli gerçekleşmiştir. İkişer elektronlu $R5=-1.47$ V $[Co(I)Pc(-3)]_2^{4-}/[Co(I)Pc(-4)]_2^{6-}$, $R6=-1.64$ V $[Co(I)Pc(-4)]_2^{6-}/[Co(I)Pc(-5)]_2^{8-}$ prosesleri ftalosiyenin halkaları üzerinde

gerçekleşen indirgenme prosesleridir (**Tablo 3.15**). O1/O2,R1/R2 ve R3/R4 proseslerinde SWV’de hem anodik hem de katodik piklerde, top tipi dinükleer yapı nedeniyle, yarıma gözlenmiştir. Bu redoks prosesleri top tipi dinükleer yapıdaki metaller ve ftalosiyanin halkaları üzerinde ayrı ayrı meydana gelmiştir. Anodik ve katodik piklerdeki yarılmalar top tipi dinükleer yapının varlığını doğrulamaktadır. Top tipi dinükleer yapı nedeniyle kompleks O3, R5, R6 redoks proseslerinde ikişer elektronlu indirgenme ve yükseltgenme göstermiştir. O1, O2, R1, R2, R3 ve R4 ile kıyaslandığında O3, R5 ve R6 proseslerinin pik akımlarının oldukça büyük olmasının nedeni top tipi dinükleer yapıdaki iki kobalt metalinin ve iki ftalosiyanin halkasının O3, R5 ve R6 proseslerinde birlikte indirgenip yükseltgenmesi, dolayısıyla ikişer elektronlu prosesler olmasından kaynaklanmaktadır (**Şekil 3.55**). Kobalt metallerine ait birinci ve ikinci indirgenme reaksiyonlarında benzer türlerin indirgenmesi, şeklinde olduğundan dolayı $\Delta E_s = 0.20$ V olarak hesaplanmıştır. Ftalosiyanin halkalarına ait üçüncü ve dördüncü redoks proseslerinde indirgenen benzer türler için hesaplanan $\Delta E_s = 0.08$ V olarak görülmektedir. Kobalt metallerine ait birinci ve ikinci yükseltgenme reaksiyonları benzer türlerin indirgenmesi olduğu için $\Delta E_s = 0.18$ V olarak hesaplanmıştır. Ftalosiyanin halkalarına ait beşinci ve altıncı indirgenme ve üçüncü yükseltgenme proseslerinde yarılan redoks çiftleri gözlenmemiştir (**Tablo 3.15**).

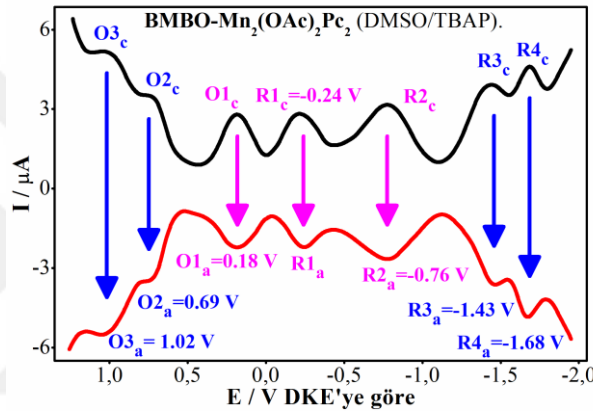
DMSO/TBAP çözelti ortamındaki CV voltamogramında tersinirliğin yarı tersinir davranışa yakın olması ve SWV voltamogramındaki ileri ve geri yöndeki taramalarda meydana gelen birer elektron transferi ile gerçekleşen redoks olaylarına ait piklerdeki kaymalar top tip ftalosiyanin metal kompleksine ait davranışa ve yarılmalar top tip dinükleer yapıya örnektir. Top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) kobalt bisftalosiyanin **BMBO-Co₂Pc₂** kompleksinin ilk iki indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının metal kaynaklı olduğu literatüre uygun olarak gözlenmiştir (**Tablo 3.15**).



Şekil 3.56. Kısa köprülü top tipi dinükleer **BMBO-Co₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre a) -0.80 V, b) -1.30 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis spektroeletrokimyasal değişimleri.

Şekil 3.56a **BMBO-Co₂Pc₂** kompleksinin -0.80 V sabit potansiyeldeki birinci indirgenme işlemi, Co(II)/Co(I), süresince gerçekleşen eş zamanlı UV-Vis Spektral değişimlerini göstermektedir. DKE'ye göre -0.80 V'da; 673 nm'deki Q bandı azalırken 715 nm ve 465 nm'de yeni bantların oluşumu görülmektedir. Literatürde belirtildiği üzere molekül içi çiftleşme ve etkileşimlerden kaynaklanan geniş bir omuz 615 nm civarında görülmektedir. Q bandındaki 715 nm'de oluşan bant ile kırmızıya kayma ve 465 nm'de yeni bir band oluşumu, metal ligand yük geçişleri nedeniyle $[\text{Co(II)Pc(-2)}]_2/[\text{Co(II)Pc(-2).Co(I)Pc(-2)}]^-$ ve $[\text{Co(II)Pc(-2).Co(I)Pc(-2)}]/[\text{Co(I)Pc(-2)}]_2^{2-}$ indirgenmelerini göstermektedir (**Şekil 3.56a** ve **Tablo 3.15**). Top tipi dinükleer kompleksteki Co(II)/Co(I) indirgenmelerinin SWV'de yarılması karşılığı olarak, -0.80 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis spektroeletrokimyasal değişimi sırasında 550-600 nm, 690-700nm ve 740-790 nm bölgelerinde hareketli izobestik noktalar gözlenmiştir. Bu hareketli izobestik noktalar Co(II)/Co(I) redoks olayının top tipi ftalosiyanın komplekslerinde birden fazla tür üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir (**Şekil 3.56a**). **Şekil 3.56b**'de görüldüğü üzere 500-600 nm bölgesinde yeni bant oluşumu ve 673 nm'deki Q bandının azalması gerçekleşen olayın ftalosiyanın temelli olduğunu göstermektedir. -1.30 V'da gerçekleşen eş zamanlı UV-vis spektroeletrokimyasal değişimi Kare Dalga Voltametrisi'ndeki R3=-0.91 V $[\text{Co(I)Pc(-2)}]_2^{2-}/[\text{Co(I)Pc(-2).Co(I)Pc(-3)}]^{3-}$, R4=-0.99 V $[\text{Co(I)Pc(-2).Co(I)Pc(-3)}]^{3-}/[\text{Co(I)Pc(-3)}]_2^{4-}$ indirgenmelerini göstermektedir. 550-630 nm ve 690-790 nm bölgelerinde hareketli

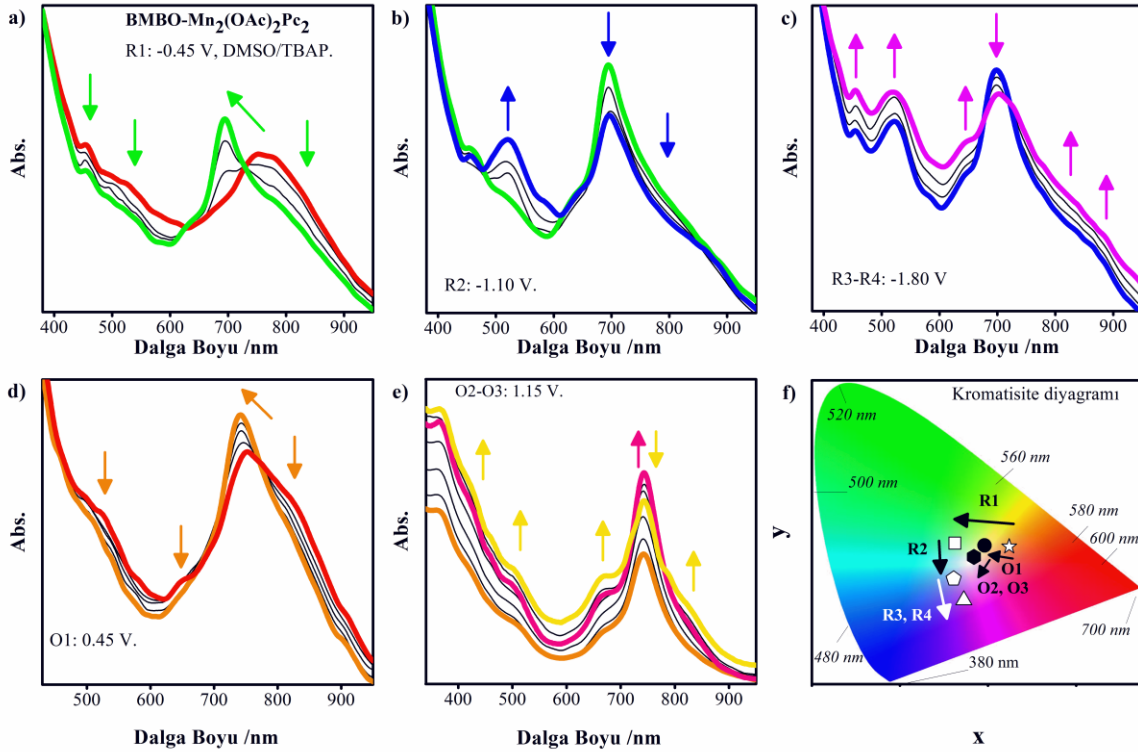
izobestik noktaların devam etmesi ikinci indirgenmede de top tipi ftalosiyanin komplekslerine ait özelliklerin devam ettiğini göstermektedir. Grubumuza ait önceki çalışmalar bu yaklaşımı desteklemektedir. Yapılan elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal çalışmalar göstermiştir ki, DMSO gibi koordinasyon özelliği yüksek donör polar çözücü ortamında dinükleer kobalt ftalosiyanin komplekslerinin ilk iki indirgenme ve ilk iki yükseltgenme reaksiyonları metal kaynaklı iken diğerleri ftalosiyanin kaynaklıdır (Tablo 3.15).



Şekil 3.57. Kısa köprülü top tipi dinükleer **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

Şekil 3.57'te görüldüğü üzere top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis (metilen)bis(oksi)) mangan bisftalosiyaninatoasetat **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinin elektrokimyasal analizleri sonucunda dört adet iki elektronlu indirgenme ve üç adet iki elektronlu yükseltgenme gözlenmiştir. MPc'lerin redoks potansiyelleri, aksiyel pozisyonun koordinasyon özelliği olan donör ve/veya nötralize edici çözücü moleküller tarafından işgal edilmesiyle önemli ölçüde etkilenir. Mangan ve demir merkezinin oksidasyon durumu için 3^+ değerlikli olabilir iken, kobalt metal merkezi ise 2^+ oksidasyon basamağına sahip olur. Dolayısıyla, **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** komplekslerinin aksiyel pozisyonundan asetat iyonu bağlanır, **BMBO-Co₂Pc₂** kompleksleri için ise aksiyel konumdan, donör DMSO çözücüsünün bağlanması gerçekleşir. Yapılan eş zamanlı spektral ve IR spektroskopisindeki ölçümler bu durumun daha net anlaşılmasını sağlamaktadır. IR

spektroskopisinde **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** kompleksine asetat grubunun bağlanması nedeniyle görülen karbonil piki görülmüştür. Bu nedenle mangan metali komplekste redoks reaksiyonları öncesinde Mn(III) değerlik basamağında bulunur. İlk yükseltgenme prosesi $O1=0.18\text{ V}$ $[\text{Mn(III)(OAc)Pc(-2)}]_2/[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2+}$ ftalosiyanın kompleksindeki iki mangan metali üzerinde iki elektron transferi ile aynı anda gerçekleştiği için SWV’de görülen anodik ve katodik pikler geniş olarak gözlenmiştir (**Şekil 3.57** ve **Tablo 3.15**). Kare Dalga Voltametrisinde tespit edilen geniş O1 piki, iki Mn(III) metalin aynı anda Mn(IV) metallerine yükseltgendiğini kanıtlamıştır ve top tipi dinükleer metal merkezli ftalosiyanın karakterini doğrulamaktadır. İkinci yükseltgenme top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butyl)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) mangan bisftalosiyanoasetat **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinin ftalosiyanın halkalarında aynı anda gerçekleşen iki elektronlu $O2=0.69\text{ V}$ $[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2+}/[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-1)}]_2^{4+}$ yükseltgenmesine aittir. $O3=1.02\text{ V}$ $[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-1)}]_2^{4+}/[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(0)}]_2^{6+}$ yükseltgenmesi kompleksteki ftalosiyanın halkaları üzerinde iki elektron transferi ile eş zamanlı gerçekleşmiş üçüncü yükseltgenme prosesidir. Birinci indirgenmede benzer Mn(III)(OAc)Pc(-2) türlerinin Mn(II)(OAc)Pc(-2) türlerine toplam iki elektronlu indirgenmesi iki mangan metali üzerinde gerçekleştiği için, $[\text{Mn(III)(OAc)Pc(-2)}]_2/[\text{Mn(II)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2-}$, -0.24 V ’da gerçekleşen R1 indirgenmesi SWV’de katodik ve anodik olarak geniş piklerle tespit edilmiştir. Komplekse ait $R2=-0.76\text{ V}$ ’da gerçekleşen ikinci indirgenme sırasında kompleksteki iki mangan metalinin bulunduğu Mn(II)(OAc)Pc(-2) türleri Mn(I)(OAc)Pc(-2) türlerine toplam iki elektron transferi ile indirgenmiştir $[\text{Mn(II)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2-}/[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-2)}]_2^{4-}$. -1.43 V ’da gerçekleşen R3 $[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-2)}]_2^{4-}/[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-3)}]_2^{6-}$ ve -1.68 V ’da gerçekleşen R4 $[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-3)}]_2^{6-}/[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-4)}]_2^{8-}$ ikişer elektronlu indirgenmeler kompleksteki ftalosiyanın halkaları üzerlerinde gerçekleşmiştir. ΔE_s elektrokimyasal analizler sırasında yarılan redoks çiftleri olmadığı için tespit edilememiştir (**Tablo 3.15**).

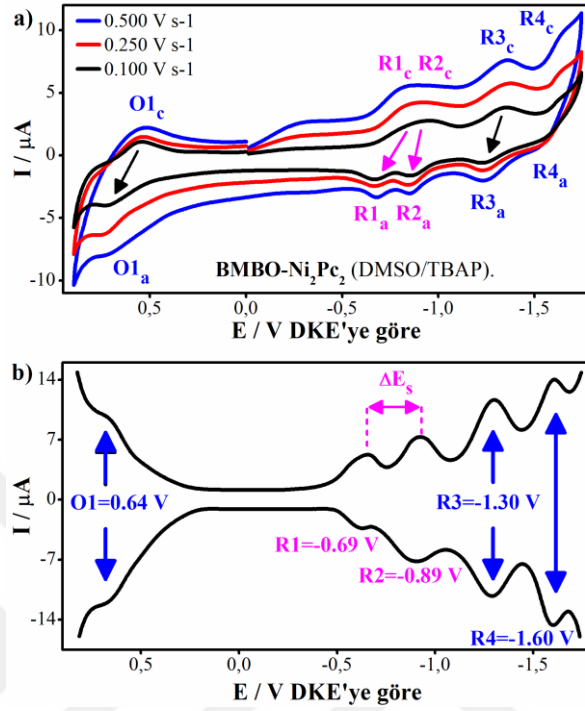


Şekil 3.58. Kısa köprülü top tipi dinükleer **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre a) -0.45 V, b) -1.10 V c) -1.75 V d) 0.45 V e) 1.10 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis Spektroelektrokimyasal ve f) Elektrokolorimetrik değişimleri.

Şekil 3.58a'da herhangi bir potansiyel uygulanmadan önce, 460 nm'de bulunan bant, 526 nm'de gözlenen metal ligand yük transfer bandı (MLCT) ve 740 nm'deki Q bandı, **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinde mangan türünün 3⁺ yükseltgenme basamağında olduğunu doğrulamaktadır. Başlangıçta bulunan geniş Q bandı top tip dinükleer yapıyı doğrulamaktadır. Şekil 3.58a, DKE'ye göre -0.45 V sabit potansiyel altında meydana gelen spektral değişimleri gösterir. 740 nm'deki Q bandının artarak 694 nm'ye kayması, 520 nm ve 460 nm'deki bantların azalması R1 indirgenmesi sırasında başlangıçta var olan Mn(III) türlerinin Mn(II) türlerine iki elektron transferi ile indirgendiğini [Mn(III)(OAc)Pc(-2)]₂/[Mn(II)(OAc)Pc(-2)]₂²⁻ göstermektedir (**Tablo 3.15**). 388 nm, 613 nm ve 727 nm de görülen sabit izobestik noktalar SWV'deki R1 redoks prosesinde görüldüğü gibi redoks olayının piklerde yarımla olmaksızın gerçekleştiğini desteklemektedir (Şekil 3.57). -1.10 V sabit potansiyelde, 523 nm'deki yeni metal ligand yük transfer bandının artışı, 694 nm'deki

bandın azalması R2 prosesi sırasında metal temelli indirgenme gerçekleştiğini göstermekte ve SWV’de görülen R2 indirgenmesini desteklemektedir $[\text{Mn(II)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2-} / [\text{Mn(I)(OAc)Pc(-2)}]_2^{4-}$. 523 nm’deki yeni metal ligand yük transfer bandı Mn(II)/Mn(I) indirgenmesine karşılık gelmektedir (Şekil 3.58b). Şekil 3.58c’de -1.65 V’da gerçekleşen R3 prosesi sırasında 500-600 nm bölgesindeki artış gerçekleşen olayın ftalosiyanin temelli indirgenme olduğunu göstermektedir. 393 nm, 681 nm ve 706 nm’de görülen sabit izobestik noktalar aynı anda indirgenmeye neden olan karışık valens türlerin varlığını göstermektedir. Bu sabit izobestik noktalar SWV’de görülen ikişer elektronlu R3 $[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-2)}]_2^{4-} / [\text{Mn(I)(OAc)Pc(-3)}]_2^{6-}$ ve R4 $[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-3)}]_2^{6-} / [\text{Mn(I)(OAc)Pc(-4)}]_2^{8-}$ indirgenmelerinin yarılma olmaksızın gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Şekil 3.58d ise +0.45 V’da ilk yükseltgenme sırasındaki eş zamanlı UV-Vis spektral değişimleri göstermektedir. Q bandında kırmızıya kayma, 740 nm, 526 nm, 509 nm ve 460 nm’deki potansiyel uygulanmadan önceki bantların varlığı başlangıçta Mn(III)(OAc)Pc(-2) türlerinin varlığını göstermekte ve **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinde mangan türünün 3⁺ yükseltgenme basamağında olduğunu doğrulamaktadır. 740 nm’deki bandın pik şeklinde artarak kayması (maviye kayma) metal yükseltgenmesi prosesini gösterir. Başlangıçtaki mangan 3⁺ değerlik bandını gösteren 509 nm’deki bandın hafifçe azalması **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** kompleksindeki metal temelli, SWV’de O1 olarak gözlenen $[\text{Mn(III)(OAc)Pc(-2)}]_2 / [\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2+}$ yükseltgenmesinin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. 695 nm ve 780 nm’deki sabit izobestik noktalar SWV’deki yarılma olmaksızın iki elektron transferi ile gerçekleşen O1 $[\text{Mn(III)(OAc)Pc(-2)}]_2 / [\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2+}$ yükseltgenmesini desteklemektedir. Şekil 3.58e 1.10 V’da gerçekleşen yükseltgenme olayı sırasında görülen 500-600 nm bölgesindeki kayma olmaksızın bant artışı SWV’de O2 $[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2+} / [\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-1)}]_2^{4+}$ ve O3 $[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-1)}]_2^{4+} / [\text{Mn(IV)(OAc)Pc(0)}]_2^{6+}$ olarak gözlenen ikişer elektronlu ftalosiyanin halkalarına ait yükseltgenmeleri göstermektedir. Tüm bu olaylar ile ilgili renk değişimleri Şekil 3.58f ‘de diyagram üzerinde proses adımları ile verilmiştir. **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** kompleksinin ilk indirgenme süreci sırasındaki eş zamanlı (in-situ) renk ölçümü; çözeltiye potansiyel uygulaması öncesi, bordo renk orijinal spektrum, renk diyagramında bordo renk olarak karşılık bulmuştur (yıldız simgesi ile x = 0.432, y = 0.385). İndirgenme yönünde potansiyelin

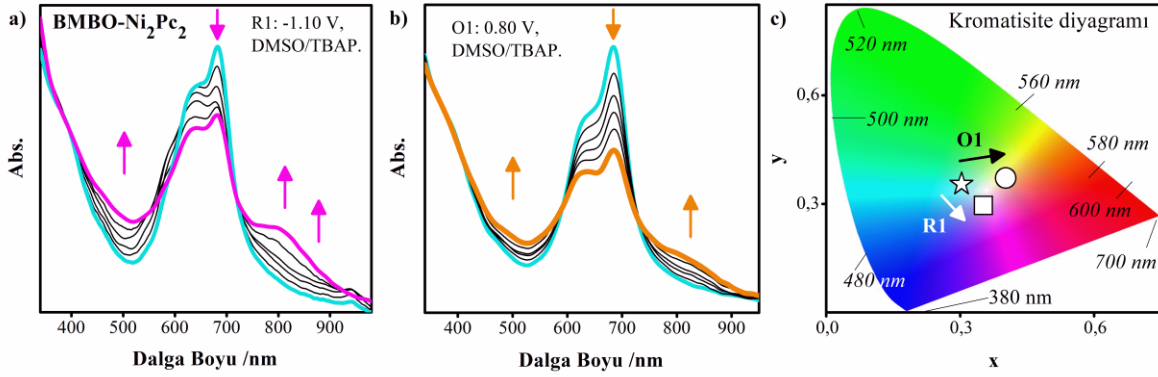
uygulanmaya başlatılması ile mangan metallerinin indirgenmesi, $[\text{Mn(III)(OAc)Pc(-2)}]_2/[\text{Mn(II)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2-}$, başlamış, Şekil 3.58a'da gösterildiği gibi başlangıçta bordo renk, açık yeşile yakın bir renge (kare simgesi ile $x = 0.325$, $y = 0.375$) dönüşmüştür. Mangan metallerinin ikinci indirgenmesi R2, $[\text{Mn(II)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2-}/[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-2)}]_2^{4-}$, olayına eşlik eden renk ölçümlerinde ise mavi renk elde edilmiştir (elmas simgesi $x = 0.332$, $y = 0.295$). Ftalosiyanın indirgenmesine ait spektroeletrokimyasal R3 prosesi, SWV'de R3 $[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-2)}]_2^{4-}/[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-3)}]_2^{6-}$ ve R4 $[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-3)}]_2^{6-}/[\text{Mn(I)(OAc)Pc(-4)}]_2^{8-}$ proseslerine karşılık gelen, sonrasında açık pembe-mor renk elde edilmiştir (üçgen simgesi ile $x = 0.345$, $y = 0.235$). Kompleksteki mangan metalinin yükseltgenmesi, $[\text{Mn(III)(OAc)Pc(-2)}]_2/[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2+}$, O1'e ait renk değişimi sonucunda renk bordodan sarıya dönmüştür (daire simgesi ile $x = 0.392$, $y = 0.385$). SWV ölçümlerine, O2 $\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-2)}]_2^{2+}/[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-1)}]_2^{4+}$ ve O3 $[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(-1)}]_2^{4+}/[\text{Mn(IV)(OAc)Pc(0)}]_2^{6+}$, destek olması beklenen ftalosiyanın halkasında gerçekleşen yükseltgenme olayının spektroeletrokimyasal O2 değişimleri (Şekil 3.58e) sırasında renk açık sarıya dönmüştür (ters üçgen simgesi ile $x=0.374$ $y=0.360$).



Şekil 3.59. Kısa köprülü top tipi dinükleer **BMBO-Ni₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki a) Dönüşümlü Voltamogramı (farklı tarama hızlarında, çalışma elektrodu: Pt). b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

Şekil 3.59'da top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis (oksi)) nikel bisftalosiyenin **BMBO-Ni₂Pc₂** kompleksinin DMSO/TBAP içeren elektrolit ortamında elde edilen dönüşümlü voltamogramı ve kare dalga voltamogramı görülmektedir. **BMBO-Ni₂Pc₂** kompleksindeki ftalosiyenin halkasına ait ilk iki indirgenme prosesi yarılan redoks çiftlerinin varlığı nedeniyle birer elektron transferi ile gerçekleşen indirgenmelerdir. Dönüşümlü voltamogramda birinci ve ikinci indirgenme basamaklarına R1 ve R2'ye ait katodik pikte bir yarılma gözlemlenememişken anodik pik iki pik şeklinde yarılmıştır. Bu yarılma SWV'de hem katodik piklerde hem de anodik piklerde daha iyi tespit edilmiştir. R1=-0.68 V [Ni(II)Pc(-2)]₂/[Ni(II)Pc(-2).Ni(II)Pc(-3)]⁻ ve R2=-0.90 V [Ni(II)Pc(-2).Ni(II)Pc(-3)]⁻/[Ni(II)Pc(-3)]₂²⁻ indirgenmeleri benzer türlerin indirgenmesi şeklinde olduğu için ΔE_s=0.22 V olarak hesaplanmıştır. **BMBO-Ni₂Pc₂** kompleksinin R3=-1.30 V indirgenmesi iki elektron transferinin gerçekleştiği [Ni(II)Pc(-3)]₂²⁻/[Ni(II)Pc(-4)]₂⁴⁻ indirgenmesidir. İki elektron

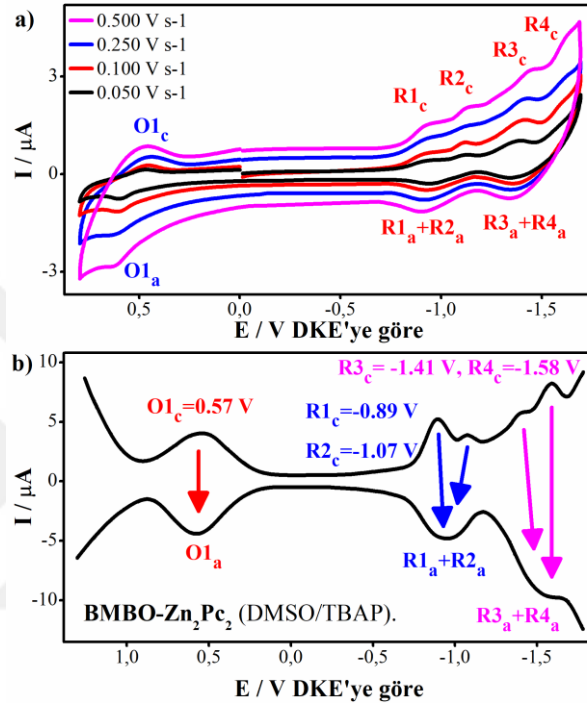
transferi ile $R4 = -1.60$ V'da gerçekleşen ftalosiyanın halkalarına ait $[Ni(II)Pc(-4)]_2^{4-}$ / $[Ni(II)Pc(-5)]_2^{6-}$ indirgenmesidir. Top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) nikel bisftalosiyanın **BMBO-Ni₂Pc₂** kompleksi bir adet iki elektronlu $O1 = 0.64$ V $[Ni(II)Pc(-2)]_2$ / $[Ni(II)Pc(-1)]_2^{2+}$ yükseltgenmesini göstermiştir. Üçüncü ve dördüncü indirgenme ile birinci yükseltgenme sırasında yarılan redoks çiftleri olmadığı için ΔE s tespit edilememiştir (**Tablo 3.15**).



Şekil 3.60. Kısa köprülü top tipi dinükleer **BMBO-Ni₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre a) -1.10 V, b) 0.90 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis spektroeletrokimyasal değişimleri.

Şekil 3.60a'da görülen -1.10 V potansiyel kontrollü ilk indirgenme R1 prosesi sırasında 683 nm'deki Q bandının kayma olmaksızın şiddetinin azalması, 780 nm ile 900 nm arası 814 nm'de düzlemsellik bandındaki artış ve 400-590 nm bölgesindeki bandın artması gerçekleşen redoks prosesinin ftalosiyanın, Kare Dalga Voltametri'sinde R1 $[Ni(II)Pc(-2)]_2/[Ni(II)Pc(-2).Ni(II)Pc(-3)]^-$ ve R2 $[Ni(II)Pc(-2).Ni(II)Pc(-3)]^-/[Ni(II)Pc(-3)]_2^{2-}$, temelli olduğunu göstermektedir. Spektroeletrokimyasal R1 prosesi sırasında ftalosiyanın kompleksine ait spektroeletrokimyasal olayda 298 nm, 390 nm ve 718 nm'de gözlenen hareketli izobestik noktalar gerçekleşen redoks prosesinin birden fazla türe ait olduğunu göstermektedir. Spektroeletrokimyasal analizin ilk indirgenme prosesinde gözlemlenen hareketli izobestik noktalar SWV'de tespit edilen ilk yarılan piklerin varlığını desteklemektedir. **Şekil 3.60b** 0.90 V'da ftalosiyanın halkalarına ait ilk yükseltgenmelerin birlikte gözlemlendiği eş zamanlı spektroeletrokimyasal değişimleri ifade etmektedir, $[Ni(II)Pc(-2)]_2/[Ni(II)Pc(-1)]_2^{2+}$. 500-

600 nm bölgesindeki banttaki artış, 684 nm'deki bandın kayma olmaksızın şiddetinin azalması, 780 nm ile 900 nm arasında 814 nm'de düzlemsellik bandındaki artış yükseltgenme olayının ftalosiyanin temelli olduğunu göstermektedir (Tablo 3.15).

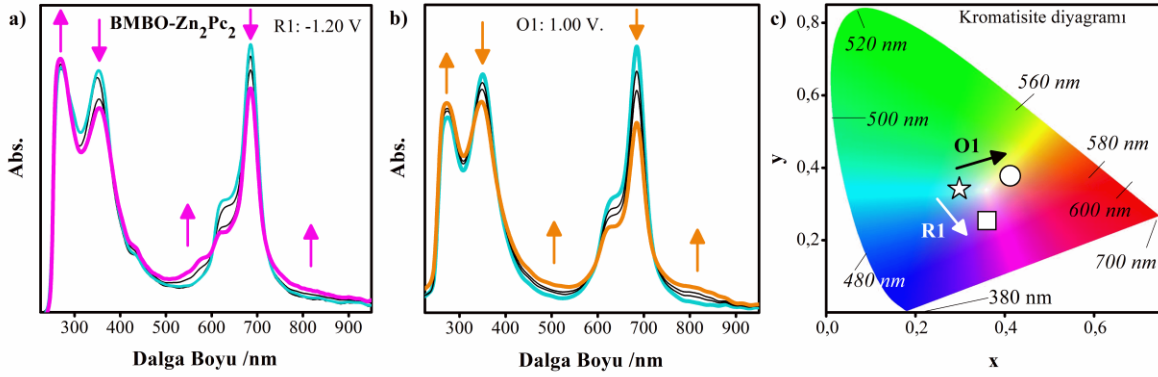


Şekil 3.61. Kısa köprülü top tipi dinükleer **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki a) Dönüşümlü Voltamogramı (farklı tarama hızlarında, çalışma elektrodu: Pt). b) Kare Dalga Voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

Ftalosiyanin komplekslerinde Zn(II) metal merkezi redoks inaktif olduğundan, **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksine ait tüm redoks reaksiyonları ftalosiyanin halkası (ligand) kaynaklıdır. Top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko bisftalosiyanin **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksi dört adet birer elektronlu indirgenme ve bir adet iki elektronlu yükseltgenme prosesi göstermiştir (Şekil 3.61). O1=0.57 V'da gerçekleşen iki elektronlu yükseltgenme prosesi $[Zn(II)Pc(-2)]_2/[Zn(II)Pc(-1)]_2^{2+}$ kompleksteki ftalosiyanin halkaları üzerinde gerçekleşmiştir. Birinci yükseltgenme sırasında yarılan redoks çiftleri olmadığı için ΔE_s değeri tespit edilememiştir. Birinci ve ikinci indirgenme reaksiyonlarında benzer türlerin indirgenmesi, R1=-0.89 $[Zn(II)Pc(-2)]_2/[Zn(II)Pc(-2).Zn(II)Pc(-3)]^-$ ve R2=-

1.07 $[\text{Zn(II)Pc}(-2).\text{Zn(II)Pc}(-3)]^-/[\text{Zn(II)Pc}(-3)]_2^{2-}$, şeklinde olduğu için $\Delta E_s=0.18$ V olarak hesaplanmıştır. $R_3=-1.41$ $[\text{Zn(II)Pc}(-3)]_2^{2-}/[\text{Zn(II)Pc}(-4).\text{Zn(II)Pc}(-3)]^{3-}$ olayı ve $R_4=-1.58$ V $[\text{Zn(II)Pc}(-4).\text{Zn(II)Pc}(-3)]^{3-}/[\text{Zn(II)Pc}(-4)]_2^{4-}$ redoks proseslerinde indirgenen benzer türler için hesaplanan $\Delta E_s=0.17$ V olarak görülmektedir. Her indirgenme basamağında iki elektron yerine bir elektron transferi **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksine ait redoks proseslerinin, **ZnPc** birimleri arasındaki etkileşimin ve böylece moleküler orbitallerin ayrılmasının bir sonucu olarak, farklı potansiyellerde gerçekleştiği belirtilir. Top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko bisftalosiyanın **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksindeki iki **ZnPc** biriminin moleküler orbitalleri arasındaki güçlü etkileşim, bu komplekse karşılık gelen mononükleer **BMBO-ZnPc** ftalosiyanın kompleksi ile kıyaslandığında, redoks potansiyellerinde belirgin değişikliklere neden olur (**Tablo 3.4** ve **Tablo 3.15**). Top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko bisftalosiyanın **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksinin ilk indirgenmesi ($R_1=-0.89$ V), mononükleer **BMBO-ZnPc** kompleksinin ilk indirgenmesi ($R_1=-0.95$) ile kıyaslanınca daha az negatifte olduğu görülmüştür (**Tablo 4.1** ve **Tablo 4.2**). Top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko bisftalosiyanın **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksinin ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme potansiyelleri arasındaki fark olan HOMO-LUMO geçiş enerjisi değeri $\Delta E_{1/2}=1.46$ V, Mononükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko ftalosiyanın **BMBO-ZnPc** kompleksinin HOMO-LUMO geçiş enerjisi değeri $\Delta E_{1/2}=1.55$ V ile karşılaştırıldığında top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko bisftalosiyanın **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksinin HOMO-LUMO geçiş enerjisi değerinin daha küçük olduğu görülmektedir.

Redoks proseslerine karşılık gelen uygun pik potansiyellerinde gözlenen eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler bu proseslerin doğası hakkında ek bilgi sağlamaktadır.



Şekil 3.62. Kısa köprülü top tipi dinükleer **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre a) -1.25 V, b) 1.0 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis spektroeletrokimyasal değişimleri.

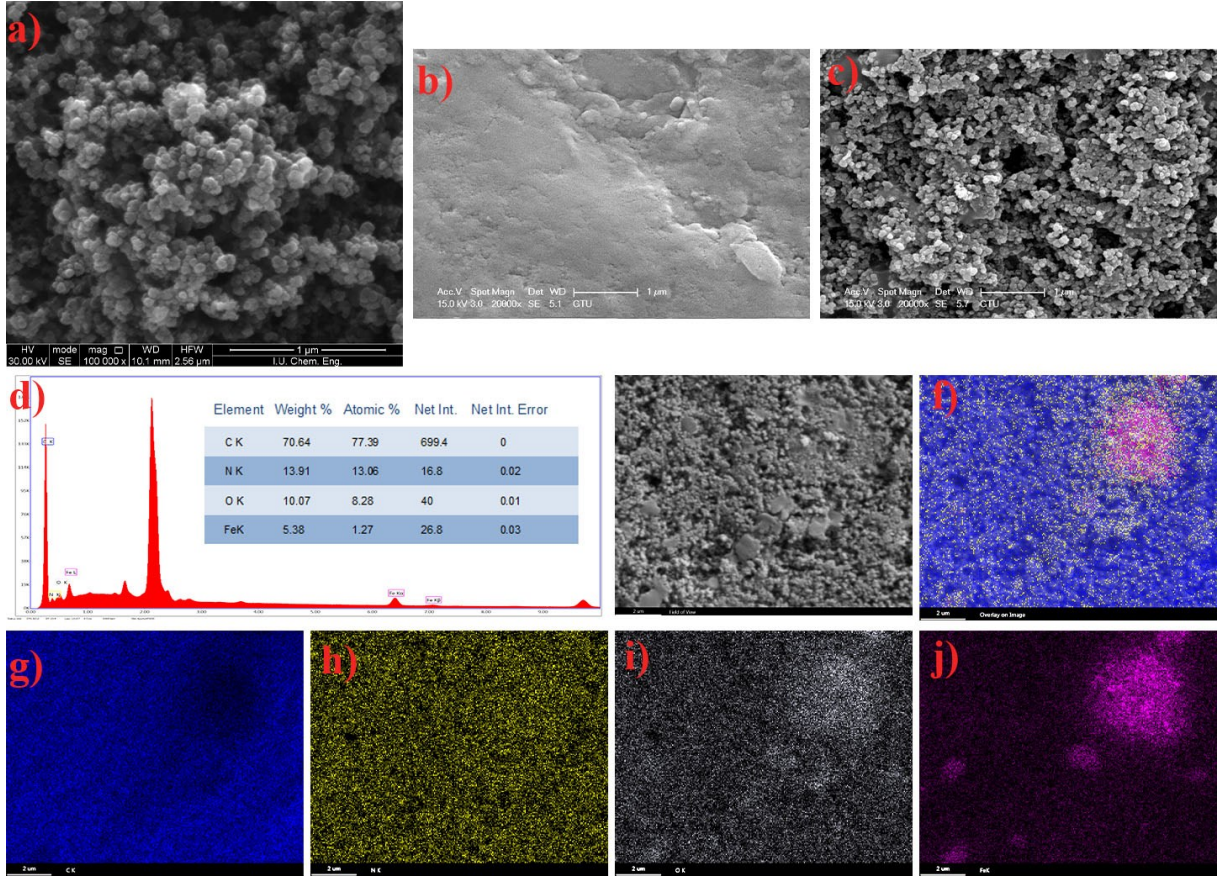
Şekil 3.62a' da top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko bisftalosiyenin **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksinin DMSO/TBAP çözelti ortamındaki ftalosiyenin halkalarına ait sabit R1=-1.25 V potansiyel kontrollü ilk spektroeletrokimyasal indirgenme prosesi, Kare Dalga Voltametri'sinde yarılmış olarak gözlenen R1 $[\text{Zn(II)Pc}(-2)]_2/[\text{Zn(II)Pc}(-2).\text{Zn(II)Pc}(-3)]^-$ ve R2 $[\text{Zn(II)Pc}(-2).\text{Zn(II)Pc}(-3)]^-/[\text{Zn(II)Pc}(-3)]_2^{2-}$, prosesleri sırasında 684 nm'deki bandın kayma olmaksızın şiddeti azalarak, 750 nm ile 900 nm arası 829 nm'de düzlemsellik bandı ve 460-600 nm bölgesindeki yeni geniş absorpsiyon bandı yükselmiştir. 460-600 nm bölgesinde yükselen bant ftalosiyenin temelli indirgenme olayını desteklemektedir. Top tipi dinükleer ftalosiyenin komplekslerine ait spektroeletrokimyasal olaylarda hareketli izobestik noktaların gözlemlenmesi, ilgili redoks olayına birden fazla türün eşlik ettiğini göstermektedir. Bu durum top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko bisftalosiyenin **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksinin SWV'deki elektrokimyasal analizi sırasında R1 ve R2 yarılmaları olarak gözlenmiştir. Spektroeletrokimyasal analizde gözlenen ftalosiyenin kompleksine ait R1 prosesi sırasında gerçekleşen spektroeletrokimyasal olayda 360-390 nm, 600 nm civarı, 700-730 nm ve 850-900 nm bölgelerinde gözlenen hareketli izobestik noktalar birden fazla türün redoks prosesi sırasında indirgendiğini göstermektedir, R1 prosesi $[\text{Zn(II)Pc}(-2)]_2/[\text{Zn(II)Pc}(-2).\text{Zn(II)Pc}(-3)]^-$ ve R2 prosesi $[\text{Zn(II)Pc}(-2).\text{Zn(II)Pc}(-3)]^-/[\text{Zn(II)Pc}(-3)]_2^{2-}$. **Şekil 3.62b** 1.00 V sabit potansiyelde ftalosiyenin halkasına ait yükseltgenmenin gözlemlendiği eş zamanlı

spektroelektrokimyasal değişimleri ifade etmektedir, $[Zn(II)Pc(-2)]_2/[Zn(II)Pc(-1)]_2^{2+}$. Başlangıçta molekül içi çiftleşme ve etkileşimlerden kaynaklanan geniş bir omuz 636 nm civarında görölmektedir. Bu omuz top tipi dinökleer yapıyı doğrulamaktadır. Sabit potansiyeldeki oksidasyon sırasında 500-600 nm bölgesindeki banttaki artış, 688 nm'deki Q bandındaki kayma olmaksızın şiddetinin azalması, 780-900 nm arası 813 nm'de düzlemsellik bandındaki artış yükseltgenme olayının ftalosiyanin temelli redoks prosesi olduğunu göstermektedir. O1 prosesi sırasında ftalosiyanin kompleksine ait spektroelektrokimyasal olayda 383 nm, 595 nm ve 721 nm'de görölen sabit izobestik noktalar yükseltgenme olayı sırasında iki ftalosiyanin halkasının aynı anda tek bir tür gibi yükseltgenmeye uğradığını göstermektedir.

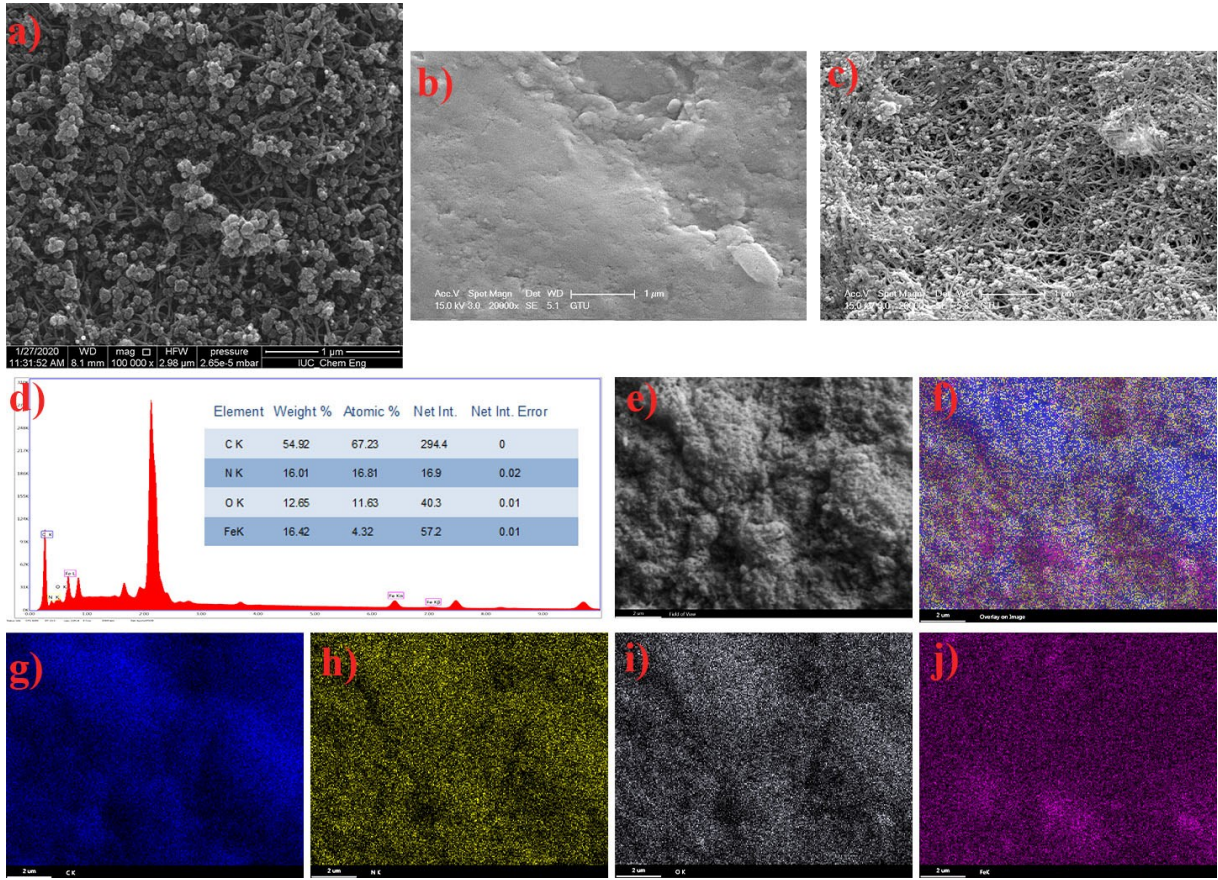
3.6.3. BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin elektrokatalitik analizleri

3.6.3.1. BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleksler içeren kompozit katalizörlerin karakterizasyonları

Şekil 3.63 ve Şekil 3.64 sırasıla BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf ve BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf katalizörlerinin yüzey karakterizasyonlarını göstermektedir. Elde edilen analiz sonuçları BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂ kompleksi ve karbon malzemelerin homojen olarak karıştıklarını göstermektedir.

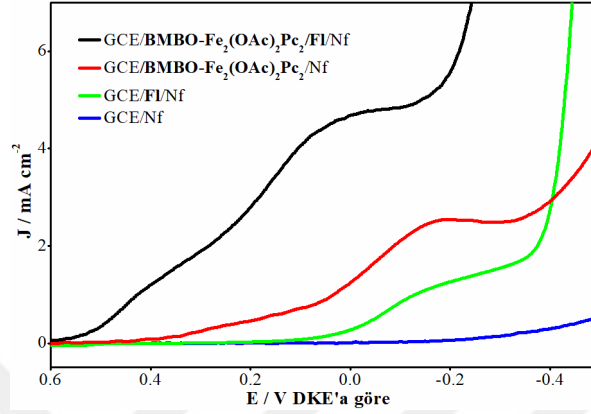


Şekil 3.63. a) Vulkan b) BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂ kompleksi ve c) BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörünün SEM görüntüleri, BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörünün d) EDX spektrumu, e) EDS görüntü bölgesi, f) Üst üste elementel haritalama görünümü, elementel g) Karbon, h) Azot, i) Oksijen ve j) Demir haritalama analizleri.



Şekil 3.64. a) Fulleren b) BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2$ kompleksi ve c) BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Fl}/\text{Nf}$ katalizörünün SEM görüntüleri, BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Fl}/\text{Nf}$ katalizörünün d) EDX spektrumu, e) EDS görüntü bölgesi, f) Üst üste elementel haritalama görünümü, elementel g) Karbon, h) Azot, i) Oksijen ve j) Demir haritalama analizleri.

3.6.3.2. BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin asidik ortamda oksijen indirgenme reaksiyonları (OİR)



Şekil 3.65. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde, BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf, BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Nf, FI/Nf, Nf modifiye dönen (2500 devir/dakika) camı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon değerleri.

Ftalosiyanın karbon destekli elektrot üzerine modifikasyonları sonucu elektrokatalitik aktivitelerinin tayini adına pek çok çalışma mevcuttur. Literatüre göre bu çalışmada top tipi dinükleer yapı nedeniyle **BMBO-M₂Pc₂** kompleksi içeren katalizörlerin **FI/Nf** ve **Nf** katalizörlerine göre daha yüksek katalitik aktivite göstermesi beklenen bir davranıştır. Ayrıca ftalosiyanın komplekslerinin karbon malzemeler ile iyi homojenize edilerek hazırlanan katalizörlerin elektrokatalitik performanslarının da iyi homojenize olmayan karışımlarla oluşturulan elektrokatalizörlere göre daha iyi olduğu literatürde görülmektedir. Katalizör içindeki destek malzemelerin katalizörün elektrokatalitik performansına olan etkilerini incelemek için yapılan çalışmada, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Nf**, **FI/Nf**, **Nf** ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotların LSV'leri karşılaştırılmıştır (**Şekil 3.65**). **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Nf**, **FI/Nf** ve **Nf** malzemelerinin ayrı ayrı kullanılmasıyla hazırlanan modifiye elektrotların performanslarının, bu malzemelerin uygun homojenizasyon tekniği ile bir araya getirilmesiyle oluşturulan **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** elektrokatalizörünün elektrokatalitik performansından oldukça zayıf oldukları **Şekil 3.65**'de açıkça görülmektedir.

Komplekslerin oksijenin indirgenme reaksiyonundaki (OİR) katalitik performansları,

PEMFC ve DMFC çalışma ortamlarına benzeyecek şekilde gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için $J=0.100 \text{ mA/cm}^2$ değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E_0), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmış ve **Tablo 3.16** ve **Tablo 3.17**'de özetlenmiştir. **Tablo 3.16**, **BMBO-M₂Pc₂** kompleksleri ile farklı karbon malzemeler içeren katalizörlerin elektrokatalitik performans test sonuçlarının benzer karbon destek malzeme içeren katalizörler arasında karşılaştırılmasını göstermekte iken **Tablo 3.17** **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kompleksi ve farklı karbon destek malzemeler içeren katalizörlerin elektrokatalitik aktivitelerini göstermektedir.

Tablo 3.16'da gösterilen katalizörler arasında Fulleren ve Vulkan içeren katalizörlerin sahip olduğu daha iyi elektrokatalitik test performansları bu karbon destek malzemeleri içeren katalizörleri öne çıkarmaktadır. Tabloda **BMBO-M₂Pc₂/C/Nf** (**M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn** C; **Vc, Fl, GO, G, Tm**) katalizörleri için karbon destek malzeme sınıflandırması yapılarak; **BMBO-M₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-M₂Pc₂/Fl/Nf**, **BMBO-M₂Pc₂/GO/Nf**, **BMBO-M₂Pc₂/G/Nf** ve **BMBO-M₂Pc₂/Tm/Nf** katalizörleri için yapılan ölçümler benzer karbon destek malzeme içeren katalizörler arasında karşılaştırılmaktadır.

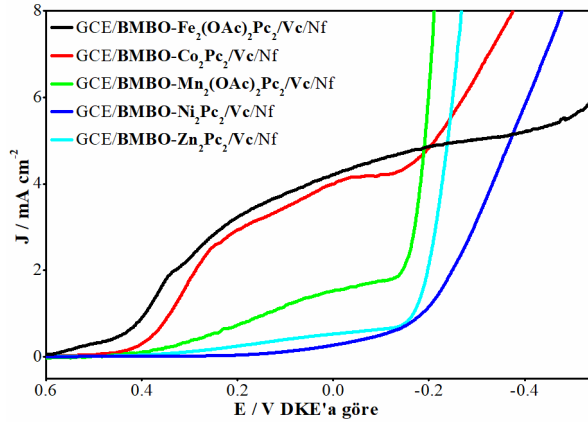
Tablo 3.16. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **BMBO-M₂Pc₂** kodlu ftalosiyanın kompleksleri ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E_o^a V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf	0.56	2.18 (2.93)	0.38 (0.12)
BMBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf	0.45	3.45 (0.78)	0.30 (0.03)
BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf	0.40	1.83	0.15
BMBO-Ni₂Pc₂/Vc/Nf	0.11	0.72	-0.02
BMBO-Zn₂Pc₂/Vc/Nf	0.31	0.71	0.13
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf	0.55	2.12 (2.80)	0.42 (0.14)
BMBO-Co₂Pc₂/FI/Nf	0.48	2.64 (1.84)	0.32 (0.08)
BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf	0.40	3.16	0.21
BMBO-Ni₂Pc₂/FI/Nf	0.33	0.74 (1.15)	0.16(-0.04)
BMBO-Zn₂Pc₂/FI/Nf	0.37	1.43	0.19
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf	0.52	2.13 (2.05)	0.30 (-0.1)
BMBO-Co₂Pc₂/GO/Nf	0.21	4.04	-0.04
BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf	0.28	3.57	-0.01
BMBO-Ni₂Pc₂/GO/Nf	0.13	1.35	-0.08
BMBO-Zn₂Pc₂/GO/Nf	0.23	2.42	-0.12
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf	0.49	0.91 (1.15)	0.29 (-0.15)
BMBO-Co₂Pc₂/G/Nf	0.29	2.43	-0.02
BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf	0.39	0.29	0.32
BMBO-Ni₂Pc₂/G/Nf	-0.04	0.32 (1.04)	-0.09 (-0.30)
BMBO-Zn₂Pc₂/G/Nf	0.03	0.24	-0.03
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf	0.43	1.52 (1.36)	0.30 (-0.17)
BMBO-Co₂Pc₂/Tm/Nf	0.27	3.82	0.11
BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf	0.26	1.53	0.07
BMBO-Ni₂Pc₂/Tm/Nf	-0.08	0.63	-0.21
BMBO-Zn₂Pc₂/Tm/Nf	-0.06	0.76	-0.18

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

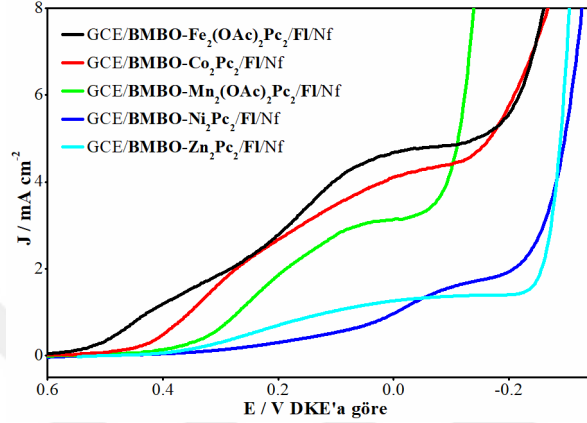
^c Yarı dalga potansiyeli.



Şekil 3.66. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **BMBO-M₂Pc₂/Vc/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

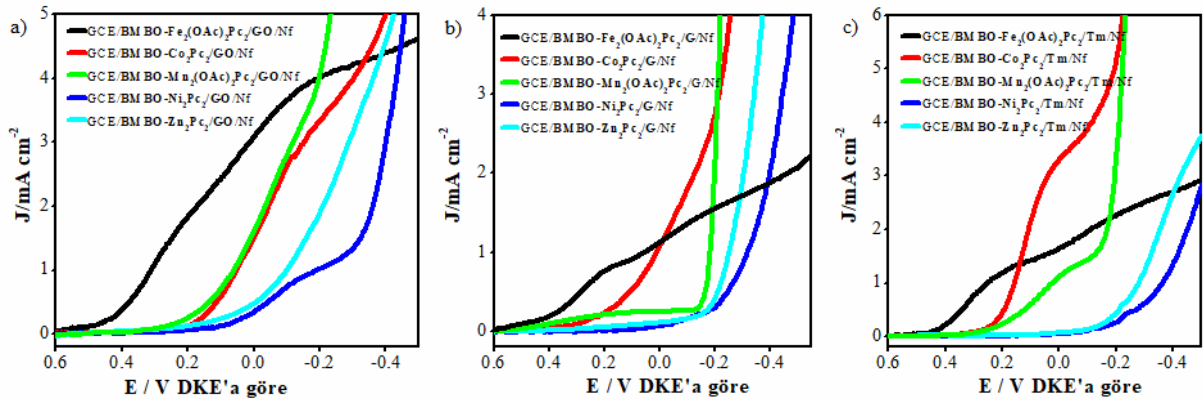
Şekil 3.66'de görüldüğü üzere **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf** ve **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** temelli katalizörler için ölçülen parametreler dikkate değer bir katalitik aktiviteyi işaret etmektedir. Söz konusu komplekslerin yüksek katalitik aktiflikleri Fe, Mn ve Co gibi bir redoks aktif metal merkezi içeren metalli ftalosiyanın komplekslerinin dioksijen molekülü ile etkileşimine atfedilebilir. Temelinde redoks kataliz işlemi şeklinde gerçekleşen OİR olayı şu şekilde olur: oksijenin elektrot yüzeyine tutunması sırasında ftalosiyanın halkasının merkezindeki metal iyonunun dolu d orbitallerinden dioksijen molekülünün boş veya kısmi dolu p* orbitallerine elektron aktarımı nedeniyle bu ftalosiyanın temelli katalizörler arasında **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf** ve **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** için ölçülen parametreler dikkate değer bir katalitik aktivite göstermektedirler (**Şekil 3.66**). Sonuç olarak metal merkezi ile OİR performansları arasında kuvvetli bir korelasyon vardır. Diğer taraftan, **BMBO-Ni₂Pc₂/Vc/Nf** ve **BMBO-Zn₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörlerinin göstermiş oldukları nispeten daha düşük katalitik aktiviteleri, sahip oldukları redoks-inaktif metal merkezlerinin indirgenme ve yükseltgenmeye uğramamaları nedeniyle gerçekleşmiştir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** için E_o=0.56 V, E_{1/2}= 0.38 (0.12) V değerleri ve **BMBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf** için E_o=0.45 V ve E_{1/2}=0.30 (0.03) V değerleri birbirine oldukça yakındır ve bu değerler grupta en iyi olan katalitik değerlerdir. Ayrıca **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün limit difüzyon akım

yoğunluğu $J_L=5.11 \text{ mA cm}^{-2}$ değeri en yüksek akım yoğunlu değeri olarak tespit edilmiştir. Böylece **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü üç parametrede de en iyi katalizör olarak görülmüştür (**Tablo 3.16**).



Şekil 3.67. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **BMBO-M₂Pc₂/FI/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

Şekil 3.67’da görüldüğü üzere Fulleren karbon destek malzemesi içeren **BMBO-M₂Pc₂** kodlu ftalosiyanın kompleksleri ile hazırlanan katalizörler arasında $E_o=0.55 \text{ V}$ ve $J_L=4.92 \text{ mA cm}^{-2}$ değerleri ile **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörü daha pozitif yakın başlama potansiyeli ve daha yüksek limit difüzyon akım yoğunluğu ile daha iyi katalitik etki göstermiştir. Yarı dalga potansiyeli dikkate alındığında pozitifte daha yakın sonuç veren **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** $E_{1/2}=0.42 \text{ (0.14) V}$ katalizörü öne çıkmaktadır. **BMBO-Co₂Pc₂/FI/Nf** $J_L=4.48 \text{ mA cm}^{-2}$ ve **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** $J_L=3.16 \text{ mA cm}^{-2}$ katalizörlerinin limit difüzyon akım yoğunlukları birbirine yakındır (**Tablo 3.16**).



Şekil 3.68. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde a) **BMBO-M₂Pc₂/GO/Nf**, b) **BMBO-M₂Pc₂/G/Nf** ve c) **BMBO-M₂Pc₂/Tm/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

BMBO-M₂Pc₂/GO/Nf, **BMBO-M₂Pc₂/G/Nf** ve **BMBO-M₂Pc₂/Tm/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik performans test sonuçları Şekil 3.68 ve **Tablo 3.16**'da görülmektedir. Grafen ve Timkal ile oluşturulan katalizörlerin başlama potansiyeli değerleri karşılaştırıldığında kobalt metali içeren **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf** E₀=0.52 V ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf** E₀=0.49 V katalizörlerinin en iyi oldukları görülmüştür. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf** katalizörü E₀=0.52 V değeri ile dikkat çekici bir elektrokatalitik performans göstermiştir. Grafen Oksit ile oluşturulan katalizörler arasında ise demir içeren **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf** katalizörü E₀=0.52 V değeri ile ön planda görülmektedir. Ek olarak Grafen Oksit içeren katalizörler arasında tek pozitif ve oldukça pozitifte tespit edilen yarı dalga potansiyeline sahip olan katalizör E_{1/2}=0.31 (-0.1) V ile **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf** katalizörüdür. Grafenli katalizörler için en yüksek limit difüzyon akım yoğunluğu değeri J_L=2.43 mA cm⁻² ile **BMBO-Co₂Pc₂/G/Nf** katalizörüne aitken, en düşük limit difüzyon akım yoğunluğu değeri J_L=0.24 mA cm⁻² ile **BMBO-Zn₂Pc₂/G/Nf** katalizörüne aittir. Dikkat çekici bir şekilde redoks in-aktif olan nikel ve çinko ile birlikte Grafen modifiye katalizörlerin yarı dalga potansiyelleri **BMBO-Ni₂Pc₂/G/Nf** için E_{1/2}=-0.09 (-0.130 V ve **BMBO-Zn₂Pc₂/G/Nf** için E_{1/2}=-0.03 V oldukça pozitif ve iyidir. Bu parameter için en iyi değer **BMBO-Ni₂Pc₂/G/Nf** katalizörüne aittir. Timkal ile modifiye katalizörler arasında ise E_{1/2}=0.11 V ile daha pozitif yarı dalga potansiyeli değerlerine sahip olan **BMBO-Co₂Pc₂/Tm/Nf** katalizörü diğerlerine göre iyi katalitik etki göstermiştir. **BMBO-**

Co₂Pc₂/Tm/Nf katalizörü en yüksek limit difüzyon akım yoğunluğu $J_L=3.82 \text{ mA cm}^{-2}$ değerine sahiptir (Şekil 3.68 ve **Tablo 3.16**).

Tablo 3.17. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kodlu ftalosiyanın kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

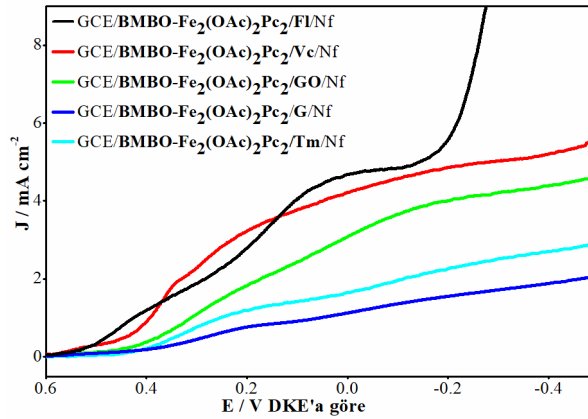
Katalizörler	E_o^a / V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf	0.55	2.12 (2.80)	0.42 (0.14)
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf	0.56	2.18 (2.93)	0.38 (0.12)
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf	0.52	2.13 (2.05)	0.30 (-0.1)
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf	0.49	0.91 (1.15)	0.29 (-0.15)
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf	0.43	1.52 (1.36)	0.30 (-0.17)

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm^{-2} değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.

BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörlerinin **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf** katalizörlerine göre daha iyi katalitik aktivite göstermeleri içerdikleri karbon malzemelerin katalitik özelliklerinden ileri gelmektedir (Şekil 3.69 ve **Tablo 3.17**).



Şekil 3.69. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokatalitik aktifliklerinin incelenmesi için Vc, Fl, GO, G, Tm ve Nf ile desteklenmiş, top tipi dinükleer 4,4'-((3,5-di-tert-butil-1,2-fenilen)bis(oksi) demir ftalosiyenin **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** bileşikleri ile farklı karbon destek malzemeler kullanılarak GCE elektrotlar hazırlanmıştır. Top tipi dinükleer **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf** E_o=0.55 V ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** E_o=0.56 V katalizörlerinin elektrokatalitik başlama potansiyelleri daha pozitif ve büyüktür. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü sahip olduğu yüksek limit difüzyon akım yoğunluğu J_L=5.11 mA cm⁻² ile en iyi değere sahip katalizördür. Yarı dalga potansiyeli parametreleri göz önüne alındığında ise **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf** katalizörü E_{1/2}=0.42 (0.14) V katalitik sonucu ile öne çıkmaktadır (Şekil 3.69 ve **Tablo 4.62**). Başlama potansiyeli, limit akım yoğunluğu ve yarı dalga potansiyeli parametreleri birlikte değerlendirildiğinde **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf** katalizörü **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf** katalizörlerine kıyasla oksijen indirgenmesinde daha iyi bir katalitik performans göstermektedir (Şekil 3.69).

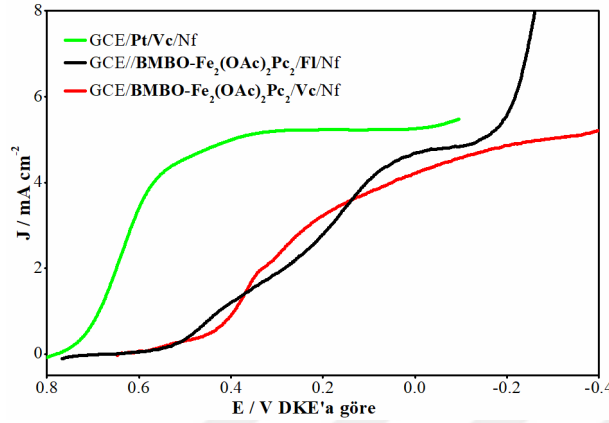
Tablo 3.18. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli (E_{1/2}) parametrelerine göre **Pt/Vc/Nf** katalizörü, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kodlu ftalosiyenin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E _o ^a V (DKE'a göre)	J _L ^b / mA cm ⁻²	E _{1/2} ^c / V (DKE'a göre)
Pt/Vc/Nf	0.75	5.22	0.62
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf	0.56	2.18 (2.93)	0.38 (0.12)
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf	0.55	2.12 (2.80)	0.42 (0.14)

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

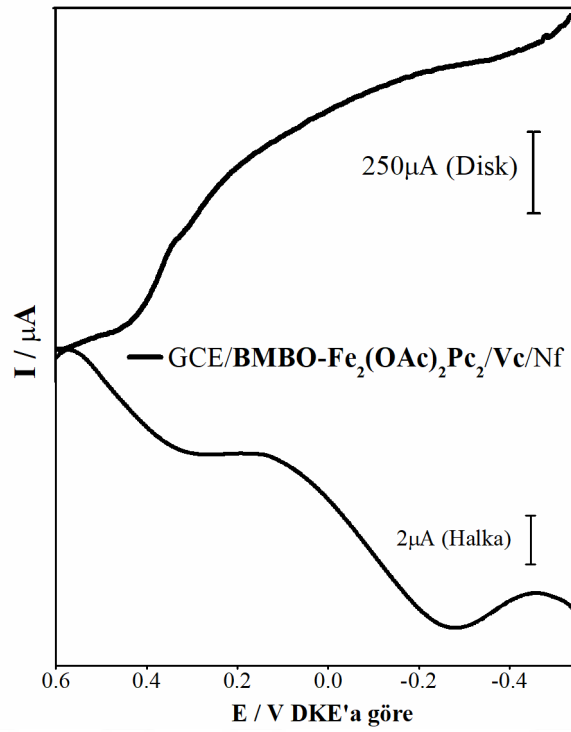
^c Yarı dalga potansiyeli.



Şekil 3.70. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **Pt/Vc/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

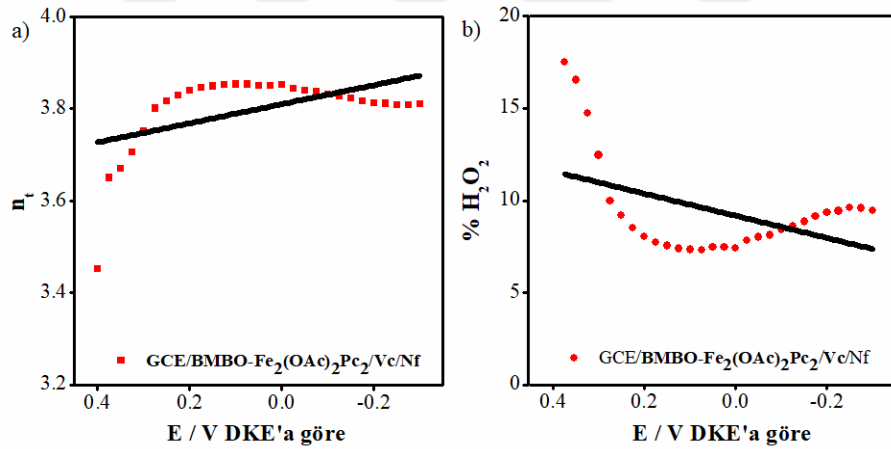
PEMFC pil sistemlerinde katalizör olarak kullanılan Platin metali ile hazırlanan **Pt/Vc/Nf** katalizörü ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörlerinin asidik ortamda oksijen indirgenmesi reaksiyonu için elektrokatalitik aktiflikleri ölçülerek Şekil 3.70’da karşılaştırılmıştır. **Pt/Vc/Nf** katalizörüne ait başlama potansiyeli $E_o=0.75$ V, limit difüzyon akım yoğunluğu $J_L=5.22$ mA cm⁻² ve yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}=0.62$ V olarak tespit edilmiştir (Tablo 3.18). Top tipi dinükleer **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik aktiviteleri arasında az bir farklılık söz konusudur; **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** $J_L=4.92$ mA cm⁻² katalizörünün limit difüzyon akım yoğunluğu **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** $J_L=5.11$ mA cm⁻² katalizörüne göre biraz daha büyüktür. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kompleksi bazlı iki katalizörün de başlama potansiyeli değerleri $E_o=0.52$ V olarak tespit edilmiştir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörünün limit difüzyon akım yoğunluğunun **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörüne göre biraz daha iyi olmasının nedeni iki katalizörde farklı olarak kullanılan Fulleren ve Vulkan karbon destek malzemelerinin katalizöre yaptıkları katalitik katkıdan kaynaklanmaktadır. Yarı dalga potansiyeli değerleri ise **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** için $E_{1/2}=0.42$ (0.14) V ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** için $E_{1/2}=0.38$ (0.12) V olarak gözlemlenmiştir (Şekil 3.70 ve Tablo 3.18). **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik performans test sonuçları **Pt/Vc/Nf** katalizörüne yakın olmamakla beraber

PEMFC pil sistemlerinde ümit vaat etmektedirler.



Şekil 3.71. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde **BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Vc/Nf}$** modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s^{-1}).

DHDE (Dönen Halka Disk Elektrot)'de bulunan platin ring ve camı karbon disk ile eş zamanlı iki potansiyostat kullanılarak disk elektrodun **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kompleksi ile oluşturulan **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü ile modifiye edilmesiyle yapılan elektrokatalitik performans testleri sonucunda elde edilen DHDE polarizasyon eğrileri Şekil 3.71'de görülmektedir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün, sahip olduğu limit difüzyon akım yoğunluğu $J_L=5.11 \text{ mA cm}^{-2}$ ve oldukça pozitif potansiyelde başlayan $E_o=0.56 \text{ V}$ değeri ile yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}=0.38 (0.12) \text{ V}$ değeri göz önüne alındığında, farklı karbon malzemeler ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** komplekslerini içeren katalizörler arasında en iyi ikinci elektrokatalizör olduğu görülmektedir (Şekil 3.71 ve **Tablo 3.18**). Bu nedenle bu katalizörün Dönen Halka Disk Elektrot yardımı ile disk ve halka polarizasyon eğrileri tespit edilerek reaksiyon mekanizmasına ışık tutması beklenen; transfer edilen toplam elektron sayısı n_t ve oluşan % H_2O_2 miktarının disk potansiyeli ile değişimi belirlenmiştir.



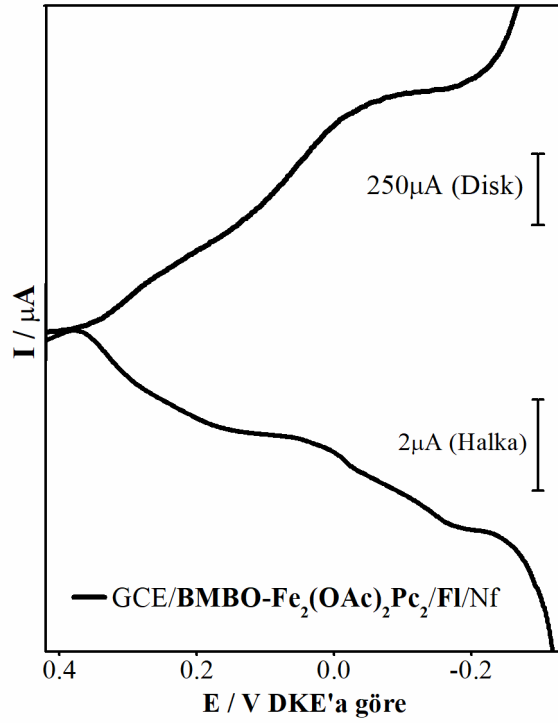
Şekil 3.72. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde a) **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** modifiye elektrot için aktarılan n_t toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi. b) **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** modifiye elektrot için oluşan % H_2O_2 miktarının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{\text{halka}}=0.95 \text{ V DKE'ye göre}$).

Katalizörlerin OİR performansları, tek basamakta dört elektronlu indirgenmeyle su ürünü vermek üzere oluşabildiği gibi önce hidrojen peroksit ara ürünü sonra da buradan suyun iki elektron aktarımı ile oluştuğu iki basamaklı indirgenmesi de söz konusu olabilir. Yakıt pili uygulamalarında tercih edilen dört elektronlu bir olay üzerinden oksijenin suya indirgenmesidir. Bu nedenle, aktarılan toplam elektron sayısı n_t 'nin ve oluşuyorsa hidrojen

peroksit yüzdesinin belirlenmesi gereklidir. Şekil 3.72’de görülen polarizasyon eğrileri, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü ile gerçekleşen OİR sırasında transfer edilen toplam elektron sayısının ve yüzde olarak oluşan hidrojen peroksit miktarının belirlenmesini sağlamaktadır. Transfer edilen toplam elektron sayısı n_t ve oluşan %H₂O₂ değerleri eşitlikler **2.8** ve **2.9** kullanılarak belirlenmiştir ve Şekil 3.72a ve Şekil 3.72b’de gösterilmiştir.

Şekil 3.72a’ da görüldüğü üzere E=0.2 V’dan negatif yönde potansiyelin değişimi ile transfer edilen toplam elektron sayısı n_t 3.8’in üzerine çıkmıştır. Şekil 3.72b’de ara ürün olarak oluşan hidrojen peroksit miktarının yüzde olarak miktarı incelendiğinde, % H₂O₂ miktarının ortalama olarak %15’in altında olması gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonunda ana ürün olarak oluşan suyun tek basamaklı reaksiyon ile oluştuğu, iki basamaklı ikişer elektronlu mekanizmalı oksijen indirgenme reaksiyonu varlığında az miktarda ara ürün olarak hidrojen peroksitin oluştuğunu göstermektedir. Transfer edilen toplam elektron sayısı n_t ve oluşan % H₂O₂ miktarı **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü ile gerçekleşen ana reaksiyonun dört elektronlu tek basamaklı mekanizma ile gerçekleşen oksijen indirgenme reaksiyonu olduğunu göstermektedir (Şekil 3.72a ve Şekil 3.72b).

DHDE teknikleri ile elde edilen tüm sonuçların bir arada karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi sonucunda; **BMBO-M₂Pc₂** kompleksleri için asidik OİR’de en iyi katalitik aktiflik, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** modifiye katalizör için elde edilmiştir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** esaslı katalizörün sahip olduğu yüksek limit difüzyon akım yoğunluğu $J_L=4.92 \text{ mA cm}^{-2}$ ve oldukça pozitif potansiyelde başlayan $E_o=0.55 \text{ V}$ değeri ile yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}=0.36 (0.01) \text{ V}$ değeri göz önüne alındığında farklı karbon malzemeler ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** komplekslerini içeren katalizörler arasında en iyi olduğu görülmektedir (Şekil 3.69 ve **Tablo 3.17**). Bu nedenle bu katalizörün camı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile DHDE polarizasyon eğrileri kaydedilerek transfer edilen toplam elektron sayısı n_t ve oluşan % H₂O₂ miktarı belirlenmiştir.

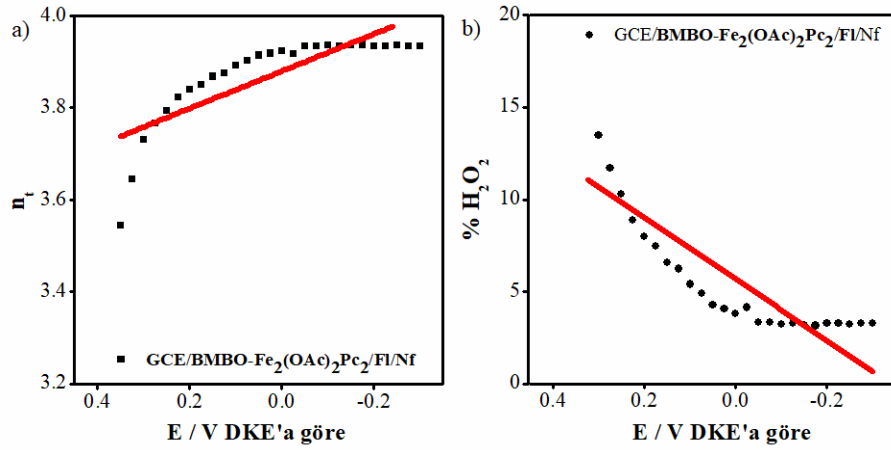


Şekil 3.73. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s⁻¹).

Döner halka disk elektrodu iki çalışma elektrodundan oluşmuş bir elektrottur. Platin halka elektrodunun potansiyeli DKE'ya göre 0.95 V'da polarize edilirken, karbon disk elektrot için 0.005 Vs⁻¹ tarama hızında doğrusal tarama voltametri uygulanır. OİR performansının tayini için hazırlanan **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizör camısı karbon disk elektrot yüzeyine film şeklinde kaplanmıştır. Şekil 3.73 DHDE tekniği ile 2500 devir/dakika dönme hızında ve oksijen gazı ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ sulu çözeltisi içerisindeki kaydedilen LSV'leri göstermektedir.

Katalizörlerin OİR performansları, tek basamakta dört elektronlu indirgenmeyle su ürünü vermek üzere oluşabildiği gibi önce hidrojen peroksit ara ürünü sonra da buradan suyun iki elektron aktarımı ile oluştuğu iki basamaklı indirgenmesi de söz konusu olabilir. Yakıt pili uygulamalarında tercih edilen dört elektronlu bir olay üzerinden oksijenin suya indirgenmesidir. Bu nedenle, aktarılan toplam elektron sayısı n_t 'nin ve oluşuyorsa hidrojen

peroksit yüzdesinin belirlenmesi gereklidir. Dolayısıyla yakıt pili uygulamaları için arzu edilen OİR'nin su ana ürün olmak üzere dört elektronlu bir mekanizma üzerinden indirgenmesine ilişkin bir mekanizmayı sağladığı elektrokatalitik prosestir. Şekil 3.73'de görülen polarizasyon eğrileri, OİR sırasında yüzde olarak oluşan hidrojen peroksit miktarının ve transfer edilen toplam elektron sayısının belirlenmesini sağlamaktadır. Transfer edilen elektron sayısı n_t , oluşan $\%H_2O_2$ değerleri eşitlikler 2.8 ve 2.9 kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 3.74a ve Şekil 3.74b).

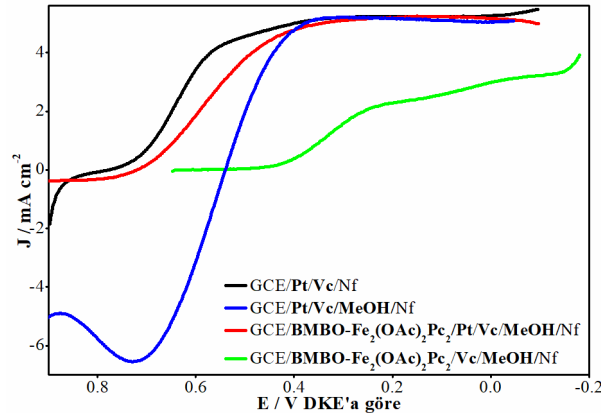


Şekil 3.74. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde a) **BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2/FI/Nf$** modifiye elektrot için aktarılan n_t toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi. b) **BMBO- $Fe_2(OAc)_2Pc_2/FI/Nf$** modifiye elektrot için oluşan $\% H_2O_2$ miktarının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{halka} = 0.95$ V DKE'ye göre).

Şekil 3.74a'da görüldüğü üzere transfer edilen elektron sayısı n_t , negatif yönde artan potansiyel ile artmakta ve oluşan $\%H_2O_2$ değerleri difüzyon akımı düzlüğünde ana ürün su olmak üzere $\%3$ değerini (**$\%97 H_2O$ ve $\%3 H_2O_2$**) almaktadır. Mutlak halka akımındaki artış hidrojen peroksit oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 3.74b). Oluşan hidrojen peroksit ikinci dalga ile birlikte suya indirgenmektedir. Hidrojen peroksit oluşumunun tespit edilmesi, oksijenin bu maddeye kesinlikle dönüştüğünü yani seri mekanizmada ($2 + 2$ elektron) ilk adımın kesinlikle çalıştığını göstermektedir. Ancak, bununla birlikte oksijenin dört elektronlu bir proses ile direkt olarak suya indirgenmesi şeklinde bir reaksiyonunda aynı anda gerçekleşiyor olması mümkündür. Bazı katalitik yüzeylerde ($2 + 2$ elektron) şeklinde seri ve dört elektronlu direkt mekanizmaların birlikte

oluşması karşılaşılan bir durumdur. Artan potansiyel ile oluşan hidrojen peroksit miktarında azalma, seri mekanizmanın ilk adımıyla oluşan hidrojen peroksitin yüksek aşırı gerilimlerde daha etkin bir şekilde suya indirgenmesinden kaynaklanıyor olabilir. Hidrojen peroksit, OİR’de genellikle bir ara ürün olduğundan, ayrıca bu maddenin indirgenmesinin araştırılması reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında yardımcı olabilir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf** modifiye elektrot ile gerçekleşen bu reaksiyondaki n_t toplam elektron sayısının dörde yakın olması ve oluşan %H₂O₂ değerlerinin düşük olması, limit akım düzlüğünde %3, reaksiyon sırasında dört elektron transferi ile gerçekleşen basamağın daha baskın olduğunu göstermektedir.

Yakıt pillerinin önemli dezavantajı katalizör olarak kullanılan **Pt**’in yakıt pillerinin ortamdaki bulunan metanol, karbonmonoksit, sülfür, amonyak gibi maddelere karşı hassas olmasıdır. Bu durum da **Pt** elektrot zehirlenmelerine yol açmaktadır. Özellikle platine alternatif olabilecek hem maliyeti düşük hem de zehirlenmeye karşı dirençli alternatif katalizör ve katalizör karışımları geliştirilmesi son dönem yapılan çalışmalarda amaçlanmaktadır.



Şekil 3.75. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde; metanolsüz ortamda Pt/Vc/Nf ve metanol varlığında; Pt/Vc/Nf, BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf ve Pt/BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s⁻¹).

Şekil 3.75’te **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** ve **Pt/Vc/Nf** esaslı katalizörlerin metanol varlığında ve **Pt/Vc/Nf** katalizörünün metanolsüz ortamda O₂ ile doyun 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde

kaydedilmiş LSV'leri gösterilmektedir. Temel elektrokatalitik ölçümler özellikle yüzyüze iki redoks aktif metal merkezi içeren dinükleer top tipi ftalosiyanın komplekslerinin oksijen indirgenmesinde yüksek katalitik aktiviteye sahip olduklarını ve yakıt pillerinde muhtemel katot katalizörü olarak kullanılabilirliklerini göstermiştir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü yüksek katalitik aktivitesi nedeniyle DMFC sistemi için **Pt**'e alternatif olabileceği düşünüldüğü için, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde metanol varlığında oksijen indirgenme reaksiyonu için katalitik performansı incelenmiştir.

Pt/Vc/Nf esaslı elektrotta OİR'nin polarizasyon eğrisi, elektrolit sistemindeki 1.0 M metanol derişiminden etkilenmiştir. Elektrolitteki 1.0 M metanol varlığı, platin modifiye GCE için oksijen indirgenme potansiyelinin negatif değerlere doğru kaymasına sebep olmuştur. Geniş bir potansiyel aralığı boyunca metanolün oksidasyonu gözlenmiş, böylece **Pt/Vc/Nf** katalizörünün OİR için katalitik aktifliği, DKE'a göre 0.60-0.90 V potansiyel aralığı boyunca metanol tarafından tamamiyle kesintiye uğratılmıştır. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü ve bu katalizörün **Pt** ile karıştırılması ile elde edilen **Pt/BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün metanollü ortamdaki elektrokatalitik performansının **Pt/Vc/Nf** katalizörünün metanolsüz ortamdaki elektrokatalitik performanslarına yakın olduğu Şekil 3.75'te görülmektedir. **Pt/Vc/Nf** katalizörü metanollü ortamda metanol zehirlenmesine uğramıştır. Dolayısıyla elektrokatalitik performansı istenilen düzeyde değildir. Şekil 3.75 metanol varlığında gerçekleştirilen çalışmalar ile **Pt/BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün **Pt/Vc/Nf** katalizörüne kıyasla yüksek metanol toleransına sahip olduğu ve bu nedenle direkt metanol yakıt pillerinde de platine alternatif olarak kullanılabilirliğini ortaya koymaktadır. **Pt/BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün metanol toleransının nedeni katalizöre homojen şekilde karışmış olan top tipi dinükleer ftalosiyanın **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kompleksidir. Yüzyüze iki redoks aktif metal merkez içeren top tipi dinükleer ftalosiyanın komplekslerinin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik performansları, tek redoks aktif metal merkezi içeren mononükleer ftalosiyanın komplekslerine nazaran çok daha iyidir. Aynı şekilde redoks aktif olmayan metal merkezli iki ftalosiyanın içeren top tipi dinükleer ftalosiyanın kompleksleri de redoks aktif olmayan metal merkezli mononükleer ftalosiyanın komplekslerine göre oksijen

indirgenmesinde elektrokatalitik aktiflik açısından daha iyi etki gösterirler. Bundan dolayı top tipi dinükleer ftalosiyenin kompleksleri içeren kompleksler ile hazırlanan katalizörlerin bazik ortamdaki oksijen indirgenme reaksiyonundaki elektrokatalitik aktiflikleri de araştırılmıştır.

3.6.3.3. BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin bazik ortamda oksijen indirgenme reaksiyonları (OİR)

Tablo 3.19. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **BMBO-M₂Pc₂** kodlu ftalosiyenin kompleksleri ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri [227].

Katalizörler	E_0^a V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	-0.02	8.20	-0.13
BMBO-Co ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	-0.08	4.80	-0.20
BMBO-Mn ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	-0.08	5.15	-0.35
BMBO-Ni ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	-0.16	2.38	-0.32
BMBO-Zn ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	-0.17	3.75	-0.35
BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /FI/Nf	-0.02	6.90	-0.13
BMBO-Co ₂ Pc ₂ /FI/Nf	-0.07	5.06	-0.18
BMBO-Mn ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /FI/Nf	-0.02	5.43	-0.23
BMBO-Ni ₂ Pc ₂ /FI/Nf	-0.10	2.80	-0.30
BMBO-Zn ₂ Pc ₂ /FI/Nf	-0.08	3.49	-0.27
BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /GO/Nf	-0.01	6.38	-0.21
BMBO-Co ₂ Pc ₂ /GO/Nf	-0.06	4.94	-0.20
BMBO-Mn ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /GO/Nf	-0.08	4.82	-0.20
BMBO-Ni ₂ Pc ₂ /GO/Nf	-0.05	2.64	-0.31
BMBO-Zn ₂ Pc ₂ /GO/Nf	-0.13	3.91	-0.25
BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /G/Nf	-0.04	4.52	-0.38
BMBO-Co ₂ Pc ₂ /G/Nf	-0.13	4.24	-0.39
BMBO-Mn ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /G/Nf	-0.11	2.66	-0.33
BMBO-Ni ₂ Pc ₂ /G/Nf	-0.20	1.18	-0.37
BMBO-Zn ₂ Pc ₂ /G/Nf	-0.22	1.24	-0.35
BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Tm/Nf	-0.01	4.30	-0.15
BMBO-Co ₂ Pc ₂ /Tm/Nf	-0.07	6.22	-0.22
BMBO-Mn ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Tm/Nf	-0.04	3.44	-0.27
BMBO-Ni ₂ Pc ₂ /Tm/Nf	-0.23	3.9	-0.50
BMBO-Zn ₂ Pc ₂ /Tm/Nf	-0.18	5.29	-0.50

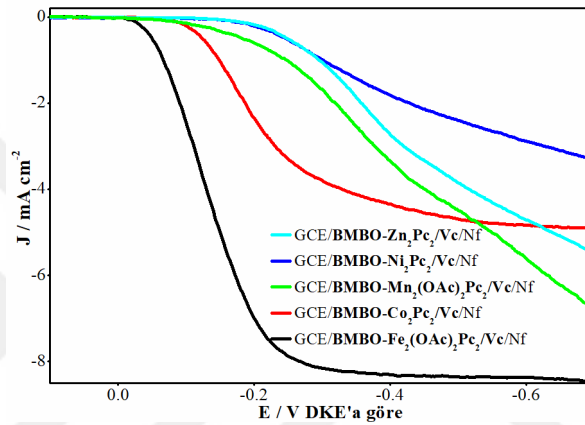
^a Akım yoğunluğunun -0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_0) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.

Benzer ftalosiyenin yapıları ve karbon destek malzemesine sahip olmalarına rağmen **BMBO-M₂Pc₂** ftalosiyeninleri temelli katalizörlerde **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-**

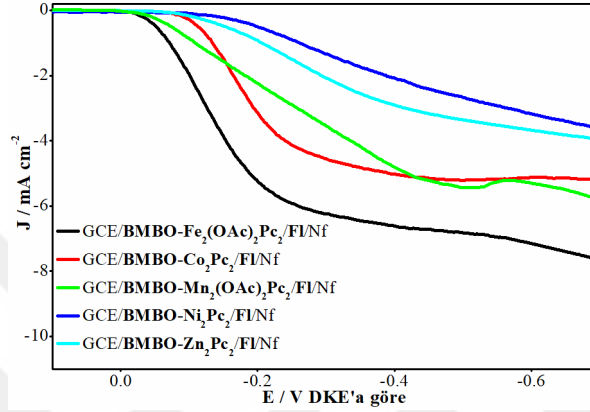
Co₂Pc₂/Vc/Nf ve **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörlerinin katalitik aktiviteleri **Tablo 3.19**'de görüldüğü gibi **BMBO-Ni₂Pc₂/Vc/Nf** ve **BMBO-Zn₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik performanslarına göre daha iyidir. Bu katalizörlerin yüksek katalitik aktiflikleri Fe, Mn ve Co redoks aktif metal merkezleri içeren **BMBO-M₂Pc₂** ftalosiyanınların hem halkalarının hem de merkezdeki redoks aktif metallerin dioksijen molekülü ile etkileşimine atfedilebilir.



Şekil 3.76. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **BMBO-M₂Pc₂/Vc/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

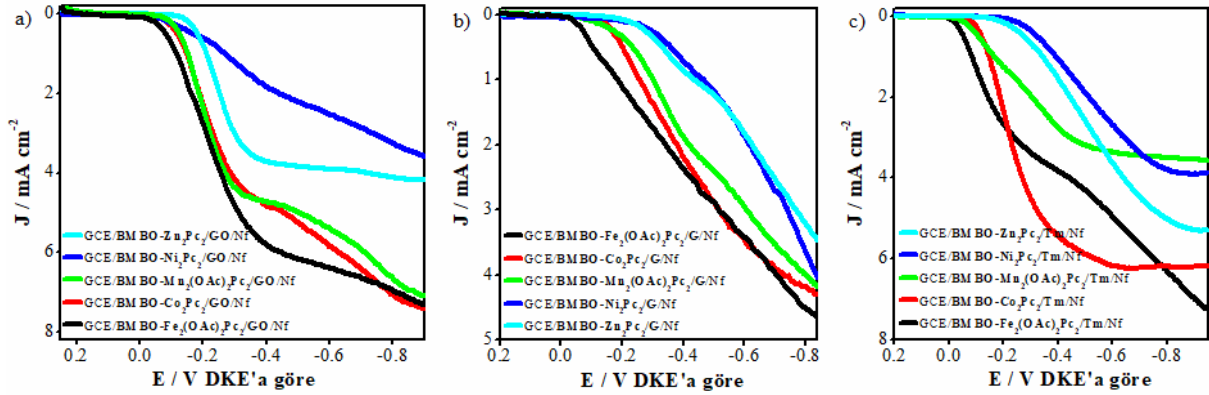
Şekil 3.76'te, bazik elektrolit ortamında kısa köprülü top tipi dinükleer 4,4'-((3,5-di-tert-butil-1,2-fenilen)bis(oksi) metal ftalosiyanın **BMBO-M₂Pc₂** bileşikleri (Fe₂(OAc)Pc₂, Co₂Pc₂, Mn₂(OAc)Pc₂, Ni₂Pc₂ ve Zn₂Pc₂) ile oluşturulan katalizörlere ait elektrokatalitik OİR performansları, RDE tekniği ile 2500 devir/dakikalık dönme hızında, destek maddesi olarak Nafyon içeren Vulkan ve **BMBO-M₂Pc₂** kompleksleriyle modifiye edilmiş camısı karbon çalışma elektrotları **BMBO-M₂Pc₂/Vc/Nf** kullanılarak 0.1 M KOH sulu çözeltisinde test edilmiştir. Katalizörlerin OİR'deki aktivitelerinin belirlenmesi için çözelti 30 dakika süreyle oksijen ile doyurulmuştur. Potansiyel tarama hızı 0.005 Vs⁻¹ olarak ayarlanmıştır. Değişik kompleksler **BMBO-M₂Pc₂/Vc/Nf** ile modifiye edilmiş elektrotların RDE polarizasyon eğrileri Şekil 3.76'de gösterilmiştir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün limit difüzyon akım yoğunluğu J_L=8.20 mA cm⁻² değeri ile Vulkan karbon destek malzeme içeren **BMBO-M₂Pc₂** kodlu ftalosiyanın kompleksleri içeren katalizörler arasında görülen en

yüksek değerdir. En düşük limit difüzyon akım yoğunluğu $J_L=2.38 \text{ mA cm}^{-2}$ değeri ise **BMBO-Ni₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörüne aittir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü daha pozitif başlama potansiyeli $E_0=-0.02 \text{ V}$ ve yarı dalga potansiyeli $E_{1/2}=-0.13 \text{ V}$ değerleri ile daha iyi bir katalitik etki gösterdiğini göstermiştir (Şekil 3.76 ve **Tablo 3.19**).



Şekil 3.77. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **BMBO-M₂Pc₂/FI/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

Şekil 3.77’de görüldüğü üzere fulleren karbon destek malzemesi içeren ve **BMBO-M₂Pc₂** kodlu ftalosiyanın kompleksleri ile hazırlanan katalizörler arasında daha pozitif yakın $E_0=-0.02 \text{ V}$ ve $E_{1/2}=-0.13 \text{ V}$ değerleri ile **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörü iyi katalitik etki göstermiştir. Bu parametrelerde ikinci en iyi katalizör olarak $E_0=-0.02 \text{ V}$ ve $E_{1/2}=-0.23 \text{ V}$ değerleri ile **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörü görülmektedir. Buna rağmen limit difüzyon akım yoğunluğu değeri kıyaslandığında **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörünün sahip olduğu $J_L=5.43 \text{ mA cm}^{-2}$ değerinin **BMBO-Co₂Pc₂/FI/Nf** katalizörünün sahip olduğu $J_L=5.06 \text{ mA cm}^{-2}$ değerinden yüksek olduğu görülmektedir. Bu katalizör grubunda en iyi limit difüzyon akım yoğunluğu değeri $J_L=6.90 \text{ mA cm}^{-2}$ ile **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörüne aittir. Elektrokatalitik aktivitenin belirleyici parametreleri olarak Kabul edilen bu üç parametrede de en iyi olan **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörü bu grup içinde en iyi katalizör olarak öne çıkmaktadır (**Tablo 3.19**).



Şekil 3.78. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doydurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde a) **BMBO-M₂Pc₂/GO/Nf** (M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Zn), b) **BMBO-M₂Pc₂/G/Nf** (M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Zn) c) **BMBO-M₂Pc₂/Tm/Nf** (M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn) modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Şekil 3.78’de a için **BMBO-M₂Pc₂/GO/Nf**, b için **BMBO-M₂Pc₂/G/Nf** ve c için **BMBO-M₂Pc₂/Tm/Nf** katalizörleri ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotlar ile bazık ortamda elde edilen OİR performansları karşılaştırılmıştır. Grafen Oksit ile hazırlanan katalizörler arasında **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf** katalizörü daha pozitif E₀=-0.01 V ve E_{1/2}=-0.21 V değerleri ile bu parametreler için dikkat çekerken, **BMBO-Co₂Pc₂/GO/Nf** katalizörü ise sahip olduğu daha yüksek limit difüzyon akım yoğunluğu değeri J_L=4.94 mA cm⁻² ile öne çıkmaktadır. Grafen içeren katalizörler arasında daha pozitif başlama değeri E₀=-0.04 V ile **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf** katalizörü daha iyi katalitik etki göstermişken Timkal içeren katalizörler içinde E₀=-0.01 V ile **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf** katalizörü daha iyi etki göstermiştir. Dikkat çekici bir şekilde **BMBO-Zn₂Pc₂/Tm/Nf** katalizörü redoks in-aktif metal merkezine sahip olmasına rağmen Timkal içeren katalizörler arasında en yüksek limit difüzyon akım yoğunluğu değerine J_L=1.24 mA cm⁻² sahiptir. Timkal grubu için ise en yüksek limit difüzyon akım yoğunluğu J_L=5.29 mA cm⁻² ile **BMBO-Zn₂Pc₂/Tm/Nf** katalizörüne aittir. Yarı dalga potansiyeli parametresi açısından yapılacak bir kıyaslamada ise Grafen katalizör grubu için, daha pozitif ve aynı yarı dalga potansiyeline sahip **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf** ve **BMBO-Co₂Pc₂/G/Nf** katalizörleri E_{1/2}=-0.38 V değeri ile daha iyi olarak görülmektedirler. Timkal içeren katalizörler arasında yarı dalga potansiyeli parametresi açısından en iyi olarak E_{1/2}=-0.15 V değeri ile demir içeren **BMBO-**

$\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Tm}/\text{Nf}$ katalizörü ön plana çıkmıştır (Tablo 3.19).

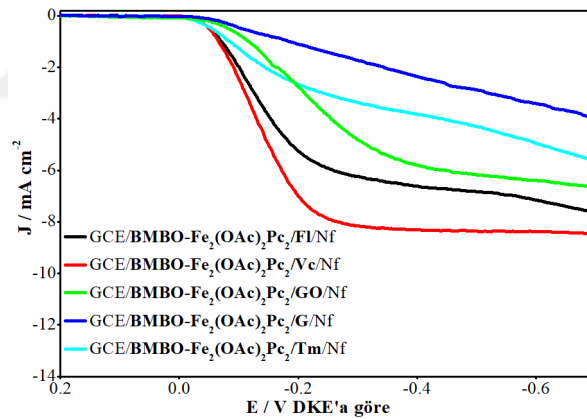
Tablo 3.20. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2$** kodlu ftalosiyanin kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E_o^a V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm^{-2}	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
BMBO-$\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{FI}/\text{Nf}$	-0.02	6.90	-0.13
BMBO-$\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Vc}/\text{Nf}$	-0.02	8.20	-0.13
BMBO-$\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{GO}/\text{Nf}$	-0.01	6.38	-0.21
BMBO-$\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{G}/\text{Nf}$	-0.04	4.52	-0.38
BMBO-$\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Tm}/\text{Nf}$	-0.01	4.30	-0.15

^a Akım yoğunluğunun $-0.100 \text{ mA cm}^{-2}$ değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.



Şekil 3.79. Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde **BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{FI}/\text{Nf}$** , **BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Vc}/\text{Nf}$** , **BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{GO}/\text{Nf}$** , **BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{G}/\text{Nf}$** ve **BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Tm}/\text{Nf}$** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Daha pozitif dolayısıyla en iyi başlama potansiyeli $E_o = -0.02 \text{ V}$ ve yarı dalga potansiyeli $E_{1/2} = -0.17 \text{ V}$ değerlerine sahip olan **BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Vc}/\text{Nf}$** katalizörü, limit difüzyon akım yoğunluğu parametresinde ise $J_L = 8.20 \text{ mA cm}^{-2}$ değeri ile en iyi ikinci katalizör olarak görülmektedir. **BMBO- $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{FI}/\text{Nf}$** katalizörü limit difüzyon akım yoğunluğu parametresinde en iyi değere $J_L = 6.90 \text{ mA cm}^{-2}$ ile sahiptir (Şekil 3.79 ve Tablo 3.20).

BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörü sahip olduğu elektrokatalitik aktiflik ile bu grup içinde öne çıkmaktadır. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörünün katalitik aktivitesi, OİR için E_0 ve $E_{1/2}$ değerleri açısından **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü ile kıyaslandığında **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörü daha iyi katalitik etkiye sahiptir (Şekil 3.79 ve **Tablo 3.20**). Top tipi dinükleer kompleks içeren **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün yüksek katalitik aktivitesi, katalizörde iki tane yüz yüze redoks aktif metal merkezinde bulunan demir metallerinin oksijene bağlanma, O-O bağının kırılmasındaki kabiliyetinden ve katalizörde bulunan yüksek aktiviteli Fulleren karbon siyahının katalitik etkisinin diğer metallere ve karbon malzemelere göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Top tipi dinükleer yapı oksijenin O-O bağının kırılmasını ve suya indirgenmesini mononükleer yapılı ftalosiyaninlere kıyasla kolaylaştırmaktadır.

Şekil 3.80'da Fulleren, Vulkan ve Nafyon ile desteklenmiş ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** ile modifiye edilmiş GCE ile 2500 devir/dakika dönme hızında ve O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH sulu çözeltisinde kaydedilmiş LSV'leri görülmektedir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile elde edilen elektrokatalitik test performansları **Pt/Vc/Nf** modifiye elektrodu ile elde edilmiş katalitik performans ile karşılaştırılmıştır.

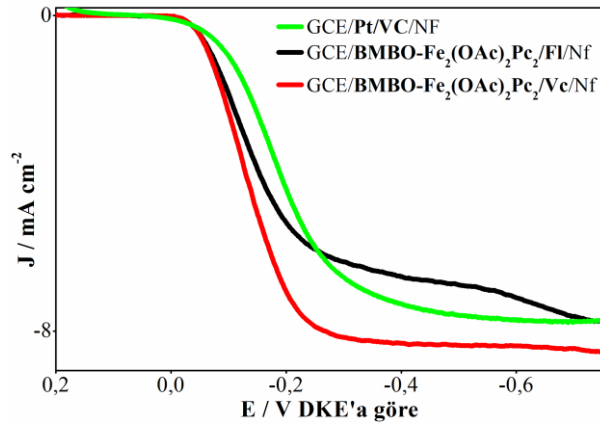
Tablo 3.21. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **Pt/Vc/Nf** katalizörü, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E_0^a V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
Pt/Vc/Nf	-0.02	7.74	-0.17
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf	-0.02	8.20	-0.13
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf	-0.02	6.90	-0.13

^a Akım yoğunluğunun -0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_0) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.



Şekil 3.80. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **Pt/Vc/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Çinko hava pil sistemlerinde katalizör olarak kullanılan Platin metali ile hazırlanan **Pt/Vc/Nf** katalizörü ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörlerinin bazik ortamda oksijen indirgenmesi reaksiyonu için elektrokatalitik aktiflikleri **Şekil 3.80**'de karşılaştırılmıştır. Top tipi dinükleer **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik aktiviteleri arasında az bir farklılık söz konusudur. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün limit difüzyon akım yoğunluğu $J_L=8.20 \text{ mA cm}^{-2}$ değeri ile **Pt/Vc/Nf** $J_L=7.74 \text{ mA cm}^{-2}$ ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** $J_L=6.90 \text{ mA cm}^{-2}$ katalizörlerinden daha yüksektir (**Tablo 3.21**). **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörleri aynı $E_{1/2}=-0.13 \text{ V}$ ve $E_o=-0.02 \text{ V}$ değerlere sahiptir. $E_o=-0.02 \text{ V}$ değeri **Pt/Vc/Nf** ile aynıdır. **Pt/Vc/Nf** katalizörü için elektrokatalitik aktiviteyi belirleyen parametreler $E_o=-0.02 \text{ V}$, $J_L=7.74 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $E_{1/2}=-0.17 \text{ V}$ olarak tespit edilmiştir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörleri **Pt/Vc/Nf** katalizörüne yakın katalitik aktivite sergilemişlerdir (**Şekil 3.80**). **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörleri **Pt/Vc/Nf** katalizörüne alternatif katalizörler olarak metal hava pil sistemleri için umut vaad etmektedirler.

3.6.3.4. BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin bazik ortamda oksijen yükseltgenme reaksiyonları (OYR)

Metal hava pillerinde şarj ve deşarj performansları önemli olduğu için, bazik ortamda iki elektronlu iki basamakta gerçekleştirilmesi beklenen oksijen yükseltgenme reaksiyonu, metal hava pilleri için oldukça önemlidir.

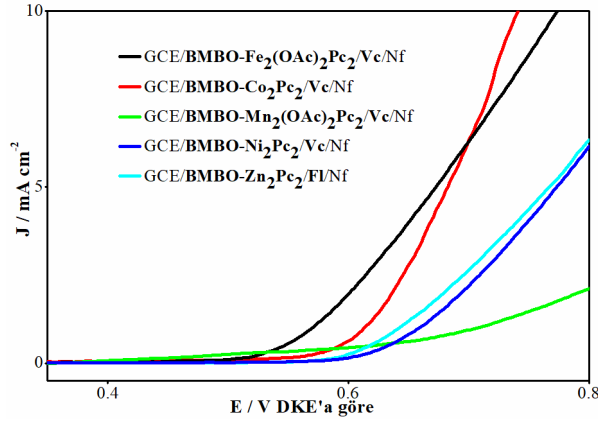
Tablo 3.22 karbon destek malzemesi olarak Vc ve FI içeren BMBO-M₂Pc₂/C/Nf (M= Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn C:Vc, FI) katalizörlerinin bazik ortamda gerçekleşen OYR için elektrokatalitik aktivitelerini özetlemektedir. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için J=0.100 mA/cm² değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel başlama potansiyeli (E_o) ve E=0.70 V'daki akım yoğunluğu (J) parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmıştır.

Tablo 3.22. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), E=0.70 V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre BMBO-M₂Pc₂ kodlu ftalosiyanın kompleksleri, farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri [227].

Katalizörler	E _o ^a V (DKE'a göre)	J ^b / mA cm ⁻²
BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	0.49	6.30
BMBO-Co ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	0.50	6.35
BMBO-Mn ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	0.46	0.94
BMBO-Ni ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	0.58	1.21
BMBO-Zn ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	0.58	2.66
BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /FI/Nf	0.38	10.89
BMBO-Co ₂ Pc ₂ /FI/Nf	0.23	10.39
BMBO-Mn ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /FI/Nf	0.26	6.22
BMBO-Ni ₂ Pc ₂ /FI/Nf	0.34	5.65
BMBO-Zn ₂ Pc ₂ /FI/Nf	0.40	5.40

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen akım yoğunluğunu gösterir (E=0.70 V).

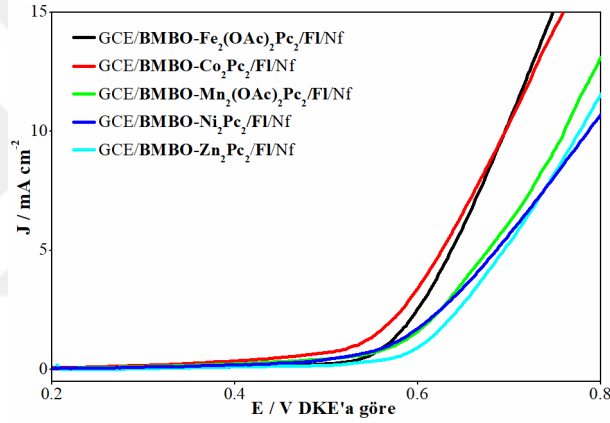


Şekil 3.81. Elektrokatalitik OYR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **BMBO-M₂Pc₂/Vc/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe(OAc), Co, Mn(OAc), Ni, Zn).

Dinamik voltametrik ölçüm tekniklerinden dönen disk voltametrisi (DDE) tekniği ile 2500 devir/dakika dönüş hızında oksijen gazı ile doyurulmuş 0.1 M KOH sulu çözeltisi içerisindeki **BMBO-M₂Pc₂/Vc/Nf** (M=Fe, Co, Mn, Ni, Zn) katalizörler ile elde edilen LSV'ler Şekil 3.81'de gösterilmektedir. OYR için her bir katalizör için elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için, $J=0.100 \text{ mA cm}^{-2}$ değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel başlama potansiyeli, $E=0.70 \text{ V}$ 'daki akım yoğunluğu (J) parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmıştır. Camısı karbon elektrotların karbon destek malzemesi olarak sadece Vulkan, **BMBO-M₂Pc₂** ve Nafyon ile modifiye edilmiş **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-Ni₂Pc₂/Vc/Nf** ve **BMBO-Zn₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik ölçümleri karşılaştırıldığında, **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** modifiye katalizörünün daha negatif başlama potansiyeli $E_0=0.46 \text{ V}$ değeri ile en iyi değere sahip olduğu görülmektedir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü ise $E=0.49 \text{ V}$ 'da yüksek akım yoğunluğu $J=6.30 \text{ mA cm}^{-2}$ değerine sahiptir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün başlama potansiyeli $E_0=0.49 \text{ V}$ olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.81 ve **Tablo 3.22**).

Benzer ftalosiyanın yapıları ve karbon destek malzemesi Vulkan içermelerine rağmen **BMBO-M₂Pc₂** ftalosiyanınleri temelli katalizörler arasında **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**,

BMBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf ve **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** temelli katalizörlerin katalitik aktiviteleri Şekil 3.81’de görüldüğü gibi **BMBO-Ni₂Pc₂/Vc/Nf** ve **BMBO-Zn₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörlerinin elektrokatalitik performanslarına göre daha negatiftir. Söz konusu komplekslerin yüksek katalitik aktiflikleri Fe, Mn ve Co redoks aktif metal merkezleri içeren **BMBO-M₂Pc₂** ftalosiyanınların hem halkalarının hem de merkezdeki redoks aktif metallerin dioksijen molekülü ile etkileşimi nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Beklendiği üzere redoks inaktif metal merkezi içeren komplekslerle hazırlanan katalizörlerin başlama potansiyeli ve akım yoğunluğu parametreleri açısından elektrokatalitik aktiflikleri redoks aktif metal içeren katalizörlere göre daha zayıftır.



Şekil 3.82. Elektrokatalitik OYR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde **BMBO-M₂Pc₂/FI/Nf** modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika M=Fe, Co, Mn, Ni, Zn).

Şekil 3.82’de Fulleren karbon destek malzemesi içeren **BMBO-M₂Pc₂** kodlu ftalosiyanın kompleksleri ile hazırlanan katalizörlerin DDE polarizasyon eğrileri görülmektedir. **BMBO-Co₂Pc₂/FI/Nf** katalizörü daha negatife yakın E_o=0.23 V değeri ile daha iyi katalitik etki göstermiştir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörü E=0.38 V’da yüksek akım yoğunluğuna J=10.89 mA cm⁻² değeri ile sahiptir. Ancak bu katalizörün başlama potansiyeli E_o=0.38 V değeri, **BMBMBO-Co₂Pc₂/FI/Nf** E_o=0.23 V ve **BO-Mn₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** E_o=0.26 V değerleri kadar iyi değildir (Tablo 3.22).

Tablo 3.23. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kodlu ftalosiyanin kompleksi ve farklı karbon malzemeler ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri.

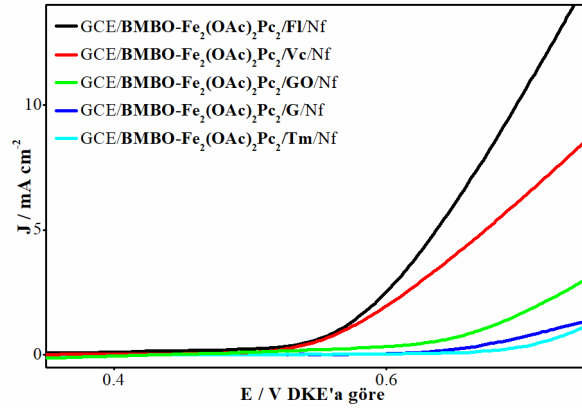
Katalizörler	E_0^a V (DKE'a göre)	J^b / mA cm ⁻²
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf	0.38	10.89
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf	0.49	6.30
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf	0.49	1.70
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf	0.62	0.64
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf	0.66	0.34

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_0) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen akım yoğunluğunu gösterir ($E=0.70$ V).

Tablo 3.23 top tipi dinükleer **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kompleksini içeren farklı karbon malzemelerle hazırlanmış olan **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/C/Nf** (C: Vc, Fl, GO, G, Tm) katalizörlerinin bazik ortamda gerçekleşen OYR için elektrokatalitik aktivitelerini özetlemektedir. Katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler için $J=0.100$ mA/cm² değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel başlama potansiyeli (E_0) ve $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametreleri katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmıştır.

Ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokatalitik aktifliklerinin incelenmesi için Vc, Fl, GO, G, Tm ve Nf ile desteklenmiş, top tipi dinükleer 4,4'-((3,5-di-tert-butyl-1,2-fenilen)bis(oksi) demir ftalosiyanin **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** bileşikleresi esaslı GCE elektrotlar hazırlanmıştır. Top tipi dinükleer yapı içeren **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf** $E_0=0.38$ V ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** $E_0=0.49$ V katalizörlerinin sahip oldukları başlama potansiyelleri, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf** $E_0=0.49$ V, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf** $E_0=0.62$ V ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf** $E_0=0.66$ V katalizörlerine ait olan değerlerden daha negatif ve iyidir (**Tablo 3.23**).



Şekil 3.83. Elektrokatalitik OYR için O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf** modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf katalizörünün $E=0.70$ V'da akım yoğunluğu $J=10.89$ mA cm⁻² iken diğer katalizörlerin sahip oldukları akım yoğunluğu değerleri, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** $J=6.30$ mA cm⁻², **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf** $J=1.70$ mA cm⁻², **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf** $J=0.64$ mA cm⁻² ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf** $J=0.34$ mA cm⁻² oldukça düşüktür (Şekil 3.83 ve Tablo 3.23). **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün başlama potansiyeli değeri $E_0=0.49$ V bu grup içinde en negatife yakın değer olarak dikkat çekmektedir. Bu parametrede ikinci en iyi katalizör olarak **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörü $E_0=0.38$ V değeri ile tespit edilmiştir. Hem başlama potansiyelleri hem de $E=0.70$ V'da akım yoğunlukları göz önüne alındığında **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörleri **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/GO/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/G/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Tm/Nf** katalizörlerine kıyasla O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde oksijen yükseltgenmesi için çok daha iyi katalitik performans göstermektedirler (Şekil 3.83). Bu katalitik etki farkının nedeni karbon destek malzemelerin sundukları katalitik etkiden kaynaklanmaktadır. Katalizör **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** diğer katalizörlere kıyasla O₂ ile doyurulmuş 0.1 M KOH çözeltisinde gerçekleşen oksijen yükseltgenme reaksiyonunda çok daha iyi bir katalitik performans göstermektedir. Bu katalitik performans metal hava pillerinde özellikle çinko hava pilinde oksijen yükseltgenme reaksiyonu açısından çok önemlidir.

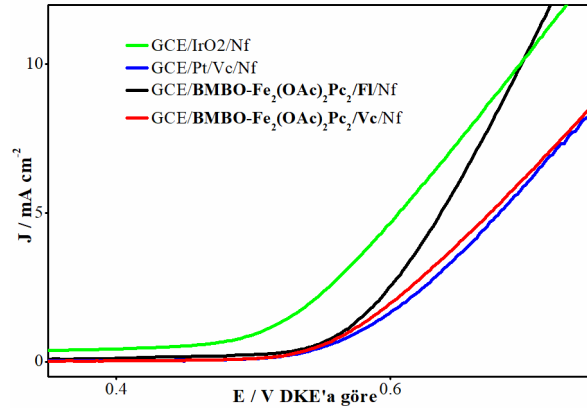
Şekil 3.84'te IrO_2/Nf , $\text{Pt}/\text{Vc}/\text{Nf}$, $\text{BMBO-Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{FI}/\text{Nf}$ ve $\text{BMBO-Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Vc}/\text{Nf}$ katalizörlerinin elektrokatalitik OYR için O_2 ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde kaydedilmiş LSV'leri gösterilmektedir. IrO_2/Nf , $\text{Pt}/\text{Vc}/\text{Nf}$ ve $\text{BMBO-Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{FI}/\text{Nf}$ katalizörlerinin sahip oldukları $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu J değerlerinin $\text{BMBO-Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Vc}/\text{Nf}$ katalizörüne göre daha yüksek oldukları Şekil 3.84'te görülmektedir.

Tablo 3.24. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre IrO_2/Nf , $\text{Pt}/\text{Vc}/\text{Nf}$ katalizörleri ve $\text{BMBO-Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2$ kodlu ftalosiyanın kompleksleriyle farklı karbon malzemeler Fulleren ve Vulkan ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E_o^a V (DKE'a göre)	J^b / mA cm^{-2}
IrO_2/Nf	0.15	10.35
$\text{Pt}/\text{Vc}/\text{Nf}$	0.49	6.05
$\text{BMBO-Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Vc}/\text{Nf}$	0.49	6.30
$\text{BMBO-Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{FI}/\text{Nf}$	0.38	10.89

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm^{-2} değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen akım yoğunluğunu gösterir ($E=0.70$ V).



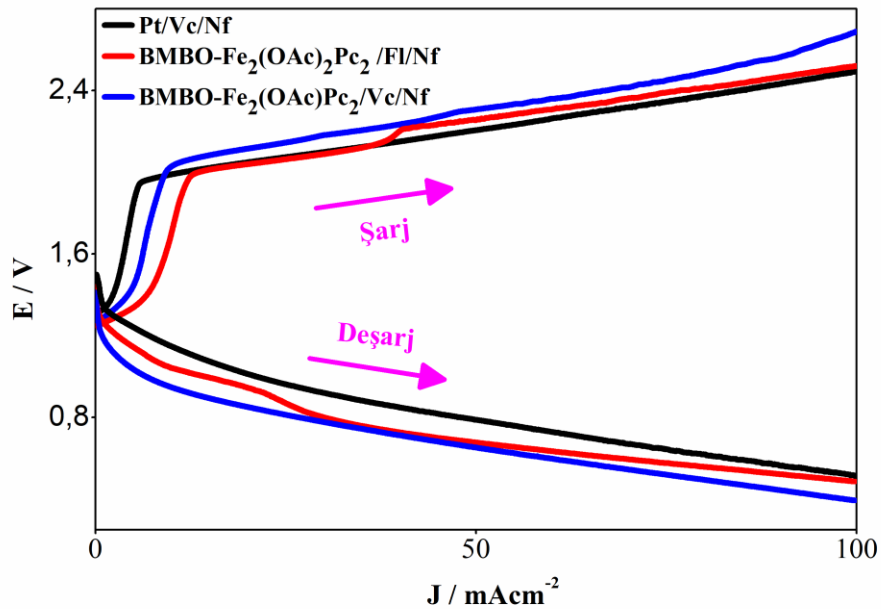
Şekil 3.84. Elektrokatalitik OYR için O_2 ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde IrO_2/Nf , $\text{Pt}/\text{Vc}/\text{Nf}$, $\text{BMBO-Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{FI}/\text{Nf}$ ve $\text{BMBO-Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{Vc}/\text{Nf}$ modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

OYR için Çinko Hava pili çalışma şartlarına benzer ortamda O_2 ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde $\text{BMBO-Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2/\text{FI}/\text{Nf}$ katalizörünün $E=0.38$ V'da akım yoğunluğu

$J=10.89 \text{ mA cm}^{-2}$ **Pt/Vc/Nf** ve **IrO₂/Nf** katalizörüne ait $J=6.05 \text{ mA cm}^{-2}$ ve $J=10.35 \text{ mA cm}^{-2}$ değerinden daha iyi olduğu görülmektedir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün daha negatifte olan başlama potansiyeli $E_0=0.49 \text{ V}$ **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf** katalizörünün $E_0=0.38 \text{ V}$ değeri ve **Pt/Vc/Nf** katalizörünün $E_0=0.49 \text{ V}$ değerinden iyidir. Bununla birlikte **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü **IrO₂/Nf** katalizörünün sahip olduğu $E_0=0.15 \text{ V}$ değerinden daha pozitif olmakla beraber, bu parametrede **IrO₂/Nf** katalizörüne en yakın değere sahip top tipi dinükleer yapı içeren katalizördür (**Tablo 3.24**).

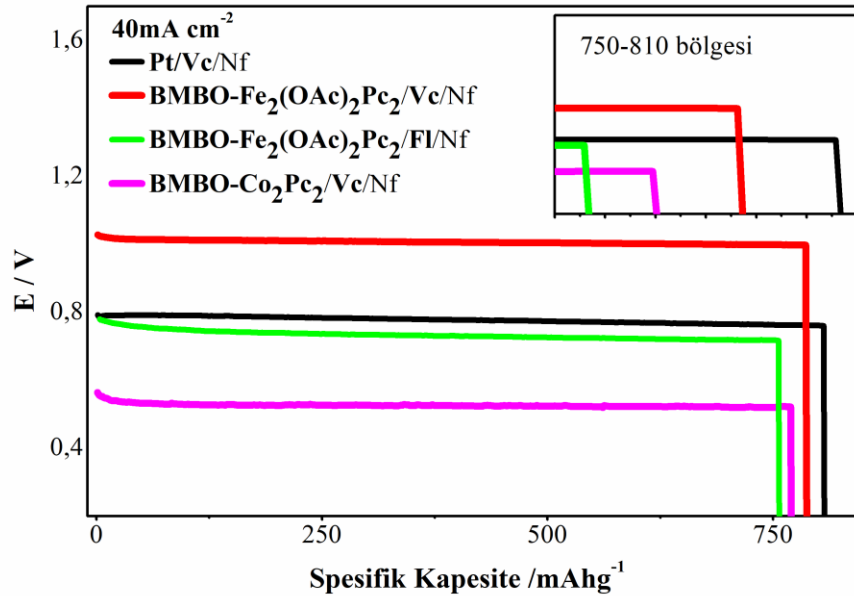
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf katalizörünün akım yoğunluğu parametresinde **IrO₂/Nf** katalizörüne den iyi ve dikkate değer bir katalitik aktivite göstermesiyle beraber, başlama potansiyeli değerinin **Pt/Vc/Nf** katalizörünün sahip olduğu değerden daha negatif olması, bu katalizörün Çinko Hava pil sistemleri için umut vaat edici bir katalizör olabileceğini göstermektedir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf** katalizörü Çinko Hava pil uygulamaları için iyi ve ucuz bir alternatif katalizör önerisi ortaya koymaktadır.

3.6.4. BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleks içeren katalizörlerin çinko hava pil performansları



Şekil 3.85. Çinko Hava Pil’de **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Fl/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** ve **Pt/Vc/Nf** katalizörlerinin şarj ve deşarj performansları.

BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** ve **Pt/Vc/Nf** katalizörlerinin şarj ve deşarj performansları karşılaştırmalı olarak Şekil 3.85'te verilmiştir. **Pt/Vc/Nf** katalizörüne **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörü **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizöründen daha yakın pil performansı göstermiştir. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörünün daha iyi pil performansı göstermesinin nedeni fulleren karbon malzemesinin vulkana göre daha iyi katalitik aktivite göstererek pil performansını artırmasıdır. **Pt/Vc/Nf** katalizörüne yakın performans gösteren **BO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörleri çinko hava pillerde platine alternatif olabilirler. Katalizörlerin özellikle şarj performanslarının oldukça stabil olmaları dikkat çekicidir [227].



Şekil 3.86. Çinko Hava Pil'de **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf** ve **Pt/Vc/Nf** katalizörlerinin spesifik kapasite performansları ($J=40 \text{ mA cm}^{-2}$).

Şekil 3.86'te Çinko Hava Pil'de **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf**, **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf**, **BMBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf** ve **Pt/Vc/Nf** katalizörlerinin spesifik kapasite performansları karşılaştırılmıştır. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** (787 mAhg^{-1}) katalizörünün spesifik kapasitesi **Pt/Vc/Nf** (807 mAhg^{-1}) katalizörüne yakındır ve deşarj pil potansiyeli **Pt/Vc/Nf** katalizörünün sahip olduğu değerden daha yüksektir. Böylelikle **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü çinko hava pilde oldukça iyi bir performans sergilemiştir.

BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf (757 mAhg⁻¹) katalizörünün spesifik kapasitesi bu katalizörler arasında en düşüktür. **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörünün spesifik kapasitesi düşük olsa da deşarj pil potansiyeli **BMBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf** katalizöründen yüksektir. Bu katalizörler arasında en düşük deşarj pil potansiyeline sahip olmasına rağmen **BMBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf** (770 mAhg⁻¹) katalizörünün spesifik kapasitesi iyidir.

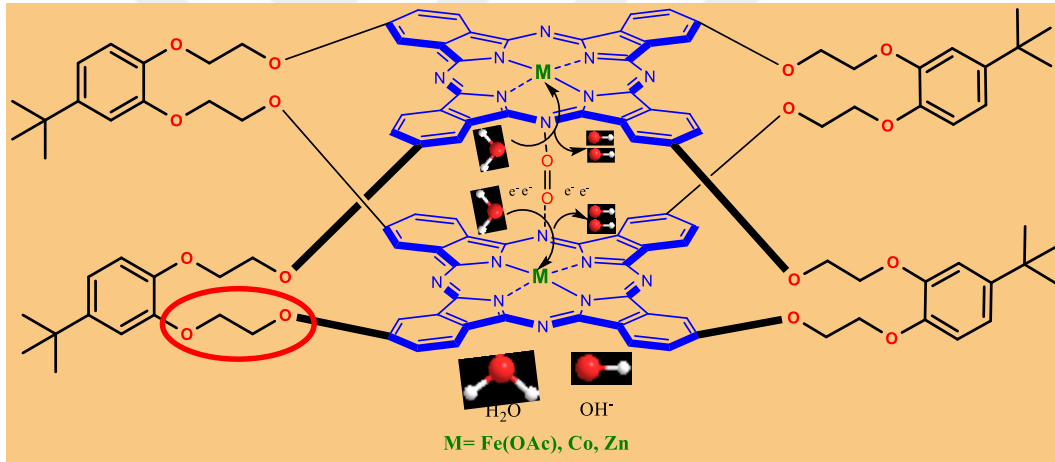
3.7. BOBEO-M₂Pc₂ Kodlu Komplekslerin Analizleri

Tez çalışmasının en önemli adımlarından biri top tipi dinükleer komplekslerdeki kompleks yapısının oluşmasını sağlayan ve **Şekil 3.87** ve **Şekil 3.88**'de kırmızı halkalar ile işaretlenen köprülerdeki uzunluk farklılığının top tipi dinükleer komplekslerin elektrokatalitik ve çinko hava pil performansları üzerindeki etkilerini incelemektir. Bu amaç doğrultusunda bulguların 3.6 numaralı başlığı altında ilgili analizleri gerçekleştirilen **Şekil 3.88**'deki Fe₂(OAc)₂Pc₂, Co₂Pc₂, Zn₂Pc₂ (**BMBO-M₂Pc₂**) komplekslerin köprü birim uzunlukları artırılarak **Şekil 3.87**'de görülen uzun köprülü Fe₂(OAc)₂Pc₂, Co₂Pc₂, Zn₂Pc₂ (**BOBEO-M₂Pc₂**) ftalosiyanın bileşikleri tasarlanmıştır. Böylelikle **Şekil 3.88**'deki komplekslerde modifikasyon olarak sadece köprü uzunluğu değiştirilmiştir. Aynı metaller ve aynı dış sübstitüentler aynı pozisyonlardan bağlıdır. **Şekil 3.87**'de görülen ve tasarımı bu tez çalışması için yapılan kompleksler kabul edilmiş ve tamamlanmış TÜBİTAK 1002A projesi kapsamında sentezlenmiş ve yapısal karakterizasyonları materyal kısmında belirtildiği üzere sentez grubumuz tarafından gerçekleştirilmiştir. Optimum bir kıyaslama ile köprü uzunluğu farklılığının elektrokatalitik aktivite ve çinko hava pil performansını üzerindeki etkilerini ortaya koayabilmek için **BMBO-M₂Pc₂** komplekslerinden demir, kobalt ve çinko kompleksleri seçilmiş, karbon malzemelerden ise Pt/Vc ikili katalizörü ile kıyaslama yapılabilmesi için Vulkan seçilmiştir.

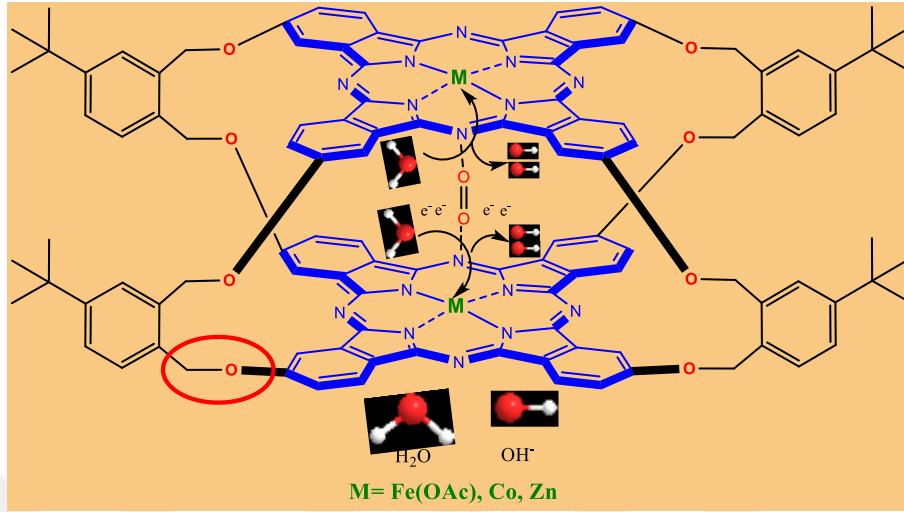
Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal olarak karakterize edilen kompleksler Vulkan karbon destek malzemesi ve Nafyon ile birleştirilerek kompozit katalizörler hazırlanmıştır. Elektrokatalitik testler asidik ortamda oksijen indirgenmesi reaksiyonu için, bazik ortamda oksijen indirgenmesi reaksiyonu ve oksijen yükseltgenmesi reaksiyonu için gerçekleştirilmiştir. Asidik/metanol ortamında katalizörler için metanol toleransları analiz edilmiştir. Son olarak uygun elektrokatalizörler ile çinko hava pil analizleri

gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bulgular TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında **Şekil 3.88**'de görülen **BMBO-M₂Pc₂** (Fe₂(OAc)₂Pc₂, Co₂Pc₂, Zn₂Pc₂) kompleksleri için elde edilen bulgular ile kıyaslamalı olarak raporlanmıştır.

Şekil 3.87 ve **Şekil 3.88** komplekslerin oksijen ile etkileşimlerini göstermektedir. Ftalosiyanın merkezindeki özellikle demir gibi redoks aktif metal merkezlerin, moleküler oksijen ile kuvvetli etkileşimleri sonucunda, oksijen elektrokatalizinde elektrokatalitik etkinliğin artırılması hedeflenmiştir. 180 derecelik bir yönelme ile yüz yüze iki MPc birimi içeren top tipi dinükleer yapı ile de O=O bağının daha etkin/kolay bir şekilde kırılabilir ve bunun sonucunda da ORR'nin 4-elektron transferi ile H₂O seçimli olarak yüksek enerji verimi elde edebilecek şekilde katalizlenebilir.

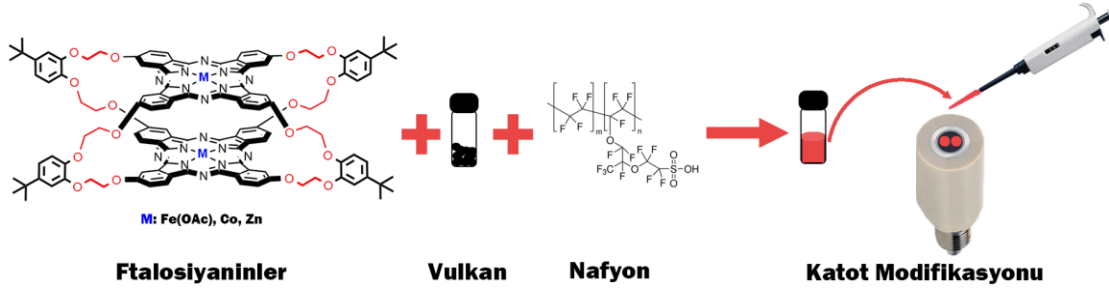


Şekil 3.87. BOBEBO-M₂Pc₂ formundaki uzun köprülÜ dinükleer top tipi metal bisftalosiyanın bileşiklerinin alkali ortamda öngörülen 4 elektron transferli oksijen elektrokatalizi (M: Fe(OAc), Co, Zn).



Şekil 3.88. BMBO- M_2Pc_2 formundaki kısa köprülü dinükleer top tipi metal bisftalosiyanın bileşiklerinin alkali ortamda öngörülen 4 elektron transferli oksijen elektrokatalizi (M: Fe(OAc), Co, Zn).

Modifiye elektrotlar Şekil 3.89’de görülen modifikasyon şemasına göre hazırlanmıştır.



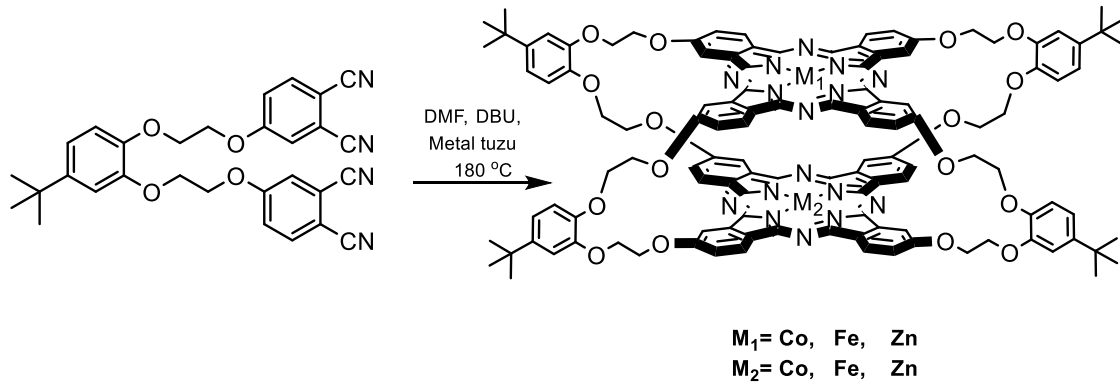
Şekil 3.89. BOBEBO- M_2Pc_2 kodlu komplekslerin katot modifikasyonu.

Temel elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizler kobalt ve demir gibi redoks aktif metal merkezi içeren ftalosyanin komplekslerinin daha zengin redoks özellikleri sergiledikleri tespit edilmiştir. Bu iki metali içeren komplekslerin katalitik aktiviteleri çinko metali içeren komplekslere göre daha yüksektir. Metanol varlığında gerçekleştirilen çalışmalar, $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2Pc_2$ ve Co_2Pc_2 içeren katalizörlerin platine kıyasla yüksek metanol toleransına sahip olduklarını ve bu nedenle direkt metanol yakıt pillerinde de platine alternatif olarak kullanılabilirliklerini göstermiştir. Top tipi ftalosiyanın komplekslerinin oksijen molekülü ile etkileşimleri sonucunda ortaya çıkan yüksek katalitik etkinin nedeni, O-O bağının kırılmasını ve böylece suya indirgenmeyi kolaylaştıran yüz yüze iki ftalosiyanın

varlığıyla ilişkilidir. Ayrıca redoks aktif metal merkezi içeren top tipi dinükleer ftalosiyenin komplekslerinde bulunan iki redoks aktif metalin de oksijen ile etkileşmesi sonucunda O-O bağının kırılmasını kolaylaştıran yüz yüze iki redoks aktif metal merkezin varlığı yüksek katalitik etkiye neden olmaktadır. Top tipi dinükleer ftalosiyenin komplekslerinde redoks aktif metal içeren türler sahip oldukları redoks aktif metal merkezi ile hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunlukları göz önüne alındığında redoks aktif olmayan merkez içeren top tipi dinükleer komplekslere göre daha iyi bir katalitik verimlilik göstermektedirler. Redoks aktif metal merkez içeren ftalosiyenin komplekslerinin oksijen indirgenmesinde gerçekleşen redoks kataliz prosesi şu şekilde olur: oksijenin elektrot yüzeyine tutunması sırasında ftalosiyenin halkasının merkezindeki metal iyonunun dolu d orbitallerinden dioksijen molekülünün boş veya kısmi dolu p* orbitallerine elektron aktarımı nedeniyle oksijenin indirgenmesi gerçekleşir. Sonuç olarak metal merkezi ile OİR performansları arasında kuvvetli bir korelasyon vardır. Redoks aktif metal merkezi içeren komplekslerin oksijen molekülü ile kuvvetli molekül içi etkileşimleri, ftalosiyenin halkasının metal merkezi ve oksijen molekülü arasındaki etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Diğer taraftan, redoks aktif olmayan metal içeren komplekslerin nispeten daha düşük katalitik aktivite göstermeleri, sahip oldukları redoks inaktif metal merkezlerinin indirgenme ve yükseltgenmeye uğramamasından dolayı olmaktadır. Yüz yüze iki redoks aktif metal merkezi içeren dinükleer top tipi ftalosiyenin kompleksleri ile elde edilen elektrokatalizörlerin oksijen indirgenmesinde yüksek katalitik aktiviteye sahip olmaları çinko hava pil sisteminde bu katalizörleri öne çıkarmıştır. Çinko hava pil sisteminde katot katalizörü olarak kullanılan $\text{Fe}_2(\text{OAc})_2\text{Pc}_2$ ve Co_2Pc_2 katalizörleri Pt katalizörüne yakın performans sergilemişlerdir.

3.7.1. BOBEBO- M_2Pc_2 kodlu komplekslerin sentezleri

Sentez grubumuz tarafından sentezlenerek karakterize edilmiş ftalosiyenin komplekslerinin molekül yapıları UV-Vis, FT-IR ve MALDI-TOF-MS ile aydınlatılmıştır. Ftalosiyeninlerin DMF, DMSO ve Toluen’de oda sıcaklığında çözündüğü gözlenmiştir. Sentez işlemi ve sentezlenen komplekslerin yapıları **Şekil 3.90**Şekil 3.13’de gösterilmiştir.



Şekil 3.90. Uzun köprülü top tipi dinükleer 4,4'-((((4-(tert-butyl)-1,2-fenil)bis(oksi)) bis(etan-2,1-diol))bis(oksi)) metal ftalosiyanın bileşiklerinin sentezi.

3.7.2. BOBEO- M_2Pc_2 kodlu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizleri

Yüz yüze iki ftalosiyanın birimi içeren kompleksler genel olarak bir elektron aktarımıyla gerçekleşen ve karışık değerlikli (mixed-valence) kararlı türlerin oluşumuna karşılık gelmek üzere difüzyon kontrollü metal ve/veya ligand kaynaklı indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları göstermektedir. Çeşitli top tipi dinükleer komplekslerin bu tür redoks davranışları gösterdikleri literatürdeki çalışmalarda belirlenmiştir.

BOBEO- M_2Pc_2 kodlu, merkezinde metal merkezi olarak demir, kobalt ve çinko metal iyonları içeren top tipi di nükleer metal ftalosiyanın komplekslerinin karakteristik redoks özellikleri DMSO/TBAP çözelti ortamlarında dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametrisi ve eş zamanlı spektroeletrokimya teknikleri ile gerçekleştirilen elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizler ile ayrıntılı olarak aydınlatılmıştır. Bu teknikler ile söz konusu komplekslere ait voltamogramlar kaydedilmiş, komplekslerin redoks proseslerine ait yarı pik potansiyelleri ($E_{1/2}$) ve ilk yükseltgenme ile ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta E_{1/2}$) gibi voltametrik karakteristik veriler çözünür oldukları dimetilsülfoksit (DMSO) çözücü ortamlarında taşıyıcı elektrolit olarak da tetrabutylamonyum perklorat (TBAP) kullanılarak belirlenmiştir. BOBEO- M_2Pc_2 kodlu komplekslerin redoks davranışları **Tablo 3.25**'te özetlenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerin tümünde üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Bu sistemde çalışma elektrodu olarak Pt tel veya disk, yardımcı elektrot olarak spiral Pt tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot kullanıldı. Kalomel

elektrot bir köprü yardımıyla çözeltiden ayrıldı. Klasik dönüşümlü voltametri, kare dalga voltametrisi ve spektroeletrokimyasal ölçümlerden önce çözelti 30 dakika süreyle saf azot gazı geçirildi ve deneyler süresince de çözelti inert azot gazı atmosferinde tutuldu.

Tablo 3.25. Uzun köprülü top tipi dinükleer metal bisftalosiyanın **BOBEO-M₂Pc₂** komplekslerinin DMSO/TBAP çözelti ortamında elektrokimyasal analizleri.

Kompleksler	Redoks Prosesleri	Proses	^a E _{1/2} (V)	^b ΔE _{1/2} (V)	^c ΔE _s
Fe₂Pc₂ (DMSO içinde)	[Fe(III)Pc(-2)] ₂ ²⁺ /[Fe(III)Pc(-1)] ₂ ⁴⁺	O2	0.99	0.86	0.22
	[Fe(II)Pc(-2)] ₂ /[Fe(III)Pc(-2)] ₂ ²⁺	O1	0.20		
	[Fe(II)Pc(-2)] ₂ /[Fe(I)Pc(-2).Fe(II)Pc(-2)] ⁻	R1	-0.66		
	[Fe(I)Pc(-2).Fe(II)Pc(-2)] ⁻ /[Fe(I)Pc(-2)] ₂ ²⁻	R2	-0.88		
	[Fe(I)Pc(-2)] ₂ ²⁻ /[Fe(I)Pc(-3)] ₂ ⁴⁻	R3	-1.28		
	[Fe(I)Pc(-3)] ₂ ⁴⁻ /[Fe(I)Pc(-4)] ₂ ⁶⁻	R4	-1.64		
Co₂Pc₂ (DMSO içinde)	[Co(III)Pc(-2)] ₂ ²⁺ /Co(III)Pc(-1)] ₂ ⁴⁺	O3	1.02	0.65	0.17
	[Co(II)Pc(-2).Co(III)Pc(-2)] ⁺ /[Co(III)Pc(-2)] ₂ ²⁺	O2	0.37		
	[Co(II)Pc(-2)] ₂ /[Co(II)Pc(-2).Co(III)Pc(-2)] ⁺	O1	0.20		0.22
	[Co(II)Pc(-2)] ₂ /[Co(II)Pc(-2).Co(I)Pc(-2)] ⁻	R1	-0.45		
	[Co(II)Pc(-2).Co(I)Pc(-2)] ⁻ /[Co(I)Pc(-2)] ₂ ²⁻	R2	-0.67		
	[Co(I)Pc(-2)] ₂ ²⁻ /[Co(I)Pc(-3)] ₂ ⁴⁻	R3	-1.12		
Zn₂Pc₂ (DMSO içinde)	[Co(I)Pc(-3)] ₂ ⁴⁻ /[Co(I)Pc(-4)] ₂ ⁶⁻	R4	-1.47		
	[Zn(II)Pc(-2)] ₂ /[Zn(II)Pc(-1)] ₂ ²⁺	O1	1.04	1.99	0.15
	[Zn(II)Pc(-2)] ₂ /[Zn(II)Pc(-2).Zn(II)Pc(-3)] ⁻	R1	-0.95		
	[Zn(II)Pc(-2).Zn(II)Pc(-3)] ⁻ /[Zn(II)Pc(-3)] ₂ ²⁻	R2	-1.10		
	[Zn(II)Pc(-3)] ₂ ²⁻ /[Zn(II)Pc(-4).Zn(II)Pc(-3)] ³⁻	R3	-1.42		0.16
	[Zn(II)Pc(-4).Zn(II)Pc(-3)] ³⁻ /[Zn(II)Pc(-4)] ₂ ⁴⁻	R4	-1.58		

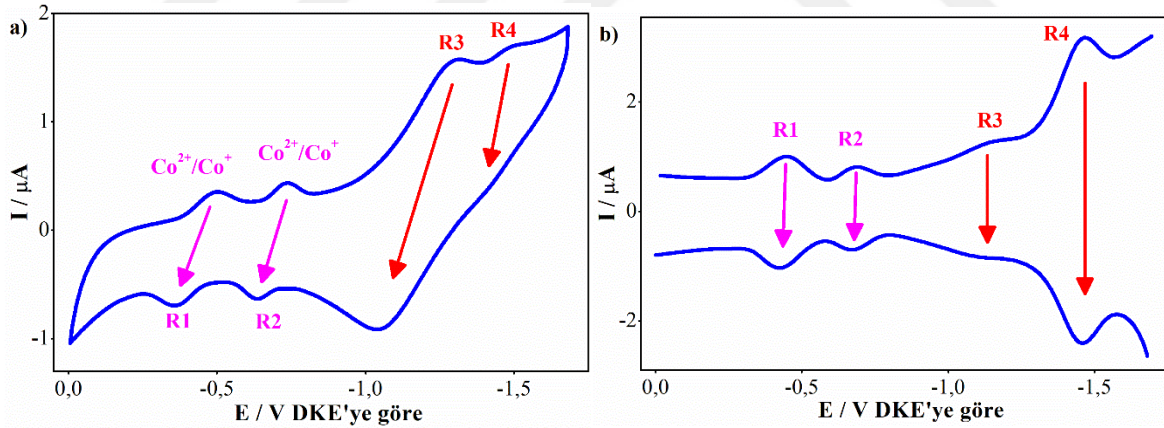
^a: E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2 0.100 V s⁻¹'de.
^b: ΔE_{1/2} = E_{1/2}(ilk yükseltgenme) - E_{1/2}(ilk indirgenme). Zn için kompleksin HOMO-LUMO geçiş enerjisine karşılık gelir, Fe ve Co için yük transfer geçişlerini gösterir.
^c: ΔE_s = Yarılan redoks çiftleri için karma-valens yarılma enerjisi.

BOBEO-M₂Pc₂ komplekslerindeki bazı redoks prosesleri valens yarılma nedeniyle birer elektronlu iki olaya ayrılmışken, valens yarılma görülmeyen redoks prosesleri ise iki elektron transferi ile gerçekleşmiştir. Bir kompleksteki aynı türler için redoks prosesindeki valens yarılma top tipi dinükleer ftalosiyanın halkaları ve bu bileşiklerin metal merkezleri arasında gerçekleşen molekül içi kuvvetli etkileşimler sonucu gözlemlenir. ΔE_s aynı redoks prosesine ait yarılan prosesler arasındaki fark olarak hesaplanır. ΔE_s dinükleer metal ftalosiyanın komplekslerindeki aynı türlerin elektrokimyasal analiz sonuçlarında yarılma göstermesiyle

yarılan redoks çiftleri için hesaplanan “yarılan redoks çiftleri için karma-valens yarılma enerjisi” olarak ifade edilir. Genel olarak yarılan redoks prosesleri arasındaki ΔE_s değeri 240 mV dan azdır.

BOBEO-M₂Pc₂ kompleksleri ile elde edilen ve **Tablo 3.25**'te özetlenen bulgular, **BMBO-M₂Pc₂** kodlu komplekslerin redoks davranışların özetlendiği **Tablo 3.15** ile kıyaslanmıştır.

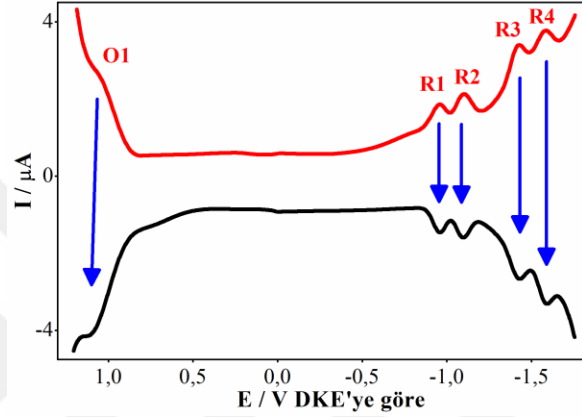
BOBEO-Fe₂Pc₂ kompleksinde çözelti ortamında başlagıçta demir metali Fe⁺² formunda bulunmaktadır. Birinci indirgenme davranışı sırasında Fe(II)/Fe(I) metal indirgenmesi gözlenmiştir. Valens yarılma sebebiyle ilk redoks prosesi R1 ve R2 olarak iki olay şeklinde sırasıyla -0,66 V ve -0,88 V değerlerinde gözlemlenmiştir. Bu yarılma için tespit edilen ΔE_s değeri 0.22 V olarak hesaplanmıştır. Metal temelli ilk yükseltgenme olayı O1 0.20 V değerinde Fe(II)Pc(-2)]₂/[Fe(III)Pc(-2)]₂²⁺ tespit edilmiştir. Halka temelli yükseltgenme davranışı O2 0,99 V değerinde tespit edilmişken indirgenme davranışları R3 -1.28 V'da ve R4 -1.64 V'da görülmüştür. $\Delta E_{1/2}$ değeri 0.86 V olarak hesaplanmıştır (**Tablo 3.25**).



Şekil 3.91. BOBEO-Co₂Pc₂ kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki a) dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı: 0.100 Vs^{-1}) b) kare dalga voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

BOBEO-Co₂Pc₂ kompleksinin DMSO/TBAP elektrolit sistemindeki dönüşümlü voltametri ve kare dalga voltametrisi ile elde edilen voltamogramları **Şekil 3.91**'de gösterilmiştir. Co₂Pc₂ kompleksi redoks aktif metal merkezli bir indirgenme ve bir yükseltgenme davranışı göstermiştir. Bu redoks olayları sırasıyla R1 (-0,45 V) ve R2 (-0,67

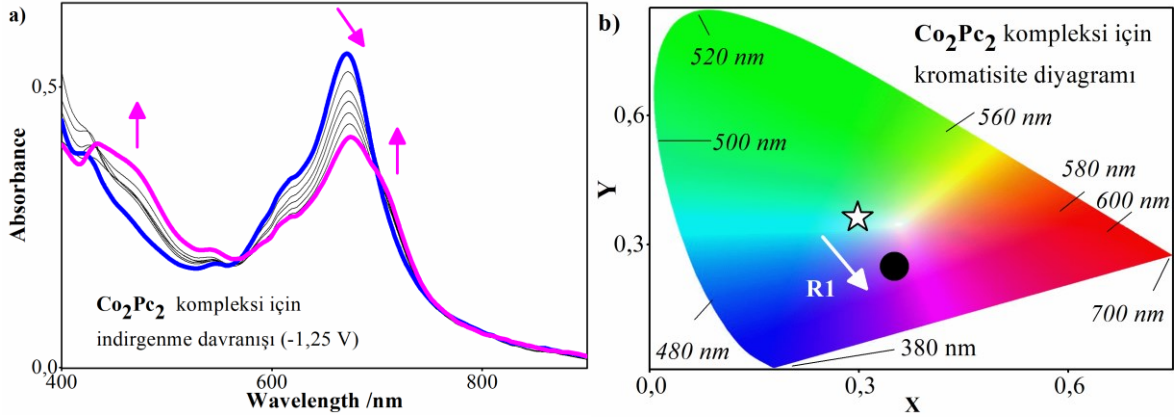
V) ile O1 (0,20 V) ve O2 (0,37 V) olmak üzere ikiyeşer prosese ayrılmıştır. İndirgenme prosesleri için ΔE_s değeri 0,22 V olarak hesaplanmışken yükseltgenme prosesleri için bu değer 0,17 V olarak tespit edilmiştir. Komplekse ait halka kaynaklı bir yükseltgenme davranışı O3 (1,02 V) ve iki adet indirgenme davranışı R3 (-1,12 V) ve R4 (-1,47 V) gözlemlenmiştir. Yük transfer enerjisi $\Delta E_{1/2}$ değeri 0,65 V'dur (Tablo 3.25).



Şekil 3.92. BOBEO-Zn₂Pc₂ kompleksinin (5.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki kare dalga voltamogramı (SWV parametreleri: puls büyüklüğü, 100 mV; basamak büyüklüğü, 5 mV, puls frekans 25Hz.).

Şekil 3.92 DMSO/TBAP ortamında BOBEO-Zn₂Pc₂ kompleksinin karedalga voltamogramlarını göstermektedir. Kompleks halka temelli bir yükseltgenme davranışı ve ikiyeşer prosese ayrılmış iki indirgenme davranışı göstermiştir. O1 yükseltgenme davranışı 1,04 V değerinde görülmüştür. İlk indirgenme davranışı R1 -0,95 V ve R2 -1,10 V olarak tespit edilmiştir. Bu ayrılma için ΔE_s değeri 0,15 V'dur. İkinci indirgenme davranışı ise R3 -1,42 V ve R4 -1,58 V olarak gözlemlenmiş ve ΔE_s değeri 0,16 V olarak hesaplanmıştır. Kompleks redoks inaktif metal merkezi içerdiği için $\Delta E_{1/2}$ değeri (1,99 V) diğer komplekslere göre oldukça büyük olarak tespit edilmiştir.

Elektrokimyasal analizlerin desteklenmesi amacıyla *in situ* spektroeletrokimyasal analizler gerçekleştirilmiştir. Artan köprü uzunluğu komplekslerdeki çözünürlüğü değiştirmiştir. Bunun neticesinde komplekslerin absorban spektrumları daha yayvan olarak görülmüş ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal analizler sırasında kısa köprülül komplekslere göre daha zayıf spektral değişimler ile renk değişimleri gözlemlenmiştir.



Şekil 3.93. BOBEBO- Co_2Pc_2 kompleksinin (5.00×10^{-5} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki, DKE'ye göre -1,25 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen eş zamanlı UV-vis spektroelektrokimyasal değişimleri b) indirgenme davranışına ait kromatisite diyagramı.

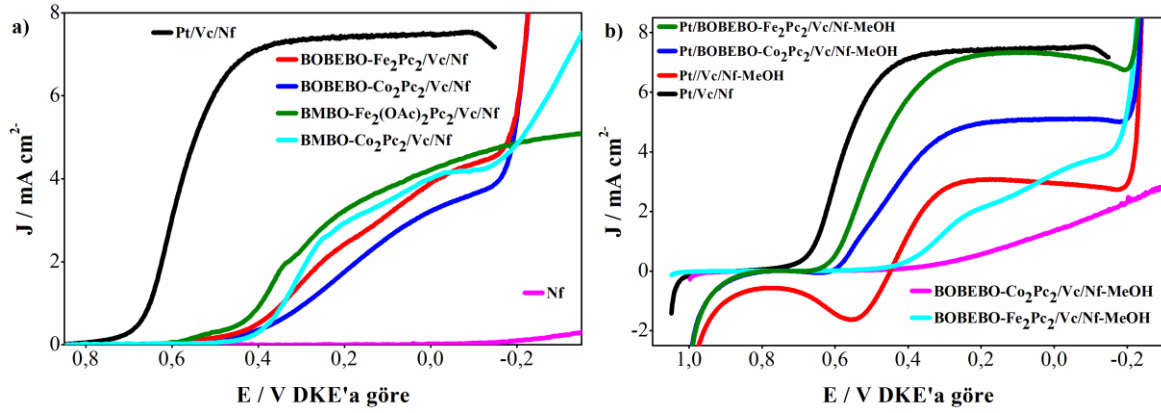
BOBEBO- Co_2Pc_2 kompleksi için her indirgenme davranışı için net renk değişimleri gözlenememiştir. Bununlabirlikte -1,25 V sabit potansiyel uygulandığında başlangıçta cyan olarak gözlemlenen renk magenta renge dönmüştür. Bu spektralindirgenme davranışı sırasında hem kobalt metalleri hem de halka indirgenmiştir. 472 nm civarındaki absorbans bandındaki artış, 616 nm'deki Q bandının omzundaki azalma ve Q bandının 671 nm den azalarak 676 nm ye kayması kobalt metali temelli indirgenme davranışına işaret etmektedir. 500-560 nm ve 705-730 nm aralıklarında absorbans bandının şiddetindeki artış halka temelli redoks olayının gerçekleştiğini göstermektedir. 415-455 nm, 475-500 nm, 527-572 nm ve 684-712 nm aralıklarında gözlemlenmiş olan hareketli izobestik noktalar birden fazla redoks olayının eş zamanlı gerçekleştiğini göstermektedir.

3.7.3. BOBEBO- M_2Pc_2 kodlu kompleksler içeren katalizörlerin elektrokatalitik analizleri

3.7.3.1. BOBEBO- M_2Pc_2 kodlu kompleksler içeren katalizörlerin asidik ortamda oksijen indirgenme reaksiyonları (OİR)

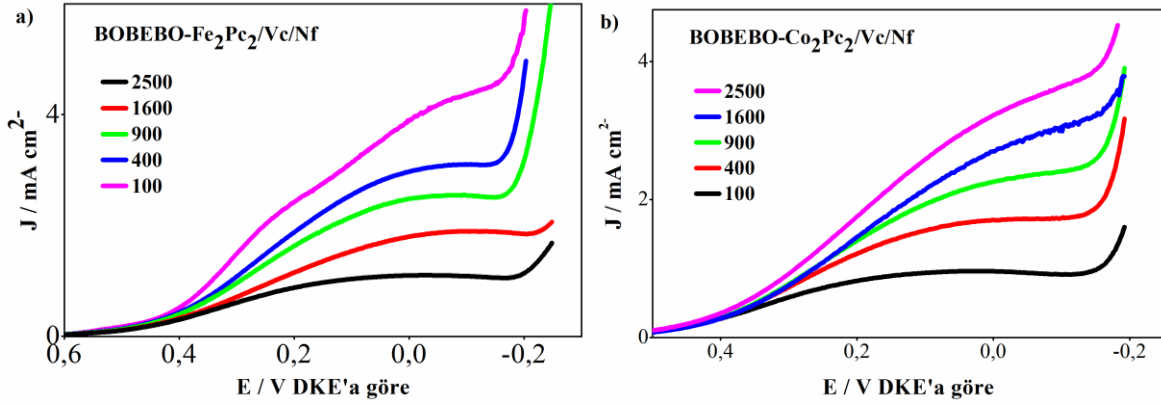
Porfirinlerin ve ftalosiyanın oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktivitelerinin top tipi yapılar ile arttığına dair çalışmalar bulunmaktadır. Ancak top tipi ftalosiyanın komplekslerinin elektrokatalitik aktivitelerini sistematik olarak inceleyen çalışmalar mevcut değildir. Bu tez çalışmasında uzun köprülü top tipi ftalosiyanın komplekslerinin

elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiş ve kısa köprülü komplekslerinin katalitik performansları ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 3.94. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş a) 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde b) metanollü ve metanolsüz 0.5 M H₂SO₄ çözeltilerinde modifiye dönen camı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

Şekil 3.94a’da görüldüğü üzere BOBEBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerin katalitik aktiviteleri BMBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslere göre Pt/Vc/Nf katalizöründen daha uzaktır. Bu proje çalışması kapsamındaki BOBEBO-M₂Pc₂ komplekslerin asidik ortamda katalitik aktiviteleri TÜBİTAK 1001 projemizde elde ettiğimiz BMBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerin katalitik aktivitelerinden daha zayıftır. Top tipi dinükleer metallo ftalosiyanın komplekslerinde artan köprü uzunluğu asidik ortamda elektrokatalitik aktivitenin azalmasına neden olmuştur. Ayrıca Şekil 3.94b’de görülmektedir ki Pt/Vc/Nf katalizörü için metanol ortamında metanol zehirlenmesi yani akım değerlerinin negatife düşmesi gözlemlenmiştir. Ancak Pt malzemesinin BOBEBO-Fe₂Pc₂ ve BOBEBO-Co₂Pc₂ kompleksleri ile karıştırılmasıyla elde edilen iki katalizörlerde Pt bulunmasına rağmen metanol zehirlenmesi gözlenmemiştir. İkili karışımlarla elde edilen katalizörler Pt/BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf ve Pt/BOBEBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf katalizörleri metanol ortamında OİR’yi yüksek katalitik aktivite ile katalizlemişlerdir.

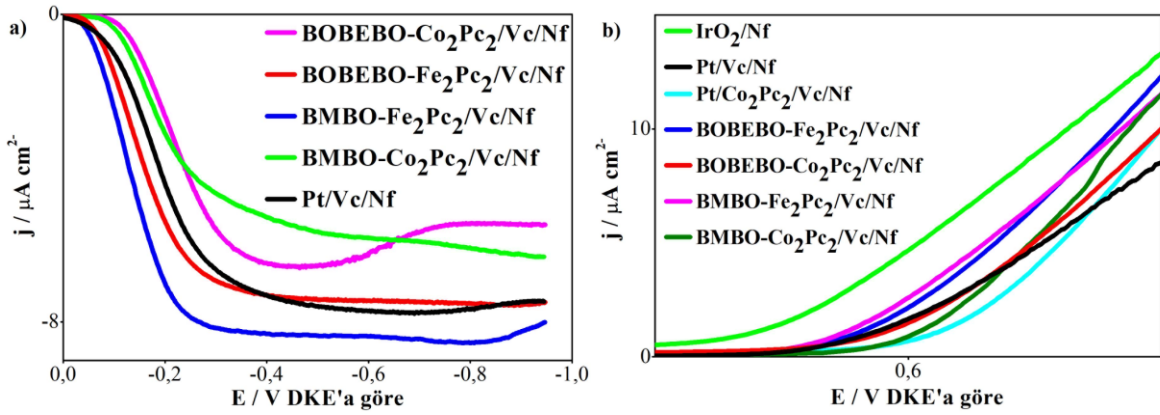


Şekil 3.95. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde a) BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf b) BOBEBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf modifiye dönen camısı karbon disk elektrotlar ile farklı elektrot dönme hızlarında kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri.

BOBEBO-Fe₂Pc₂ ve BOBEBO-Co₂Pc₂ kompleksleri ile elde edilen katalizörlerin asidik ortamda farklı dönme hızlarındaki polarizasyon eğrileri Şekil 3.95'te görülmektedir. Artan dönme hızı ile beraber elektrot yüzeyine difüzlünen artan katalizör konsantrasyonuyla doğru orantılı olarak akım yoğunluğu değerleri de artmıştır.

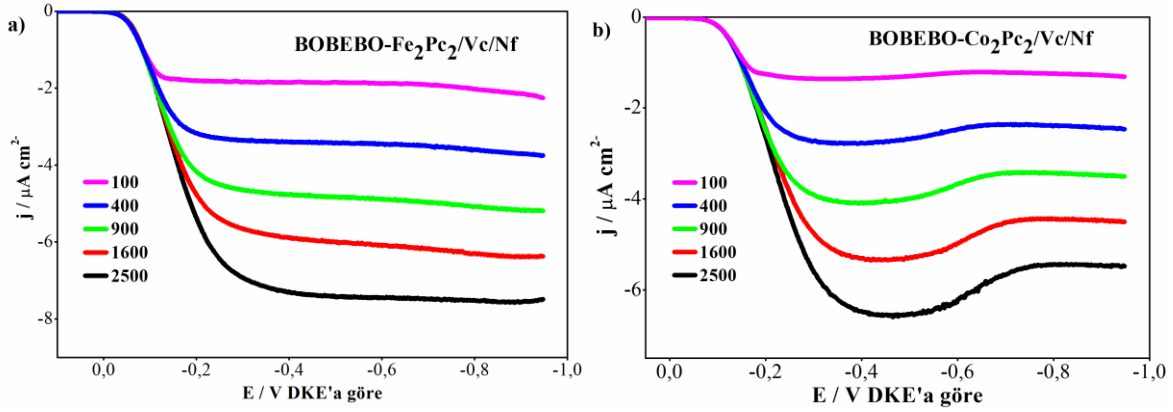
3.7.3.2. BOBEBO-M₂Pc₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin bazik ortamda oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları (OİR-OYR)

Bazik ortam çinko hava pili benzeri ortam olduğu için komplekslerin elektrokatalitik aktivitelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bazik ortamda OİR ve OYR reaksiyonları için BOBEBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerin elektrokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Elde edilen bulgular TÜBİTAK 1001 projesindeki BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleksler ile elde edilen verilerle kıyaslanmıştır (Şekil 3.96).



Şekil 3.96. O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde elektrokatalitik a) OİR için, b) OYR için modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika).

BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf katalizörünün elektrokatalitik aktivitesi hem OİR hem de OYR için BOBEBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf katalizöründen daha yüksektir. BOBEBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerin oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri TÜBİTAK 1001 projesindeki BMBO-M₂Pc₂ katalizörlerine göre daha zayıftır. Projenin önemli amaçlarından biri olan top tipi dinükleer komplekslerde köprü uzunluğunun katalitik aktiviteye etkisi ortaya çıkarılmıştır. Köprü uzunluğu arttıkça komplekslerin halka merkezlerindeki metallerin oksijene olan uzaklıkları arttığı için bu metallerin oksijenle etkileşimleri zayıflamaktadır. **Köprü uzunluğu arttıkça katalitik etki azalmaktadır.** Böylece, bazik ortamda oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları için köprü uzunluğunun katalitik etki üzerindeki etkisinin aydınlatılması hedefine ulaşılmıştır.



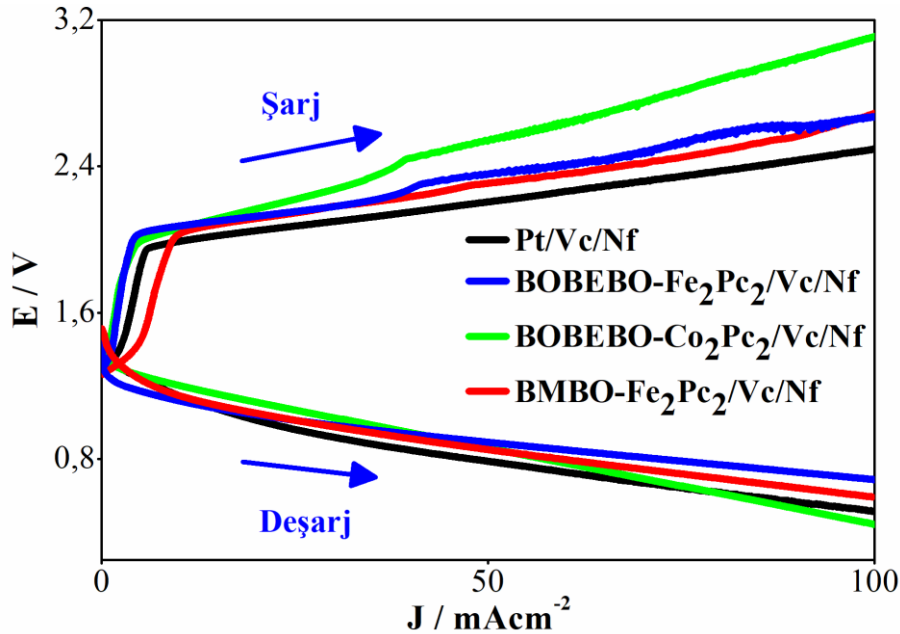
Şekil 3.97. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.1M KOH çözeltisinde a) BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf b) BOBEBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf modifiye dönen camısı karbon disk elektrotlar ile farklı elektrot dönme hızlarında kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri.

BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf ve BOBEBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf katalizörleri ile modifiye edilen elektrotlarla elde edilmiş polarizasyon eğrileri **Şekil 3.97**'da gösterilmiştir. BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf katalizörü limit difüzyon akımına BOBEBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf katalizörüne göre daha erken ulaşmıştır. BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf katalizörü için -0,4 V ile -0,95 V aralığında difüzyon akımı limit değere ulaşmışken BOBEBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf katalizörü için -0,75 V ile -0,95 V aralığında limit difüzyon akımı değeri gözlenmiştir.

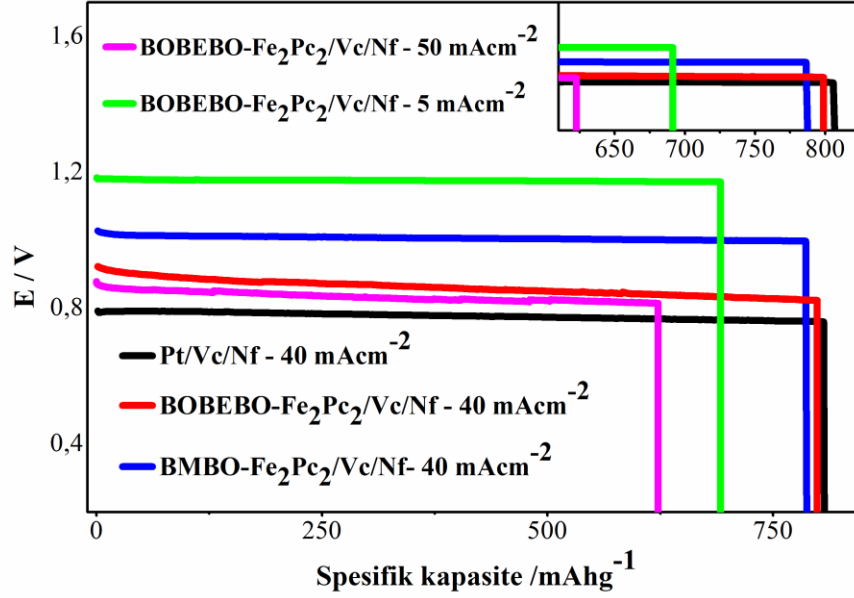
3.7.4. BOBEBO-M₂Pc₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin çinko hava pil performansları

Pt/Vc/Nf, BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf, BOBEBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf katalizörleri ve BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörüne ait şarjdeşarj eğrileri **Şekil 3.98**'da gösterilmiştir. Şarj edilebilir çinko hava pillerinin en önemli sorunu şarj sırasındaki oksijen yükseltgenme reaksiyonunun zor bir şekilde gerçekleşmesidir. Bu sorun şarj edilebilir çinko hava pilleri için bir kısıtlama doğurmaktadır. Bu durumun önüne uygun elektrokatalizörlerin kullanılması ile geçilebilir. Etkin bir elektrokatalizörün, OYR'yi yüksek katalitik etki ile katalizlemesi, stabil olması ve maliyetinin düşük olması gerekmektedir. Platin katalizörü OİR için etkin bir katalizör olsa bile OYR'de yeterince etkin değildir. Şarj edilebilir çinko hava pillerinde katalizör olarak kullanılan platin şarj potansiyellerinin yüksek olmasına neden olmaktadır. Ayrıcadeşarj sırasında pilden çekilen akım arttıkça pil potansiyeli

istenmeyen oranlarda düşmektedir. Ftalosiyeninler bu sorunlara çözüm üreterek çinko haa pillerinin daha uygun maliyetle daha stabil ve verimli çalışmalarını sağlayabilirler. Bu proje çalışmasında kullanılan kompleksler ile hazırlanan katalizörlerin deşarj performansını iyileştirdiği görülmüştür. Pt/Vc/Nf katalizörü şarj sırasında yüksek potansiyellerde de olsa stabilken, Fe₂Pc₂/Vc/Nf ve Co₂Pc₂/Vc/Nf katalizörlerinin deşarj performansı 15 mAcm⁻² değerinden sonra daha iyidir. Demir içeren Fe₂Pc₂/Vc/Nf katalizörü ise Co₂Pc₂/Vc/Nf katalizörüne göre daha iyi şarj ve deşarj performansı göstermiştir. Bunun nedeni Fe₂Pc₂/Vc/Nf katalizöründeki iki demir metalinin dioksijen molekülü ile kobalta göre daha iyi etkileşim göstermesinden kaynaklanmaktadır. Ancak BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörü 30 mAcm⁻² değerine kadar Fe₂Pc₂/Vc/Nf katalizöründen daha iyi deşarj performansı göstermiştir. BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörünün şarj performansı ise Fe₂Pc₂/Vc/Nf katalizöründen iyidir. İki katalizördeki tek fark içerdikleri top tipi dinükleer komplekslerdeki köprü uzunluklarıdır. Artan köprü uzunluğu dioksijen molekülü ile etkileşen demir atomlarının oksijen molekülünden uzaklaşması nedeniyle şarj edilebilir çinko hava pillerde pil performansını azaltmıştır.



Şekil 3.98. Çinko Hava Pil’de Pt/Vc/Nf, BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf, BOBEBO-Co₂Pc₂/Vc/Nf ve BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf ve katalizörlerinin şarj ve deşarj performansları.



Şekil 3.99. Çinko Hava Pil’de Pt/Vc/Nf, BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf ve BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörlerinin spesifik kapasite performansları (J=5, 40, 50 mA cm⁻²).

Şekil 3.99 Pt/Vc/Nf, BOBEBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf ve BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörlerine ait çinko hava pildeki spesifik kapasite değerlerini göstermektedir. 20 dakika süresince 40 mA cm⁻² akım çekilmesiyle elde edilen spesifik kapasite değerleri Pt/Vc/Nf için 807 mAhg⁻¹, BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf için 798 mAhg⁻¹ ve BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf için 787 mAhg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. En yüksek değere sahip olan Pt/Vc/Nf katalizörünü BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf katalizörü takip etmiştir. BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf ve BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörünün spesifik kapasite değerleri arasında 11 mAhg⁻¹ gibi oldukça düşük bir fark vardır. Her iki katalizör de Pt/Vc/Nf katalizörüne yakın spesifik kapasite değerlerine sahiptirler. Ancak pil potansiyel değerlerine bakıldığı zaman Pt/Vc/Nf için 0,76 V, BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf için 0,82 V ve BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf için 0,99 V değeri tespit edilmiştir. Spesifik kapasite değerleri yakın da olsa pil potansiyel değerinin yüksek olması da oldukça önemlidir. Bu nedenle BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörü ön plana çıkmaktadır. BOBEBO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf ve BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörlerindeki top tipi dinükleer komplekslerdeki köprü uzunluğunun artması spesifik kapasitenin biraz da olsa azaldığını göstermektedir.

3.8. Karbon Destek Malzemelerin Elektrokatalitik Aktivite Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırılması

Literatürde karbon siyahı malzemeler, yüksek mezopoz dağılımı, iyi elektriksel özellikleri, ve genellikle petrol kaynaklarından türetilen hidrokarbonların termal ayrışması ile elde edildikleri için düşük maliyetleri ve yüksek bulunabilirlikleri nedeniyle elektrokimya alanında yaygın olarak kullanıldıkları raporlanmıştır. Bir karbon siyahı malzeme olan Vulkan XC-72 Süper, kapasitörlerde elektrot olarak ya da elektrokimyasal uygulamalarda katalizör destekleri olarak kullanılmaktadır. Karbon siyahı malzemeler içinde Vulkan XC-72R, yeterli yüzey alanı ($\sim 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ve yüksek elektrik iletkenliği ($\sim 2,77 \text{ Scm}^{-1}$) arasındaki iyi uyuma nedeniyle özel dikkat çekmektedir [228, 229].

Literatüre göre; tüm valens değerlikleri dolmamış, eksik karbon atomu ağlarından oluşan fulleren kurum parçacıkları, 20-300 nm aralığında çapları sunar ve merkezde metalik özelliklere sahip olan bir grafitik yapı sunan, oldukça eksik karbon “soğan” şeklindeki yapının toplanmış agregatları gibi görünmektedir [230]. Vulkan için Bet yüzey alan analiz değerleri ($220\text{-}250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) olarak literatürde görülmektedir. Vulkan'ın aksine, çoğu durumda, fulleren kurumunun voltametrik yüzey alanları, BET yoluyla elde edilenlerden daha yüksek sonuç vermiştir. Fulleren kurum, ayrıca eter fragmanları da içerebilen parçacıkların sınırı üzerinde bulunan eksik karbon atomları ağını sunar. Bu karbon için voltametrik sonuçlar bu karbon ağı gruplarının bu malzemeye oldukça büyük bir şarj depolama kapasitesi verildiğinde, elektrokimyasal olarak çok aktif olduğunu göstermektedir. Isıl işlemlerden sonra, Fulleren kurumunun Vulkan'dan daha yüksek bir yüzey alanı sunduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar ayrıca $380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e yakın bir değerin fulleren kurumunun gerçek yüzey alanını temsil ettiğini göstermektedir. Vulkan için Bet yüzey alan analiz değerleri ($220\text{-}250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) olarak alındığında fulleren kurumunun gerçek yüzey alanı değerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Büyük şarj depolama kapasitesi nedeniyle, fulleren kurum iyon ara elektrotlarının substratı olarak kullanım için çok ilginç olmaktadır. Vulkan ve Fulleren karbon siyahlarının arasında görülen farklılıklar temel olarak katalizör kristallerinin veya TPC (ince gözenekli kaplama) tabakasında katalizör kullanımının ortalama partikül boyutundaki farklılıklar ile ilişkilidir. Kimyasal araçlar ile kolayca oynama yapılabilen π elektron doğaları nedeniyle ilginç fenomen zenginliği sergileyen fullerenler, moleküler

karbon allotroplarıdır. Bu içi boş kürelerin konjuge elektron sistemlerinin büyük eğriliği birçok farklı türevin sentezine izin veren zengin bir kimyasal davranışı kolaylaştırmaktadır. Bu nedenle zengin konjuge elektron sistemi fulleren ailesini fizik, kimya ve biyolojide önemli malzemelerin çok yönlü bir yapı taşı haline getirir [230].

Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'te görüldüğü üzere Fulleren karbon destek malzemesi sadece karbon malzemeler ve nasyon kullanılarak oluşturulan katalizörler arasında daha iyi katalitik etkiye sahiptir. İkinci en iyi karbon malzeme olarak dikkat çeken ise Vulkan olmuştur. Grafen oksit ve Grafen karbon malzemeler birbirlerine yakın elektrokatalitik özellikler sergilemekle beraber Timkal karbon malzemedan daha iyi olarak dikkat çekmektedirler. 0.5 M H₂SO₄ çözelti ortamında oksijen indirgenme reaksiyonunda bilinen iyi bir katalizör olan Platin ile hazırlanan **Pt/Vc/Nf** katalizörünün başlama potansiyeli değerine Fulleren karbon malzemenin elektrokatalitik analiz sonucu daha yakın olduğu için, Fulleren diğer karbon destek malzemelere göre daha iyi katalitik etki göstermiştir. Ayrıca limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametreleri de dikkate alındığında Fulleren karbon destek malzeme ile oluşturulan **Fl/Nf** katalizörünün daha iyi elektrokatalitik etkiye sahip olduğu **Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6**'te görülmektedir. Fulleren'in sağladığı pozitif elektrokatalitik etki nedeniyle, Fulleren içeren katalizörlerin diğer katalizörlere göre daha iyi katalitik etki göstermeleri beklenen bir durumdur.

Ayrıca N₂ ve O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ ve 0.1 M KOH çözeltilerinde aynı kompleksler ve farklı karbon maddeler içeren katalizörler arasında yapılan kıyaslamalarda en iyi elektrokatalitik aktiviteye sahip karbon malzemenin Fl olduğu görülmüştür. İkinci iyi olan karbon malzeme Vc iken daha sonra katalitik aktiflik sırasıyla GO, G ve Tm gelmektedir. Katalizörlerin elektrokatalitik aktiviteleri ve çinko hava pil performansları göz önüne alındığında Fl ile hazırlanan katalizörlerin Pt/Vc/Nf ve IrO₂/Nf katalizörlerine yakın ve bazı analizlerde daha iyi olduğu görülmüştür.

3.9. BMBO-MPc ve BMBO-M₂Pc₂ Kodlu Kompleksler ile Elde Edilen Bulguların Karşılaştırılması

3.9.1. BMBO-MPc ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizlerinin karşılaştırılması

Hem mono hem de dinükleer redoks aktif metal içeren kompleksler redoks aktif metal içermeyen komplekslerden farklı olarak redoks aktif metale ait indirgenme ve yükseltgenme prosesleri gösterebilirler. Ftalosiyanin komplekslerindeki redoks aktif metallere ait redoks prosesleri elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektrokolorimetrik analizler sonucunda tespit edilmiştir.

Bu çalışmada benzer elektrokimyasal davranışa sahip olması beklenen redoks aktif metal merkezli komplekslerdeki metal merkezlerde bulunan Fe ve Mn metalleri donör polar solvent DMSO/TBAP çözelti ortamındaki ilk yükseltgenmelerinde mononükleer **BMBO-MPc** kodlu metal ftalosiyanin komplekslerinde sırasıyla Fe(III)(OAc)Pc(-2)/[Fe(IV)(OAc)Pc(-2)]⁺ ve Mn(III)(OAc)Pc(-2)/[Mn(IV)(OAc)Pc(-2)]⁺ yükseltgenmelerini yaparken top tipi dinükleer **BMBO-M₂Pc₂** ftalosiyanin komplekslerinde demir kompleksi için; iki basamakta meydana gelen birinci ftalosiyanin için [Fe(III)(OAc)Pc(-2)]₂/[Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(IV)(OAc)Pc(-2)]⁺, ve ikinci ftalosiyaninin için [Fe(III)(OAc)Pc(-2).Fe(IV)(OAc)Pc(-2)]⁺/[Fe(IV)(OAc)Pc(-2)]₂²⁺ yükseltgenmeleri ile mangan için; tek basamakta [Mn(III)(OAc)Pc(-2)]₂/[Mn(IV)(OAc)Pc(-2)]₂²⁺ yükseltgenmesi gözlemlenmiştir. Bu özellik dinükleer yapıya sahip ftalosiyanin komplekslerine ait farklı bir özellik olarak dikkat çekmektedir. Redoks aktif metal merkezi içeren top tipi dinükleer kompleksler birer elektronlu indirgenme ve yükseltgenme gösteren mononükleer komplekslerden farklı olarak, top tipi moleküler yapıları gereği hem tek basamakta iki elektronlu yükseltgenme veya indirgenme prosesleri gösterebilirken hem de birer elektronlu iki farklı basamak ile toplamda aynı yükseltgenme ya da indirgenmeyi gösterebilirler.

Donör polar solvent DMSO/TBAP çözelti ortamındaki Co metali koordinasyon basamağı olarak altıyı tercih ettiğinden bu komplekslerdeki metal merkezlerde Co metali 2⁺ değerliğinde bulunmakta ve mononükleer **BMBO-MPc** kodlu metal ftalosiyanin kompleksinde Co metaline ait bir elektronlu O1 Co(II)Pc(-2)/[Co(III)Pc(-2)]⁺

yükseltgenmesi gerçekleşirken dinükleer **BMBO-M₂Pc₂** kodlu metal ftalosiyanın kompleksinde ise Co metaline ait bir elektronlu O1 [Co(II)Pc(-2)]₂/[Co(II)Pc(-2).Co(III)Pc(-2)]⁺ yükseltgenmesi gerçekleşmektedir. Elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümler sonucunda, bu çalışmaya konu olan demir ve mangan metal merkezi içeren komplekslerdeki metal iyonlarının 3⁺ değerlikli, kobalt metal iyonu içeren komplekslerin ise 2⁺ değerlikli metal merkezi içerdiği gözlenmiştir. Ayrıca bulunan bu sonuçlar IR spektroskopisinde 3⁺ değerlikli Fe ve Mn türlerine bağlı asetatlara ait karbonil gruplarının gözlemlenmesi ile desteklenmiştir. Donör polar çözücü ortamında Co metali koordinasyon sayısı altıyı tercih ettiğinden dolayı asetat grubu bağlamamaktadır, asetat grubundaki karbonile ait pikler Co metal içeren ftalosiyanın kompleksleri için IR spektroskopisinde gözlenmemiştir. Dolayısıyla IR spektroskopi sonuçları metallerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümler sonucunda elde edilen ilk redoks prosesleri öncesindeki değerliklerinin Fe 3⁺, Mn 3⁺ ve Co 2⁺ ile metallerin Fe(III), Mn(III) ve Co(II) formlarında oldukları sonucunu doğrulamaktadır.

DMSO/TBAP elektrolit ortamında gerçekleştirilen elektrokimyasal analizler sonucunda redoks inaktif metal içeren ftalosiyanın komplekslerinde ise **BMBO-MPc** kodlu komplekslerden Ni içeren kompleks için Ni(II)Pc(-2)/[Ni(II)Pc(-1)]⁺ yükseltgenmesi ve Zn içeren kompleks için Zn(II)Pc(-2)/[Zn(II)Pc(-1)]⁺ yükseltgenmesi gözlenmişken, **BMBO-M₂Pc₂** kodlu dinükleer top tipi yapılara sahip komplekslerde ise Ni içeren kompleks için birinci yükseltgenme prosesinde iki elektronlu [Ni(II)Pc(-2)]₂/[Ni(II)Pc(-1)]₂²⁺ yükseltgenmesi gözlenirken Zn içeren kompleks için ilk yükseltgenme basamağında benzer şekilde iki elektronlu [Zn(II)Pc(-2)]₂/[Zn(II)Pc(-1)]₂²⁺ yükseltgenmesi gözlemlenmiştir.

DMSO/TBAP ortamında mononükleer **BMBO-MPc** kodlu komplekslerden **BMBO-ZnPc** ve **BMBO-NiPc** komplekslerinin HOMO-LUMO geçiş enerjileri; **BMBO-ZnPc** için $\Delta E_{1/2}=1.55$ V ve **BMBO-NiPc** için $\Delta E_{1/2}=1.54$ V olarak hesaplanmıştır. Top tipi dinükleer **BMBO-M₂Pc₂** kodlu komplekslerden **BMBO-Zn₂Pc₂** ve **BMBO-Ni₂Pc₂** komplekslerinin HOMO-LUMO geçiş enerjileri; **BMBO-Zn₂Pc₂** için $\Delta E_{1/2}=1.46$ V ve **BMBO-Ni₂Pc₂** için $\Delta E_{1/2}=1.32$ V olarak hesaplanmıştır. Mononükleer **BMBO-ZnPc**, **BMBO-NiPc** kodlu kompleksler ile bu komplekslerin top tipi yapıları olan top tipi dinükleer **BMBO-Zn₂Pc₂**, **BMBO-Ni₂Pc₂** kodlu komplekslerinin HOMO-LUMO geçiş enerjileri aynı metal içeren

kompleksler arasında kıyaslandığında top tipi dinükleer **BMBO-Zn₂Pc₂**, **BMBO-Ni₂Pc₂** komplekslerinin HOMO-LUMO geçiş enerjilerinin daha düşük olduğu görülmektedir (**Tablo 3.4** ve **Tablo 3.15**).

Top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko bisftalosiyenin **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksinin ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme potansiyelleri arasındaki fark olan HOMO-LUMO geçiş enerjisi değeri $\Delta E_{1/2}=1.46$ V, Mononükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko ftalosiyenin **BMBO-ZnPc** kompleksinin HOMO-LUMO geçiş enerjisi değeri $\Delta E_{1/2}=1.55$ V ile karşılaştırıldığında top tipi dinükleer 4,4'-((4-(tert-butil)-1,2-fenilen)bis(metilen)bis(oksi)) çinko bisftalosiyenin **BMBO-Zn₂Pc₂** kompleksinin HOMO-LUMO geçiş enerjisi değerinin daha küçük olduğu görülmektedir.

Fe, Mn ve Co redoks aktif metal merkezleri içeren kompleksler için yük transfer geçiş enerjilerini gösteren $\Delta E_{1/2}$ değerleri mononükleer **BMBO-MPc** kodlu komplekslerden **BMBO-Fe(OAc)Pc** için $\Delta E_{1/2}=0.50$ V, **BMBO-Mn(OAc)Pc** için $\Delta E_{1/2}=0.68$ V ve **BMBO-CoPc** için $\Delta E_{1/2}=0.92$ V olarak hesaplanmıştır. Yük transfer geçiş enerjileri top tipi dinükleer **BMBO-M₂Pc₂** kodlu komplekslerden **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** için $\Delta E_{1/2}=0.44$ V, **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂** için $\Delta E_{1/2}=0.42$ V ve **BMBO-Co₂Pc₂** için $\Delta E_{1/2}=0.90$ V olarak hesaplanmıştır. Mononükleer **BMBO-MPc** kodlu komplekslerden **BMBO-Fe(OAc)Pc**, **BMBO-Mn(OAc)Pc**, **BMBO-CoPc** komplekslerinin yük transfer geçiş enerjileri ile bu komplekslerin top tipi yapıları olan top tipi dinükleer **BMBO-M₂Pc₂** kodlu komplekslerden **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂**, **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂**, **BMBO-Co₂Pc₂** kodlu komplekslerinin yük transfer geçiş enerjileri aynı metal içeren kompleksler arasında kıyaslandığında top tipi dinükleer **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂**, **BMBO-Mn₂(OAc)₂Pc₂**, **BMBO-Co₂Pc₂** komplekslerinin yük transfer geçiş enerjilerinin daha düşük olduğu görülmektedir (**Tablo 3.4** ve **Tablo 3.15**).

Merkez metal atomu oksidasyon basamağı 2⁺ değerlikli metalli Pc'ler (Co, Ni ve Zn) 700 nm den önce Q bandı verirken, 3⁺ oksidasyon basamağına sahip (Fe ve Mn) metal merkezli Pc'lerin Q bantlarının 700 nm'den büyük dalga boyu değerlerine ulaştıkları yapılan UV-Vis spektroelektrokimyasal analizler sonucunda görülmüştür. Çözücü etkisi karşılaştırıldığında, genel olarak DMSO gibi koordine polar solventlerin yüksek refraktif indeksleri nedeniyle Q

bandını düşük enerjili bölgeye kaydardıkları gözlenmiştir. Voltametrik ve eş zamanlı spektroeletrokimyasal ölçümler sonucu; çinko ve nikel ftalosiyanın bileşiklerinin sadece halka temelli redoks prosesleri gösterdikleri görülmüştür. Demir, kobalt ve mangan metal merkezleri içeren komplekslerin, ftalosiyanın halkasının göstermiş olduğu redoks proseslerine ilaveten, göstermiş oldukları tersinir, metal esaslı indirgenme ve yükseltgenme proseslerinin bu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal zenginliklerini artırmış oldukları gözlenmiştir.

Metal ftalosiyanın komplekslerinin sabit potansiyel altındaki indirgenme ve yükseltgenme işlemi süresince gerçekleşen eş zamanlı UV-Vis spektral değişimlerinde görülen sabit (net) izobestik noktalar ve hareketli izobestik noktalar elektrokimyasal proseslerin bir tür üzerinde mi yoksa birden çok tür üzerinde mi gerçekleştiğini göstermektedir. İzobestik noktaların sabit (net) olup hareketli olmaması olaya tek bir türün dahil olduğunu gösterirken, izobestik noktaların bir bölgede hareketli olması gerçekleşen elektrokimyasal prosese birden fazla türün dahil olduğunu göstermektedir. Mononükleer ve dinükleer metal ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizleri sırasında elektrokimyasal prosesin tek tür üzerinde gerçekleştiği düşünüldüğünde izobestik noktaların hareketsiz olduğu görülmektedir. Mononükleer metal ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal analizleri sırasında izobestik noktaların hareketli olarak gözlenmesinin nedeni agregasyon olayıdır. Top tipi dinükleer metal ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal analizleri sırasında izobestik noktaların hareketli olarak gözlenmesinin nedeni gerçekleşen elektrokimyasal prosese kompleksteki benzer türün de dahil olmasından kaynaklanmaktadır. Top tipi dinükleer metal ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal analizleri sırasında gözlenen redoks prosesinin ait olduğu tür metal ise hareketli izobestik noktaların gözlenmesinin nedeni diğer metalin de gerçekleşmekte olan elektrokimyasal prosese dahil olmasıdır. Aynı şekilde, ftalosiyanın üzerinde gerçekleşen redoks prosesi sırasında görülen hareketli izobestik noktaların nedeni kompleksteki ikinci ftalosiyaninde de aynı anda aynı elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Top tipi dinükleer metal ftalosiyanın komplekslerinin elektrokimyasal analizleri sırasındaki izobestik noktaların sabit olması tek bir tür nedeniyle elektrokimyasal olayın gerçekleştiğini göstermektedir.

Literatüre göre redoks aktif metaller kolay elektron transferi yapabildiği için, redoks aktif metal merkezi içeren ftalosiyanın komplekslerinin katalitik aktivite testlerinin daha iyi performans vermesi literatüre göre beklenerek, redoks metal merkez içeren ve içermeyen kompleksler ve farklı karbon bazlı malzemeler kullanılarak elde edilen modifiye katalizörlerin yüzey karakterizasyonları ve elektrokatalitik testleri de gerçekleştirilmiştir.

3.9.2. BMBO-MPc ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleks içeren katalizörlerin elektrokatalitik analizlerinin karşılaştırılması

3.9.2.1. BMBO-MPc ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleks içeren katalizörlerin asidik ortamda oksijen indirgenme reaksiyonlarının (OİR) karşılaştırılması

Asidik elektrolit ortamında BMBO kodlu mononükleer ve top tipi dinükleer kompleks içeren katalizörlerin oksijen indirgenme reaksiyonundaki performans karşılaştırmaları **Tablo 3.26**'te verilmiştir. Top tipi dinükleer kompleks içeren katalizörlerin asidik ortamdaki oksijen indirgenme reaksiyonundaki performansları mononükleer yapı içeren komplekslere göre daha iyidir.

Tablo 3.26. Asidik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **Pt/Vc/Nf** katalizörü, **BMBO-Fe(OAc)Pc** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kodlu ftalosiyanın kompleksleriyle farklı karbon malzemeler **Fulleren** ve **Vulkan** ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E_o^a V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
Pt/Vc/Nf	0.75	5.22	0.62
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	0.43	2.39 (0.80)	0.24(-0.10)
BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /Vc/Nf	0.56	2.18 (2.93)	0.38 (0.12)
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf	0.44	2.39 (1.40)	0.26 (-0.18)
BMBO-Fe ₂ (OAc) ₂ Pc ₂ /FI/Nf	0.55	2.12 (2.80)	0.42 (0.14)

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.

3.9.2.2. BMBO-MPc ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleks içeren katalizörlerin bazik ortamda oksijen indirgenme reaksiyonlarının (OİR) karşılaştırılması

Tablo 3.27'da görüleceği üzere top tipi dinükleer yapı içeren ftalosiyanin komplekslerinin başlama potansiyelleri bazik çözelti ortamında oksijen indirgenme reaksiyonunda en iyi performansı gösteren katalizör olan **Pt/Vc/Nf** katalizörüne daha yakın ve daha iyidir. Bunun nedeni şühesiz ki moleküler yapıdaki farklılıktır. Benzer şekilde **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf** katalizörlerinin yarıdalga potansiyelleri de **Pt/Vc/Nf** katalizörüne yakın ve iyidir.

Tablo 3.27. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre **Pt/Vc/Nf** katalizörü, **BMBO-Fe(OAc)Pc** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler **Fulleren** ve **Vulkan** ile oluşturulmuş katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Katalizörler	E_o^a V (DKE'a göre)	J_L^b / mA cm ⁻²	$E_{1/2}^c$ / V (DKE'a göre)
Pt/Vc/Nf	-0.02	7.74	-0.17
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	-0.04	7.30	-0.18
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf	-0.02	8.20	-0.13
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf	-0.03	6.79	-0.17
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf	-0.02	6.90	-0.13

^a Akım yoğunluğunun -0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen limit difüzyon akım yoğunluğunu gösterir.

^c Yarı dalga potansiyeli.

3.9.2.3. BMBO-MPc ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleks içeren katalizörlerin bazik ortamda oksijen yükseltgenme reaksiyonlarının (OYR) karşılaştırılması

Tablo 3.28'de görüldüğü üzere bazik ortamda oksijen yükseltgenme reaksiyonunda en iyi katalitik etkiyi **IrO₂/Nf** katalizörü göstermiştir. Bu katalizöre en yakın sonuçlar başlama potansiyeli ve akım yoğunluğu parametrelerinde Fulleren içeren katalizörlerde görülmüştür. Vulkan karbon destek malzemeler içeren katalizörlerden top tipi dinükleer yapıya sahip olan **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörü **IrO₂/Nf** katalizörüne daha yakın olarak mononükleer yapıdan daha iyi performans göstermiştir.

Tablo 3.28. Bazik elektrolit ortamında başlama potansiyeli (E_0), $E=0.70$ V'daki akım yoğunluğu (J) parametrelerine göre **IrO₂/Nf**, **Pt/Vc/Nf** katalizörleri, **BMBO-Fe(OAc)Pc** ve **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂** kodlu ftalosiyanin kompleksleriyle farklı karbon malzemeler **Fulleren** ve **Vulkan** ile oluşturulmuş katalizörlerin OYR için elektrokatalitik aktiflikleri.

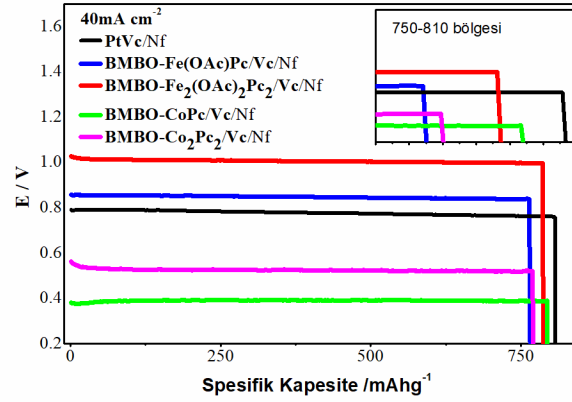
Katalizörler	E_0^a V (DKE'a göre)	J^b / mA cm ⁻²
IrO₂/Nf	0.15	10.35
Pt/Vc/Nf	0.49	6.05
BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf	0.56	4.11
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf	0.49	6.30
BMBO-Fe(OAc)Pc/FI/Nf	0.25	7.70
BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/FI/Nf	0.38	10.89

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_0) olarak alınmıştır.

^b 2500 devir/dakika dönme hızında elde edilen akım yoğunluğunu gösterir ($E=0.70$ V).

3.9.3. BMBO-MPc ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleks içeren katalizörlerin çinko hava pil performanslarının karşılaştırılması

Şekil 3.100'da Çinko Hava Pil'de **BMBO-MPc** ve **BMBO-M₂Pc₂** kodlu kompleks içeren katalizörler ve **Pt/Vc/Nf** katalizörünün spesifik kapasite performansları sabit $J=40$ mA cm⁻² değerindeki akım yoğunluğunda tespit edilerek karşılaştırılmıştır. **BMBO-M₂Pc₂** kodlu kompleks içeren katalizörlerin spesifik kapasitelerinin daha iyi olduğu görülmektedir. Pil potansiyeli ve spesifik kapasite dikkate alındığında **BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf** katalizörünün ön plana çıktığı görülmektedir. Bu yüksek katalitik etkinin nedeni hem top tipi dinükleer ftalosiyanin yapısı hem de ftalosiyanin merkezindeki redoks aktif metal olan demir metalinin varlığıdır. Kobalt içeren katalizörlerin pil potansiyellerinin daha düşük olması demir metalinin katkısının daha fazla olduğunu göstermektedir.



Şekil 3.100. Çinko Hava Pil’de BMBO-MPc ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleks içeren katalizörler ve Pt/Vc/Nf katalizörünün spesifik kapasite performansları (J=40 mA cm⁻², M= Fe(OAc) ve Co).

3.10. BOBEBO-M₂Pc₂ ve BMBO-M₂Pc₂ Kodlu Kompleksler ile Elde Edilen Bulguların Karşılaştırılması

3.10.1. BOBEBO-M₂Pc₂ ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizlerinin karşılaştırılması

Top tipi dinükleer ftalosiyanın komplekslerinde moleküler yapı nedeniyle aynı kompleksin halka birimleri ve metalleri arasında moleküler içi etkileşimler görülmektedir. Bu etkileşimler ftalosiyanın halkasına bağlı dış sübstitüentlerin türüne, sübstitüentlerin bağlanma pozisyonlarına ve merkez metale göre değişebilmektedir. BOBEBO-M₂Pc₂ ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerin arasında sadece köprü uzunluğu farkı vardır ve köprü uzunluğunun redoks özelliklerine etkilerini incelenmiştir. BMBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslerdeki köprü uzunluğunun artırılmasıyla elde edilen BOBEBO-M₂Pc₂ komplekslerinde ftalosiyanın halka birimleri arasındaki köprü uzunluğunun artmasıyla moleküler içi etkileşimlerin azaldığı ve bu durumun sonucunda redoks özelliklerinin etkilendiği görülmüştür. Top tipi dinükleer komplekslerde görülen valens yarılmaya yüz yüze yönelmiş iki ftalosiyanın halkası arasındaki kuvvetli etkileşimler neden olmaktadır. Top tipi dinükleer komplekslerde artan köprü uzunluğu iki ftalosiyanın halkasının birbiri ile etkileşimini zayıflatır. Bu nedenle moleküler içi etkileşimler azalır ve azalan moleküler içi etkileşimler nedeniyle BOBEBO-M₂Pc₂ komplekslerinde BMBO-M₂Pc₂ kodlu komplekslere göre daha az sayıda valens yarılmaya tespit edilmiştir. Artan köprü uzunluğuyla

beraber azalan moleküler içi etkileşimler ile doğru orantılı olarak elektrokimyasal analizlerdeki pik akımları BOBEBO-M₂Pc₂ komplekslerinde daha zayıftır. Spektroelektrokimyasal özellikler de artan köprü uzunluğu ile zayıflamıştır. Azalan valens yarıma eğilimiyle beraber komplekslerde yarılmış net redoks olayları gözlenememiş bu durumun sonucu olarak da iki halka biriminin birlikte redoks davranışı göstermesiyle spektroelektrokimyasal analizler sırasında net spektral ve renk değişimleri elde edilememiştir.

3.10.2. BOBEBO-M₂Pc₂ ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin elektrokatalitik aktivitelerinin karşılaştırılması

Asidik ve bazik ortamda gerçekleştirilen elektrokatalitik analizler sonucunda top tipi dinükleer komplekslerde artan köprü uzunluğunun moleküler içi etkileşimleri azalttığı bunun sonucu olarak da kompleksin özellikle merkezinde bulunan metalin oksijenle etkileşiminin azaldığı ek olarak oksijen molekülünden uzaklaşan halka birimlerinin oksijenle daha zayıf etkileşim gösterdiği tespit edilmiştir.

3.10.3. BOBEBO-M₂Pc₂ ve BMBO-M₂Pc₂ kodlu kompleksler içeren katalizörlerin çinko hava pil performanslarının karşılaştırılması

Katalizörlerinin çinko hava pil analizleri incelendiğinde kısa köprülü (BMBO-M₂Pc₂) top tipi dinükleer yapı içeren komplekslerin uzun köprülü (BOBEBO-M₂Pc₂) yapılara sahip komplekslere göre daha iyi pil performansı gösterdikleri sonucuna ulaşılmıştır.



4. SONUÇLAR

Tez çalışması kapsamında tasarlanarak literatüre kazandırılan kompleksler ilk kez bu tez çalışması için sentezlenmiş, karakterize edilmiş, elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal analizleri gerçekleştirilmiş, özgün kompleksler ile elektrokatalizörler hazırlanmış ve bu komplekslerin OİR ve OYR deki elektrokatalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Daha iyi elektrokatalitik aktivite gösteren elektrokatalizörlerin çinko hava pil performansları test edilmiştir. Tez çalışması kullanılan özgün kompleksler ve bu komplekslerin ilgili analizlerini, özellikle çinko hava pil performanslarını içerdiği için özgün bir çalışmadır. Tez çalışmasının üzerinde önemle durduğu top tipi dinükleer komplekslerdeki köprü uzunluğunun elektrokatalitik aktivite ve çinko hava pil performansı üzerindeki etkisi ilk olarak bu çalışma kapsamında ortaya konmuştur. İlk defa gerçekleştirilen sistematik analizler ve karşılaştırmalar ile tez çalışması literatürdeki eksiklikleri giderdiği için özgündür. Ayrıca bu tez çalışması hangi tipte ftalosiyanın komplekslerinin çinko hava pillerde katalizör olarak kullanım potansiyeli taşıdığını ortaya koymuştur.

Redoks aktif merkeze sahip olmayan çinko ve nikel kompleksleri metalsiz ftalosiyanın kompleksleri gibi sadece halka temelli indirgenme ve yükseltgenme davranışı sergilemişlerdir. İndirgenme ve yükseltgenme davranışları arasındaki potansiyel farkı HOMO-LUMO geçiş enerjisine karşılık gelmektedir. Mononükleer komplekslerde literatürdeki çalışmalardan farklı olarak süstitüe grupların uçlarında bulunan nitriller nedeniyle nitril indirgenmesi davranışları tespit edilmiştir [117]. Kompleksin dört köşesinde dört adet nitril grubu bulunduğu ve bu gruplar birlikte indirgendiği için CV ve SWV analizleri ile elde edilen voltamogramlarda nitril indirgenmelerine ait akım değerlerinin ftalosiyanın halka temelli indirgenmelere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Demir, kobalt ve mangan metallerine ait boş veya yardı dolu d orbitallerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki boşluğa yerleşmeleri ile indirgenme ve yükseltgenme davranışları sırasında bu d orbitalleri elektron alıp elektron verebilir. Böylelikle demir, kobalt ve mangan metalleri ftalosiyanın halkasına ek olarak indirgenme ve yükseltgenme davranışları gösterirler. Redoks aktif metaller demir, kobalt ve mangan içeren komplekslerin redoks özelliklerinin çinko ve nikel içeren komplekslere göre daha zengin olduğu görülmüştür.

Ayrıca demir ve mangan metal merkez içeren komplekslerde metal merkezlerin başlangıçta aksiyel konumdan asetat grubu bağladıkları ve +3 oksidasyon basamağına sahip oldukları tespit edilmiştir. Böylelikle M^{+2}/M^{+1} indirgenmesi ve M^{+2}/M^{+3} yükseltgenmesine ek olarak +3 oksidasyon basamağında bulunan merkez metaller M^{+3}/M^{+2} indirgenmesi ve M^{+3}/M^{+4} yükseltgenmesi davranışı gösterebilirler. Bu durum komplekslerin redoks özelliklerini zenginleştirmiştir ve +2 oksidasyon basamağında bulunan merkez metaller içeren komplekslerden farklı olarak demir ve mangan metalleri içeren kompleksler için M^{+3}/M^{+2} indirgenmesi ve M^{+3}/M^{+4} yükseltgenmesi tespit edilmiştir. Kobalt merkez metalin +2 oksidasyon basamağında bulunduğu görülmüştür [57, 117]. Bu nedenle demir ve mangan içeren komplekslerin redoks özellikleri kobalt içeren komplekslere göre daha zengindir. Bu tez çalışmasında kullanılan komplekslerdeki moleküler yapıdaki diğer bir farklılık ise mononükleer yapı ve top tipi dinükleer yapıdır. Mononükleer ftalosiyanın komplekslerinde bir adet ftalosiyanın halka birimi ve bu birimde bulunan bir adet metal merkezi mevcuttur. Top tipi dinükleer komplekslerde ise iki adet ftalosiyanın halka birimi ve bu halka merkezlerinde bulunan iki adet metal merkezi mevcuttur. Bu moleküler farklılığın sonucunda mononükleer kompleksler ile top tipi dinükleer komplekslerin redoks davranışları arasında farklılıkların tespit edilmiştir. Mononükleer komplekslerden farklı olarak top tipi komplekslerde iki farklı metale ait iki adet aynı indirgenme davranışı ve yükseltgenme davranışı tespit edilmiştir. Örnek olarak $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kompleksinin DMSO/TBAP elektrolit sistemindeki birinci indirgenme ve birinci yükseltgenme davranışları verilebilir. Kompleksin birinci indirgenme davranışı iki farklı redoks olayı şeklinde tespit edilmişken birinci yükseltgenme davranışı da iki farklı redoks prosesi şeklinde görülmüştür. Top tipi dinükleer komplekslerde moleküler içi kuvvetli etkileşimler nedeniyle redoks olayları iki farklı olay şeklinde gözlemlenebilir ve bu durum voltamogramlarda piklerin yarıлма davranışları ile tespit edilir. Böylelikle mononükleer $Fe(OAc)Pc$ kompleksine ait bir elektronlu bir adet M^{+3}/M^{+2} indirgenmesi tespit edilmişken, $Fe_2(OAc)_2Pc_2$ kompleksi için birer elektronlu iki adet M^{+3}/M^{+2} indirgenmesi tespit edilmiştir. Metal redoks davranışlarına ek olarak halka temelli redoks proseslerinde de bu yarılmalar gözlemlenmiştir. Top tipi dinükleer komplekslere ait bazı redoks proseslerinde ise yarılmalar görülmemiş bunun yerine voltamogramlarda redoks olayı daha yayvan (broad) bir pik şeklinde gözlenmiştir. Bu durumda redoks olayının iki elektron ile gerçekleşmiştir.

Top tipi dinükleer kompleksleri moleküler yapılarının kazandırmış olduğu zenginlik nedeniyle mononükleer komplekslere göre daha zengin redoks özellikleri sergilemişlerdir.

Spektrokimyasal analizlerde redoks aktif metaller halka temelli redoks davranışlarına ek olarak metal temelli redoks olayları sergilemişlerdir. Halka temelli redoks proseslerine ek olarak M^{+2}/M^{+1} indirgenmesi tespit edilmiştir. Ayrıca +3 oksidasyon basamağında bulunan merkez metaller sebebiyle mangan ve demir içeren komplekslerin Q bantları 700 nm'nin üzerinde tespit edilmiştir. Literatürde nadir olarak görülen M^{+3}/M^{+2} indirgenmesi sırasında bu Q bandı kaybolarak M^{+2} merkezli ftalosiyanın komplekslerine benzer şekilde 700 nm'nin altında yeni bir Q bandı oluşmuştur. Demir ve mangan metalleri içeren +3 oksidasyon basamağına sahip metal merkez içeren komplekslerin spektroeletrokimyasal davranışları daha zengindir. Bu daha zengin spektroeletrokimyasal davranışlar önemli bir farklılık olarak tespit edilmiştir.

Literatürde ilk defa bu tez çalışması kapsamında top tipi dinükleer komplekslerde sadece köprü uzunluğunun değiştirilmesi ile sadece köprü uzunluk farkına sahip iki farklı top tipi dinükleer kompleks grubu sentezlenmiş ve elektrokimyasal redoks özellikleri aydınlatılmıştır. Top tipi dinükleer komplekslerde artan köprü uzunluğunun komplekslerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri üzerindeki etkileri incelendiğinde; artan köprü uzunluğu ile beraber moleküler içi etkileşimlerin azaldığı bu nedenle de BOBEO- M_2Pc_2 komplekslerinin BMBO- M_2Pc_2 kodlu komplekslere göre daha zayıf redoks özellikleri gösterdikleri tespit edilmiştir. Top tipi dinükleer komplekslerde iki halka birimi birbirine yüz yüze bakacak şekilde dört köprü birimi ile bağlanmıştır. Bu moleküler yapı nedeniyle iki halka birimi birbiri ile güçlü etkileşimler gösteriyorsa, bu komplekslerin redoks davranışlarında valens yarılmalara gözlemlenebilir. Yarılmalara neden olan moleküler içi güçlü etkileşimler artan köprü uzunluğu ile BOBEO- M_2Pc_2 komplekslerinde azaldığı için, bu komplekslerin elektrokimyasal analizlerinde BMBO- M_2Pc_2 kodlu komplekslere göre daha az sayıda valens yarıma tespit edilmiştir. Artan köprü uzunluğu nedeniyle azalan moleküler içi etkileşimler ile doğru orantılı olarak elektrokimyasal analizlerdeki pik akımları BOBEO- M_2Pc_2 komplekslerinde BMBO- M_2Pc_2 komplekslerine göre daha zayıftır. Spektroeletrokimyasal özellikler de artan köprü uzunluğunun neden olduğu zayıf moleküler

içi etkileşimler nedeniyle zayıflamıştır. Azalan valens yarıлма eğilimiyle beraber BOBEBO-M₂Pc₂ kompleksleri için yarılmış net redoks olayları gözlenememiş bu durumun sonucu olarak da iki halka biriminin birlikte redoks davranışı göstermesiyle spektroeletrokimyasal analizler sırasında net spektral ve renk değişimleri elde edilememiştir. BOBEBO-M₂Pc₂ kompleksleri spektroeletrokimyasal analizlerinde BMBO-M₂Pc₂ komplekslerine göre daha zayıf spektral ve renk değişimleri göstermiştir. Ayrıca, BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂ kompleksinde demir metalinin başlangıçta +3 oksidasyon basamağında olduğu görülmüşken, BOBEBO-Fe₂Pc₂ kompleksinde metal merkezin başlangıçta +2 oksidasyon basamağında olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂ kompleksi BOBEBO-Fe₂Pc₂ kompleksinden farklı olarak Fe⁺³/Fe⁺² indirgenme ve Fe⁺³/Fe⁺⁴ yükseltgenme davranışları göstermiştir.

İlk defa bu tez çalışması kapsamında beş farklı karbon malzeme; Vulkan, Fulleren, Grafen Oksit, Grafen ve Timkal kullanılarak aynı ftalosiyenin kompleksleri ile farklı katalizörler hazırlanmıştır. Bu sayede hem mononükleer hem de top tipi dinükleer kompleksler kullanılarak hazırlanan elektrokatalizörlerde bu beş farklı karbonun göstermiş oldukları farklı elektrokatalitik aktivite performansları ilk kez bu tez çalışması ile ortaya çıkarılmış ve literatüre kazandırılmıştır. Raporlanan çalışmalarda bu karbon malzemeler tek, ikili ve üçlü kıyaslamalar yapmak üzere kullanılmış olsa da ilk kez bu tez çalışması kapsamında Vulkan, Fulleren, Grafen Oksit, Grafen ve Timkal karbon malzemeleri birlikte kullanılmıştır. Analizler asidik ortamda oksijen indirgenme reaksiyonu için, bazik ortamda oksijen indirgenme ve oksijen yükseltgenme reaksiyonları için gerçekleştirilmiştir. Oksijen indirgenme reaksiyonunda bu beş farklı karbon içeren farklı tipte katalizörlerin aktiviteleri araştırılrsa da oksijen yükseltgenme reaksiyonunda beş farklı karbon için gerçekleştirilen çalışmalar sonunda ortaya konulan kıyaslamalar bu tez çalışmasını nadir bir çalışma yapmaktadır. Ayrıca mononükleer tipte ftalosiyenin kompleksleri ile Vulkan, Fulleren, Grafen Oksit, Grafen ve Timkal içeren katalizörlere literatürde rastlanmasına rağmen top tipi dinükleer kompleksler ile bu karbon malzemelerin karıştırılması ile elde edilen katalizörler nadirdir. Bu açıdan da bu tez çalışması literatürden farklılaşmakta ve bir eksikliği doldurmaktadır. Elektrokatalitik testlerde kullanılan modifiye elektrokatalizörlerin hazırlanmasında kullanılan karbon destek malzemelerin oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri kendi arasında farklılıklar göstermektedir. Dolayısı

ile karbon destek malzemeler arasındaki bu farklılaşma da elektrokatalizörlerin katalitik performanslarını değiştiren birer parametre olarak raporlanmıştır. Vulkan, Fulleren, Grafen Oksit, Grafen ve Timkal karbon destek malzemelerden Fulleren ve Vulkan karbonları diğer karbonlardan ayrılarak bir adım öne çıkmaktadırlar. En iyi karbon malzeme olarak Fulleren öne çıkmıştır. Grafen Oksit ise Grafen ve Timkal karbonlardan daha iyi elektrokatalitik aktivite göstermiştir. Genel olarak Grafen ve Timkal yakın elektrokatalitik etkiler göstermişlerdir. Vulkan yüksek yüzey alanı $\sim 250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve yüksek elektrik iletkenliği $\sim 2,77 \text{ Scm}^{-1}$ değerlerine sahiptir [228, 229]. Vulkan için Bet yüzey alan analiz değerleri ($220\text{-}250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) olarak literatürde görülmektedir. Fulleren malzemenin çap boyutu $20\text{-}300 \text{ nm}$ aralığındadır ve yüzey alanı $380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e yakındır [230]. Bu nedenlerle vulkan ve fulleren karbon malzemeler grafen oksit, grafen ve timkale göre daha iyi katalitik aktivite göstermiştir. Fullerenin vulkan'dan daha yüksek bir yüzey alanı sunması fullerenin vulkana göre daha iyi katalitik aktivite göstermesinin nedenidir.

BMBO-MPc, BMBO-M₂Pc₂ ve BOBEBO-M₂Pc₂ komplekslerinde metal merkez farklılıkları üzerinden bir aktivite incelemesi yapıldığında, redoks aktif metaller demir, kobalt ve mangan merkezli komplekslerin redoks inaktif metaller nikel ve çinkoya merkezli komplekslere göre daha iyi elektrokatalitik aktivite gösterdikleri tespit edilmiştir. Redoks aktif metallerden özellikle demir içeren komplekslerin oksijen indirgenme ve oksijen yükseltgenme reaksiyonlarındaki aktiviteleri kobalt ve mangan içeren komplekslere göre daha iyidir. Demir içeren katalizörlerin daha yüksek katalitik performansı, Fe-N4 konfigürasyonu ile ilişkilendirilebilir. Fe-N4 konfigürasyonundaki Fe-N-C katalizörleri, ORR sırasında çok güçlü olan O=O bağı kırma için Pt'ye benzer bir davranış sergiler. Kobalt ve mangan metal merkez içeren komplekslerin katalizörleri yakın elektrokatalitik aktiviteler sergileseler de kobalt metali genel olarak bir adım daha öne çıkmıştır. Genel olarak çinko ve nikel metal merkezli kompleksler benzer redoks davranışları sergilemişlerdir.

Moleküler farklılıklardan biri olan mononükleer ve top tipi dinükleer kompleks yapılarının elektrokatalitik aktivite üzerindeki etkisi BMBO-MPc, BMBO-M₂Pc₂ komplekslerinin elektrokatalitik aktiviteleri üzerinden ortaya konabilir. Aynı metale sahip mononükleer kompleksler ve top tipi dinükleer kompleksler in aynı karbon malzemelerle karıştırılması ile

elde edilen katalizörler arasında bir değerlendirme yapıldığında top tipi dinükleer yapıli komplekslerin elektrokatalitik aktiviterinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun nedeni mononükleer komplekslerde bir adet ftalosiyanın halka birimi ve bir metal merkez mevcutken top tipi dinükleer yapılarda iki halka birimi ve iki metal merkezin bulunmasıdır. Top tipi dinükleer komplekslerde iki adet ftalosiyanın halkası yüz yüze bakacak şekilde köprüler yardımı ile bağlanmıştır ve kompleks tek bir molekül olarak davranıp birlikte redoks davranışları sergilerler.

İlk defa bu tez çalışması kapsamında, top tipi dinükleer komplekslerde sadece köprü uzunluğunun değiştirilmesiyle elde edilen iki farklı top tipi dinükleer kompleksin oksijen indirgenmesi ve yükseltgenmesi reaksiyonlarındaki katalitik aktiflikleri araştırılmış ve top tipi dinükleer komplekslerdeki köprü uzunluğunun elektrokatalitik aktivite üzerindeki etkisi net olarak ortaya konulmuştur. Asidik ortamdaki OİR, bazik ortamdaki OİR ve OYR için katalitik aktiviteler benzer metal ve karbon malzemeler arasında kıyaslandığında uzun köprülü top tipi dinükleer BOBEBO-M₂Pc₂ komplekslerinin aktiviterinin BMBO-M₂Pc₂ komplekslerinin aktiviterinden daha zayıf oluğu tespit edilmiştir. Böylelikle top tipi dinükleer komplekslerde köprü uzunluğunun artmasıyla oksijen molekülünden uzaklaşan metal merkezlerin ve halka birimlerinin oksijenle etkileşimlerinin zayıfladığı sonucu çıkarılabilir.

Farklı metal merkezleri ve farklı moleküler yapılar içeren toplam 54 adet katalizörün oksijen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarında birlikte araştırıldığı sonuçların Pt/Vc/Nf ve IrO₂/Nf ile kıyaslandığı detaylı ve kapsamlı bir çalışma literatürde mevcut değildir.

Ftalosiyanın komplekslerinin farklı karbon malzemeler ile karıştırılmasıyla oluşturulmuş kompozit katalizörlerin oksijen indirgenmesi ve yükseltgenmesindeki elektrokatalitik aktifliklerinin incelenmesiyle belirlenen en iyi katalizörler ile çinko hava pil performans testleri gerçekleştirilmiştir. Çinko hava pil sistemlerinde katot malzemedeki ftalosiyanın elektrokatalizör olarak kullanıldığı kapsamlı bir çalışma literatürde mevcut değildir. Demir ve kobalt metali içeren ftalosiyanın komplekslerinin katalizörlerinden demir içeren katalizörlerin kobalt içeren katalizörlere göre daha iyi çinko hava pil performansı sergiledikleri görülmüştür. Fulleren ve Vulkan karbon malzemeler arasında bir aktivite kıyası

yapıldığında, Fulleren karbon malzemenin çinko hava pil performansının Vulkan'a göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Mononükleer ve top tipi dinükleer komplekslerin moleküler farklılığının çinko pil performansı üzerindeki etkisine odaklanıldığında ise top tipi dinükleer moleküler yapının mononükleer yapıdan daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. Top tipi dinükleer komplekslerdeki köprü uzunluğunun çinko hava pil performansı üzerindeki etkisi incelendiğinde, top tipi dinükleer komplekslerde artan köprü uzunluğunun çinko hava pil performansında azalmaya neden olduğu ve olumsuz etkisi olduğu görülmüştür. Kısa köprülü BMBO-M₂Pc₂ komplekslerinin çinko hava pil performanslarının uzun köprülü BOBEO-M₂Pc₂ komplekslerine göre daha iyi olduğu görülmüştür.

Çinko hava pillerdeki teorik spesifik kapasite değeri 820 mAhg⁻¹ dir [214]. Teorik spesifik enerji yoğunluğu değeri 1084 Wh kg⁻¹'dir [215, 216]. Bu çalışmada kullanılan Pt/Vc/Nf katalizörü 807 mAhg⁻¹ spesifik kapasite değerini göstermiştir. Ayrıca, Pt/Vc/Nf 10 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 808 Wh kg⁻¹ ve 40 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 614 Wh kg⁻¹ spesifik enerji yoğunluğu değerlerine sahiptir. BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf ile modifiye edilmiş katotla hazırlanan ZAB 40 mA cm⁻² değerinde 804 mAhg⁻¹ spesifik kapasite göstermiştir. BMBO-Fe(OAc)Pc/Vc/Nf katalizörünün 40 mA cm⁻²'de spesifik kapasite değeri 765 mAhg⁻¹ iken BMBO-CoPc/Vc/Nf katalizörü ise 794 mAhg⁻¹ değerinde spesifik kapasite göstermiştir. BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf ile hazırlanan ZAB 10 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 816 Wh kg⁻¹ spesifik enerji yoğunluğu değerine sahiptir. BMBO-Fe(OAc)Pc/Fl/Nf katalizörünün 40 mA cm⁻² akım yoğunluğunda spesifik enerji yoğunluğu 604 Wh kg⁻¹ olarak tespit edilmiştir. 40 mA cm⁻² akım çekilmesiyle BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf için elde edilen spesifik kapasite değerleri 787 mAhg⁻¹ olarak tespit edilmişken, BOBEO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf için tespit edilen spesifik kapasite değerleri 798 mAhg⁻¹'dir. BMBO-Fe₂(OAc)₂Pc₂/Vc/Nf katalizörü ile elde edilen 40 mA cm⁻²'deki spesifik enerji yoğunluğu 785 Wh kg⁻¹ iken BOBEO-Fe₂Pc₂/Vc/Nf için spesifik enerji yoğunluğu 656 Wh kg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Literatürde demir ftalosiyanın içeren katalizörler ile elde edilen spesifik kapasite değerleri; Pt/C+IrO₂ için 785 mAhg⁻¹ [5], FePc@CeO₂/NSCNF için 827 mAhg⁻¹ [5], FePc-NHCS-500 için 808 mAhg⁻¹ [225], FePc/CoPc hetero-yapılı için 791 mAhg⁻¹ [231], FePc@HCoNC için 758 mAhg⁻¹ [232], Pt/C için 651 mAhg⁻¹ [232], FePc@NC-1000 için 725 mAhg⁻¹ [233], FePc-P/MWCNTs-A için 712 mAhg⁻¹ [6] olarak görülmektedir. Literatürdeki spesifik enerji

yoğunluğu değerleri ise FePc-NHCS-500 için 995 Wh kg⁻¹ [225], FePc/CoPc hetero-yapılı için 831 Wh kg⁻¹ [231] ve Fe₂Pc₂/Vc için 810 Wh kg⁻¹ [213]. Bu tez çalışmasında kullanılan katalizörler ile hazırlanmış çinko hava pillerin performansları literatürle uyumludur.

Top tipi dinükleer ftalosiyanın komplekslerindeki köprü uzunluğunun elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, elektrokatalitik özellikler ve çinko hava pil performansına etkilerinin incelendiği başka bir çalışma mevcut değildir.

Genel olarak top tipi dinükleer yapılardaki köprü uzunluğunun artmasının elektrokimyasal özellikleri, spektroeletrokimyasal özellikleri, OİR ve OYR'deki elektrokatalitik aktiviteyi ve çinko hava pil performansını zayıflattığı görülmüştür.

KAYNAKLAR

1. Turan, R., E. Bilgen, and A. Koca, *Electrode modifications with electrophoretic deposition methods for water electrolyzers*. International Journal of Hydrogen Energy, 2024. **81**: p. 675-706.
2. Acikgoz, C., *Renewable energy education in Turkey*. Renewable Energy, 2011. **36**(2): p. 608-611.
3. Ray, A., et al., *Examining alternative carbon resources for sustainable energy generation: A comprehensive review*. Next Energy, 2025. **6**: p. 100194.
4. Musa, S.D., et al., *China's energy status: A critical look at fossils and renewable options*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. **81**: p. 2281-2290.
5. Tao, S., et al., *Regulating electron region of central Fe atom in iron phthalocyanine by N, S-doped carbon nanofibers as efficient oxygen reduction catalysts for high-performance Zn-air battery*. Carbon, 2024. **220**: p. 118893.
6. Mei, Z.-y., et al., *Boosting the ORR active and Zn-air battery performance through ameliorating the coordination environment of iron phthalocyanine*. Chemical Engineering Journal, 2022. **430**: p. 132691.
7. Zhao, Y., et al., *Flexible Transparent Electrochemical Energy Conversion and Storage: From Electrode Structures to Integrated Applications*. ENERGY & ENVIRONMENTAL MATERIALS, 2023. **6**(1): p. e12303.
8. Ramanath, A., *Chapter 14 - Advanced electrical energy storage in power electronics systems*, in *Handbook of Power Electronics in Autonomous and Electric Vehicles*, M.H. Rashid, Editor. 2024, Academic Press. p. 225-237.
9. Xie, F., X. Zhang, and Z. Pan, *Electrochemical Systems for Renewable Energy Conversion and Storage: Focus on Flow Batteries and Regenerative Fuel Cells*. Current Opinion in Electrochemistry, 2024: p. 101596.
10. Bello, I.T., et al., *Electrochemical energy conversion and Storage Systems: A perspective on the challenges and opportunities for sustainable energy in Africa*. Energy Reviews, 2025. **4**(1): p. 100109.
11. Zhao, M., et al., *A Perspective toward Practical Lithium–Sulfur Batteries*. ACS Central Science, 2020. **6**(7): p. 1095-1104.
12. Gu, W., X. Wang, and X. Bai, *Coupled optical-electrical-thermal loss modelling and energy distributions of a photovoltaic module*. Energy Conversion and Management, 2023. **276**: p. 116476.
13. Zhao, L., et al., *Electrolyte-Wettability Issues and Challenges of Electrode Materials in Electrochemical Energy Storage, Energy Conversion, and Beyond*. Advanced Science, 2023. **10**(17): p. 2300283.
14. Xie, F., X. Zhang, and Z. Pan, *Electrochemical systems for renewable energy conversion and storage: Focus on flow batteries and regenerative fuel cells*. Current Opinion in Electrochemistry, 2024. **48**: p. 101596.
15. Kim, J., et al., *Proton conducting oxides: A review of materials and applications for renewable energy conversion and storage*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019. **109**: p. 606-618.
16. Wei, L., et al., *Microbe-derived carbon materials for electrical energy storage and conversion*. Journal of Energy Chemistry, 2016. **25**(2): p. 191-198.

17. Halder, S. and C. Chakraborty, *Evolving trends in electrochromic energy storage devices: Insights from the nanoarchitectonics of metallo-supramolecular polymers*. Nano Energy, 2024. **131**: p. 110243.
18. Gu, W., et al., *A comprehensive review and outlook of bifacial photovoltaic (bPV) technology*. Energy Conversion and Management, 2020. **223**: p. 113283.
19. Chen, Y., S. Yang, and Y. Qian, *Big data analysis of solar energy fluctuation characteristics and integration of wind-photovoltaic to hydrogen system*, in *Computer Aided Chemical Engineering*, A.C. Kokossis, M.C. Georgiadis, and E. Pistikopoulos, Editors. 2023, Elsevier. p. 3103-3109.
20. Wang, S., A.Z. Weber, and X. Peng, *Advances and prospects to achieve high-performing and durable proton-exchange-membrane unitized regenerative fuel cells*. Current Opinion in Electrochemistry, 2023. **40**: p. 101340.
21. Walser-Kuntz, R., et al., *A Physical Organic Chemistry Approach to Developing Cyclopropenium-Based Energy Storage Materials for Redox Flow Batteries*. Accounts of Chemical Research, 2023. **56**(10): p. 1239-1250.
22. Shu, G., et al., *Review of emerging multiple ion-exchange membrane electrochemical systems for effective energy conversion and storage*. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2024. **70**: p. 103926.
23. Battistel, A. and P. Peljo, *Recent trends in thermoelectrochemical cells and thermally regenerative batteries*. Current Opinion in Electrochemistry, 2021. **30**: p. 100853.
24. Amadu, M. and A. Miadonye, *Interrelationship of Electric Double Layer Theory and Microfluidic Microbial Fuel Cells: A Review of Theoretical Foundations and Implications for Performance*. Energies, 2024. **17**(6): p. 1472.
25. Sharma, V. and P.P. Kundu, *Biocatalysts in microbial fuel cells*. Enzyme and Microbial Technology, 2010. **47**(5): p. 179-188.
26. Park, J., et al., *A review of understanding electrocatalytic reactions in energy conversion and energy storage systems via scanning electrochemical microscopy*. Journal of Energy Chemistry, 2024. **91**: p. 155-177.
27. Alaswad, A., et al., *Fuel Cell Technologies, Applications, and State of the Art. A Reference Guide*, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2016, Elsevier.
28. Trogadas, P. and V. Ramani, *FUEL CELLS – PROTON-EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS | Membranes: Composites*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, Editor. 2009, Elsevier: Amsterdam. p. 716-723.
29. Shrivastava, N.K., P. Prasad, and T.A.L. Harris, *Direct Methanol Fuel Cells*, in *Encyclopedia of Sustainable Technologies (Second Edition)*, M.A. Abraham, Editor. 2024, Elsevier: Oxford. p. 592-608.
30. Jörissen, L., V. Gogel, and C. Lamy, *Fuel Cells – Fuel Cells With Liquid Fuels | Direct Methanol Fuel Cell*, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources (Second Edition)*, J. Garche, Editor. 2025, Elsevier: Oxford. p. 806-824.
31. Li, X. and A. Faghri, *Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: Design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions*. Journal of Power Sources, 2013. **226**: p. 223-240.

32. Fadzillah, D.M., et al., *Critical challenges in the system development of direct alcohol fuel cells as portable power supplies: An overview*. International Journal of Hydrogen Energy, 2019. **44**(5): p. 3031-3054.
33. Berretti, E., et al., *Direct Alcohol Fuel Cells: A Comparative Review of Acidic and Alkaline Systems*. Electrochemical Energy Reviews, 2023. **6**(1): p. 30.
34. Tian, H., et al., *Engineering single MnN₄ atomic active sites on polydopamine-modified helical carbon tubes towards efficient oxygen reduction*. Energy Storage Materials, 2021. **37**: p. 274-282.
35. Wang, C., et al., *Recent Progress of Metal–Air Batteries—A Mini Review*. Applied Sciences, 2019. **9**(14): p. 2787.
36. Zheng, Q., et al., *Nonnoble metal oxides for high-performance Zn-air batteries: Design strategies and future challenges*. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2022. **17**(4): p. e2776.
37. Xia, H., et al., *High-efficient CoPt/activated functional carbon catalyst for Li-O₂ batteries*. Nano Energy, 2021. **84**: p. 105877.
38. Xu, X. and Z. Shao, *Design of Bifunctional Oxygen Catalysts in Rechargeable Zinc–Air Batteries*, in *Zinc-Air Batteries*. 2022. p. 69-110.
39. Ming, J., et al., *Zinc-ion batteries: Materials, mechanisms, and applications*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2019. **135**: p. 58-84.
40. Khan, S.Y., et al., *A review on the development of perovskite based bifunctional electrocatalysts for oxygen electrodes in metal-air batteries*. Materials Research Bulletin, 2025. **183**: p. 113189.
41. Iqbal, A., O.M. El-Kadri, and N.M. Hamdan, *Insights into rechargeable Zn-air batteries for future advancements in energy storing technology*. Journal of Energy Storage, 2023. **62**: p. 106926.
42. He, Y., et al., *Insight into potential oscillation behaviors during Zn electrodeposition: Mechanism and inspiration for rechargeable Zn batteries*. Chemical Engineering Journal, 2022. **438**: p. 135541.
43. Harting, K., U. Kunz, and T. Turek, *Zinc-air Batteries: Prospects and Challenges for Future Improvement*. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 2012. **226**(2): p. 151-166.
44. Li, H., et al., *Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives*. Nano Energy, 2019. **62**: p. 550-587.
45. Zhong, Y., et al., *Recent Advances in Metal-Organic Framework Derivatives as Oxygen Catalysts for Zinc-Air Batteries*. Batteries & Supercaps, 2019. **2**(4): p. 272-289.
46. Yuan, Y., et al., *Zirconium nitride catalysts surpass platinum for oxygen reduction*. Nature Materials, 2020. **19**(3): p. 282-286.
47. Zhang, B., Y. Hua, and Z. Gao, *Strategies to optimize water management in anion exchange membrane fuel cells*. Journal of Power Sources, 2022. **525**: p. 231141.
48. Sadhasivam, T., et al., *Electro-analytical performance of bifunctional electrocatalyst materials in unitized regenerative fuel cell system*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(39): p. 18169-18184.
49. Zeng, F., et al., *Stability and deactivation of OER electrocatalysts: A review*. Journal of Energy Chemistry, 2022. **69**: p. 301-329.

50. An, L., et al., *Recent Development of Oxygen Evolution Electrocatalysts in Acidic Environment*. *Advanced Materials*, 2021. **33**(20): p. 2006328.
51. Huang, J., et al., *Atomically precise M-N-C electrocatalysts for oxygen reduction: Effects of inter-site distance, metal-metal interaction, coordination environment, and spin states*. *Journal of Energy Chemistry*, 2025. **101**: p. 132-155.
52. Zhu, W.H., et al., *New structures of thin air cathodes for zinc-air batteries*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2003. **33**(1): p. 29-36.
53. Jasinski, R., *A New Fuel Cell Cathode Catalyst*. *Nature*, 1964. **201**(4925): p. 1212-1213.
54. Balkaş, B.N., et al., *Dimethoxyphenoxy alpha-substituted metal-free, and metal phthalocyanines: Electrochemical redox, in-situ spectroelectrochemical and electrochromic properties*. *Synthetic Metals*, 2025. **310**: p. 117786.
55. Yang, S., et al., *Recent advances in electrocatalysis with phthalocyanines*. *Chemical Society Reviews*, 2021. **50**(23): p. 12985-13011.
56. Karacan, M., et al., *The novel double-decker lanthanide metal phthalocyanines substituted with 1-[3,5-bis (trifluoromethyl)phenyl] propoxyl: synthesis, characterization, electrochemistry, spectroelectrochemistry, and electrochromism*. *Journal of Molecular Structure*, 2024: p. 141026.
57. Şahin, S., et al., *Ball type (4-(tert-butyl)-1,2-phenylene)dimethanolate bridged dinuclear metallo phthalocyanines: Synthesis, characterization, electrochemistry, and in situ spectroelectrochemistry*. *Polyhedron*, 2024. **258**: p. 117042.
58. Yang, S., et al., *A fully-conjugated covalent organic framework-derived carbon supporting ultra-close single atom sites for ORR*. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2022. **307**: p. 121147.
59. Wang, Y., et al., *Phthalocyanine Precursors To Construct Atomically Dispersed Iron Electrocatalysts*. *ACS Catalysis*, 2019. **9**(7): p. 6252-6261.
60. Yenilmez, H.Y., et al., *Electrochemical, spectroelectrochemical characterization and electropolymerization of 2-(4-methyl-1,3-thiazol-5-yl)ethoxy-substituted manganese and indium phthalocyanines*. *Polyhedron*, 2015. **99**: p. 244-251.
61. Seslikaya, C., et al., *The effect of methoxy substituent on the spectral and electrochemical properties of novel manganese (III) phthalocyanines*. *Journal of Molecular Structure*, 2025. **1323**: p. 140718.
62. Praats, R., et al., *Electrocatalytic oxygen reduction reaction on iron phthalocyanine-modified carbide-derived carbon/carbon nanotube composite electrocatalysts*. *Electrochimica Acta*, 2020. **334**: p. 135575.
63. Hong, M., et al., *Facile solution synthesis of FeNx atom clusters supported on nitrogen-enriched graphene carbon aerogels with superb electrocatalytic performance toward the oxygen reduction reaction*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019. **7**(44): p. 25557-25566.
64. Yu, X., et al., *Coupling of iron phthalocyanine at carbon defect site via π - π stacking for enhanced oxygen reduction reaction*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021. **280**: p. 119437.
65. Lakhan, M.N., et al., *Integrated MXene and metal oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: synthesis, mechanisms, and advances*. *Chemical Science*, 2024. **15**(38): p. 15540-15564.

66. Huang, W., et al., *Heat treated Tethered Iron Phthalocyanine Carbon Nanotube-based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction in Hybrid Fuel Cells*. *Electrochimica Acta*, 2017. **257**: p. 224-232.
67. Gong, L., et al., *Recent development of methanol electrooxidation catalysts for direct methanol fuel cell*. *Journal of Energy Chemistry*, 2018. **27**(6): p. 1618-1628.
68. Berretti, E., et al., *Platinum group metal-free Fe-based (FeNC) oxygen reduction electrocatalysts for direct alcohol fuel cells*. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2021. **29**: p. 100756.
69. Wala, M. and W. Simka, *Effect of Anode Material on Electrochemical Oxidation of Low Molecular Weight Alcohols—A Review*. *Molecules*, 2021. **26**(8): p. 2144.
70. Hou, S., et al., *A Review on Experimental Identification of Active Sites in Model Bifunctional Electrocatalytic Systems for Oxygen Reduction and Evolution Reactions*. *ChemElectroChem*, 2021. **8**(18): p. 3433-3456.
71. Xu, Z., et al., *In situ/operando vibrational spectroscopy for the investigation of advanced nanostructured electrocatalysts*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021. **436**: p. 213824.
72. Wang, Y.H., et al., *Ductile fracture prediction based on J-integral and unified constraint parameters for cracked pipes*. *Engineering Fracture Mechanics*, 2019. **215**: p. 1-15.
73. Zhang, X., et al., *Insight Into Heterogeneous Electrocatalyst Design Understanding for the Reduction of Carbon Dioxide*. *Advanced Energy Materials*, 2022. **12**(39): p. 2201461.
74. Kou, Z., et al., *Dynamic Surface Chemistry of Catalysts in Oxygen Evolution Reaction*. *Small Science*, 2021. **1**(7): p. 2100011.
75. Alsaç, E.P., et al., *Structure–property correlations for analysis of heterogeneous electrocatalysts*. *Chemical Physics Reviews*, 2021. **2**(3).
76. Lever, A.B.P., P.C. Minor, and J.P. Wilshire, *Electrochemistry of manganese phthalocyanine in nonaqueous media*. *Inorganic Chemistry*, 1981. **20**(8): p. 2550-2553.
77. Leznoff, C.C., et al., *Red manganese phthalocyanines from highly hindered hexadecaalkoxyphthalocyanines*. *Inorganica Chimica Acta*, 2006. **359**(9): p. 2690-2699.
78. Dolotova, O., et al., *Manganese phthalocyanine coordination chemistry: recent results and present status*. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1997. **1**(4): p. 355-366.
79. Leznoff, C. and A. Lever, *Properties and Applications*. VCH New York, 1989.
80. McKeown, N.B., *Phthalocyanine materials: synthesis, structure and function*. 1998: Cambridge university press.
81. AKDAĞ, Ö., et al., *SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL (TRIFLUOROMETHYL) PHENYLETHYNYL-SUBSTITUTED METALLOPHTHALOCYANINES*.
82. McKeown, N.B., *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*. 1998: Cambridge University Press.
83. Akdağ, Ö., *Redoks Aktif Merkezli Ftalosiyanimler*. Fen Bilimleri Enstitüsü.

84. Coates, M. and T. Nyokong, *X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the effect of alkyl- and arylthio substituents on manganese phthalocyanines for self-assembled monolayer formation on gold*. *Electrochemistry Communications*, 2013. **31**: p. 104-107.
85. Chen, Y., et al., *Supramolecular Zinc Phthalocyanine–Perylene Bisimide Triad: Synthesis and Photophysical Properties*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(44): p. 16096-16099.
86. de la Torre, G., C.G. Claessens, and T. Torres, *Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology*. *Chemical communications*, 2007(20): p. 2000-2015.
87. de la Torre, G., et al., *Functional Phthalocyanines: Synthesis, Nanostructuration, and Electro-Optical Applications*, in *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, J. Jiang, Editor. 2010, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 1-44.
88. Bonnett, R., *Photosensitizers of the porphyrin and phthalocyanine series for photodynamic therapy*. *Chemical Society Reviews*, 1995. **24**(1): p. 19-33.
89. Engelkamp, H., S. Middelbeek, and R. J. M., *Self-Assembly of Disk-Shaped Molecules to Coiled-Coil Aggregates with Tunable Helicity*. *Science*, 1999. **284**(5415): p. 785-788.
90. Sevim, A.M., et al., *Synthesis And Characterization Of Novel (Trifluoromethyl) Phenylethynyl-Substituted Metallophthalocyanines*.
91. Darwent, J.R., et al., *Metal phthalocyanines and porphyrins as photosensitizers for reduction of water to hydrogen*. *Coordination Chemistry Reviews*, 1982. **44**(1): p. 83-126.
92. Claessens, C.G., U. Hahn, and T. Torres, *Phthalocyanines: From outstanding electronic properties to emerging applications*. *The Chemical Record*, 2008. **8**(2): p. 75-97.
93. D'Souza, F., et al., *Supramolecular triads bearing porphyrin and fullerene via 'two-point' binding involving coordination and hydrogen bonding*. *Tetrahedron*, 2006. **62**(9): p. 1967-1978.
94. de la Torre, G., et al., *Phthalocyanines and related compounds: organic targets for nonlinear optical applications*. *Journal of Materials Chemistry*, 1998. **8**(8): p. 1671-1683.
95. El-Khouly, M.E., *Energy transfer between two light harvesting phthalocyanine derivatives as model for artificial photosynthetic antenna: Laser photolysis studies*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018. **205**: p. 508-513.
96. AKDAĞ, Ö., et al., *MICROWAVE ASSISTED SYNTHESIS OF NOVEL MANGANESE AND INDIUM PHTHALOCYANINES CONTAINING PERIPHERAL 2-(4-METHYL-1, 3-THIAZOL-5-YL) ETHOXY SUBSTITUENTS*.
97. Yan, Q., et al., *MoS₂ nanosheets chemically modified with metal phthalocyanine via mussel-inspired chemistry for multifunctional memristive devices*. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021. **9**(21): p. 6930-6936.
98. Ogawa, K. and Y. Kobuke, *Formation of a Giant Supramolecular Porphyrin Array by Self-Coordination*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000. **39**(22): p. 4070-4073.

99. Takahashi, R. and Y. Kobuke, *Hexameric Macroring of Gable-Porphyrins as a Light-Harvesting Antenna Mimic*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(9): p. 2372-2373.
100. Ozeki, H., et al., *Role of the Special Pair in the Charge-Separating Event in Photosynthesis*. Chemistry – A European Journal, 2004. **10**(24): p. 6393-6401.
101. Kameyama, K., et al., *Highly Fluorescent Self-Coordinated Phthalocyanine Dimers*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(30): p. 4763-4766.
102. Morisue, M. and Y. Kobuke, *Tandem Cofacial Stacks of Porphyrin–Phthalocyanine Dyads through Complementary Coordination*. Chemistry – A European Journal, 2008. **14**(16): p. 4993-5000.
103. Victoria Martínez-Díaz, M. and G. Bottari, *Supramolecular organization of phthalocyanines: from solution to surface*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2009. **13**(04n05): p. 471-480.
104. Yoshimoto, S. and K. Itaya, *Advances in supramolecularly assembled nanostructures of fullerenes and porphyrins at surfaces*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2007. **11**(05): p. 313-333.
105. Şenocak, A., E. Demirbaş, and M. Durmuş, *Phthalocyanine-nanocarbon materials and their composites: Preparation, properties, and applications*, in *Nanocarbon and its Composites*. 2019, Elsevier. p. 677-709.
106. Tolbin, A.Y., et al., *Preparation of 1, 2-bis (3, 4-dicyanophenoxy)methyl benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it*. Mendeleev Communications, 2002. **12**(3): p. 96-97.
107. Tolbin, A.Y., et al., *Synthesis of 1, 2-bis (3, 4-dicyanophenoxy)methyl benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types*. Journal of Porphyrins and phthalocyanines, 2003. **7**(03): p. 162-166.
108. Bekaroğlu, Ö., *Ball-type phthalocyanines: synthesis and properties*. Functional Phthalocyanine Molecular Materials, 2010: p. 105-136.
109. Odabaş, Z., et al., *Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mononuclear and binuclear ball-type Zn (II) and Co (II) phthalocyanines substituted with 1a, 8b-dihydronaphtho [b] naphthofuro-[3, 2-d] furan-7, 10-diyl*. Polyhedron, 2007. **26**(14): p. 3505-3512.
110. Odabaş, Z., et al., *Synthesis, characterization and electrical properties of novel mono-and cofacial bisphthalocyanines bridged with four [1a, 8b-dihydronaphtho [b] naphthofuro [3, 2-d] furan-7, 10-diyl] units*. Tetrahedron letters, 2007. **48**(36): p. 6326-6329.
111. Kröger, J., et al., *Exploring the Organic–Inorganic Interface With a Scanning Tunneling Microscope*, in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, K. Wandelt, Editor. 2018, Elsevier: Oxford. p. 81-98.
112. Bushnaq, H., et al., *Phthalocyanine-enabled technologies for water treatment and disinfection strategies*. Journal of Water Process Engineering, 2024. **65**: p. 105861.
113. Furuyama, T., et al., *Design, Synthesis, and Properties of Phthalocyanine Complexes with Main-Group Elements Showing Main Absorption and Fluorescence beyond 1000 nm*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(2): p. 765-776.

114. Wong, R.C.H., P.-C. Lo, and D.K.P. Ng, *Stimuli responsive phthalocyanine-based fluorescent probes and photosensitizers*. Coordination Chemistry Reviews, 2019. **379**: p. 30-46.
115. Ghani, F., J. Kristen, and H. Riegler, *Solubility Properties of Unsubstituted Metal Phthalocyanines in Different Types of Solvents*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2012. **57**(2): p. 439-449.
116. Jiang, J., *Functional phthalocyanine molecular materials*. Vol. 135. 2010: Springer.
117. Şahin, S., et al., *Electrochemical and in-situ spectroelectrochemical properties of novel (5-(tert-butyl)-2-((3,4-dicyanophenoxy)methyl)phenyl)methanolate substituted mononuclear metal phthalocyanines*. Journal of Molecular Structure, 2023. **1276**: p. 134769.
118. Abdurrahmanoglu, S., et al., *Synthesis, characterization, and electrical and electrochemical properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine*. Chemical Communications, 2004(18): p. 2096-2097.
119. Abdurrahmanoğlu, Ş., et al., *Synthesis, characterization, and electrochemical and electrochromic properties of sandwich dilutetium tetraphthalocyanine*. Dalton Transactions, 2004(23): p. 4022-4029.
120. Salan, Ü., et al., *Synthesis and characterization of a new trans-2,2'-azoquinoxaline bridged bisphthalocyanine*. Tetrahedron Letters, 2005. **46**(36): p. 6057-6061.
121. Yazıcı, A., et al., *Synthesis and characterization of novel azo-bridged Zn(II) and Co(II) bisphthalocyanines*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2006. **10**(09): p. 1140-1144.
122. Ceyhan, T., et al., *Synthesis, characterization, and electrochemical, electrical and gas sensing properties of a novel tert-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium(III) phthalocyanine*. Polyhedron, 2007. **26**(1): p. 73-84.
123. Odabaş, Z., et al., *Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1,1'-methylenedipthalen-2-ol bridged metal-free, zinc(II) and cobalt(II), and metal-free clamshell phthalocyanines*. Polyhedron, 2007. **26**(3): p. 695-707.
124. Ceyhan, T., et al., *Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types*. Polyhedron, 2007. **26**(15): p. 4239-4249.
125. Koca, A., et al., *Electrochemistry and spectroelectrochemistry of tert-butylcalix[4]arene bridged bis double-decker lutetium(III) phthalocyanine, Lu₂Pc₄ and dimeric lutetium(III) phthalocyanine, Lu₂Pc₂(OAc)₂*. Chemical Physics, 2007. **340**(1): p. 283-292.
126. Ozan, N. and Ö. Bekaroğlu, *Synthesis and characterization of a triazine containing three phthalocyanines*. Polyhedron, 2003. **22**(6): p. 819-823.
127. Ceyhan, T., et al., *Synthesis, characterization and ESR spectroscopy of novel s-triazine bearing three oxygen-linked lutetium bisphthalocyanine sandwich complexes*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2005. **09**(06): p. 423-429.
128. Özer, M., et al., *Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel cyclic borazine derivative containing three phthalocyaninato zinc(II) macrocycles*. Synthetic Metals, 2005. **155**(1): p. 222-231.

129. Açıkbaz, Y., et al., *Characterisation of Langmuir–Blodgett films of new multinuclear copper and zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007. **123**(2): p. 1017-1024.
130. Ceyhan, T., et al., *Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallo phthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents*. Polyhedron, 2006. **25**(3): p. 737-746.
131. Kobayashi, N., *Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds*. Coordination Chemistry Reviews, 2002. **227**(2): p. 129-152.
132. Abdurrahmanoğlu, Ş., et al., *Synthesis and electrical properties of novel supramolecular octa-phthalocyaninato-dicobalt(II)-hexazinc(II) and dicobalt(II)-dimeric-phthalocyanine with six ferrocenylimin pendant groups*. Polyhedron, 2006. **25**(18): p. 3639-3646.
133. Nyokong, T., *Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines*, in *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, J. Jiang, Editor. 2010, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 45-87.
134. Tolbin, A.Y., et al., *Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it*. Mendelev Communications, 2002. **12**(3): p. 96-97.
135. Tolbin, A.Y., et al., *Synthesis of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2003. **07**(03): p. 162-166.
136. Ceyhan, T., et al., *Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of a novel ball-type hexanuclear metallophthalocyanine, bridged by calix[4]arenes substituted with four hexyl-thiometallophthalocyanines through nitro coupling*. Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2007. **11**(09): p. 625-634.
137. Özer, M., et al., *Ball-type supramolecular metallophthalocyanines with eight perfluorodecyl units: chemosensors for SO₂ and electrocatalysts for oxygen reduction*. Dalton Transactions, 2009(17): p. 3175-3181.
138. Altun, S., et al., *Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units*. Tetrahedron Letters, 2008. **49**(29): p. 4483-4486.
139. Zhang, M.-D., et al., *Conductive phthalocyanine-based metal-organic framework as a highly efficient electrocatalyst for carbon dioxide reduction reaction*. Science China Chemistry, 2021. **64**(8): p. 1332-1339.
140. Melville, O.A., et al., *Ambipolarity and Air Stability of Silicon Phthalocyanine Organic Thin-Film Transistors*. Advanced Electronic Materials, 2019. **5**(8): p. 1900087.
141. Oluwole, D.O., et al., *First example of nonlinear optical materials based on nanoconjugates of sandwich phthalocyanines with quantum dots*. Chemistry–A European Journal, 2017. **23**(12): p. 2820-2830.
142. Wang, A., et al., *Graphene and Carbon-Nanotube Nanohybrids Covalently Functionalized by Porphyrins and Phthalocyanines for Optoelectronic Properties*. Advanced Materials, 2018. **30**(17): p. 1705704.

143. Bilen Şentürk, C., et al., *Nitrate Ion Sensing Properties of Peripheral 3, 4, 5-Trimethoxyphenoxy and Chlorine Substituted Metallo and Metal-free Phthalocyanines*. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2022. **32**(4): p. 1436-1447.
144. Ogbodu, R.O. and T. Nyokong, *The effect of ascorbic acid on the photophysical properties and photodynamic therapy activities of zinc phthalocyanine-single walled carbon nanotube conjugate on MCF-7 cancer cells*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **151**: p. 174-183.
145. Yang, J., et al., *A comparative study of iron phthalocyanine electrocatalysts supported on different nanocarbons for oxygen reduction reaction*. Carbon, 2019. **145**: p. 565-571.
146. Akyüz, D. and A. Koca, *Phthalocyanine-aniline dyad constructed with click electrochemistry: a novel hybrid electrochromic material*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2020. **24**(2): p. 431-440.
147. Büyükeksi, S.I., et al., *Electrochemical, photovoltaic and DFT studies on hybrid materials based on supramolecular self-assembly of a ditopic twisted perylene diimide with square-planar platinum (II)-and/or palladium (II)-2, 2': 6', 2''-terpyridyl complex ions*. Dyes and Pigments, 2019. **161**: p. 66-78.
148. Kumar, A., V.K. Vashistha, and D.K. Das, *Recent development on metal phthalocyanines based materials for energy conversion and storage applications*. Coordination Chemistry Reviews, 2021. **431**: p. 213678.
149. Kadish, K., K.M. Smith, and R. Guilard, *The Porphyrin Handbook, Volume 3*. Vol. 3. 2000: Elsevier.
150. Mark, J. and M. Stillman, *Optical spectra and electronic structure of metallophthalocyanines and metalloporphyrins*. Porphyrin handbook, phthalocyanine properties and materials, 2003. **16**: p. 219-221.
151. Mack, J. and M.J. Stillman, *Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and zindo calculations*. Coordination Chemistry Reviews, 2001. **219-221**: p. 993-1032.
152. Stillman, M., et al., *Phthalocyanines: properties and applications*. by CC Leznoff and ABP Lever, VCH, New York, 1989. **1**: p. 133.
153. Mack, J. and M.J. Stillman, *103 - Electronic Structures of Metal Phthalocyanine and Porphyrin Complexes from Analysis of the UV-Visible Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra and Molecular Orbital Calculations*, in *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, and R. Guilard, Editors. 2003, Academic Press: Amsterdam. p. 43-116.
154. Rawling, T. and A. McDonagh, *Ruthenium phthalocyanine and naphthalocyanine complexes: Synthesis, properties and applications*. Coordination Chemistry Reviews, 2007. **251**(9): p. 1128-1157.
155. Sharman, W. and J. Van Lier, *The porphyrin handbook*. Kadish, KM, 2003: p. 1-60.
156. Kobayashi, N., et al., *Effect of Peripheral Substitution on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra of Metal-Free and Zinc Phthalocyanines*. Chemistry – A European Journal, 2003. **9**(20): p. 5123-5134.
157. Cook, M.J., *Properties of Some Alkyl Substituted Phthalocyanines and Related Macrocycles*. The Chemical Record, 2002. **2**(4): p. 225-236.

158. Chen, Y., et al., *Soluble axially substituted phthalocyanines: Synthesis and nonlinear optical response*. Journal of Materials Science, 2006. **41**(8): p. 2169-2185.
159. Snow, A.W., 109 - *Phthalocyanine Aggregation*, in *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, and R. Guillard, Editors. 2003, Academic Press: Amsterdam. p. 129-176.
160. Katayose, M., et al., *Novel silicon naphthalocyanines: synthesis and molecular arrangement in thin films*. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1992(3): p. 403-409.
161. Kobayashi, N., et al., *Synthesis, Spectroscopy, and Electrochemistry of Tetra-tert-butylated Tetraazaporphyrins, Phthalocyanines, Naphthalocyanines, and Anthracocyanines, together with Molecular Orbital Calculations*. Chemistry – A European Journal, 2004. **10**(24): p. 6294-6312.
162. Sessler, J.L. and D. Seidel, *Synthetic Expanded Porphyrin Chemistry*. Angewandte Chemie International Edition, 2003. **42**(42): p. 5134-5175.
163. Stork, J.R., et al., *The synthesis and structure of mixed subphthalocyaninesubnaphthalocyanine complexes*. Tetrahedron Letters, 1999. **40**(46): p. 8055-8058.
164. Makarov, S., et al., *Synthesis and Photophysical Properties of Annulated Dinuclear and Trinuclear Phthalocyanines*. Chemistry – A European Journal, 2006. **12**(5): p. 1468-1474.
165. Nicolau, M., B. Cabezón, and T. Torres, *Triazolephthalocyanines: synthesis, supramolecular organization and physical properties*. Coordination Chemistry Reviews, 1999. **190-192**: p. 231-243.
166. Ogunsipe, A., D. Maree, and T. Nyokong, *Solvent effects on the photochemical and fluorescence properties of zinc phthalocyanine derivatives*. Journal of Molecular Structure, 2003. **650**(1): p. 131-140.
167. Snow, A.W., *Phthalocyanine aggregation*. The porphyrin handbook, 2003. **17**: p. 129-176.
168. Gregory, P., *Industrial applications of phthalocyanines*. Journal of porphyrins and phthalocyanines, 2012.
169. Dini, D. and M. Hanack, *Physical properties of phthalocyanine-based materials In: Kadish KM, Smith KM, Guillard R (eds) Porphyrin handbook, phthalocyanine properties and materials, vol 17, Chap. 107*. 2003, Academic Press, New York.
170. BEN-HUR, E. and W.-S. CHAN, *Phthalocyanines in photobiology and their medical applications*, in *The porphyrin handbook*. 2003, Elsevier. p. 1-35.
171. Auger, A., et al., *X-Ray crystallographic studies of three substituted indium(iii) phthalocyanines: effect of ring substitution and the axial ligand on molecular geometry and packing*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(1): p. 168-176.
172. Nakai, K., et al., *Theoretical Calculations of the Electronic Absorption Spectra of Oxotitanium(IV) Phthalocyanine in the Solid State*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(36): p. 9749-9755.
173. Zhu, J., et al., *Preparation and photovoltaic properties of near-infrared absorbing manganese(II) phthalocyanine polymer films*. Materials Letters, 2007. **61**(6): p. 1296-1298.

174. Endo, A., S. Matsumoto, and J. Mizuguchi, *Interpretation of the Near-Infrared Absorption of Magnesium Phthalocyanine Complexes in Terms of Exciton Coupling Effects*. The Journal of Physical Chemistry A, 1999. **103**(41): p. 8193-8199.
175. de la Torre, G., M. Nicolau, and T. Torres, *Chapter 1 - Phthalocyanines: Synthesis, Supramolecular Organization, and Physical Properties*, in *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials*, H.S. Nalwa, Editor. 2001, Academic Press: San Diego. p. 1-111.
176. Simon, J., T. Toupance, and D. Reinhoudt, *Comprehensive supramolecular chemistry*. Supramolecular Technology, 1996.
177. Hanack, M. and D. Dini, *114 - Stacked Polymeric Phthalocyanines: Synthesis and Structure-Related Properties*, in *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, and R. Guilard, Editors. 2003, Academic Press: Amsterdam. p. 251-280.
178. Schlettwein, D., et al., *Conduction type of substituted tetraazaporphyrins and perylene tetracarboxylic acid diimides as detected by thermoelectric power measurements*. Chemistry of materials, 1994. **6**(1): p. 3-6.
179. Turek, P., et al., *Preparation and study of a lithium phthalocyanine radical: optical and magnetic properties*. Chemical Physics Letters, 1987. **134**(5): p. 471-476.
180. Guillaud, G., J. Simon, and J.P. Germain, *Metallophthalocyanines: Gas sensors, resistors and field effect transistors* In memory of Christine Maleysson.1. Coordination Chemistry Reviews, 1998. **178-180**: p. 1433-1484.
181. Thompson, J.A., et al., *Synthesis of high-purity phthalocyanines (pc): high intrinsic conductivities in the molecular conductors H₂ (pc) I and Ni (pc) I*. Inorganic chemistry, 1993. **32**(16): p. 3546-3553.
182. Serrano, J.L., *Metallomesogens: synthesis, properties, and applications*. 2008: John Wiley & Sons.
183. Tomé, J.P.C., et al., *Synthesis and Photophysical Studies of New Porphyrin-Phthalocyanine Dyads with Hindered Rotation*. European Journal of Organic Chemistry, 2006. **2006**(1): p. 257-267.
184. Bian, Y., et al., *Porphyrin-Appended Europium(III) Bis(phthalocyaninato) Complexes: Synthesis, Characterization, and Photophysical Properties*. Chemistry – A European Journal, 2007. **13**(15): p. 4169-4177.
185. González-Rodríguez, D., et al., *Tuning Photoinduced Energy- and Electron-Transfer Events in Subphthalocyanine-Phthalocyanine Dyads*. Chemistry – A European Journal, 2005. **11**(13): p. 3881-3893.
186. González-Rodríguez, D., et al., *Photoinduced Charge-Transfer States in Subphthalocyanine-Ferrocene Dyads*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(33): p. 10680-10681.
187. Guldi, D.M., et al., *Metallophthalocyanines: Versatile Electron-Donating Building Blocks for Fullerene Dyads*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(48): p. 18485-18494.
188. Gouloumis, A., et al., *Photoinduced Electron Transfer in a New Bis(C₆₀)-Phthalocyanine Triad*. Organic Letters, 2006. **8**(23): p. 5187-5190.
189. Iglesias, R.S., et al., *Synthesis and photophysical characterization of a subphthalocyanine fused dimer-C₆₀ dyad*. Chemical Communications, 2005(16): p. 2113-2115.

190. de la Escosura, A., et al., *Stabilization of Charge-Separated States in Phthalocyanine–Fullerene Ensembles through Supramolecular Donor–Acceptor Interactions*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(12): p. 4112-4118.
191. Torres, T., et al., *Photophysical characterization of a cytidine–guanosine tethered phthalocyanine–fullerene dyad*. Chemical Communications, 2007(3): p. 292-294.
192. Ballesteros, B., et al., *Single-Wall Carbon Nanotubes Bearing Covalently Linked Phthalocyanines – Photoinduced Electron Transfer*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**(16): p. 5061-5068.
193. Jiménez, Á.J., et al., *A Tightly Coupled Bis(zinc(II) phthalocyanine)–Perylenediimide Ensemble To Yield Long-Lived Radical Ion Pair States*. Organic Letters, 2007. **9**(13): p. 2481-2484.
194. Orman, E.B., et al., *Electrochemical, Spectroelectrochemical, and Electrochromic Properties of Lanthanide Bis-Phthalocyanines*. Journal of The Electrochemical Society, 2014. **161**(6): p. H422-H429.
195. Bian, Y., et al., *Graphite/copper phthalocyanine composite cathode for overcharge protection and gas evolution suppression in aluminum-ion batteries at room temperature*. Electrochimica Acta, 2020. **332**: p. 135188.
196. Nxele, S.R., D.O. Oluwole, and T. Nyokong, *Electrocatalytic activity of a push pull Co(II) phthalocyanine in the presence of graphitic carbon nitride quantum dots*. Electrochimica Acta, 2019. **326**: p. 134978.
197. Maroneze, C.M., Y. Gushikem, and L.T. Kubota, *Applications of MN4 Macrocyclic Metal Complexes in Electroanalysis*, in *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes: Volume 2: Biomimesis, Electroanalysis and Electrosynthesis of MN4 Metal Complexes*, J.H. Zagal and F. Bedioui, Editors. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 107-133.
198. Obirai, J. and T. Nyokong, *Synthesis, electrochemical and electrocatalytic behaviour of thiophene-appended cobalt, manganese and zinc phthalocyanine complexes*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(27): p. 5427-5434.
199. Obirai, J. and T. Nyokong, *Electrochemical and catalytic properties of chromium tetraaminophthalocyanine*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004. **573**(1): p. 77-85.
200. Sehlotho, N., et al., *The synthesis and electrochemical behaviour of water soluble manganese phthalocyanines: Anion radical versus Mn(I) species*. Inorganic Chemistry Communications, 2008. **11**(5): p. 479-483.
201. Mbambisa, G., et al., *Synthesis and electrochemical properties of purple manganese(III) and red titanium(IV) phthalocyanine complexes octa-substituted at non-peripheral positions with pentylthio groups*. Polyhedron, 2007. **26**(18): p. 5355-5364.
202. Agboola, B. and T. Nyokong, *Comparative electrooxidation of nitrite by electrodeposited Co(II), Fe(II) and Mn(III) tetrakis (benzylmercapto) and tetrakis (dodecylmercapto) phthalocyanines on gold electrodes*. Analytica Chimica Acta, 2007. **587**(1): p. 116-123.
203. Odabaş, Z., et al., *Novel ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four 1,1'-methylenedinediphenyl-2-ol bridges: Synthesis and characterization*,

- electrical and gas sensing properties and electrocatalytic performance towards oxygen reduction*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **145**(1): p. 355-366.
204. Orman, E.B., Z. Odabaş, and A.R. Özkaya, *High Electrochemical Versatility and Applicability with Metal Phthalocyanines Carrying Peripheral 2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituents: Rich Redox Behavior, Oxygen Electrocatalysis and Electrochromism*. Journal of The Electrochemical Society, 2018. **165**(9): p. h530-h548.
 205. Orman, E.B., et al., *Electrochemical, Electrocatalytic Dioxygen Reducing and Dielectric Relaxation Properties of Non-Peripheral Tetra-2,3-dihydro-1H-inden-5-yloxy Substituted Phthalocyanines*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**(12): p. h825-h840.
 206. Çimen, Y., et al., *Synthesis, characterization, electrochemistry and VOC sensing properties of novel ball-type dinuclear metallophthalocyanines*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014. **202**: p. 1137-1147.
 207. Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2000: Wiley.
 208. Koç, İ., et al., *Electrocatalytic activity, methanol tolerance and stability of perfluoroalkyl-substituted mononuclear, and ball-type dinuclear cobalt phthalocyanines for oxygen reduction in acidic medium*. Dalton Transactions, 2009(32): p. 6368-6376.
 209. Nesselberger, M., et al., *The Particle Size Effect on the Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Catalysts: Influence of Electrolyte and Relation to Single Crystal Models*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(43): p. 17428-17433.
 210. Akdağ, Ö., et al., *Redox Properties and Oxygen Electrocatalysis of Novel Mononuclear Metal Phthalocyanines Including Tertiary Butyl and Bis (methylene) bis (oxy) Bridging groups*, in *29th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*. 2021: Mikulov, Czech Republic.
 211. Günay, İ., et al., *Novel tetrakis 4-(hydroxymethyl)-2,6-dimethoxyphenoxy substituted metallophthalocyanines: Synthesis, electrochemical redox, electrocatalytic oxygen reducing, and volatile organic compounds sensing and adsorption properties*. Dyes and Pigments, 2018. **154**: p. 172-187.
 212. Koca, A., *Spectroelectrochemistry of Phthalocyanines*, in *Electrochemistry of N4 Macrocyclic Metal Complexes: Volume 2: Biomimesis, Electroanalysis and Electrosynthesis of MN4 Metal Complexes*, J.H. Zagal and F. Bedioui, Editors. 2016, Springer International Publishing: Cham. p. 135-200.
 213. Koçyiğit, N., et al., *Electrocatalytic Activity of Novel Ball-Type Metallophthalocyanines with Trifluoro Methyl Linkages in Oxygen Reduction Reaction and Application as Zn-Air Battery Cathode Catalyst*. Electrochimica Acta, 2017. **233**: p. 237-248.
 214. Roy, K., et al., *For Zinc Metal Batteries, How Many Electrons go to Hydrogen Evolution? An Electrochemical Mass Spectrometry Study*. Angew Chem Int Ed Engl, 2024. **63**(11): p. e202319010.
 215. Pan, J., et al., *Advanced Architectures and Relatives of Air Electrodes in Zn–Air Batteries*. Advanced Science, 2018. **5**(4): p. 1700691.

216. Wang, Z.-L., et al., *Oxygen electrocatalysts in metal–air batteries: from aqueous to nonaqueous electrolytes*. Chemical Society Reviews, 2014. **43**(22): p. 7746-7786.
217. Özen, Ü.E., et al., *Communication—High-Performance and Non-Precious Bifunctional Oxygen Electrocatalysis with Binuclear Ball-Type Phthalocyanine Based Complexes for Zinc-Air Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(9): p. A2001.
218. Guo, Y., et al., *Bifunctional electrocatalysts for rechargeable Zn-air batteries*. Chinese Journal of Catalysis, 2019. **40**(9): p. 1298-1310.
219. Huang, Z.-F., et al., *Design of Efficient Bifunctional Oxygen Reduction/Evolution Electrocatalyst: Recent Advances and Perspectives*. Advanced Energy Materials, 2017. **7**(23): p. 1700544.
220. Chen, D., et al., *Nitrogen-Doped carbon coupled FeNi₃ intermetallic compound as advanced bifunctional electrocatalyst for OER, ORR and zn-air batteries*. Applied Catalysis B: Environmental, 2020. **268**: p. 118729.
221. Hosseini, S., S. Masoudi Soltani, and Y.-Y. Li, *Current status and technical challenges of electrolytes in zinc–air batteries: An in-depth review*. Chemical Engineering Journal, 2021. **408**: p. 127241.
222. Gu, P., et al., *Rechargeable zinc-air batteries: A promising way to green energy*. Journal of Materials Chemistry A, 2017. **5**(17): p. 7651-7666.
223. Li, L. and A. Manthiram, *Long-Life, High-Voltage Acidic Zn–Air Batteries*. Advanced Energy Materials, 2016. **6**(5): p. 1502054.
224. Zhang, H., et al., *A high-voltage Zn-air battery based on an asymmetric electrolyte configuration*. Energy Storage Materials, 2023. **59**: p. 102791.
225. Zhang, H., et al., *Highly dispersed ultrasmall iron phthalocyanine molecule clusters confined by mesopore-rich N-doped hollow carbon nanospheres for efficient oxygen reduction reaction and Zn-air battery*. Chemical Engineering Journal, 2023. **469**: p. 143996.
226. Calabuig-Mompó, S., D. Cazorla-Amorós, and E. Morallón, *Electrocatalysts based on graphene oxide and its buckypaper for enhanced Zn-air battery performance*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024. **955**: p. 118069.
227. Akdağ, Ö., et al., *Redox and Electrocatalytic Oxygen Reducing Properties of New Dinuclear Ball-Type Phthalocyanine Complexes Involving Tertiary Butyl and Bis (methylene) bis (oxy) Bridging Moieties*, in *29th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*. 2021: Mikulov, Czech Republic.
228. Pérez-Rodríguez, S., E. Pastor, and M.J. Lázaro, *Electrochemical behavior of the carbon black Vulcan XC-72R: Influence of the surface chemistry*. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. **43**(16): p. 7911-7922.
229. Kostuch, A., et al., *Morphology and dispersion of nanostructured manganese–cobalt spinel on various carbon supports: the effect on the oxygen reduction reaction in alkaline media*. Catalysis Science & Technology, 2018. **8**(2): p. 642-655.
230. Silva, S.A.M., et al., *Surface and electrochemical investigations of a fullerene soot*. Electrochimica Acta, 1999. **44**(20): p. 3565-3574.
231. Ma, Y., et al., *Heterostructure Design in Bimetallic Phthalocyanine Boosts Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability*. Advanced Functional Materials, 2020. **30**(50): p. 2005000.

232. Wu, Y., et al., *Iron phthalocyanine coupled with Co-Nx sites in carbon nanostraws for Zn-Air batteries*. Chemical Engineering Journal, 2025. **503**: p. 158343.
233. Dong, A., et al., *Immobilization of iron phthalocyanine on MOF-derived N-doped carbon for promoting oxygen reduction in zinc-air battery*. Journal of Colloid and Interface Science, 2023. **650**: p. 2056-2064.



TEZ ÇIKTILARI

Makaleler:

- Şahin, S., **Akdağ, Ö.**, Orman, E. B., Odabaş, Z., & Özkaya, A. R. (2023). Electrochemical and in-situ spectroelectrochemical properties of novel (5-(tert-butyl)-2-((3,4-dicyanophenoxy)methyl)phenyl)methanolate substituted mononuclear metal phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*, 1276, 134769.
- Şahin, S., **Akdağ, Ö.**, Odabaş, Z., & Özkaya, A. R. (2024). Ball type (4-(tert-butyl)-1,2-phenylene)dimethanolate bridged dinuclear metallo phthalocyanines: Synthesis, characterization, electrochemistry, and in situ spectroelectrochemistry. *Polyhedron*, 258, 117042.

Kongre Sunumu:

- **Akdağ, Ö.**, Şahin, S., Orman, E. B., Odabaş, Z., & Özkaya, A. R. (2021). Redox and Electrocatalytic Oxygen Reducing Properties of New Dinuclear Ball-Type Phthalocyanine Complexes Involving Tertiary Butyl and Bis (methylene) bis (oxy) Bridging Moieties. 29th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Mikulov, Czech Republic.

Kongre Bildirileri:

- **Akdağ, Ö.**, Şahin, S., Orman, E. B., Odabaş, Z., & Özkaya, A. R. (2021). Redox Properties and Oxygen Electrocatalysis of Novel Mononuclear Metal Phthalocyanines Including Tertiary Butyl and Bis (methylene) bis (oxy) Bridging groups. 29th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. Mikulov, Czech Republic.
- Bilgen, E., **Akdağ, Ö.**, Şahin, S., Odabaş, Z., & Özkaya, A. R. (2024). Dinuclear Metal Phthalocyanine-Based Electrocatalysts for Oxygen Redox Processes in Electrochemical Energy Storage Systems. 7th Anatolian School of Catalysis (ASC-7). Izmir Institute of Technology, Izmir, Türkiye.

Projeler:

- Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi;
FEN-C-DRP-120917-0545 kodlu ve 1773 ID'li" projede araştırmacı
- Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK);
118Z250 numaralı 1001 projesinde bursiyer araştırmacı
- Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK);
123Z745 numaralı 1002-A projesinde yürütücü.