

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PEM YAKIT HÜCRELERİNDE NANO BOYUTTA
MAKRO SIKLIK BİLEŞİKLERİN KATOT
KATALİZÖRÜ OLARAK İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ayşegül YÖRÜR

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: KİMYAGERLİK

HAZİRAN 2008

**PEM YAKIT HÜCRELERİNDE NANO BOYUTTA
MAKRO SIKLIK BİLEŞİKLERİN KATOT
KATALİZÖRÜ OLARAK İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Ayşegül YÖRÜR
(509061205)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2008
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Figen KADIRGAN
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Servet TİMUR (İ.T.Ü.)
Doç.Dr. Esmâ SEZER (İ.T.Ü.)**

HAZİRAN 2008

ÖNSÖZ

Deneysel çalışmalarım ve tez yazımım süresince benden yardımlarını ve desteğini esirgemeyen, beni yönlendiren, her türlü olanağı sağlayan hocam; Prof. Dr. Figen KADIRGAN'a en içten teşekkürlerimi arz ederim.

Çalışmalarımın SEM ve EDAX analizlerinin yapılması için destekleyen İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü hocalarından Prof. Dr. Lütfi ÖVEÇOĞLU ve Yrd. Doç. Dr. Burak ÖZKAL'a teşekkür ederim.

Ayrıca SEM ve EDAX ölçümlerimi gerçekleştiren İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'nden Arş. Gör. Ahmet Umut SÖYLER, Uzman Çiğdem ÇAKIR KONAK, Nida YILDIZ ve Şeyma DUMAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince her türlü ilgi ve desteği sağlayan, tüm bilgisini benimle paylaşan hocam Sibel ÖZENLER'e teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimimin bu zor yılında beni yalnız bırakmayan, karşılıksız yardımlarını esirgemeyen ve hep yanımda olan arkadaşlarım Elif KARAMEHMETOĞLU ve Cihan YILDIZ'a teşekkür ederim.

Tüm yaşantım boyunca ilgilerini ve desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen, “her zorlu” durumda “daima” yanımda olan annem Kadriye YÖRÜR ve babam Lütfi YÖRÜR'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2008

Ayşegül YÖRÜR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
ÖZET	xi
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı	1
2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI	3
2.1. Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi	3
2.1.1. Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri	4
2.1.2. Yakıt Hücresi Parçaları	6
2.1.2.1. Membran	6
2.1.2.2. Elektrotlar ve Katalizör Destek Malzemeleri	7
2.1.2.3. Anot	10
2.1.2.4. Katot	10
2.1.2.5. Bipolar Tabakalar	11
2.1.3. Katalizörler	12
2.1.3.1. Ftalosiyeninler	12
2.1.3.2. Ftalosiyeninlerin Uygulama Alanları	14
2.1.3.3. Fiziksel ve kimyasal özellikleri	15
2.2. Literatür Çalışmaları	17
2.2.1. Bazı Ftalosiyeninlerin Yakıt Hücrelerindeki Katalizör Etkisi	17
3. DENEYSEL KISIM	21
3.1. Deneysel Koşullar ve Kullanılan Cihazlar	21
3.2. Elektrokimyasal Hücre	21
3.2.1. Çalışma Elektrodu	22
3.2.2. Referans Elektrot	22
3.2.3. Yardımcı Elektrot	23
3.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çalışma Koşulları	23
3.3.1. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması	24

3.3.2. Vulcan XC-72 Karbon Tozu Destekli Mürekkebin Hazırlanması ve Katalizörün Camsı Karbon Yüzeyine Sürülmesi	26
3.4. Spektroskopik Ölçümler	26
3.4.1. SEM ve EDAX Ölçümleri	26
4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	27
4.1. Farklı Oranlarda Metal İçeren Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Katalizör Sistemlerinde Sıcaklığın Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyonuna Etkisi	27
4.1.1. Asidik Ortamda %1.5 Co Metali İçeren Kobalt Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi	28
4.1.2. Etanol Varlığında %1.5 Co Metali İçeren Kobalt Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi	30
4.1.3. %1.5 Co Metali içeren Kobalt Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Katalizör Sisteminin Farklı Ortamlardaki Karakterizasyonu	32
4.1.4. Asidik Ortamda %2.5 Co Metali İçeren Kobalt Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi	33
4.1.5. Etanol Varlığında %2.5 Co Metali İçeren Kobalt Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi	35
4.1.6. %2.5 Co Metali içeren Kobalt Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Katalizör Sisteminin Farklı Ortamlardaki Karakterizasyonu	37
4.1.7. Asidik Ortamda %1.5 Fe Metali İçeren Demir Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi	38
4.1.8. Etanol Varlığında %1.5 Fe Metali İçeren Demir Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi	40
4.1.9. %1.5 Fe Metali içeren Kobalt Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Katalizör Sisteminin Farklı Ortamlardaki Karakterizasyonu	42
4.1.10. Asidik Ortamda %2.5 Fe Metali İçeren Demir Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi	43
4.1.11. Etanol Varlığında %2.5 Fe Metali İçeren Demir Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi	45
4.1.12. %2.5 Fe Metali içeren Kobalt Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Katalizör Sisteminin Farklı Ortamlardaki Karakterizasyonu	47
4.2 Tafel Analizi	48
4.2.1. Asidik Ortamda Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyonu İçin Hazırlanan Katalizör Sistemlerinin Tafel Analizi	49
4.2.2. Etanol Varlığında Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyonu İçin Hazırlanan Katalizör Sistemlerinin Tafel Analizi	52
4.3 SEM Analizleri	55
4.4 EDAX Analizleri	57

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	67

KISALTMALAR

PEM : Polymer Electrolyt Membrane

SEM : Scanning Electron Microscope

EDAX: Energy Dispersive Analysis of X-Rays

CoPc : Kobalt ftalosiyenin

FePc : Demir ftalosiyenin

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 4.1 %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi	29
Tablo 4.2 %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi	31
Tablo 4.3 %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi	34
Tablo 4.4 %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi	36
Tablo 4.5 %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi	39
Tablo 4.6 %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi	41
Tablo 4.7 %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi	44
Tablo 4.8 %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi	46
Tablo 4.9 Asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için hazırlanan katalizör sistemlerinin elektron transfer katsayıları	51
Tablo 4.10 Etanol varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için hazırlanan katalizör sistemlerinin elektron transfer katsayıları	54

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : PEM Yakıt Hücresi Yapısı.....	5
Şekil 2.2 : Nafion Membran Yapısı.....	6
Şekil 2.3 : Nafion Membran.....	7
Şekil 2.4 : Karbon kağıt.....	8
Şekil 2.5 : Karbon tekstil– 1500x1500µm.....	9
Şekil 2.6 : Karbon kağıt– 400x 400µm.....	9
Şekil 2.7 : Membran elektrot örnekleri.....	10
Şekil 2.8 : Bipolar tabakalar.....	11
Şekil 2.9 : Porfirin ve ftalosiyanin yapıları.....	13
Şekil 2.10 : Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı.....	15
Şekil 3.1 : Elektrokimyasal Hücre.....	21
Şekil 3.2 : Çalışma Elektrodu.....	22
Şekil 3.3 : Kobalt ftalosiyanin.....	24
Şekil 3.4 : Demir ftalosiyanin.....	24
Şekil 3.5 : Hücresinin temizliğinin test edilmesinde kullanılan platinin voltamogramı.....	25
Şekil 4.1 : %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijeni indirgemesi.....	28
Şekil 4.2 : %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi.....	29
Şekil 4.3 : %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi.....	30
Şekil 4.4 : %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi.....	31
Şekil 4.5 : %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin farklı ortamlardaki karakterizasyonu.....	32
Şekil 4.6 : %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijeni indirgemesi.....	33
Şekil 4.7 : %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi.....	34
Şekil 4.8 : %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgemesi.....	35

Şekil 4.9	: %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi.....	36
Şekil 4.10	: %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin farklı ortamlardaki karakterizasyonu.....	37
Şekil 4.11	: %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijeni indirgemesi.....	38
Şekil 4.12	: %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi.....	39
Şekil 4.13	: %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi.....	40
Şekil 4.14	: %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi.....	41
Şekil 4.15	: %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin farklı ortamlardaki karakterizasyonu.....	42
Şekil 4.16	: %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijeni indirgemesi.....	43
Şekil 4.17	: %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi.....	44
Şekil 4.18	: %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi.....	45
Şekil 4.19	: %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi.....	46
Şekil 4.20	: %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin farklı ortamlardaki karakterizasyonu.....	47
Şekil 4.21	: Hazırlanan katalizör sistemlerinin asidik ortamda oksijeni indirgemesi.....	49
Şekil 4.22	: Asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için hazırlanan katalizör sistemlerinin tafel analizi.....	50
Şekil 4.23	: Hazırlanan katalizör sistemlerinin etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi.....	52
Şekil 4.24	: Etanol varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için hazırlanan katalizör sistemlerinin tafel analizi.....	53
Şekil 4.25	: SEM fotoğrafları. (aseton çözücüsü içinde) (a) Sübstütientsiz demir ftalosiyenin, b) Sübstütientsiz kobalt ftalosiyenin).....	55
Şekil 4.26	: SEM fotoğrafları. (aseton çözücüsü içerisinde) (a) Demir ftalosiyenin/ Vulcan XC-72 karbon tozu destekli katalizör sistemi, b) Kobalt ftalosiyenin/ Vulcan XC-72 karbon tozu destekli katalizör sistemi).....	55
Şekil 4.27	: SEM fotoğrafları. (nafion çözücüsü içerisinde) (a) Demir ftalosiyenin/ Vulcan XC-72 karbon tozu destekli katalizör sistemi, b) Kobalt ftalosiyenin/ Vulcan XC-72 karbon tozu destekli katalizör sistemi).....	56

Şekil 4.28 : %1,5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu.....	57
Şekil 4.29 : %1,5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu.....	57

PEM YAKIT HÜCRELERİNDE NANO BOYUTTA MAKRO SIKLIK BİLEŞİKLERİN KATOT KATALİZÖRÜ OLARAK İNCELENMESİ

ÖZET

Proton değişim membran yakıt hücreleri, günümüzde yeni ve temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesi için yapılan çalışmalarda çok önemli bir yer tutmaktadırlar. PEM yakıt hücresi teknolojisi; yüksek enerji veriminden, düşük sıcaklıklarda çalışmasından, düşük çevre kirliliğinden ve uzun ömürlü olmasından dolayı taşınabilir enerji sistemlerinin geliştirilmesi için favori adaylardan biridir. PEM yakıt hücrelerinde, katotta meydana gelen oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kinetik bakımdan sınırlayıcı reaksiyondur. Yapılan çalışmalarda, yüksek reaksiyon hızına sahip platin ve platin alaşımlarının bu tür yakıt hücrelerinde katalizör görevi gördüğü bulunmuştur. Fakat platin, sınırlı kaynağa sahip olan pahalı bir soy metaldir, bu nedenlerden dolayı platine alternatif olarak oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için katalizör görevi yapacak yeni katalizörler aranmaktadır. Geçiş metalli makrohalka komplekslerden özellikle ftalosiyanınlar, PEM yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanılmak üzere uygundurlar ve birçok çeşit metal ftalosiyanın için araştırmalar yapılmaktadır.

Bu çalışmada; proton değişim membran (PEM) yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanılmak üzere farklı oranlarda metal içeren kobalt ve demir ftalosiyanın / Vulcan XC-72 (karbon destek malzemesi) katalizör sistemleri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu katalizör sistemlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun kinetiği, döngülü voltametri yöntemi kullanılarak, potansiyel tarama hızı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir, elektrokatalitik aktiviteleri içerdikleri metal miktarlarına göre karşılaştırılmıştır. Asidik ortamdaki ve etanol varlığındaki elektrokatalitik aktiviteleri ayrı ayrı gözlemlenmiştir. Çoğunlukla 25⁰C'den sonra katalizör sistemlerinin degrade oldukları düşünülmektedir. Oksijenin indirgenmesi reaksiyonu sırasında transfer edilen elektron katsayıları tafel eğrileri kullanılarak hesaplanmıştır. %1.5 Co içeren kobalt ftalosiyanın / Vulcan XC-72 katalizör sistemi, hazırlanan diğer katalizör sistemlerinden daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur. Hazırlanan katalizör sistemlerinin SEM ve EDAX analizleri yapılmıştır.

INVESTIGATION OF NANO-SIZED MACROCYCLIC COMPOUNDS AS CATHODE CATALYST FOR PEM FUEL CELLS

SUMMARY

Proton Exchange membrane (PEM) fuel cells are very important for developing the new and clean energy sources works. PEM fuel cell is an attractive power generation system for the transportation and residence applications due to their high energy densities, low operating temperature, low polluting emissions and long life times. In PEM fuel cells, oxygen reduction reaction on the cathode is usually the kinetically limiting reaction and Pt or Pt alloys are the only catalysts found so far that show high reaction rates in this environment. Pt is a noble metal of limited supply and high cost, because of these reasons alternative oxygen reduction catalyst is investigated. Transition metal macrocyclic complexes especially phthalocyanines are suitable for the cathode catalyst of proton exchange membrane fuel cells and a variety of metal phthalocyanines has been examined.

In this work; different amount of metal loading cobalt and iron phthalocyanine / Vulcan XC-72 (carbon supported material) catalyst systems that have been synthesized to use for cathode catalyst in PEM fuel cells have been prepared. Oxygen reduction reaction kinetics of these prepared catalyst systems have been examined as a function of working temperature and scan rate by using cyclic voltammetry method, and their electrocatalytic activities have been compared according to the amounts of metal loading. Electrocatalytic activities have been observed one by one in acid medium and presence of ethanol. Generally, it is considered that catalyst systems degraded after 25⁰C. The numbers of transferred electron have been calculated by using tafel plots. In this study it is observed that %1.5 Co loading cobalt phthalocyanine / Vulcan XC-72 catalyst system gives better results compared to the other prepared catalyst systems. The prepared catalysts were characterized with SEM and EDAX.

1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Giderek artan enerji ihtiyacı, buna bağlı olarak da fosil yakıtların kullanımı ile artan CO₂ emisyonu, küresel ısınma, fosil yakıtlarının fiyatlarındaki artış ve sonuçta bunların tükenebilirliği göz önüne alındığında yeni enerji kaynaklarına olan ihtiyaç ortaya çıkmaktadır. Enerji stoklarımızı, çevremizi korumak, ayrıca yaşam kalitesini düzeltmek ve dünyanın enerji ihtiyacını karşılamak için teknolojiye yeterince yararlanmak gereklidir. Günümüzde bu alanda yapılan çalışmalarda proton değişim membran (PEM) yakıt hücreleri, yeni ve temiz enerji kaynaklarının geliştirilmesinde çok önemli rol oynamaktadır.

Yakıt hücresi teknolojisi birçok nedenden dolayı taşınabilir enerji sistemlerinin geliştirilmesi için favori adaylardan biridir. Çünkü yakıt hücreleri, konvansiyonel güç üretim sistemlerine göre üstünlüklere sahiptirler. En önemli üstünlükleri çevresel kirlilik oranlarının düşük ve enerji üretim verimlerinin oldukça yüksek olmasıdır. Ayrıca farklı yakıtlarla (doğalgaz, etanol, metanol, v.s.) çalışabilirler. Egzoz ısıları yeniden kazanılabilir. Modüler yapıdadırlar. Çok yüksek miktarlarda soğutma suyuna gereksinim duymazlar. Bunlara ek olarak katı atık ve gürültü problemleri yoktur. Güvenilir sistemlerdir. Geleceğe yönelik gelişme potansiyelleri oldukça yüksektir. Bunların yanı sıra bazı dezavantajlara da sahiptirler. PEM yakıt hücrelerinde yüksek reaksiyon hızına sahip platin katalizör görevini üstlenmiştir. Fakat platin pahalı bir metal olduğundan, platin gibi yüksek reaksiyon hızına sahip, korozyona uğramayan alternatif katalizör sistemleri aranmaktadır. Ayrıca katalizörün zehirlenmesi ve aktif yüzey alanı kayıpları da katalizörün performansını kaybetmesine neden olmaktadır. Bir başka dezavantajı ise PEM yakıt hücrelerinde yakıt olarak kullanılan hidrojenin depolanma ve saklamasıdır. Günümüzde bu sorunların da çözülmesi için çalışmalar sürdürülmektedir.

Literatürde çeşitli metal ftalosiyeninler, porfirinler, metal oksitler, metal karbürler, geçiş metal sülfürler ve rutenyum bazlı kalkojenler ve platin alaşımlarının oksijeni

indirgeme reaksiyonları incelenmiştir. Alkol (metanol) varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı seçimli olmayan platine karşı bu malzemelerin hepsi oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı hemen hemen %100 seçimlidirler. Geçiş metalli makrohalka komplekslerden özellikle ftalosiyanimler, PEM yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanılmak üzere uygundurlar ve birçok çeşit metal ftalosiyanim için araştırmalar yapılmaktadır.

Katalizör olarak kullanılan ftalosiyanimlerde karşılaşılan en büyük sorun, elektrot yüzeyine tutturulmaları sırasında her zaman aktif ve kararlı elektrotların elde edilememesidir. Birçok durumda katalizör elektrot yüzeyine absorplanır, yüksek aktivite gösterir, fakat düşük kararlılığa sahiptir. Bazı bilimadamları tarafından yapılan çalışmalarda uygun sıcaklıkta ısıtma işlemi tabii tutulmuş ftalosiyanimlerin kararlılığının arttığı gözlemlenmiştir. Makro halka yapı içeren, ısıtma işlemi uygulanmış ya da uygulanmamış birçok katalizörün metanol ya da asit ortamında oksijenin indirgenmesi reaksiyonundaki elektrokatalitik aktiviteleri incelenmiştir. Ayrıca makro halka yapının içinde bulunan metalin katalizör içindeki oranı da elektrokatalitik aktiviteyi etkilemektedir. Birçok grup bunun üzerine incelemelerde bulunmuş ve belli bir orandan daha fazla metale sahip olan makrohalkalı katalizör sistemlerinde aktivitenin düştüğü gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada; farklı oranlarda metal içeren kobalt ve demir ftalosiyanim / Vulcan XC-72 katalizör sistemleri, çalışma elektrodu olarak kullanılan camsi karbon elektrot üzerine uygulanmış ve voltametrik yöntemler kullanılarak asit ve etanol varlığında elektrokatalitik aktivite incelenmiştir. Yapılan çalışmada döngülü voltametri kullanılmış ve oksijenin indirgenme reaksiyonu sıcaklığın, tarama hızının ve içerdiği metal oranının fonksiyonu olarak incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1 Yakıt Hücresi Çalışma Prensibi

Tükenmez ve hiç bir zaman şarj olmaya ihtiyacı olmayan yakıt pilleri yakıtın enerjisini direk olarak elektrokimyasal yolla elektrik enerjisine çevirirler. Anot yakıtlanmayı ve katot oksitlenmeyi sağladığı zaman yakıt pilleri sürekli bir batarya gibi çalışırlar. Bir batarya gibi sessiz ve hareketsizdirler. Fakat bataryadan iki yolla farklıdırlar. Tehlikeli maddeler içermez ve kirlenmeksizin yenilenebilirler. Bir yakıt kaynağı olarak kullanılırlar.

Yakıt pilinin çalışması için hidrojen – oksijen veya hidrojen – hava gereklidir. Bir yakıt pilinin merkezi iki elektrot arasına yerleştirilmiş elektrolitten meydana gelmiştir.

Hava, katot yüzeyi üzerinden geçer. Elektronlar katoda doğru bir dış devre yoluyla taşınırken hidrojen iyonları da elektrolit yoluyla oksijen elektroda göç ederler. Katotta oksijen ve hidrojen iyonları ile elektronların reaksiyona girmesiyle su elde edilir.

Elektronların dış devre yoluyla akışı ile elektrik üretilmektedir. Yakıt kullanımındaki yüksek verim nedeniyle, bu elektrokimyasal işlemde çıkan yan ürünler; sıcaklık, ısı, buhar halinde su ve anottan katoda elektron akışından doğan elektrik akımıdır. Yakıt pilleri; yakıtı ve okside eden maddeyi kimyasal olarak yanma olmaksızın bir araya getirerek geleneksel yanmadaki enerji kayıplarını önler ve kirliliğine neden olmazlar.

Elektroliti dışında tüm yakıt pillerinin dizaynı neredeyse aynıdır. Kullanılan elektrolit malzeme çeşidine göre yakıt pilleri 6 çeşide ayrılmaktadır.

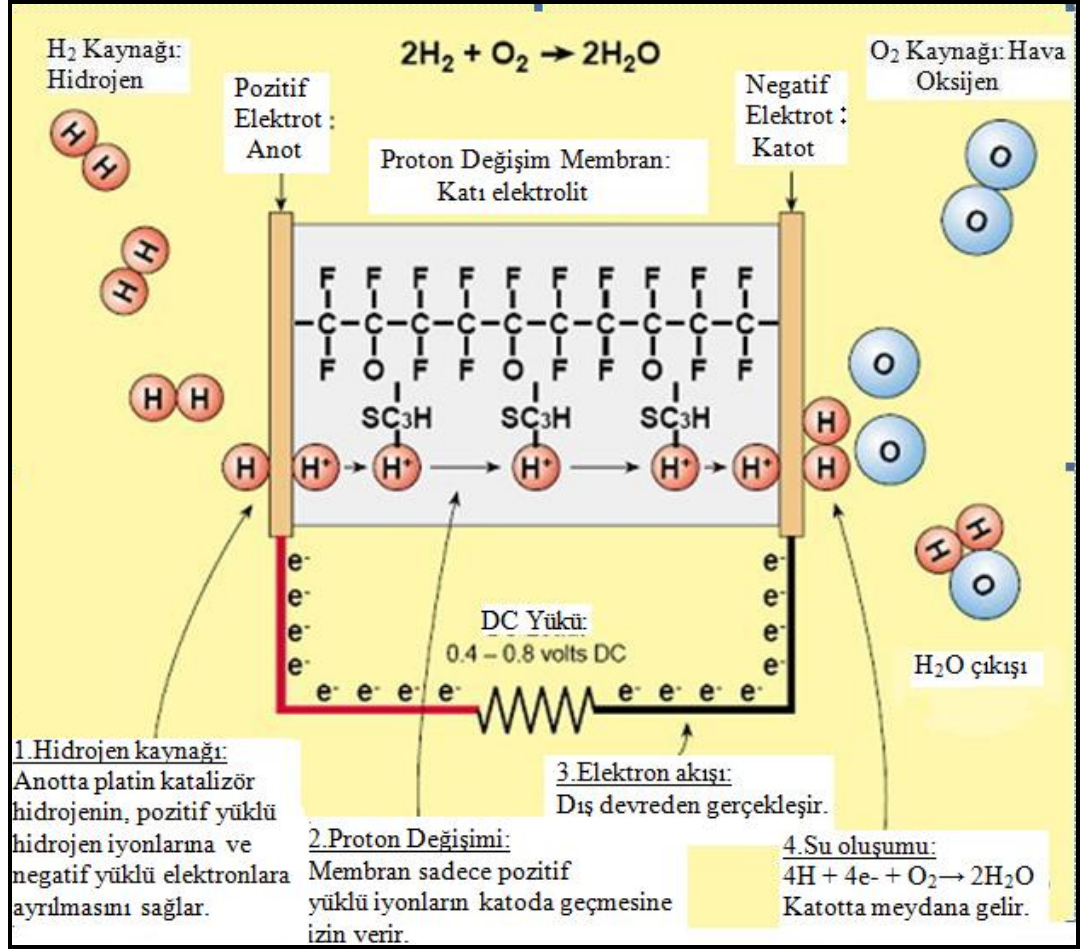
1. Proton değişim membran yakıt pilleri
2. Fosforik asit yakıt pilleri
3. Alkalın yakıt pilleri
4. Erimiş karbonat yakıt pilleri

5. Katı oksit yakıt pilleri
6. Direkt metanol yakıt pilleri

2.1.1 Proton Değişim Membran Yakıt Hücreleri

Proton değişim membran yakıt hücreleri diğer yakıt hücre çeşitleri içinde en çok gelecek vaat eden gruptur. Bu yakıt hücrelerine özellikle otomotiv sektöründen büyük talep gelmiştir. Yüksek güç yoğunluğuna sahip olmaları ve düşük sıcaklıklarda çalışıp hızlı bir şekilde bu sıcaklık değerine ulaşmaları proton değişim membran yakıt hücrelerini cazip hale getirmektedir.

Bu sistemlerde proton geçirgen polimerik membran elektrolit olarak kullanılmaktadır. Kullanılan membranlar yaklaşık 50µm kalınlığındadır. Elektrot reaksiyonları asidik yakıt hücre sistemlerindeki gibidir. Katalizör olarak Pt içeren karbon elektrotlar proton değiştirici membranın iki yüzeyine preslenmiştir. Bir diğer yaklaşım ise hidrojeni difüzeleyen ve diğer gazların geçişine izin vermeyen paladyum ya da paladyum-gümüş membranların kullanılmasıdır. Proton değişim membran yakıt hücrelerinin çalışma sıcaklığı yaklaşık olarak 80-100°C'dir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: PEM Yakıt Hücresi Yapısı

(PEM) Yakıt hücresi çalışma mekanizması suyun elektrolizinin tam tersidir. Proton değişim membran yakıt hücrelerinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:

Anot reaksiyonu



Katot reaksiyonu



Toplam Hücre reaksiyonu

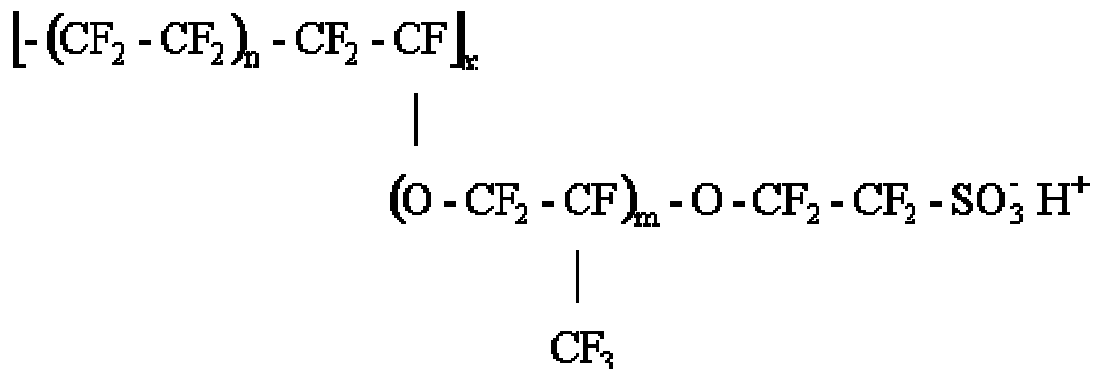


Şeklinde gerçekleşir. Bu reaksiyon sonucunda elektrik, su ve bir miktar ısı açığa çıkar. Açığa çıkan bu ısı miktarı evsel veya herhangi bir uygulama için kullanılarak yakıt hücresinden elde edilen toplam verim arttırılabilir.

2.1.2 Yakıt Hücresi Parçaları

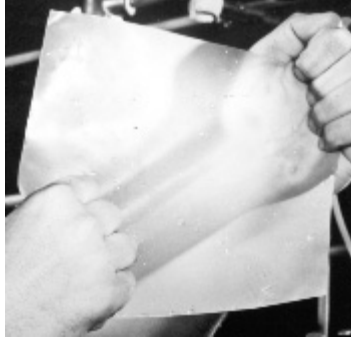
2.1.2.1 Membran

Normalde yakıt hücrelerindeki elektrolit, sıvı yapıdadır, fakat proton değişim membran yakıt hücrelerindeki elektrolit ise asit iyonik polimerik bir membrandır. Bu yapıdaki ilk membran Du Pont de Nemours şirketi tarafından yapılmış ve referans model olarak kabul edilmiştir. Referans olarak kabul edilen bu ilk membran Nafiondur (Şekil 2.2, 2.3). Temel polimer olan polietilene flor takılarak değiştirilmiş ve hidrojen için kullanılır hale getirilmiştir. Oluşturulan bu yeni polimere tetrafloroetilen ya da Teflon denilmektedir. Nafionun kimyasal ve fiziksel olarak direnç göstermesini sağlayan flor ve karbon arasındaki güçlü bağlardır. Nafionun bir diğer önemli özelliği de hidrofobik olmasıdır, böylece elektrot yüzeyine suyun gelmesini engeller. Nafiona sülfolama işlemi ile hidrofilik özelliği yüksek olan sülfirik asit gruplarının takılması sonucunda ortamdaki suyun absorplanması sağlanır.



Şekil 2.2: Nafion Membran Yapısı

Bu tip elektrolitlerde, negatif yüklü iyonlar membran yapısı içinde tutulurlar ve sadece pozitif yüklü iyonlar membran sayesinde anottan katoda geçebilirler. Böylelikle iyonların hareketi elektrik akımını meydana getiren elektronların hareketinin oluşmasına neden olur. [1]



Şekil 2.3: Nafion Membran

Membranın iyonik iletkenliği ortamın sıcaklığına, asidik grupların konsantrasyonuna ve membranın hidratlaşmasına bağlıdır.

Membranın bir başka özelliği ise, reaksiyon boyunca oluşan gazları birbirinden ayırmaktır. Bu tip membranların kullanılmasıdaki dezavantaj ise reaksiyon sıcaklığı sırasında nem kaybına uğramasıdır. 90°C'nin üstündeki sıcaklıklarda membran kendisi için gerekli olan suyu yapısında tutamaz ve bu yüzden uygun proton göçü sağlanamaz.

Günümüzde reaksiyon sıcaklığını 160-180°C'ye çıkarmak için deneyler yapılmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının 160-180°C'ye ulaşması ile elektrotların platin katalizör aktivitelerinin artması sağlanacak ve anotun karbonmonoksit tarafından zehirlenmesi engellenecektir. Ayrıca reaksiyonun yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi de termal verimin geliştirilmesini sağlayacaktır.

2.1.2.2 Elektrotlar ve Katalizör Destek Malzemeleri

Elektrotlar, hidrojen ayrışması sırasında elektrolit vasıtasıyla proton transferi yapabilmeleri için birbirlerine çok yakın olmalıdırlar. Proton değişim membran yakıt hücrelerinde elektrotlar değerli metallerden özellikle de platinden yapılır. Elektrotların üzerine çok ince bir şekilde aktif karbon (karbon tekstil veya karbon

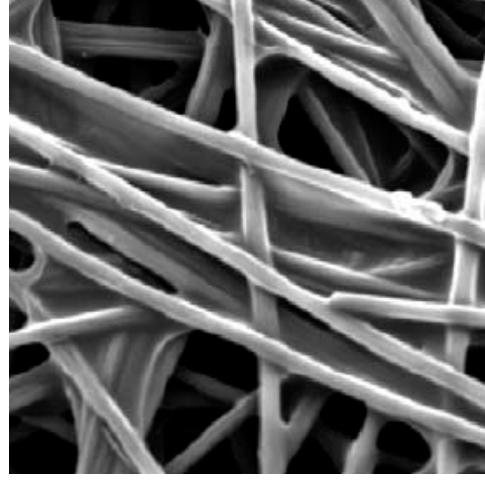
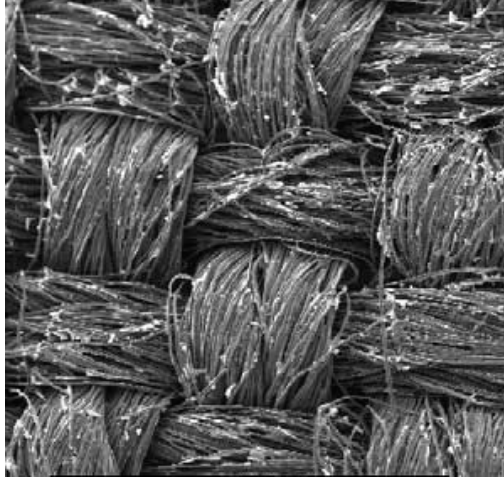
kağıt, gaz difüzyon tabakaları) eklenerek yüzey alanı genişletilmiş olur ve böylelikle büyük oranda platin yüzey alanı reaktanlarla temasa geçer.

Karbon kağıtlar (Şekil 2.4 ve 2.6) genelde elektrotlarda destek malzemesi olarak kullanılmaktadırlar. Yakıt hücrelerinde membranla grafit plakaların arasına yerleştirilmektedir. Gözenekli bir yapıda olduğundan gazların gözeneklerden geçerek katalizör tabakasına ulaşmasını sağlamaktadırlar. Elektriksel iletkenliğe sahiptirler ve böylece yakıt hücrelerinde grafit tabakayla diğer parçalar arasında elektriği iletmektedirler. Karbon kağıtların teflonize edilmiş ve edilmemiş olmak üzere iki çeşitleri vardır. İşlenmiş olanları hidrofobiktir ve doğrudan elektrot hazırlanmasına uygundur.



Şekil 2.4: Karbon kağıt

Karbon kumaşlar zıt iki yönde yönlendirilmiş karbon lifler içeren tekstil malzemelerdir (Şekil 2.5). Elektrotların hazırlanmasında destek malzemesi olarak kullanılırlar. Yüksek yüzey alanı/hacim oranına sahiptirler. İyi iletkenler ve maliyetleri düşüktür. Karbon kumaşların teflonize edilmiş ve edilmemiş olanları bulunmaktadır. Teflonize (PTFE) olanlarında karbon kısmı elektrokatalizörün iletkenliğini, PTFE ise reaktan ve ürünlerin elektrot yapısına difüzyonları için gözeneklerin hidrofobik özelliğini sağlamaktadır.



Şekil 2.5: Karbon tekstil– 1500x1500µm **Şekil 2.6:** Karbon kağıt– 400x 400µm

Karbon tozu VulcanXC-72 (Cabot Corp.) elektrostatik ve antistatik uygulamalarda kullanılan bir çeşit katalizör destek malzemesidir. Karmaşık bir yapıya sahip olan Vulcan XC-72'nin eriyip de kaynaşmış gibi bir “zincir-gibi” bir görünümü vardır.

Elmas tozları (Alit Co.) destek malzemeleri olarak yüksek mekanik kuvvete ve asidik ortamları inertleştirme özelliklerine sahiptirler. İyileştirme aşamaları için nanometrelerden 1000 mikrometrelere kadar her boyutta bulunabilmektedirler. Ayrıca ayırma ve saflaştırma aşamalarındaki seçiciliğin artırılmasıyla elmas tozunun yüzeyinin kimyasal kompozisyonunun kontrol edilebilmesi mümkündür. Pratik olarak iyileştirilebilmektedir.[2]

Gaz difüzyon tabaklarının elektrotların performansı üzerine çok büyük etkileri vardır. Bu tabakalar gözenekli elektrotlar için yapısal destek sağlarlar, reaktanların diğer tabakalara dağılmasında akım toplayıcısı olarak görev alırlar ve ayrıca gaz difüzyon tabakalarının PEM yakıt hücrelerinde meydana gelen nem kaybı probleminin çözümüne etkisi çok büyüktür. Uygun gaz difüzyon tabaka maddesinin seçimi yakıt hücrelerinde çok yüksek performansa ulaşılmasını sağlamaktadır.

PEM yakıt hücrelerinde elektrotları birbirine bağlamak için farklı metotlar vardır. Elektrotlar özel tekniklerle gaz difüzyon tabakalarına bağlanır daha sonra bu gaz difüzyon tabakaları da membranın her iki yüzüne monte edilir ya da elektrotlar doğrudan sürme, spreyleme veya üzerine işleme prosesleriyle membrana bağlanırlar (Şekil 2.7).



Şekil 2.7: Membran elektrot örnekleri

Elektrotlarda polytetrafloroetilen bulundurulur, böylelikle elektrotlar hidrofobik olur ve reaksiyon sırasında oluşan suyun yüzeyden uzaklaştırılması sağlanır, ayrıca polytetrafloroetilen çok ince olan katalizör tabakası için koruyucu bir tabaka oluşturur.

2.1.2.3 Anot

Anotta platin parçacığına ulaşana kadar hidrojen yayılır ve katalizörün de yardımı ile hidrojen molekülü iki tane hidrojen atomuna ayrılır. Her bir hidrojen atomu bir platin atomu ile birleşerek bir elektrona ve bir H^+ protonuna ayrılır. Böylece H^+ protonu membran vasıtasıyla anottan katoda geçer. Anotta gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki gibidir:



2.1.2.4 Katot

Katotta da katalizör olarak platin kullanılır. Reaksiyon mekanizması aşağıda görüldüğü üzere bir çok basamaktan oluşmaktadır.



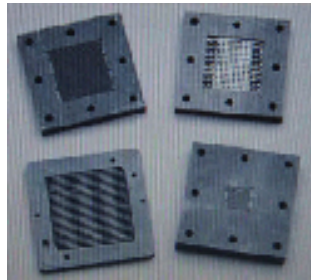


2.1.2.5 Bipolar Tabakalar

Yakıt hücrelerinde kullanılan bipolar tabakalar (Şekil 2.8), elektronların toplanmasını ve anottan bir diğer hücrenin katoduna iletilmesini sağlarlar. Yakıt gazını anot yüzeyine dağıtırken oksijeni de katot üzerine dağıtırlar. Ayrıca soğutucu sıvıyı taşırlar.

Bipolar tabakalar grafitten yapılır. Grafit elektriksel iletkenliği olan bir maddedir. Ayrıca gözenekli bir yapıya ve düşük yoğunluğa sahip olduğu için hafif bir maddedir. Bipolar tabakaların kalın olması ve reaktan gazları ile soğutucu sıvılarını karıştırmaması gerekir ama gözenekli yapıya sahip oldukları için bu durumun sağlanması zorlaşmaktadır. Bir diğer problem ise bipolar tabakaların kolayca kırılabilir olmasıdır. Her bipolar tabaka 2 eşit parçadan oluşmaktadır. Arka parka soğutucu kanallarını içerirken, ön parka reaktan gazların akış alanıdır. Bu iki parka arka arkaya konularak bipolar tabakalar meydana getirilir.

Ayrıca karbon kompozit bipolar tabakalar ve metal bipolar tabakalar vardır. Karbon kompozit bipolar tabakalar, grafit yapısına benzer bir yapıda olan reçinelerden ve karbondan yapılır. Metal tabakalar da iyi iletkenler ve incedirler ama korozyon problemleri vardır.



Şekil 2.8: Bipolar tabakalar

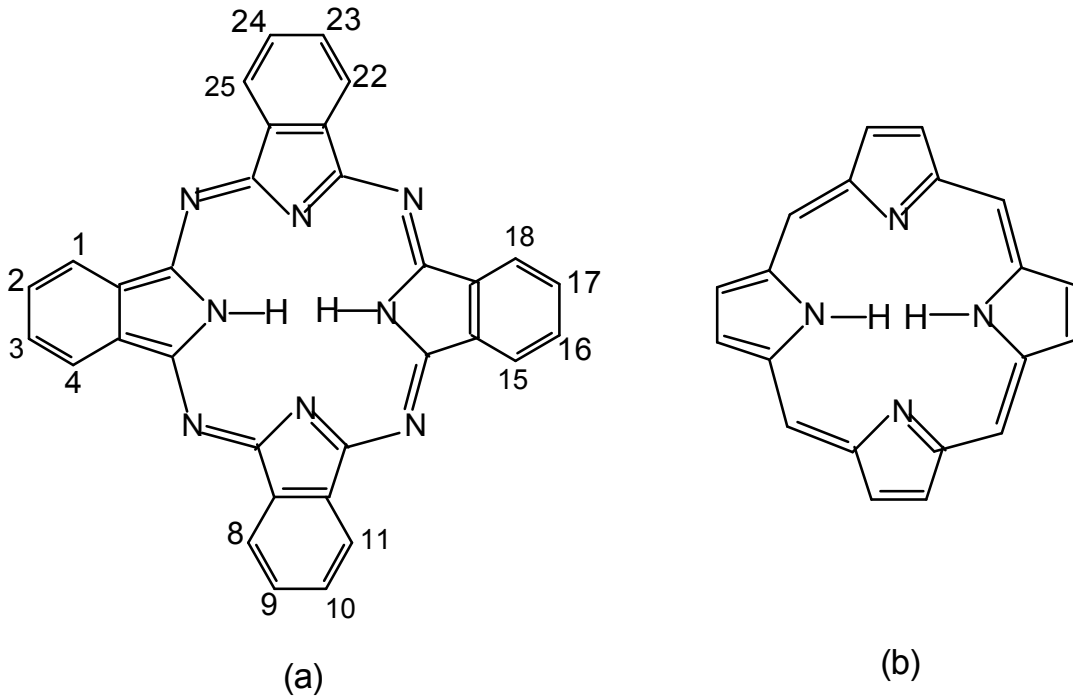
2.1.3 Katalizörler

Katalizörler, kimyasal reaksiyonun olması için gerekli enerji miktarını düşürürler, kendileri ise kimyasal bir değişikliğe uğramazlar. Reaksiyon katalizörün yüzeyinde gerçekleşir. Katalizörler, reaksiyonun büyük bir alanda olmasını büyük verimle ve az enerjiye gereksinim duyarak sağladığı için endüstriyel kimyasal proseslerde paha biçilemez bir değere sahiptirler. Yakıt hücrelerinde seçilen katalizörün yakıtı hidrojene dönüştürme kapasitesi, yakıt pilinin performansını ve verimini doğrudan etkilediğinden bu sistemlerde de katalizörün önemi çok büyüktür. Genel olarak katalizörlerin uzun ömürlü, yüksek verimli ve hücre başına en az miktarda kullanılabilir olması istenmektedir. Katalizörlerde önemli olan unsurların başında aktif merkezler gelmektedir. Bu aktif merkezlerin sayısı ve dağılımı katalizör tepkimekleri için son derece önemlidir. Yakıt hücrelerindeki katalizörlerde yeterli sayıda aktif merkez mevcut olmalı ve bunların sayısı maksimuma ulaşmalıdır. Diğer önemli unsurlar, yüksek elektriksel iletkenlik, iyonomer ile iyi bir etkileşim, gaz geçişi kolaylığı, reaktantlar, ürünler ve elektrolitlerle temasta kararlılıktır. Yakıt hücreleri için katalizör olarak yüksek aktivitelerinden dolayı platin ve platin grup metalleri (PGMs) kullanılmıştır, fakat platin dünyanın en pahalı metalidir. Pahalı olmasından ve karbonmonoksit çıkışında platin katalizörün zehirlenmesinden dolayı yakıt hücreleri için daha uygun katalizörler aranmaktadır.

2.1.3.1 Ftalosiyeninler

Sentetik makro halkalı bir bileşik olan ftalosiyenin ilk kez 1907 yılında Braun ve Tcherniac tarafından ftalimid ve asetik anhidritten yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid üretimi sırasında mavi renkli bir yan ürün olarak ortaya çıkması sonucu elde edilmiştir [3].

Ftalosiyenin birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan dört iminoizoindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. Ftalosiyenin yapısı porfirin sistemine (Şekil 2.9) benzemektedir. Görülen farklar dört benzo ünitesi ve mezo konumunda bulunan dört azot atomudur. Ftalosiyenin tetrabenzotetraazaporfirin olarak da adlandırılır. Porfirin makro halkası gibi ftalosiyenin de düzlemsel 18 π elektronuyla aromatik davranış göstermektedir [4].



Şekil 2.9: Porfirin ve ftalosiyanın yapıları (a)metalsiz ftalosiyanın (b) porfirin

Metalsiz ftalosiyanınlarla yaptığı çalışmalarda Robertson ftalosiyanın molekülünün düzlemsel ve D_{2h} simetrisinde olduğunu göstermiştir. Porfirinlerden farklı olarak tetragonal simetriden bu farklılaşma komşu mezo-azot atomları tarafından oluşturulan açılar arasındaki farklılıktan ortaya çıkmaktadır. 16 üyeli iç makro halkayı oluşturan bağlar porfirinden daha kısadır yani mezo-azot atomları üzerinden gerçekleştirilen köprü bağları önemli ölçüde küçülmüştür. Bağ açılarındaki ve uzunluklarında ki bu azalmalar merkezdeki koordinasyon boşluğunun porfirine göre küçülmesine neden olur.

Ftalosiyanın molekülünün merkezindeki iki hidrojen atomunu periyodik tablonun hemen hemen tüm metal iyonlarıyla yer değiştirmesi sonucu birçok metalli ftalosiyanın sentezlenebilir. Makrosiklik halkada ki $(4n+2)$ kuralına uyan 18 π elektron sistemi morötesi (UV) spektrumda 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyona neden olur. Ftalosiyanın molekülünün periferik konumlarına çeşitli süstituentlerin, makrohalkaların bağlanması ve koordinasyon boşluğuna değişik metallerin eklenmesiyle ftalosiyanınlara farklı özellikler kazandırılabilir. Ftalosiyanınlar bozunmadan süblimleşir ve kolay kristallenirler. Isısal olarak

kararlıdırlar. 400-500 °C'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdırlar.

2.1.3.2 Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Mavi-yeşil boyar madde olarak ftalosiyaninler tekstil alanında, dolmakalem mürekkeplerinde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar.

Özellikle redoks-aktif merkez iyonları bulunan ftalosiyaninler birçok önemli kimyasal reaksiyonu katalizlerler. Bununla birlikte homojen ve heterojen kataliz sistemlerinde ve oksidasyon reaksiyonlarında da katalizör olarak kullanılırlar. Ftalosiyanin türevlerinin elektrokimyasal proseslerde oksijen, karbondioksit ve nitrit oksitin katodik indirgenmesi ve kükürtdioksitin anodik yükseltgenmesinde etkili bir katalizör olarak kullanımı oldukça yaygındır.

Ftalosiyaninler poliaromatik hidrokarbonları adsorplama özelliklerinden dolayı analizlerde kullanılırlar. Aromatik bileşikler ftalosiyaninler üzerine çok iyi şekilde adsorplanır. Bu özellikten faydalanıp kromatografik ayırma yapılır. İyonlaştırıcı radyasyona karşı iyi derecede kararlı olduklarından ftalosiyaninlerin nükleer kimyada da kullanımı vardır.

Fotodinamik tedavi, tümör kontrolü ve tedavisinde önemli bir yöntemdir. Bu yöntemde ftalosiyanin kompleksi fotohissedici olarak kullanılır. Fotohissedici maddenin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok eder.

Ftalosiyaninler ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında azotoksitler gibi gazları ve organik çözücü buharlarını hissederler [5].

Metalli ve metalsiz ftalosiyaninler kullanılarak görünür ışığı tutup kızılötesi ışınları geçiren optik filtreler yapılır. Ayrıca havada bulunan istenmeyen kokuları uzaklaştırıcı filtrelerde, korozyon önleyicilerde, yüksek sıcaklıkta çalışan katı yağlayıcılarda, fotovoltaiik hücrelerde yük ayırmada da kullanılmaktadırlar.

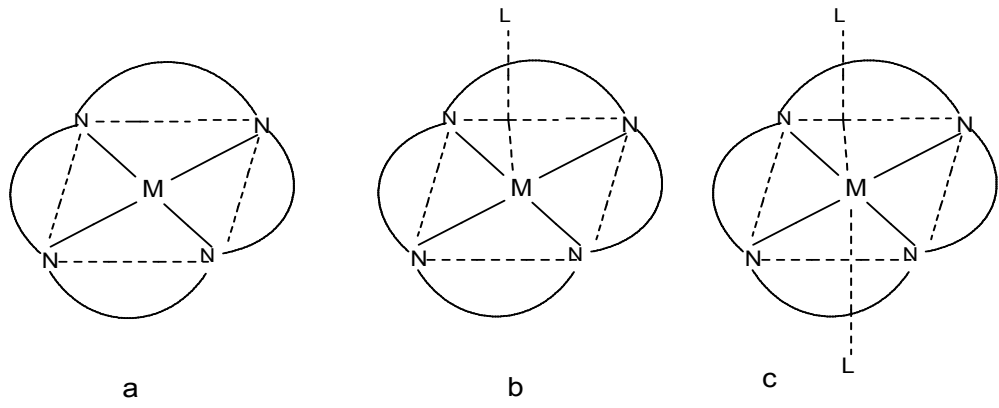
Ftalosiyaninlerin olumlu özelliklerinden biride kuvvetli oksitleyici olmalarıdır. Paketleme malzemelerine, plastik filmler ve kağıt-ftalosiyanin kompleksleri ilave

edilerek et, balık, meyve, sebze ve kesilmiş çiçek gibi malzemelerin saklama zamanları büyük ölçüde arttırılmıştır.

2.1.3.3 Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Metalli ftalosiyanin molekülü D_{4h} simetrisindedir. Çeşitli moleküllerin aksenal olarak metale bağlanmasıyla kare düzlemsel yapı, beş koordinasyonlu piramit yapıya ya da altı koordinasyonlu sistemlere dönüşür (Şekil 2.10).

Ftalosiyanin molekülünün merkez boşluğunun büyüklüğüne uygun olan iyonik yarıçaptaki iki değerlikli geçiş metalleri, moleküle aynı düzlemde yerleşir.



Şekil 2.10: Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısı (a) kare düzlemsel, dört koordinasyonlu, (b) kare piramit, beş koordinasyonlu, (c) oktahedral, altı koordinasyonlu

π elektronlarınca zengin olan ftalosiyanin ligandının rezonans özelliği belirlenmiştir. Sübstitüye olmamış ftalosiyaninlerde benzen halkaları benzonoid yapıdadır. Makrohalkada 18 π -elektron sistemiyle Hückel kuralına göre aromatik yapıdadır. İki proton ya da bir metal iyonu bağlanması makrohalkanın nötralliğini sağlar.

Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına göre çeşitlilik gösterir. Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunun erime noktası yoktur. Yüksek vakumda 500°C'nin üzerinde süblimleşirler. Bazı ftalosiyaninler vakumda 900 °C'de bile kararlıdır.

Ftalosiyanin molekülü dört izoindolin ünitesinden oluşur ve oldukça gergin bir yapıdadır. Sentezleri sırasında ortamda bulunan metal iyonu, yönlendirici (template) etkisi yaptığından metalli ftalosiyanin elde etmek için yürütülen reaksiyonlarda ürün verimi metalsiz ftalosiyaninlere göre daha yüksektir.

Ftalosiyaninlerin kimyasal özelliklerinde merkez atomu büyük rol oynar. Metal iyonunun çapı molekülün merkez boşluğunun çapına uygun ise molekül kararlıdır. Metal iyon çapı 1.35 Å olan boşluk çapından küçük ya da büyük olduğunda ise metal atomları ftalosiyaninlerden kolaylıkla ayrılır.

Metalli ftalosiyaninler elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tiptir. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurlar ve organik çözücülerde çözünürler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol ve su ile reaksiyonu sonucunda metal iyonu ayrılarak metalsiz ftalosiyanin elde edilir.

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara göre daha kararlıdır. Vakumda 400-500 °C'de bozunmadan süblimleşirler. Metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın çok sağlam olması ve bütün molekülün aromatik karakter taşıması yüzünden nitrik asit dışında anorganik asitlerle reaksiyonunda bir değişiklik olmaz. Üç ya da daha yüksek değerlikli metal iyonlarıyla, ftalosiyanin kompleksleri yapıldığında metalin (-2) değerliği ftalosiyanin ile karşılanırken geriye kalan bağlar ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur.

Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyumpermanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktiflerle yükseltgenme ürünü olan ftalimide dönüşürler. Metallik ftalosiyaninler oksidasyon reaksiyonlarında katalizör görevi yaparlar.

2.2 Literatür Çalışmaları

2.2.1 Bazı Ftalosiyaninlerin Yakıt Hücrelerindeki Katalizör Etkisi

Proton değişim membran (PEM) yakıt hücrelerinde, oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kinetik açıdan limitleyici reaksiyondur. Günümüze kadar yapılan çalışmalarda, PEM yakıt hücreleri için genellikle platin ve platin alaşımlarının etkili katalizörler olduğu bulunmuştur [6]. Platin katalizörün yüksek maliyet ve oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna karşı seçiciliğinin az olmasından meydana gelen problemlerinden dolayı oksijenin elektrokatalitik indirgenme reaksiyonu için platin katalizörünün yerine geçebilecek uygun katalizörler aranmaktadır.

Yakıt hücreleri için katalizör olarak kullanılmak amacıyla uzun yıllardan beri metal içeren makrosiklik bileşikler üzerinde araştırmalar yapılmaktadır. Hava elektrotları için ftalosiyanin ve porfirinler gibi geçiş metalli makrosiklik kompleksler katot katalizörü olarak önerilmektedir [7-21]. Bu önerilen katalizörlerin içinde birkaç demir ftalosiyanin [8-11] ve kofasiyal metal diporfirinler [12-14] sudan doğrudan doğruya 4 elektron basamağı ile oksijeni indirgerler. Uygulamalar sırasında gözlemlenen düşük kararlılık ve sentetik zorluklarından dolayı çeşitli problemlerle karşılaşmaktadır. Ohsaka ve arkadaşları ise çalışmalarında ftalosiyaninlerin elektronları geri çeken sübstitüentlerinin oksijenin 2 elektron indirgenmesinde elektrokatalizör görevi gördüğünü kabul etmişlerdir ve bu katalizör sistemini MnOOH ile birlikte incelemişlerdir. Böylelikle bu uygulamada MnOOH ile birlikte yapılan elektrokataliz işleminin oksijen indirgemesi daha büyük bir verimle gerçekleştirdiği ortaya çıkmıştır [22].

Bu yapılan araştırmalarda çoğunlukla makrosiklik bileşiğin merkezindeki metal esas alınarak incelenmiştir ve en etkin olanlarının karbon tozu üzerine absorplanmış, demir ve kobalt içeren ftalosiyanin ve porfirin gibi şelat bileşikler olduğu bulunmuştur [23].

Günümüze kadar birçok maddenin alkalın yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanıldığı görülmüştür ve bunlardan oksijen indirgenmesi reaksiyonu için elektrokatalizör olarak kullanılabilecek aktif bir ısıtılma tabii tutulmamış en uygun maddenin demir ftalosiyanin olduğu bulunmuştur [15, 24, 25].

Isıl işleme tabi tutulmamış metalofthalosiyeninler asidik ortamdaki oksijen indirgeme reaksiyonu sırasında zamanla ve voltametrik çevrimlerle aktivitesinde ve kararlılığında şiddetli bir düşüş gözlenmiştir [26]. Metalofthalosiyeninler oksijen indirgeme reaksiyonuna karşı katalitik kararlılıklarının ve aktivitelerinin artırılması için 500°C de inert atmosfer ortamında ısıtılma tabi tutulmaktadır [27].

Van den Putten ve arkadaşları katalizörün kararlılığını arttırmak için karbon substrat ile makrosiklik halkanın aktif merkezi arasındaki kimyasal bağa sahip olan katalizörün karbon tozu üzerinde piroliz etmişlerdir [28]. Fakat katalizörün aktif merkezi hakkında kesin bir açıklama yapılamamaktadır. Bazı yazarlar, ısıtılma işlem uygulandıktan sonra oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için gerekli aktif kısım olan makrosiklik bileşiklerin merkezlerindeki metalin yok olduğunu savunmaktadırlar [29], diğer bir grup ise metalik iyonun varlığının oksijenin indirgenmesi için gerekli olduğunu iddia etmektedirler [30].

Coutanceau ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, geniş yüzey alanına sahip karbon elektrot (Vulcan XC-72) üzerine yayılmış demir ftalosiyeninler ısıtılma tabi tutmadan doğrudan metanollü yakıt hücrelerindeki oksijen indirgenme reaksiyonuna karşı göstermiş oldukları davranışlarını incelemişlerdir. İlk önce demir ftalosiyeninli karbon elektrodun metanole karşı dayanıklılığı belirlenmiştir. Daha sonra metalofthalosiyeninler oksijene doyurulmuş asit elektrolit ortamındaki degradasyon (bozunma) mekanizmaları IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Alınan sonuçlardan, demir ftalosiyeninler kararlılıklarını arttırmak için gaz difüzyon elektrotları kullanılması gerektiği bulunmuş ve bu gaz difüzyon elektrotlarının asidik elektrolit olarak kullanılan Nafion membranlarına preslenmiş olarak kullanılması gerektiği belirlenmiştir [31].

Birçok metal ftalosiyenin incelenmiş ve sonunda kobalt ftalosiyeninler ve demir ftalosiyeninler oksijenin indirgenme reaksiyonunda diğerlerinden daha iyi bir aktiviteye sahip oldukları anlaşılmıştır [32]. Demir ftalosiyeninler 4 elektron indirgemesi yaparak su meydana getirirlerken, kobalt ftalosiyeninler 2 elektron indirgemesi üzerinden hidrojen peroksit meydana getirirler [15]. Yapılan birçok inceleme sonucunda ftalosiyeninler oksijen indirgeme reaksiyonu sırasında karbon gibi gözenekli bir destek malzemesine gerek duyulduğu belirlenmiştir [15].

Yakın zamanlarda yapılan çalışmalarda elektropolimerizasyon işlemi sırasında elektron iletken polimerlerin ftalosiyeninlerle doplanabileceği görülmektedir [18,33]. El Hourch ve arkadaşları Au/PPy/FeTsPc ve Au/Pani/FeTsPc elektrotlarını hazırlamışlardır ve hazırladıkları bu elektrotların asidik ortamdaki oksijenin elektroredüksiyonunda çok iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu belirlemişlerdir [34].

Coutanceau ve arkadaşları yaptıkları incelemede altın elektrotlar üzerine döngülü voltametri kullanarak kobalt tetrasülfonatoftalosiyenin içeren polipirol filmleri sentezlemişlerdir. Kobalt ftalosiyenin ile modifiye edilmiş polipirol altın elektrotların (Au/PPy/CoTsPc) asit ortamındaki oksijen indirgeme reaksiyonları incelenmiştir. Potansiyelin 0.4 V'tan (RHE) daha büyük olduğu durumlarda mekanizmada 2 tane transfer olan elektronun bulunduğu ve temel ürünün hidrojen peroksit olduğu gözlenirken, potansiyelin 0.4 V'tan (RHE) daha küçük olduğu durumlarda ise oksijen indirgeme reaksiyonu sırasında 4 elektronun transfer olduğu ve temel ürün olarak suyun meydana geldiği belirlenmiştir [35].

Metalftalosiyeninlerin elektrot yüzeyine bağlanmaları sırasında bazı problemler meydana gelir. Oluşturulan elektrotların kararlı ve aktif olması istenmektedir. Fakat çoğu zaman katalizör sadece elektrot yüzeyine absorplanır, iyi bir aktivite verirken düşük kararlılık göstermektedir. Bu yüzden bu tip elektrotları hazırlamak için 3 değişik yöntem kullanılmaktadır.. Bu yöntemlerden biri Murray ve arkadaşları tarafından tarif edilen ve katalizörü porfirin yapısında olan elektrotlar [36], Achar ile arkadaşları [37] ve Li ile arkadaşları [38] tarafından yapılan katalizörü ftalosiyenin olan elektrotlar içindir. İkinci yöntem ise karbon ve metal ftalosiyeninlerin ısıtma işlemi tabi tutularak (piroliz) hazırlanan karışımlarıyla oluşturulan elektrotlar içindir [27,28]. Üçüncü yöntem ise suda çözünebilen bir katalizörün (metal tetrasülfonato ftalosiyenin = MeTsPc) iletken polimer matriks içerisine pirol çözeltisi kullanılarak elektropolimerizasyon işlemi ile yerleştirmektir, böylece polipirol (PPy) filmler [39] ya da anilin çözeltisi kullanılarak polianilin (Pani) filmler oluşturulur. Bu elektrot hazırlama yöntemiyle gözenekli elektron iletken polimer matriksler üzerine yayılmış katalizörler bulunduran aktif ve stabil elektrotlar meydana getirilmektedir [34,35]. Metal tetrasülfonato ftalosiyenin iletken polimer içerisine yerleştirilmesinin oksijenin indirgenme reaksiyonunda makrosiklik bileşiğin aktivitesine bir etkisi

bulunmadığı belirtilmektedir [34,35]. Aynı zamanda bu gibi elektrotların asit ortamında daha kararlı oldukları gözlenmiştir. Lamy ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmalarında, değişik MeTsPc (Me= Co, Fe)/ Polimer (Py ya da PAni) elektrotların oksijen indirgemesindeki davranışlarını incelemeyi ve kıyaslamayı amaçlamışlardır. Böylece metal ftalosiyanınların ve polimerlerin tüm indirgenme reaksiyonuna olan katkıları araştırılmaktadır. Alınan sonuçlara göre, kobalt ftalosiyanın polimer matriks içerisine yerleştirilmesiyle oksijenin indirgenmesinin daha pozitif potansiyellerde olduğu gözlenmiştir. Ayrıca kobalt tetrasulfonato ftalosiyanın yüksek potansiyellerdeki oksijenin indirgenmesinde katalizör etkisinin yüksek olduğu ortaya çıkmıştır [26].

3. DENEYSEL KISIM

3.1 DeneySEL Koşullar ve Kullanılan Cihazlar

Tüm elektrokimyasal ölçümler Voltalab PGZ-402 impedans spektrometrisi ile yapıldı. Tüm reaksiyonlar 5 boyunlu ve 3 elektrotlu bir yarı hücrede gerçekleştirildi. Kimyasal olarak sentezlenen karbon destekli katalizör sistemlerinin katalitik aktivitelerinin ölçülmesinde çalışma elektrodu üzerine iki sınır potansiyel değerinin zamanın lineer fonksiyonu olarak uygulanmasıyla elde edilen döngülü voltametri yöntemi kullanıldı.

3.2 Elektrokimyasal Hücre

Yakıt hücreleri için sentezlenen katalizörlerin incelenmesinde oksijenin indirgenmesi reaksiyonu yaklaşık 50 cm³ kapasiteli, çeşitli sıcaklıklarda çalışabilme amacıyla bir termostata bağlı, çift cidarlı payreks bir hücre gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Bu hücre beş boyunlu olup, ortadaki açıklığa çalışma elektrodu yerleştirildi. Çalışma elektrodunun çevresine de referans elektrot, yardımcı elektrot, gaz giriş ve çıkışları yerleştirildi.



Şekil 3.1. Elektrokimyasal Hücre

3.2.1 Çalışma Elektrodu

Elektrokimyasal reaksiyon bu elektrot üzerinde gerçekleşir (Şekil 3.2). Organik reaksiyonların kinetiği ve mekanizması incelemelerinde kullanılan elektrotlar küre, disk veya levha şeklinde olabilmektedir. Burada önemli olan nokta kullanılan elektrodun çözücü veya çözelti bileşenleri ile reaksiyona girmemesidir.

Sistemde sızdırmazlık sağlanması önemli bir problemdir. Elektrot sistemi içine çözelti kaçması durumunda voltamogramda standart durumdan sapma olur ve istenilen grafik elde edilemez. Bu durumdan kaçınmak amacıyla elektrot portatif hale getirilmiş, teflon ve cam bir muhafaza içine yerleştirilmiştir. Elektrodun bu tarzda montajı sisteme mükemmel bir sızdırmazlık ve taşınabilirlik sağladığı gibi 0-100°C arası sıcaklıklarda çalışma olanağı da sağlamaktadır. Çalışmalarımızda camı karbon elektrotlar çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Çalışma Elektrodu

3.2.2 Referans Elektrot

Çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmemizi sağlayan elektrottur. Hücreden ayrı bir hazne içine konularak tuz köprüsü ile hücreye bağlanmıştır. Çalışmalarımızda kullandığımız referans elektrot Hg/HgCl₂/KCl (NHE 244 mV) elektrottur. . Kalomel yarı-hücreinde elektrot reaksiyonu şöyledir:



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

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

3.2.3 Yardımcı Elektrot

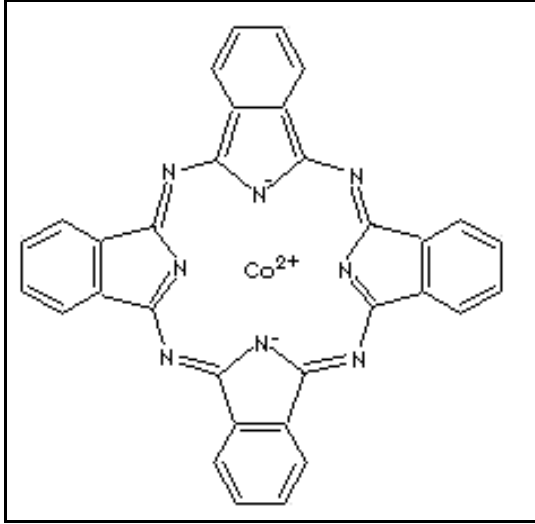
Dış devreden akımın geçmesini sağlayan elektrottur. Ayrıca çalışma elektrodu üzerinde elektrik alanı yığınlarının simetrik olarak dağılmasını sağlar. Tel örgü veya spiral sarma şeklinde olabilmektedir. Yardımcı elektrodun yüzey alanı, çalışma elektrodununkinden büyük olmalıdır. Çalışmalarımızda kafes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

3.3 Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çalışma Koşulları

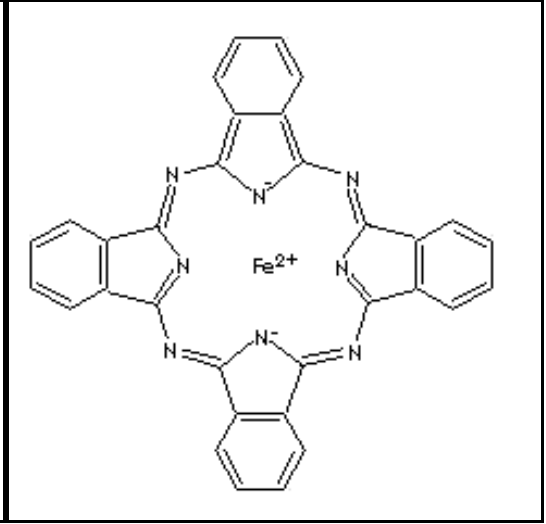
Elektrokataliz reaksiyonunun deneysel çalışmaları sırasında prosesi etkileyebilecek en önemli faktör temizliktir. Kirletici etkenler metalik katalizörlerin yüzeyi üzerine adsorbe olarak aktif merkezleri bloke ederler ve böylece elektrokatalitik aktivite reaksiyon mekanizmasında sapmalara ve hatalara neden olurlar. Bu nedenle çalışmalarda MILLIPORE MILLI-Q sisteminden elde edilmiş, direnç değeri $18 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ olan çift destile su kullanılmıştır.

Karakterizasyon denemeleri saf azot gazı ortamında gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon denemelerinden önce elektrolit 20 dakika saf azot gazı ile doyurulmuştur. Oksijenin indirgenmesi ölçümlerinden önce ise 20 dakika boyunca elektrolit saf oksijen gazı ile doyurulmuştur. Ölçümler esnasında oksijen gazı ile besleme durdurulmuştur. Hücre temizliği denemelerinde ise azot gazı kullanılmıştır. Çalışmaların tümü 0,1 M HClO_4 destek elektroliti varlığında gerçekleştirilmiştir.

Proton değişim membran yakıt hücrelerinde kullanılmak üzere deneysel çalışma da kullanılan, Acros Organics firmasından satın alınmış, sübstitüentsiz kobalt ftalosiyenin ve demir ftalosiyenin maddeleri katalizör olarak denenmiştir (Şekil 3.3-3.4). sübstitüentsiz kobalt ftalosiyenin ve demir ftalosiyenin yalnızca çok derişik sülfürik asit (H_2SO_4) ve Nafion çözeltisi içerisinde çözünmektedir. Kobalt ftalosiyenin ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{CoN}_8$) mor-siyah renkte toz yapıdadır. Molekül ağırlığı 571.46 gr/mol'dür. Demir ftalosiyenin ($\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{FeN}_8$) koyu mor renkte toz yapıdadır. Molekül ağırlığı 568.38 gr/mol'dür.



Şekil 3.3: Kobalt ftalosiyani



Şekil 3.4: Demir ftalosiyani

Destek malzemesi olarak da Vulcan XC-72(Cabot International) kullanılmaktadır.

Derişik sülfürik asit (H_2SO_4) (Merck), kobalt ftalosiyani ve demir ftalosiyani için kullanılmıştır. Renksiz ve kokusuz bir sıvıdır. Molekül ağırlığı 98.078 gr/mol'dür. Erime noktası $10^\circ C$ ve kaynama noktası $338^\circ C$ 'dir. $20^\circ C$ 'deki yoğunluğu 1.84 g/cm^3 'tür. Güçlü koroziv bir maddedir.

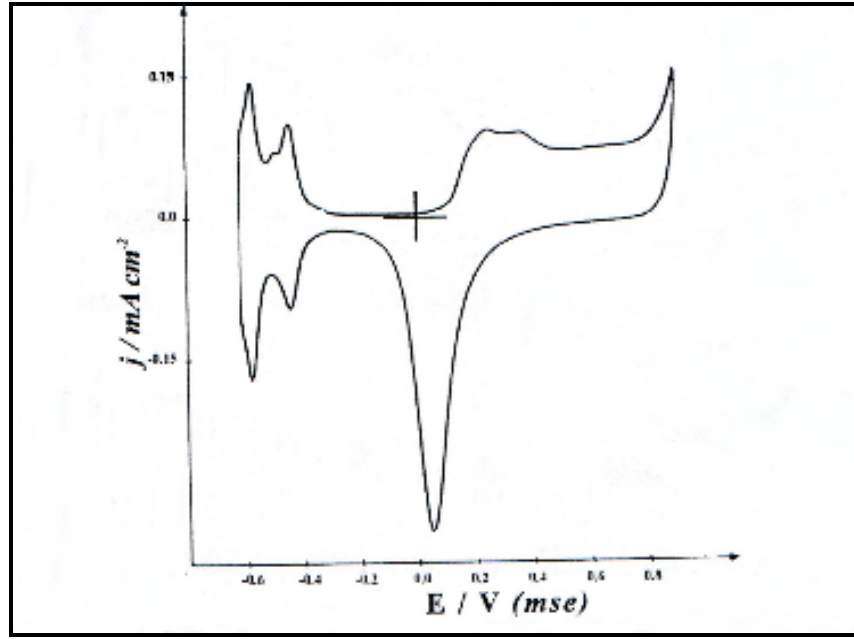
Kobalt ftalosiyani ve demir ftalosiyani katalizörlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri perklorik asit ($HClO_4$) (suprapur, %70, Merck) içeren çözeltide ölçülmüştür. Elektrolit olarak kullanılacak çözeltiler, çift destile su içinde hazırlanmıştır. $HClO_4$ renksiz ve kokusuz bir sıvıdır. Molekül ağırlığı 100.46 gr/mol'dür. Erime noktası $-112.2^\circ C$ ve kaynama noktası $181^\circ C$ 'dir. $22^\circ C$ 'deki yoğunluğu 1.768 g/cm^3 'tür.

Ayrıca 0.1M etanol (C_2H_5OH) çözeltisi içerisinde kobalt ftalosiyani ve demir ftalosiyani katalizörlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktiviteleri ölçülmüştür. Etanol (extrapure, Merck), renksiz ve berrak bir sıvıdır. Molekül ağırlığı 46.068 gr/mol'dür. Erime noktası $-114.3^\circ C$ ve kaynama noktası $78.4^\circ C$ 'dir. $22^\circ C$ 'deki yoğunluğu 0.789 g/cm^3 'tür.

3.3.1 Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Denemelerde deney düzeneğinin temizliğini test etmek amacıyla çalışma elektrodu olarak platin destek elektrot kullanılmıştır. Her denemeden önce Pt elektrodun yüzeyi oksijen-hava alevinin indirgen bölgesinde temizlenmiştir. Daha sonra elektrot önce

kromik asit çözeltisi içinde 5 dakika bekletilip, ardından kaynayan %20'lik HCl çözeltisi içinde 5 dakika tutulmuştur. Tüm deneylerden önce sistemin ve çalışma elektrodunun temizliğini kontrol etmek amacıyla standart Pt voltamogramı destek elektrolit ortamında kaydedilmiştir (Şekil 3.5) [40-46]. Aşağıda Pt elektrotun perklorik asit (HClO₄) ortamında verdiği reaksiyon gösterilmektedir:



Şekil 3.5: Hücrenin temizliğinin test edilmesinde kullanılan Platinin voltamogramı
0,1M HClO₄, $v=100\text{mV.s}^{-1}$

Katalizör denemelerinde çalışma elektrodu olarak camısı karbon kullanılmıştır. Bağlantı kısımları elektrolit çözeltisinden etkilenmeyecek şekilde teflon bantlar ile sarılmıştır. Camısı karbon elektrodun yüzeyini temizlemek için farklı boyutlarda alümina (Al₂O₃) tozları kullanılmıştır. 3 farklı boyuttaki alümina tozları farklı keçeler üzerine az miktarlarda koyulup, çift destile su ile keçeler ıslatılmıştır. Camısı karbon elektrot, boyutu büyük olan tozdan küçüğüne doğru dairesel hareketlerle, keçelere sürtülerek temizlenmiştir. Temizlenen elektrot önce çift destile suyun içerisinde daha sonra da saf etanol içerisinde ultrasonik banyoda 15 dakika bekletilmiştir. Katalizörler, camısı karbon elektrot yüzeyine, karbon destek malzemeleri ile

mürekkep haline getirilip sürülmüştür. Çalışma elektrodunun geometrik yüzeyi $0,07 \text{ cm}^2$ 'dir.

3.3.2 Vulcan XC-72 Karbon Tozu Destekli Mürekkebin Hazırlanması ve Katalizörün Camsı Karbon Yüzeyine Sürülmesi

Deneysel çalışmalarımızda, proton değişim membran yakıt hücrelerinde katalizör olarak kullanılmak üzere kobalt ftalosiyanin ve Vulcan XC-72 karbon tozu kullanılarak %1.5 ve %2.5 kobalt metali içerecek şekilde katalizörler elde edilmiştir. Belirli miktarda kobalt ftalosiyanin derişik sülfürik asit (H_2SO_4) içerisinde çözülür ve ultrasonik banyoda karıştırılır. Sonra uygun miktarda Vulcan XC-72 karbon tozu kobalt ftalosiyanine eklenerek ultrasonik banyoda karıştırma işlemine devam edilir. Daha sonra bu karışımın üzerine soğuk çift destile su konarak çöktürülür ve çökme işleminin ardından 6 saat daha karıştırıldıktan sonra filtre edilir ve bol çift destile su ile yıkanır. Filtre edilen madde etüvde 75°C 'de 8 ile 12 saat kurutulur [47]. Demir ftalosiyanin ve Vulcan XC-72 karbon tozu kullanılarak %1.5 ve %2.5 demir metali içeren katalizörler yukarıda prosedüre göre hazırlanmıştır. Katalizör olarak kullanılmak üzere hazırlanan bu maddelerden belirli bir miktarda alınıp Nafion çözeltisi ve polivinilpirolidon (PVP) çözeltisi ile karıştırılarak 15 dakika ultrasonik banyoda bekletilir. Elde edilen mürekkep çalışma elektrodunun geometrik yüzeyi oranında alınarak bir mikropipet yardımıyla camsı karbon elektrot yüzeyine uygulanır ve kurutulur [48-52]. Daha sonra bir hücre içinde, çalışma elektrodu olarak hazırlanan mürekkepli camsı karbon elektrodun oksijenin indirgenmesi reaksiyonu aktivitesi incelenmiştir.

3.4 Spektroskopik Ölçümler

3.4.1 SEM ve EDAX Ölçümleri

PEM yakıt hücrelerinde oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda katot katalizörü olarak kullanılmak üzere farklı oranlarda metal içerecek şekilde hazırlanan kobalt ve demir ftalosiyanin / Vulcan XC-72 katalizör sistemlerinin SEM ve EDAX ölçümleri aseton ve nafion çözücülerinde farklı oranlarda büyültmeler kullanılarak "Jeol JSM-T330 Scanning Microscope" ile yapılmıştır.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 Farklı Oranlarda Metal İçeren Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Katalizör Sistemlerinde Sıcaklığın Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyonuna Etkisi

Sıcaklığın oksijenin indirgenmesi reaksiyonuna etkisi 25⁰C ile 75⁰C arasındaki sıcaklıklarda incelenmiştir.

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

$$\frac{\delta \log i}{\delta \frac{1}{T}} = \frac{\Delta H^*}{2,303.R}$$

(4.1)

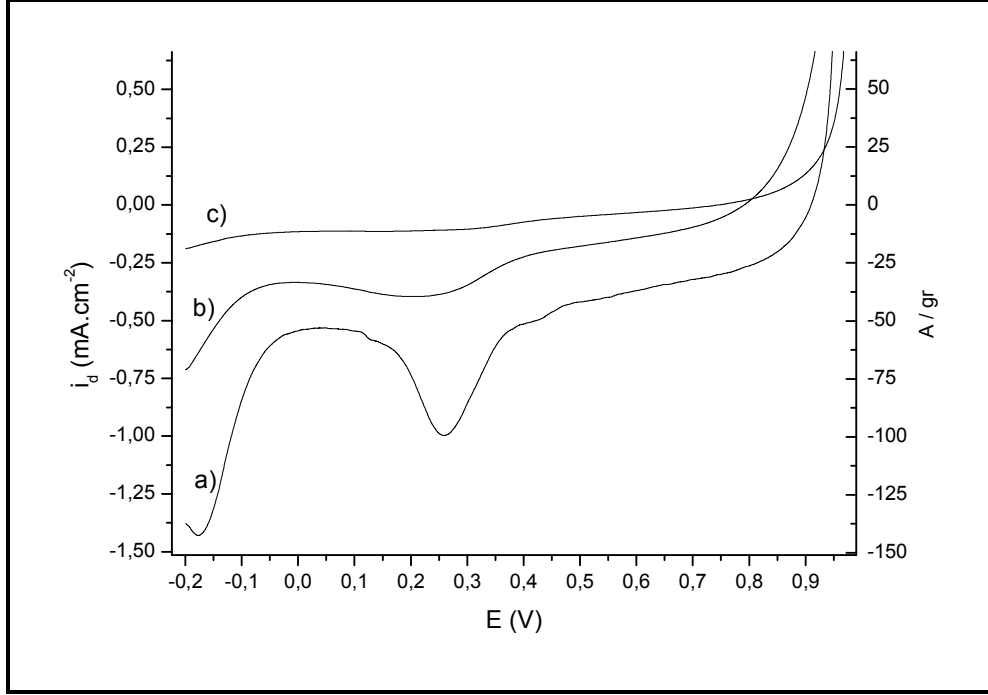
Burada

ΔH^* : aktivasyon enerjisi (j. mol⁻¹)

R : gaz sabiti; 8.314 j. mol⁻¹.K⁻¹

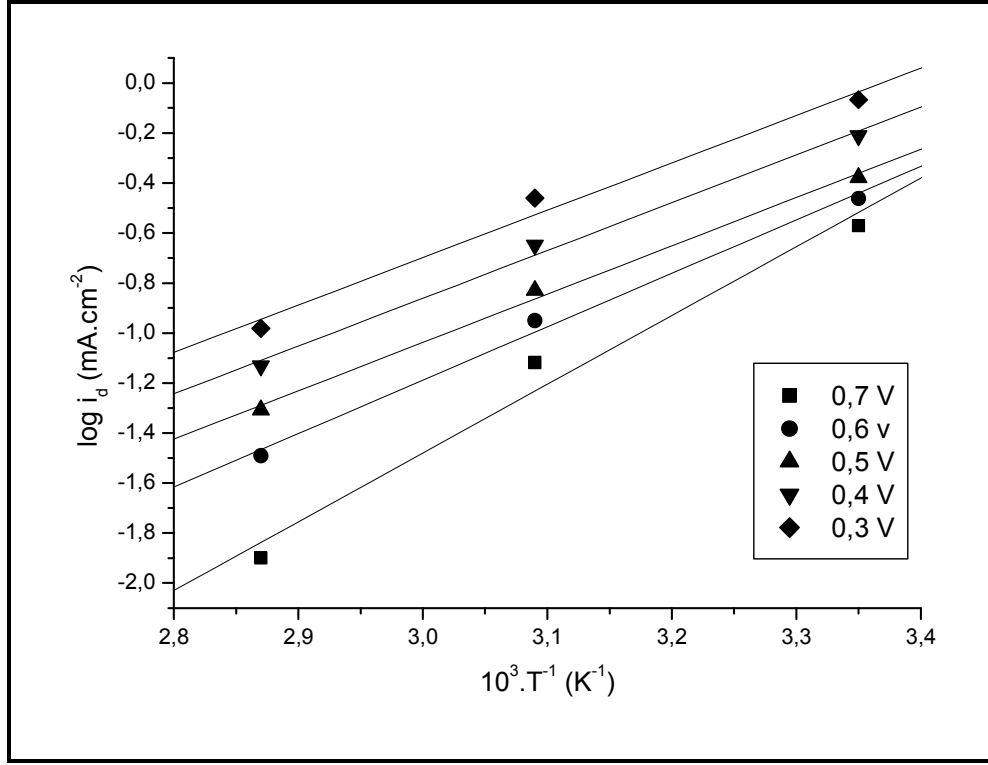
T : sıcaklık (K)

4.1.1 Asidik Ortamda %1.5 Co Metali İçeren Kobalt Ftalosiyenin-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.1: %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijeni indirgemesi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹ a) 25⁰C, b) 50⁰C, c) 75⁰C

%1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin oksijen ortamında 0,1M HClO₄ içinde 20 mV.s⁻¹ tarama hızı ile yapılan incelemelerde 25⁰C sıcaklıkta -1,38 mA.cm⁻², 50⁰C sıcaklıkta -0,70 mA.cm⁻², 75⁰C sıcaklıkta -0,18 mA.cm⁻², akım değerleri gözlenmiştir. Şekil 4.1'de gözlemlendiği üzere katalizörünün aktivitesi 50⁰C sıcaklıkta azalmaktadır. Kobalt ftalosiyenin 25⁰C'den sonraki sıcaklıklarda degrade olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.2: %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklıkla değişimi incelenmek üzere sıcaklığa karşı log akım yoğunluğu grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.2).

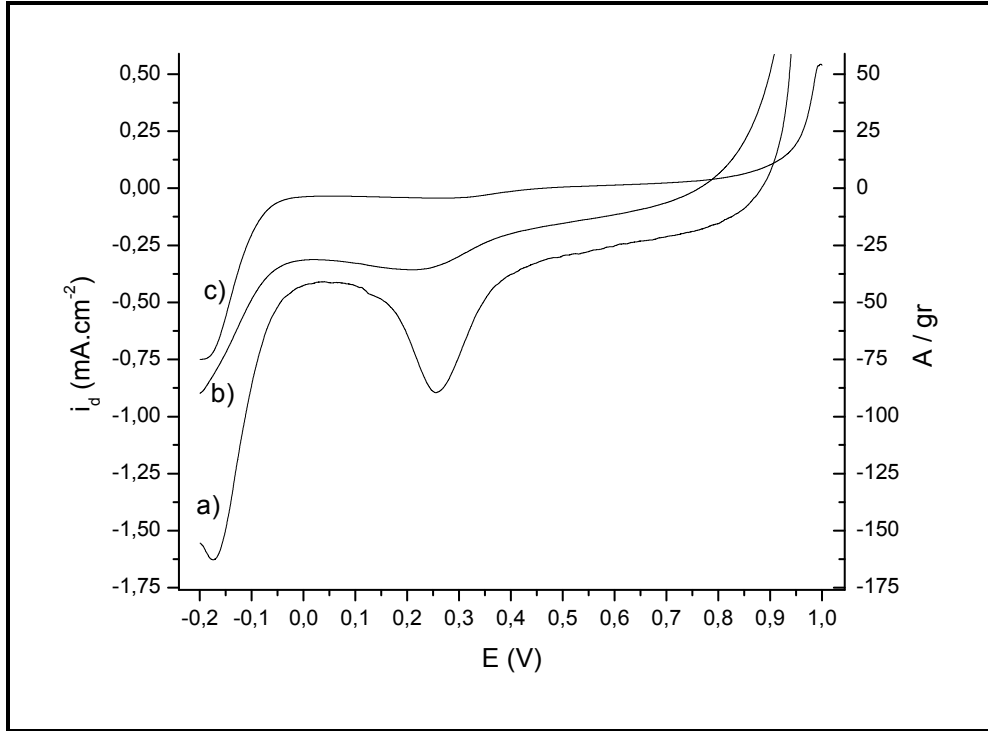
Tablo 4.1: %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
($\delta \log i / \delta (1/T)$)	2,7489	2,1361	1,9317	1,9110	1,8938
ΔH^* (j. mol ⁻¹)	52,6336	40,9002	36,9865	36,5902	36,2608

Tablo 4.1 'deki değerler eşitlik 4.1 kullanılarak, Şekil 4.2'den elde edilmiştir. Tablo 4.1'deki değerler incelendiğinde %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde ΔH^*

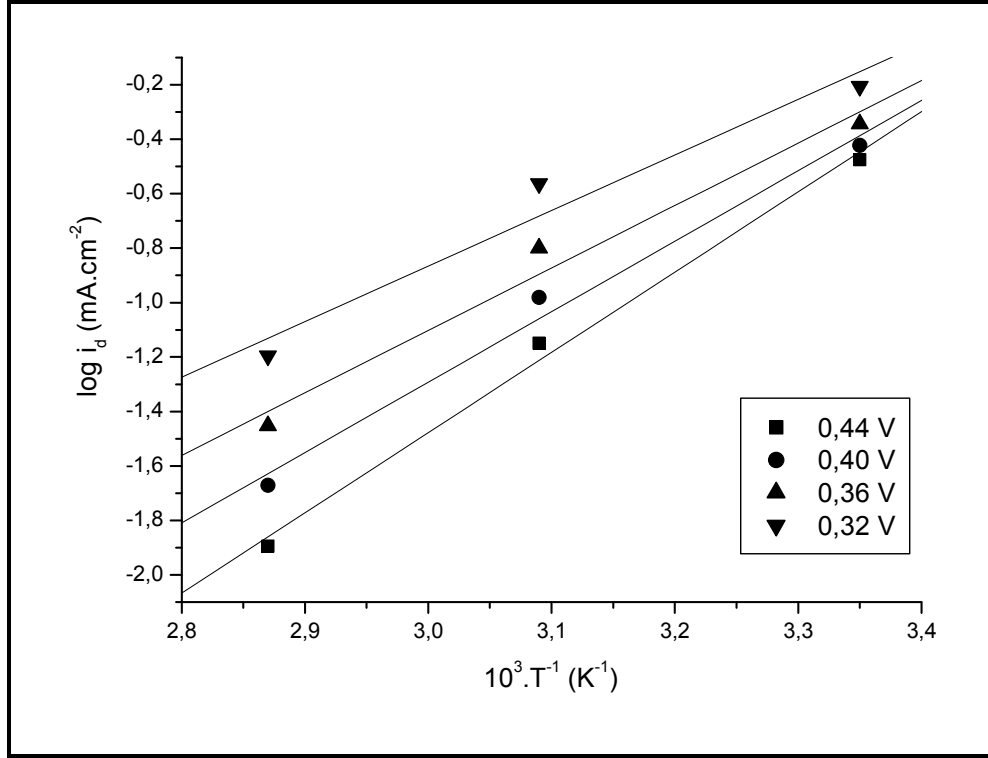
değerlerinin potansiyelin fonksiyonu olarak azalması burada elektron transferi kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir.

4.1.2 Etanol Varlığında %1.5 Co Metali İçeren Kobalt Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.3: %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi. 0,1M EtOH + 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹ a) 25⁰C, b) 50⁰C, c) 75⁰C

%1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin oksijen ortamında etanol varlığında 20 mV.s⁻¹ tarama hızı ile yapılan incelemelerde 25⁰C sıcaklıkta -1,56 mA.cm⁻², 50⁰C sıcaklıkta -0,88 mA.cm⁻², 75⁰C sıcaklıkta 0,75 mA.cm⁻², akım değerleri gözlenmiştir. Şekil 4.3'te gözlemlendiği üzere katalizörünün aktivitesi 50⁰C sıcaklıkta azalmaktadır. Kobalt ftalosiyanınin 25⁰C'den sonraki sıcaklıklarda degrade olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.4: %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M EtOH + 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklıkla değişimi incelenmek üzere sıcaklığa karşı log akım yoğunluğu grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.4).

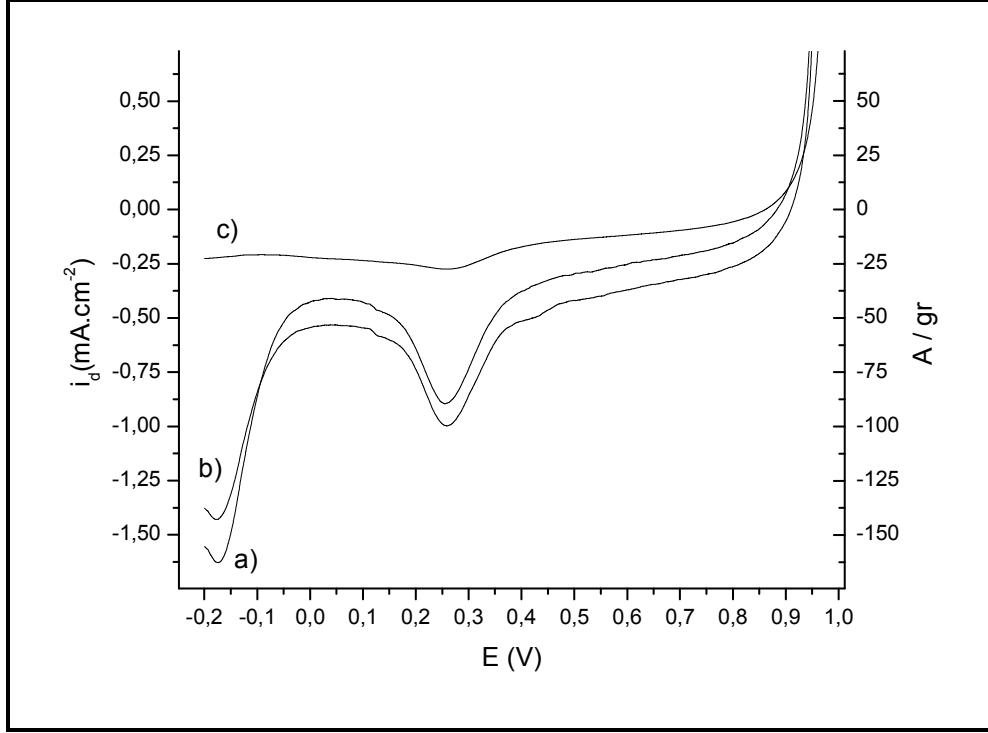
Tablo 4.2. %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	0,44	0,40	0,36	0,32
($\delta \log i / \delta (1/T)$)	2,9463	2,5866	2,2932	2,0406
ΔH^* (j. mol ⁻¹)	56,4132	49,5260	43,9082	39,0716

Tablo 4.2'deki değerler eşitlik 4.1 kullanılarak, Şekil 4.4'den elde edilmiştir. Tablo 4.2'deki değerler incelendiğinde %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde ΔH^*

değerlerinin potansiyelin fonksiyonu olarak azalması burada elektron transferi kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir.

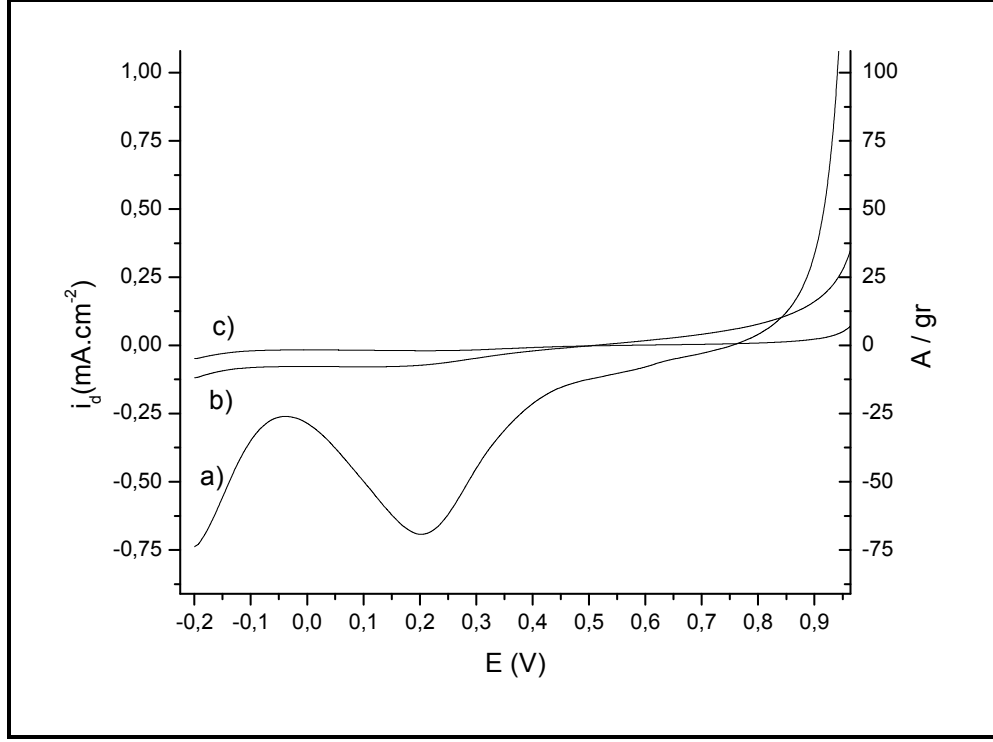
4.1.3 %1.5 Co Metali İçeren Kobalt Ftalosiyanin-Vulcan XC-72 Katalizör Sisteminin Farklı Ortamlardaki Karakterizasyonu



Şekil 4.5: %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin farklı ortamlardaki karakterizasyonu, 20mV.s^{-1} , 25°C a) etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi. $0,1\text{M EtOH} + 0,1\text{ M HClO}_4$, b) asidik ortamda oksijeni indirgemesi. $0,1\text{ M HClO}_4$, c) asidik ortamda azot gazı (N_2) varlığındaki karakterizasyonu. $0,1\text{ M HClO}_4$.

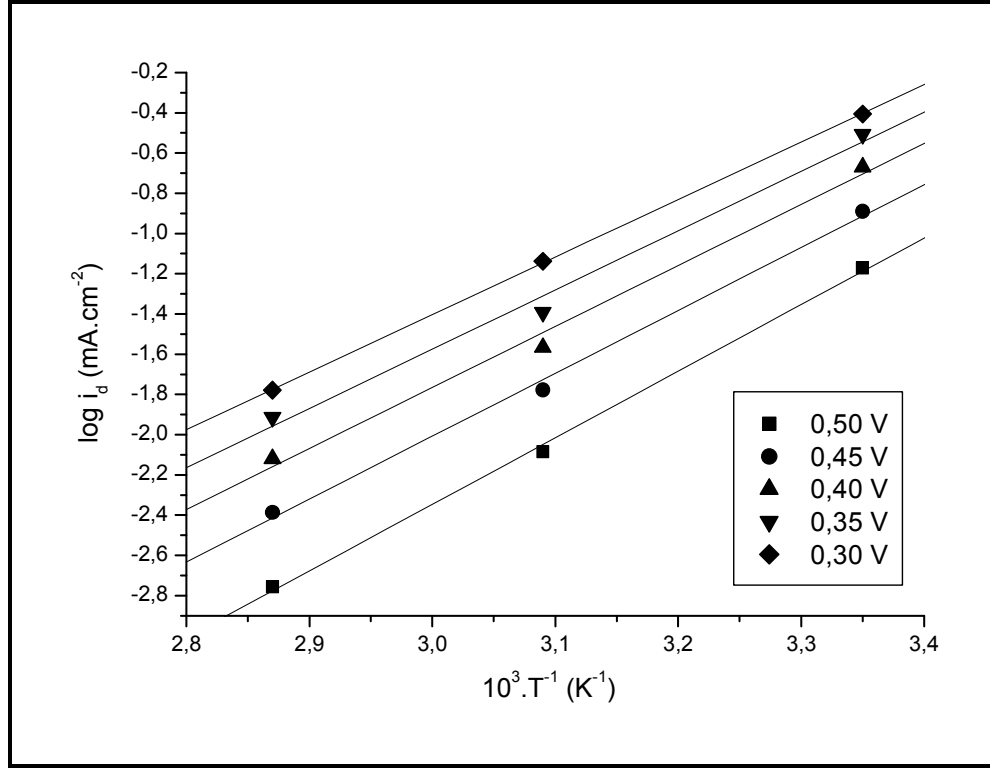
%1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sistemi farklı ortamlarda incelenmiştir (Şekil 4.5). Katalizör sisteminin elektrokatalitik aktivitesinin, ortam oksijenle doyurulduktan sonra arttığı gözlemlenmiştir. Etanol varlığındaki katalizör sisteminin oksijeni indirgeme reaksiyonu için en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.4 Asidik Ortamda %2.5 Co Metali İçeren Kobalt Ftalosiyenin-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.6: %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijeni indirgemesi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹ a) 25⁰C, b) 50⁰C, c) 75⁰C

%2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin oksijen ortamında 0,1M HClO₄ içinde 20 mV.s⁻¹ tarama hızı ile yapılan incelemelerde 25⁰C sıcaklıkta -0,74 mA.cm⁻², 50⁰C sıcaklıkta -0,12 mA.cm⁻², 75⁰C sıcaklıkta -0,04 mA.cm⁻², akım değerleri gözlenmiştir. Şekil 4.6'da gözlemlendiği üzere katalizörünün aktivitesi 50⁰C sıcaklıkta azalmaktadır. Kobalt ftalosiyenin 25⁰C'den sonraki sıcaklıklarda degrade olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.7: %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklıkla değişimi incelenmek üzere sıcaklığa karşı log akım yoğunluğu grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.7).

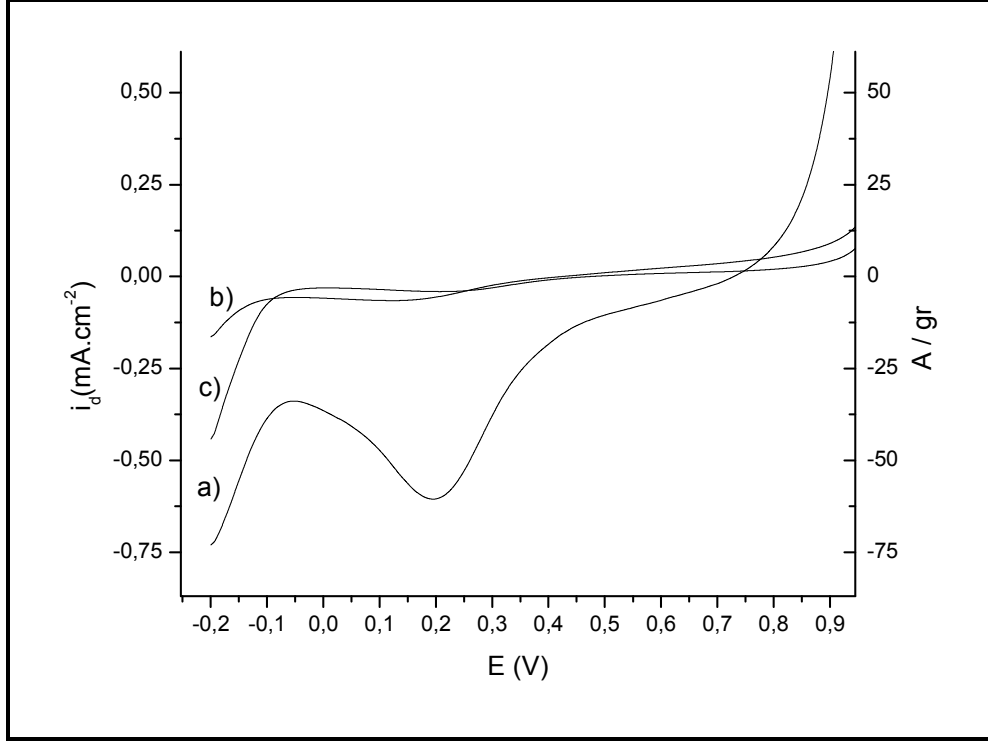
Tablo 4.3. %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	0,50	0,45	0,40	0,35	0,30
($\delta \log i / \delta (1/T)$)	3,3091	3,1262	3,0334	2,9463	2,8590
ΔH^* (j. mol ⁻¹)	63,3598	59,8578	58,0809	56,4132	54,7417

Tablo 4.3 ‘deki değerler eşiklik 4.1 kullanılarak Şekil 4.7‘den elde edilmiştir. Tablo 4.3‘deki değerler incelendiğinde %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde ΔH^*

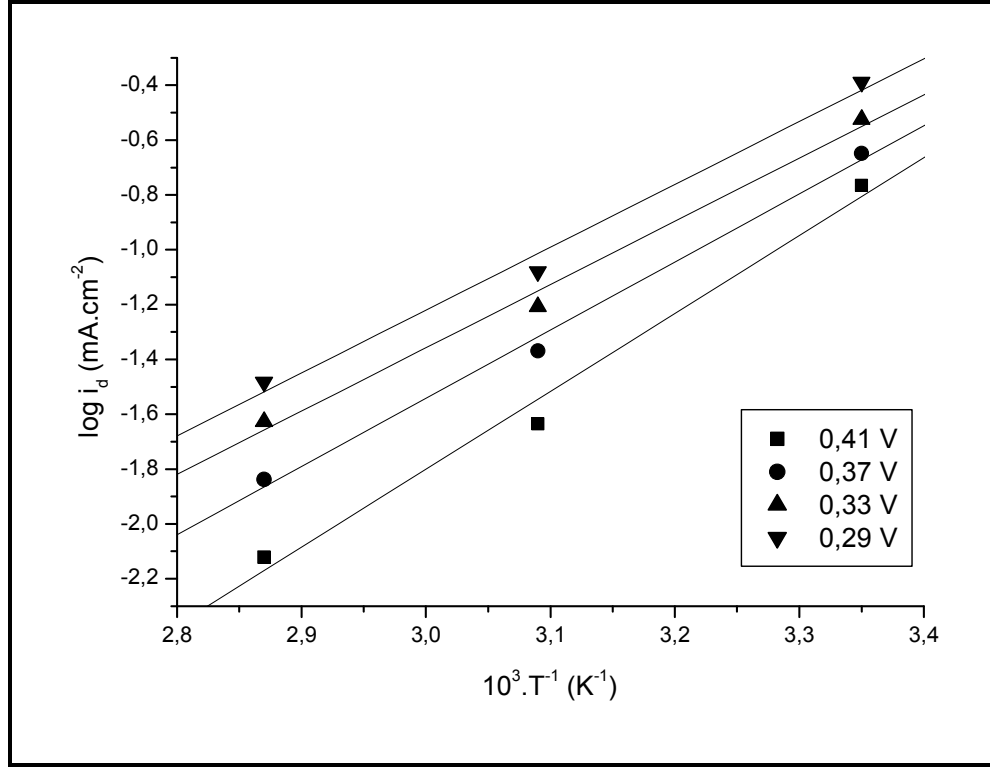
değerlerinin potansiyelin fonksiyonu olarak azalması burada elektron transferi kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir.

4.1.5 Etanol Varlığında %2.5 Co Metali İçeren Kobalt Ftalosiyanin-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.8: %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi. 0,1M EtOH + 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹ a) 25⁰C, b) 50⁰C, c) 75⁰C

%2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin oksijen ortamında etanol varlığında 20 mV.s⁻¹ tarama hızı ile yapılan incelemelerde 25⁰C sıcaklıkta -0,72 mA.cm⁻², 50⁰C sıcaklıkta -0,16 mA.cm⁻², 75⁰C sıcaklıkta -0,43 mA.cm⁻², akım değerleri gözlenmiştir. Şekil 4.8’de gözlemlendiği üzere katalizörünün aktivitesi 50⁰C sıcaklıkta azalmaktadır fakat 75⁰C’de aktivitenin arttığı gözlenmiştir ama 25⁰C’deki akım değerine ulaşamamıştır. Kobalt ftalosiyaninin 25⁰C’den sonraki sıcaklıklarda degrade olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.9: %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M EtOH + 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklıkla değişimi incelenmek üzere sıcaklığa karşı log akım yoğunluğu grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.9).

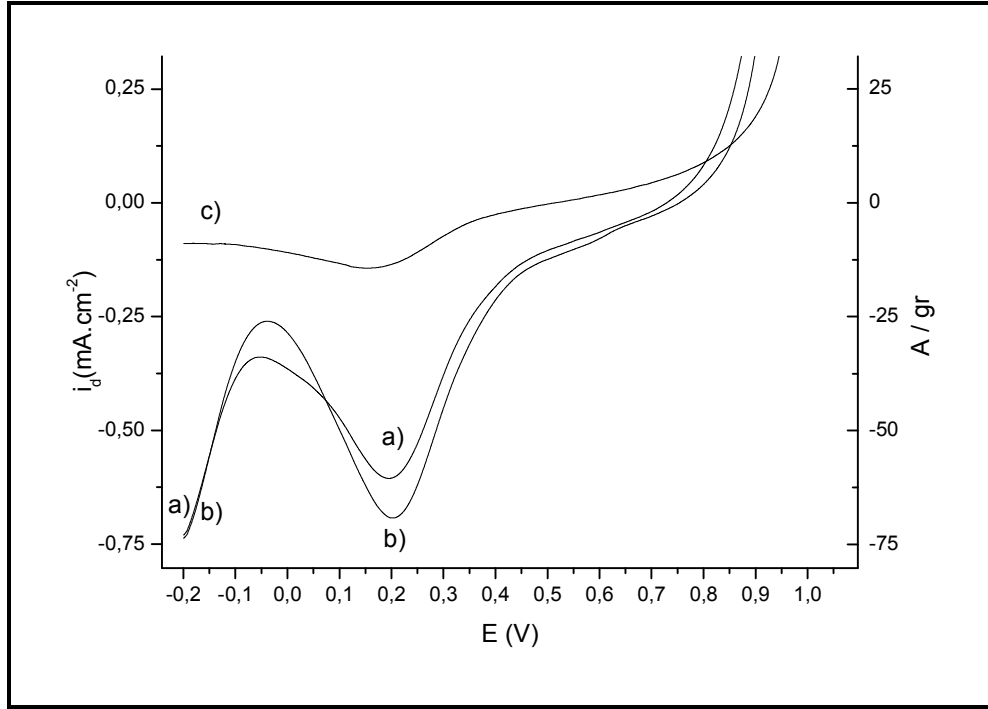
Tablo 4.4. %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	0,41	0,37	0,33	0,29
($\delta \log i / \delta (1/T)$)	2,8417	2,4858	2,3070	2,2919
ΔH^* (j. mol ⁻¹)	54,4104	47,5960	44,1724	43,8833

Tablo 4.4'deki değerler eşitlik 4.1 kullanılarak Şekil 4.9'dan elde edilmiştir. Tablo 4.4'deki değerler incelendiğinde %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde ΔH^*

değerlerinin potansiyelin fonksiyonu olarak azalması burada elektron transferi kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir.

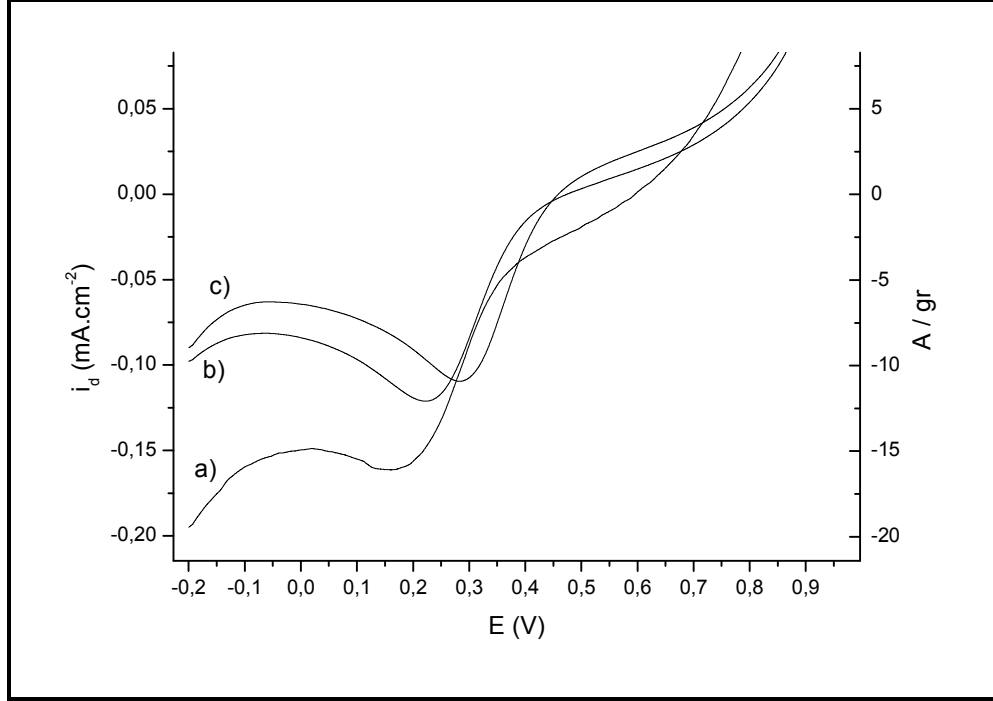
4.1.6 %2.5 Co Metali İçeren Kobalt Ftalosiyanin-Vulcan XC-72 Katalizör Sisteminin Farklı Ortamlardaki Karakterizasyonu



Şekil 4.10: %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin farklı ortamlardaki karakterizasyonu, 20mV.s^{-1} , 25°C a) etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi. $0,1\text{M EtOH} + 0,1\text{ M HClO}_4$, b) asidik ortamda oksijeni indirgemesi. $0,1\text{ M HClO}_4$, c) asidik ortamda azot gazı (N_2) varlığındaki karakterizasyonu. $0,1\text{ M HClO}_4$.

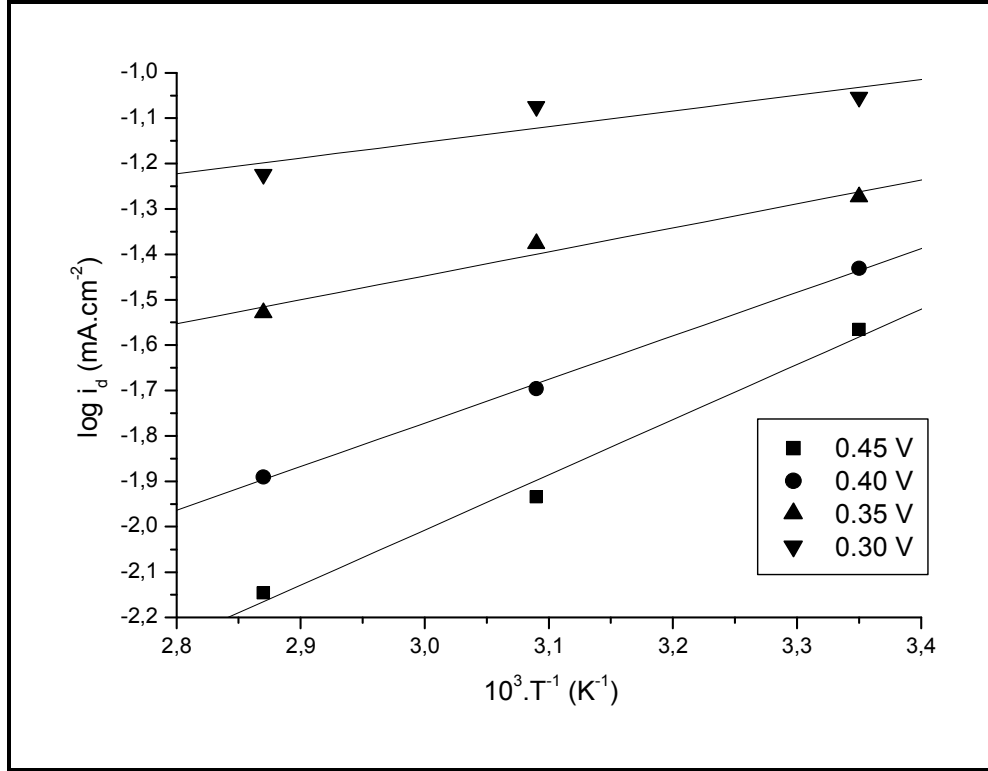
%2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanin-Vulcan XC-72 katalizör sistemi farklı ortamlarda incelenmiştir (Şekil 4.10). Katalizör sisteminin elektrokatalitik aktivitesinin, ortam oksijenle doyurulduktan sonra arttığı gözlemlenmiştir. Etanol varlığındaki katalizör sisteminin oksijeni indirgeme reaksiyonu için en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.7 Asidik Ortamda %1.5 Fe Metali İçeren Demir Ftalosiyenin-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.11: %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijeni indirgemesi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹ a) 25⁰C, b) 50⁰C, c) 75⁰C

%1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin oksijen ortamında 0,1 M HClO₄ içerisinde 20 mV.s⁻¹ tarama hızı ile yapılan incelemelerde 25⁰C sıcaklıkta -0,19 mA.cm⁻², 50⁰C sıcaklıkta -0,10 mA.cm⁻², 75⁰C sıcaklıkta 0,09 mA.cm⁻², akım değerleri gözlenmiştir. Şekil 4.11'de gözlemlendiği üzere katalizörünün aktivitesi 50⁰C sıcaklıkta azalmaktadır. Demir ftalosiyenin 25⁰C'den sonraki sıcaklıklarda degrade olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.12: %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklıkla değişimi incelenmek üzere sıcaklığa karşı log akım yoğunluğu grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.12).

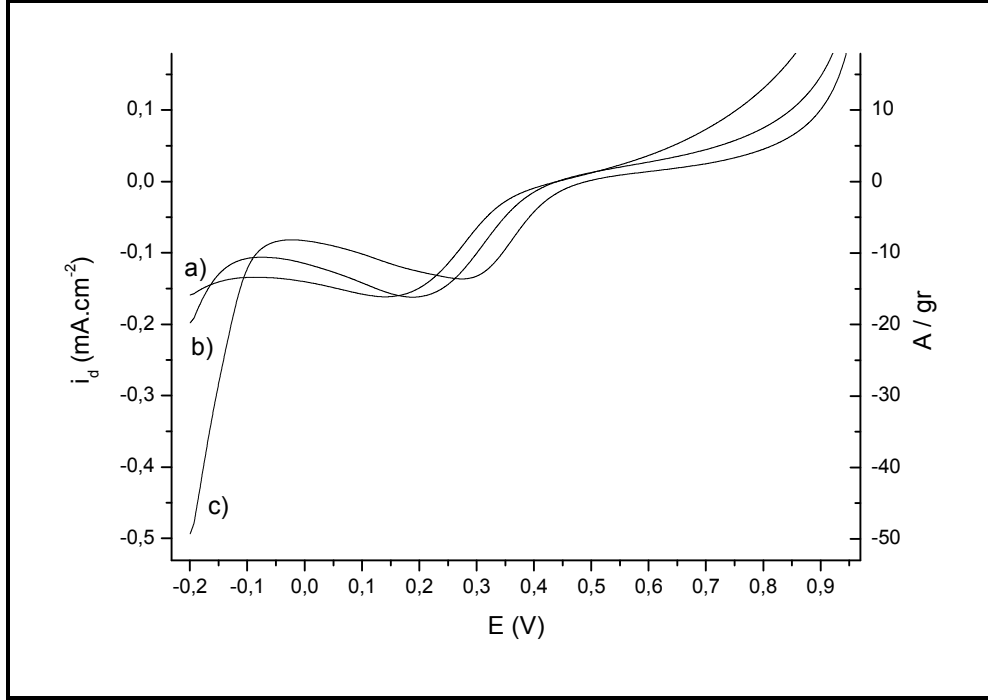
Tablo 4.5. %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	0,45	0,40	0,35	0,30
$(\delta \log i / \delta (1/T))$	1,2155	0,9597	0,5279	0,3458
$\Delta H^* (j. mol^{-1})$	23,2736	18,3755	10,1078	6,6211

Tablo 4.5'deki değerler eşitlik 4.1 kullanılarak Şekil 4.12'den elde edilmiştir. Tablo 4.5'deki değerler incelendiğinde %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde ΔH^*

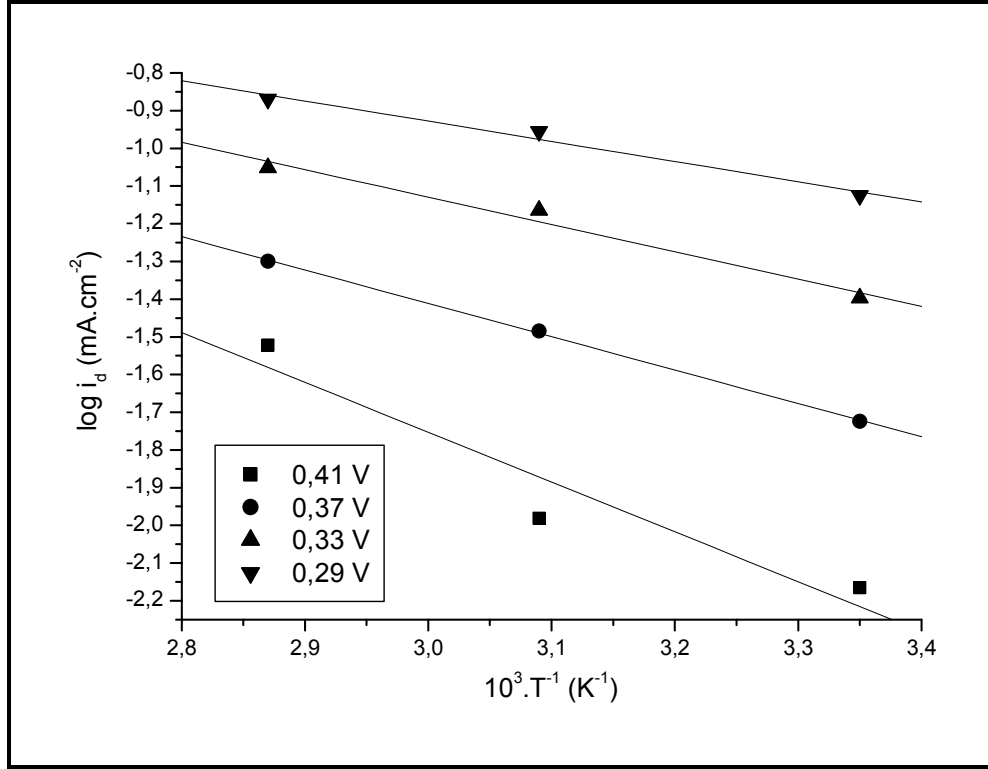
değerlerinin potansiyelin fonksiyonu olarak azalması burada elektron transferi kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir.

4.1.8 Etanol Varlığında %1.5 Fe Metali İçeren Demir Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.13: %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi. 0,1M EtOH + 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹ a) 25⁰C, b) 50⁰C, c) 75⁰C

%1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin oksijen ortamında etanol varlığında 20 mV.s⁻¹ tarama hızı ile yapılan incelemelerde 25⁰C sıcaklıkta -0,16 mA.cm⁻², 50⁰C sıcaklıkta -0,20 mA.cm⁻², 75⁰C sıcaklıkta -0,49 mA.cm⁻², akım değerleri gözlenmiştir. Şekil 4.13'de gözlemlendiği üzere katalizörünün aktivitesi sıcaklıkla artmaktadır.



Şekil 4.14: %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M EtOH + 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklıkla değişimi incelenmek üzere sıcaklığa karşı log akım yoğunluğu grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.14).

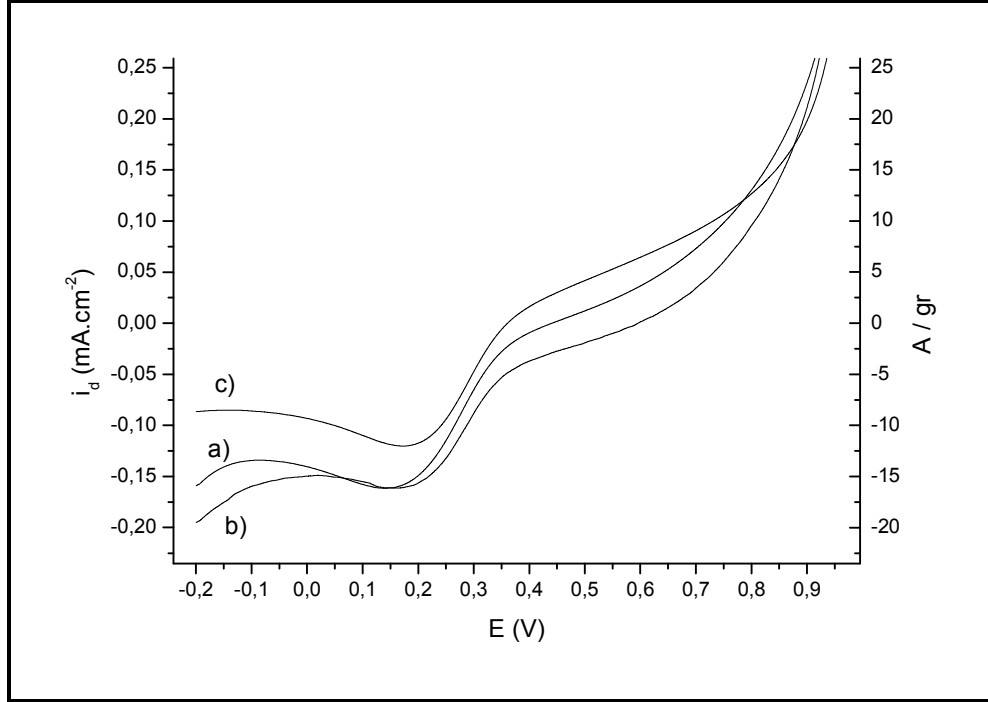
Tablo 4.6. %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	0,41	0,37	0,33	0,29
($\delta \log i / \delta (1/T)$)	1,3217	0,8848	0,7258	0,5359
ΔH^* (j. mol ⁻¹)	25,3068	16,9414	13,8970	10,2610

Tablo 4.6'daki değerler eşitlik 4.1 kullanılarak Şekil 4.14'den elde edilmiştir. Tablo 4.6'daki değerler incelendiğinde %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde ΔH^*

değerlerinin potansiyelin fonksiyonu olarak azalması burada elektron transferi kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir.

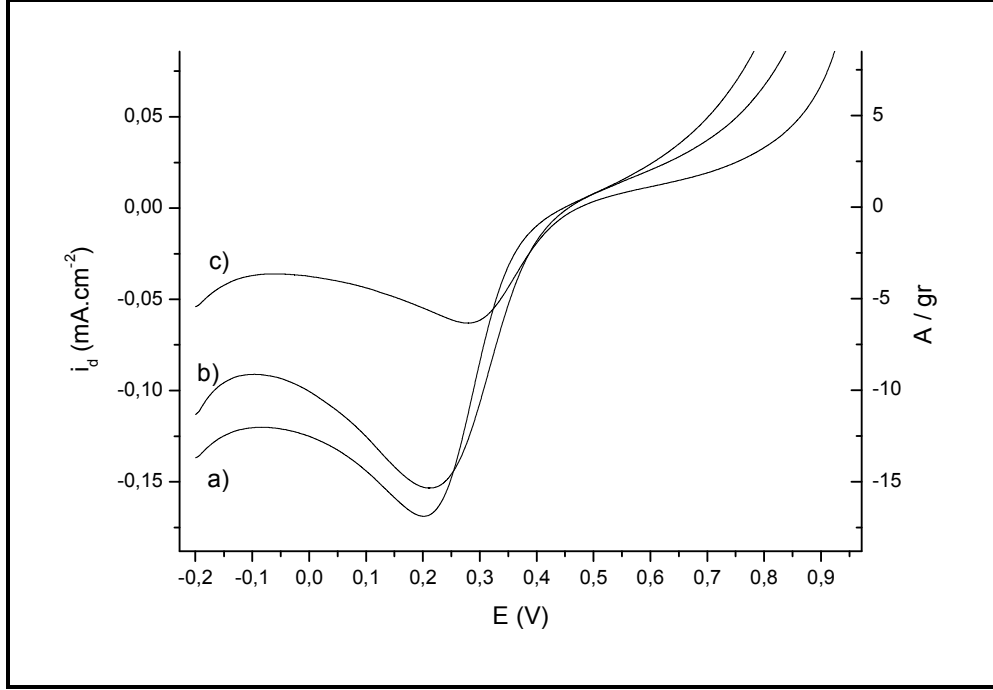
4.1.9 %1.5 Fe Metali içeren Demir Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Katalizör Sisteminin Farklı Ortamlardaki Karakterizasyonu



Şekil 4.15: %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin farklı ortamlardaki karakterizasyonu, 20mV.sn^{-1} , 25°C a) etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi. $0,1\text{M EtOH} + 0,1\text{ M HClO}_4$, b) asidik ortamda oksijeni indirgemesi. $0,1\text{ M HClO}_4$, c) asidik ortamda azot gazı (N_2) varlığındaki karakterizasyonu. $0,1\text{ M HClO}_4$

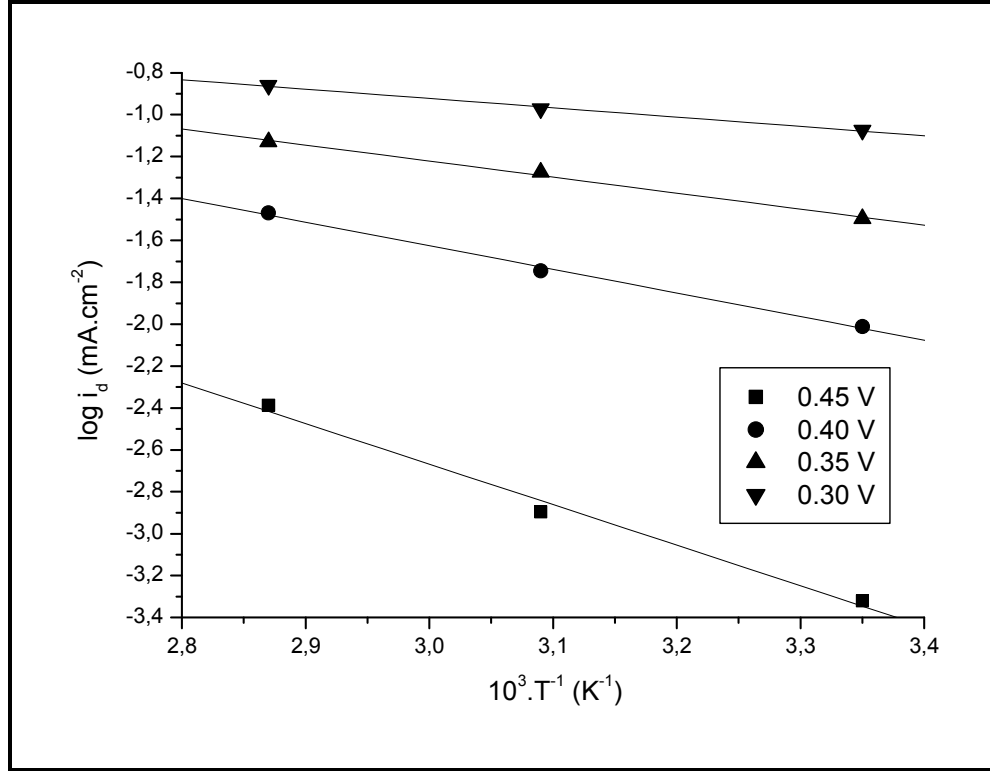
%1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sistemi farklı ortamlarda incelenmiştir (Şekil 4.15). Katalizör sisteminin elektrokatalitik aktivitesinin, ortam oksijenle doyurulduktan sonra arttığı gözlemlenmiştir. Asidik ortamdaki katalizör sisteminin oksijeni indirgeme reaksiyonu için en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

4.1.10 Asidik Ortamda %2.5 Fe Metali İçeren Demir Ftalosiyenin-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.16: %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijeni indirgemesi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹ a) 25⁰C, b) 50⁰C, c) 75⁰C

%2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin oksijen ortamında 0,1 M HClO₄ içerisinde 20 mV.s⁻¹ tarama hızı ile yapılan incelemelerde 25⁰C sıcaklıkta -0,14 mA.cm⁻², 50⁰C sıcaklıkta -0,11 mA.cm⁻², 75⁰C sıcaklıkta 0,06 mA.cm⁻², akım değerleri gözlenmiştir. Şekil 4.16'da gözlemlendiği üzere katalizörünün aktivitesi 50⁰C sıcaklıkta azalmaktadır. Demir ftalosiyenin 25⁰C'den sonraki sıcaklıklarda degrade olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.17: %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklıkla değişimi incelenmek üzere sıcaklığa karşı log akım yoğunluğu grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.17).

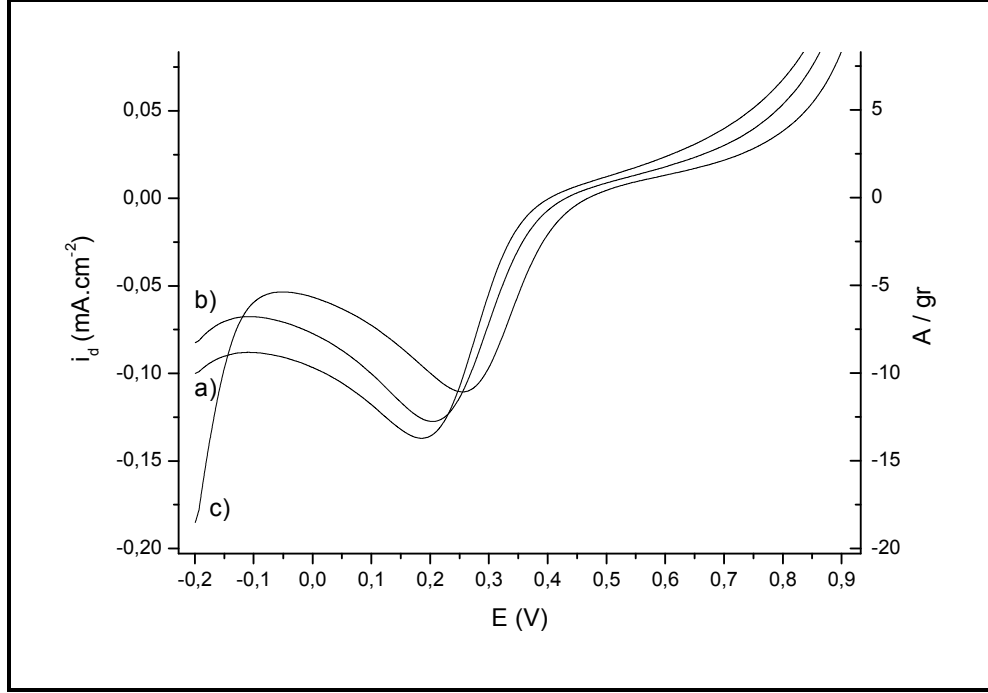
Tablo 4.7. %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	0,45	0,40	0,35	0,30
$(\delta \log i / \delta (1/T))$	1,9351	1,1266	0,7650	0,4458
$\Delta H^* (j. mol^{-1})$	37,0516	21,5712	14,6476	8,5358

Tablo 4.7'deki değerler eşitlik 4.1 kullanılarak Şekil 4.17'den elde edilmiştir. Tablo 4.7'deki değerler incelendiğinde %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyenin-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin asidik ortamda oksijenin indirgenmesinde ΔH^*

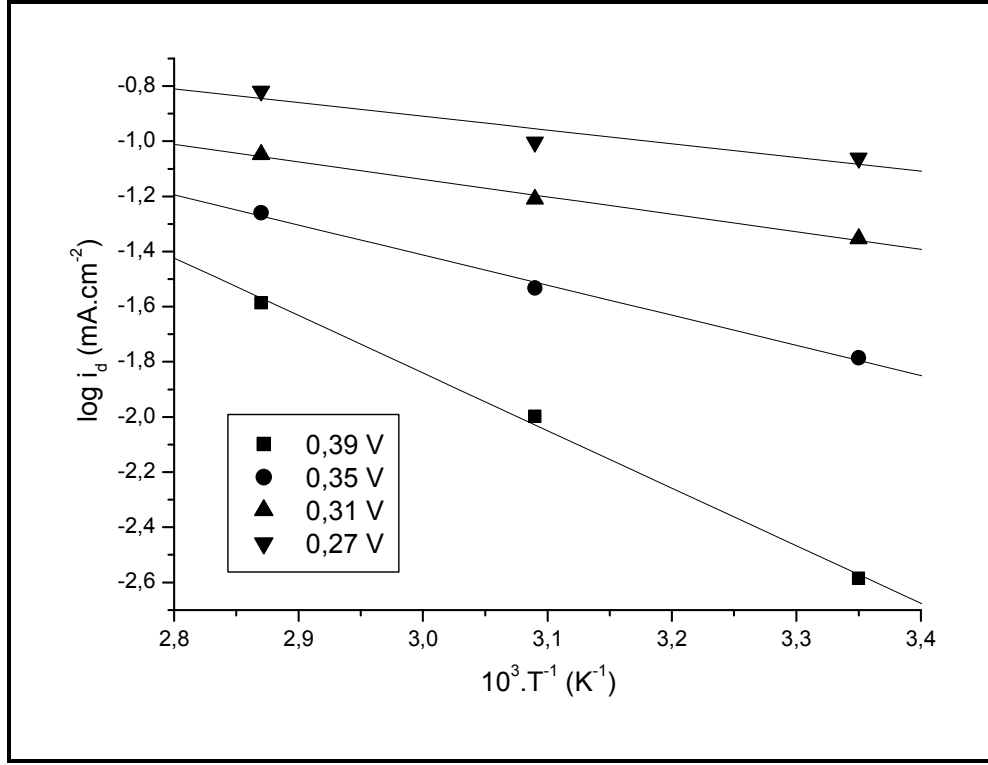
değerlerinin potansiyelin fonksiyonu olarak azalması burada elektron transferi kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir.

4.1.11 Etanol Varlığında %2.5 Fe Metali İçeren Demir Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Elektrodu Üzerinde Sıcaklık Etkisinin İncelenmesi



Şekil 4.18: %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi. 0,1M EtOH + 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹ a) 25°C, b) 50°C, c) 75°C

%2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin oksijen ortamında etanol varlığında 20 mV.s⁻¹ tarama hızı ile yapılan incelemelerde 25°C sıcaklıkta -0,10 mA.cm⁻², 50°C sıcaklıkta -0,08 mA.cm⁻², 75°C sıcaklıkta 0,18 mA.cm⁻², akım değerleri gözlenmiştir. Şekil 4.18'de gözlemlendiği üzere katalizörünün aktivitesi 50°C sıcaklıkta azalmaktadır fakat 75°C'de aktivitenin arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 4.19: %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde sıcaklığın etkisi. 0,1M EtOH + 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹

Oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun sıcaklıkla değişimi incelenmek üzere sıcaklığa karşı log akım yoğunluğu grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.19).

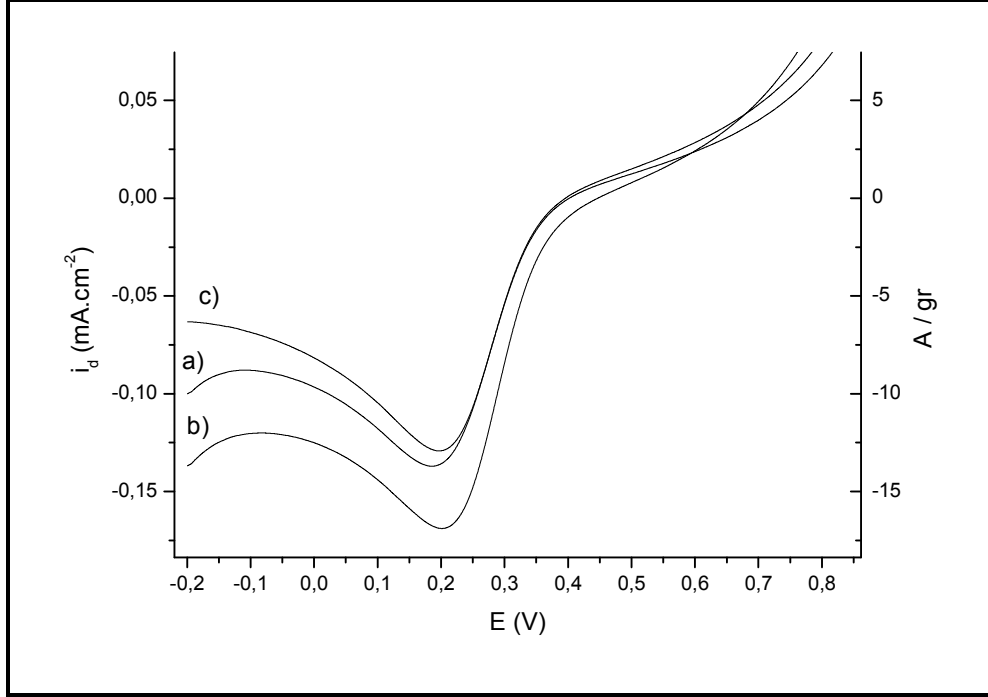
Tablo 4.8. %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda ΔH aktivasyon enerjisinin potansiyelle değişimi

E (V)	0,39	0,35	0,31	0,27
($\delta \log i / \delta (1/T)$)	2,0866	1,0926	0,6330	0,4971
ΔH^* (j. mol ⁻¹)	39,9524	20,9202	12,1201	9,5180

Tablo 4.8'deki değerler eşitlik 4.1 kullanılarak Şekil 4.19'dan elde edilmiştir. Tablo 4.8'deki değerler incelendiğinde %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol (EtOH) varlığında oksijenin indirgenmesinde ΔH^*

değerlerinin potansiyelin fonksiyonu olarak azalması burada elektron transferi kinetiğinin etkin olduğunu göstermektedir.

4.1.12 %2.5 Fe Metali içeren Demir Ftalosiyanın-Vulcan XC-72 Katalizör Sisteminin Farklı Ortamlardaki Karakterizasyonu



Şekil 4.20: %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin farklı ortamlardaki karakterizasyonu, 20mV.sn⁻¹, 25⁰C a) etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi. 0,1M EtOH + 0,1 M HClO₄, b) % asidik ortamda oksijeni indirgemesi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹, 25⁰C, c) asidik ortamda azot gazı (N₂) varlığındaki karakterizasyonu. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹, 25⁰C

%2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sistemi farklı ortamlarda incelenmiştir (Şekil 4.20). Katalizör sisteminin elektrokatalitik aktivitesinin, ortam oksijenle doyurulduktan sonra arttığı gözlemlenmiştir. Asidik ortamdaki katalizör sisteminin oksijeni indirgeme reaksiyonu için en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

4.2 Tafel Analizi

Potansiyele karşı akım yoğunluklarının logaritmaları alınarak, farklı oranlarda farklı metaller içeren ftalosiyanın / Vulcan XC-72 katalizör sistemlerinin oksijenin indirgenme reaksiyonundaki tafel eğrileri elde edilerek reaksiyonun kinetiği incelenmiştir. Tafel denkleminde (4.2) yararlanılarak transfer edilen elektron sayısı hesaplanmıştır.

$$\frac{\delta \log i}{\delta E} = \frac{\alpha n F}{2,303 R T}$$

(4.2)

Burada;

i : akım yoğunluğu ($A.cm^{-2}$)

E : potansiyel (V)

α : transfer katsayısı

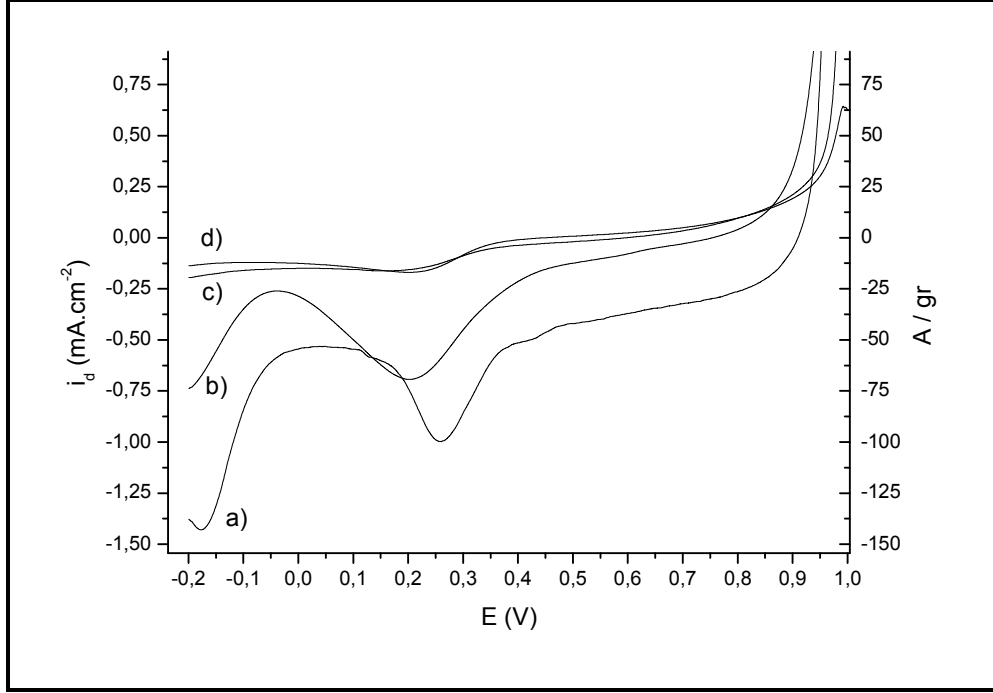
n : e^- sayısı

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

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

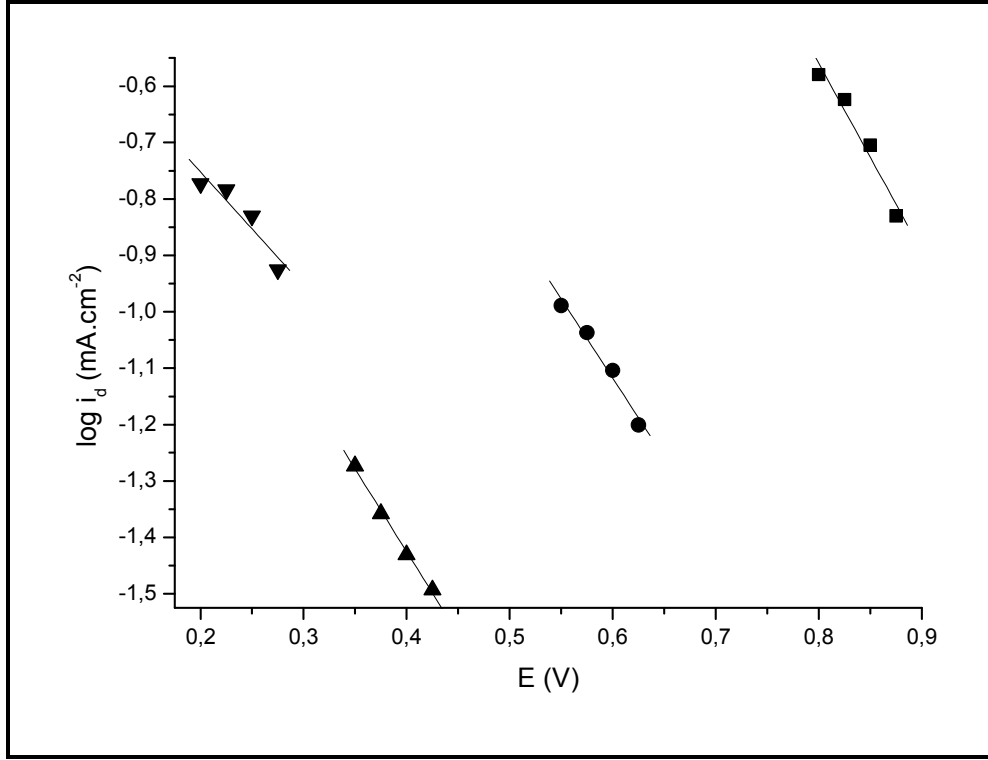
T : sıcaklık (K)

4.2.1 Asidik Ortamda Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyonu İçin Hazırlanan Katalizör Sistemlerinin Tafel Analizi



Şekil 4.21: Hazırlanan katalizör sistemlerinin asidik ortamda oksijeni indirgemesi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹, 25⁰C, a) %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sistemi, b) %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sistemi, c) %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sistemi, d) %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sistemi.

Şekil 4.21’de hazırlanan katalizör sistemlerinin asidik ortamdaki oksijeni indirgeme aktiviteleri incelenmiştir ve %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Bu grafikten yararlanılarak Şekil 4.22 elde edilmiştir



Şekil 4.22: Asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için hazırlanan katalizör sistemlerinin tafel analizi. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹, 25⁰C, ([■] % 1.5 Co metali içeren CoPc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi, [●] % 2.5 Co metali içeren CoPc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi, [▲] % 1.5 Fe metali içeren FePc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi, [▼] % 2.5 Fe metali içeren FePc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi)

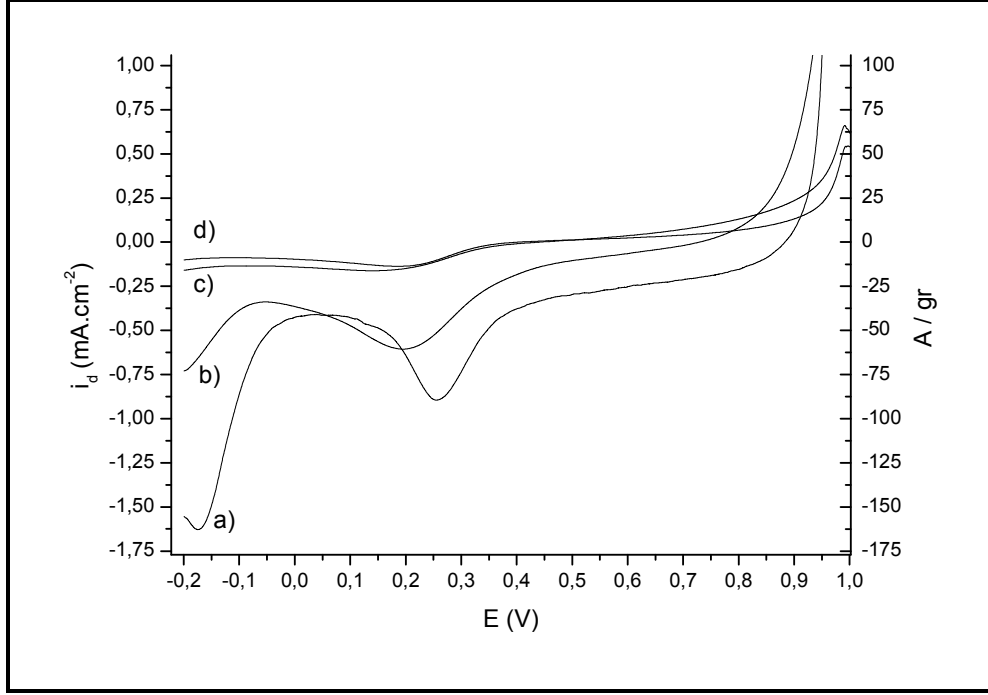
Tafel denklemi (eşitlik 4.2) kullanılarak, şekil 4.22'deki değerlerle tafel eğrilerinin eğimleri hesaplanarak katalizör sistemlerinin, oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kinetiği incelenmiş ve transfer edilen elektron sayıları tespit edilmiştir (Tablo 4.9).

Tablo 4.9: Asidik ortamda oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için hazırlanan katalizör sistemlerinin elektron transfer katsayıları. 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹, 25⁰C.

Katalizör Sistemleri	$\delta \log i / \delta E$	αn	n
% 1.5 Co metali içeren CoPc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi	3,3296	0,1969	0,3938
% 2.5 Co metali içeren CoPc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi	2,8108	0,1662	0,3324
% 1.5 Fe metali içeren FePc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi	2,7406	0,1621	0,3241
% 2.5 Fe metali içeren FePc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi	2,0185	0,1194	0,2387

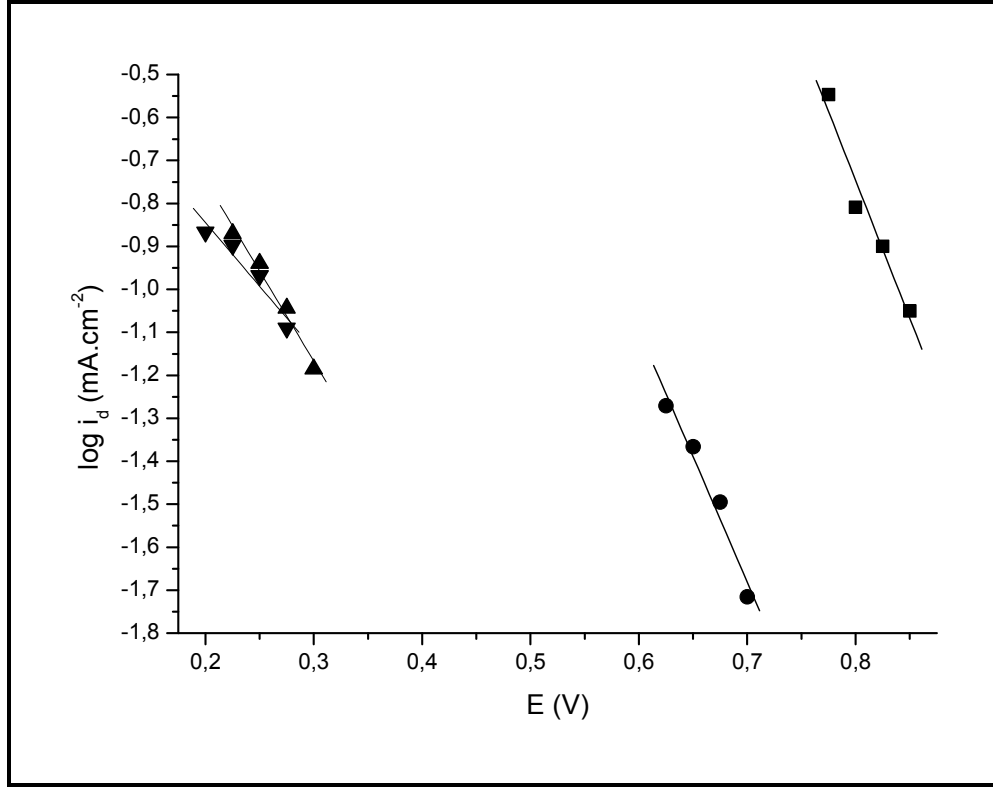
α , transfer katsayısı hesaplamalarımızda 0,5 olarak kabul edilmiştir. Tablo 4.9’da da görüldüğü gibi % 1.5 Co metali içeren CoPc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi, diğer katalizör sistemleri içerisinde en çok elektron transferini sağlayan katalizör sistemidir.

4.2.2 Etanol Varlığında Oksijenin İndirgenmesi Reaksiyonu İçin Hazırlanan Katalizör Sistemlerinin Tafel Analizi



Şekil 4.23: Hazırlanan katalizör sistemlerinin etanol (EtOH) varlığında oksijeni indirgemesi. 0,1M EtOH + 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹, 25⁰C, a) %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sistemi, b) %2.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sistemi, c) %1.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sistemi, d) %2.5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sistemi.

Şekil 4.23'te hazırlanan katalizör sistemlerinin etanol varlığındaki oksijeni indirgeme aktiviteleri incelenmiştir ve %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın-Vulcan XC-72 katalizör sisteminin en yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Bu grafikten yararlanılarak Şekil 4.24 elde edilmiştir.



Şekil 4.24: Etanol varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için hazırlanan katalizör sistemlerinin tafel analizi. 0,1 M HClO₄+ 0,1 M EtOH, 20mV.sn⁻¹, 25⁰C, ([■] % 1.5 Co metali içeren CoPc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi, [●] % 2.5 Co metali içeren CoPc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi, [▲] % 1.5 Fe metali içeren FePc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi, [▼] % 2.5 Fe metali içeren FePc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi)

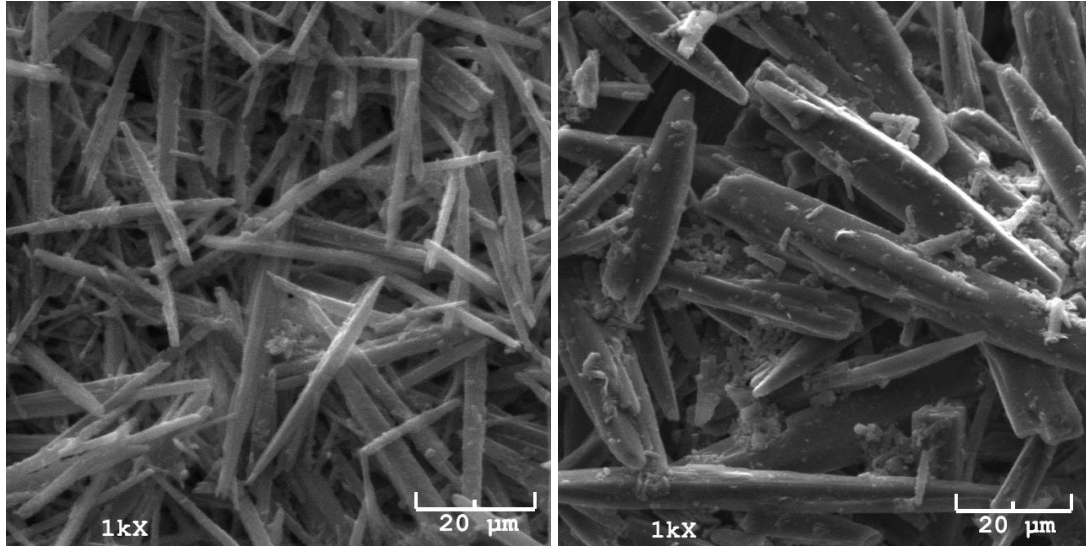
Tafel denklemi (eşitlik 4.2) kullanılarak, şekil 4.23'teki değerlerle tafel eğrilerinin eğimleri hesaplanarak katalizör sistemlerinin, oksijenin indirgenmesi reaksiyonu kinetiği incelenmiş ve transfer edilen elektron sayıları tespit edilmiştir (Tablo 4.10).

Tablo 4.10: Etanol varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonu için hazırlanan katalizör sistemlerinin elektron transfer katsayıları. 0,1 M EtOH + 0,1 M HClO₄, 20mV.sn⁻¹, 25⁰C.

Katalizör Sistemleri	$\delta \log i / \delta E$	αn	n
% 1.5 Co metali içeren CoPc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi	6,4098	0,3790	0,7581
% 2.5 Co metali içeren CoPc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi	5,8543	0,3462	0,6924
% 1.5 Fe metali içeren FePc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi	4,2040	0,2486	0,4972
% 2.5 Fe metali içeren FePc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi	2,9601	0,1750	0,3501

α , transfer katsayısı hesaplamalarımızda 0,5 olarak kabul edilmiştir. Tablo 4.10'da da görüldüğü gibi % 1.5 Co metali içeren CoPc/Vulcan XC-72 katalizör sistemi, diğer katalizör sistemleri içerisinde en çok elektron transferini sağlayan katalizör sistemidir.

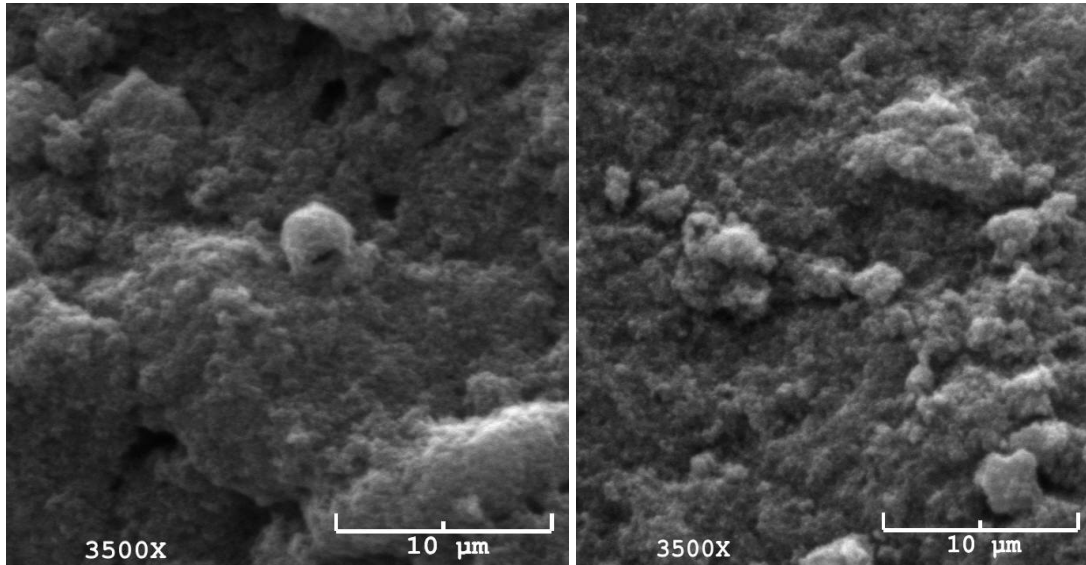
4.3 SEM Analizleri



a)

b)

Şekil 4.25: SEM fotoğrafları. (aseton çözücüsü içinde) (a) Sübstütientsiz demir ftalosiyanin, b) Sübstütientsiz kobalt ftalosiyanin)



a)

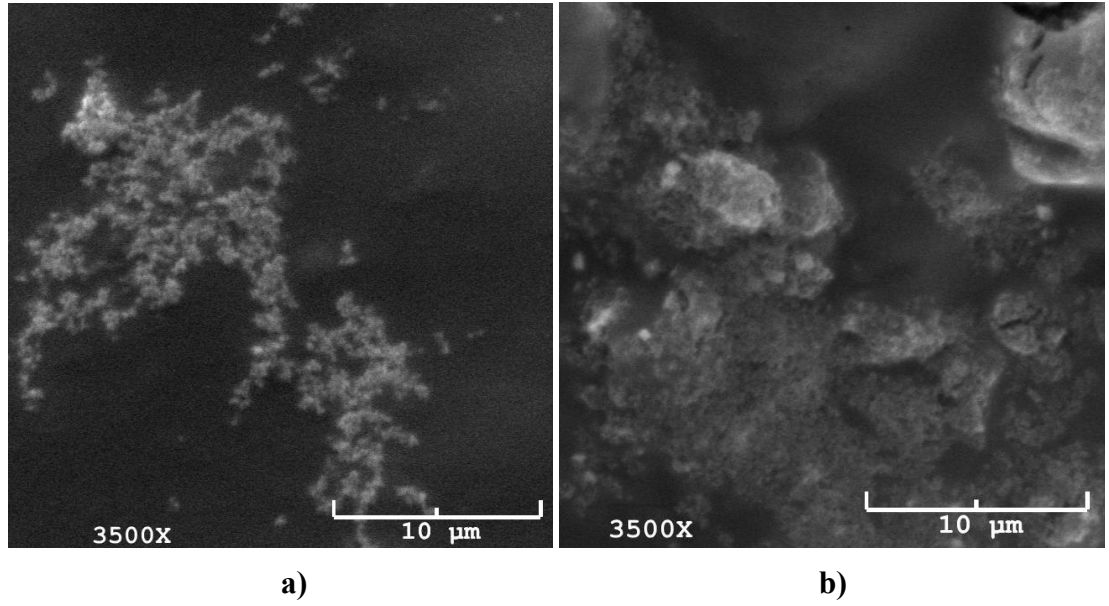
b)

Şekil 4.26: SEM fotoğrafları. (aseton çözücüsü içerisinde) (a) Demir ftalosiyanin/ Vulcan XC-72 karbon tozu destekli katalizör sistemi, b) Kobalt ftalosiyanin/ Vulcan XC-72 karbon tozu destekli katalizör sistemi)

Şekil 4.25'te PEM yakıt hücrelerinde oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda katot katalizörü olarak kullanılmak üzere sentezlenen katalizör sistemlerinin başlangıç maddeleri olan sübstitüentsiz demir ve kobalt ftalosiyanin moleküllerinin aseton çözücüsü ortamındaki SEM fotoğrafları görülmektedir. Şekil 4.25'teki fotoğraflar

incelendiğinde sübstütientsiz demir ve kobalt ftalosiyanın moleküllerinin çubuk yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir.

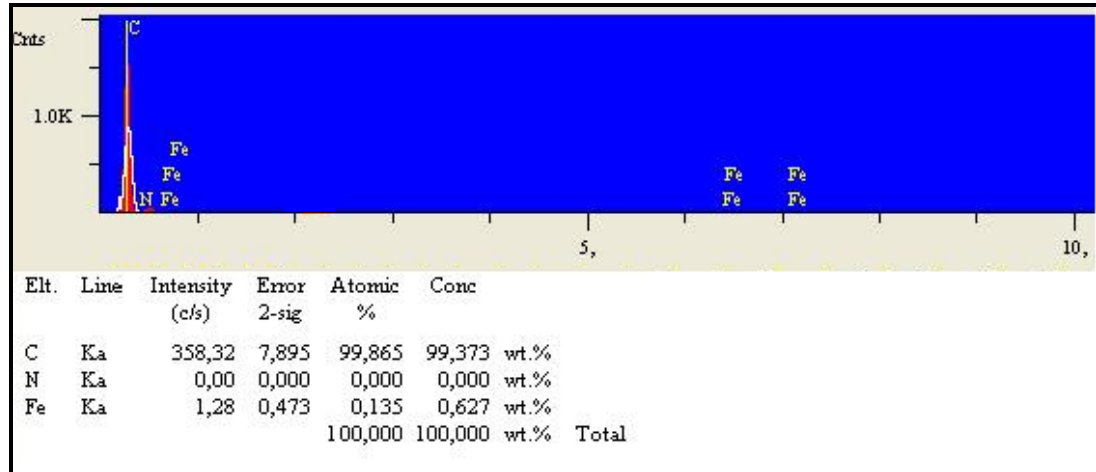
Şekil 4.26'da ise Vulcan XC-72 karbon tozu destek malzemesi ile hazırlanan demir ve kobalt ftalosiyanın katalizör sistemlerinin aseton çözücüsü ortamındaki SEM fotoğrafları görülmektedir. Ftalosiyaninlere ait çubuk yapılara rastlanmamaktadır ve katalizörlerin hazırlanış prosedüründen dolayı tanecik boyutunda değişiklikler olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.27: SEM fotoğrafları. (nafion çözücüsü içerisinde) (a) Demir ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 karbon tozu destekli katalizör sistemi, b) Kobalt ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 karbon tozu destekli katalizör sistemi)

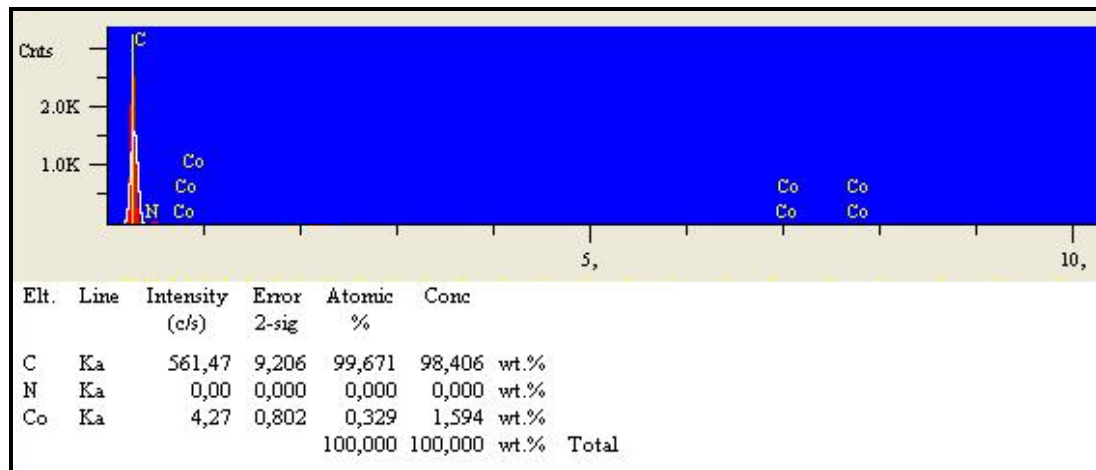
Şekil 4.27'de nafion çözücüsü ortamında hazırlanan Vulcan XC-72 karbon tozu destekli demir ve kobalt ftalosiyanın katalizör sistemlerinin SEM fotoğrafları görülmektedir. Nafion çözücüsünün varlığında katalizör sistemlerinin tanecik boyutlarında değişiklik gözlemlenmiştir. Nano boyutlara ulaştığı düşünülmektedir. Hazırlanan katalizör sistemleri nafion çözücüsü içerisinde mürekkep haline getirilip camsı karbon elektrot üzerine sürülerek oksijenin indirgenmesi reaksiyonundaki katalizör aktivitesi incelendiğinden SEM analizleir yapılırken nafion çözücüsü ortamındaki davranışları da gözlemlenmiştir.

4.4 EDAX Analizleri



Şekil 4.28: %1,5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu.

Şekil 4.28’de %1,5 Fe metali içeren demir ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu görülmektedir. Fe metali içeren demir ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sistemi sentezlenirken demir miktarı ağırlıkça %1.5 olacak şekilde hazırlanmıştır, fakat EDAX analizi sonucunda katalizör sisteminin ağırlıkça % 0,62 Fe metali içerdiği gözlemlenmiştir. Böylece EDAX analizi sonucu gözlenen verilerin sentez işlemi sırasındaki verilerle uyuşmadıkları belirlenmiştir.



Şekil 4.29: %1,5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu.

Şekil 4.29’da ise %1,5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sisteminin EDAX analizi spektrumu görülmektedir. Co metali içeren kobalt ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sistemi sentezlenirken kobalt miktarı ağırlıkça

%1.5 olacak şekilde hazırlanmıştır ve EDAX analizi sonucunda katalizör sisteminin ağırlıkça % 1.5 Co metali içerdiği gözlemlenmiştir. Böylece EDAX analizi sonucu gözlenen verilerin sentez işlemi sırasındaki verilerle uyuştukları belirlenmiştir.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

PEM yakıt hücrelerinde katot katalizörü olarak kullanılmak üzere farklı oranlarda metal içerecek şekilde hazırlanan kobalt ve demir ftalosiyanın / Vulcan XC-72 katalizör sistemlerinin oksijenin indirgenmesi reaksiyonunun aktiviteleri aynı şartlar altında sabit potansiyel sınırları arasında (-0,2 ve 1V) negatif tarama ile incelenmiştir. Hazırlanan katalizör sistemleri, çalışma elektrodu olarak kullanılan camı karbon elektrot üzerine uygulanmış ve voltametrik yöntemler kullanılarak asit ve etanol varlığında elektrokatalitik aktiviteleri gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışmada, Vulcan XC-72 karbon tozu destekli %1.5 ve %2.5 demir veya kobalt metali içerecek şekilde hazırlanan demir ve kobalt ftalosiyanın katalizör sistemlerinin, oksijenin indirgenmesi reaksiyonu sıcaklığın, tarama hızının ve içerdiği metal oranının fonksiyonu olarak denenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, hazırlanan katalizör sistemlerinin 25⁰C’de en iyi elektrokatalitik aktiviteye sahip oldukları gözlemlenmiştir, 50⁰C’den sonra ise degrade oldukları düşünülmektedir. İçerdikleri metaller oranları karşılaştırıldığında, %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sisteminin oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda en yüksek elektrokatalitik aktivite değerine ulaştığı gözlemlenmiştir. Metal oranı arttıkça aktivitenin azaldığı belirlenmiştir.

Asidik ortamda ve etanol varlığında yapılan çalışmalar karşılaştırıldığında, %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol varlığında daha yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür.

Sıcaklığın fonksiyonu olarak akım yoğunlukları incelenerek oksijenin indirgenmesi reaksiyonunda hazırlanan tüm katalizör sistemlerinde potansiyel değerlerinin artışıyla ΔH değerlerinde de artış olduğu gözlemlenmiştir, böylece katalizörlerin reaksiyon mekanizmalarında adsorpsiyon kinetiğinin etkin olduğu saptanmıştır.

Potansiyel tarama hızının artışı ile hazırlanan katalizör sistemlerinin oksijenin indirgenmesi akımında artışa sebep oldukları belirlenmiştir.

Tafel analizleri incelendiğinde, %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sisteminin etanol varlığında oksijenin indirgenmesi reaksiyonundaki elektron transfer katsayısı, hazırlanan diğer katalizör sistemlerine kıyasla daha yüksek olduğu saptanmıştır.

Yapılan SEM ve EDAX analizlerinde hazırlanan katalizörlerin yapıları ve içerdikleri element miktarları incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin ana maddesi olan demir ve kobalt ftalosiyanınların SEM fotoğrafları incelendiğinde çubuk şeklinde yapılarla sahip oldukları gözlemlenmiştir. Daha sonra Vulcan XC-72 karbon tozu ile hazırlanan %1.5 ve %2.5 metal içeren kobalt ve demir ftalosiyanın katalizör sistemlerinin aseton çözücüsü ortamında elde edilen SEM fotoğrafları incelendiğinde şekil ve tanecik boyutlarında değişiklikler olduğu görülmüştür. Aynı katalizör sistemleri için çözücü olarak aseton yerine nafion kullanılarak elde edilen SEM fotoğrafları incelendiğinde ise tanecik büyüklüğünün nano boyutlara ulaştığı düşünülmektedir. EDAX analizleri sonucunda %1.5 Co metali içeren kobalt ftalosiyanın/ Vulcan XC-72 katalizör sistemi için elde edilen verilerin sentez işlemi sırasındaki verilerle uyuştukları saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Barbir F.**, 2005. PEM fuel cells : theory and practice, Academic Press.
- [2] **Kim K.**, 1988. Carbon: Electrochemical And Physicochemical Properties, Wiley Inc., New York.
- [3] **Braun A., Tcherniac J.**, 1907. *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, **40**, 2709
- [4] **McKeown B. N.**, 1998. Phthalocyanine Materials Synthesis, Structure and Function, Cambridge University Press, England.
- [5] **Öztürk Z. Z., Zhou Z. Z., Weimar U., Ahsen V., Bekaroglu Ö. and Göpel W.**, 1995. Soluble phthalocyanines for the detection of organic solvents: Thin film structures with quartz microbalance and capacitance transducers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **26**, 208-212.
- [6] **Srinivasan S. , Murphy O. J., Conway B. E.**, 1992. Electrochemistry in Transition, Plenum Press, New York.
- [7] **Acres G. J. K., Frost J. C., Hards G. A., Potter R. J., Ralph T. R., Thompsett D., Burstein G. T., and Hutchings G. J.**, 1997. Electrocatalysts for fuel cells, *Catal. Today*, **38**, 393-400.
- [8] **Zagal J., Bindra P., and Yeager E.**, 1980. Mechanistic Study of O₂ Reduction on Water Soluble Phthalocyanines Adsorbed on Graphite Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1506-1517.
- [9] **Behret H., Binder H., Sandstede G. and Scherer G. G.**, 1981. On the mechanism of electrocatalytic oxygen reduction at metal chelates: Part III. Metal phthalocyanines, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **117**, 29-42.
- [10] **Zecevic S., Simic-Glavaski B., and Yeager E.**, 1985. Spectroscopic and electrochemical studies of transition metal tetrasulfonated phthalocyanines : Part V. Voltammetric studies of adsorbed tetrasulfonated phthalocyanines (MTsPc) in aqueous solutions *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **196**, 339-358.

- [11] **Zagal J., Paez M., Tanaka A. A., dos Santos J. R., and Linkous C. A.,** 1992. Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 13-30.
- [12] **Mest Y. Le, L'Her M., Courtot-Coupez J., Collman J. P., Evitt E. R. and Bencosme C. S.,** 1985. Electrochemical behaviour of a binary cofacial dicobalt porphyrin in aprotic media under a nitrogen atmosphere : Formation of mixed-valence compounds, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **184**, 331-346.
- [13] **Yeager E.,** 1984. Electrocatalysts for O₂ reduction, *Electrochim. Acta*, **29**, 1527-1537.
- [14] **Collman, J. P., Wagenknecht, P. S., Hutchison, J. E.,** 1994. Redox transformations between O₂/H₂O, N₂/NH₃ and H⁺/H₂. *Angewandte Chemie (International Edition in English)*, **33**, 1537-1554.
- [15] **Zagal J., Bindra, P., Yeager E.,** 1980. Mechanistic study of O₂ reduction on water soluble phthalocyanines adsorbed on graphite electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, **127**, 1506-1517.
- [16] **Van den Brink F., Visscher W., and Barendrecht E.,** 1983. Electrocatalysis of cathodic oxygen reduction by metal phthalocyanines: Part I. Introduction, cobalt phthalocyanine as electrocatalyst: Experimental part, *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, **157**, 283-304.
- [17] **Van den Brink F., Visscher W., and Barendrecht E.,** 1983. Electrocatalysis of cathodic oxygen reduction by metal phthalocyanines: Part II. Cobalt phthalocyanine as electrocatalyst: A mechanism of oxygen reduction, *Journal of Electroanalytical Chemistry.*, **157**, 305-318.
- [18] **Elzing A., Van der Putten A., Visscher W., and Barendrecht E.,** 1986. The cathodic reduction of oxygen at cobalt phthalocyanine : Influence of electrode preparation on electrocatalysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **200**, 313-322.
- [19] **Elzing A., Van der Putten A., Visscher W., and Barendrecht E.,** 1987. The cathodic reduction of oxygen at metal tetrasulfonato-phthalocyanines: influence of adsorption conditions on electrocatalysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **233**, 99-112.

- [20] **Ouyang J., Shigehara K., Yamada A., Anson F.C.,** 1991. Hexadecafluoro- and octacyano phthalocyanines as electrocatalysts for the reduction of oxygen. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **297**, 489-498.
- [21] **El Mouahid O., Coutanceau C., Belgsir E. M., Crouigneau P., Leger J. M., and Lamy C.,** 1997. Electrocatalytic reduction of dioxygen at macrocycle conducting polymer electrodes in acid media. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **426**, 117-123.
- [22] **Arihara K., Mao L., Lindell P. A., Marno-Ochao E., Moore A. L., Imase T., Zhang D., Sotomura T., and Ohsaka T.,** 2004. Electrocatalytic reduction of oxygen in a novel catalytic system with cobalt phthalocyanines and manganese oxide, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 2047-2052.
- [23] **Vasudevan P., Tyagi S., Mathur S. C.,** 1989. Pyrocurrent in heat-treated polymeric iron-phthalocyanine, *Journal of Materials Science Letters*, **8**, 893-894
- [24] **Savy M., Andro P., Bernard C., Magner G.,** 1973. Etude de la reduction de l'oxygene sur les phtalocyanines monomeres et polymeres—I. principes fondamentaux, choix de l'ion central, *Electrochim. Acta*, **18**, 191-197.
- [25] **Tarasevich M. R., Sadkowski A., in Yeager: E., Conway B. E., Bockris J. O'M., Khan S. U. M., White R. E. (Eds.),** Comprehensive Treatrise of Electrochemistry, **7**, Plenum Pres, New York.
- [26] **Coutaneceau C., El Hourch A., Crouigneau P., Leger J. M., Lamy C.,** 1995. Conducting polymer electrodes modified by metal tetrasulfonated phthalocyanines: preparation and electrocatalytic behaviour towards dioxygen reduction in acid medium *Electrochim. Acta*, **40**, 2739-2748.
- [27] **Biloul A., Coowar F., Contamin O., Scarbeck G., Savy M., van den Ham D., Riga J., Verbist J. J.,** 1990. Oxygen reduction in acid media on supported iron naphthalocyanine. Effect of isomer configuration and pyrolysis, *J. Electroanal. Chem.*, **289**, 189-201
- [28] **Van der Putten A., Elzing A., Visscher W., and Barendrecht E.,** 1986. Oxygen reduction on pyrolysed carbon-supported transition metal chelates, *J. Electroanal. Chem.*, **205**, 233-244.

- [29] **Gruening G., Wiesener K., Gamburtsev S., Iliev I., Kaisheva A.,** 1983. Investigations of catalysts from the pyrolyzates of cobalt-containing and metal-free dibenzotetraazaannulenes on active carbon for oxygen electrodes in an acid medium. *J. Electroanal. Chem.* **159**, 155-162.
- [30] **Scherson D. A., Gupta S. L., Fierro C., Yeager E. B., Kordesch M. E., Eldridge J., Hoffman R. W., Blue J.,** 1983. Cobalt tetramethoxyphenyl porphyrin - emission mossbauer spectroscopy and O₂ reduction electrochemical studies, *Electrochim. Acta*, **28**, 1205-1209
- [31] **Baranton S., Coutanceau C., Roux C., Hahn F., Leger J. M.,** 2005. Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: tolerance to methanol, stability and kinetics, *J. Electroanal. Chem.*, **577**, 223-234.
- [32] **Randin J. P.,** 1974. Interpretation of the relative electrochemical activity of various metal phthalocyanines for the oxygen reduction reaction, *Electrochim Acta*, **19**, 83-85.
- [33] **Qiu Y. and Reynolds J. R.,** 1993. Cation and anion dominated ion transport during electrochemical switching of polypyrrole controlled by polymer-ion interactions, *Synthetic Metals*, **55**, 1388-1395.
- [34] **El Hourch A., Belcadi S., Moisy P., Crouigneau P., Leger J. M. and Lamy C.,** 1992. Electrocatalytic reduction of oxygen at iron phthalocyanine modified polymer electrodes *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 1-12
- [35] **Coutanceau C., Crouigneau P., Leger J. M., Lamy C.,** 1994. Mechanism of oxygen electroreduction at polypyrrole electrodes modified by cobalt phthalocyanine *J. Electroanal. Chem.*, **379**, 389-397.
- [36] **Bettelheim A., White B. A., Raybuck S. A. and Murray R. W.,** 1987. Electrocatalysis of dioxygen reduction in aqueous acid and base by multimolecular layer films of electropolymerized cobalt tetra(o-aminophenyl)porphyrin, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **217**, 271-286.
- [37] **Achar B. N., Fohlen G. M., Parker J. A. and Keshavayya J.,** 1987. Synthesis and structural studies of metal(II) 4,9,16,23-phthalocyanine tetraamines, *Polyhedron*, **6**, 1463-1467.

- [38] **Li H. and Guarr T. F.**, 1991. Electrocatalytic oxidation of oxalic acid at electrodes coated with polymeric metallophthalocyanines, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **317**, 189.
- [39] **Velazquez-Rosenthal M., Skotheim T. A. and Linkous C. A.**, 1986 Polypyrrole-phthalocyanine, *Synth Metals*, **15**, 219-227.
- [40] **Roy S.C., Christensen P.A., Hamnett A., Thomas K. M., Trapp V.**, 1996. Direct methanol fuel cell cathodes with sulfur and nitrogen-based carbon functionality, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3073-3079.
- [41] **Fournier J., Faubert G., Tilquin J. Y., Cote R., Guay D., Dodelet J. P.**, 1997. High-performance, low Pt content catalysts for the electroreduction of oxygen in polymer-electrolyte fuel cells *J. Electrochem. Soc.* **144**, 145-154.
- [42] **Mukerjee S., Srinivasan S., Soriaga M. P.**, 1995. Effect of preparation conditions of Pt alloys on their electronic, structural, and electrocatalytic activities for oxygen reduction. XRD, XAS, and electrochemical studies, *Journal of Physical Chemistry*, **99**, 4577-4589.
- [43] **Schmidt T. J., Gasteiger H. A., Behm R. J.**, 1999. Rotating disk electrode measurements on the CO tolerance of a high-surface area Pt/Vulcan carbon fuel cell catalyst, *J. Electrochem. Soc.* **146**, 1296-1304.
- [44] **Gamez A., Richard D., Gallezot P., Gloaguen F., Faure R., Durand R.**, 1996. Oxygen reduction on well-defined platinum nanoparticles inside recast ionomer, *Electrochim. Acta* **41**, 307-314.
- [45] **Schmidt T. J., Paulus U. A., Gasteiger H. A., Behm R. J.**, 2001. The oxygen reduction reaction on a Pt/carbon fuel cell catalyst in the presence of chloride anions, *J. Electroanal. Chem.* **508**, 41-47.
- [46] **Maruyama J., Abe I.**, 2003. Influence of anodic oxidation of glassy carbon surface on voltammetric behavior of Nafion [registered trademark] - coated glassy carbon electrodes, *Electrochim. Acta*, **46**, 3381-3386.
- [47] **Lalande G., Tamizhmani G., Cote R., Dignard-Bailey L., Trudeau M.L., Schulz R., Guay D., Dodelet J.P.**, 1995. Influence of loading on the activity and stability of heat-treated carbon-supported cobalt phthalocyanine electrocatalysts in solid polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, 1162-1168.

- [48] **Sebastian P. J., Ocampo A. L., Moreira J.,** 2001. Chemical synthesis and characterization of $\text{Mo}_x\text{S}_x(\text{CO})_n$ and $\text{Mo}_x(\text{CO})_n$: Possible application as catalysts for oxygen reduction reaction, hydrogen evolution and supercapacitors, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **4**, 3-6.
- [49] **Sebastian P. J., Rodrigez F.J., Ocampo A. L.,** 1999. Preparation and characterization of $\text{Mo}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ electrocatalyst formed by chemical synthesis, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, **2**, 103-106
- [50] **Sebastian P. J., Rodrigez F. J.,** 1999. Chemically synthesized $\text{Ru}_x\text{Se}_y(\text{CO})_n$ electrocatalyst for application in fuel cell electrode, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **2**, 107-110.
- [51] **Sebastian P. J., Solorza-Feria O., Romero T., Rivera R.,** 1999. Development of PEM (Proton Exchange Membrane) fuel cell using carbon supported Mo-Ru-Se electrodes, *J. New Mat. Electrochem. Systems* **2**, 115-119.
- [52] **Sarı Ozenler S. and Kadirgan F.,** 2006. The effect of the matrix on the electro-catalytic properties of methanol tolerant oxygen reduction catalysts based on ruthenium-chalcogenides, *Journal of Power Sources*, **154**, 364-369.

ÖZGEÇMİŞ

8 Şubat 1984 tarihinde İstanbul’da doğdu. İstanbul Hüseyin Avni Sözen Anadolu Lisesini bitirdikten sonra 2002 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ne girdi. 2006 yılında buradan mezun olduktan sonra aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başladı.