

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ELEKTROOKSİDASYON PROSESİ İÇİN NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİ İLE KATKILANDIRILMIŞ ELEKTROT
GELİŞTİRİLMESİ VE KAPLAMA YÖNTEMİNİN OPTİMİZASYONU

DİLARA ÖZTÜRK

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

ŞUBAT 2025

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜST EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

ELEKTROOKSİDASYON PROSESİ İÇİN NADİR TOPRAK
ELEMENTLERİ İLE KATKILANDIRILMIŞ ELEKTROT
GELİŞTİRİLMESİ VE KAPLAMA YÖNTEMİNİN OPTİMİZASYONU

DİLARA ÖZTÜRK

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

ŞUBAT 2025

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL

**DEVELOPMENT OF ELECTRODE DOPED WITH RARE
EARTH ELEMENTS FOR ELECTROOXIDATION PROCESS
AND OPTIMIZATION OF COATING METHOD**

DİLARA ÖZTÜRK

A THESIS OF DOCTORATE
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ADVISOR: PROF. DR. ABDURRAHMAN AKYOL

FEBRUARY 2025

DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun 03/02/2025 tarih ve 2025/08 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 27/02/2025 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Dilara ÖZTÜRK'ün tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Abdurrahman AKYOL

ÜYE : Doç. Dr. Serdar KARA

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Özge DİNÇ

ÜYE : Prof. Dr. Ebru MENŞUR

ÜYE : Prof. Dr. Vedat UYAK

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR



Büyümeye,

ÖZET

Yapılan tez kapsamında yeşil teknoloji olarak bilinen elektrooksidasyon prosesine odaklanılmıştır. Bu prosesin dezavantajlarından anot üretim şeklinin optimizasyonu ve metal kompozisyonunun seçimi üzerine detaylı bir araştırma çalışması yapılmıştır. Elektrot malzemesi olarak literatürde en çok görülen BDD (bor katkılı elmas) elektrotların maliyetlerinin yüksek olması ve üretimlerindeki zorluklar nedeniyle yıllardır alternatif olarak farklı elektrot malzemeleri araştırılmaktadır. Özellikle Ti bazlı DSA (boyutsal olarak kararlı) elektrotlar oldukça dikkat çekici olmuştur. Maliyet bu elektrotlarda BDD elektrotlara göre oldukça düşük olmaktadır. Fakat DSA elektrotlar maliyetlerinin yanı sıra verimleri de BDD elektrotlara göre daha düşük kalmaktadır. Bu çalışma DSA olarak geçen elektrotların kompozisyonlarının ve üretimlerinin optimizasyonuna dayanmaktadır.

Çalışmada öncelikle kaplama çözeltisindeki iridyum ve rutenyum metal tuzlarının başlangıç konsantrasyonu yayma yöntemi ile belirlenmiştir. Ardından kaplama metodu seçimi adımına geçilmiş ve diğer üç yöntem (döndürmeli kaplama, spreycaplama ve daldırılmalı kaplama) optimize edilmiştir. Tüm kaplama yöntemlerinin her biri için karakterizasyon testleri yapılmış ve birbirlerine karşı üstünlükleri karşılaştırılmıştır. Çalışma kapsamında geliştirilen her bir elektrot için SEM, XRD, CV, LSV, ICP-OES, hızlandırılmış elektrot ömrü testi, temas açısı, elektrot kalınlığı analizleri yapılmıştır. Ayrıca her bir elektrot Parasetamol (PST) içeren atık suda elektrooksidasyon prosesinde denenmiştir ve ardından toplam organik karbon (TOK) ve PST giderim verimleri üzerinden değerlendirilmiştir.

En verimli Ti/IrO₂-RuO₂ oranı ve en uygun kaplama yöntemi belirlendikten sonra performans artırma ve maliyeti düşürme amacıyla literatürde en etkili element olarak geçen kalay (Sn) ilavesi ile çalışmalarının optimizasyonu yapılmış ve elektrot dayanıklılığı ve maliyeti yönünden değerlendirilerek kalay katkılandırma oranına karar verilmiştir.

Son aşamada ise nadir toprak elementleri ile katkılandırma işlemine geçilmiştir. Böylece elektrotlar La, Ce, Gd, Yb ve destek metaller olan seçilen Sb ve Ni karışımları ile katkılandırılmıştır. Tüm elektrotlara performans testleri aynı koşullarda uygulanmıştır. Elektrotlar hem sentetik atık suda hem de parasetamol üretim tesisinden alınan gerçek atık su içerisinde test edilmiş ve PST giderim verimleri incelenmiştir. PST giderim verimleri açısından en başarılı elektrot yayma yöntemi ile geliştirilen Ti/RuO₂(%59)-IrO₂(%40)-(Ni+Sb+La)_(%1) elektrodu olmuştur ve atık suda 180 dk.'nın sonunda %98'den fazla PST giderimi elde edilmiştir. Bir diğer başarılı elektrot ise Ti/RuO₂(%59)IrO₂(%40)-La(%1) içeren kompozisyon olurken bu kompozisyon diğer kompozisyona göre çok daha uzun elektrot servis ömrüne sahip olmuştur.

Anahtar Kelimeler: Elektrooksidasyon, Elektrot Kaplama, Nadir Toprak Elementleri, Parasetamol, Kaplama Yöntemleri, DSA.

ABSTRACT

The study focused on the electro-oxidation process, known as a green technology. A detailed research study was conducted on the optimization of the anode production method and the selection of the metal composition, which are among the shortcomings of this process. Due to the high costs of BDD (boron-doped diamond) electrodes, which are the most common electrode materials in the literature, and the difficulty in their production, different electrode materials have been sought as alternatives for years. Especially Ti-based DSA (dimensionally stable) electrodes have been quite remarkable. The cost of these electrodes is considerably lower than BDD electrodes. However, in addition to the costs of the electrodes, their efficiency is also lower. This study is based on the optimization of the compositions and production of electrodes referred to as DSA.

In the study, the initial concentration of iridium and ruthenium metal salts in the coating solution was determined by the brushing method. In this method, $\text{Ti/RuO}_2(\%90)\text{-IrO}_2(\%10)$, $\text{Ti/RuO}_2(\%80)\text{-IrO}_2(\%20)$, $\text{Ti/RuO}_2(\%70)\text{-IrO}_2(\%30)$, $\text{Ti/RuO}_2(\%60)\text{-IrO}_2(\%40)$, $\text{Ti/RuO}_2(\%50)\text{-IrO}_2(\%50)$, $\text{Ti/RuO}_2(\%40)\text{-IrO}_2(\%60)$, $\text{Ti/RuO}_2(\%30)\text{-IrO}_2(\%70)$ and $\text{Ti/RuO}_2(\%20)\text{-IrO}_2(\%80)$ compositions were tested. In control studies conducted in a wide range, it was observed that the service life increased significantly as IrO_2 increased. However, more efficient electrodes were obtained as RuO_2 contribution increased. As a result of these experiments, considering the radical production, $\text{Ti/RuO}_2(\%60)\text{-IrO}_2(\%40)$ composition was selected as the most successful and the studies were continued. In addition, each electrode was tested in wastewater containing Paracetamol (PST) and then evaluated in terms of Total Organic Carbon (TOC) and PST removal efficiencies.

In the second section, the coating method selection step was taken and the other three methods (spin coating, spray coating and dip coating) were optimized. Characterization tests were performed for each of the coating methods and their superiority against each other was compared. SEM, XRD, CV, LSV, ICP-OES, accelerated electrode life test, contact angle, electrode thickness analyses were performed for each electrode developed within the scope of the study. When the coatings were examined in terms of radical production, the most successful method was the brushing method, while the brushing and dip coating methods gave similar results in PST removal efficiencies. Although the dip coating method gave more successful results in terms of service life results, the brushing method continued to be used in terms of ease of application and material amount usage.

In the third section, the most successful $\text{IrO}_2/\text{RuO}_2$ ratio and the most suitable coating method were used to optimize the SnO_2 addition studies and the electrode durability and cost were evaluated and the SnO_2 doping rate was decided. In this context, SnO_2 was added at 5-10-20-30% rates and its effect on electrode performances was examined. When examined in terms of PCT removal efficiencies and service lives, it was seen that 20% SnO_2 addition gave the most successful result. The final composition was selected as $\text{Ti/RuO}_2(60\%)\text{-IrO}_2(20\%)\text{-SnO}_2(20\%)$.

In the last section, the doping process with rare earth elements was started. Thus, the electrodes were doped with La, Ce, Gd, Yb and selected Sb and Ni mixtures as support metals. Performance tests were applied to all electrodes under the same conditions. The electrodes were tested in both synthetic wastewater and real wastewater taken from the paracetamol production facility and their PST removal efficiencies were

examined. The most successful electrode in terms of PST removal efficiencies was the $\text{Ti/RuO}_2(\%59)\text{-IrO}_2(\%40)\text{-(Ni+Sb+La)}(\%1)$ electrode developed with the brushing method and more than 98% PST removal was achieved in wastewater at the end of 180 min. Another successful electrode was the composition containing $\text{RuO}_2(\%59)\text{-IrO}_2(\%40)\text{-(La)}(\%1)$. In the service life tests performed on all electrodes, the $\text{RuO}_2(\%59)\text{-IrO}_2(\%40)\text{-(Yb)}(\%1)$ composition was the most successful, while when the efficiency electrode life comparison was made, $\text{Ti/RuO}_2(\%59)\text{-IrO}_2(\%40)\text{-(La)}(\%1)$ was seen as the most successful. When the TOC removal efficiencies were compared from the first composition, the TOC removal efficiency increased from 30-40% to 50-60% in the last composition. While the OER value was 1.15V in the $\text{Ti/RuO}_2(\%60)\text{-IrO}_2(\%40)$ composition, it increased to 1.5 V in the NTE composition. When compared with the literature, successful electrode service life values were obtained in the developed electrodes. 150 hours for $\text{Ti/RuO}_2(\%60)\text{-IrO}_2(\%40)$, 190 hours for $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2(20\%)$ were obtained. This value reached 700 hours with the addition of NTE.

The electrodes were tested in each added metal direction and gave better results than commercially available DSA type electrodes.

Keywords: Electrooxidation, Electrode Coating, Rare Earth Elements, Paracetamol, Electrode Coating Methods, DSA.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda ilerlemem, kendimi geliştirmem ve hep yeni fikirler peşinde koşmam konusunda beni her daim destekleyen saygıdeğer hocam ve danışmanım Prof. Dr. Abdurrahman Akyol’a,

Tüm yayınlarımız ve tezim sürecinde büyük destek sağlayan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Serdar Kara’ya,

Proje fikirleri ve uygulamalar konusunda destek sağlamış değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Özge Dinç ve Prof. Dr. Anatoli Dimoglo’ya ,

Laboratuvarını açıp her konuda destek veren değerli hocam Prof. Dr. Ebru Menşur’a,

Yürütmüş olduğumuz 1001 projesi sırasında birlikte çalışma imkânı bulduğum çok değerli ekip arkadaşlarımın her birine,

Okulumuzun malzeme bilimi ve mühendisliği bölümü, kimya mühendisliği bölümü, kimya bölümünde analizlerde yanımda olan destek olan tüm hocalarım ve değerli asistan arkadaşlarıma,

Her dağılıp pes ettiğimde ve söylendiğimde yanımda olan canım arkadaşlarıma ve özellikle deneyimleri ile bana yol gösteren Dr. Tülin Yılmaz Nayır ve Dr. Hilal Yılmaz’a,

121Y532 numaralı 1001 Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında “Elektrooksidasyon Prosesi İçin Farklı Dalga Tiplerinde Alternatif Akım Uygulandığı Karışık Metal Oksit Elektrotların Geliştirilmesinde Nadir Toprak Elementlerinin Etkisinin Araştırılması” başlıklı proje ile 3 yıl boyunca çalışmalarımızı ve tezimi destekleyen TÜBİTAK’a teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak bu uzun yolculukta bana her türlü desteği veren sevgili ailem, babam İsmet Öztürk, annem Güler Öztürk kardeşlerim Mirsat ve Berat Öztürk’e ve ayrıca Ozan Hüseyin Çolak’a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLolar DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. İRİDYUM ve RUTENYUM BAZLI METAL OKSİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ	3
2.1. Metodoloji	6
2.1.1. Elektrot kaplama yöntemi	6
2.1.2. Elektrooksidasyon sistemi	8
2.1.3. Test ve analizler	8
2.2. Sonuçlar	10
2.2.1. Fiziksel karakterizasyon	10
2.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon	12
2.2.3. PST giderim çalışmaları	14
3. EN UYGUN KAPLAMA YÖNTEMİNİN BELİRLENMESİ	22
3.1. Metodoloji	25
3.1.1. Elektrot kaplama yöntemi	25
3.1.2. Test ve analizler	29
3.2. Sonuçlar	29
3.2.1. Fiziksel karakterizasyon	29
3.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon	41
3.2.3. PST giderim çalışmaları	44
3.3. Kaplama Yöntemleri Kıyaslaması	50
4. KALAY KATKILI ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ	53
4.1. Metodoloji	54
4.1.1. Elektrot kaplama yöntemi	54
4.1.2. Analiz yöntemi	55
4.2. Sonuçlar	55
4.2.1. Fiziksel karakterizasyon	55
4.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon	60
4.2.3. PST giderim çalışmaları	62
5. NTE KATKILI ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ	65
5.1. Metodoloji	67
5.1.1. Atık su karakterizasyon çalışmaları	68
5.1.2. Elektrot kaplama yöntemi	68
5.2. Sonuçlar	69
5.2.1. Fiziksel karakterizasyon	69
5.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon	78

5.2.3. Parasetamol giderim çalışmaları	81
5.2.4. Parasetamol içeren atık su giderim çalışmaları	83
6. SONUÇLAR	86
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	98
TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR	99



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Amper
IrO ₂	: İridyum (IV) oksit
mS	: mili Siemens
RuO ₂	: Rutenyum (IV) oksit
SnO ₂	: Kalay (IV) oksit
V	: Voltaj
BDD	: Boron Dopped Diamond
BQ	: Benzokinon
CV	: Döngüsel Voltametri
DFT	: Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi
DSA	: Dimensionally Stable Anode
EO	: Elektrooksidasyon
HOMO	: En Yüksek Dolu Moleküler Orbital
HPLC	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
HQ	: Hidrokinon
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LSV	: Lineer Tarama Voltametrisi
LUMO	: En Düşük Dolu Olmayan Moleküler Orbital
NTE	: Nadir Toprak Elementleri
OER	: Oksijen oluşum hızı
PAH	: Poli Aromatik Hidrokarbon
PST	: Parasetamol
RPM	: Dakikadaki Devir Sayısı
SCN	: Tiyosiyanat
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TOK	: Toplam Organik Karbon
XPS	: X Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X Işını Kırınım Yöntemi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1: Yapılan çalışmaların şematik gösterimi.	2
Şekil 2.1: Elektrot hazırlık ve üretim aşamaları şematik gösterimi.	8
Şekil 2.2: Ti/IrO ₂ -RuO ₂ elektrotlarının SEM sonuçları a)Ti/RuO ₂ (%90)-IrO ₂ (%10), b)Ti/RuO ₂ (%80)-IrO ₂ (%20), c)Ti/RuO ₂ (%70)-IrO ₂ (%30), d) Ti/RuO ₂ (%60)-IrO ₂ (%40), d1)Ru haritalama, d2) Ir haritalama, e) Ti/RuO ₂ (%50)-IrO ₂ (%50), f) Ti/RuO ₂ (%40)-IrO ₂ (%60), g) Ti/RuO ₂ (%30)-IrO ₂ (%70), h) Ti/RuO ₂ (%20)-IrO ₂ (%80) (1000X).	11
Şekil 2.3: Üretilen tüm kompozisyonlar için oluşturulan XRD karşılaştırma grafiği.	11
Şekil 2.4: a) Ti/RuO ₂ (%80)-IrO ₂ (%20), b) Ti/RuO ₂ (%50)-IrO ₂ (%50), c) Ti/RuO ₂ (%60)-IrO ₂ (%40) ve d) Ti/RuO ₂ (%20)-IrO ₂ (%80) elektrotlarının temas açısı görüntüleri.	12
Şekil 2.5: Optimizasyon çalışmaları a) CV grafiği, b) LSV grafiği (0.05 V/sn tarama hızı, 3.5 mS/cm iletkenlik, NaCl elektrolit varlığında).	13
Şekil 2.6: Optimizasyon deneyleri servis ömrü karşılaştırma grafiği (1000 A/m ² akım yoğunluğu, 3 M H ₂ SO ₄ elektrolit varlığında).	14
Şekil 2.7: Radikal üretim potansiyelleri grafiği a) OH radikali üretim grafiği, b)serbest klor oluşum grafiği (200 A/m ² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, NaCl elektrolit varlığında).	16
Şekil 2.8: TOK % giderim verimleri kıyaslaması grafiği (200 A/m ² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, 50 ppm PST, pH 5).	17
Şekil 2.9: Spektrofotometrik uzaklaştırma verimliliği grafiği a) ve HPLC sonuçlarına göre giderim verimliliği grafiği b) (100 A/m ² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, 50 ppm PST, pH 5).	18
Şekil 2.10: PST gideriminde tahmin edilen parçalanma yolu.	20
Şekil 2.11: PST'nin temel durumdaki son iki işgal edilmiş orbitali (HOMO ve HOMO-1) ve ilk iki serbest orbitali (LUMO ve LUMO + 1).	21
Şekil 2.12: PST'nin HOMO/LUMO orbitalleri (a) bir ve (b) iki ilave elektron.	21
Şekil 3.1: Döndürmeli(Spin) kaplama sistem görseli a) döndürmeli kaplama cihazı, b) cihaz vakum hattı, c)elektrot görseli, d) çalışma elektrodu.	26
Şekil 3.2: Daldırmalı kaplama sistemi görseli.	27
Şekil 3.3: Sprey kaplama yöntemi kullanılan kaplama düzeneği.	28
Şekil 3.4: Yayma yöntemi ile üretilen elektrotların kaplama sayısının etkisi SEM-EDX görselleri a) 3kat, b)6 kat, c)12kat, d)20 kat (2000X Büyütme oranı).	30
Şekil 3.5: Döndürmeli kaplama döndürme hızı etkisi çalışmaları sonuçları a) 500 rpm, b)1000 rpm, c)1500 rpm, d)2000 rpm (2000 X büyütme).	31
Şekil 3.6: Döndürmeli kaplama yöntemi ile üretilen elektrotların kaplama sayısı etkisi çalışmaları a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9 kat, d) 12 kat, e) 20 kat (2000 X büyütme).	32
Şekil 3.7: Daldırmalı kaplama denemeleri daldırma hızının etkisi çalışmaları a) 0.5 mm/sn, b) 1 mm/sn, c) 2 mm/sn, d) 3 mm/sn, e) 5 mm/sn.	33
Şekil 3.8: Daldırmalı kaplama yöntemi kaplama sayısı denemeleri a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9 kat, d) 12 kat, e) 20 kat.	34
Şekil 3.9: Sprey kaplama yöntemi kaplama sayısı sonuçları a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9 kat, d) 12 kat, e) 20 kat (2000X büyütme).	35

Şekil 3.10: Yayma yöntemi kaplama kalınlıkları için temas açısı ölçümü a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9kat, d)20 kat.	37
Şekil 3.11: Döndürmeli kaplama yöntemi kaplama sayıları için temas açısı ölçümleri a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9 kat, d) 12 kat, e) 20 kat.	38
Şekil 3.12: Daldırmalı kaplama yöntemi daldırma hızı temas açısı ölçümleri a) 0.5 mm/sn, b) 1 mm/sn, c) 2 mm/sn, d) 3 mm/sn, e) 5 mm/sn.	38
Şekil 3.13: Sprey kaplama yöntemi kaplama sayısı temas açısı ölçümleri a) 3 kat,b) 6 kat, c) 9 kat, d) 12 kat, e) 20 kat.	39
Şekil 3.14: Yayma yöntemi ile üretilen elektrotlarda kaplama sayısının etkisi a)LSV grafiği, b) CV grafiği (0.05 V/sn tarama hızı, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).	41
Şekil 3.15: Daldırmalı kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlarda kaplama sayısının etkisi a) LSV grafiği, b) CV grafiği ((-2)-2V aralığında, 0.05 V/sn tarama hızı, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).	42
Şekil 3.16: Daldırmalı kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlarda kaplama hızının etkisi a) LSV grafiği, b) CV grafiği ((-2)-2V aralığında, 0.05 V/sn tarama hızı, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).	43
Şekil 3.17: Sprey kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlarda kaplama sayısının etkisi a) CV grafiği b) LSV grafiği ((-2)-2V aralığında (CV), 0.05 V/sn tarama hızı, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).	44
Şekil 3.18: Yayma yöntemi ile üretilen elektrotların kaplama sayılarının etkisi a)TOK (%) giderimi karşılaştırma grafiği b) serbest klor oluşum grafiği (200 A/m ² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, 50 ppm PST, pH 5).	45
Şekil 3.19: Döndürmeli kaplama a) kaplama hızı etkisi TOK (%) giderim verimi çalışması grafiği, b) serbest klor oluşumu grafiği (200 A/m ² akım yoğunluğu, 3500 µS/cm iletkenlik, 1500 rpm, 50 ppm PST).	46
Şekil 3.20: Döndürmeli kaplama a) kaplama kalınlığı 180 dk.'lık giderim Verimi çalışması grafiği, b) 180 dk.'lık serbest klor oluşumu grafiği (200 A/m ² akım yoğunluğu, 3500 µS/cm iletkenlik, 1500 rpm, 50 ppm PST).	47
Şekil 3.21: Daldırmalı kaplama, kaplama kalınlığı çalışmaları TOK (%) giderim verimi karşılaştırma grafiği (200 A/m ² akım yoğunluğu, 50 ppm PST, 3500 µS/cm iletkenlik).	48
Şekil 3.22: Daldırmalı kaplama, kaplama hızı çalışmaları a) TOK (%) giderim verimi karşılaştırma grafiği b) serbest klor oluşumu (200 A/m ² akım yoğunluğu, 50 ppm PST, 3500 µS/cm iletkenlik).	49
Şekil 3.23: Sprey kaplama yöntemi kaplama sayısının etkisi a) TOK (%) giderim verimi b) 180 dk.'lık serbest klor oluşumu grafiği (200 A/m ² akım yoğunluğu, 50 ppm PST, 3500 µS/cm iletkenlik).	50
Şekil 3.24: TOK (%) giderim verimi karşılaştırma grafikleri a) 350 A/m ² 6 kat kaplama karşılaştırma, b) en başarılı elektrotlar için 200 A/m ² karşılaştırma (50 ppm PST, 3500 µS/cm iletkenlik).	51
Şekil 3.25: Farklı kaplama yöntemleri için kümülatif OH radikali üretimi karşılaştırma grafiği (akım yoğunluğu 200 A/m ² , iletkenlik 3.5 mS/cm).	52
Şekil 4.1: Üretilen elektrotların SEM görüntüleri a) 5% SnO ₂ , b) 10% SnO ₂ , c) 20% SnO ₂ , d) 30% SnO ₂ (2000X, 25 kV).	56
Şekil 4.2: SnO ₂ katkılandırılmış elektrotların XRD karşılaştırma grafikleri.	57
Şekil 4.3: Geliştirilen SnO ₂ katkılı elektrotların XPS grafikleri.	58

Şekil 4.4: Temas açısı analizi elektrotların Sn katkısı a) 5% SnO ₂ , b) 10% SnO ₂ , c) 20% SnO ₂ , d) 30% SnO ₂	59
Şekil 4.5: a) %5-%10-%20-%30 SnO ₂ katkılı elektrotların CV grafiği (3.5 mS/cm iletkenlik, tarama hızı 0.05 V/sn), b) SnO ₂ katkılı elektrotların LSV grafiği (3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit varlığında, tarama hızı 0.05 V/sn).	60
Şekil 4.6: a) Elektrot ömrü çalışması grafiği (10.000 mA/cm ² akım yoğunluğu, 1 N H ₂ SO ₄ elektrolit ve 25 C°) b) Çalışma sonucu elektrot görselleri sırasıyla %5-%10-%20-%30 SnO ₂ .	61
Şekil 4.7: Radikal üretim potansiyeli a) OH radikali grafiği, b) Bakiye Cl ₂ grafiği (200 A/m ² , pH 5, 50 ppm PST ve 3.5 mS/cm iletkenlik).	63
Şekil 4.8: Akım yoğunluğu etkisi çalışmaları a) %5 SnO ₂ , b) %10 SnO ₂ , c) %20 SnO ₂ , d) %30 SnO ₂ katkısı (50 ppm PST, pH 5 ve 3.5 mS/cm iletkenlik).	64
Şekil 5.1: NTE'lerin yer kabuğundaki miktarı [112].	65
Şekil 5.2: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 La SEM-EDS görüntüleri.	70
Şekil 5.3: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 Ce SEM-EDS görüntüleri.	70
Şekil 5.4: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 Yb SEM-EDS görüntüleri.	70
Şekil 5.5: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 Gd SEM-EDS görüntüleri.	71
Şekil 5.6: NTE ilavesi etkisi temas açısı ölçümleri a) %1 La, b) %1 Yb, c)%1 Ce, d)%1 Gd.	72
Şekil 5.7: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 Ni SEM-EDS görüntüleri.	73
Şekil 5.8: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 Sb SEM-EDS görüntüleri.	74
Şekil 5.9: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 (0,5Ni+0,5Sb) SEM-EDS görüntüleri.	74
Şekil 5.10: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 (0,4Ni+0,4Sb+0,2La) SEM-EDS görüntüleri.	75
Şekil 5.11: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 (0,4Ni+0,4Sb+0,2Ce) SEM-EDS görüntüleri.	75
Şekil 5.12: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 (0,4Ni+0,4Sb+0,2Gd) SEM-EDS görüntüleri.	76
Şekil 5.13: %59 Ru-%20 Ir-%20 Sn-%1 (0,4Ni+0,4Sb+0,2Yb) SEM-EDS görüntüleri.	76
Şekil 5.14: NTE katkılı karışık kompozisyonun temas açısına etkisi a) %1 Sb, b)%1 Ni+Sb, c)%1 Ni+Sb+La, d)%1 Ni+Sb+Ce, e)%1 Ni+Sb+Gd, f)%1 Ni+Sb+Yb.	78
Şekil 5.15: Element etkisi çalışması LSV ölçümleri a)La, Ce, Gd, Yb, Ni ve Sb tek başına etkisi b) Ni+Sb, Ni+Sb+La, Ni+Sb+Ce, Ni+Sb+Yb ve Ni+Sb+Gd kompozisyonlarının etkisi (Tarama hızı 0.05 V/sn, 3.5 mS/cm iletkenlik, NaCl elektrolit).	79
Şekil 5.16: Element etkisi çalışması CV ölçümleri a) La, Ce, Gd, Yb, Ni ve Sb tek başına etkisi b) Ni+Sb, Ni+Sb+La, Ni+Sb+Ce, Ni+Sb+Yb ve Ni+Sb+Gd kompozisyonlarının etkisi Tarama hızı 0.05 V/sn, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).	80
Şekil 5.17: Servis ömrü deney sonuçları (1000 A/m ² akım yoğunluğu, 3M H ₂ SO ₄).	81
Şekil 5.18: NTE etkisi TOK giderim verimi a) 200 A/m ² , b) 350 A/m ² akım yoğunluğu (50 ppm PST, 3.5 mS/cm iletkenlik, pH 5).	82
Şekil 5.19: a) OH radikali üretim potansiyeli b) serbest klor oluşum grafiği (200 A/m ² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).	83
Şekil 5.20: Elektrotların PST giderim verimlerinin kıyaslanması (350 A/m ² akım	

yoğunluğu, 3 saat reaksiyon süresi).

84

Şekil 5.21: Elektrotların KOİ giderim verimlerinin kıyaslanması a) NTE ilavesi etkisi, b) karışık kompozisyon etkisi (350 A/m^2 akım yoğunluğu, 3 saat reaksiyon süresi).

85



TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1: Elektrot O ₂ aşırı gerilimleri.	4
Tablo 2.2: Karışık metal oksit elektrotlar ile yapılan çalışmalar.	5
Tablo 2.3: Elektrotlarda IrO ₂ ve RuO ₂ oranı optimizasyon tablosu.	7
Tablo 2.4: PST'nin bozunma ürünlerinin LC-MS spektrumlarından hassas kütle ölçümleri ve öngörülen yan ürün formülleri.	19
Tablo 3.1: Yayma yöntemi ile üretilen elektrotlar.	25
Tablo 3.2: Döndürmeli kaplama uygun hız denemesi tablosu (Elektrot kompozisyonu %60 RuO ₂ -%40 IrO ₂).	26
Tablo 3.3: Döndürmeli kaplama için kaplama kalınlığı denemesi tablosu (Elektrot kompozisyonu %60 RuO ₂ -%40 IrO ₂).	26
Tablo 3.4: Daldırılmalı kaplama için hız denemesi tablosu (Elektrot kompozisyonu %60 RuO ₂ -%40 IrO ₂).	27
Tablo 3.5: Daldırılmalı kaplama için kaplama kalınlığı denemesi tablosu (Elektrot kompozisyonu %60 RuO ₂ -%40 IrO ₂).	28
Tablo 3.6: Sprey kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlar	29
Tablo 3.7: Kaplama kalınlıkları karşılaştırma tablosu.	36
Tablo 3.8: ICP-OES ölçümleri yıpranma sonuçları.	40
Tablo 4.1: Kaplama kompozisyonuna kalay katkısının uygulama denemeleri tablosu.	54
Tablo 4.2: Üretilen elektrotların SnO ₂ içerikleri SEM-EDS sonuçları.	56
Tablo 4.3: SnO ₂ katkılı elektrotlar için ICP-OES sonuçları.	59
Tablo 4.4: Hızlandırılmış elektrot servis ömrü karşılaştırma tablosu.	62
Tablo 5.1: Parasetamol atık suyu karakterizasyon tablosu.	68
Tablo 5.2: Kullanılan kaplama kompozisyonları tablosu.	68
Tablo 5.2: Devam.	69
Tablo 5.3: Üretilen NTE bazlı elektrotlarda ICP-OES analizi sonuçları.	72
Tablo 5.4: Karışık kompozisyon için ICP-OES sonuçları tablosu.	77

1. GİRİŞ

Su ve atık suların arıtımı ile ilgili yıllardır pek çok yöntem ve proses geliştirilmektedir. Bu yöntemler insanoğlunun ihtiyacını karşılayacak şekilde değişmekle beraber artan nüfus ve kullanılan farklı ilaçlar, kozmetik ürünler, her türlü ihtiyaca yönelik yapılan seri üretimler neticesinde pek çok kimyasal her yıl atık sulara karışmaktadır. Bu kimyasal maddelerin özellikle konvansiyonel sistemler ile arıtılması mümkün olamamaktadır. Bu kapsamda geliştirilen yeni proseslerin bu kimyasallar üzerindeki etkisi tartışılmaya başlanmıştır. Özellikle ileri oksidasyon proseslerinin mikrokirleticiler üzerinde başarılı sonuçlar verdiği görülmüştür. İleri oksidasyon proseslerinden olan elektrooksidasyon veya anodik oksidasyon olarak geçen sistemler ise oldukça dikkat çekici olmuşlardır. Elektrooksidasyon prosesleri genel olarak yeşil ve yeni teknolojiler olarak literatürde yer edinmiştir. Elektrooksidasyon sistemlerinin yeşil teknolojiler sınıfında değerlendirilmesinin en önemli sebebi ikinci bir kirlilik oluşturmamasıdır. Proses genel olarak anot ve katot elektrotlar kullanılarak kirletici maddelerin mineralizasyonu sağlanmasını hedeflemektedir.

Elektrooksidasyon proseslerinde elektrot malzemesinin seçimi oldukça önemli olmaktadır. Literatürde en verimli olarak bilinen BDD (bor katkılı elmas) elektrotların kirletici giderim verimleri yüksek olsa da yüksek üretim maliyeti konusunda önemli dezavantaj yaratmaktadırlar. Bu sebeple elektrooksidasyon prosesleri için anot malzemesinin geliştirilmesi ve seçimi oldukça önemli olmaktadır. Anot malzemesi seçiminde DSA (boyutsal kararlı anot) elektrotlar ile de çalışılmış fakat verimleri ve kaplama kalitelerini geliştirilme ihtiyacı vardır. Elektrooksidasyon proseslerinin verimlerinin ve işleyişlerinin anot malzemesine bağlı olması anot malzemesine odaklanılmasına sebep olmaktadır. Ayrıca elektrotların geliştirilmesi sırasında kullanılacak olan yöntemin incelenmesi literatürde bir boşluk olarak görülmektedir. Özellikle kaplama yöntemlerinin ve kullanılan metal oksitlerin proseste elektrot dayanıklılığı ve performansı üzerine yüksek bir etkisinin olduğu düşünülmektedir. Bu kapsamda literatür de elektrooksidasyon prosesinin kullanımında bu sorunu vurgulamaktadır ve çalışılmaya değer bulunmuştur.

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu tezin amacı elektrooksidasyon prosesleri için literatürde DSA olarak isimlendirilmiş karışık metal oksit elektrotların geliştirilmesi ve kaplama yöntemlerinin optimizasyonu sağlamak olmuştur. Özellikle literatürde üzerinde sıklıkla durulan iridyum ve rutenyum metallerinin oksitlerinin kaplamaya etkisinin tartışılması açısından oldukça geniş bir perspektif sağlamıştır. Ayrıca kalay ve nadir toprak elementleri gibi farklı metal gruplarının kaplamaya eklenmesinin etkisi detaylıca incelenmiştir. Kaplama yöntemlerinin karşılaştırılması ise bu çalışmanın özgün tarafı olmuş ve bu konu detaylıca incelenmiş ve sonuçları paylaşılmıştır. Ayrıca atıksu denemeleri geliştirilen her bir elektrot için yapılmış ve atıksuda PST giderimi değerlendirilmiştir. Yapılan çalışmaların şematik gösterimi **Şekil 1.1**'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1: Yapılan çalışmaların şematik gösterimi.

Tezin 2. Bölümünde IrO₂/RuO₂ oranı olan ana kompozisyonun optimizasyonu yapılmıştır ve diğer bölümler için gerekli olan ana kompozisyon belirlenmiştir. Bölüm 3'te ise kaplama yöntemlerinin karşılaştırmalı optimizasyonu yapılmıştır. Bölüm 3 kapsamında yayma, spreyleme, döndürmeli kaplama ve daldırmalı kaplama ile çalışmalar gerçekleşmiş ve sunulan sonuçlar doğrultusunda en uygun kaplama yöntemi seçilmiştir. Bölüm 4'te ise Sn ilavesinin etkisi incelenmiş ve son bölüm olan Bölüm 5'te atıksu deneyleri için NTE ilavesinin etkisi incelenmiş ve atıksu deneyleri sonuçları sunulmuştur. Tüm çalışma sonuç değerlendirmesi ise Bölüm 6'da sunulmuştur.

2. İRİDYUM VE RUTENYUM BAZLI METAL OKSİT ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Elektrooksidasyon sistemlerinde en önemli bileşen anot elektrot türü ve bu elektrotların kompozisyonu olmaktadır. Elektrodun nasıl üretildiği, hangi metallerin neden seçildiği ve hangi malzemeler ile kaplandığı elektrooksidasyon sisteminin verimini etkileyen en önemli parametrelerdir. Elektrotların hazırlanmasında kullanılacak yöntem elektrotların dayanıklılığını, performansını ve maliyetini etkilemektedir. Ayrıca elektrotların kirleticileri giderim mekanizmasını da etkilemektedir. Elektrotlar aktif ve inaktif anot olarak iki başlıkta incelenebilir. SnO_2 , TiO_2 , PbO_2 ve bor katkılı elmas (BDD) gibi aktif olmayan anotlar, hidroksil radikal oluşumunu destekleyen yüksek oksijen aşırı potansiyeline sahip elektrotlardır. Bu aktif olmayan elektrotlar yüksek etkinliklerine rağmen SnO_2 ve TiO_2 elektrotlar zayıf iletkenliğe ve stabiliteye sahiptir; PbO_2 , yüksek akım ve pH gibi koşullarda çözünerek toksik Pb^{2+} 'yı oluşturabilir ve ciddi ikincil kirliliğe neden olabilir; BDD elektrotlar ise özellikle arıtma prosesleri için oldukça pahalıdır ve üretimleri karmaşıktır [1].

BDD dışında literatürde DSA olarak geçen boyutsal kararlı anotlar koruyucu oksit filmlerden oluşan bir bileşimdir ve anodik polarizasyona karşı dayanıklıdır. Şu anda titanyum, daha fazla kullanılabilirliği ve iyi ekonomik performansı nedeniyle uygulamalı elektrokimyada anot substratı olarak en yaygın şekilde kullanılmaktadır. DSA tipi karışık metal oksit anotların servis ömrü büyük ölçüde titanyum tabanın yüzeyinde oluşan oksit filmi tarafından belirlenir. Sistem içerisinde üretilen reaktif oksijen türleri substratın yüzeyine yayılabilir, bu da yüksek dirençli bir TiO_2 yalıtım tabakası oluşumuna ve elektrodun iletkenliğinin önemli ölçüde azalmasına neden olarak elektrokimyasal aktivitede azalmaya yol açabilir [2]. Önerilen çok sayıda seçenekten endüstride en iyi geliştirilen ve kullanımı olan platin grubu metal katmanı olmaktadır. Özellikle rutenyum, iridyum ve titanyum dioksit içeren elektrotlar oldukça ilgi çekici olmuşlardır. Anodik işlemler için yüksek verimli katalizörler olarak kullanılan sistemlerin oluşturulması bazı kısıtlamalara sahiptir. Her şeyden önce, anotların birtakım özelliklerin bir kombinasyonuna sahip olması gerekir: iyi elektronik iletkenlik, yüksek korozyon direnci, yüksek katalitik aktivite ve hedef prosese göre seçicilik. İki veya daha fazla farklı oksidin karıştırılması, elektrokatalizör

bileşenlerinin mikro yapısını, yüzey bileşimini ve morfolojisini değiştirerek oksitlerin elektrokatalitik özelliklerini etkileyebilir [3], [4]. Karışık oksit kaplamaların yüzey bileşimi, morfolojisi ve mikro yapısı homojen değildir ve hazırlama faktörleri ve aktif oksit miktarlarından etkilenebilir [5], [6].

Grafit, RuO_2 ve IrO_2 gibi aktif anot malzemeleri, esas olarak organik kirleticileri parçalayabilen ancak onları tamamen mineralize edemeyen kimyasal olarak adsorbe edilmiş oksijen üretme kapasitesine sahiptir [7], [8], [9]. Ayrıca bu elektrotlar son derece kararlıdır ve oksijen ve klor üretimi için iyi katalitik yeteneklere sahiptir [7], [8]. Aktif olmayan anotlarla karşılaştırıldığında, aktif anotlar genellikle daha düşük oksijen aşırı potansiyeline sahiptir, bu da hidroksil radikallerinin oksijen üretmek için kolayca sönmüldüğü ve hidroksil radikali üretimi için daha düşük akım verimine yol açtığı anlamına gelmektedir [10]. Literatürde kullanılan anotların bir kısmının oksijen aşırı gerilimleri **Tablo 2.1**'de verilmiştir.

Tablo 2.1: Elektrot O_2 aşırı gerilimleri.

Anot malzemesi	O_2 verme potansiyeli (V/SHE)
RuO_2	1.4-1.7
IrO_2	1.5-1.8
Pt	1.6-1.9
Grafit	1.7
Ti_4O_7	1.7-1.8
PbO_2	1.8-2.0
SnO_2	1.9-2.2
BDD	2.2-2.6

SHE: standart hidrojen elektrot

Tablo 2.1'e göre, karbon, grafit, IrO_2 , RuO_2 veya platin gibi düşük oksijen aşırı potansiyeline sahip anotlar (yani oksijen oluşum reaksiyonu için iyi katalizörler olan anotlar) "aktif" bir davranışa sahiptir, organik maddenin yalnızca kısmi oksidasyonuna izin verir. Antimon katkılı SnO_2 , PbO_2 veya BDD gibi yüksek oksijen aşırı potansiyeline sahip anotlar (yani oksijen reaksiyonu için zayıf katalizörler olan anotlar) "aktif olmayan" davranışı ve organiklerin CO_2 'ye tamamen oksidasyonunu

destekler. Bu nedenle atık su arıtımı için daha başarılı elektrotlardır [11]. Fakat atıksu için teoride iyi olmalarına karşın maliyetler ve çevresel etkiler düşünüldüğünde sistemin sürdürülebilirliği sorgulanabilir olmaktadır. DSA tipi karışık metal oksit elektrotların da geliştirilmeleri gerekse de kirletici bazında başarılı sonuçlar verebilmektedirler. **Tablo 2.2**'de görüleceği üzere karışık metal oksit anotlarla literatürde farklı kirleticiler ile oldukça fazla çalışma mevcuttur.

Tablo 2.2: Karışık metal oksit elektrotlar ile yapılan çalışmalar.

Kirletici Türü	Elektrot	Koşullar	Verim	Referans
Tekstil atıksuyu	Ti/IrO ₂ -RuO ₂	800 A/m ² 5 sa pH 4	%75 TOK	[12]
Sızıntı suyu	Ti/Ti-Ru-SnO ₂	400 A/m ²	35% KOİ	[13]
İlaç atıksuyu	Ti/IrO ₂ -RuO ₂ - SnO ₂	800 A/m ² 24 sa pH 2	%95.92 KOİ	[14]
Kok endüstrisi atıksuyu	Ti/SnO ₂ -RuO ₂ - Yb	100 A/m ²	85.06% KOİ	[15]
Metil oranj azo-boya	Ti/Ir-Pb	700 A/m ²	75% TOK	[16]
	Ti/Ir-Sn		65.3% TOK	
	Ti/Ru-Pb		64.8% TOK	
	Ti/Pt-Pd		62.5% TOK	
	Ti/RuO ₂		53.1% TOK	
Kok fırını atıksuyu	Ti/IrO ₂	43.1 A/m ²	17% SCN ⁻	[17]
	Ti/IrO ₂ -RuO ₂		69.2% SCN ⁻	
	Ti/IrO ₂ -RuO ₂ - TiO ₂		70.4% SCN ⁻	
PAHs Çözeltisi	Ti/RuO _{2(0.4)}	pH 6 4 sa 100 A/m ²	% 65 PAH	[18]
	Ti/RuO _{2(0.8)}		%78.65 PAH	
	Ti/RuO _{2(1.2)}		%58 PAH	
Boyama atık suyu	Ti/RuO ₂ -IrO ₂ - TaO ₂	25 A/m ²	38% KOİ	[19]

Geliştirilen metal oksit kaplamalarında temel motivasyon düşük maliyetli aktif elektrotlar üretmek olmuştur. Bu elektrotların en bilinen özellikleri titanyum plakanın kaplanması ile dayanıklılık ve uzun servis ömrü kazanmış olmaları olmuştur [9].

Bu alanda yapılan çalışmalarda özellikle Ir ve Ru birlikte kullanıldığı görülmektedir. Yapılan bir çalışmada Rodamine B boyar maddesinde aktif olmayan anot ile Ir-Ru kaplı DSA anot karşılaştırılmış ve DSA elektrot için daha başarılı sonuçlar elde edilmiş ve sebep olarak da üretilen klorlu radikaller gösterilmiştir [20]. Başka bir çalışmada ise sadece IrO₂ ve RuO₂ ile kullanılması sonucu elde edilen Ti/IrO₂-RuO₂ elektrot ile SCN⁻ giderimi denenmiş ve birlikte kullanılması ile daha başarılı sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir [17].

RuO₂ metal oksitler arasında en yüksek elektrokatalitik aktiviteye sahiptir ancak elektrotların servis ömrü kısadır[21]. Buna karşılık, IrO₂ biraz daha düşük elektrokatalitik aktiviteye sahiptir, ancak kullanım ömrü RuO₂'den daha uzundur ve ayrıca asidik çözeltilerde mükemmel stabiliteye sahiptir [22]. Böylece RuO₂ ve IrO₂ (Ti/RuO₂-IrO₂) karışımı her iki oksidin de avantajlı özelliklerinden dolayı elektrokatalizör olarak önerilmiştir, bu kombinasyonda saf RuO₂, O₂ oluşumu için en yüksek aktiviteyi göstermesine rağmen kullanım sırasında inaktif hale gelirken, IrO₂ yeterli korozyon direnci sergiler ve Cl²⁻ aktif türlerin oluşumunu destekler [23]. Ayrıca çünkü iki katalizörün özelliklerini sinerjistik olarak birleştiren Ti/RuO₂-IrO₂ anot, aktif klor üretimine yönelik Ti/IrO₂'ye kıyasla daha üstün aktiviteye sahiptir, [24].

Bu alanda özellikle ticari olarak kullanılan çok fazla DSA elektrot olsa da Ti/IrO₂-RuO₂ oranının optimizasyonu ilgi çekici olmaktadır.

2.1. Metodoloji

2.1.1. Elektrot kaplama yöntemi

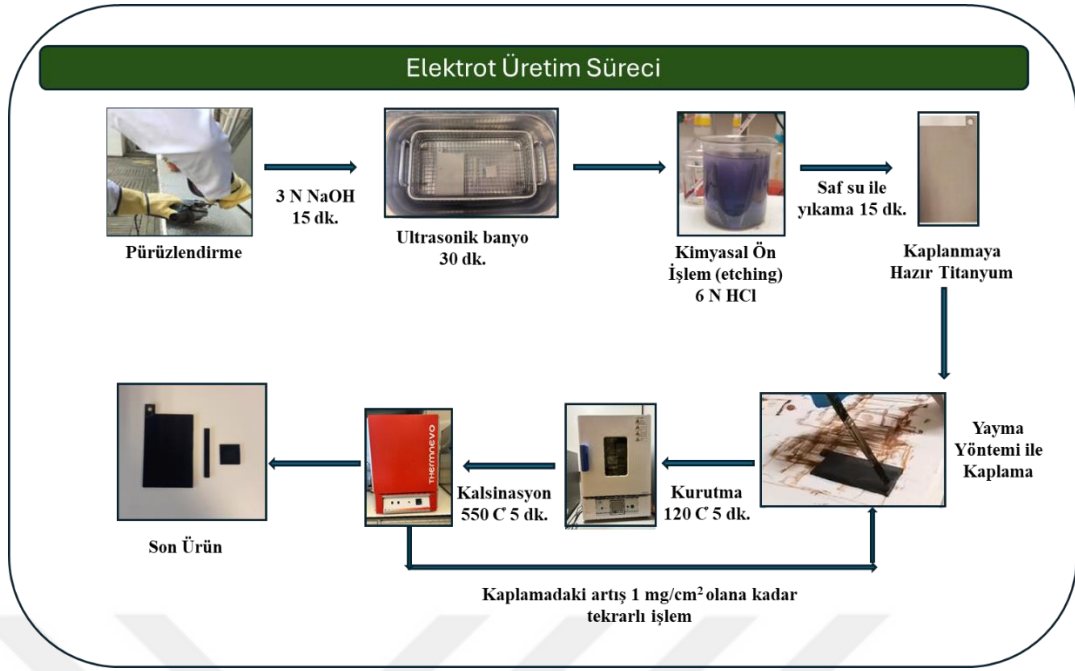
Üretilen elektrotlarda Ti/IrO₂-RuO₂ oranı optimizasyonunun yapılabilmesi için **Tablo 2.3**'teki kompozisyonlar denenmiştir. Bu kompozisyonlar IrCl₃.H₂O kimyasalının fiyatı dikkate alınarak Ir molar konsantrasyonu en fazla %80 olacak şekilde planlanmıştır. Elektrotların her biri ilk olarak yayma (brushing) yöntemi ile kaplanmıştır. İlk aşama olarak Ti/IrO₂-RuO₂ oranı optimize edilmiştir.

Tablo 2.3: Elektrotlarda IrO₂ ve RuO₂ oranı optimizasyon tablosu.

Ti/ IrO ₂ (%10)- RuO ₂ (%90)	Ti/ IrO ₂ (%20)- RuO ₂ (%80)
Ti/ IrO ₂ (%30)- RuO ₂ (%70)	Ti/ IrO ₂ (%40)- RuO ₂ (%60)
Ti/ IrO ₂ (%50)- RuO ₂ (%50)	Ti/ IrO ₂ (%60)- RuO ₂ (%40)
Ti/ IrO ₂ (%70)- RuO ₂ (%30)	Ti/ IrO ₂ (%80)- RuO ₂ (%20)

Elektrotların hazırlanma aşaması **Şekil 2.1**'de verilmiştir. Elektrotlar ilk olarak manuel kumlama işlemine tabi tutulmuşlardır. Pürüzlendirme işleminde yüzey farklı tanecik boyutlarına sahip zımpara kağıtları ile zımparalanmıştır. Bu işlem yüzeyin kirliliklerden arındırılması ve gözeneklendirilmesi için ön işlem olarak uygulanmaktadır. Ardından 15 dakika 3 N NaOH çözeltisi ile temizlenmiştir ve böylece yağ ve kir gibi yüzeyde bulunması kaplamayı olumsuz etkileyecek yapılardan arındırılmış bir Ti plaka elde edilmiştir. Yüzey temizliğini daha iyi sağlamak için 15 dakika olacak şekilde her iki yüzünün temizlenmesi için ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Titanyum plakaların safsızlıklarının giderilmesi ve yüzeyin daha da pürüzlendirilmesi için 6 N HCl içerisinde 80 °C'de 7 saat bekletilmiş ve çözelti rengi değiştiğinde (renksizden mor renge) Ti plakalar çıkartılıp saf su ile yıkanmış ve ultrasonik banyo işlemi tekrarlanmıştır. "Etching" olarak da isimlendirilen bu kimyasal işlem yüzeydeki oksit tabakasını ve safsızlıkları gidermek için kullanılmıştır. Son olarak 120 °C'de kurutulan plakalar kaplama işlemi için hazır hale getirilmiş ve sabit tartımları alınarak başlangıç ağırlıkları not edilmiştir.

Kaplama işleminde termal dekompozisyon yöntemi kullanılmıştır [25]. Kullanılan yöntem doğrultusunda **Tablo 2.3**'teki kompozisyonlar 1:1 oranında izopropil alkol ve HCl çözeltisi içerisinde hazırlanmış ve plakalara fırça yardımı ile yayarak uygulanmıştır. Kaplamalarda AlfaAeser marka Ir(III)klorür %99.8 ve Ru(III)klorür %99.8 kullanılmıştır. Merck marka 2-propanol(İPA) ve %37 saflıkta HCl kullanılmıştır. Her bir uygulama sonrasında 5 dakika 120 °C'de etüvde kurutulmuş ve 5 dakika 550 °C'de kül fırınında kalsinasyon işlemi tamamlanmıştır. Bu işleme elektrotlar 1 mg/cm² kaplama kalınlığına ulaşılan kadar devam edilmiştir. Bu değer kontrolü için elektrotlarda son ağırlık takibi yapılmıştır.



Şekil 2.1: Elektrot hazırlık ve üretim aşamaları şematik gösterimi.

Üretilen elektrotlarda kullanılan kimyasalların her biri yüksek saflıkta analitik kimyasallar olarak seçilmiştir.

2.1.2. Elektrooksidasyon sistemi

Elektrooksidasyon sisteminde yapılan deneylerde iki katot olarak paslanmaz çelik ve bir üretilen elektrot anot olarak kullanılmıştır. 600 mL toplam hacim reaktör hacmi kullanılmış ve üretilen elektrotlar 5 cm x 7.5 cm x 0.2 cm boyutlarında Ti plakalar kullanılarak üretilmiştir. Sistem içerisinde elektrotlar arası mesafe 2 cm olacak şekilde sabitlenmiş ve 300 rpm karıştırma hızı ile çalışılmıştır. Elektrolit olarak elektrotların yapısı gereği NaCl ile çalışılmıştır. Ön çalışmalarda Na₂SO₄ ve NaNO₃ ayrıca denenmiş fakat NaCl haricinde başarılı sonuçlar elde edilmediği için NaCl ile devam edilmiştir. 30V/30A doğru akım güç kaynağı Alpha world kullanılmıştır. Her bir akım yoğunluğu elektrot boyutları hesaplanarak hesaplanmış ve akım (A) sabit sistemde çalışılmıştır.

2.1.3. Test ve analizler

Elektrooksidasyon prosesinin PST içeren sentetik atıksuda giderim verimliliği zamana karşı alınan numunelerle takip edildi. Analizler toplam organik karbon (TOK) verileri

kullanılarak gerçekleştirildi. TOK ölçümleri SHIMADZU TOC-L'de yapıldı. Verimler Denklem 2.1'e göre hesaplanmıştır. Ayrıca, alınan numunelerde PST yan ürünlerinin oluşumunu ve dönüşümünü görmek için spektrofotometrede (Merck-Spectroquant® Prove 300) dalga boyu taraması 200-900 nm dalga boyları arasında yapıldı. Yan ürünlerin oluşumu zamana bağlı numunelerde LC-MS/MS kullanılarak ölçüldü. pH sabit tutulmadığından zamana bağlı ölçümler bir Mettler Toledo pH probu ile yapıldı.

$$\% \text{ TOK verimi} = \frac{(C_0 - C) \times 100}{C_0} \quad (2.1)$$

OH radikali konsantrasyonu tereftalik asit (TA) kümülatif protokolüne[26] göre analiz edildi. Kalıntı klor ölçümleri Standart Yöntem 4500-Cl B yöntemine göre yapıldı.

Döngüsel voltamogramların (CV'ler) ve doğrusal tarama voltamogramlarının (LSV) ölçümleri gelişmiş bir elektrokimyasal sistem olan bilgisayar kontrollü bir potansiyostat/galvanostat (CH Instruments elektrokimyasal analiz cihazı) ile gerçekleştirildi. Çalışma elektrotları olarak 5 cm x 0,5 cm x 0,2 cm boyutlarındaki elektrotlar kullanıldı. Karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag|AgCl kullanıldı. Elektrot potansiyelleri istenen reaksiyona göre eklenen elektrolit solüsyonuyla doldurulmuş üç elektrotlu silindirik bir cam hücrede ölçüldü. Döngüsel voltamogramlar 0,001 A/V duyarlılıkla 0,05 V/s tarama hızında kaydedildi.

Güç analizleri zamana bağlı olarak ölçülen dirençler (V) ve akım (A) yönünde Denklem 2.2'ye göre yapıldı.

$$W = A \times V \quad (2.2)$$

Hızlandırılmış elektrot ömrü testi 3 M H₂SO₄'te gerçekleştirildi ve anodik akım yoğunluğu 1000 A/cm² olarak ayarlandı. İlk kurulumda okunan voltaj değerinin 10 V gibi kritik bir artışa ulaşmasının ardından deney sonlandırıldı. Gerçek servis ömrü hesaplamaları ise Denklem 2.3'e göre yapılmıştır.

$$\text{Gerçek servis ömrü} = \frac{\text{Hızlandırılmış servis ömrü}}{\left(\frac{I_{\text{test}}}{I_{\text{gerçek}}}\right)} \quad (2.3)$$

Yüzeyin karakterizasyonu SEM (Scan Electron Microscopy- Thermoscientific Axia ChemiSEM) ile sağlandı. Kaplamalı elektrotların yüzeyini analiz etmek için XRD (X-

Ray Difraktometresi- RİGAKU X-Ray Difraktometresi D-Max 2200 PCI Cihazı) analizleri yapıldı.

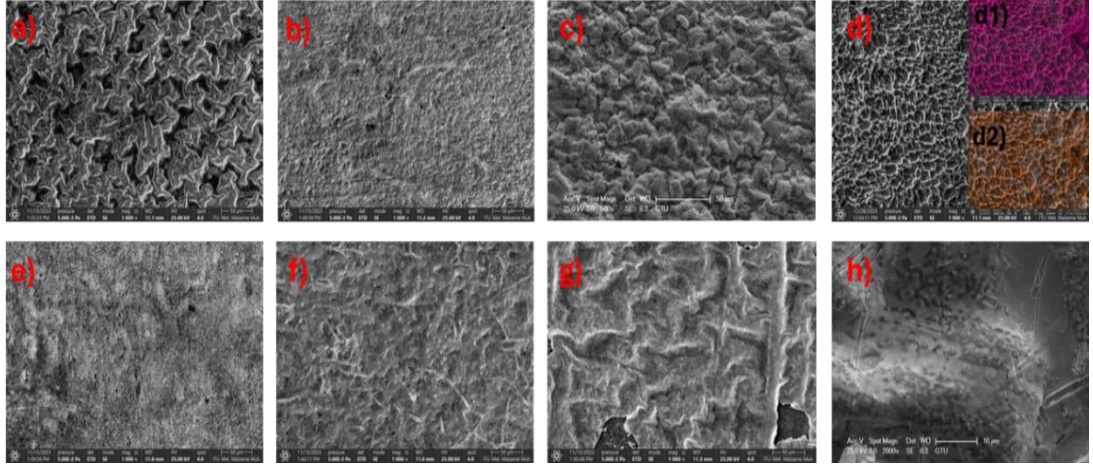
Kaplama kalınlığı ölçümleri Eddy current yöntemine göre yapıldı ve sonuçları mikrometre kaplama kalınlığı olarak raporlandı.

2.2. Sonuçlar

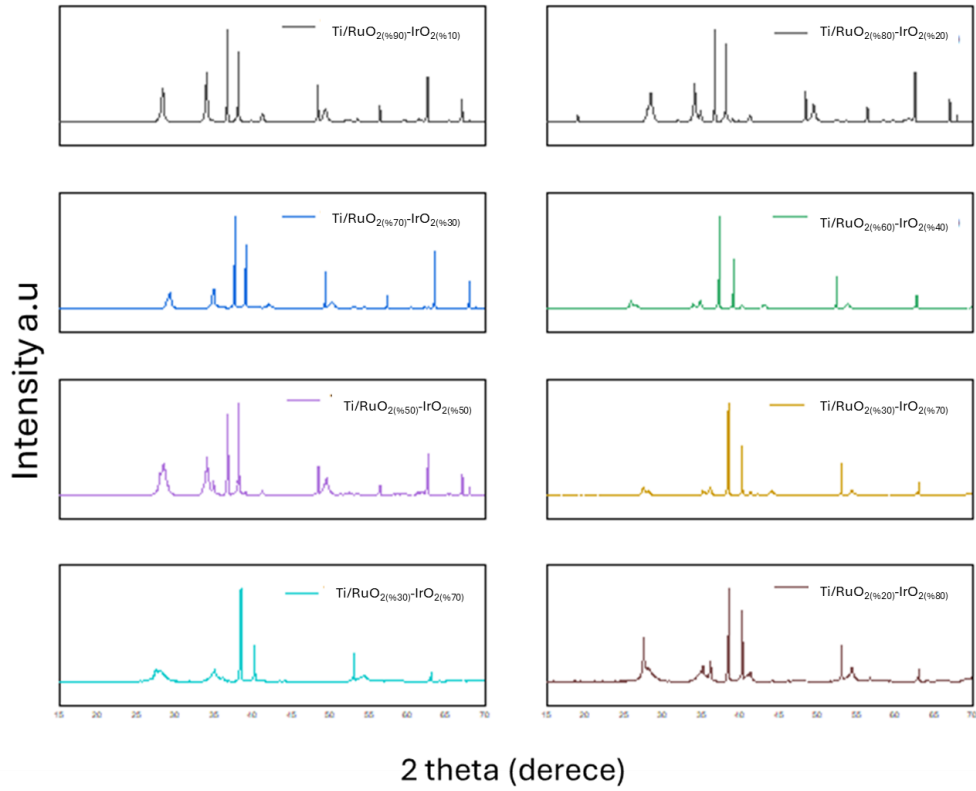
Elektrotlar yayma yöntemi ile kaplanmıştır. Yapılan kaplama çalışmalarında elektrotların kaplama kalınlıkları da kontrol edilmiştir ve 4.5 mikron seviyelerinde kaplamalar elde edildiği görülmüştür. Kaplamaların her biri için karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır ve sonuçları aşağıda verilmiştir.

2.2.1. Fiziksel karakterizasyon

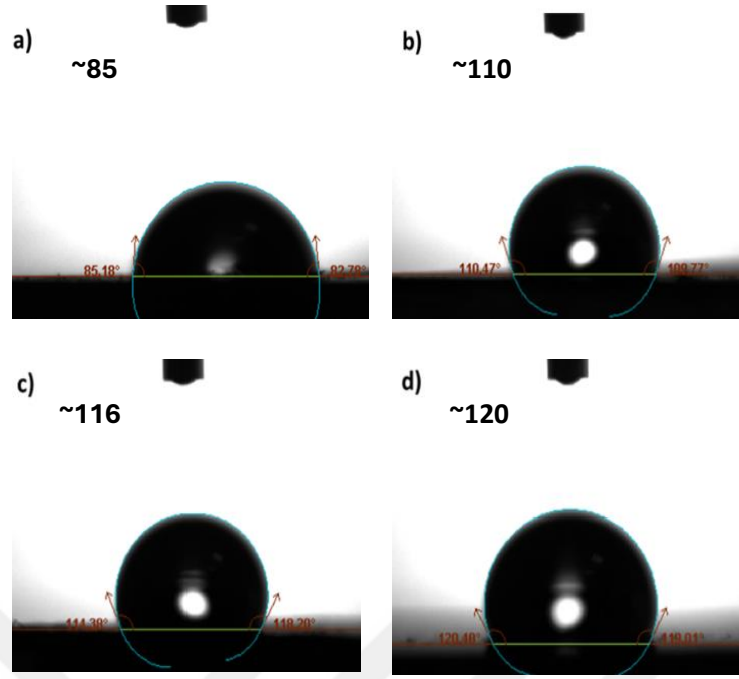
Fiziksel karakterizasyon çalışmaları kapsamında SEM (**Şekil 2.2**) ve XRD analizleri yapılmıştır. Geliştirilen tüm elektrotlar için XRD analizleri gerçekleştirilmiştir ve her elektrot için IrO_2 ve RuO_2 pikleri kolayca gözlemlenebilmiştir (**Şekil 2.3**). Ti piki alt tabaka malzemesinden gelmektedir ve az miktarda da olsa, kademeli kaplama sırasında oksitlenmiş titanyum nedeniyle TiO_2 (rutil) piki de gözlemlenebilmiştir. %80 RuO_2 katkılanırılmış elektrotta farklı olarak 16.27° noktasında bir pik görülmüştür ve bu pikin TiCl_4 piki olduğu gözlemlenmiştir. Diğer tüm elektrotlardaki tipik karakterizasyon pikleri $2\theta = 28.10^\circ, 35.05^\circ, 36.25^\circ, 38.5^\circ, 40.33^\circ, 44.26^\circ, 53.12^\circ, 54.16^\circ, 63.02^\circ, 70.77^\circ, 76.3^\circ$ ve 77.48° (RuO_2 40-1027, IrO_2 43-1019, Ti 44-1294) olarak gözlemlenmiştir. Elektrotlarda IrO_2 oranı arttıkça pik genişlemeleri ve amorf fazların oluşumu artmıştır. SEM görüntülerinde görüldüğü üzere elektrotların IrO_2 ve RuO_2 kaplamaları homojen bir şekilde yayılmıştır. Fakat artan IrO_2 oranı ve RuO_2 oranlarında farklı görüntülemeler elde edilmiştir. Özellikle artan Ru oranlarında daha gözenekli yapılar elde edilmiştir. Bu durum elektrotların servis ömürlerini olumsuz yönde etkileyebilecektir.



Şekil 2.2: Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarının SEM sonuçları a)Ti/RuO₂(%90)-IrO₂(%10), b)Ti/RuO₂(%80)-IrO₂(%20), c)Ti/RuO₂(%70)-IrO₂(%30), d) Ti/RuO₂(%60)-IrO₂(%40), d1)Ru haritalama, d2) Ir haritalama, e) Ti/RuO₂(%50)-IrO₂(%50), f) Ti/RuO₂(%40)-IrO₂(%60), g) Ti/RuO₂(%30)-IrO₂(%70), h) Ti/RuO₂(%20)-IrO₂(%80) (1000X).



Şekil 2.3: Üretilen tüm kompozisyonlar için oluşturulan XRD karşılaştırma grafiği.



Şekil 2.4: a) $\text{Ti/RuO}_2(\%80)\text{-IrO}_2(\%20)$, b) $\text{Ti/RuO}_2(\%50)\text{-IrO}_2(\%50)$, c) $\text{Ti/RuO}_2(\%60)\text{-IrO}_2(\%40)$ ve d) $\text{Ti/RuO}_2(\%20)\text{-IrO}_2(\%80)$ elektrotlarının temas açısı görüntüleri.

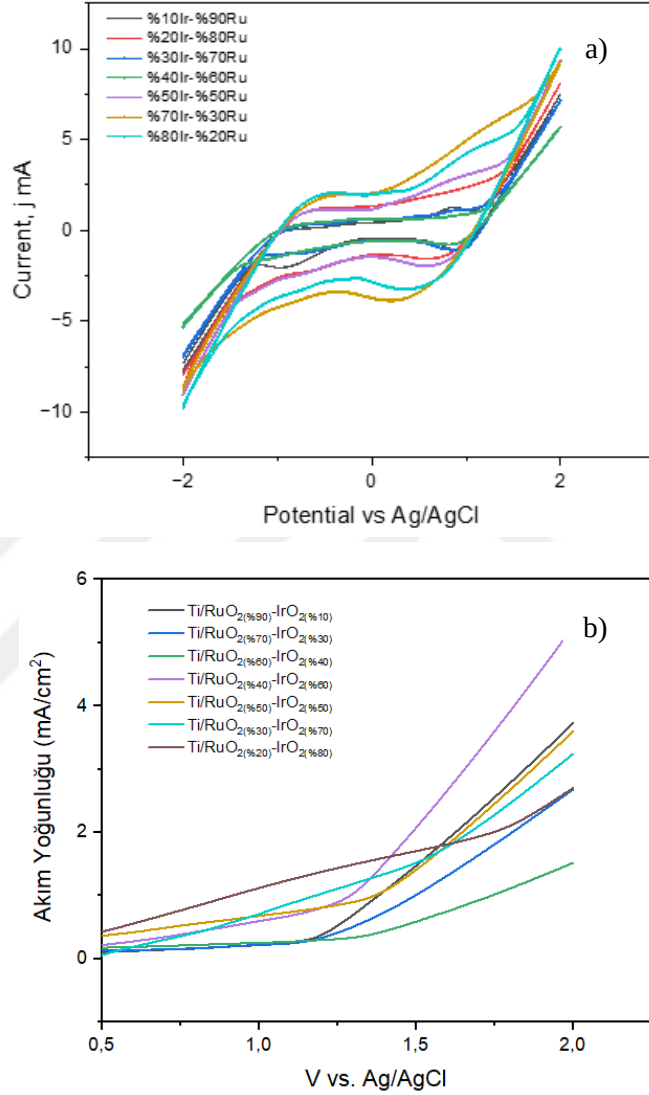
Temas açısı deneylerinde, (Şekil 2.4) Ir içeriği arttıkça daha hidrofobik bir yapı gözlemlenmeye başlanmıştır. Ancak, Ru içeriğindeki aşırı artış ile de yüksek hidrofilik bir yapı oluşmaktadır. Bu durumun elektrotlarda çözeltiyle veya atıksu ile daha yüksek bir temas alanı sağladığı düşünülmektedir. Literatürdeki diğer çalışmalarda da benzer durumlar gözlemlenmiştir [27], [28].

2.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon

Elektrotların her birine LSV ve CV analizleri yapılmıştır. Elektrot üzerinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarının potansiyellerini ve reversibilitesini (geri dönüşümlülüğünü) analiz etmek için CV analizleri yapılmıştır. Ayrıca elektrotların Oksijen evrimi reaksiyonu (OER) veya hidrojen evrimi reaksiyonu (HER) gibi reaksiyonlarını görebilmek ve OH üretim potansiyellerini inceleyebilmek için LSV analizleri yapılmıştır.

Ayrıca tüm elektrotlarda elektrot servis ömrü deneyleri de tamamlanmıştır. Literatürde, Ir/Ru bazlı metal oksit elektrotlarla LSV-CV çalışmaları yapılmış olup, bu çalışmalarda kirleticinin eklenmesinin oluşan piklerde bir değişiklik yaratmadığı ve dolayısıyla doğrudan oksidasyon olmadığı gözlemlenmiştir [29]. Ayrıca, Şekil

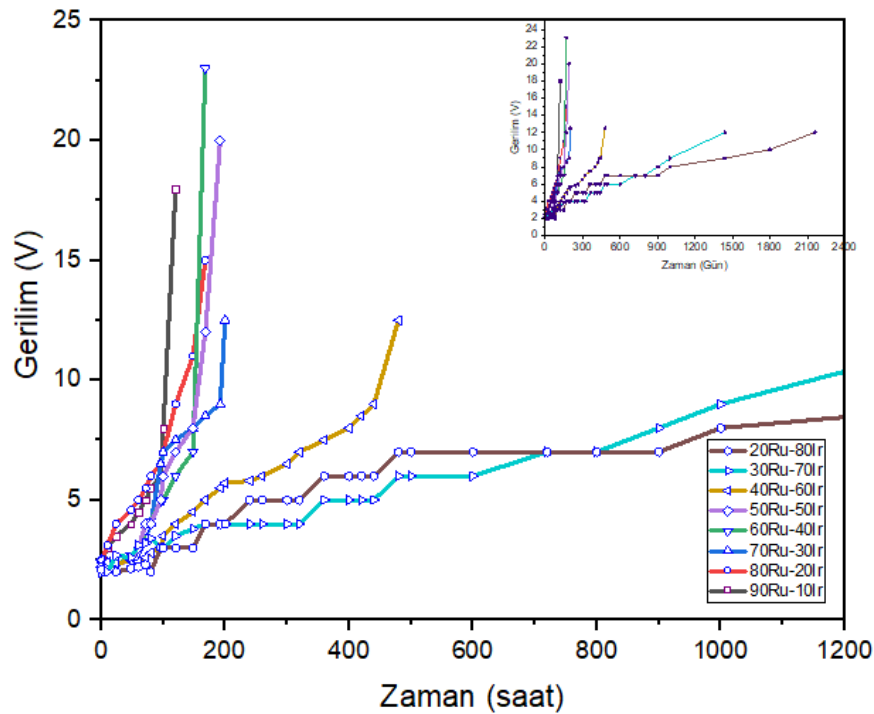
2.5'de görüldüğü gibi, literatürden bildiğimiz üzere, iletkenlik Ir miktarı arttıkça artmaktadır [30]. Elektro katalitik aktivite ise RuO_2 ilave edilmiş IrO_2 elektrotlarda ilave edilmediği durumdan 3 kat daha fazla artmış ve sinerjik etkileri olduğu gözlemlenmiştir [31].



Şekil 2.5: Optimizasyon çalışmaları a) CV grafiği, b) LSV grafiği (0.05 V/sn tarama hızı, 3.5 mS/cm iletkenlik, NaCl elektrolit varlığında).

Liu et al., 2020[32] çalışmalarında, SnO_2 bazlı elektrotları sırasıyla IrO_2 ve RuO_2 ile kaplamışlar ve sadece Ir eklendiğinde elektrot ömrü 30 saat, sadece Ru eklendiğinde ise elektrot ömrü 10 saat olmuştur. Ancak, her iki metal oksit formunu birlikte eklendiklerinde ise elektrotta 70 saatlik elektrot servis ömrü gözlemlenmiştir. Bu çalışmada da **Şekil 2.6**'da görüldüğü gibi Ir katkısı arttıkça elektrotlarda servis ömrünün arttığı görülmektedir. Ir ilavesi literatürden de görüldüğü üzere OER değerini

yüksek iletkenliğe sahip IrO_2 kristalleri dolayısıyla aşırı düşürürken servis ömrüne pozitif etki yapmaktadır[33], [34]. Yapılan çalışma da bu Ir katkısının başarılı etkisini göstermiştir. Gerçek servis ömrü değeri ise yapılan hesaplamalarda 200 A/m^2 akım yoğunluğu kullanıldığında $\text{Ti/RuO}_2(\%90)\text{-IrO}_2(\%10)$ elektrot için 24 saat olurken $\text{Ti/RuO}_2(\%20)\text{-IrO}_2(\%80)$ elektrot için 432 saat olduğu görülmüştür. RuO_2 yoğunluklu elektrotlarda 30-40 saat arası gerçek servis ömrü görülürken IrO_2 yoğunluklu elektrotlarda bu değer 96-432 saat arasında olduğu görülmüştür. Bu değerler 3 M H_2SO_4 çözeltisi içerisinde elde edilmiştir. Atıksu kompozisyonlarının aşındırıcı etkisi daha düşük olacaktır.



Şekil 2.6: Optimizasyon deneyleri servis ömrü karşılaştırma grafiği (1000 A/m^2 akım yoğunluğu, 3 M H_2SO_4 elektrolit varlığında).

2.2.3. PST giderim çalışmaları

Üretilen elektrotlardaki performans çalışmalarında, model bileşik olarak seçilen elektrotların her biri ile PST giderim çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca, OH radikali üretim potansiyelleri kümülatif OH radikali ölçüm sonuçlarına göre karşılaştırılarak serbest klor oluşum miktarları izlenmiştir. Serbest klor oluşum potansiyelleri

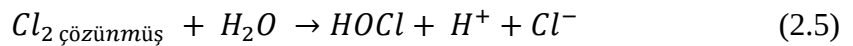
incelendiğinde, özellikle RuO₂ içeriği yüksek elektrotlarda daha fazla klor oluştuğu görülmüştür. Bu durum, literatürde RuO₂ elektrotlarının daha yüksek klor ürettiği olgusunu da desteklemektedir[28].

OH radikal sonuçlarına gelince, **Şekil 2.7'**de görüldüğü gibi en yüksek oluşum Ti/RuO₂(%60)-IrO₂(%40) kompozisyonunda gözlenmiştir. Ayrıca, Ti/RuO₂(%70)-IrO₂(%30) kompozisyonu da oldukça benzer sonuçlar vermiştir. Yüksek Ir oranına sahip kompozisyonların çok düşük OH radikalleri ürettiği görülmüştür. Bu çalışmalarda, ön çalışmalar sonucunda seçilen 200 A/m² optimum akım yoğunluğu ile 180 dakikalık setler oluşturulmuştur. Bu setlerde PST gideriminde en yüksek ve en düşük radikal üretim potansiyeline sahip elektrotlara bakıldığında Ti/RuO₂(%60)-IrO₂(%40) ve Ti/RuO₂(%70)-IrO₂(%30) kompozisyonu için daha başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Ancak literatürden bilindiği üzere Cl içeren elektrolit ortamda yapılan deney nedeniyle OH radikalleri klorun süpürücü etkisiyle tutulmakta ve sistem klorlu radikaller üzerinde ilerlemektedir [29]. Ayrıca aktif elektrotlar oldukları için OH radikalleri elektrot yüzeyine çok hızlı bir şekilde adsorbe olmakta ve kirleticiyi parçalayamamaktadır [35].

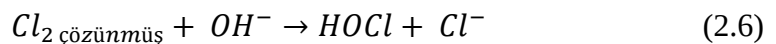
Bu reaktif klor türleri için ise kütle dağılımı pH'a bağlıdır. 4'ten yüksek pH değerleri için suda neredeyse hiç çözünmüş klor bulunmazken, 10'dan yüksek pH değerleri için neredeyse tüm klor hipoklorit olarak bulunur. Uygulanan akım yoğunluğu ne kadar yüksekse, anodik ve katodik pH'taki farklar da o kadar yüksektir. Sıralı elektrolizin sonuçları çok yönlüdür[36]. Düşük pH değerlerinde Denklem 2.4 gözlenir.



DSA anotlardaki bu klor reaksiyonlarının mekanizması daha yüksek klorür konsantrasyonlarında incelenmiş ve literatürde daha önce tartışılmıştır[37]. Çözünmüş klor, anot yakınında suyla hızla reaksiyona girer (Denklem 2.5):



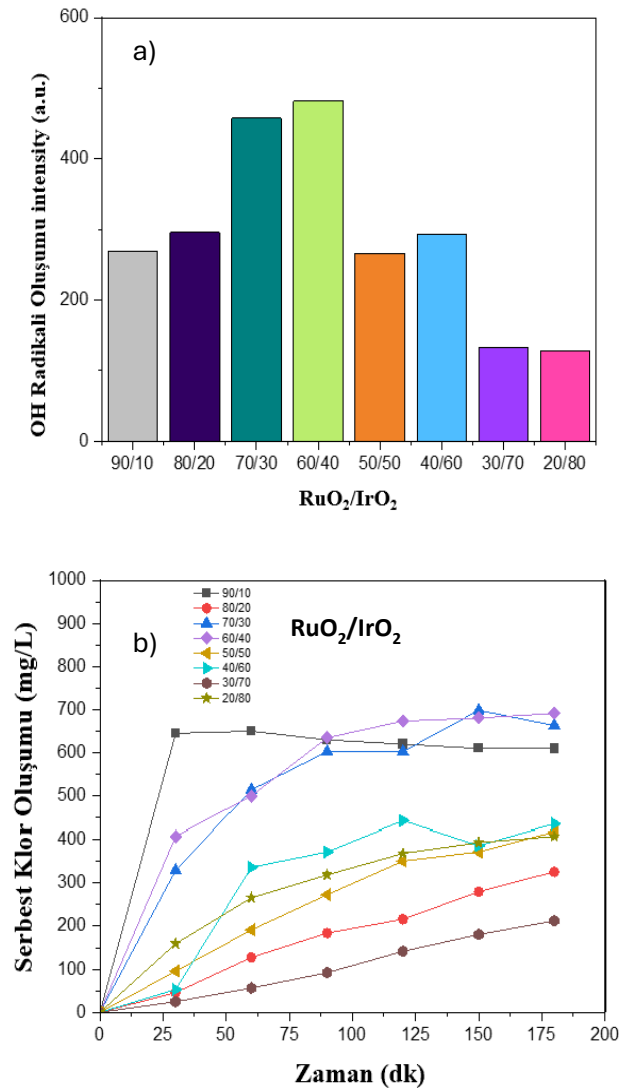
OH⁻ iyonlarının katılımı olasıdır çünkü hidroksil iyonlarıyla reaksiyonun kinetik sabitleri (Denklem 2.6) 10¹⁴ aralığındadır:



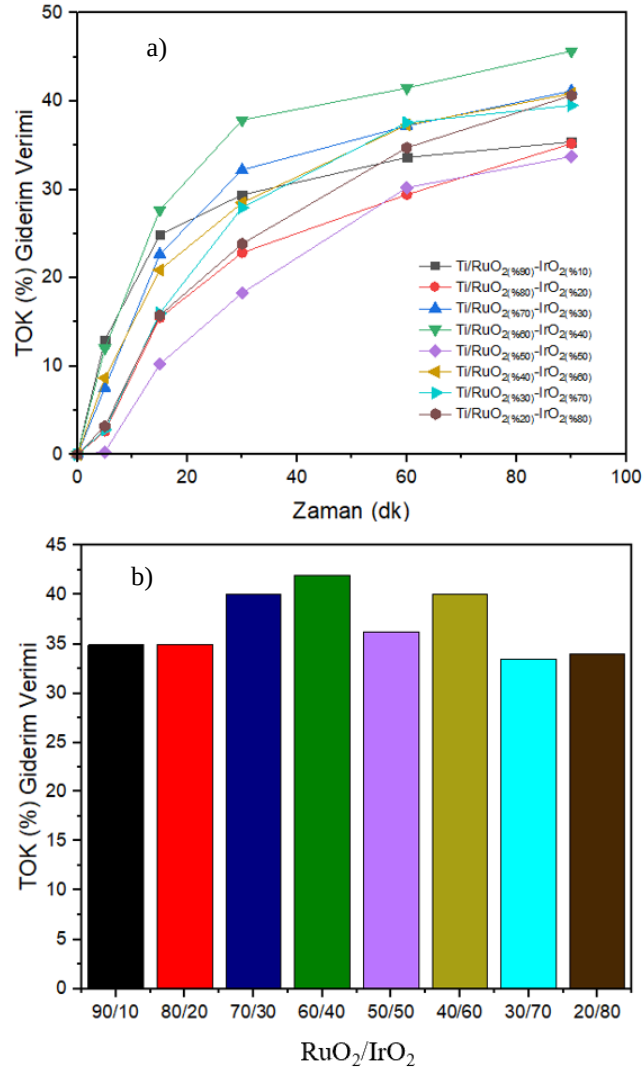
HOCl'nin ayrışması hipoklorit iyonları oluşturur (Denklem 2.7):



Yapılan bir çalışmada farklı Ir ve Ru oranları incelenmiş ve en yüksek fenol oksidasyonu en yüksek RuO₂ içeren kompozisyonda gerçekleşmiştir [38]. Bu çalışmada en yüksek TOK giderim verimi sonuçları Ti/RuO₂(%60)-IrO₂(%40) ile alınırken Ti/RuO₂(%70)-IrO₂(%30) ve Ti/RuO₂(%40)-IrO₂(%60) isimli elektrotlar ile de benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum radikal üretim potansiyelleri ile karşılaştırıldığında anlamlı görülmektedir. Elektrotlar 180 dakikalık ve 90 dakikalık çalışmalar ile incelendiğinde (Şekil 2.8) RuO₂ içeriğinin daha yüksek olduğu elektrotlarda görece daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Bu durum da literatürü destekler nitelikte görülmektedir.



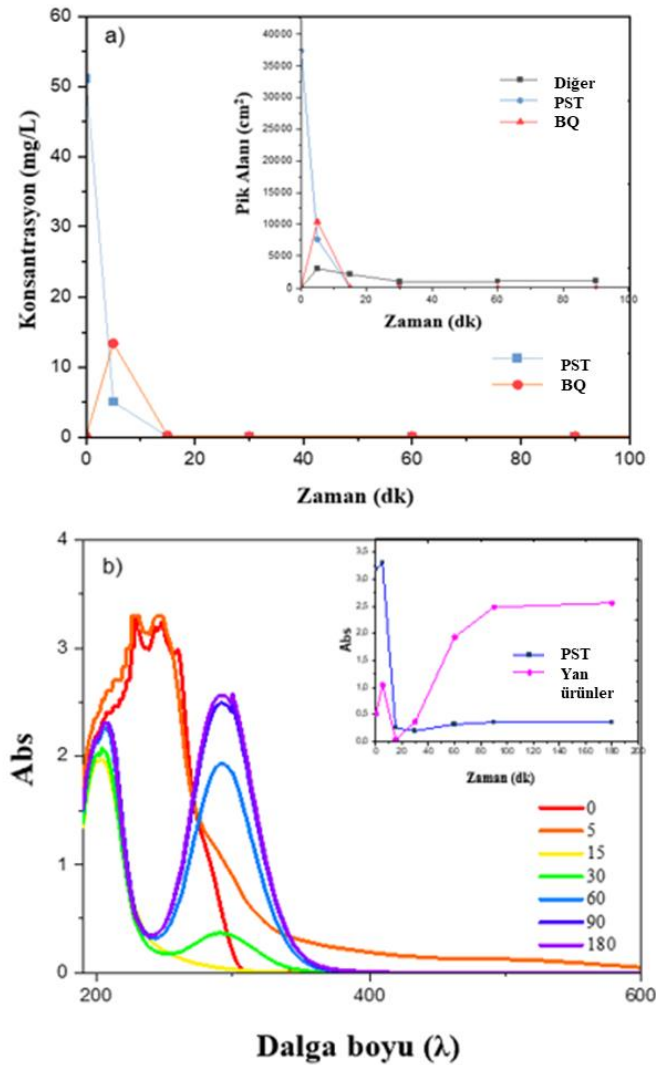
Şekil 2.7: Radikal üretim potansiyelleri grafiği a) OH radikali üretim grafiği, b) serbest klor oluşum grafiği (200 A/m² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, NaCl elektrolit varlığında).



Şekil 2.8: TOK % giderim verimleri kıyaslaması grafiği (200 A/m² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, 50 ppm PST, pH 5).

Yapılan incelemelerde en uzun ömürlü elektrot IrO₂ oranı yüksek elektrotlar olsa da hem elektro kimyasal aktiviteleri hem de maliyetleri düşünüldüğünde kaplama çalışmalarına Ti/RuO₂(%60)-IrO₂(%40) elektrot ile devam edilmesi uygun görülmüştür. Bu kapsamda elektrooksidasyon çalışmalarında Ti/RuO₂(%60)-IrO₂(%40) elektrot için PST'nin bozunması HPLC ve spektrofotometrik yöntemlerle takip edilmiştir. Buna göre, **Şekil 2.9 a**'da PST'nin en geç 15 dakikada tamamen parçalandığı PST giderim grafiğinde gösterilmektedir. **Şekil 2.9b**'deki spektrofotometrik sonuçlardan görülebileceği gibi yan ürünler zamanla artmaktadır. Spektrofotometrik sonuçlarda, literatürden de bildiğimiz gibi, benzokinon (BQ) piki 293 nm'de ve hidrokinon (HQ) piki 288 nm'de gözlenmiştir [39].

Bu sonuca göre örnekler HPLC ölçümlerine dahil edilmiş ve BQ 5. dakikada oluşmuş ve 15. dakikada parçalanmıştır. HPLC sonuçlarında yan ürün pikleri de artmış ancak elde edilen pikler zamanla kaybolmuştur. 90 dakikalık reaksiyon sürelerine ait spektrofotometrik sonuçlar ve TOK giderim verimleri yan ürün konsantrasyonunda artış olduğunu göstermiştir. HPLC okumalarının sonuçlarına göre de kullanılan yöntemde bazı yan ürünler görülmüştür. PSTnin elektrooksidasyonla bozunma mekanizmasında 3 farklı yan ürün piki gözlenmiştir (bkz. **Tablo 2.4**).



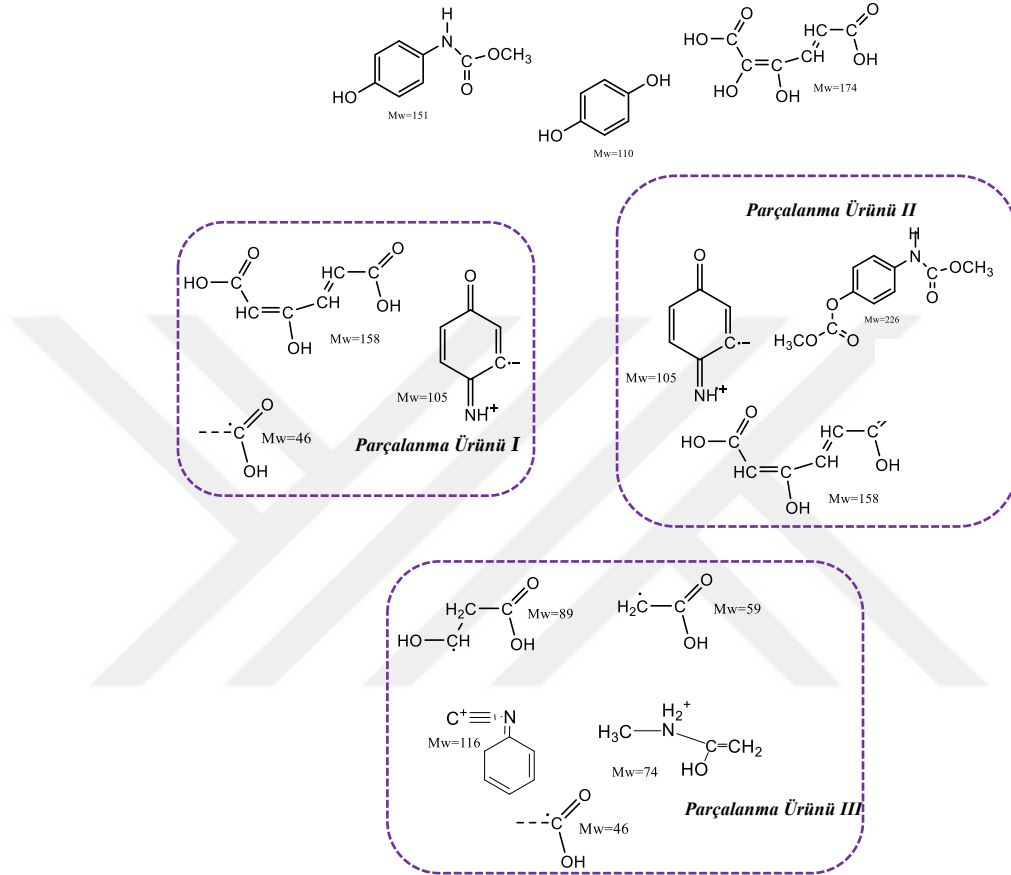
Şekil 2.9: Spektrofotometrik uzaklaştırma verimliliği grafiği a) ve HPLC sonuçlarına göre giderim verimliliği grafiği b) (100 A/m² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, 50 ppm PST, pH 5).

Tablo 2.4: PST'nin bozunma ürünlerinin LC-MS spektrumlarından hassas kütle ölçümleri ve öngörülen yan ürün formülleri.

Kimyasal	Gözlenme zamanı (dk)	Numune zamanı (dk)	Kütle (m/Z)
PST	3,3	0	151.95
			174.05
			110.05
Parçalanma ürünü I	1,7	30	46
			105
			158.1
Parçalanma ürünü I	1,7	60	46
			105
			158.1
Parçalanma ürünü II	1,8	60	105
			158.1
			226
Parçalanma ürünü III	5,1	60	46.15
			59
			74.1
			89.1
			115
			174
Parçalanma ürünü I	1,7	90	46
			105
			158.9

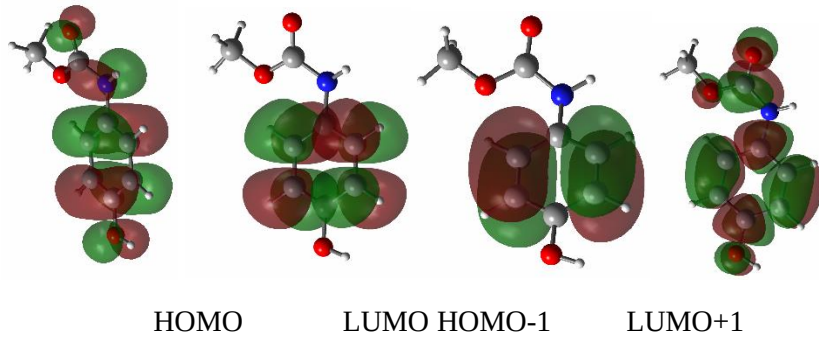
LC-MS çalışmaları yapılırken ilk örnek analiz edildiğinde, 3,3 dakikalık tutulma süresinde 151,95, 174,05 ve 110,05 m/z pikleri elde edilmiş ve elde edilen kütleler tipik PST pikleri olmuştur [40], [41]. Numuneler, parçalanma yolu için 30 dakika sonra alınmaya başlanmış ve 90 dakikalık reaksiyondan sonra sadece parçalanma ürünü I'nın kaldığı görülmüştür. Daha uzun reaksiyon süreleri denenerek mineralizasyon daha iyi gözlemlenebilir, ancak 90 dakikalık reaksiyonda bozunma yan ürünleri LC-MS sonuçlarında 46, 105, 158,1 ve 226 m/z olarak görülmüştür. PST'nin elektrokimyasal bozunmasından kaynaklandığı varsayılan ara ürünler **Şekil 2.10**'da gösterilmiştir. PST parçalanma mekanizmasında, radikaller birden fazla farklı yol izleyebilirler [42]. Bu, özellikle en baskın mekanizma olan hidroksilasyon ile ilişkilendirilebilir. Radikaller PST'nin para pozisyonuna saldırdığında 110 ve 59 m/Z gözlemlenebilirken, daha sonra karboksilik asitlere parçalandığında 46 m/Z oluşabilir. Deneylerde elektrolit olarak NaCl kullanıldığından, klorlu yan ürünlerin ve

polimerizasyonun oluşmasını da sağlamıştır. López Zavala ve Estrada, 2016[40] çalışmalarında klorlu radikallerin daha fazla yan ürün ürettiğini bildirmiştir. Reaksiyonun 60. dakikasından sonra propiyonik asit, pirüvik asit, malonik asit ve oksamik asit gibi karboksilik asitler oluşmaya başlamış ve CO₂ ile H₂O'ya mineralizasyon gerçekleşmiştir.



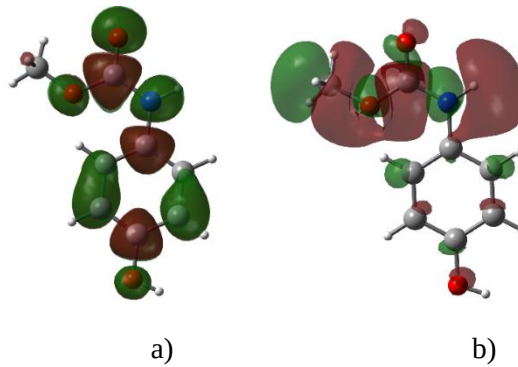
Şekil 2.10: PST gideriminde tahmin edilen parçalanma yolu.

PST'nin molekül yapısını ve varsayılan ara formlarını hesaplamak için yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) yöntemi kullanılmıştır. LC-MS spektrumlarının analizinin sonuçları, PST'nin parçalanma mekanizması için ana şema olarak kullanılmıştır. PST'nin bozunmasının nitel bir şekilde anlaşılması için, elektrokimyasal süreçte önemli bir rol oynayan HOMO/LUMO orbitallerini dikkate alınmıştır (**Şekil 2.11**).



Şekil 2.11: PST'nin temel durumdaki son iki işgal edilmiş orbitali (HOMO ve HOMO-1) ve ilk iki serbest orbitali (LUMO ve LUMO + 1).

Görüldüğü gibi, HOMO ve HOMO-1 orbitalleri fenil halkasının π -orbitalleri ve oksijen ve azot atomları tarafından oluşturulur. LUMO orbitalleri benzer bir elektronik dağılıma sahiptir. Bir veya iki elektron alarak, PST molekülü redoks süreci sonucunda metastabil bir duruma geçebilir. Kural olarak, bu elektronlar değerlik bandının anti-bağlayıcı HOMO orbitallerini doldurur, bu da bağların kırılmasına ve moleküler sistemin parçalanmasına neden olur. Ayrıca, bu sınır orbitallerini oluşturan atomlarda önemli negatif yükler ($-0,60 \div -0,95 e^-$) yoğunlaşır, bu da bu bağların polarizasyonunu gösterir. Bir ve iki ek elektronlu PST'deki sanal durum **Şekil 2.12**'de gösterilmiştir. Elektronun farklı bir boş orbitale geçtiği açıktır. Söz konusu anti-bağ orbitalleri, bir benzen halkasına bağlı azot ve oksijen atomlarından oluşur. Bu durumda, temel durumdaki sistem için HOMO/LUMO orbitalleri arasındaki enerji boşluğu 0,43 eV iken, bir ek elektrona sahip bir sistem için enerji boşluğu 0,58 eV'dir. Sisteme ikinci bir elektronun eklenmesi, aktif değerlik bölgesindeki orbitallerdeki elektron dağılımını önemli ölçüde değiştirir. Dolu orbitallerin enerji değeri sürekli bir bölgeye ($E > 0$) kayar ve bu da moleküler sistemin dengesizleşmesine ve yok olmasına yol açar. Bu durumda, bağ kırılması anti-bağ haline gelen σ -bağları boyunca da meydana gelmektedir.



Şekil 2.12: PST'nin HOMO/LUMO orbitalleri (a) bir ve (b) iki ilave elektron.

3. EN UYGUN KAPLAMA YÖNTEMİNİN BELİRLENMESİ

EO proseslerinde sistemi elektrot malzemesinin doğru seçimine ve en iyi şekilde uygulamaya yönelik tasarlanmasına bağlıdır. Çünkü elektrotların kaplamadaki bileşimi ve morfolojisi prosesin gerçekleşmesinde çok önemli bir rol oynar[43]. Bu odaktan yola çıkılarak üretilen elektrotların farklı kaplama uygulamaları ile daha verimli hale getirilip getirilemeyeceği üzerine araştırma yapılmasına karar verilmiştir. Literatürde Ti bazlı elektrotların üretimine yönelik (1) sol-jel, (2) sprej pirolizi, (3) elektrodpozisyon ve (4) daldırmalı kaplama/fırça kaplamalı termal ayrıştırma yöntemi gibi bir dizi işlem rapor edilmiştir[44]. Bu çalışma kapsamında termal dekompozisyon yöntemi ile yayma(brushing), döndürmeli kaplama(spin), sprej kaplama, daldırmalı kaplama(dipping) metodları seçilmiştir. Bu metodların her birinin uygulamada dikkat edilmesi gereken yönleri oldukça farklı olabilmektedir. Bu kapsamda her yöntem kendi içerisinde optimize edilmiştir.

Literatürde dipping metodu kullanılarak hazırlanan Sn doped elektrotlarda kaplama yöntemi optimize edilmiş ve kaplama kalınlığı arttıkça reaksiyon hızının da arttığını görmüşlerdir. Ancak daldırma kaplama süreleri artırıldıkça, sekristalitler sayıca arttı ve sonunda yaklaşık 15~20 daldırma kaplamadan sonra birbirine bağlı bir ağ oluşturan sürekli bir tabaka halinde birleşti. Sonuç olarak, tekrarlanan Daldırma işleminden sonra Ti alt tabakasındaki kesintisiz SnO_2F kaplama tabakası, PFOA'nın oldukça verimli bir şekilde parçalanması için faydalı görülmüş fakat Ti alt tabakası tamamen SnO_2F kaplamasıyla kaplandıktan sonra, daldırma sürelerinin artırılmasının elektro aktiviteyi iyileştirmede çok az etkisi olduğu gözlemlenmiştir [45]. Daldırmalı kaplamanın kullanıldığı başka bir çalışmada üç katmanla daldırma kaplaması yapılarak hazırlanan Al bazlı $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$ elektrodunun yüzeyinde, elektrot yüzeyinin özgül yüzey alanını artırmaya elverişli olan birçok çıkıntı ve oluk bulunduğu görülmüştür. Bu elektrotlarda, çok sayıda aktif bölge sağlayabilir, böylece organik moleküllerin adsorpsiyon kapasitesini artırabilir olarak görülmüştür [46]. Hazırlanan $\text{Al/SnO}_2\text{-TiO}_2$ elektrodunun yüksek yüzey alanı, elektrodun katalitik performansı için bir temel oluşturmuştur[47]. Kaplama kalınlığı çözeltide kullanılan çözücü türüne ve vizkozitesine bağlı olmakla beraber kaplama kalınlığı bir çalışmada kullanılan 0,1-1-

10 mm/sn hızlar karşılaştırıldığında kaplama hızı arttıkça kaplama kalınlığının arttığı gözlemlenmiştir[48]. Başka bir çalışmada 1000-2000-3000 $\mu\text{m}/\text{sn}$ hızları denenmiş ve en yüksek kaplama kalınlığı 3000 $\mu\text{m}/\text{sn}$ için elde edilmiştir. Ayrıca en yüksek pürüzlülük de artan kaplama sayısı ile azalmıştır ve hızıyla azalmıştır [49].

Tipik bir spin kaplama işleminde önce küçük bir çözelti birikintisi bir alt tabakanın merkezine damlatılır ve ardından alt tabaka yüksek bir spin hızına (tipik olarak 1500–6000 rpm aralığında) hızlandırılır. Çözelti, santrifüj kuvveti tarafından tüm alt tabakaya yayılır ve sonunda çözücü buharlaşarak hedef malzemelerden oluşan ince bir film bırakır. Çözeltinin özelliklerine, ivme ve spin hızına ve alt tabaka özelliklerine bağlı olarak hedef filmin kalınlığı birkaç nanometre ile birkaç mikrometre aralığında değişir[50]. Döndürmeli kaplamanın kullanıldığı NiOx'in kaplanması çalışmasında ve AFM sonuçlarında NiOx'in rastgele yönlerde büyütülmüş nanopartiküllerden oluştuğunu gözlemlemiştirler[51]. Ayrıca spin kaplama işleminin büyük alanlarda düzgün biriktirme için teknik sınırları ve sorunları vardır ve çözelti kullanılan işlemler için ölçeklendirmenin optimize edilmesi zordur çünkü çözeltinin dağılması sırasındaki sıçrama, ıslatma davranışı ve çözücü buharlaşması gibi koşullarında problemler oluşturabilir [52]. Yüksek dönme hızları kaplamanın incelmeye sebep olmaktadır. Biriktirilen tabakanın kalınlığı, kaplama çözeltisinin viskozitesi ve dönüş hızı ile kontrol edilir. Spin kaplamanın başlıca dezavantajlarından biri, alt tabakanın boyutudur. Boyut arttıkça, yüksek hızlı döndürme zorlaşır, çünkü film inceltme zorlaşır. Spin kaplamanın malzeme verimliliği çok düşüktür. Genel olarak, işlem sırasında malzemenin %95-%98'i fırlatılır ve atılır ve malzemenin yalnızca %2-%5'i alt tabakaya dağıtılır[53]. 250-500-1000 rpm dönüş hızlarının denendiği bir çalışmada Ru atom oranının spin kaplayıcı hızına göre değişimi, 500 rpm'e karşılık gelen bir maksimum değer sundu, çünkü daha yüksek hız çözeltinin yüzeyden sıyrılıp silinmesine katkıda bulunurken, daha yavaş dönüş hızları ise homojen dağılımı desteklememiştir. Ayrıca kaplama kalınlığının artması iletkenliğe ve Ru miktarının artmış olması da Cl⁻ varlığında klorlu yan ürünlerin artmasına sebep olmaktadır[54].

Yayma yöntemi literatürde çok uzun yıllardır kaplamaların yapımında kullanılmaktadır. Bu yöntem ilave bir ekipman gerektirmemesi ve uygulamasının oldukça kolay olması sebebiyle uzun yıllardır kullanılmaktadır. Yayma yönteminin fırça yardımı ile yapılıyor olması yöntemin zayıf yönü olarak ortaya çıkmaktadır. Çünkü üretilen kaplamalarda homojenliğin sağlanmasında problemlere yol

açabilmektedir. Yine de uygulama kolaylığı, verimi ve uygulamanın ekonomikliği yöntemi çekici kılmaktadır[55].

Yayma (brushing), basit ve uygulaması kolay bir yöntem olması, maliyetli olmaması sebebiyle diğer kaplama yöntemleriyle rekabet edebilmektedir. ~10 nm'den birkaç yüz nanometreye kadar film kalınlığının kontrolü sağlanabilmesi, çeşitli düz ve dokulu alt tabakalar üzerinde işlenebilirliğe sahip olması gibi avantajlara sahiptir. Bu yöntem pek çok farklı alanda da kullanılmaktadır[56].

Sprey pirolizi veya kaplama olarak bilinen işlemde, bir çözelti ısıtılmış bir yüzeye püskürtülerek ince bir film oluşturulur [57]. Kimyasal sprej biriktirme işlemi, reaksiyon türüne göre iki gruba ayrılabilir. Çözücü buharlaştıkça, çözelti damlacıkları ısıtılmış yüzeyde kalır ve bileşenler ilk tipte kuru halde daha fazla reaksiyona girebilir. İkinci tip, damlalar ısıtılmış yüzeyle temas etmeden önce çözücünün buharlaştığı ve katının ayrışma yoluyla yüzeyi etkilediği bir işlemdir[58]. Hem termal dekompozisyonda hem de sprej metodunda, tekrarlanan döngüler ile istenen kalınlıkta kaplamalar üretebilir ve katalizörün büyük alt tabakalarla iyi bir şekilde tutunması sağlanmaktadır[59]. Püskürtme süresi, akış hızı, basıncı, nozul-alt tabaka mesafesi ve alt tabaka sıcaklığı gibi işleme parametreleri, püskürtülen filmin kalınlığını ve morfolojisini etkilemektedir[60]. Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ elektrotların geliştirildiği bir çalışmada, literatürde nadiren kullanılan bir kaplama tekniği olan sprej yönteminin, yüksek stabiliteye sahip ve tekrar tekrar kullanıma uygun elektrotların üretiminde kolaylıkla uygulanabileceğini göstermektedir[61].

Hazırlıktaki kaplama katmanlarının sayısı da oksit kaplamalı titanyum anotların performansını etkileyen önemli bir faktördür[62]. Yüzey mikro çatlakları termal ayrıştırma işlemiyle hazırlanan metal oksit kaplamalı anotların tipik özellikleridir. Bir yandan, mikro çatlaklar veya gözenekler oksit kaplamalı titanyum anodun aktif yüzey alanını artırabilir; diğer yandan, bu çatlaklar ve gözenekler elektrolitin kaplamadan alt tabakaya nüfuz etmesi için bir kanal sağlar, bu da titanyum alt tabakanın pasifleşmesini teşvik edecek ve anotun ömrünü kısaltabilmektedir[63], [64], [65]. Bu sebeple bu çatlakların dolayısıyla kaplama kalınlığının optimizasyonu önemli olmaktadır.

Çalışma kapsamında yayma (brushing) yöntemi en kolay uygulanabilir olması dolayısıyla ilk katalizör oranı optimizasyon çalışmalarında kullanılmıştır. Ardından döndürmeli kaplama (spin), daldırmalı kaplama (dipping) ve sprej kaplama

yöntemleri sırasıyla denenmiştir. Ayrıca her bir kaplama yöntemi kendi içerisinde optimize edilmiş ve kaplama kalınlığının etkisi denenmiştir.

3.1. Metodoloji

3.1.1. Elektrot kaplama yöntemi

Elektrotların her birinde termal dekompozisyon yöntemi birinci bölümde belirtildiği gibi kullanılmış ve çözeltiler aynı şekilde hazırlanmıştır. Elektrotların üretiminde metal çözeltisinin yüzeye uygulanma şekli değiştirilmiştir. Diğer parametreler kaplama çözeltisi viskozitesi de dahil olmak üzere sabit tutulmuştur.

3.1.1.1. Yayma yöntemi

Yayma yöntemi Bölüm 2.1’de açıklanmıştır. Bu bölümde elektrotlarda kaplama sayısının etkisi denenmiş ve **Tablo 3.1**’deki elektrotlar üretilmiştir. Her bir elektrot için kullanılan kaplama çözeltisi aynı şekilde hazırlanmış ve Bölüm 2.1’de optimize edilen orana uygun olacak şekilde ilerlenmiştir.

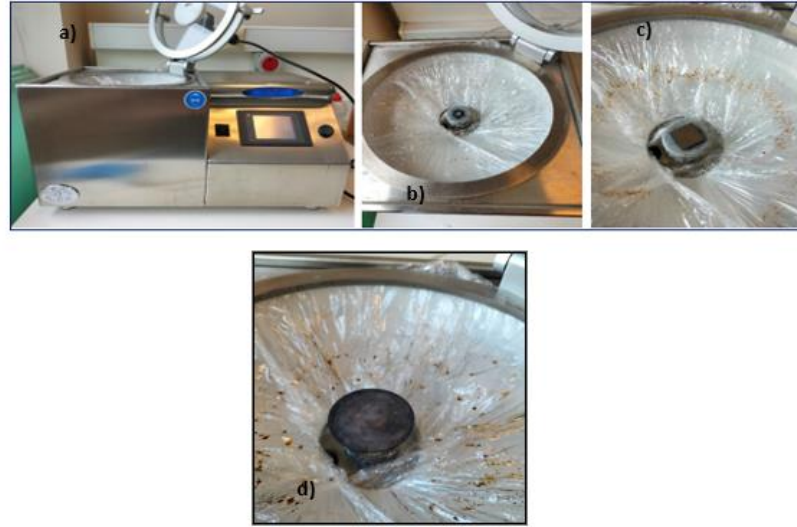
Tablo 3.1: Yayma yöntemi ile üretilen elektrotlar.

Elektrot No	Kaplama Sayısı
1	3 kat
2	6 kat
3	9 kat
4	12 kat
5	20 kat

3.1.1.2. Döndürmeli kaplama

Döndürmeli kaplama yöntemiyle yapılan çalışmalarda cihazın hızı ve zamanı çalışmanın özelliğine göre seçilmiş ve ayarlanmıştır. Yapılan çalışmalarda literatür doğrultusunda 250-500-1000-1500-2000 ve 3000 rpm döndürme hızları seçilmiştir. İlk denemelerde 250 rpm değerinin kaplama çözeltisinin yayılmasına yetmemesi dolayısıyla ve 3000 rpm kullanıldığında da elektrot malzemesi vakum altında kalamadığı için kullanımından vazgeçilmiştir. Ayrıca kaplama kat sayısı da optimize edilmiştir. Yapılan çalışmalar **Tablo 3.2** ve **3.3**’te verilmiştir.

Döndürmeli kaplama yönteminde kullanılan cihaz düzeneği **Şekil 3.1**'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Döndürmeli(Spin) kaplama sistem görseli a) döndürmeli kaplama cihazı,b) cihaz vakum hattı, c)elektrot görseli,d) çalışma elektrodu görseli.

Tablo 3.2: Döndürmeli kaplama uygun hız denemesi tablosu (Elektrot kompozisyonu %60 RuO₂-%40 IrO₂).

Elektrot No	Döndürme Hızı
1	250 rpm
2	500 rpm
3	1000 rpm
4	1500 rpm
5	2000 rpm
6	3000 rpm

Tablo 3.3: Döndürmeli kaplama için kaplama kalınlığı denemesi tablosu (Elektrot kompozisyonu %60 RuO₂-%40 IrO₂).

Elektrot No	Kaplama Sayısı
6	3 kat
7	6 kat
8	9 kat
9	12 kat
10	20 kat

3.1.1.3. Daldırmalı kaplama

Daldırmalı kaplama yönteminde **Şekil 3.2**'de gösterilen daldırmalı kaplama cihazı ile çalışılmıştır. Yapılan çalışmalarda diğer kaplama yöntemlerinde olduğu gibi parametreler sabit tutulmuştur. Fakat kaplama çözeltisi elektrot boyutlarının sığacağı en küçük hazne baz alınarak hazırlandığı için oldukça yüksek hacimlerde hazırlanmıştır.



Şekil 3.2: Daldırmalı kaplama sistemi görseli.

Yapılan çalışmalarda özellikle kaplama hızı üzerinde durulmuş ve optimize edilmiştir. **Tablo 3.4** ve **Tablo 3.5**'te yapılan çalışmaların özet tabloları verilmiştir. Elektrotların kaplama çözeltisi içerisinde geçirdikleri süre 5 dakika olacak şekilde ayarlanmış ve kütle transferine izin verecek şekilde kaplama çözeltisi sürekli olarak karıştırılmıştır.

Tablo 3.4: Daldırmalı kaplama için hız denemesi tablosu(Elektrot kompozisyonu %60 RuO₂-%40 IrO₂).

Elektrot No	Daldırma Hızı
1	0,5 mm/sn
2	1 mm/sn
3	2 mm/sn
4	3 mm/sn
5	5 mm/sn

Tablo 3.5: Daldırmalı kaplama için kaplama kalınlığı denemesi tablosu (Elektrot kompozisyonu %60 RuO₂-%40 IrO₂).

Elektrot No	Kaplama Sayısı
6	3 kat
7	6 kat
8	9 kat
9	12 kat
10	20 kat

3.1.1.4. Sprey kaplama

Sprey kaplama yönteminde **Şekil 3.3**'teki düzeneikle çalışılmıştır. Yapılan kaplamalarda kaplama kompozisyonu sabit tutulmuş sadece %20 çözelti fazlası ile çalışılmıştır. Bu durum elektrotlar kaplanırken sprey kaplama yönteminin yapısı gereği oluşacak kayıpları önlemek için kullanılmıştır.



Şekil 3.3: Sprey kaplama yöntemi kullanılan kaplama düzeneği.

Kaplamalarda daldırma ve döndürme yöntemlerden farklı olarak sadece kaplama sayısı parametresi optimize edilmiştir (**Tablo 3.6**). Bu durum yayma yönteminde de aynı şekilde planlanmıştır.

Tablo 3.6: Sprey kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlar.

Elektrot No	Kaplama Sayısı
1	3 kat
2	6 kat
3	9 kat
4	12 kat
5	20 kat

3.1.2. Test ve analizler

Bu bölümde diğer bölümlerde elektrotların karakterizasyonu için gerçekleştirilen karakterizasyon yöntemleri geliştirilen her bir elektrot için aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. Fakat diğer bölümlerden farklı olarak kaplama kalınlığı ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca kaplamalarda oluşabilecek kopma ve kayıplar için de en zorlayıcı şartlarda yapılan deneyler sonucunda numuneler toplanmış ve ICP-OES analizleri elektrotların stabilitesini kontrol etmek için yapılmıştır.

Kaplama kalınlıkları Fischer Dualscope MP20 cihazı ile Eddy akımı yöntemi kullanılarak ölçüldü. Her bir ölçümden önce cihaz grade 2 Ti plaka ile sıfırlandı ve her bir elektrodun tek bir yüzeyinden 15 ölçüm alınarak minimum ve maksimum ölçümler not edildi ayrıca ölçümler doğrultusunda ölçümlerin standart sapması da not edildi.

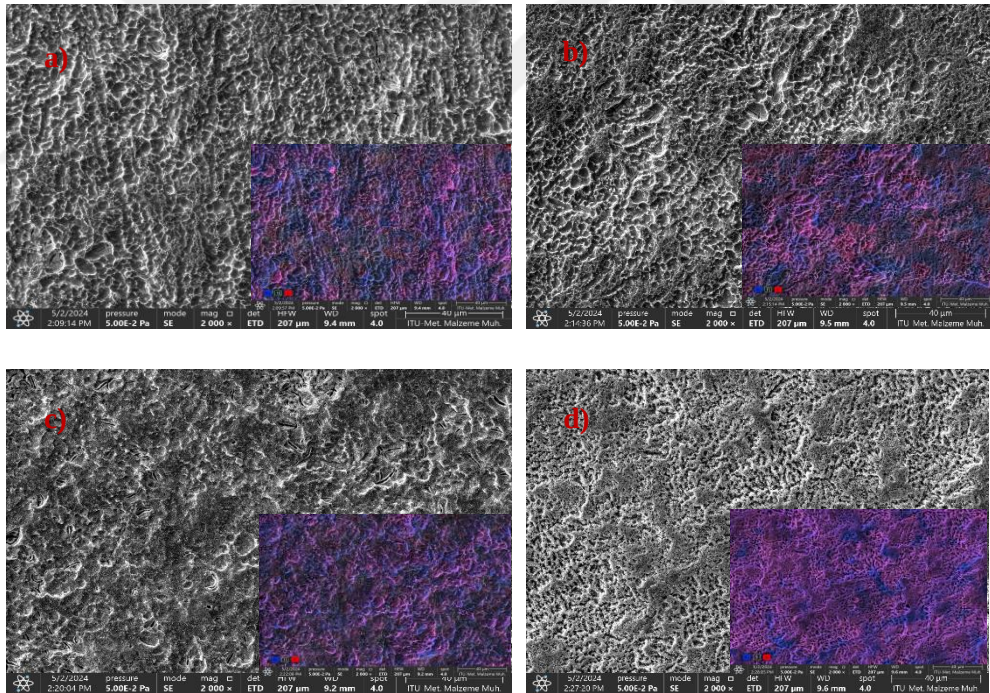
Yapılan deneylerde kullanılan elektrotların 600 A/m^2 gibi ekstrem şartlarda çalışması sonucu 180 dakikanın sonunda alınan numuneler 1N HNO_3 ile asitlendirilip ardından önceden her bir element için hazırlanan ayrı kalibrasyon eğrileri kullanılarak Endüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometrisi (ICP-OES; PerkinElmer, Optima 7000 DV cihazında yapılmış ve sonuçlar mg/L olarak rapor edilmiştir.

3.1. Sonuçlar

3.1.1. Fiziksel karakterizasyon

Yayma yöntemi ile elde edilen elektrotların SEM-EDS sonuçları **Şekil 3.4**'te verilmiştir. Yapılan çalışmalarda kıyaslanan kaplama sayıları sonucunda görülmüştür ki kaplama sayısının artması yüzeyde artan iğne tipi birikimlere sebep olmaktadır. Bu yapılar, metal oksitlerin termal ayrışması ve kristalleşme süreçleri sırasında oluşabilmektedir. Yüksek sayıda kaplamanın uygulanması, çözeltideki iyon

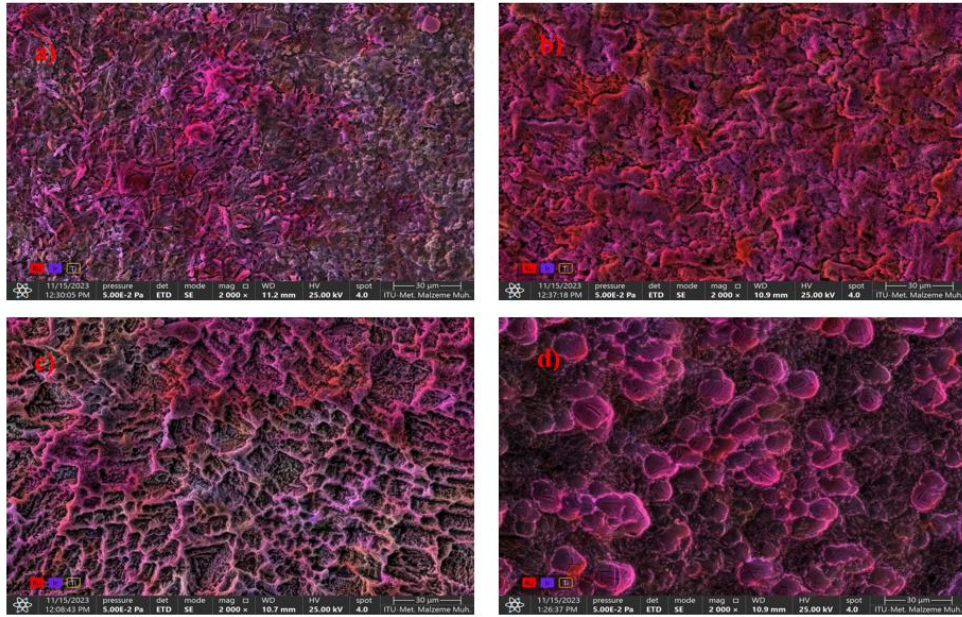
konsantrasyonunu ve kurutma-kalsinasyon işlemleri sırasında yüzey geriliminin artması ile yönlü büyüme eğiliminde olan aglomerasyonlara yol açabilmektedir. Renkli SEM görüntüleme (mapping) sonuçlarından görüleceği üzere yüzeyde tüm kaplamalarda kullanılan metal oksitler homojen bir dağılım gerçekleşmiştir. Ru mavi renk ile Ir ise kırmızı renk ile verilmiştir. Kaplama kalınlığı artsa da Ti/RuO₂-IrO₂ oranı sabit kalmıştır. Bu da kaplamaların istenen homojenlikte olduğunu gösteren başka bir parametre olmaktadır. 20 kat kaplama için elektrot yüzeyi, minimal gözeneklilik ve daha az görünür çatlakla önemli bir sıkıştırma ve kompakt bir yapı göstermiştir. Yüksek sayıdaki kaplamalar için oksit tabakası daha yoğun görünse de aşırı doygunluğa yol açabilmekte, etkin gözenekliliği azaltmakta ve potansiyel olarak iç gerilimleri artırma ihtimalleri olmaktadır. Bu durum da daha kırılkan bir yapı oluşmasına sebep olduğu bilinmektedir. Bu görüntü 3-6-9 kat kaplamalarda gözlemlense de 12 ve 20 kat kaplamalarda (Şekil 3.4c ve d) çok daha yoğun olarak gözlemlenmektedir.



Şekil 3.4: Yayma yöntemi ile üretilen elektrotların kaplama sayısının etkisi SEM-EDX görselleri a) 3 kat, b) 6 kat, c) 12 kat, d) 20 kat (2000X büyütme oranı).

Döndürmeli kaplama yöntemi ile elde edilen elektrotlar ise kaplama sayısı ve hızı yönünden optimize edilmiş ve SEM-EDX görselleri Şekil 3.5'te verilmiştir. Kaplama sayısı deneylerinden de görüldüğü üzere döndürme hızı 500 rpm'den 2000 rpm'e

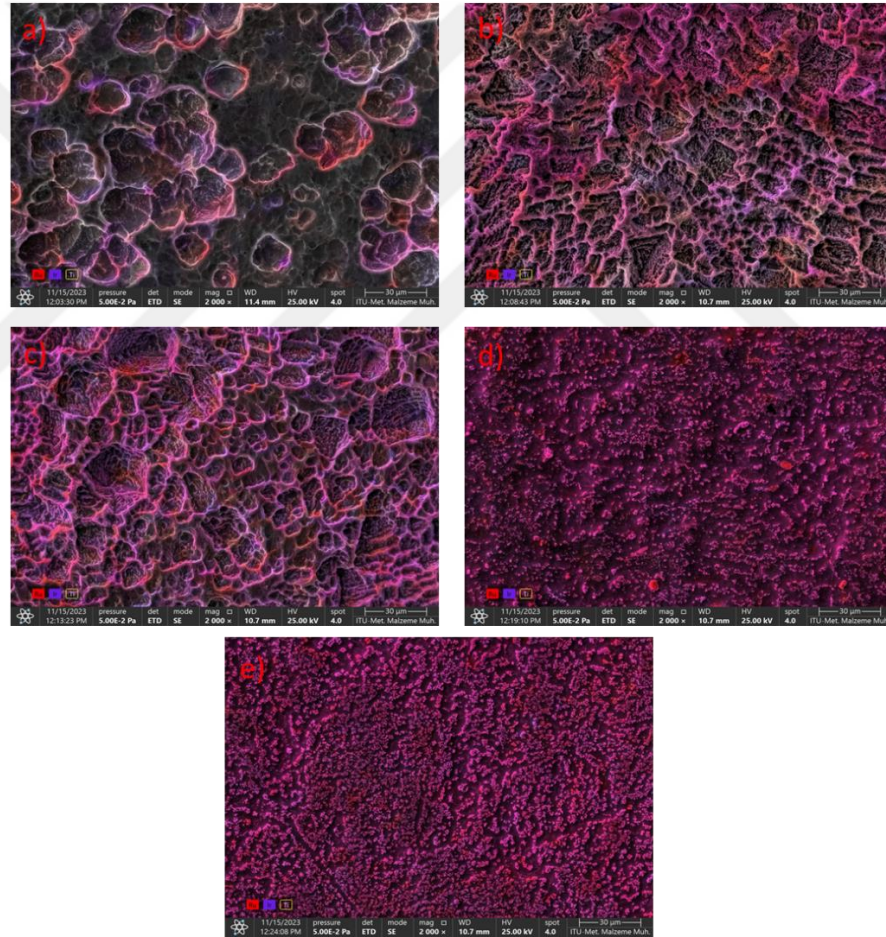
arttıkça elektrotların üzerinde tutunan kaplama çözeltisi miktarı da önemli ölçüde azalmıştır. Elektrotların yüzey morfolojileri de oldukça farklı olmaktadır. 1500 rpm dönme hızı ile yapılan deneylerde yüzey yapısı morfolojik olarak yayma yöntemine benzerken 2000 rpm kaplama hızında yapılan deneylerde kaplamanın Ti yüzeyini tamamen kaplamadığı ve kaplama çözeltisinin yeterince tutunamadığı bölgeler oluşmuştur. 500 ve 1000 rpm döndürme hızlarında ise kaplama oldukça kalın ve tabaka halinde kalmıştır ve bu durum kaplama dayanıklılığını olumsuz yönde etkilemiştir. Ayrıca kaplama sayısı denemelerinde kaplama sayısı arttıkça kaplamanın yoğunluğunun arttığı fiziksel olarak gözlemlenmiştir. Döndürmeli kaplama yöntemiyle 3, 6 kat gibi düşük kaplama sayılarında homojen bir kaplama elde etmek zor olmaktadır. Fakat, orta hızlarda (1500 rpm) fiziksel olarak daha homojen kaplamalar gözlemlenmiştir. Daha yüksek dönme hızlarında çözelti yüzeyden sıyrıldığı için görsel olarak gözlemlenen kaplama düzensizlikleri oluşmuştur.



Şekil 3.5: Döndürmeli kaplama döndürme hızı etkisi çalışmaları sonuçları a) 500 rpm, b)1000 rpm, c)1500 rpm, d)2000 rpm (2000 X büyütme).

Şekil 3.6'daki kaplama kalınlığı çalışmalarından da görüleceği gibi döndürmeli kaplama 3, 6 kat gibi düşük kaplama sayılarında tüm yüzeyin homojen olarak kaplanmasında çok da başarılı olamamaktadır. Daha yüksek 12, 20 kat kaplama sayılarında daha homojen kaplamalar elde edilmektedir fakat yüzeyde gözlemlenen

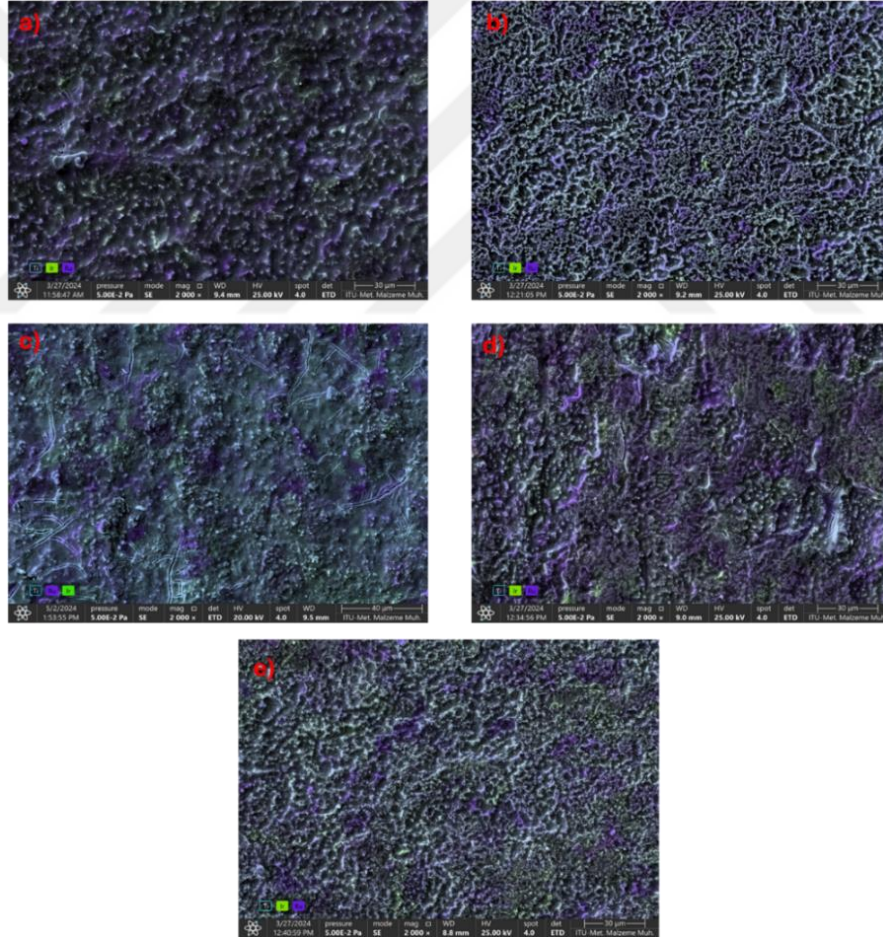
boşluklu yapılar kaybolmaktadır. Bu durum da kaplamanın daha kompakt hale gelmesini sağlarken, kopma ve atmalara daha müsait bir yüzey yapısına neden olduğu gözlemlenebilmektedir. 3 kat gibi düşük kaplama sayılarında ise elektrolit çözeltinin Ti altlığı difüze olmasının kolaylaşması dolayısıyla stabilite ve dayanıklılık problemi artabilmektedir. Ti altlığı ulaşan elektrolit çözeltisi ve radikaller Ti plakanın oksitlenmesine ve direnç gelişmesine sebep olmaktadır. Ayrıca elektrotta oluşan morfolojik yapılar 12 kat ve 20 kat için diğer kaplamalardan daha farklı olmuştur. Elde edilen görüntülerde yapının daha düz bir hale geldiği ve bölgesel olarak oksit birikimlerinin gözlemlendiği görülmüştür. İlk üç kalınlık için ise bu durumun daha az olduğu ve daha gözenekli bir yapının elde edildiği görülmüştür.



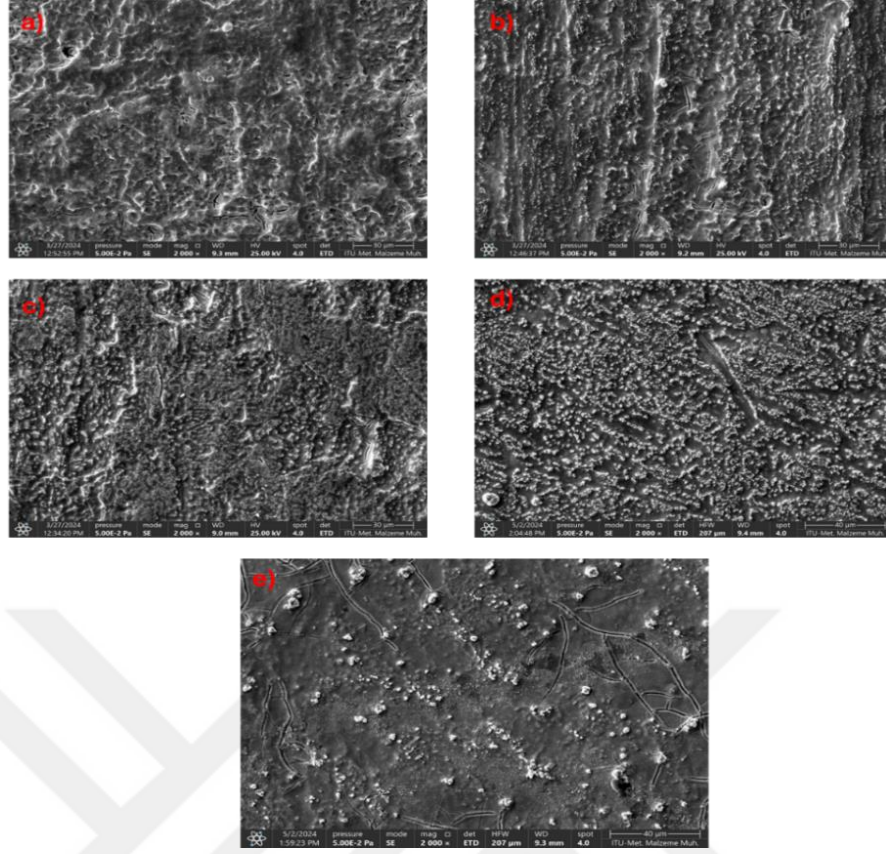
Şekil 3.6: Döndürmeli kaplama yöntemi ile üretilen elektrotların kaplama sayısı etkisi çalışmaları a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9 kat, d) 12 kat, e) 20 kat (2000 X büyütme).

Daldırmalı kaplama yöntemi çalışmalarında ise kaplama kalınlığı ve daldırma hızı denemeleri yapılmıştır. Bu deneylerin SEM sonuçları ise **Şekil 3.7** ve **3.8**'de verilmiştir. Daldırmalı kaplama prosesinde 0.5 mm/sn'den 5 mm/sn'ye çıkan daldırma

hızının yüzey morfolojisine büyük bir etkisi olmamıştır. Daldırma hızı önemli ölçüde kaplama kalınlığını etkilemiştir. Bu durum da kaplama kalınlığı ölçümlerinde açıkça görülmüştür. Literatürde yapılan bir çalışmada daldırma ile üretilen elektrotlarda “Çatlaksız” yapı gözlemlenmiştir. Bu yapının, kaplamanın Ti alt tabaka üzerindeki tutunma kuvvetini artırabileceği ve dolayısıyla elektrodun kullanım ömrünün artabileceği raporlamışlardır[46]. Daha yavaş daldırma hızlarında daha düşük çatlaklar gözlemlenmiştir. Artan daldırma hızlarında ise çatlaklar görece daha belirgin olmaya başlamıştır. Diğer kaplama yöntemlerinde de olduğu gibi artan kaplama kalınlıklarında yüzeyin daha kompakt ve gözeneksiz bir görüntü sergilediği görülmektedir. Artan daldırma hızlarında ise yüzeyde daha kalın ve SEM görüntülerinde de gözlemlenen yoğun bir oksit tabakası olduğu gözlemlenmiştir.



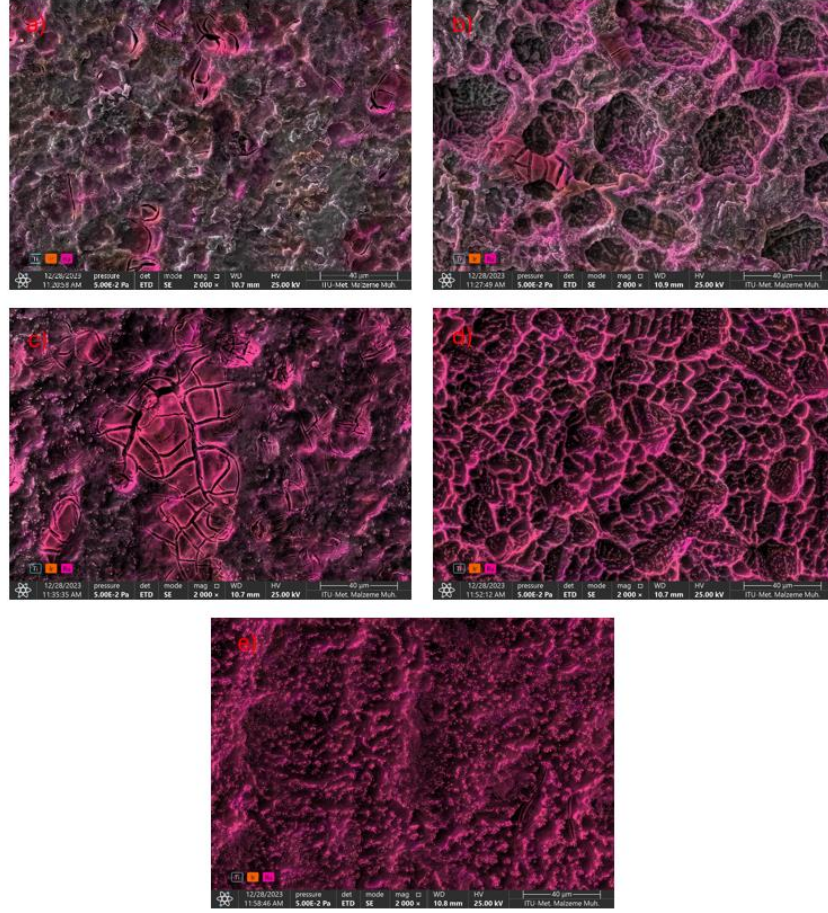
Şekil 3.7: Daldırma kaplama denemeleri daldırma hızının etkisi çalışmaları a) 0.5 mm/sn, b) 1 mm/sn, c) 2 mm/sn, d) 3 mm/sn, e) 5 mm/sn.



Şekil 3.8: Daldırmalı kaplama yöntemi kaplama sayısı denemeleri a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9 kat, d) 12 kat, e) 20 kat.

Sprey kaplama çalışmalarında ise kaplama kalınlığının takibi yapılmıştır. Geliştirilen elektrotların SEM-EDX sonuçları **Şekil 3.9**'da verilmiştir. Yapılan görüntülemelerde daha az kaplama sayılarında spray kaplamadan beklenen gözenekli yapı elde edilirken kaplama sayısının 12 kate çıkartılması ile morfolojik olarak yayma yöntemindeki gibi yüzey yapısına ulaşıldığı gözlemlenmiştir. 20 katta ise döndürmeli kaplama yönteminde olduğu gibi daha kompakt bir yapı elde edilmiştir. Sprey yöntemi ile uygulanan 3 kat kaplama ise bu yöntemin uygulanması için yeterli bir kaplama sayısı olmadığı görülmüştür. Daha az kaplama sayısı ile üretilen elektrotların servis ömürlerine de negatif olarak etki etmektedir. Sprey kaplamanın kaplamada düzensizlik ve böylece daha fazla yüzey alanı sağlaması beklense de servis ömrü noktasında olumsuz bir etki getirebilmektedir. Bu durum elektrot servis ömrü çalışmalarında detaylı olarak anlatılacaktır. Düşük kaplama sayılarının genel olarak yüzeyin tam olarak kaplanmasına yeterli olmadığı görülmüştür. Elektrot yüzeyinin IrO_2 ve RuO_2 ile tamamen kaplanabilmesi 9 kat ve daha fazla kaplama sonrasında mümkün olmuştur. 9 kat kaplama ve sonrasında iç gerilimler ile çatlaklı yapının gözlemlenmesi

artmıştır. Yüksek sayıda kaplamalar daha homojen bir yapı gözlemlenmesini sağlarken iç gerilimlerin oluşması ve çalışma sırasında yüzeyden parça halinde kopmaların gerçekleşmesi ise ayrıca gözlemlenebilmektedir.



Şekil 3.9: Sprey kaplama yöntemi kaplama sayısı sonuçları a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9 kat, d) 12 kat, e) 20 kat (2000X büyütme).

XRD grafikleri her bir elektrot aynı kompozisyona sahip olduğu için tek tek bölüm içerisinde sunulmamıştır. Fakat tüm elektrotlar karakteristik IrO_2 ve RuO_2 piklerini içermektedir. Kaplama kalınlığı ölçümlerinde doğru veri alabilmek için elektrotların farklı bölgelerinden alınan ölçümler en az 15 ölçüm tekrarı ile tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlar **Tablo 3.7'**de verilmiştir. Yapılan analizlerin sonuçlarında görülmüştür ki daldırma kaplama en düşük kaplama kalınlığı elde edilmesini sağlarken en yüksek kaplama kalınlığı sprej kaplama yönteminde elde edilmiştir. Ardından en yüksek kaplama kalınlığı olarak yayma yöntemi elde edilmiştir. Buna sebep olarak yayma ve sprej yöntemlerinde elektrotların yüzeyine uygulanan tüm çözelti yüzeyde tutunarak

kurutulup kalsine edilirken döndürmeli ve daldırmalı kaplamada elektrotların yüzeyine uygulanan kaplama çözeltisi yüzeyden fiziksel kuvvetler ile ayrılmakta olması gösterilebilir. Döndürmeli kaplamada kaplama hızı ile kaplama kalınlığı düşmektedir, uygulanan kaplama çözeltisi merkez kaç kuvveti ile yüzeyden uzaklaşmaktadır. Daldırmalı kaplamada kaplama hızı arttıkça kaplama kalınlığının arttığı bilinmektedir[66]. Ayrıca yüzeydeki çözelti her bir kaplama sırasında yukarı doğru hareket esnasında yüzeyden sıyrılmaktadır ve elektrot etüvde kurutulurken de askıya asılarak her iki yüzünün de bir yüzeye temas etmemesi sağlanarak tutulmuştur. Bu sebeple de elektrotların yüzeyindeki kaplama kalınlığı diğer elektrotlardan ince olmuş olabilmektedir. Tüm elektrotlarda kaplama sayısı ile kaplama kalınlığı artmıştır.

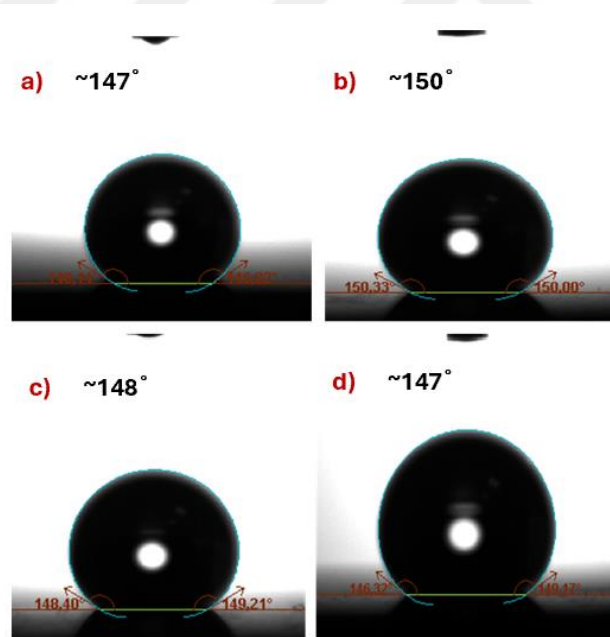
Tablo 3.7: Kaplama kalınlıkları karşılaştırma tablosu.

Metot	Elektrot	Ortalama Kaplama Kalınlığı
Yayma	3 Kat	1.1 mikron
	6 Kat	3.0 mikron
	9 Kat	3.6 mikron
	12 Kat	4.5 mikron
	20 Kat	8.8 mikron
Sprey	3 Kat	3.5 mikron
	6 Kat	6.8 mikron
	9 Kat	8.63 mikron
	12 Kat	8.95 mikron
	20 Kat	9.2 mikron
Döndürmeli	3 Kat	0.5 mikron
	6 Kat	3.7 mikron
	9 Kat	4.35 mikron
	12 Kat	4.85 mikron
	20 Kat	5.85 mikron
	500 rpm	3.26 mikron
	1000 rpm	2.35 mikron
	1500 rpm	3.7 mikron
	2000 rpm	1.96 mikron
Daldırmalı	3 Kat	1.85 mikron
	6 Kat	2.1 mikron
	9 Kat	2.2 mikron
	12 Kat	2.85 mikron
	20 Kat	3.75 mikron
	0.5 mm/sn	1.7 mikron
	1 mm/sn	1.8 mikron
	2 mm/sn	1.87 mikron
	3 mm/sn	2.2 mikron
	5 mm/sn	2.5 mikron

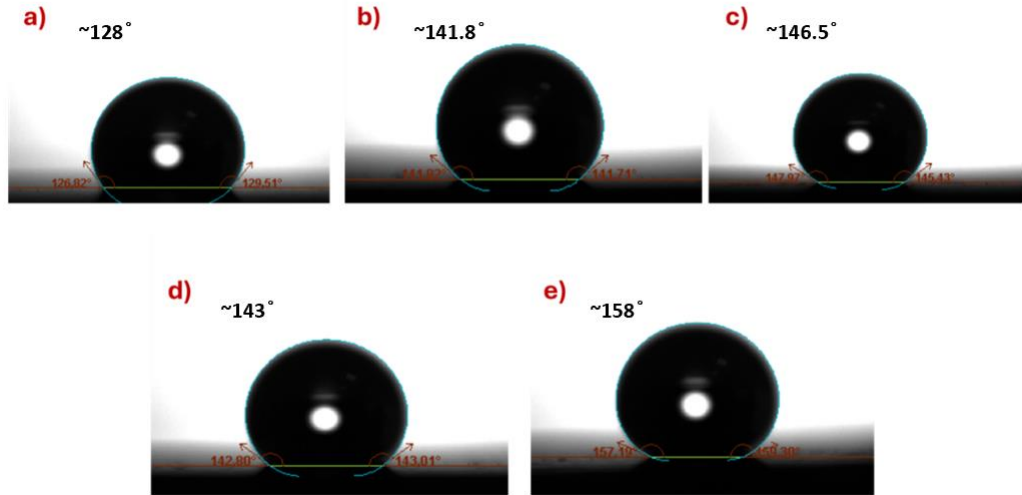
Elde edilen sonuçlara bakıldığında ise kaplama kalınlıkları daldırmalı kaplama < spreycaplama < döndürmeli kaplama < yayma ile kaplama olarak sıralanmıştır.

Yayma yöntemi ile üretilen elektrotlarda temas açıları diğer yöntemlere göre daha yüksek olarak elde edilmiştir (**Şekil 3.10**). Ortalama temas açısı bu yöntem için 148° olarak gözlemlenmiştir. Bu durum yayma yönteminin daha hidrofobik yüzeyler geliştirdiğini göstermektedir. Bu durum kaplama kalınlığının diğer metotlar ile elde edilenlerden daha kalın olması ile de ilişkilendirilebilir.

Döndürmeli kaplama yönteminde farklı döndürme hızı ile üretilen elektrotlarda ise dönme hızı arttıkça temas açısında büyük bir değişiklik gözlemlenememiştir (**Şekil 3.11**). 500 rpm dönme hızı için 148° olan temas açısı 2000 rpm için ise 132° olarak gözlemlenmiştir. Temas açısına kaplama hızından çok kaplama kalınlığının etkisi olmuş ve 20 kat kaplama sayısına çıkıldıkça kaplamada gözlemlenen temas açısı oldukça yükselmiş ve ortalama 158° olarak bulunmuştur.

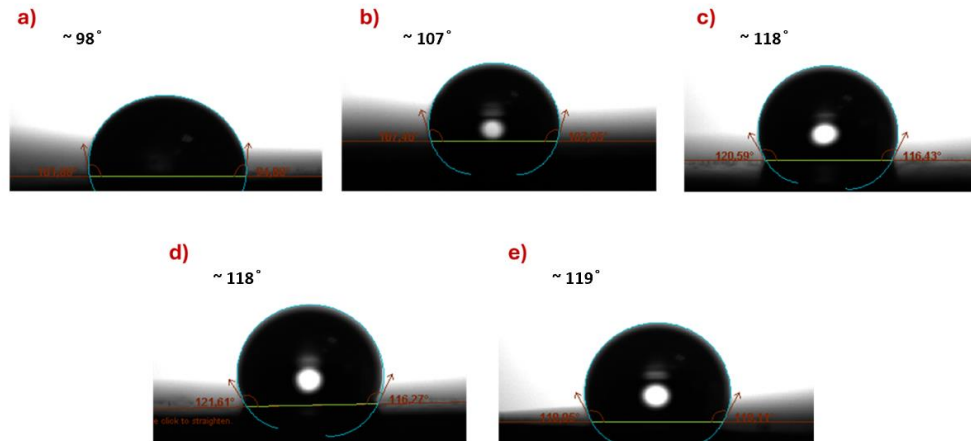


Şekil 3.10: Yayma yöntemi kaplama sayıları için temas açısı ölçümü a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9 kat, d) 20 kat.



Şekil 3.11: Döndürmeli kaplama yöntemi kaplama sayıları için temas açısı ölçümleri a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9 kat, d) 12 kat, e) 20 kat.

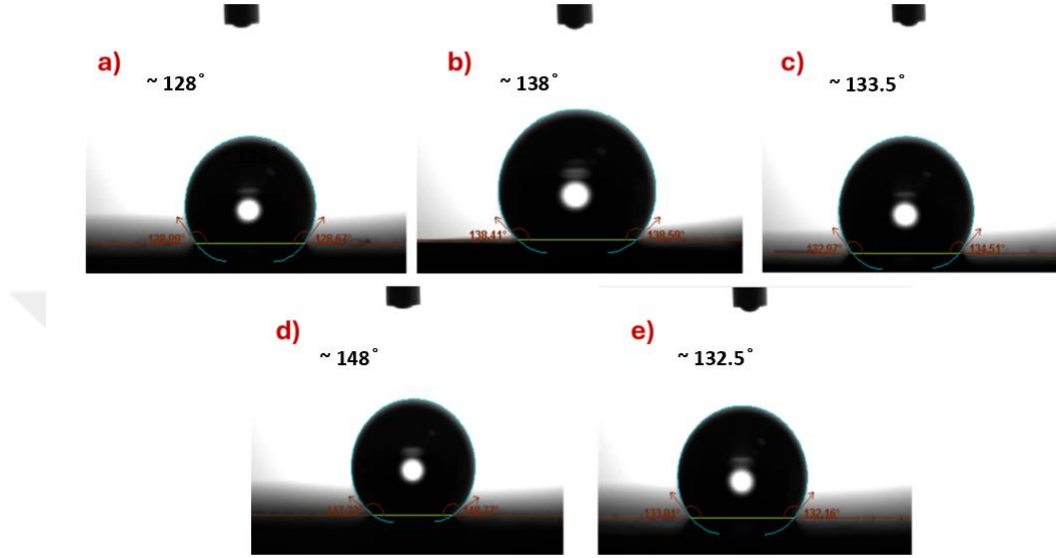
Daldırmalı kaplama yöntemi ile üretilen diğer elektrotlarda ise kaplama kalınlığına göre artan kaplama kalınlıklarında temas açısının küçüldüğü daha hidrofilik bir elektrot olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.12). 3 kat için 130°, 6 kat için 137°, 9 kat için 117°, 12 kat için 94° ve 20 kat için ise 89° temas açısı yaptığı gözlemlenmiştir.



Şekil 3.12: Daldırmalı kaplama yöntemi daldırma hızı temas açısı ölçümleri a) 0.5 mm/sn, b) 1 mm/sn, c) 2 mm/sn, d) 3 mm/sn, e) 5 mm/sn.

Sprey kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlarda ise en yüksek temas açısı 12 kat kaplanmış elektrotta elde edilmiştir (Şekil 3.13). Yapılan çalışmalarda genel olarak sprey yönteminin kullanıldığı elektrotların 140° den düşük temas açılarının

gözlemlendiği görülmüştür. Bir çalışmada EC için elektrot geliştirilmiş ve SS üzerine spin, sprej ve drop yöntemi kullanılarak elektrot geliştirilmiştir. Boyar madde giderimine bakıldığında en başarılı yöntemin sprej yöntemi olduğu görülmüştür ve sprejde spinden daha düşük temas açılarının elde edildiği gözlemlenmiştir. [58].



Şekil 3.13: Sprej kaplama yöntemi kaplama sayısı temas açısı ölçümleri a) 3 kat, b) 6 kat, c) 9 kat, d) 12 kat, e) 20 kat.

Tez kapsamında elektrotların stabilitesinin belirlenmesi için yapılan bir diğer analizde ise elektrotlar yüksek akım yoğunluklarında elektrooksidasyon sisteminde çalıştırılmıştır. Çıkış suyu ise asitlendirilerek ICP-OES ile ölçülmüş ve çıkış suyunda kaplamada kullanılan metaller aranmıştır. Bu yöntem ile elektrotların stabilitesi ve performansı gözlemlenebilmektedir. ICP-OES sonuçları ise **Tablo 3.8**'de verilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda elektrotların neredeyse çözünmediği ve stabilitenin oldukça başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama yöntemleri incelendiğinde elektrotların temas açısı sonuçlarını destekleyecek sonuçların elde edildiği görülmüştür. Elektrotlarda hidrofilik yapının gözlemlenmesi elektrolit çözeltinin altlık olan Ti plakaya difüzyonu daha hızlı ve kolay gerçekleşmesi ve Ti plakanın daha fazla korozyona uğraması sonucu elektrotlardaki bozulmaların daha fazla gerçekleşmesini desteklemiştir. Ayrıca artan kaplama sayıları ile yayma yönteminde artan kaplama sayılarında kopmalar gözlemlenirken sprej yönteminde çok yakın sonuçlar bulunmuş

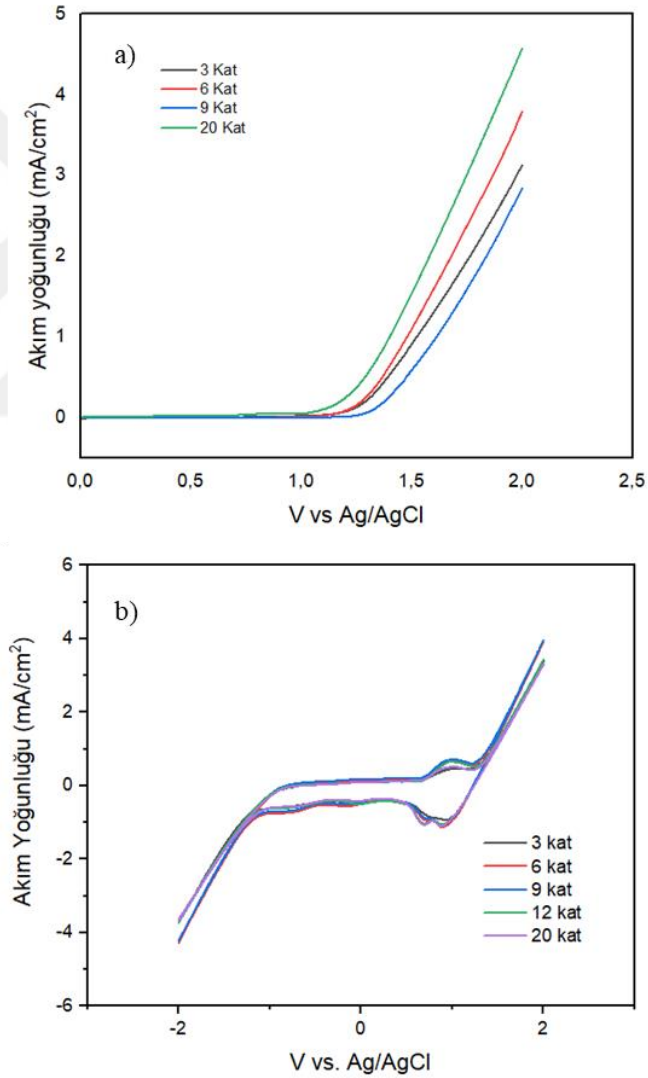
fakat yine artan kaplama sayılarında az da olsa daha fazla kopmalar gözlemlenmiştir. Döndürmeli kaplama yönteminde aynı durum gözlemlenirken daldırmalı kaplama yönteminde üretilen elektrotlarda ise en stabil elektrotlar 9 ve 12 kat kaplama sayılarında elde edilmiştir.

Tablo 3.8: ICP-OES ölçümleri yıpranma sonuçları.

Metod	Elektrot	mg/L metal salınımı	
		Ir	Ru
Yayma	3 Kat	0	0
	6 Kat	0	0
	9 Kat	0.02	0
	12 Kat	0.07	0.012
	20 Kat	0.1	0.024
Sprey	3 Kat	0.01	0.04
	6 Kat	0.02	0.04
	9 Kat	0.04	0.04
	12 Kat	0.04	0.07
	20 Kat	0.04	0.05
Döndürmeli	3 Kat	0.022	0.029
	6 Kat	0.039	0.027
	9 Kat	0.025	0.044
	12 Kat	0.071	0
	20 Kat	0.304	0.067
	500 rpm	0.092	0.084
	1000 rpm	0.054	0.063
	1500 rpm	0.025	0.044
	2000 rpm	0.05	0.042
Daldırmalı	3 Kat	0.326	0.059
	6 Kat	0.637	0.07
	9 Kat	0.072	0.055
	12 Kat	0.152	0.046
	20 Kat	0.54	0.142
	0.5 mm/sn	0.039	0.064
	1 mm/sn	1.055	0
	2 mm/sn	0.582	0.025
	3 mm/sn	0.072	0.055
	5 mm/sn	0.073	0.053

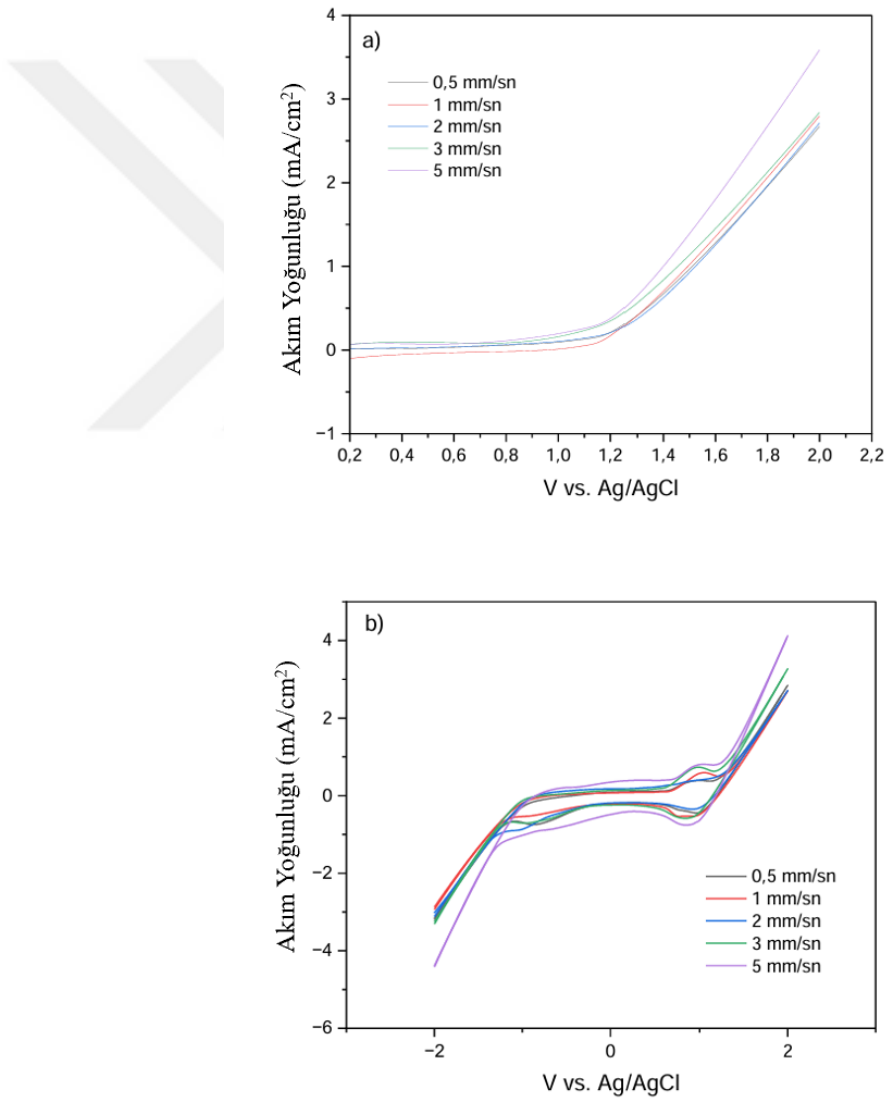
3.1.2. Elektrokimyasal karakterizasyon

Üretilen her bir elektrot için elektrokimyasal karakterizasyon deneyleri tekrarlanmıştır. Yapılan elektrokimyasal testlerde PST içeren ve içermeyen ortamda yapılan çalışmalarda elektrotlarda oksidasyon ve redüksiyon piklerinin değişmediği görülmüştür. Bu durum doğrudan elektrot üzerinde oksidasyonun gerçekleşmediğini göstermektedir. Elektrotlar sadece dolaylı oksidasyon gerçekleştirmektedir. Yapılan elektrokimyasal testler tüm elektrotlar için tekrarlanmış ve sonuçları **Şekil 3.14**'te sunulmuştur.

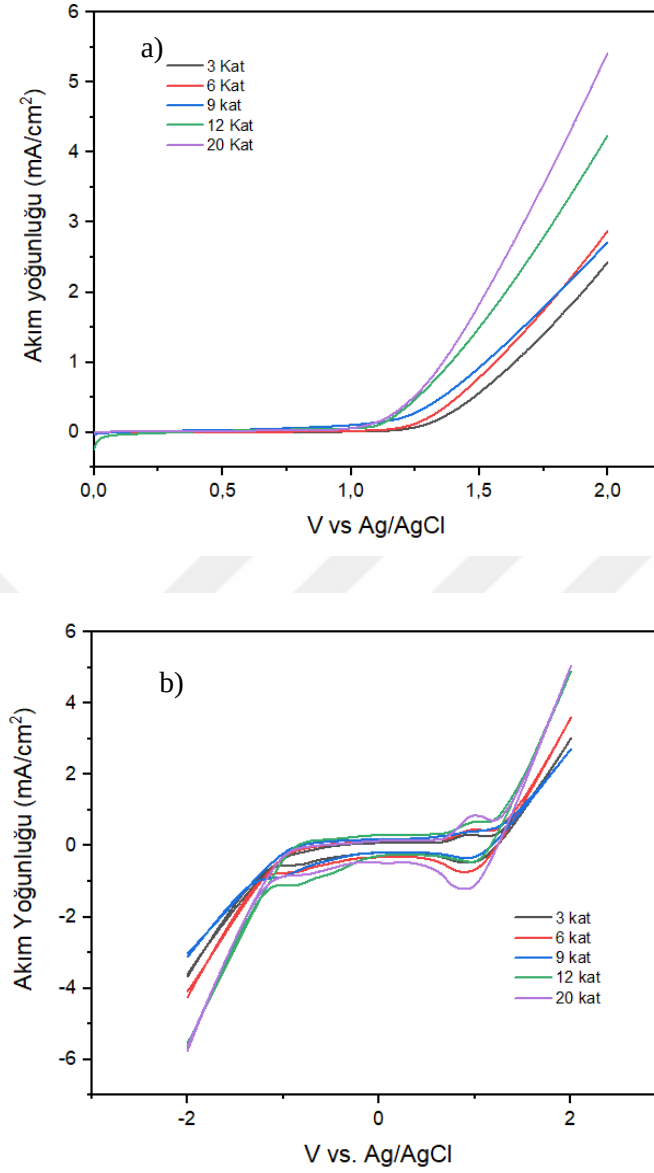


Şekil 3.14: Yayma yöntemi ile üretilen elektrotlarda kaplama sayısının etkisi a)LSV grafiği, b) CV grafiği (0.05 V/sn tarama hızı, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).

Daldırmalı kaplama ile üretilen elektrotların karşılaştırıldığı grafiklerde (**Şekil 3.15** ve **3.16**) görülmüştür ki daldırma hızı arttıkça elektrokimyasal olarak daha aktif elektrotlar elde edilmiştir. Elektrotlar kapasitif olarak daha etkin oksidasyon ve redüksiyon pikleri vermektedir. 5 mm/s daldırma hızı ile kaplanan en büyük akım yoğunluğunu göstermiştir, ancak CV eğrisindeki düzensizlik dikkat çekmektedir. 2 mm/s ve 3 mm/s kaplama hızları daha tutarlı, iyi tanımlanmış ve daha düzenli CV eğrileri sergilemiştir ve bu da daha düzgün ve kararlı kaplamaları göstermektedir. Ayrıca LSV grafiğinde de benzer potansiyeller gözlemlenmiştir. Yüksek akım yoğunlukları elde edilen 5 mm/sn için ise stabilizasyon problemleri ön görülmüştür.



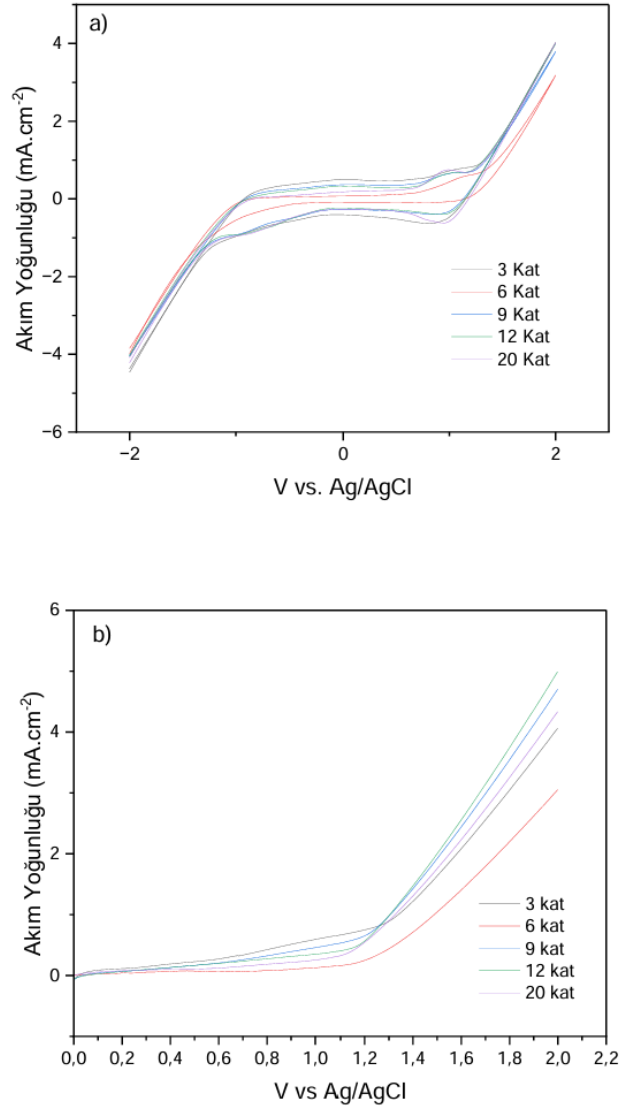
Şekil 3.15: Daldırmalı kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlarda kaplama sayısının etkisi a) LSV grafiği, b) CV grafiği ((-2)-2V aralığında, 0.05 V/sn tarama hızı, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).



Şekil 3.16: Daldırmalı kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlarda kaplama hızının etkisi a) LSV grafiği, b) CV grafiği ((-2)-2V aralığında, 0.05 V/sn tarama hızı, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).

Sprey kaplama ile üretilen elektrotların CV ve LSV sonuçları **Şekil 3.17**'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda 3 kat kaplamaya sahip elektrot için sınırlı elektroaktif yüzey alanı ve katalitik aktiviteyi öneren en düşük akım yoğunluğunun elde edilmiştir. 20 kat kaplanmış elektrot ise artan katalizör yüklemesi ve gelişmiş yük transferi nedeniyle en yüksek akım yoğunluğuna ulaşmıştır. Elektrotlar genel olarak benzer CV simetrisine sahiptir ve bu durum da aynı kaplama çözeltisi ile kaplandığı için gözlemlenmektedir. Ayrıca LSV grafiklerinde de yakın OER değerleri elde edilmiştir bu durum yine aynı

Ti/IrO₂-RuO₂ oranına sahip oldukları için gözlemlenmiştir. Fakat 6 kat kaplanmış elektrot için bir miktar fark oluşmuş ve bu değer 1.5 V civarında gözlemlenmiştir. Ayrıca elektrotlarda kaplama kalınlığı arttıkça artan bir iletkenlik gözlemlenmektedir. Bu durum 12 kat kaplamadan sonra değişmiştir ve artan kaplamaların olumsuz etkisi üzerinde bir durum oluşmuştur.



Şekil 3.17: Sprey kaplama yöntemi ile üretilen elektrotlarda kaplama sayısının etkisi a) CV grafiği b) LSV grafiği ((-2)-2V aralığında (CV), 0.05 V/sn tarama hızı, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).

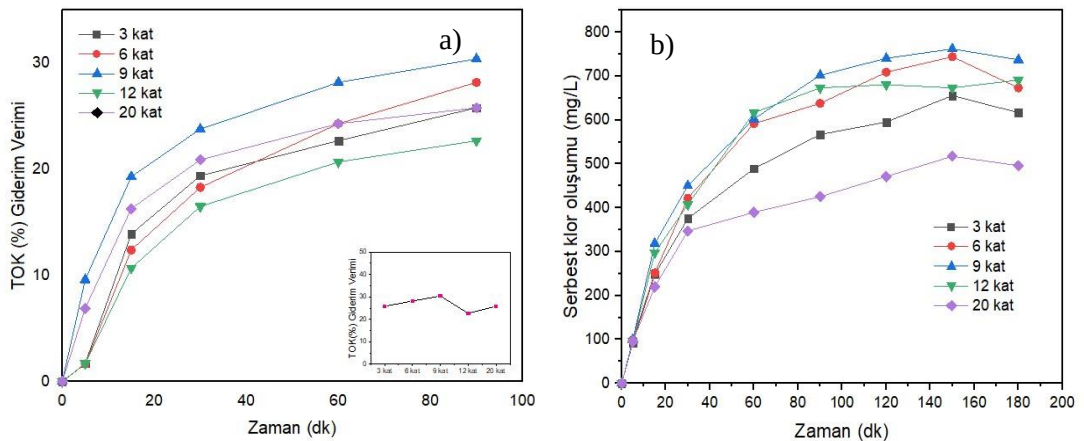
3.1.3. PST giderim çalışmaları

PST giderim çalışmalarına bu bölümde de sentetik atıksu ile çalışılarak devam edilmiştir. 50 ppm PST kullanılarak elektrotlar optimize edilmiştir. Ayrıca

elektrooksidasyon prosesinde serbest klor ve OH radikali ölçümleri de yapılarak kaplama yöntemlerinin performans etkisi karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar hem kaplama yöntemlerinin hem de kaplama sayılarının etkileri olarak ayrı ayrı sunulmuştur.

3.2.3.1. Yayma yöntemi

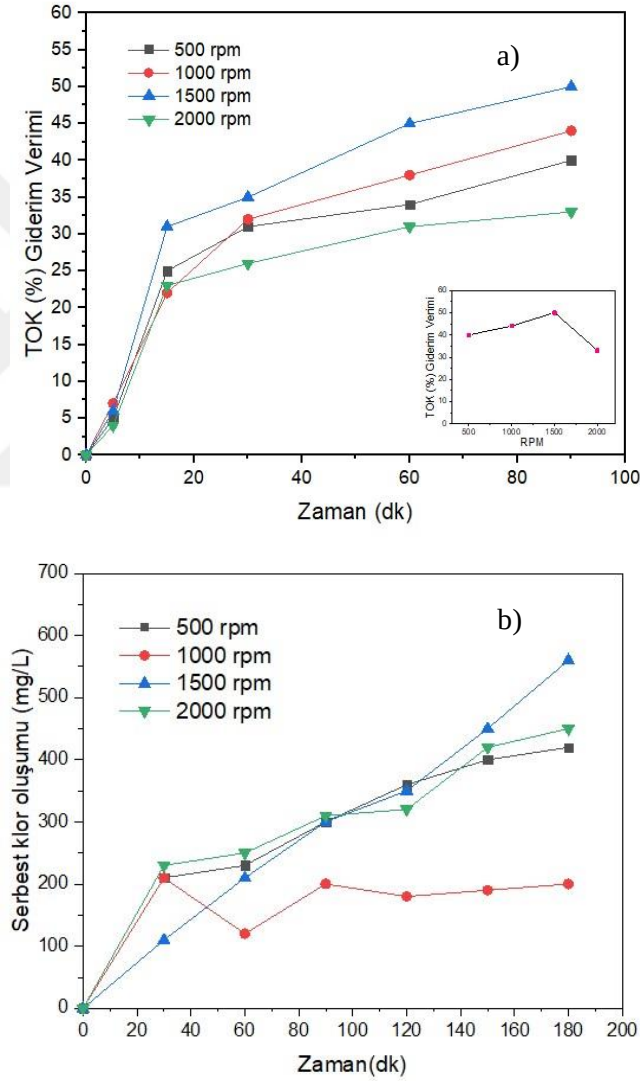
Yayma yöntemi ile kaplanan elektrotların kaplama sayıları açısından PST giderim verimleri doğrultusunda karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar **Şekil 3.18**'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarda optimum TOK giderim veriminin 9 kat kaplama ile üretilen elektrot ile elde edildiği görülmüştür. Daha fazla kaplama sayıları ise istenen kadar verimli olmamıştır. Yapılan bir çalışmada Ti/RuO_2 elektrotların geliştirilmesinde yayma yöntemi kullanılmış ve farklı kaplama sayıları denenmiştir. Denenen kaplama sayıları 4, 8 ve 16 kat seçilmiş ve elde edilen sonuçlar ise kaplama kalınlığının artması ile PST giderim veriminin %50 seviyelerine düştüğü görülmüştür[67]. Bu durum da bu tez çalışması ile örtüşmektedir. Belirli bir kaplama kalınlığından sonra sadece dayanıklılığa olumlu etki gösterirken, giderim verimine olan olumlu etki ise azalmaktadır. Serbest klor oluşum grafiği de TOK giderim verimi profili ile örtüşmektedir. Dolaylı oksidasyon mekanizması ile Ir ve Ru bazlı karışık metal oksit elektrotların giderim prosesi klorlu radikallere dayandığı için artan radikal üretimiyle PST giderim verimlerinin de artmış olması anlamlı bulunmuştur.



Şekil 3.18: Yayma yöntemi ile üretilen elektrotların kaplama sayılarının etkisi a) TOK (%) giderimi karşılaştırma grafiği b) serbest klor oluşum grafiği (200 A/m² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik, 50 ppm PST, pH 5).

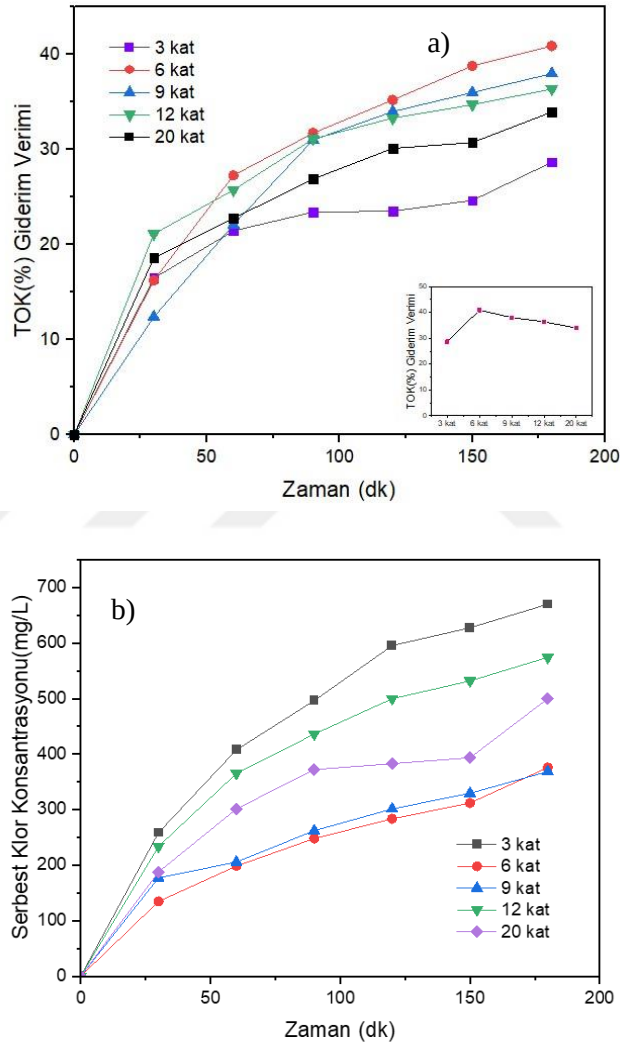
3.2.3.2. Döndürmeli kaplama yöntemi

Döndürmeli kaplama yönteminde elektrotlar kaplama hızı ve sayısı üzerinden optimize edilmiştir. Elektrotlarda öncelikle döndürme hızları optimize edilmiş ardından kaplama sayıları optimize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar **Şekil 3.19** ve **3.20**'de verilmiştir. Kplama hızı için TOK giderim verimleri incelendiğinde en başarılı giderim verimlerinin 1500 rpm ile üretilmiş elektrotlarda alındığı görülmüştür. Ayrıca 1500 rpm çalışması için klor oluşum potansiyeli de oldukça yüksektir.



Şekil 3.19: Döndürmeli kaplama a) kaplama hızı etkisi TOK (%) giderim verimi çalışması grafiği, b) serbest klor oluşumu grafiği (200 A/m² akım yoğunluğu, 3500 µS/cm iletkenlik, 1500 rpm, 50 ppm PST).

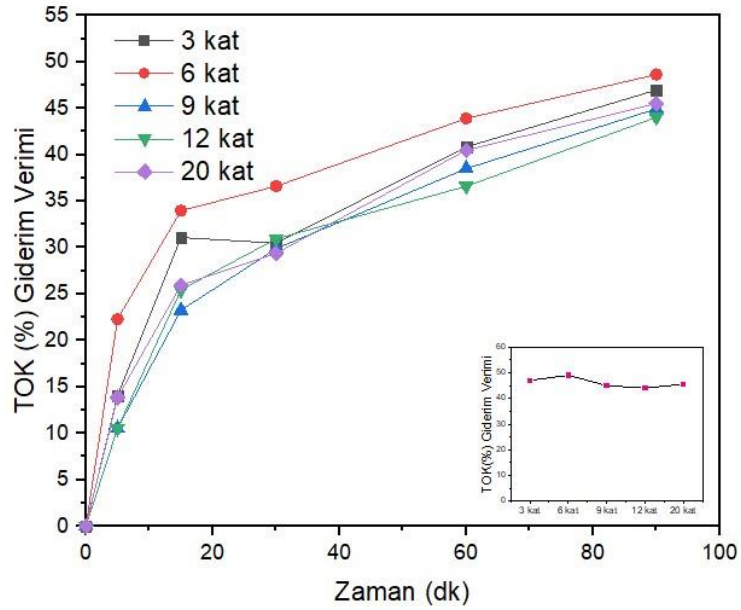
Kaplama kalınlığı değişiminin TOK giderimlerine etkisi incelendiğinde (Şekil 3.20) elektrotların yüksek ve düşük kaplama sayılarında verimlerin düştüğü 6 kat için ise en başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Döndürmeli kaplamada düşük kaplama kalınlıklarında SEM görsellerinden de görüldüğü gibi yüzey tam olarak kaplanamadığı için elektrotlarda TiO_2 oluşumuna bağlı direnç ve giderim verimi düşüşleri mümkündür. Ayrıca yüksek kaplama kalınlıkları da oluşan aktif yüzey alanının azalması nedeniyle elektrot verimi düşmektedir.



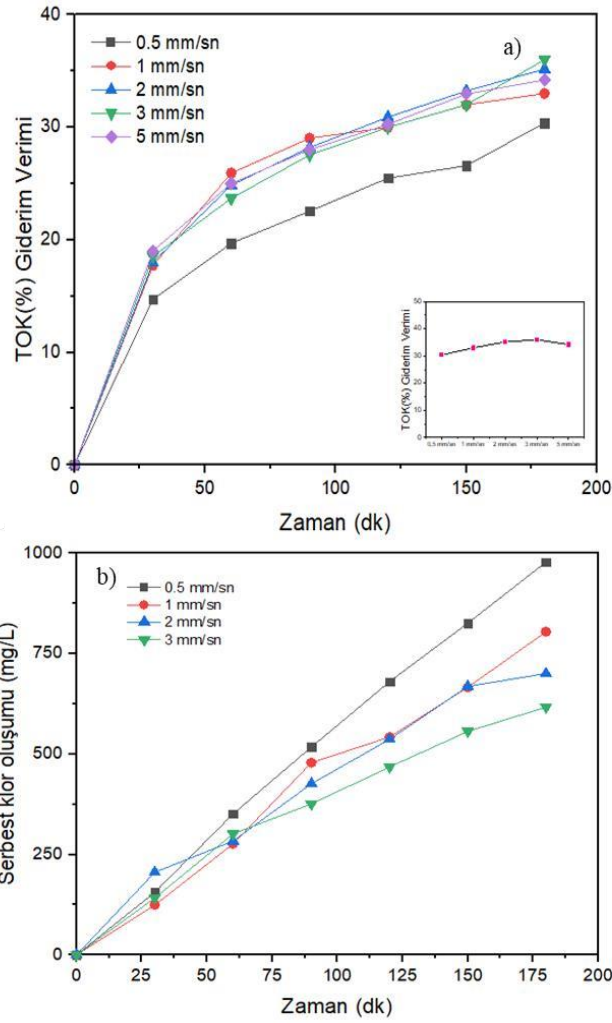
Şekil 3.20: Döndürmeli kaplama a) kaplama kalınlığı 180 dk.'lık giderim verimi çalışması grafiği, b) 180 dk.'lık serbest klor oluşumu grafiği (200 A/m² akım yoğunluğu, 3500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ iletkenlik, 1500 rpm, 50 ppm PST).

3.2.3.3. Daldırmalı kaplama yöntemi

Daldırmalı kaplama yönteminde daldırma hızları ve sayıları doğrultusunda optimize edilen elektrotların sonuçları Şekil 3.21 ve 3.22’de verilmiştir. Yapılan çalışmalarda daldırma hızının çok düşük olması verimi olumsuz etkilerken daldırma hızının 1-2-3-5 mm/sn olduğu hızların verimi anlamlı bir şekilde değiştirmedikleri görülmüştür. Kaplama sayısında ise verimlerin birbirine yakın olduğu fakat 6 kat kaplamanın daha başarılı olduğu gözlemlenmiştir. Kaplama sayısının artışı TOK giderim verimini olumlu yönde etkilememiştir. Dayanıklılık noktasında artan kaplama sayıları başarılı etkiler verirken TOK giderim verimi ve serbest klor oluşumu parametreleri için anlamlı bir etki oluşturmamaktadırlar. Daldırmalı kaplama yöntemi daldırma hızı ve kaplama sayısı optimizasyon çalışmalarında elektrotların kaplama hızından yüzey özellikleri ve servis ömrü üzerinden etki aldığı fakat TOK giderim verimleri ve PST giderim verimleri için özellikle farklı bir etki göstermedikleri görülmüştür.



Şekil 3.21: Daldırmalı kaplama yöntemi kaplama sayısının etkisi çalışmaları TOK (%) giderim verimi karşılaştırma grafiği (200 A/m² akım yoğunluğu, 50 ppm PST, 3500 µS/cm iletkenlik).

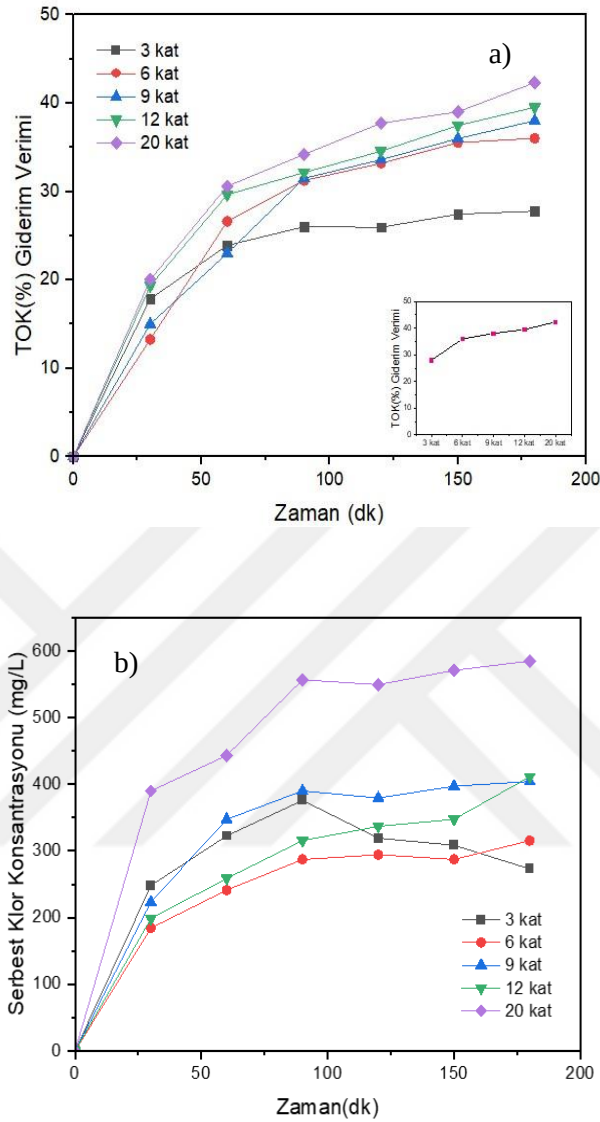


Şekil 3.22: Daldırmalı kaplama, kaplama hızı çalışmaları a) TOK (%) giderim verimi karşılaştırma grafiği b) serbest klor oluşumu (200 A/m² akım yoğunluğu, 50 ppm PST, 3500 μ S/cm iletkenlik).

3.2.3.4. Sprey kaplama yöntemi

Sprey kaplama yönteminde de üretilen elektrotlar da 50 ppm PST çözeltisi içerisinde optimize edilmiştir. Yapılan çalışmalarda kaplama sayısı karşılaştırması yapılmış ve sonuçlar **Şekil 3.23**'te sunulmuştur. Kplama sayısı çalışmalarında artan kaplama sayılarında giderim veriminin de arttığı görülmüştür. Bu durum kaplama yönteminin kaplama morfolojisine etkisi ve çukurlu yapıların yüzey alanını artırması ile açıklanabilir. Diğer yöntemlerden farklı olarak elektrotların artan kaplama sayılarında artan serbest klor oluşumları sergilediği de görülmüştür. Bu durum sprej yönteminin genel olarak daha gözenekli yapıların elde edilmesine sebebiyet vermesi ile açıklanabilir. Daha yüksek kaplama sayılarında dahi yüzey aktif alanı yüksek olan

elektrotlar geliştirilmesine olanak tanıyan yöntemde artan sayılarla beraber hem daha dayanıklı hem de daha verimli elektrotlar geliştirilmiştir.

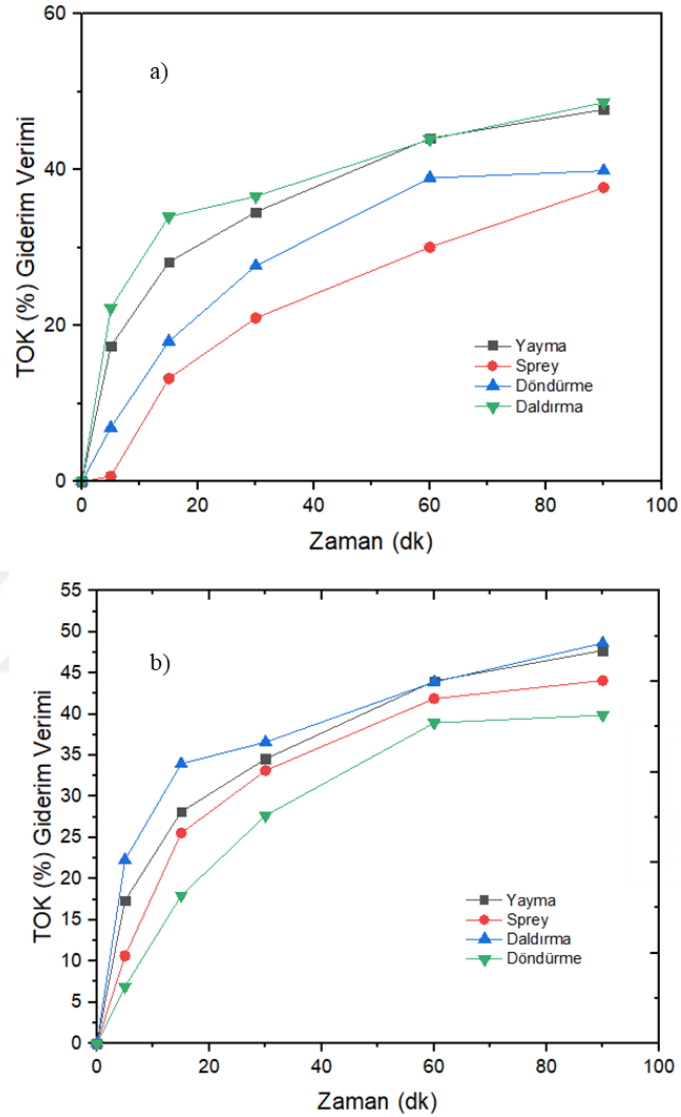


Şekil 3.22: Sprey kaplama yöntemi kaplama sayısının etkisi a) TOK (%) giderim verimi b) 180 dk.'lık serbest klor oluşumu grafiği (200 A/m² akım yoğunluğu, 50 ppm PST, 3500 µS/cm iletkenlik).

3.2. Kaplama Yöntemleri Kıyaslaması

Yapılan kaplamalarda başarılı bulunan elektrotlar her bir yöntem için belirlenmiş ve radikal üretim potansiyelleri ve TOK giderimleri doğrultusunda kıyaslanmıştır. Elde edilen sonuçlar **Şekil 3.24**'te verilmiştir. TOK giderim verimi grafiklerine bakıldığında farklı akım yoğunluklarında karşılaştırıldığında verimi en düşük

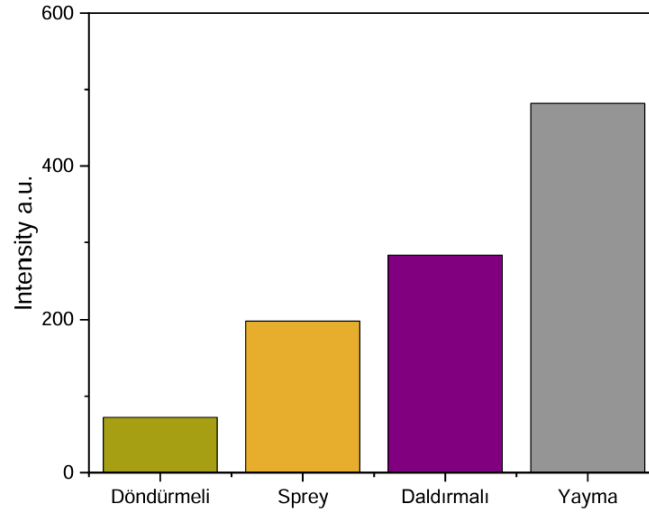
sonuçların döndürmeli kaplama ile üretilen elektrotta elde edildiği görülmüştür. Sprey kaplama metodu için 20 kat kaplamanın daha iyi sonuç vermesi dolayısıyla en optimum koşullarda üretilmiş elektrotlar kıyaslandığında döndürmeli kaplamadan daha başarılı bir yöntem olmuştur.



Şekil 3.24: TOK (%) giderim verimi karşılaştırma grafikleri a) 350 A/m² 6 kat kaplama karşılaştırma, b) en başarılı elektrotlar için 200 A/m² karşılaştırma (50 ppm PST, 3500 µS/cm iletkenlik).

En yüksek OH radikali üretimi yayma yönteminde gözlemlenmiştir (Şekil 3.25). OH radikali üretiminde diğer metotlardan oldukça yüksek bir konsantrasyon elde edilmiştir. Bu değer döndürmeli kaplamada ihmal edilecek kadar düşük bulunmuştur. Ayrıca daldırmalı kaplama ve yayma metodu birbirine çok yakın sonuçlar vermiştir.

Bu durum da klor üretim potansiyelleri kıyaslandığında yayma metodunun daha başarılı olabileceği görülmektedir.



Şekil 3.25: Farklı kaplama yöntemleri için kümülatif OH radikali üretimi karşılaştırma grafiği (akım yoğunluğu 200 A/m^2 , iletkenlik 3.5 mS/cm).

4. KALAY KATKILI ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Elektrooksidasyon işleminde oksidasyon işlemi doğrudan elektrot yüzeyinde veya üretilen radikallerle dolaylı olarak gerçekleşir[68], [69]. Doğrudan oksidasyon işlemi nispeten yavaştır ve kirleticilerin doğrudan oksidasyonu genellikle düşüktür, ancak reaksiyon hızı anot malzemesine bağlıdır. Doğrudan oksidasyon işleminde elektron transfer hızı, metal-metal oksit anotlar için katalitik aktivite ile daha hızlı gerçekleşmektedir. Ancak reaksiyon süreci sırasında elektrodun pasivize olması ile elektrodun elektro-katalitik aktivitesi azalmakta ve bu da kirleticilerin kütle transfer hızını etkilemektedir [70]. Özellikle aktif olmayan elektrotlarda doğrudan oksidasyon sınırlı iken, dolaylı oksidasyon hızı daha yüksektir [13], [71]. Bu durum aktif olmayan elektrotları daha verimli elektrotlar haline getirirken, aktif elektrotlar da yüksek kütle transfer oranları ve aktif olmayan elektrotların yüksek maliyetleri nedeniyle, düşük maliyetleriyle ilgi çekici olmaktadır [72]. Buna göre, karışık metal oksit elektrotlar, EO sistemindeki organik bileşiklerin oksidasyonu için başarılı elektrot bileşimi olarak kabul edilmektedir [73]. Ayrıca bir çalışmada BDD elektrotlar ile kıyaslandığında Ti/SnO₂ elektrotlarının maliyet olarak BDD elektrotların 6'da 1'i kadar bir maliyete sahip olduğu gözlemlenmiştir[74]. Aktif elektrotlar olarak bilinen metal oksit elektrotların, aktif olmayan elektrotlar olarak bilinen kalay elektrotlarla karışık bir kompozisyonda birleştirilmesiyle daha iyi verimliliklerin elde edilebileceği gözlemlenmiştir[15], [75], [76], [77]. Bir çalışmada Ti metal plaka üzerine Sn, Ce ve Sb elementleri farklı kompozisyonlarda kaplanmış ve ardından seçilen bazı kompozisyonlarda Ru ilavesi yapılarak metal oksit elektrotlar geliştirilmiştir. En iyi giderim verimleri ve akım verimi Ru ilave edilmiş metal oksit elektrot kompozisyonunda elde edilmiştir[78]. Başka bir çalışmada ise Ir, Ru ve Sn metallerinin birlikte kullanıldığı ve Sn içermeyen elektrotlar karşılaştırılmıştır. Rifampisin arıtımında karşılaştırıldığında Sn katkılanmış kompozisyonun daha verimli olduğu görülmüştür[79].

Kalay katkıli elektrotlar ayrıca çeşitli kirleticilerin arıtılmasında çokça kullanılmıştır: kok atıksuyu [15], tekstil atıksuyu [80], farmasötik atıksuyu [14], kalıcı iyotlu kontrast maddeleri[81], fenolik atıksuyu [82], [83], [84], boyarmadde atıksuyu [75], [76], [85],

seftazidim [86]. Literatürde bilindiği üzere SnO₂ elektrotlarının kararlılığı düşük ve kullanım ömürleri daha kısadır. Başarılı sonuçlar veren kalay katkılı elektrotlar, Sn bileşiminin kararlılık sorunu nedeniyle kaplama özelliklerini etkilemesi nedeniyle optimize edilmesi gereken bileşimlerdir[87]. Günümüzde SnO₂'nin metal oksit anotlarının hazırlanmasında kullanımı çok yaygın olmamakla birlikte, diğer metal oksitlere kıyasla maliyet etkinliği nedeniyle anot üretimindeki rolünün araştırılması faydalı olabilecektir[79].

Bu bölümde Sn katkılandırmanın elektrotların giderim verimleri üzerindeki etkisinin incelemesi yapılmıştır.

4.1. Metodoloji

4.1.1. Elektrot kaplama yöntemi

Elektrotlarda IrO₂:RuO₂:SnO₂ oranı optimizasyonunun yapılabilmesi için ilk bölümde optimize edilen RuO₂/IrO₂ oranı kullanılmıştır. Kalay ilavesi sonrasında ise maliyetler düşünülerek kalay ilavesi için IrO₂ miktarı azaltılarak SnO₂ miktarı artırılmıştır. Böylece **Tablo 4.1**'deki kompozisyonlar sırasıyla denenmiştir. Yapılan çalışmalarda maliyet ve stabilite dikkate alınarak kullanılabilecek maksimum SnO₂ miktarı incelemesi yapılmıştır. Çünkü kalay görece uygun fiyatlı ve daha erişilebilir olsa da stabilite problemleri dolayısıyla kompozisyondaki oranı optimize edilmesi gereken bir elementtir.

Tablo 4.1: Kaplama kompozisyonuna kalay katkısının uygulama denemeleri tablosu.

Elektrot Kompozisyonu
%60 RuO ₂ - %35 IrO ₂ - %5 SnO ₂
%60 RuO ₂ - %30 IrO ₂ - %10 SnO ₂
%60 RuO ₂ - %20 IrO ₂ - %20 SnO ₂
%60 RuO ₂ - %10 IrO ₂ - %30 SnO ₂

Üretilen elektrotlarda daha başarılı sonuçlar verdiğine karar verilmiş ve optimize edilmiş yöntem ile kaplamalara devam edilmiştir. Bu doğrultuda yayma yöntemi

geçerli yöntem olarak kullanılmıştır. İlk elektrottan itibaren aynı karakterizasyon yöntemleri kullanılarak her bir elektrotta eşit karşılaştırmalar yapılabilmesi sağlanmıştır. Sonuçlar ilerleyen bölümlerde paylaşılmıştır.

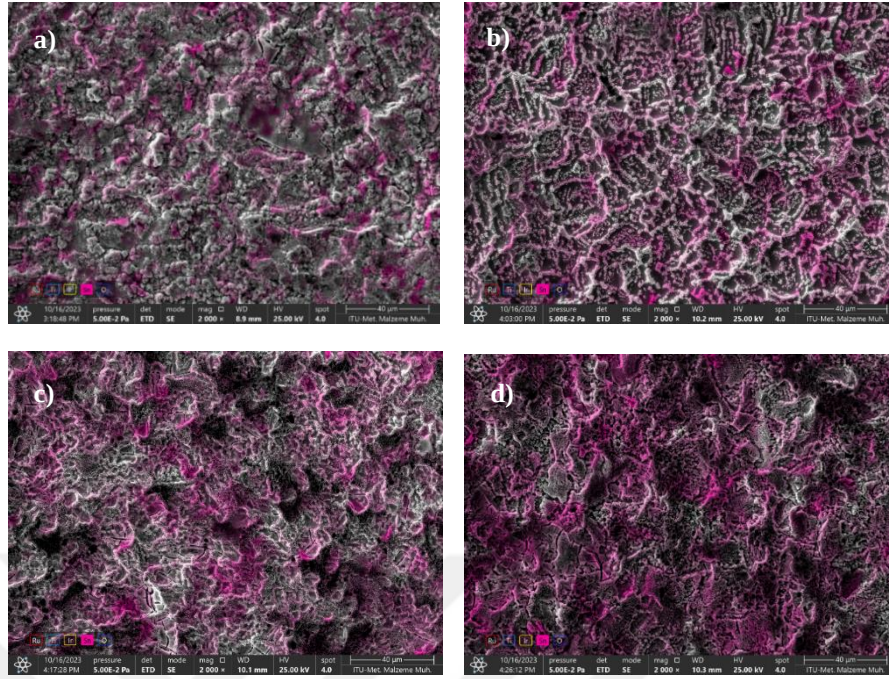
4.1.2. Analiz yöntemi

Bu bölümde diğer bölümlerden farklı olarak XPS analizleri yapılmıştır. Yapılan analizlerde SnO₂'ye ait pikler aranmış ve SnO₂ varlığı ispatlanmaya çalışılmıştır. XPS analizleri (Al K α radyasyonu ($h\nu = 1486.61$ eV) 300 W'da (15 kV ve 20 mA) Phoibos 150 ile yapılmıştır.

4.2. Sonuçlar

4.2.1. Fiziksel karakterizasyon

Fiziksel karakterizasyon testleri için XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri **Şekil 4.1**'de verilmiştir. SEM-EDS sonuçlarına göre elektrotların Sn içeriği açıkça görülmüştür. Kalay yüzdesi arttıkça, kalay miktarının arttığı, ancak elektrotlardaki element oranlarının ve kalay miktarının istenildiği kadar olmadığı görüntülemeye açıkça elde edilmiştir. Bu durum birçok çalışmada kalay kaybı olarak ifade edilmektedir [88], [89], [90]. Dört elektrot için SEM analizi yapılmış ve kalay miktarı pembe renkle gösterilmiştir. **Şekil 4.1**'de görüldüğü üzere, kalay miktarının istenildiği gibi arttığı ve yüzeyde homojen olduğu görülmüştür. Ayrıca, yüzey yapısı termal dekompozisyon yöntemi için beklenen görünüme sahiptir [91]. Elektrotlarda çatlaklı yapı beklenenden daha az gözlenmiştir. Bu durum, çatlaklı yapının SnO₂ kaplı elektrotlara RuO₂ eklenerek azaltılabileceği literatür ile de desteklenmektedir [92]. EDS sonuçları ise **Tablo 4.2**'de verilmiştir.



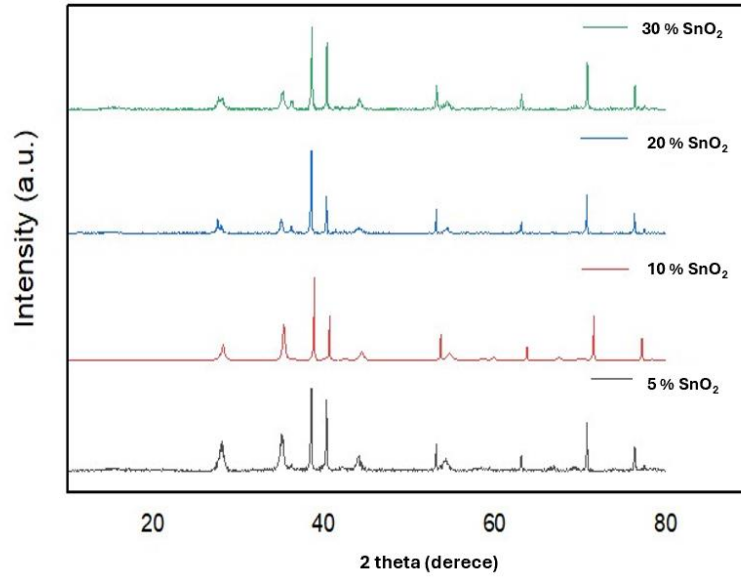
Şekil 4.1: Üretilen elektrotların SEM görüntüleri a) 5% SnO₂, b) 10% SnO₂, c) 20% SnO₂, d) 30% SnO₂ (2000X, 25 kV).

Tablo 4.2: Üretilen elektrotların SnO₂ içerikleri SEM-EDS sonuçları.

Wt % Hesaplanan	Wt % Deneyisel
5	1.6±0.4
10	3.3±0.3
20	5.6±1.1
30	8.9±2.2

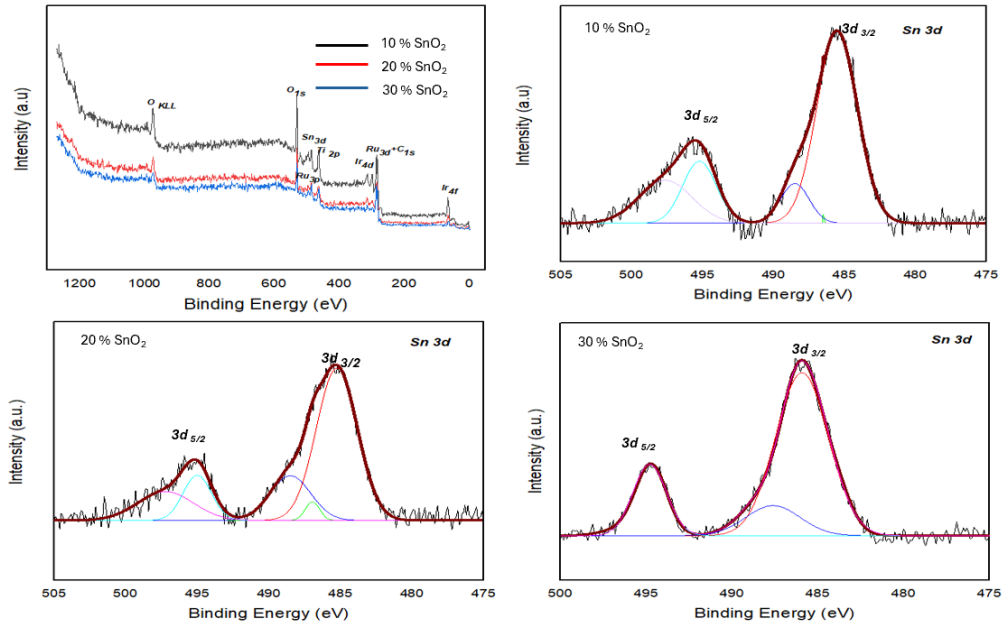
XRD analizlerinde her elektrotta farklı miktarda fakat aynı noktada Sn pikleri gözlemlendi (Şekil 4.2). Elde edilen piklerde SnO₂ spesifik pikleri gözlenemedi, ancak XPS analizleri SnO₂'nin varlığını desteklemektedir. Kaplanmış elektrotlar için XRD analizlerinde RuO₂ 40-1290, IrO₂ 15-0870, Ti 44-1294, Sn 19-1365 pikleri elde edilmiştir. Gözlenemeyen SnO₂ piklerinin, kalay kaybı nedeniyle takip edilenden daha düşük konsantrasyonlar nedeniyle gözlenememiş olması mümkündür ve bu da EDS analiziyle desteklenmektedir. Bu bulgu, literatürde olduğu gibi, SnO₂'nin IrO₂ ve RuO₂

kristal kafeslerinin içlerine düzgün bir şekilde gömülebileceğini düşündürmektedir [93].



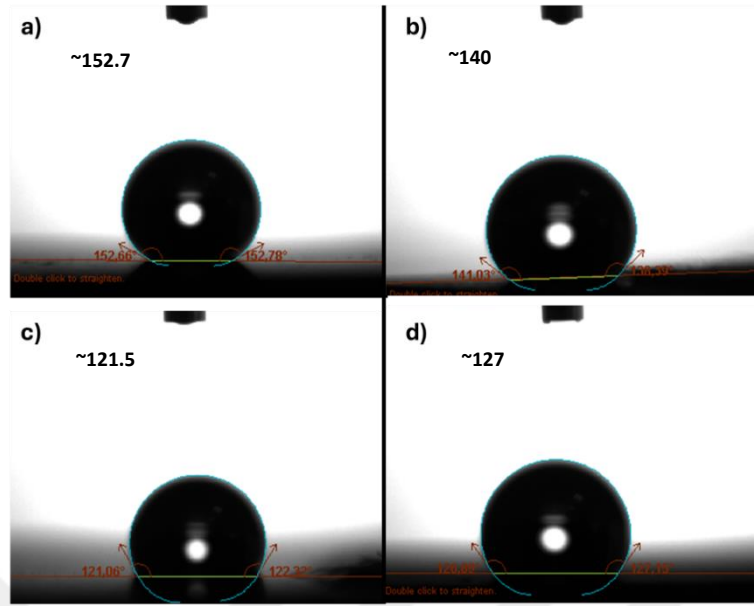
Şekil 4.2: SnO₂ katkılanmış elektrotların XRD karşılaştırma grafikleri.

X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümü, numunelerdeki SnO₂'nin kimyasal bileşimini ve değerlik durumunu analiz etmek için gerçekleştirildi. **Şekil 4.3 a'**da, Sn, Ru, Ir, Ti ve O'nun karakteristik pikleri XPS analiz sonuçlarında açıkça gözlemlenebilmiştir ve bu da elektrotlarda bulunduklarını doğrulamıştır. Sn 3d XPS spektrumunda (**Şekil 4.3 b-c-d**), 486 ve 495 eV civarındaki pikler sırasıyla Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2}'ye atfedilmektedir. Ek olarak, Sn 3d_{3/2} ve Sn 3d_{5/2} arasındaki bağlanma enerjisi farkı yaklaşık ~9 eV'dir ve bu da elektrotlarda Sn⁴⁺ varlığını göstermektedir [94]. Her üç numunede de 485,2 eV'de Sn metal piki, 486 eV'de SnO ve 486,5 eV civarında SnO₂ pikleri gözlemlenmiştir. 530,75 eV'deki O 1s piki, metal oksit kristalinde bulunan kafes oksijeni (OL) ile ilişkilidir. Sonuçlara göre, elektrotlarda adsorbe edilmiş oksijen yoktur. Sırasıyla 485,87 ve 494,8 eV'de gözlenen Sn 3d_{5/2} ve Sn 3d_{3/2} için iki pik, SnO₂'nin rutil fazında Sn⁴⁺e atanmıştır, Sn 3d_{5/2} ile Sn 3d_{3/2} arasındaki orbital bağlanma enerjisi farkı 8,93 eV'dir. Bu ayrıca SnO₂'nin bileşimde mevcut olduğunu da göstermektedir.



Şekil 4.3: Geliştirilen SnO₂ katkılı elektrotların XPS grafikleri.

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi temas açısı deneylerinde SnO₂ miktarı arttıkça temas açısı azalmaktadır. En hidrofilik elektrot yüzeyi %20 SnO₂ elektroduna aittir. Temas açısı çalışmaları, elektrotların hidrofobisitesini anlamak için özellikle önemlidir. Literatürde hidrofobik yüzeylerin daha yüksek •OH üretimine sahip olduğu ve su ile minimum etkileşime girdiği belirtilmiştir [95], [96]. SnO₂ içeriği arttıkça elektrotlar daha hidrofilik hale gelerek yüzey alanlarını artırmakta ve yoğun elektro aktif katmanların gelişimini desteklemektedir [97].



Şekil 4.4: Temas açısı analizi elektrotların Sn katkısı a) 5% SnO₂, b) 10% SnO₂, c) 20% SnO₂, d) 30% SnO₂

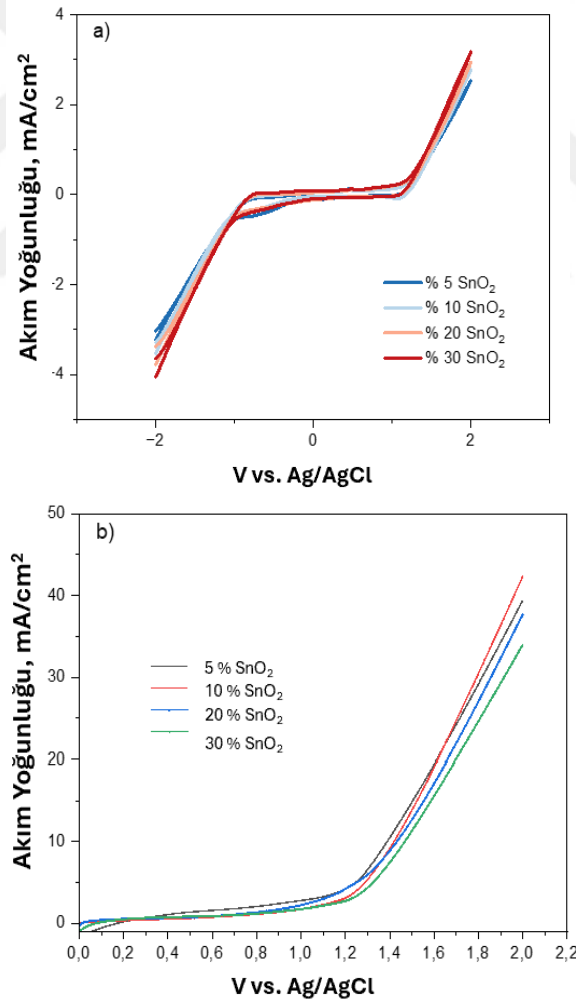
ICP-OES ölçümleri (**Tablo 4.3**) diğer bölümlerde anlatıldığı gibi elektrotların yıprandırılması için yüksek akım yoğunluklarında denenmesi sonucunda elde edilmiştir. Sonuçlarda kayıp ve kaçakların çok düşük olduğu gözlemlenmiştir. En yüksek konsantrasyon ise %10 SnO₂ katkılanmış elektrotta Ir kaçağı olarak gözlemlenmiştir. Kalay kaçağı olarak değerlendirildiğinde ise en yüksek kayıp %30 SnO₂ katkılanmış elektrotta elde edilmiştir. Bu durum da artan SnO₂ miktarının stabiliteyi olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

Tablo 4.3: SnO₂ katkılı elektrotlar için ICP-OES sonuçları.

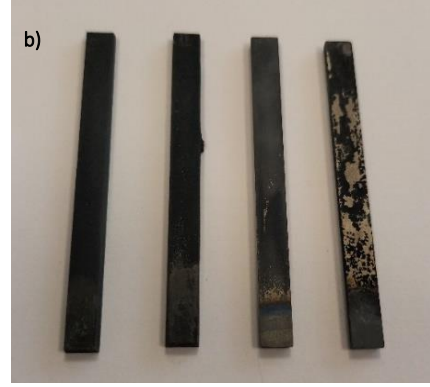
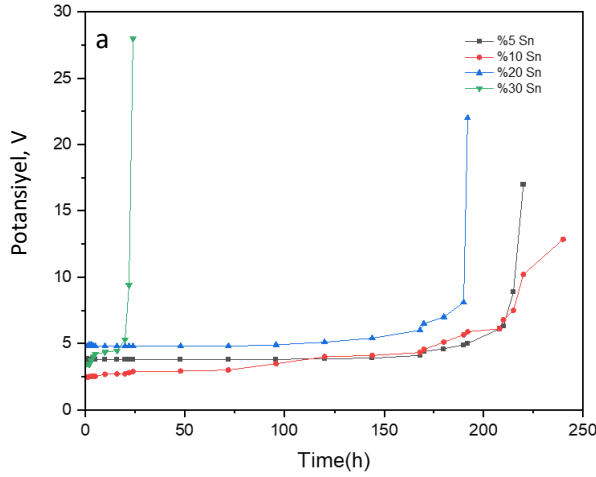
Elektrot	mg/L metal salınımı		
	Ir	Ru	Sn
%5 SnO ₂	0,131	0	0
%10 SnO ₂	0,699	0,025	0,04
%20 SnO ₂	0,119	0,077	0,106
%30 SnO ₂	0,105	0	0,189

4.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon

CV-LSV deneylerinde, yüksek oksijen aşırı potansiyelinin elektrottaki SnO₂ miktarıyla orantılı olarak arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 4.5). Deneylerde, oksidasyon ve redüksiyon piklerinde en yüksek pik yüksekliğinin %30 SnO₂ bileşiminde gözlemlendiği gözlemlenmiştir. Bu durum aslında SnO₂ ilavesinin elektrot performansını artırdığı şeklinde yorumlanabilir. OER, LSV analizi ile incelendiğinde yaklaşık değerler %30 SnO₂ için 1,3 V, %20 SnO₂ için 1,32 V, %10 SnO₂ için 1,29 V ve %5 SnO₂ elektrot için 1,28 V olarak bulunmuştur. Bu durum ayrıca 1,2 V'da SnO₂ içermeyen elektrotlar için SnO₂ ilavesiyle bir artış olduğunu da göstermiştir. Bu değerlerin SnO₂ kaplı elektrotlara benzer olduğu ve hatta bu çalışmada bir miktar iyileştirdiği gözlemlenmiştir [32], [98], [99].



Şekil 4.5: a) %5-%10-%20-%30 SnO₂ katkılı elektrotların CV grafiği (3.5 mS/cm iletkenlik, tarama hızı 0.05 V/sn), b) SnO₂ katkılı elektrotların LSV grafiği (3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit varlığında, tarama hızı 0.05 V/sn).



Şekil 4.6: a) Elektrot ömrü çalışması grafiği (10.000 mA/cm² akım yoğunluğu, 1 N H₂SO₄ elektrolit ve 25 C°) b) Çalışma sonucu elektrot görselleri sırasıyla %5-%10-%20-%30 SnO₂.

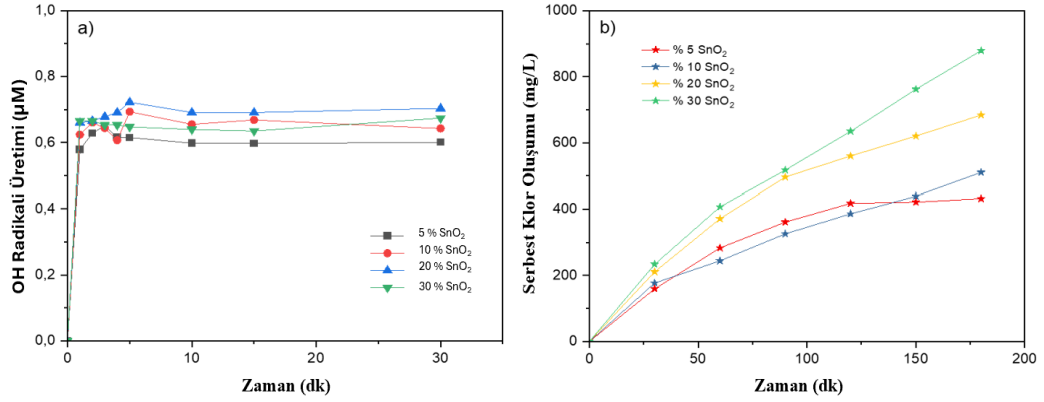
Yapılan optimizasyon çalışmaları ve karakterizasyon çalışmaları doğrultusunda kalay miktarı arttıkça giderim veriminin arttığı görülmüştür. Fakat elektrot ömrü çalışmalarında %30 kalay içeriğinin elektrot servis ömrünü ciddi oranda düşürdüğü görülmüştür (**Şekil 4.6**). Bu durum literatür araştırmalarınca da desteklenmektedir, örneğin Zeng et al., 2012, kalay miktarını %3-40 arasında değiştirmenin elektrot servis ömrüne etkisini incelemişler ve %5 için 85 dakika, %40 için ise 33 dakika olduğunu bulmuşlardır. Bu durum aşırı artan kalay miktarının elektrot ömrünü olumsuz etkilediğini göstermektedir. Ayrıca bileşimdeki Ir miktarının azaltılması veya ortadan kaldırılması, elektrotların servis ömrünün negatif etkilenmesine sebep olmaktadır [100]. Ayrıca başka bir çalışmada SnO₂'nin %5'ten %20'ye çıktığı ve hızlandırılmış servis süresi testinde servis ömründe azalma olduğu görülmüştür (**Tablo 4.4**) [101].

Tablo 4.4: Hızlandırılmış elektrot servis ömrü karşılaştırma tablosu.

Elektrot	Elektrolite	Akım Yoğunluğu A/m ²	Servis ömrü	Referans
Ti/IrO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	3M H ₂ SO ₄	1000	131 h	[75]
Ti/Ir-Sn-Sb	1M HClO ₄	1000	351 h	[102]
Ti/RuO ₂ -SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	0.5 M NaCl	1000	266 h	[103]
Ti/Sb-SnO ₂	0.5 M H ₂ SO ₄	1000	12 h	[104]
Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -SnO ₂ (%5)			220 h	
Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -SnO ₂ (%10)	1 M H ₂ SO ₄	1000	240 h	Bu çalışma
Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -SnO ₂ (%20)			190 h	
Ti/IrO ₂ -RuO ₂ -SnO ₂ (%30)			24 h	

4.2.3. PST giderim çalışmaları

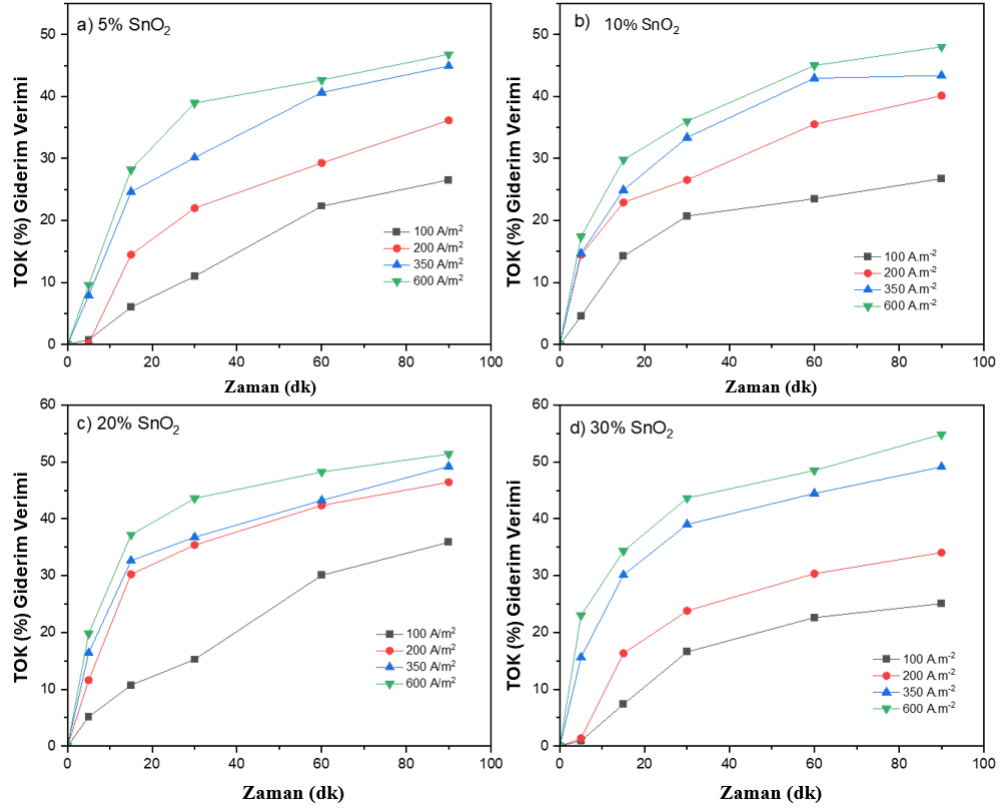
Elektrotların ürettiği radikal miktarı giderim verimi çalışmalarında oldukça önemlidir. Bu doğrultuda OH radikali ve kalıntı klor analizleri yapılmıştır. **Şekil 4.7**, PST deneyleri sırasında radikal üretim süreçlerini göstermektedir. Kümülatif OH radikali ölçüm protokolüne göre, reaksiyonun 5. dakikasında görülen maksimum OH radikali üretimi sonrasında sabit bir şekilde devam etmektedir. Klor konsantrasyonu ise zamana bağlı olarak aşırı artış göstermektedir. Klor konsantrasyonu nedeniyle ise OH radikal üretimi veya ölçümü olumsuz etkilenebilmekte ve Ti bazlı elektrot için sınırlı bir işlem olabilmektedir. Yapılan bir çalışmada Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂ elektrot kullanılarak klor oluşum potansiyeli 5.5 mS/cm iletkenlik ile 400 A/m² akım yoğunluğu altında incelenmiş ve 600 mg/L aktif klor konsantrasyonu elde edilmiştir[105]. Bu değer ile kıyaslandığında geliştirilen elektrotların benzer sonuçlar verdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7: Radikal üretim potansiyeli a) OH radikali grafiği, b) Bakiye Cl₂ grafiği (200 A/m², pH 5, 50 ppm PST ve 3.5 mS/cm iletkenlik).

Çalışmada elektrotlar pH iletkenliği ve akım yoğunlukları açısından incelenmiştir. Ancak iletkenlik ve pH elektrot performansını etkileyen sonuçlar vermemiştir. İletkenliğin radikal üretimini ve dolayısıyla verimi artırıp artırmayacağı sorusuyla konsantrasyonu artırılmış ancak giderim verimini istenilen ölçüde artıramamıştır. Bunun nedeni literatürde klor radikalleri ile OH radikalleri üzerinde artan radikal süpürücü etkiden kaynaklandığı düşünülmektedir [29]. Çalışma elektrot performansına odaklandığından elektrotlar 100-600 A/m² akım yoğunluklarında 90 dakika çalıştırılmıştır (Şekil 4.8). Elde edilen sonuçlarda PST konsantrasyonunun oldukça hızlı azaldığı, giderim veriminin oluşan yan ürünlere bağlı olarak değiştiği görülmüştür. %30 Sn elektrot yüksek akım yoğunluklarında daha yüksek verimlilikler verirken, %20 Sn elektrot 100 A/m²'de bile %30'dan fazla TOK giderim verimliliği sağladı. %5 ve %10 Sn elektrotlar TOK giderim verimlilikleri açısından birbirine çok yakın profiller oluşturdu. G. Zhang et al., 2021 çalışmasında, %14,19 SnO₂ eklenmiş Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ elektrotlarıyla farmasötik atık suyunun arıtımı incelenmiş ve 200 A/m²'de 3 saatte %10 KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ancak çalışmalarını 24 saat sürdürdüklerinde neredeyse %60 KOİ giderim verimliliğine ulaşmışlardır. Başka bir çalışmada kağıt fabrikası atıksuyu kullanılmış ve Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ kompozisyonunun sadece IrO₂ ve sadece RuO₂ içeren elektrotlarla karşılaştırıldığında hem enerji tüketimi hem de %KOİ giderim verimi açısından daha başarılı olduğu görülmüştür [106]. Bir çalışmada ilaç atıksuyu ile çalışılmış ve Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂ kompozisyonu kullanılmıştır. Çalışmada 3 saatte yaklaşık %50 KOİ giderimi olurken 24 saatte %95.92 KOİ giderim verimi elde edilmiştir[107]. Bu durum da Ti/IrO₂-

RuO₂-SnO₂ kompozisyonun başarılı olabileceğini göstermiştir. Bir diğer çalışmada ise 5 farklı ilaç aktif madde içeren atıksuda Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ kompozisyonuna sahip elektrotlar ile Sn ilavesinin etkisi çalışılmış ve % 68.03 KOİ giderimi ile %79.79 TOK giderimi sağlanarak başarılı sonuçlar elde edilmiştir[108].

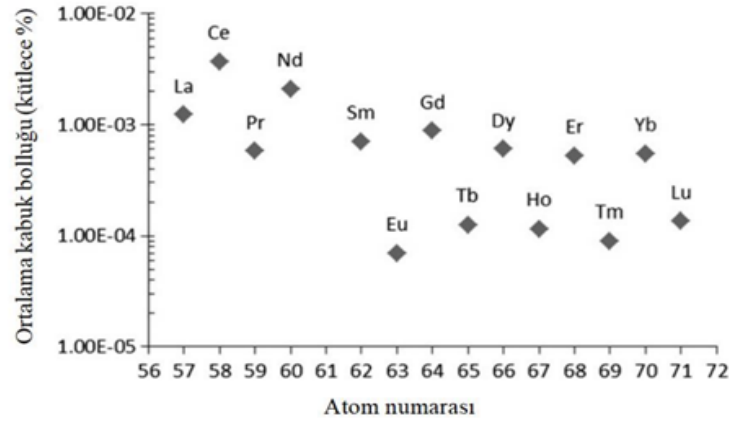


Şekil 4.8: Akım yoğunluğu etkisi çalışmaları a) %5 SnO₂, b) %10 SnO₂, c) %20 SnO₂, d) %30 SnO₂ katkısı (3.5 mS/cm iletkenlik, 50 ppm PST, pH 5).

Bu bölümde Ti/IrO₂-RuO₂ elektrotlarının SnO₂ ilavesi sonucu SnO₂ miktarının artırılmasıyla giderim etkinliğinin %44 TOK gideriminden %55 TOK giderimine çıktığı ve üretilen radikal miktarının da iki katına çıktığı görülmüştür. Ancak elektrot ömrü çalışmalarında SnO₂ miktarının %30'a çıkarılmasının başarılı olmadığı görülmüştür. Sonuçlara göre SnO₂ miktarının %20'ye çıkarılmasının başarılı etkilerinin olduğu, %30 SnO₂ gibi daha yüksek bir değere çıkarılmasının ise elektrot kararlılığını azalttığı görülmüştür. Bu sebeple sonraki bölümlerde Ti/IrO₂-RuO₂-SnO₂(%20) kompozisyonu ile çalışılmıştır.

5. NTE KATKILI ELEKTROTLARIN GELİŞTİRİLMESİ

Tez kapsamında üretilen elektrotun ($\text{Ti}/\text{IrO}_2/\text{RuO}_2/\text{SnO}_2$) son aşama katkı olarak nadir toprak elementleri (NTE) ile katkılanması bu bölümde yapılmıştır. Nadir toprak elementlerinin eklenmesi DSA elektrotlarda katalitik etkiyi artırması yönünde etkisi olduğu görülmüştür [109], [110]. Nadir toprak elementleri hem elektronik hem de fizikokimyasal olarak benzersiz yapılara sahiptir[111]. Bu elementlerin kararlı anotların aktif katmanına eklenmesi, elektrodun elektro-katalitik performansını değiştirebilir[112]. Nadir toprak elementleri periyodik tabloda 17 elementin yer aldığı ‘Lantanit’ elementlerinden, 15 elementten, oluşmaktadır. Nadir toprak metalleri doğada diğer elementlere kıyasla element formu daha nadir bulunan elementlerdir. Nadir toprak elementleri diğer metallerin mineral yataklarında veya nadir toprak element yataklarında bulunabilmektedir [113]. Doğada bir arada olma eğilimlerine karşın jeokimyasal özellikleri dolayısıyla yer kabuğunda dağınık halde bulunmaktadırlar[114]. Yer kabuğunda bulunma miktarları ise **Şekil 5.1**’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1: NTE’lerin yer kabuğundaki miktarı [115].

Nadir toprak elementlerinin elektrooksidasyon ileri arıtma teknolojilerinde elektrot geliştirilmesinde uygulanabilirliği ve arıtma performansına etkisi daha önce de araştırılmıştır [116]. Nadir toprak elementlerinin elektronik yapısında birçok f-elektron yörüngesi bulunmaktadır ve DSA kaplama çözeltilerine katıldığında, metal

oksit kaplama yapısında ilave enerji bantları oluşturmaktadır. Bu durum, elektron geçişi için uygun kanalların geliştirilmesine ve anotların elektro-katalitik özelliklerinin geliştirilmesine yardımcı olabilir. Ayrıca ilave tabaka olarak kullanılacak nadir toprak elementleri elektrotların potansiyelini arttırırken kullanım ömrüne de pozitif etki yaptığı düşünülmektedir[117].

İterbiyum (Yb) sahip olduğu konfigürasyonu ($4f^{14} 6s^2$) nedeniyle en stabil nadir toprak elementidir. Aynı zamanda iterbiyumun direnci 28 mikro ohm/cm'dir ve nadir toprak elementleri arasında en düşük direnç olarak bilinmektedir. Ayrıca antimon kalay'a %1 eklendiğinde oksijen aşırı potansiyeli 1,95V değerinden 2,2V değerine çıkmaktadır[118]. Bu sayede geliştirilen elektrotun oksijen aşırı potansiyeli, BDD elektrodun sahip olduğu potansiyele (2.2-2.6 V) eşit olmuştur [68]. Nadir metallerin f-elektron bandında bulunan elektronlar, DSA elektrotlara eklendiğinde ilave enerji bandının uyarılmasına sebep olmaktadır.

La, özel f-elektron yörünge yapısı, düşük elektronegatiflik ve büyük iyonik yarıçapı ile nadir toprak elementleri arasında en aktif metalik elementtir[119]. Bir çalışmada PbO_2 elektrot yüzeyine La dopingi elektrotun dayanıklılığı ve servis ömrünü artırmıştır[120].

Bir çalışmada BDD ile $Ti/SnO_2-Sb/Ce-PbO_2$ elektrotlar uzun zincirli perflorokarboksilik asit gideriminde denenmiş ve karşılaştırılmıştır. Alınan verimler ise kirletici giderim verimleri üzerinden % 98.7 ile BDD daha yüksek giderim elde ederken % 97.1 giderim verimi ile Ce içeren karışık kompozisyon BDD'ye oldukça yakın başarılı bir sonuç elde etmiştir [121].

Yapılan bir elektrooksidasyon çalışmasında Ti/SnO_2-Sb elektrotunun farklı NTE elementleri eklenmiştir. Bu elektrotların potansiyelleri sırasıyla: $Ti/SnO_2-Sb-La > Ti/SnO_2-Sb-Eu > Ti/SnO_2-Sb-Dy > Ti/SnO_2-Sb$. $Ti/SnO_2-Sb-La$ elektrotu daha yüksek oksijen evrim potansiyeline ve elektro-katalitik aktiviteye sahiptir. $Ti/SnO_2-Sb-La$ elektrot ile hedeflenen giderim verimi oranı %70,4'e kadardır. $Ti/SnO_2-Sb-La$ elektrot ömrü 64,8 saat bulunmuştur, bu değer nadir toprak elementi katkılanırılmamış elektrotların iki katı olmaktadır [122].

Kurşun bazlı elektroda La ve Ce eklenmesinin denendiği bir diğer çalışmada ise para-aminofenol giderimleri 180 dakika temas süresi için karşılaştırılmış ve %96.96 Ce- PbO_2 , %89.34 La- PbO_2 , %77.55 PbO_2 sonuçları elde edilmiştir. Görüleceği üzere NTE

eklenmesi verimi arttırırken Ce elementi katkılanırılan elektrot daha iyi sonuç vermiştir [123].

Metilen mavisi içeren boyama atıksularının gideriminin çalışıldığı bir çalışmada da PbO_2 -rGO-La kompozisyonu farklı oranlarda denenmiştir. Bu alışmada PbO_2 , rGO ve PbO_2 -rGO-La kıyaslandığında en yüksek oksijen aşırı geriliminin 1.65V ile karışık kompozisyonda elde edildiği ve NTE ilavesinin elektrot verimini arttırdığı gözlemlenmiştir[124].

Bir diğer çalışmada ise üre ile çalışılmış ve yapılan çalışmalarda elektrot olarak Ti/SnO_2-Sb , $Ti/SnO_2-Sb/PbO_2$, $Ti/SnO_2-Sb/Ce-PbO_2$, $Ti/SnO_2-Sb/La-PbO_2$ ve $Ti/SnO_2-Sb/Gd-PbO_2$ kullanılmıştır. Giderim verimleri ve hızları doğrultusunda tm elektrotlar kıyaslandığında ise $Ti/SnO_2-Sb < Ti/SnO_2-Sb/PbO_2 < Ti/SnO_2-Sb/La-PbO_2 < Ti/SnO_2-Sb/Ce-PbO_2 < Ti/SnO_2-Sb/Gd-PbO_2$ şeklinde bir sıralama olmuştur. Sonularda görülmektedir ki NTE ilavesi sistem verimini arttıracak şekilde olmuştur [88].

Başka bir alışmada SnO_2 ve RuO_2 ieren Ti bazlı karışık metal oksit elektrotlara Ce ilavesi yapılmış ve CeO_2 içeren elektrotlarda kristal boyutunun küçüldüğü ve spesifik yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum elektro katalitik aktiviteyi artırmıştır olarak yorumlanmıştır ve nitrofenol gideriminde verimi arttırdığı gözlemlenmiştir[78]. Tüm bu başarılı özellikleri dikkate alındığında PST atık suyu ile giderim verimi çalışmalarında son adımda elde edilen elektrotlar kullanılmıştır. Tüm sonuçlar diğer bölümlerde olduğu gibi planlanmış ve paylaşılmıştır ayrıca atık su karakterizasyonları da eklenmiştir.

5.1. Metodoloji

Çalışmalarda kullanılan atık su Atabay İlaç A.ř. parasetamol üretim tesisinde hazırlama tankı çıkışından alınmıştır. Alınan atık sularda atık su karakterizasyon deneyleri ayrıca yapılmıştır. Ayrıca elektrotlarda diğer bölümlerde olduğu gibi sentetik PST zeltisi ile optimizasyon deneyleri yapılmıştır. Optimizasyon deneyleri sonucunda atıksu deneylerine başlanmıştır. Sonuçlar ilgili bölümde sunulmuştur.

5.1.1. Atık su karakterizasyon çalışmaları

Atık su temin edildikten sonra karakterizasyon çalışmaları sırasıyla (**Tablo 5.1**) gerçekleştirilmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmaları pH, iletkenlik, TOK, KOİ, AKM, TN ve TP olarak planlanmıştır. Yapılan deneyler temin edilen her bir örnek için tekrar edilmiştir. Yapılan analizlerde AKM, KOİ ve TN deneylerinin her biri standart metot doğrultusunda yapılmıştır.

Tablo 5.1: Parasetamol atık suyu karakterizasyon tablosu.

pH	İletkenlik	TOK	KOİ	TN	AKM
5.5	45.000 $\mu\text{S/cm}$	66g/L	160g/L	20g/L	35mg/L

5.1.2. Elektrot kaplama yöntemi

Bu bölümde elektrotlar en uygulanabilir ve en optimum olarak seçilen yayma yöntemi ile kaplanmıştır. Kaplamalarda **Tablo 5.2**'deki kompozisyonlara bağlı kalınmış ve belirlenen Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂ kompozisyonunda RuO₂ miktarından düşecek şekilde ve %1 NTE olacak şekilde kaplama kompozisyonuna NTE ilavesi yapılmıştır. Üretim adımları optimize edilen adımlarla aynı şekilde uygulanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı 550 °C olarak kullanılmış ve son kalsinasyon 7 saat olacak şekilde uygulanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları diğer bölümlerde olduğu gibi her bir elektrot için uygulanmıştır.

Tablo 5.2: Kullanılan kaplama kompozisyonları tablosu.

%1'lik Kompozisyona Katılım Yüzdeleri	Toplam Elektrot Kompozisyonuna Katılım Yüzdeleri
La%100	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %1 La
Ce%100	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %1 Ce
Yb%100	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %1 Yb
Gd%100	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %1 Gd
Sb%100	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %1 Sb
Ni%100	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %1 Ni

Tablo 5.2: Devam.

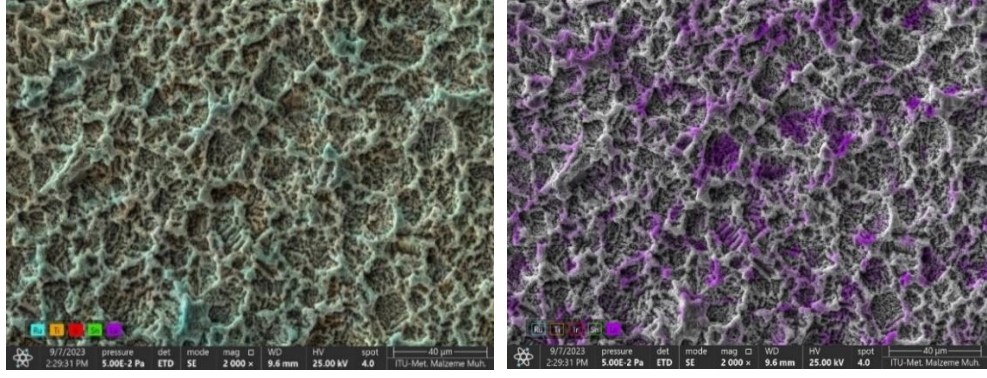
Ni%50-Sb%50(1:1)	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %0,5 Ni- %0,5 Sb
Ni%40-Sb%40-Ce%20(2:2:1)	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %0,4 Ni- %0,4 Sb- 0,2 Ce
Ni%40-Sb%40-La%20(2:2:1)	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %0,4 Ni- %0,4 Sb- 0,2 La
Ni%40-Sb%40-Gd%20(2:2:1)	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %0,4 Ni- %0,4 Sb- 0,2 Gd
Ni%40-Sb%40-Yb%20(2:2:1)	Ir %20- Ru %59- Sn%20- %0,4 Ni- %0,4 Sb- 0,2 Yb

5.2. Sonuçlar

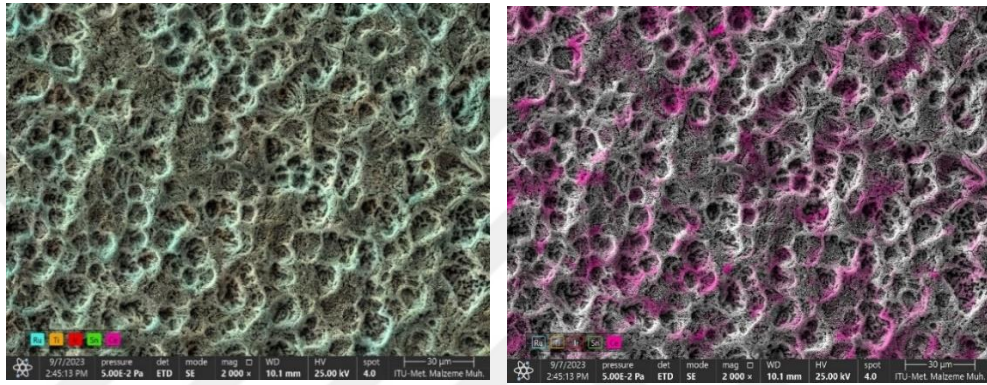
5.2.1 Fiziksel karakterizasyon

5.2.1.1 NTE katkısı etkisi

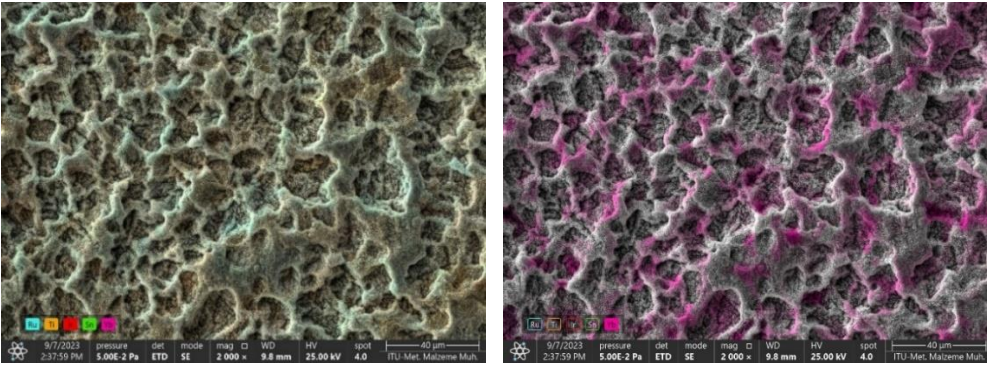
Elektrotlar **Tablo 5.2**'ye göre üretilmiştir ve öncelikle NTE ilavesi tek başına sağlandığında etkisinin ne olacağı incelenmiştir. La, Ce, Gd ve Yb NTE'ler içerisinde fiziksel ve kimyasal özelliklerine bakılarak seçilmiştir. Üretilen elektrotların her birine SEM-EDX analizi yapıldı ve kompozisyonun daha iyi gözlemlenebilmesi adına renkli haritalama yapılmıştır. Tüm elektrotların SEM sonuçları **Şekil 5.2-5.5** ile gösterilmiştir. Sonuçlar her bir elektrot için oldukça açık bir şekilde kaplamanın homojen olduğunu göstermektedir. Her bir elektrot için aynı miktar kaplama kalınlığı hedeflenmiş ve bu da standart sapma 0.55 olacak şekilde tüm elektrotlarda 4.5 mikron olarak elde edilmiştir. Elektrotlar homojen kaplamalar sunsa da özellikle %1 Ce içeren kompozisyonda yüzey gözenekliliği daha fazladır ve bu durumun elektrot stabilitesine olumsuz etki etmesi beklenmektedir.



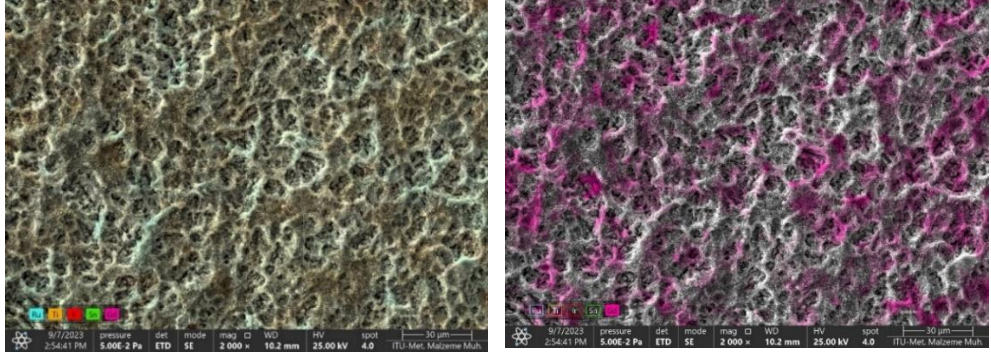
Şekil 5.2: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 La SEM-EDS görüntüleri.



Şekil 5.3: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 Ce SEM-EDS görüntüleri.

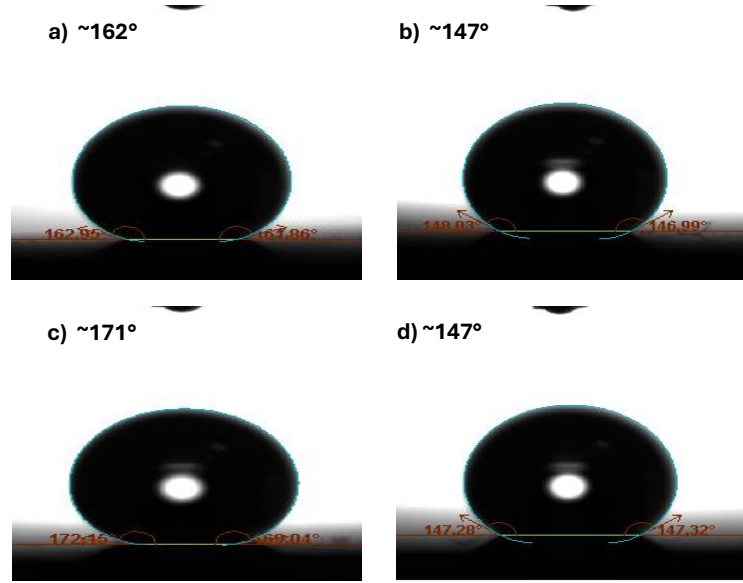


Şekil 5.4: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 Yb SEM-EDS görüntüleri.



Şekil 5.5: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 Gd SEM-EDS görüntüleri.

XRD analizleri tüm elektrotlarda yapılmış fakat XRD için kullanılan NTE konsantrasyonu çok düşük olduğu için elektrotlarda NTE olup olmadığı gözlemlenememiştir. Literatürdeki aynı pikler, $2\theta = 28.10^\circ, 35.05^\circ, 36.25^\circ, 38.5^\circ, 40.33^\circ, 44.26^\circ, 53.12^\circ, 54.16^\circ, 63.02^\circ, 70.77^\circ, 76.3^\circ$ ve 77.48° , $\text{Ti/RuO}_2(60\%)\text{-IrO}_2(40\%)$ (RuO_2 40-1027, IrO_2 43-1019, Ti 44-1294, JCPDS No.15[125]) mevcuttur. $\text{Ti/RuO}_2(60\%)\text{-IrO}_2(40\%)$ ile karşılaştırıldığında, NTE katkılandıktan sonra kaplamanın karakteristik pikleri neredeyse değişmeden kalmıştır. Bu bulgu, NTE elementlerinin IrO_2 ve RuO_2 kristal kafeslerine düzgün veya gömülü olarak girebileceğini göstermektedir. Numunelerin güçlü, belirgin pikler ayrıca daha yüksek kristallığe sahip olduklarını göstermektedir[126]. Yapılan deneylerde ayrıca ICP-OES analizleri de tamamlanmış ve **Tablo 5.3**'teki sonuçlar elde edilmiştir. Düşük de olsa Gd katkılanmış elektrotta kopmalar gözlemlenmiştir. Temas açısı deneylerinde ise Ce ve La çok yüksek hidrofobik özellik gösterirken Yb ve Gd aynı temas açısı değerini vermiştir (**Şekil 5.6**).



Şekil 5.6: NTE ilavesi etkisi temas açısı ölçümleri a) %1 La, b) %1 Yb, c)%1 Ce, d)%1 Gd.

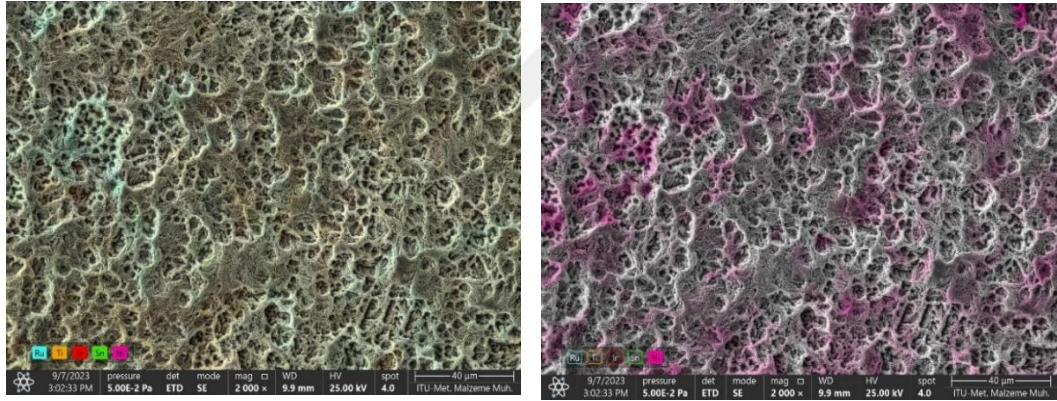
Tablo 5.3: Üretilen NTE bazlı elektrotlarda ICP-OES analizi sonuçları.

Elektrot	mg/L metal						
	Ir	Ru	Sn	La	Ce	Yb	Gd
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-La(%1)	0	0	0	0	0	0	0
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-Ce(%1)	0	0	0	0	0	0	0
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-Yb(%1)	0,15	0	0	0	0	0	0
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-Gd(%1)	0,27	0	0,38	0	0	0	0,89

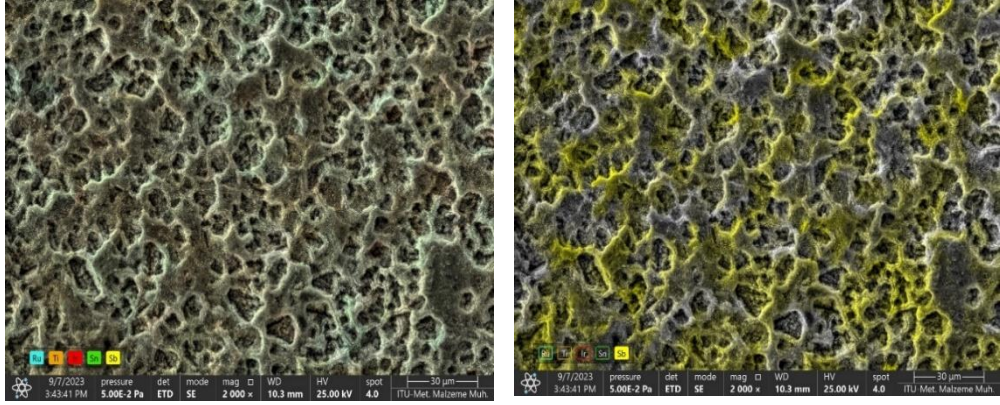
5.2.1.2. NTE katkılı karışık kompozisyonun etkisi

Elektrotlar **Tablo 5.2**'ye göre üretilmeye devam edilmiştir. Ni ve Sb metalleri literatür araştırmasında iletkenlik, dayanıklılık ve verim noktasında Sn katkılanmış karışık metal oksit kompozisyona pozitif etkisi dolayısıyla eklenmiştir. Etkileri tam olarak gözlemlemek için her bir metal ayrı ayrı ve karışık olarak eklenmiştir. Üretilen elektrotların her birine SEM-EDX analizi ve kompozisyonun daha iyi

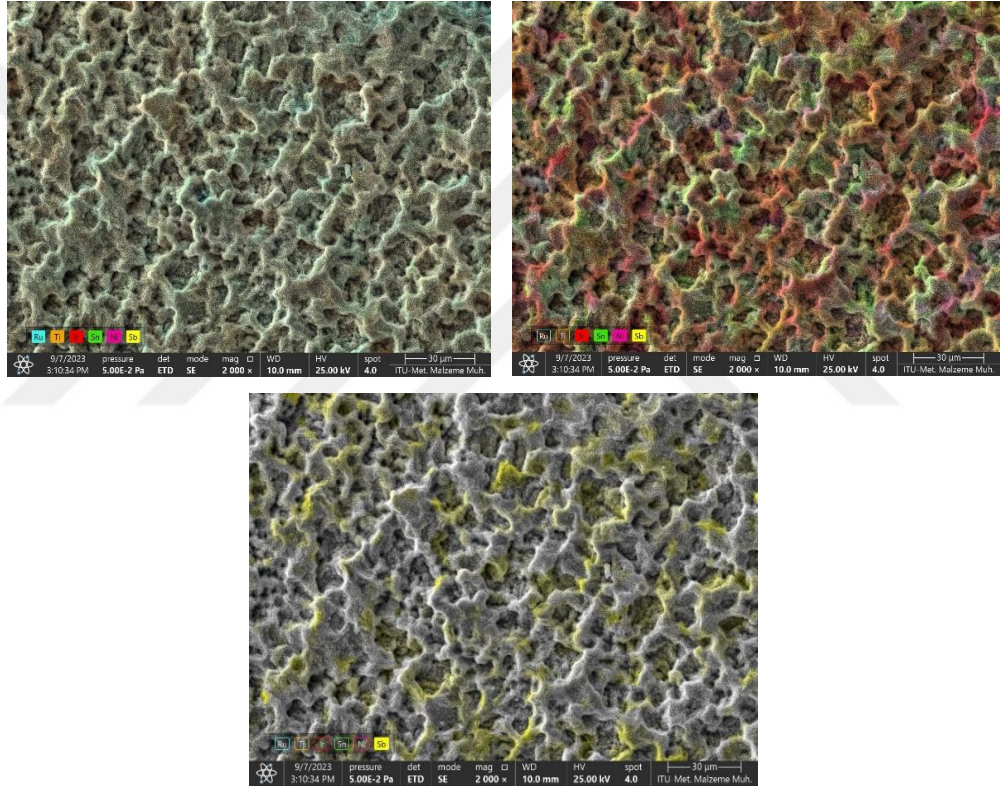
gözlemlenebilmesi adına renkli haritalama yapılmıştır. Üretilen karışık kompozisyona sahip elektrotların SEM sonuçları **Şekil 5.7-5.13** ile gösterilmiştir. Elektrot kaplama kalınlıkları aynı tutulmuştur. Kaplamanın homojenliği her bir elektrot için gözlemlenebilmektedir. Fakat elektrotlar diğer bölümlerde geliştirilen elektrotlardan farklı görüntülere sahiptir. Elektrotların gözle gözlemlenebilir bir kozmetik farklılığa sahip olduğu da kaplama sonrası gözlemlenmiştir. NTE ilavesi olan elektrotlar eklenmemiş elektrotlara kıyasla daha mat bir yüzey rengine sahip olmaktadır. %1 Sb içeren ve %1 Ni içeren elektrotlarda yüzey yapısı ve gözenek yapısı düzensiz ve geniş olarak gözlemlenmiştir. Bu düzensiz görünüm elektrotların servis ömürlerine olumsuz etki edebilmektedir. %1 Ni+Sb+La içeren elektrot geniş gözenek yapısına ve homojen kaplamaya sahiptir. %1 Ni+Sb+Ce içeren elektrot ise daha kompakt bir yapı sergilemekte ve bu durum da OH radikali üretimini ve dolayısıyla aktif alanları etkileyebilmektedir. %1 Ni+Sb+Gd içeren elektrot %1 Ni+Sb+Yb içeren elektroda göre daha ince çatlaklara ve daha hassas yüzey yapısına sahip görülmektedir.



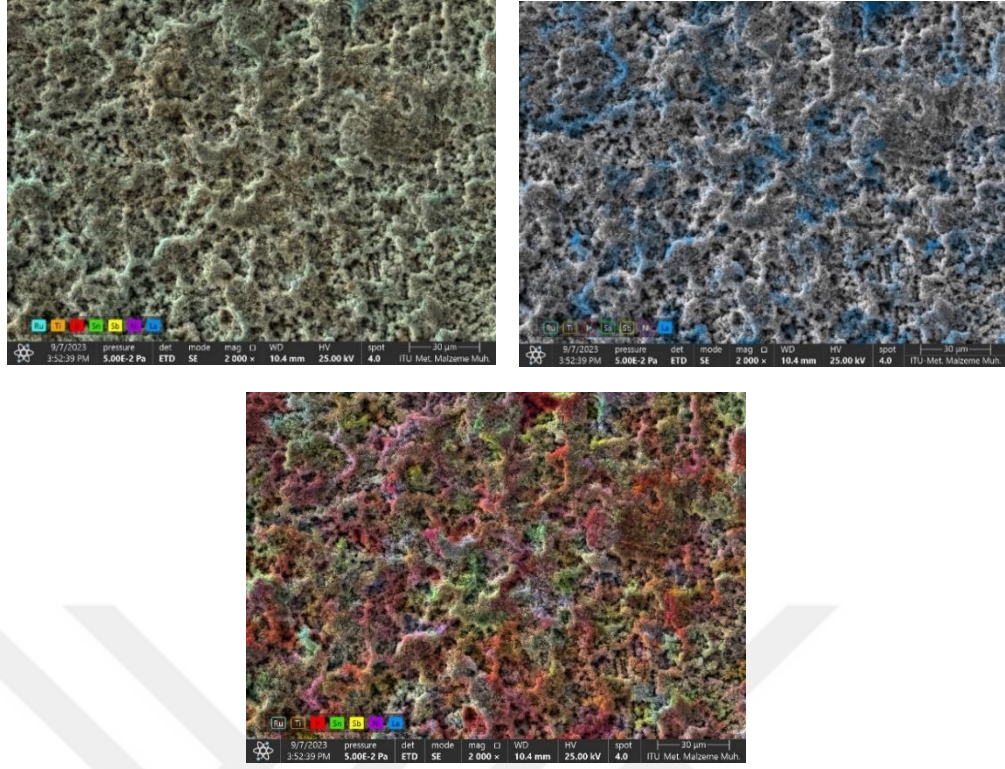
Şekil 5.7: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 Ni SEM-EDS görüntüleri.



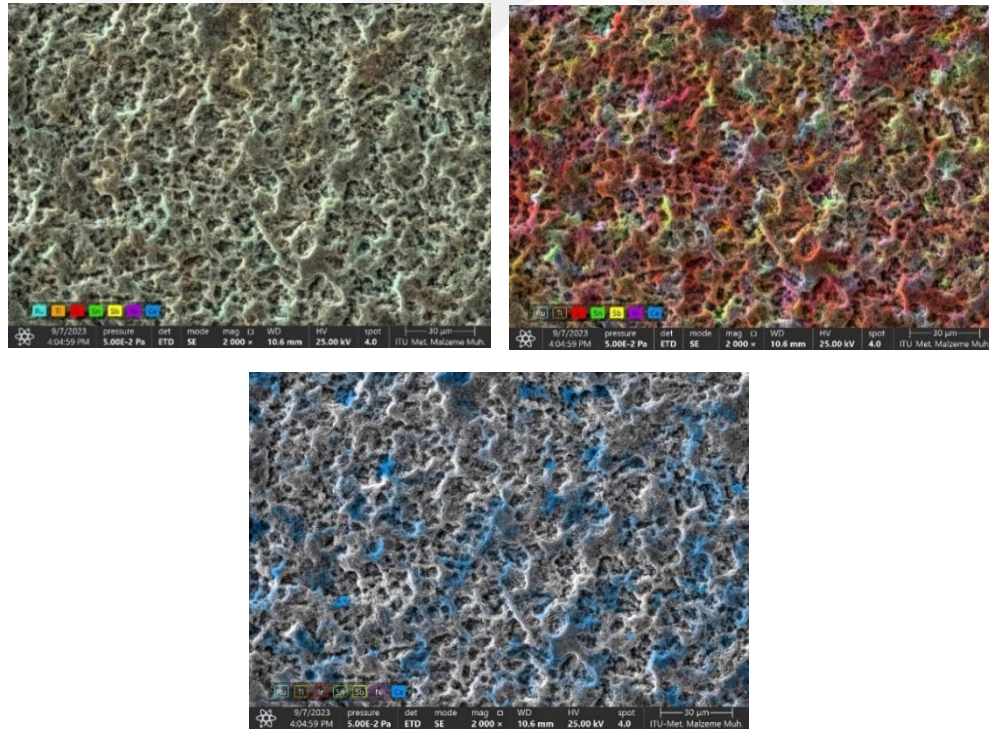
Şekil 5.8: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 Sb SEM-EDS görüntüleri.



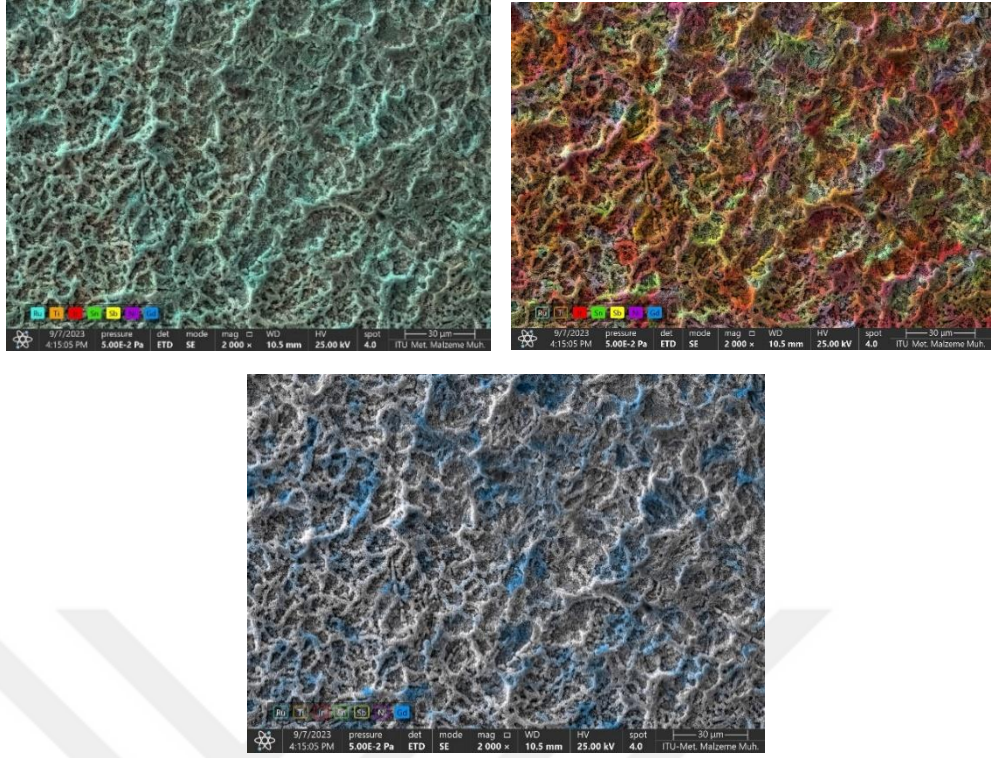
Şekil 5.9: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 (0,5Ni+0,5Sb) SEM-EDS görüntüleri.



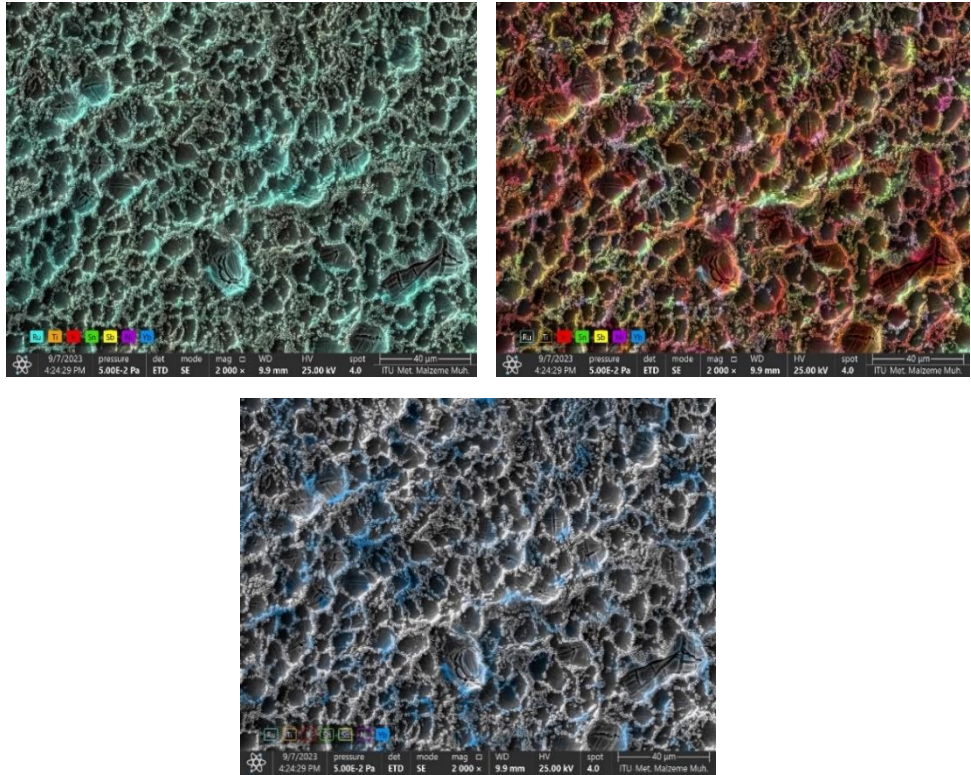
Şekil 5.10: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 (0,4Ni+0,4Sb+0,2La) SEM-EDS görüntüleri.



Şekil 5.11: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 (0,4Ni+0,4Sb+0,2Ce) SEM-EDS görüntüleri.



Şekil 5.12: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 (0,4Ni+0,4Sb+0,2Gd) SEM-EDS görüntüleri.



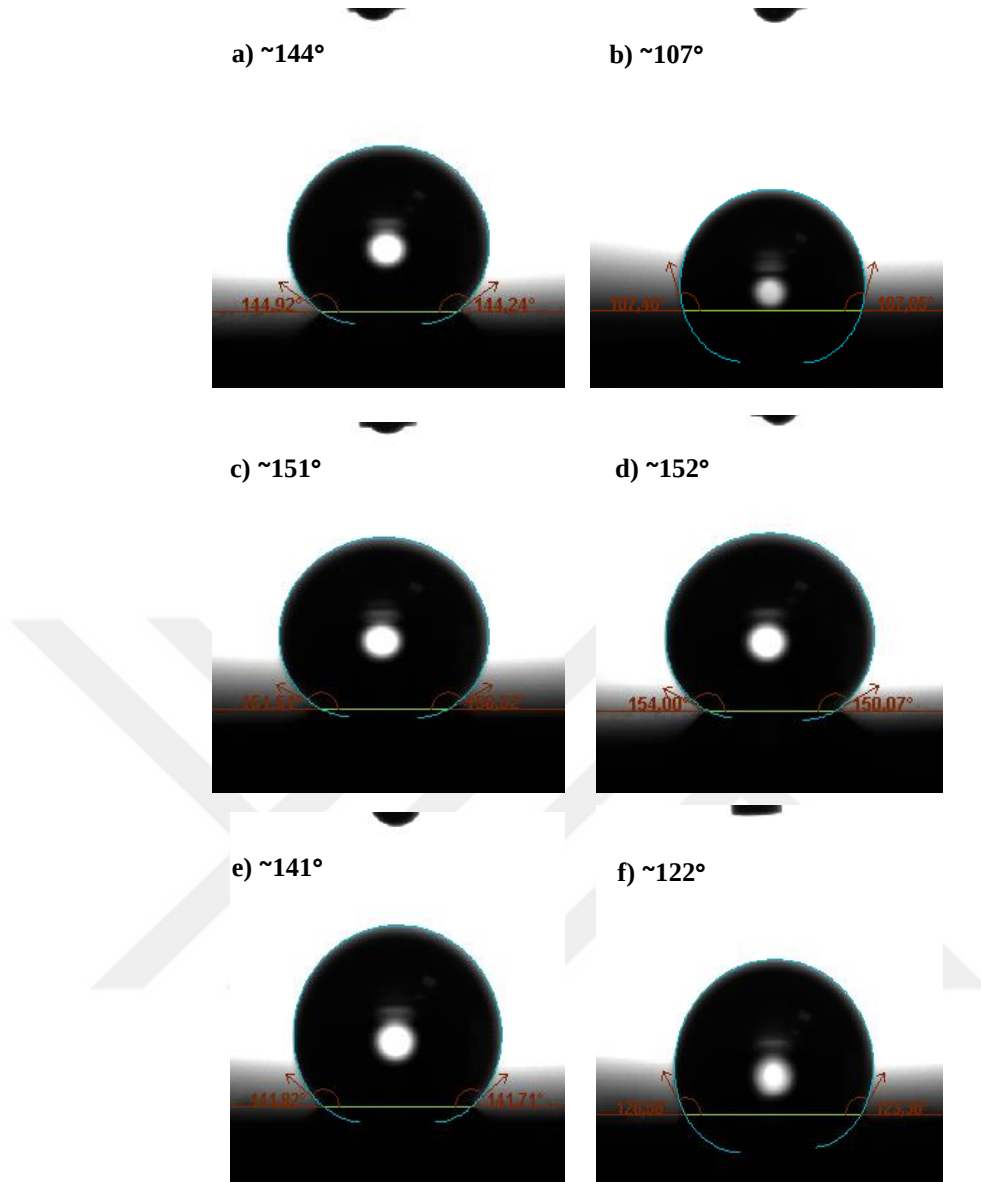
Şekil 5.13: %59 Ru- %20 Ir- %20 Sn- %1 (0,4Ni+0,4Sb+0,2Yb) SEM-EDS görüntüleri.

ICP-OES sonuçları diğer bölümlerde üretilen her elektrot için verildiği gibi bu bölümde de aynı yöntem kullanılarak takip edilmiş ve sunulmuştur (**Tablo 5.4**). ICP-OES sonuçlarında NTE katkılanmış elektrotlarda da çok düşük konsantrasyonlarda metal salınımları gözlemlenmiştir. Bu değerler oldukça düşük değerler olmakla beraber genel olarak IrO₂ için salınım olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca Ni elementi için de stabil olmadığı ve salınım yaptığı söylenebilmektedir. Fakat elektrotların genel olarak yüksek akım yoğunluklarında da stabil olduğu söylenebilmektedir.

Tablo 5.4: Karışık kompozisyon için ICP-OES sonuçları tablosu.

Elektrot	mg/L metal								
	Ir	Ru	Sn	Ni	Sb	La	Ce	Yb	Gd
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-Ni(%1)	0	0	0	5,78	0	0	0	0	0
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-Sb(%1)	0,37	0	0,10	0	0,22	0	0	0	0
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-(Ni+Sb)(%1)	0,21	0	0	0,11	0	0	0	0	0
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-(Ni+Sb+La)(%1)	0,28	0,21	0,24	0,52	0	0	0	0	0
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-(Ni+Sb+Ce)(%1)	0,20	0	0	0	0	0	0	0	0
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-(Ni+Sb+Yb)(%1)	0,24	0	0	0	0	0	0	0	0
Ti/ RuO ₂ (%59)-IrO ₂ (%20)-SnO ₂ (%20)-(Ni+Sb+Gd)(%1)	0,21	0	0	0	0	0	0	0	0

NTE katkılanmış karışık elektrotlarda temas açısı ölçümleri yapılmış ve sonucunda elektrotların NTE katkılanmamış kompozisyona göre daha hidrofobik olduğu gözlemlenmiştir (**Şekil 5.14**). Fakat NTE katkılanmış elektrotlar ile karışık kompozisyonlar kıyaslandığında tek metal katkılamanın temas açısını karışık metal katkılandırmadan daha çok artırdığı görülmüştür. Karışık metallerin ilavesi özellikle Ni ilavesi temas açısını oldukça düşürmektedir.

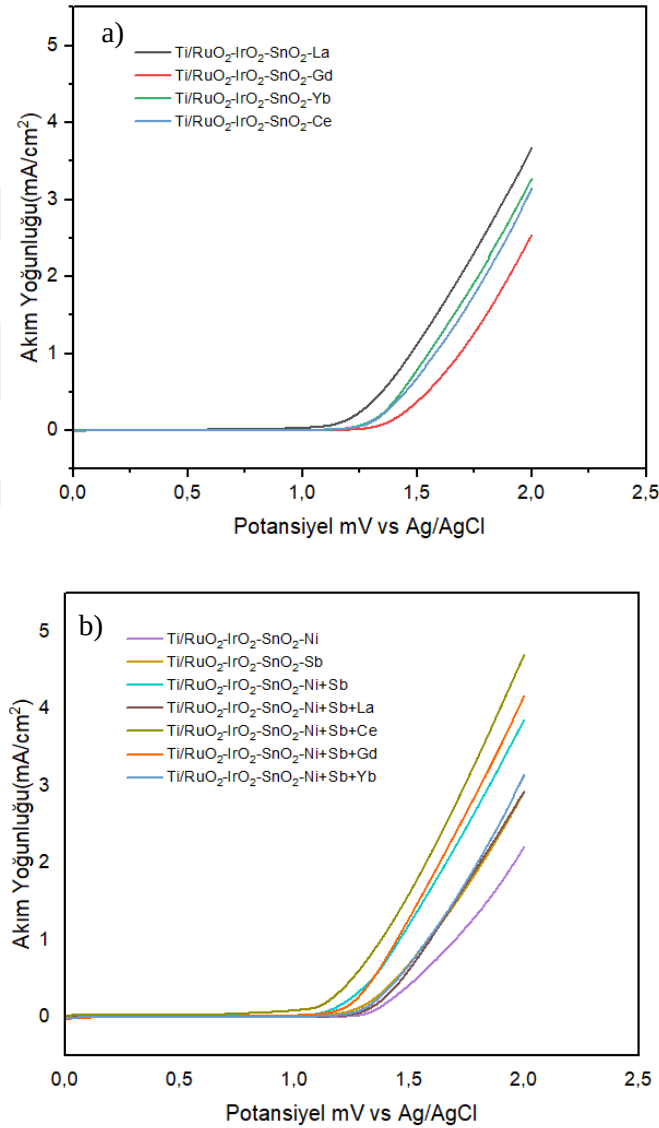


Şekil 5.14: NTE katkılı karışık kompozisyonun temas açısına etkisi a) %1 Sb, b) %1 Ni+Sb, c) %1 Ni+Sb+La, d) %1 Ni+Sb+Ce, e) %1 Ni+Sb+Gd, f) %1 Ni+Sb+Yb.

5.2.2. Elektrokimyasal karakterizasyon

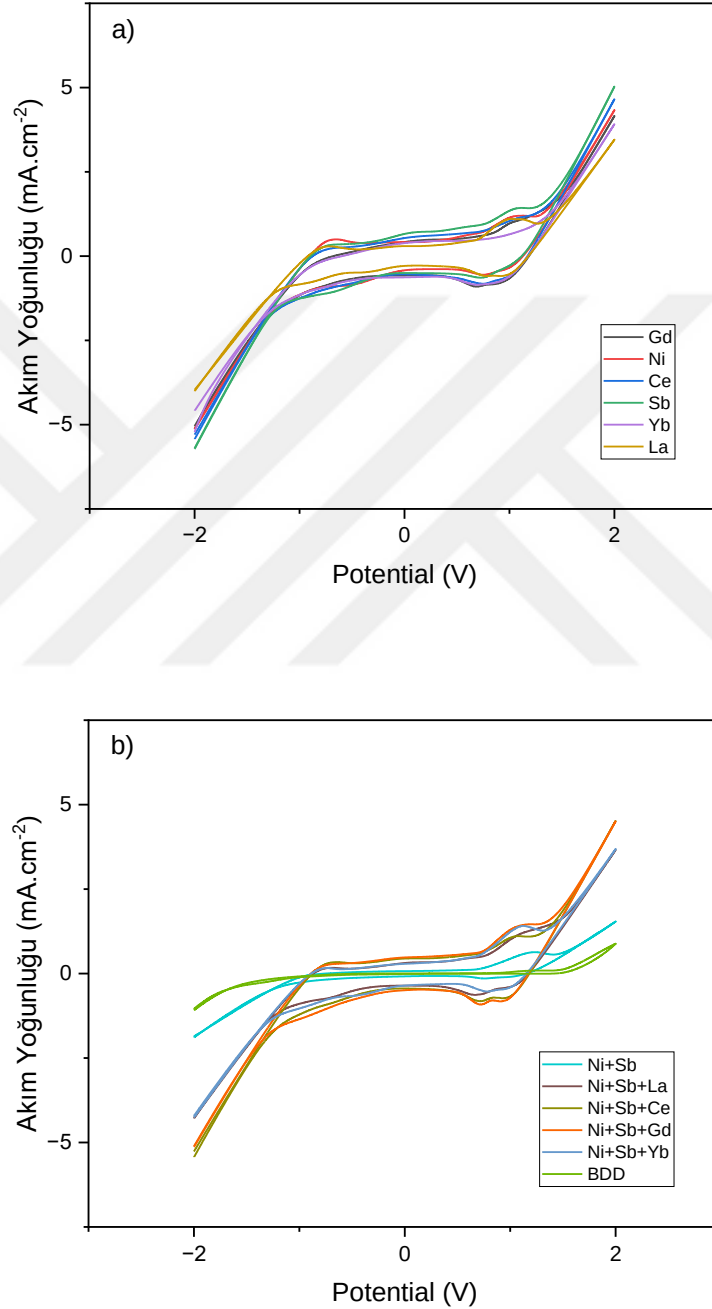
Elektrotlarda LSV ve CV testleri yapılmıştır (Şekil 5.15). Bu testlerde 3.5 mS/cm iletkenliğe sahip NaCl çözeltisi kullanılmıştır. Yapılan deneyler elektrotların doğrudan ve dolaylı oksidasyon proseslerinin nasıl işlediğinin daha iyi anlaşılabilmesi için yapılmıştır. Tarama hızı 0.01-0.1 V/sn aralığında tutulmuştur. Elektrotlarda yapılan deneylerde doğrudan oksidasyonun gerçekleşmediği ve dolaylı oksidasyon üzerinden reaksiyonların işlediği görülmüştür. LSV pikleri incelendiğinde yüksek akım

yoğunluklarının elde edildiği haliyle yüksek iletkenliklere sahip elektrotların geliştirildiği görülmüştür. Fakat oksijen aşırı gerilimleri noktasında büyük farklar gözlemlenmemiştir. Aynı potansiyelde daha yüksek akım yoğunluğuna sahip olmaları nedeniyle La ilavesinin aktiviteyi en fazla artırdığı görülmektedir (Şekil 5.15a). Sb içeren elektrotlar, başlangıç potansiyelinde belirgin kaymalar göstermektedir; bu durum literatürle uyumlu olmaktadır[127]. Ni ise elektriksel iletkenliği artırdığı için akım yoğunluklarının artışı gözlemlenmiştir.



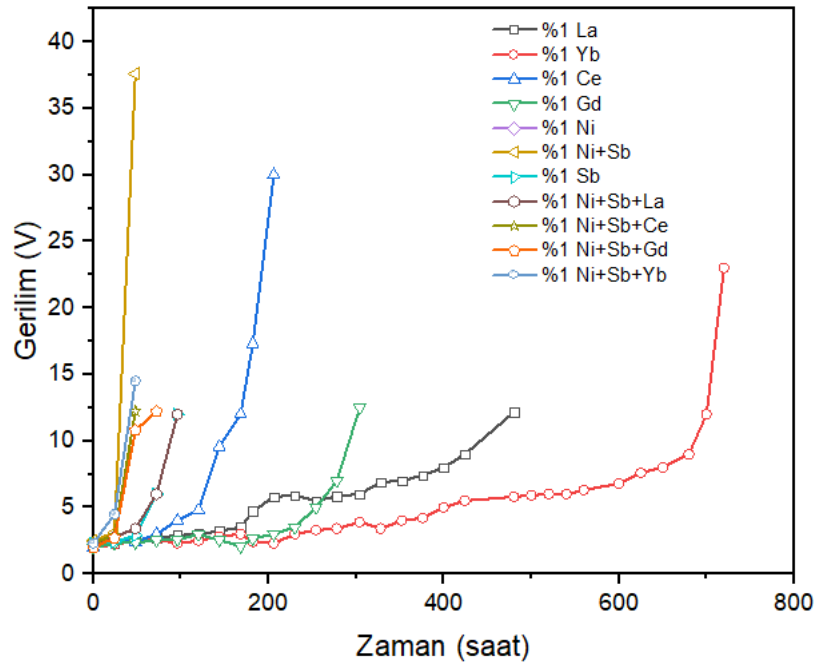
Şekil 5.15: Element etkisi çalışması LSV ölçümleri a) La, Ce, Gd, Yb, Ni ve Sb tek başına etkisi b) Ni+Sb, Ni+Sb+La, Ni+Sb+Ce, Ni+Sb+Yb ve Ni+Sb+Gd kompozisyonlarının etkisi (Tarama hızı 0.05 V/sn, 3.5 mS/cm iletkenlik, NaCl elektrolit).

CV grafiklerinde ise gözlemlenen pikler, OER aktivitesine katkıda bulunan Ru ve Ir redoks geçişlerinin varlığını göstermektedir[62]. La ve Yb'nin aktif bölgeleri stabilize ederek OER'yi artırdığı bilinmektedir. Ayrıca Ni ve Sb ilavesi de akım yoğunluğunun artışı desteklemektedir (Şekil 5.16).



Şekil 5.16: Element etkisi çalışması CV ölçümleri a) La, Ce, Gd, Yb, Ni ve Sb tek başına etkisi b) Ni+Sb, Ni+Sb+La, Ni+Sb+Ce, Ni+Sb+Yb ve Ni+Sb+Gd kompozisyonlarının etkisi (Tarama hızı 0.05 V/sn, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).

Servis ömrü deneylerinde ise elektrotlar arasında çok açık farklılıklar gözlemlenmiştir (Şekil 5.17). Bu durum özellikle bazı elektrotların daha tercih edilebilir olmasını sağlamıştır. Yüksek verimler elde edilen %1 La ve %1 Ni+Sb+La elektrotları içerisinde %1 La için daha yüksek servis ömrü gözlemlenirken %1 Yb elektrodu çok için daha başarılı bir servis ömrü grafiği gözlemlenmiştir. Ayrıca %1 Gd katkılanmış elektrot da en başarılı üçüncü elektrot olmuştur. Sadece NTE ilavesi başarılı etkiler verirken Ni+Sb şeklinde yapılan katkılındırmalar servis ömrü deneylerini olumsuz yönde etkilemişlerdir.

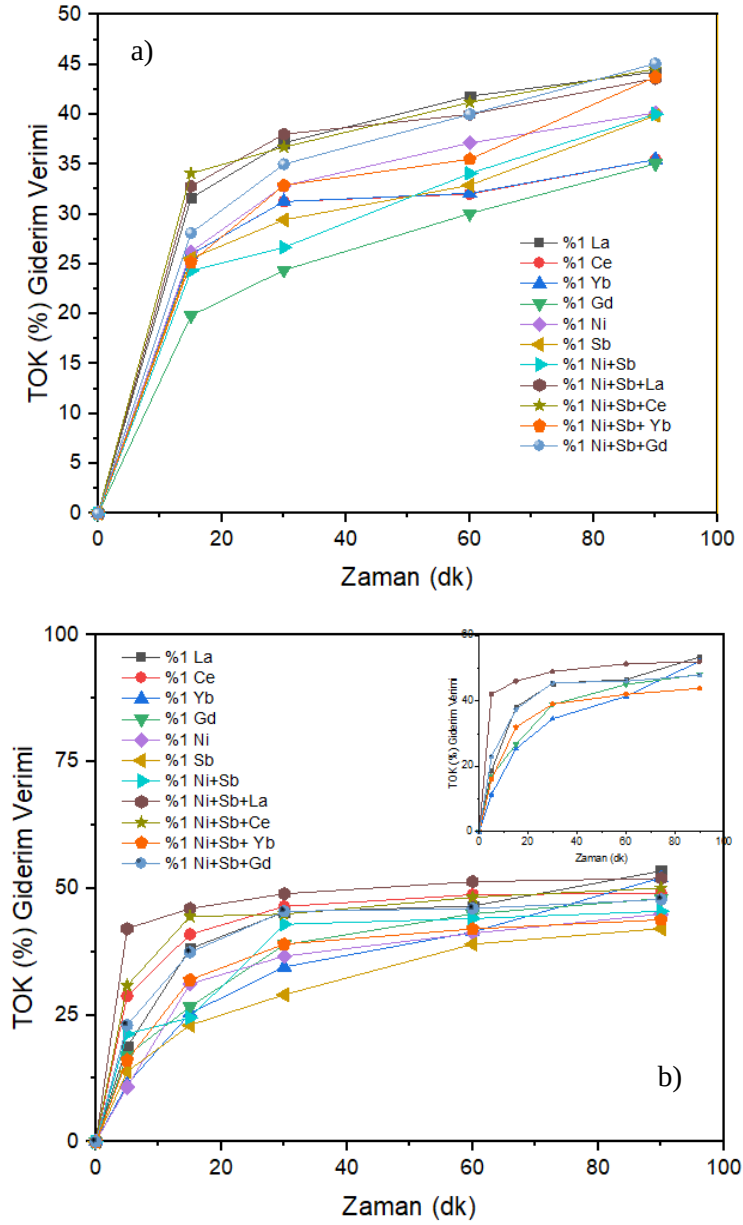


Şekil 5.17: Servis ömrü deney sonuçları (1000 A/m² akım yoğunluğu, 3M H₂SO₄).

5.2.3. Parasetamol giderim çalışmaları

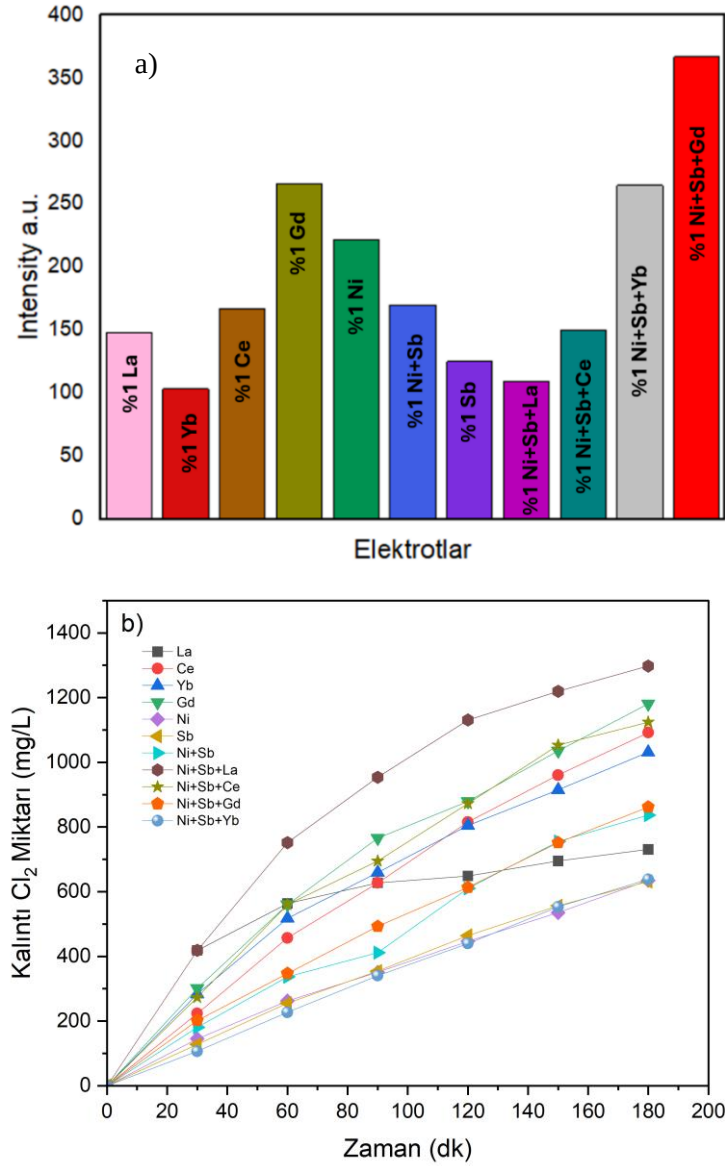
PST giderim çalışmalarında öncelikle sentetik atıksu kullanılarak elektrotlar karşılaştırılmıştır. Akım yoğunluklarının artırılarak kullanıldığı sistemde 50 ppm PST, pH 5 ve iletkenlik 3.5 mS/cm olacak şekilde kurulan sistemde çalıştırılmış ve karşılaştırılmıştır. Sonuçlarda TOK giderim verimleri karşılaştırılmış ayrıca spektrofotometrik sonuçlar yan ürünlerin karşılaştırılabilmesi için incelenmiştir. Yapılan TOK giderim çalışmalarında ise elektrotlardan La içeren kompozisyonların daha başarılı sonuçlar verdiği Gd içeren elektrotların ise görece daha düşük TOK

giderimleri verdiği görülmüştür (Şekil 5.18). Bu kapsamda bakıldığında elektrotların klorlu radikaller üzerinden dolaylı oksidasyon mekanizmalarıyla giderim gerçekleştirdikleri desteklenmektedir.



Şekil 5.18: NTE etkisi TOK giderim verimi a) 200 A/m², b) 350 A/m² akım yoğunluğu (50 ppm PST, 3.5 mS/cm iletkenlik, pH 5).

Yapılan çalışmalarda ayrıca elektrotların OH radikali üretim potansiyelleri incelenmiş ve Gd içeren elektrotlar oldukça yüksek sonuçlar vermiştir. Serbest klor ölçümlerinde ise %1 Ni+Sb+La içeren elektrot için en yüksek sonuçların bulunduğu görülmüştür (Şekil 5.19).

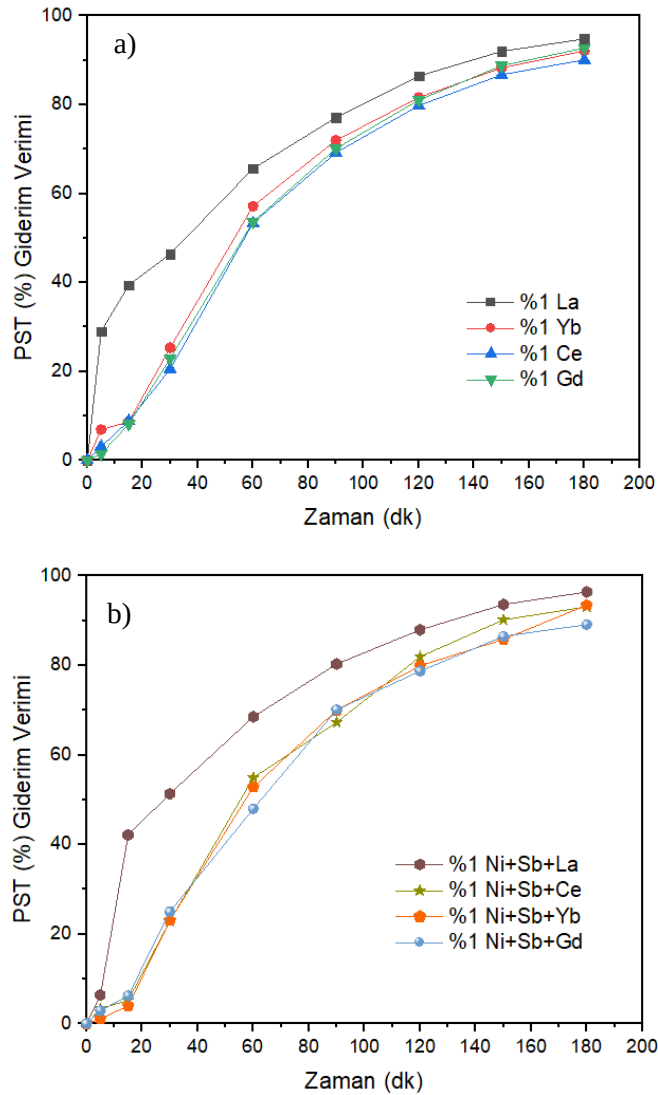


Şekil 5.19: a) OH radikali üretim potansiyeli b) serbest klor oluşum grafiği (200 A/m² akım yoğunluğu, 3.5 mS/cm iletkenlik NaCl elektrolit).

5.2.4. Parasetamol içeren atıksu giderim çalışmaları

Atıksu arıtma çalışmalarında geliştirilen NTE katkılı elektrotlar kullanılmıştır. Sentetik atıksu deneylerinde en başarılı görülen akım yoğunluğu ile çalışmalara başlanmış ve tüm elektrotlarda şartlar sabit tutulmuştur. Bu doğrultuda yapılan deneylerde zamana karşı alınan numunelerde KOI, HPLC ve spektrofotometrik analizler yapılmıştır. Elde edilen veriler **Şekil 5.20**'de verilmiştir. KOI giderim

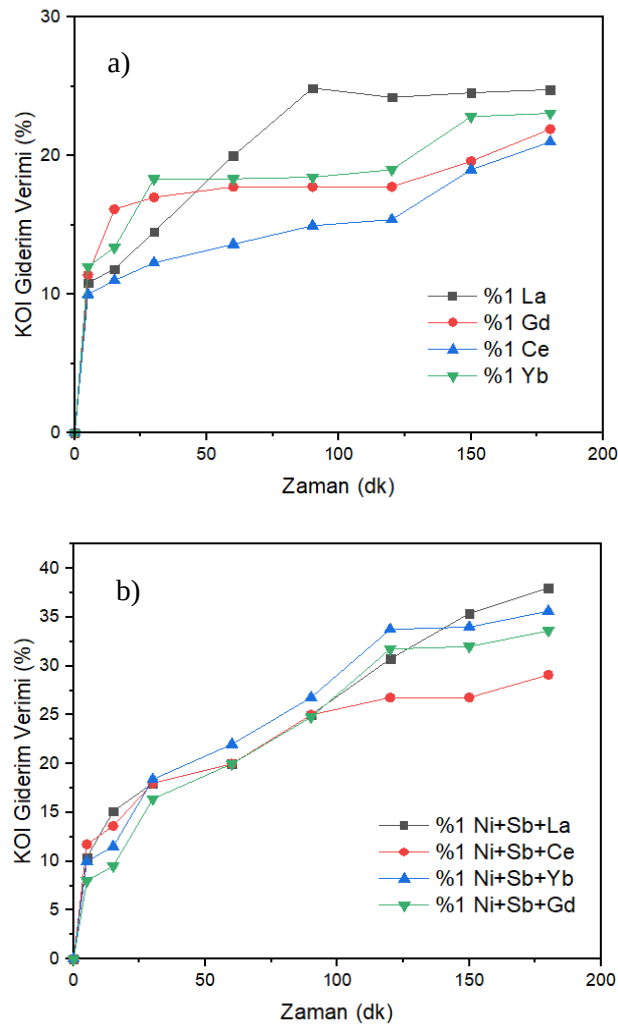
verimleri incelendiğinde en yüksek giderim veriminin $\text{Ti/RuO}_2(\%59)\text{-IrO}_2(\%40)\text{-(Ni+Sb+La)}(\%1)$ elektrot olan Ni + Sb + La içeren elektrot için elde edildiği görülmüştür. Özellikle sadece Sb ilave edilmiş elektrot için ve sadece Ni ilave edilmiş elektrot için başarılı sonuçlar elde edilememiştir. Bu durum çoğunlukla elementlerin elektrot kompozisyonunda stabil olmaması olarak gösterilebilir. Bu durum ICP-OES sonuçlarında da görülebilmektedir.



Şekil 5.20: Elektrotların PST giderim verimlerinin kıyaslanması a) NTE ilavesi etkisi, b) karışık kompozisyon etkisi (350 A/m^2 akım yoğunluğu, 3 saat reaksiyon süresi).

HPLC sonuçlarına göre özellikle PST giderimine odaklanıldığında giderimin tüm elektrotlarda 3 saatin sonunda neredeyse %100 PST gideriminin sağlandığı

gözlemlenmiştir. Fakat reaksiyon hızlarına bakıldığında en başarılı elektrot olarak $\text{Ti/RuO}_2(\%59)\text{-IrO}_2(\%40)\text{-(Ni+Sb+La)}(\%1)$ elektrot görülürken ardından $\text{Ti/RuO}_2(\%59)\text{-IrO}_2(\%40)\text{-(La)}(\%1)$ kompozisyonuna sahip elektrot başarılı olarak görülmüştür. En düşük PST giderim verimine sahip olan elektrot ise %82 PST giderim verimi ile %1 Sb katkılanmış elektrot olarak bulunmuştur. Elektrot oldukça yavaş bir reaksiyon mekanizmasına sahip olmakla beraber 3 saatin sonunda PST gideriminde de diğer elektrotlar kadar başarılı olamamıştır. Bu durum KOİ giderim verimleri ile de örtüşmektedir (Şekil 5.21). KOİ giderim verimlerine bakıldığında da elektrotlardan en başarılı elektrot olarak $\text{Ti/RuO}_2(\%59)\text{-IrO}_2(\%40)\text{-(Ni+Sb+La)}(\%1)$ kompozisyonunun bulunduğu görülmüştür. Sb ve Ni tek başına eklendiğinde başarılı sonuçlar veremese de karışık kompozisyonlarda KOİ giderim verimlerine bakıldığında az da olsa giderim veriminin arttığı görülmüştür.



Şekil 5.21: Elektrotların KOİ giderim verimlerinin kıyaslanması a) NTE ilavesi etkisi, b) karışık kompozisyon etkisi (350 A/m² akım yoğunluğu, 3 saat reaksiyon süresi).

6. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında elektrokoksizasyon prosesleri için önemli bir problem olan elektrot malzemesi üretimine odaklanılmıştır. Elektrotlarda elektrot malzemesinin ve kaplama yönteminin başarısı incelenmiştir. Üretilen elektrotların sistem içerisinde hem sentetik hem de atıksu ortamında denemeleri yapılmıştır.

Yapılan tez çalışmasının ilk bölümünde elektrot ana kaplama çözeltisinin kompozisyonu için seçilen Ir ve Ru metallerinin kompozisyonundaki oranının optimizasyonu yapılmıştır. Bu kapsamda incelenen oranlarda IrO_2 miktarındaki artışın elektrot ömrünü artırsa da giderim verimi ve maliyetler noktasında zayıf kaldığı görülmüştür. Elektrotların giderim verimlerinin ve radikal üretimlerinin karşılaştırıldığı sonuçlarda $\text{Ti/RuO}_2(\%60)\text{-IrO}_2(\%40)$ kompozisyonu en verimli kompozisyon olarak görülmüştür. Diğer adımlarda da elektrot kompozisyonu bu oran baz alınarak düzenlenmiştir.

Tez çalışmasının ikinci bölümünde elektrot kaplama yöntemleri karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmada kaplama tekrar sayısı ve proses özelinde optimize edilecek parametreler (kaplama hızı, süresi) optimize edilmiştir. Yapılan denemelerde kaplama kolaylığı ve başarısı, kaplamanın en uygulanabilir olduğu yöntem olan yayma (brushing) yöntemi ile en başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Uygulamanın da laboratuvar ortamında en kolay yapılabilir olması dolayısıyla bir sonraki uygulamalarda yayma yöntemi ile devam edilmiştir.

Tezin üçüncü bölümünde ise kaplamada kalay oranının optimizasyonu yapılmış ve dört farklı kompozisyon denenmiştir. Bu kompozisyonlar stabilite ve TOK giderim verimleri üzerinden karşılaştırılmış ve en başarılı kompozisyonun %20 Sn ilaveli kompozisyon olduğu görülmüştür.

Tezin dördüncü bölümünde ise NTE ilavesinin etkileri üzerine çalışmalar yürütülmüştür. Bu kapsamda sadece NTE ve karışık kompozisyonlar içerisinde NTE ilavesi olarak 11 farklı kompozisyon denenmiştir. Bu bölümde sadece sentetik değil aynı zamanda geliştirilmiş son kompozisyon olarak NTE ilaveli elektrotlar ile de atıksu deneyleri yapılmıştır. Bu kapsamda en başarılı kompozisyon olarak %1 La ilaveli kompozisyon seçilmiştir.

Atıksu deneylerinde ayrıca HPLC ölçümleri ile atıksu içerisindeki PST konsantrasyonu takip edilmiştir. HPLC ölçümlerinde PST gideriminin 180 dk. reaksiyon süresi sonunda %98'den fazla giderildiği görülmüştür. Ayrıca sentetik numunelerde de PST gideriminde %100'e yakınsayan giderim verimleri gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada elektrot kaplama yöntemlerinin birbirine karşı değerlendirilmesi yapılmıştır. Ayrıca giderim verimleri hem sentetik hem de gerçek atıksuda incelenmiştir. Elektrooksidasyon prosesi için ticari karışık metal oksit elektrotlardan daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir ve yerli bir üretim sağlanmıştır.



KAYNAKLAR

- [1] Yang, B., Zuo, J., Li, P., Wang, K., Yu, X., Zhang, M., “Effective ultrasound electrochemical degradation of biological toxicity and refractory cephalosporin pharmaceutical wastewater”, *Chemical Engineering Journal*, **2016**, 287, 30-37.
- [2] Hu, Z., Cai, J., Song, G., Tian, Y., Zhou, M., “Anodic oxidation of organic pollutants: Anode fabrication, process hybrid and environmental applications”, *Curr Opin Electrochem*, **2021**, 26, 100659.
- [3] Kadakia, K., Datta M. K., Velikokhatnyi O. I., Jampani P., Park S. K., Saha P., Poston J. A., Manivannan A., Kumta P. N., “Novel (Ir,Sn,Nb)O₂ anode electrocatalysts with reduced noble metal content for PEM based water electrolysis”, *Int J Hydrogen Energy*, **2012**, 37(4), 3001-3013.
- [4] Mayousse, E., Maillard, F., Fouda-Onana, F., Sicardy, O., Guillet, N., “Synthesis and characterization of electrocatalysts for the oxygen evolution in PEM water electrolysis”, *Int J Hydrogen Energy*, **2011**, 36(17), 10474-10481.
- [5] Panić, V. V., Jovanović, V. M., Terzić, S. I., Barsoum, M. W., Jović, V. D., Dekanski, A. B., “The properties of electroactive ruthenium oxide coatings supported by titanium-based ternary carbides”, *Surf Coat Technol*, **2007**, 202(2), 319-324.
- [6] Sunde, S., Lervik, I. A., Tsyppkin, M., Owe, L. E., “Impedance analysis of nanostructured iridium oxide electrocatalysts”, *Electrochim Acta*, **2010**, 55(26), 7751-7760.
- [7] Abdalrhman, A. S., Gamal El-Din, M., “Degradation of organics in real oil sands process water by electro-oxidation using graphite and dimensionally stable anodes”, *Chemical Engineering Journal*, **2020**, 389, 124406.
- [8] Comninellis, C., Chen, G., (2010), “*Electrochemistry for the Environment*”, Springer.
- [9] Martínez-Huitle, C. A., Panizza, M., “Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment”, *Curr Opin Electrochem*, **2018**.
- [10] Yu, N., Lu, X., Song, F., Yao, Y., Han, E., “Electrocatalytic degradation of sulfamethazine on IrO₂-RuO₂ composite electrodes: Influencing factors, kinetics and modeling”, *J Environ Chem Eng*, **2021**, 9(4), 105301.
- [11] Panizza, M., Cerisola, G., “Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants”, *Chem Rev*, **2009**, 109(12), 6541-6569.
- [12] Okur, M. C., Akyol, A., Nayir, T. Y., Kara, S., Ozturk, D., Civas, A., “Performance of Ti/RuO₂-IrO₂ electrodes and comparison with BDD electrodes in the treatment of textile wastewater by electro-oxidation process”, *Chemical Engineering Research and Design*, **2022**, 183, 398-410.
- [13] Panizza, M., Martinez-Huitle, C. A., “Role of electrode materials for the anodic oxidation of a real landfill leachate - Comparison between Ti-Ru-Sn ternary oxide, PbO₂ and boron-doped diamond anode”, *Chemosphere*, **2013**, 90(4), 1455-1460.

- [14] Zhang, G., Huang, X., Ma, J., Wu, F., Zhou, T., “Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂ anode for electrochemical degradation of pollutants in pharmaceutical wastewater: Optimization and degradation performances”, *Sustainability*, **2021**, 13(1), 1-13.
- [15] Wang, W., Wang K., Hao W., Zhang T., Liu Y., Yu L., Li W., “Preparation of Ti-based Yb-doped SnO₂-RuO₂ electrode and electrochemical oxidation treatment of coking wastewater”, *Journal of Rare Earths*, **2022**, 40(5), 763-771.
- [16] Isarain-Chávez, E., Baróa M. D., Rossinyolb E., Morales-Ortizc U., Sorta J., Brillase E., Pellicera E., “Comparative electrochemical oxidation of methyl orange azo dye using Ti/Ir-Pb, Ti/Ir-Sn, Ti/Ru-Pb, Ti/Pt-Pd and Ti/RuO₂ anodes”, *Electrochim Acta*, **2017**, 244, 199-208.
- [17] Turan, A., Keyikoglu, R., Kobya, M., Khataee, A., “Degradation of thiocyanate by electrochemical oxidation process in coke oven wastewater: Role of operative parameters and mechanistic study”, *Chemosphere*, **2020**, 255, 127014.
- [18] Ajab, H., Isa, M. H., Yaqub, A., “Electrochemical oxidation using Ti/RuO₂ anode for COD and PAHs removal from aqueous solution”, *Sustainable Materials and Technologies*, **2020**, 26, e00225.
- [19] Govindaraj, M., Muthukumar, M., Bhaskar Raju, G., “Electrochemical oxidation of tannic acid contaminated wastewater by RuO₂/IrO₂/TaO₂-coated titanium and graphite anodes”, *Environ Technol*, **2010**, 31(14), 1613-1622.
- [20] Baddouh, A., Bessegatob G. G., Rguitia M. M., El Ibrahimia B., Bazzia L., Hilalia M., Zanonib M. V. B., “Electrochemical decolorization of Rhodamine B dye: Influence of anode material, chloride concentration and current density”, *J Environ Chem Eng*, **2018**, 6(2), 2041-2047.
- [21] Gonzaga, I. M. D., Moratalla A., Eguiluz K. I. B., Salazar-Banda G. R., Cañizares P., Rodrigo M. A., Saez C., “Influence of the doping level of boron-doped diamond anodes on the removal of penicillin G from urine matrixes”, *Science of the Total Environment*, **2020**, 736, 139536.
- [22] da Silva, L. M., Santiago Santos, G. O., de Salles Pupo, M. M., Eguiluz, K. I. B., Salazar-Banda, G. R., “Influence of heating rate on the physical and electrochemical properties of mixed metal oxides anodes synthesized by thermal decomposition method applying an ionic liquid”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2018**, 813, 127-133.
- [23] Cheng, J., Zhang, H., Chen, G., Zhang, Y., “Study of Ir_xRu_{1-x}O₂ oxides as anodic electrocatalysts for solid polymer electrolyte water electrolysis”, *Electrochim Acta*, **2009**, 54(26), 6250-6256.
- [24] Perea, L. A., Palma-Goyes, R. E., Vazquez-Arenas, J., Romero-Ibarra, I., Ostos, C., Torres-Palma, R. A., “Efficient cephalixin degradation using active chlorine produced on ruthenium and iridium oxide anodes: Role of bath composition, analysis of degradation pathways and degradation extent”, *Science of The Total Environment*, **2019**, 648, 377-387.
- [25] Soni, B. D., Patel, U. D., Agrawal, A., Ruparelia, J. P., “Electrochemical destruction of RB5 on Ti/PtO_x-RuO₂-SnO₂-Sb₂O₅ electrodes: a comparison of two methods for electrode preparation”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **2020**, 17(2), 903-916.

- [26] Milan-Segovia, N., Wang, Y., Cannon, F. S., Voigt, R. C., Furness, J. C., "Comparison of hydroxyl radical generation for various advanced oxidation combinations as applied to foundries", *Ozone: Science and Engineering*, **2007**, 461-471.
- [27] Gonzaga, I. M. D., et al., "Microwave-prepared Ti/RuO₂-IrO₂ anodes: Influence of IrO₂ content on atrazine removal", *Electrochim Acta*, **2022**, 426, 140782.
- [28] Le Luu, T., Kim, J., Yoon, J., "Physicochemical properties of RuO₂ and IrO₂ electrodes affecting chlorine evolutions", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, 21, 400-404.
- [29] Zhu, X., et al., "Electrochemical oxidation of aniline using Ti/RuO₂-SnO₂ and Ti/RuO₂-IrO₂ as anode", *Chemosphere*, **2021**, 269, 128734.
- [30] Vazquez-Gomez, L., Ferro, S., De Battisti, A., "Preparation and characterization of RuO₂-IrO₂-SnO₂ ternary mixtures for advanced electrochemical technology", *Appl Catal B*, **2006**, 67(1-2), 34-40.
- [31] Chidziva, S., Zide, D., Bambo, J. J., Sinto, A., Pasupathi, S., Bladergroen, B. J., "Synthesis and Electrochemical Characterization of Ru-Modified Iridium Oxide Catalysts for PEM Electrolysis", *AppliedChem*, **2024**, 4(4), 353-366.
- [32] Liu, Y., Meng, X., Li, C., Gong, Y., Wang, J., Bo, J., "Electrochemical degradation of pharmaceuticals using Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂-RuO₂ anode: Electrode properties, performance and contributions of diverse reactive species", *J Electrochem Soc*, **2020**, 167(14), 143503.
- [33] Moradi, F., Dehghanian, C., "Addition of IrO₂ to RuO₂+TiO₂ coated anodes and its effect on electrochemical performance of anodes in acid media", *Progress in Natural Science: Materials International*, **2014**, 24(2), 134-141.
- [34] Wu, F., Yang, Z. Q., Sun, W., Chen, X., Qi, H., Wang, L. D., "Electrochemical properties of Ti/SnO₂-Sb-Ir electrodes doped with a low iridium content for the oxygen evolution reaction in an acidic environment", *Ind Eng Chem Res*, **2022**, 61(34), 12349-12358.
- [35] Comninellis, C., "Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for wastewater treatment", *Electrochim Acta*, **1994**, 39(11-12), 1857-1862.
- [36] Ghernaout, D., Naceur, M. W., Aouabed, A., "On the dependence of chlorine by-products generated species formation of the electrode material and applied charge during electrochemical water treatment", *Desalination*, **2011**.
- [37] Trasatti, S., "Electrocatalysis: understanding the success of DSA®", *Electrochim Acta*, **2000**, 45(15-16), 2377-2385.
- [38] Makgae, M. E., Theron, C. C., Przybylowicz, W. J., Crouch, A. M., "Preparation and surface characterization of Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂ thin films as electrode material for the oxidation of phenol", *Mater Chem Phys*, **2005**, 92(2-3), 559-564.
- [39] Hamdi El Najjar, N., Touffet, A., Deborde, M., Journal, R., Karpel Vel Leitner, N., "Kinetics of paracetamol oxidation by ozone and hydroxyl radicals, formation of transformation products and toxicity", *Sep Purif Technol*, **2014**, 136, 137-143.

- [40] López Zavala, M. Á., Estrada, E. E., “Degradation of acetaminophen and its transformation products in aqueous solutions by using an electrochemical oxidation cell with stainless steel electrodes”, *Water*, **2016**, 8(9), 383.
- [41] Trovó, A. G., Nogueira, R. F. P., Agüera, A., Fernandez-Alba, A. R., Malato, S., “Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species”, *Water Res*, **2012**, 46(16), 5374-5380.
- [42] Qutob, M., Hussein, M. A., Alamry, K. A., Rafatullah, M., “A review on the degradation of acetaminophen by advanced oxidation process: pathway, by-products, biotoxicity, and density functional theory calculation”, *RSC Adv*, **2022**.
- [43] Berenguer, R., Quijada, C., Morallón, E., “The nature of the electro-oxidative catalytic response of mixed metal oxides: Pt- and Ru-doped SnO₂ anodes”, *ChemElectroChem*, **2019**, 6(4), 1057-1068.
- [44] Yun-Hai, W., Qing-Yun, C., Guo, L., Xiang-Lin, L., “Anodic materials with high energy efficiency for electrochemical oxidation of toxic organics in waste water”, *Industrial Waste*, **2012**, 2, 33-52.
- [45] Yang, B., et al., “Highly efficient electrochemical degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by F-doped Ti/SnO₂ electrode”, *J Hazard Mater*, **2015**, 299, 417-424.
- [46] Duan, Y., Wen, Q., Chen, Y., Duan, T., Zhou, Y., “Preparation and characterization of TiN-doped Ti/SnO₂-Sb electrode by dip coating for Orange II decolorization”, *Appl Surf Sci*, **2014**, 320, 746-755.
- [47] Li, X., Shang, Y., Fernandez, C., Pei, T., Wang, L., “Electrochemical determination of chemical oxygen demand in mixed organic solution by Al/SnO₂-TiO₂ electrode”, *Int J Electrochem Sci*, **2021**, 16, 1-20.
- [48] Rinne, P., et al., “Dip-coating electromechanically active polymer actuators with SIBS from midblock-selective solvents to achieve full encapsulation for biomedical applications”, *Sci Rep*, **2022**, 12(1).
- [49] Wu, L., et al., “Dip-coating process engineering and performance optimization for three-state electrochromic devices”, *Nanoscale Res Lett*, **2017**, 12, 1-9.
- [50] He, P., Cao, J., Ding, H., Zhao, X., Li, Z., “Electronic devices based on solution-processed two-dimensional materials”, *Synthesis, Modelling and Characterization of 2D Materials and their Heterostructures*, **2020**, 351-384.
- [51] Kim, S. K., et al., “Comparison of NiO:X thin film deposited by spin-coating or thermal evaporation for application as a hole transport layer of perovskite solar cells”, *RSC Adv*, **2020**, 10(71), 43847-43852.
- [52] Pae, S. R., Byun, S., Kim, J., Kim, M., Gereige, I., Shin, B., “Improving uniformity and reproducibility of hybrid perovskite solar cells via a low-temperature vacuum deposition process for NiOx hole transport layers”, *ACS Appl Mater Interfaces*, **2018**, 10(1), 534-540.
- [53] Yilbas, B. S., Al-Sharafi, A., Ali, H., “Surfaces for self-cleaning”, *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility*, **2019**, 45-98.

- [54] Petrucci, E., Orsini, M., Porcelli, F., De Santis, S., Sotgiu, G., “Effect of spin coating parameters on the electrochemical properties of ruthenium oxide thin films”, *Electrochem*, **2021**, 2(1), 83-94.
- [55] Meng, L., Bian, R., Guo, C., Xu, B., Liu, H., Jiang, L., “Silver nanowires: Aligning Ag nanowires by a facile bioinspired directional liquid transfer: Toward anisotropic flexible conductive electrodes”, *Adv Mater*, **2018**, 30(25), 1870178.
- [56] Lim, J. E., Lee, S. M., Kim, S. S., Kim, T. W., Koo, H. W., Kim, H. K., “Brush-paintable and highly stretchable Ag nanowire and PEDOT:PSS hybrid electrodes”, *Sci Rep*, **2017**, 7(1).
- [57] Desai, J. D., “Nickel oxide thin films by spray pyrolysis”, *J Mater Sci Mater Electron*, **2016**, 27(12), 12329-12334.
- [58] Gowthaman, S., Selvaraju, T., “Efficient integration of electrocoagulation treatment with the spray-pyrolyzed activated carbon coating on stainless steel electrodes for textile effluent-bath reuse with ease”, *Water Environment Research*, **2023**, 95(10).
- [59] Munnik, P., De Jongh, P. E., De Jong, K. P., “Recent developments in the synthesis of supported catalysts”, *Chem Rev*, **2015**.
- [60] Valenzuela, L., Villajos, B., Mesa Medina, S., Faraldos, M., “An overview of the advantages of combining photo- and electrooxidation processes in actual wastewater treatment”, *Catalysts*, **2024**, 15(1), 14.
- [61] Kus, B., Sezer, M., Isgoren, M., Veli, S., “Anodic electrooxidation of textile wastewater by using spray coating Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ anode: Response surface optimization of the process”, *J Indian Chem Soc*, **2025**, 102(2), 101595.
- [62] Goudarzi, M., Ghorbani, M., “A study on ternary mixed oxide coatings containing Ti, Ru, Ir by sol-gel method on titanium”, *J Solgel Sci Technol*, **2015**, 73(2), 332-340.
- [63] Chen, R., et al., “Microstructural impact of anodic coatings on the electrochemical chlorine evolution reaction”, *Phys Chem Chem Phys*, **2012**, 14(20), 7392-7399.
- [64] Gorodetskii, V. V., Neburchilov, V. A., “Tantalum oxide effect on the surface structure and morphology of the IrO₂ and IrO₂ + RuO₂+ TiO₂ coatings and on the corrosion and electrochemical properties of anodes prepared from these”, *Russian Journal of Electrochemistry*, **2007**, 43(2), 223-228.
- [65] Zhou, S., et al., “Effect of coating layers on microstructure and electrochemical properties of Ti/RuO₂-IrO₂-TiO₂ anode prepared by polymeric sol-gel method”, *Int J Electrochem Sci*, **2025**, 20(3), 100957.
- [66] Matur, U. C., Akyol, S., Baydoğan, N., Cimenoglu, H., “The optical properties of CIGS thin films derived by sol-gel dip coating process at different withdrawal speed”, *Procedia Soc Behav Sci*, **2015**, 195, 1762-1767.
- [67] Sterling-Montealegre, J. M., et al., “Unraveling the influence of deposited layers on Ti/RuO₂ anodes to define the electroactivity of oxygen evolution and active chlorine reactions”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2024**, 973, 118645.

- [68] Moradi, M., Vasseghian, Y., Khataee, A., Kobya, M., Arabzade, H., Dragoi, E. N., "Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review", *J Ind Eng Chem*, **2020**.
- [69] Tang, C., Cui, D., Li, Z., Yu, L., Xue, J., Yin, X., "Electrooxidation degradation of hydroxychloroquine in wastewater using a long-acting Ti-based PbO₂ anode with an arc-sprayed (Ti,Zr)N interlayer", *Chemosphere*, **2023**, 335, 139074.
- [70] Panizza, M., Cerisola, G., "Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes", *Appl Catal B*, **2007**, 75(1-2), 95-101.
- [71] Guo, H., et al., "Evaluation of diclofenac degradation effect in 'active' and 'non-active' anodes: A new consideration about mineralization inclination", *Chemosphere*, **2022**, 286, 131580.
- [72] Guo, Z., Zhang, Y., Jia, H., Guo, J., Meng, X., Wang, J., "Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation", *Sci Total Environ*, **2022**.
- [73] Chellammal, S., Kalaiselvi, P., Ganapathy, P., Subramanian, G., "Anodic incineration of phthalic anhydride using RuO₂-IrO₂-SnO₂-TiO₂ coated on Ti anode", *Arabian Journal of Chemistry*, **2016**, 9, S1690-S1699.
- [74] Zheng, W., et al., "Effective degradation of polystyrene microplastics by Ti/La/Co-Sb-SnO₂ anodes: Enhanced electrocatalytic stability and electrode lifespan", *Science of The Total Environment*, **2024**, 922, 171002.
- [75] Bravo-Yumi, N., Espinoza-Montero, P., Picos-Benítez, A., Navarro-Mendoza, R., Brillas, E., Peralta-Hernández, J. M., "Synthesis and characterization of Sb₂O₅-doped Ti/SnO₂-IrO₂ anodes toward efficient degradation tannery dyes by in situ generated oxidizing species", *Electrochim Acta*, **2020**, 358, 136904.
- [76] Yang, K., Lei, T., Liu, Y., Qiao, J., (2017), "Preparation of Ce doped Ti-based SnO₂/Sb electrode and its application in dyestuff wastewater degradation with improved treatment efficiency", 6th International Conference on Energy, Environment and Sustainable Development (ICEESD 2017) (pp. 945-949). Atlantis Press.
- [77] Zeng, X., Zhang, M., Wang, X., Chen, X., Su, X., Tang, W., "Effects of Sn content on Ti/RuO₂-SnO₂-TiO₂ anodes used in the generation of electrolyzed oxidizing water", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2012**, 677-680, 133-138.
- [78] Liu, Y., Liu, H., Ma, J., Li, J., "Preparation and electrochemical properties of Ce-Ru-SnO₂ ternary oxide anode and electrochemical oxidation of nitrophenols", *J Hazard Mater*, **2012**, 213-214, 222-229.
- [79] Movaffagh, Z., Khataee, A., Jamal Sisi, A., Jalali, Z., Zarei, M., Kobya, M., "Mixed metal oxide (Ru, Ir, Sn) electrodes in the anodic activation of peroxydisulfate for a sustainable degradation of rifampicin", *J Ind Eng Chem*, **2024**, 138, 575-585.
- [80] Tao, N. C., Le Luu, T., "Different behaviours of biologically textile wastewater treatment using persulfate catalyzed electrochemical oxidation process on Ti/BDD and Ti/SnO₂-Nb₂O₅ anodes", *Environmental Engineering Research*, **2022**, 28(5), 220555-0.

- [81] Moura de Salles Pupo, M., Albahaca Oliva, J. M., Barrios Eguiluz, K. I., Salazar-Banda, G. R., Radjenovic, J., “Characterization and comparison of Ti/TiO₂-NT/SnO₂-SbBi, Ti/SnO₂-SbBi and BDD anode for the removal of persistent iodinated contrast media (ICM)”, *Chemosphere*, **2020**, 253, 126701.
- [82] Gao, J., Zhao, H., Jiao, W., Liu, Y., Zhang, D., Chen, L., “Enhanced electrocatalytic degradation and kinetics of phenol in wastewater by high-gravity field with Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂ anodes”, *Desalination Water Treat*, **2019**, 168, 100-107.
- [83] Zhang, N., Bu, J., Meng, Y., Wan, J., Yuan, L., Peng, X., “Degradation of p-aminophenol wastewater using Ti-Si-Sn-Sb/GAC particle electrodes in a three-dimensional electrochemical oxidation reactor”, *Appl Organomet Chem*, **2020**, 34(6).
- [84] Zhao, R., et al., “Ni-, Zn- and Co-doped Ti/SnO₂-Sb anodes for electrochemical degradation of phenol with enhanced service life and activity”, *J Electron Mater*, **2023**.
- [85] Li, X., Wu, Y., Zhu, W., Xue, F., Qian, Y., Wang, C., “Enhanced electrochemical oxidation of synthetic dyeing wastewater using SnO₂-Sb-doped TiO₂-coated granular activated carbon electrodes with high hydroxyl radical yields”, *Electrochim Acta*, **2016**, 220, 276-284.
- [86] Li, X., Duan, P., Lei, J., Sun, Z., Hu, X., “Fabrication of Ti/TiO₂/SnO₂-Sb-Cu electrode for enhancing electrochemical degradation of ceftazidime in aqueous solution”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2019**, 847, 113231.
- [87] Jiang, Y., et al., “Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions and mechanisms. A mini review”, *Electrochem Commun*, **2021**.
- [88] Chen, S., Zheng, Y., Wang, S., Chen, X., “Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for chlorine evolution from seawater”, *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 172(1), 47-51.
- [89] Coteiro, R. D., Teruel, F. S., Ribeiro, J., De Andrade, A. R., “Effect of solvent on the preparation and characterization of DSA-type anodes containing RuO₂-TiO₂-SnO₂”, **2006**.
- [90] Vasconcellos, M. de L. S., et al., “Electrocatalytic properties of Ti/RuO₂-TiO₂ dimensionally stable anode type electrodes modified with SnO₂ and Ta₂O₅ for the oxygen evolution reaction”, *Appl Catal O: Open*, **2025**, 198, 207025.
- [91] Deng, S., Dai, Y., Situ, Y., Liu, D., Huang, H., “Preparation of nanosheet-based spherical Ti/SnO₂-Sb electrode by in-situ hydrothermal method and its performance in the degradation of methylene blue”, *Electrochim Acta*, **2021**, 398, 139335.
- [92] Ma, J., Wang, T., Zhao, Y., Chang, F., “Fabrication of Ti/SnO₂-Sb electrodes containing RuO₂ interlayer for efficient electrocatalytic oxidation of caprolactam wastewater”, *Int J Electrochem Sci*, **2024**, 19(2), 100460.
- [93] Chen, Y., Li, F., Dong, X., Guo, D., Huang, Y., Li, S., “Construction of rGO@Ti/SnO₂-Sb composite electrode for electrochemical degradation of fluoroquinolone antibiotic”, *J Alloys Compd*, **2021**, 869, 159258.

- [94] Man, S., et al., "Preparation of a novel Ce and Sb co-doped SnO₂ nanoflowers electrode by a two-step (hydrothermal and thermal decomposition) method for organic pollutants electrochemical degradation", *Electrochim Acta*, **2022**, 411, 140066.
- [95] Henke, A. H., Saunders, T. P., Pedersen, J. A., Hamers, R. J., "Enhancing electrochemical efficiency of hydroxyl radical formation on diamond electrodes by functionalization with hydrophobic monolayers", *Langmuir*, **2019**, 35(6), 2153-2163.
- [96] Mayrhofer, L., Moras, G., Mulakaluri, N., Rajagopalan, S., Stevens, P. A., Moseler, M., "Fluorine-terminated diamond surfaces as dense dipole lattices: The electrostatic origin of polar hydrophobicity", *J Am Chem Soc*, **2016**, 138(12), 4018-4028.
- [97] Stachurski, C. D., et al., "Utilizing Toray paper as a metal-free, high surface area electrode for Photosystem I-driven mediated electron transfer", *Energy Technology*, **2023**, 11(4).
- [98] Sun, Z., Zhang, H., Wei, X., Du, R., Hu, X., "Fabrication and electrochemical properties of a SnO₂-Sb anode doped with Ni-Nd for phenol oxidation", *J Electrochem Soc*, **2015**, 162(9), H590-H596.
- [99] Zhang, Z., et al., "Construction of the multi-layer TiO₂-NTs/Sb-SnO₂/PbO₂ electrode for the highly efficient and selective oxidation of ammonia in aqueous solution: Characterization, performance and mechanism", *J Environ Chem Eng*, **2023**, 11(3), 109834.
- [100] Wang, S., Xu, H., Yao, P., Chen, X., "Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂-Sb₂O₅ anodes for Cl₂ evolution from seawater", *Electrochemistry*, **2012**, 80(7), 507-511.
- [101] Pouladvand, I., Asl, S. K., Hoseini, M. G., Rezvani, M., "Characterization and electrochemical behavior of Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂-SnO₂ anodes prepared by sol-gel process", *J Solgel Sci Technol*, **2019**, 89(2), 553-561.
- [102] Aguilar, Z. G., Coreño, O., Salazar, M., Sirés, I., Brillas, E., Nava, J. L., "Ti|Ir-Sn-Sb oxide anode: Service life and role of the acid sites content during water oxidation to hydroxyl radicals", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2018**, 820, 82-88.
- [103] Chen, S., Zheng, Y., Wang, S., Chen, X., "Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for chlorine evolution from seawater", *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 172(1), 47-51.
- [104] Li, P., Zhang, G., Chen, X., Zhang, Y., Tang, Y., "Constructing stake structured TiO₂-NTs/Sb-doped SnO₂ electrode simultaneously with high electrocatalytic and photocatalytic performance for complete mineralization of refractory aromatic acid", *Journal of Physical Chemistry C*, **2009**, 113(6), 2375-2383.
- [105] Treviño-Reséndez, J., Medel, A., Cárdenas, J., Meas, Y., "Electrooxidation using SnO₂-RuO₂-IrO₂|Ti and IrO₂-Ta₂O₅|Ti anodes as tertiary treatment of oil refinery effluent", *Applied Research*, **2024**, 3(3).
- [106] Dogan, A. D., Kara, N., Caglak, A., Sari Erkan, H., "Improving paper mill effluent treatment: A hybrid approach using electrocoagulation and electrooxidation with oxone", *International Journal of Environmental Science and Technology*, **2024**.

- [107] Zhang, G., Huang, X., Ma, J., Wu, F., Zhou, T., “Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂ anode for electrochemical degradation of pollutants in pharmaceutical wastewater: Optimization and degradation performances”, *Sustainability*, **2021**, 13(1), 1-13.
- [108] Rathinavelu, S., Gummadi, S. N., Nambi, I. M., “Electro-oxidative removal of five antibiotics of different classes and their mixture using Ti/Sb-SnO₂/PbO₂ anode: Kinetics, degradation pathway, and toxicity evaluation”, *Journal of Water Process Engineering*, **2023**, 53, 103859.
- [109] Wu, W., Huang, Z. H., Lim, T. T., “Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water”, *Appl Catal A*, **2014**.
- [110] Dai, Q., Shen, H., Xia, Y., Chen, F., Wang, J., Chen, J., “The application of a novel Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PTFE-La-Ce-β-PbO₂ anode on the degradation of cationic gold yellow X-GL in sono-electrochemical oxidation system”, *Sep Purif Technol*, **2013**, 104, 9-16.
- [111] Juanqin, X., Xiao, Z., Qiang, B., “Modification mechanism of lanthanum doping on Ti/Sb-SnO₂ electrode: Electrochemical analysis”, *Rare Metal Materials and Engineering*, **2018**, 47(8), 2440-2445.
- [112] Ma, J., Wang, T., Zhao, Y., Chang, F., “Fabrication of Ti/SnO₂-Sb electrodes containing RuO₂ interlayer for efficient electrocatalytic oxidation of caprolactam wastewater”, *Int J Electrochem Sci*, **2024**, 19(2), 100460.
- [113] Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., Sanganyado, E., “Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants”, *Science of The Total Environment*, **2018**, 636, 299-313.
- [114] Zinatloo-Ajabshir, S., Salavati-Niasari, M., Sobhani, A., Zinatloo-Ajabshir, Z., “Rare earth zirconate nanostructures: Recent development on preparation and photocatalytic applications”, *J Alloys Compd*, **2018**, 767, 1164-1185.
- [115] Jordens, A., Cheng, Y. P., Waters, K. E., “A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals”, *Miner Eng*, **2013**, 41, 97-114.
- [116] Niu, J., Lin, H., Xu, J., Wu, H., Li, Y., “Electrochemical mineralization of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by Ce-doped modified porous nanocrystalline PbO₂ film electrode”, *Environ Sci Technol*, **2012**, 46(18), 10191-10198.
- [117] You, F., Huang, S., Liu, S., Tao, Y., “Synthesis, structure and VUV luminescent properties of rubidium rare-earth fluorides”, *J Solid State Chem*, **2004**, 177(8), 2777-2782.
- [118] Kotz, R., Stucki, S., Carcer, B., “Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes”, **1991**.
- [119] Dong, H., Fu, Y., Wang, P., Jiang, W., Gao, G., Zhang, X., “Degradation of chloramphenicol by Ti/PbO₂-La anodes and alteration in bacterial community and antibiotics resistance genes”, *Environmental Pollution*, **2022**, 301, 119031.

- [120] Xu, L., et al., “Electrochemical degradation of tris(2-chloroethyl) phosphate by metal-oxide-coated Ti anodes: Kinetics, toxicity and mechanism”, *Sep Purif Technol*, **2021**, 265, 118489.
- [121] Lin, H., et al., “Highly efficient and mild electrochemical mineralization of long-chain perfluorocarboxylic acids (C9-C10) by Ti/SnO₂-Sb-Ce, Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂, and Ti/BDD electrodes”, *Environ Sci Technol*, **2013**, 47(22), 13039-13046.
- [122] Zhu, F. L., Meng, Y. S., Huang, X. Y., “Electro-catalytic degradation properties of Ti/SnO₂-Sb electrodes doped with different rare earths”, *Rare Metals*, **2016**, 35(5), 412-418.
- [123] Weng, M., Yu, X., “Electrochemical oxidation of para-aminophenol with rare earth doped lead dioxide electrodes: Kinetics modeling and mechanism”, *Front Chem*, **2019**, 7.
- [124] Sun, Z., Gan, L., Liu, Y., Liu, Q., Gao, Q., Ni, Y., “Electrochemical oxidation of methylene blue from high salinity dyeing wastewater by a novel reduced graphene oxide and La co-modified PbO₂ electrode”, *Desalination*, **2025**, 600, 118464.
- [125] Lv, H., et al., “Self-assembled RuO₂@IrO_x core-shell nanocomposite as high efficient anode catalyst for PEM water electrolyzer”, *Appl Surf Sci*, **2020**, 514, 145943.
- [126] Chen, Y., Li, F., Dong, X., Guo, D., Huang, Y., Li, S., “Construction of rGO@Ti/SnO₂-Sb composite electrode for electrochemical degradation of fluoroquinolone antibiotic”, *J Alloys Compd*, **2021**, 869, 159258.
- [127] Liu, H., Liu, Y., Sun, H., Du, H., Wang, L., “Unveiling antimony oxides crucial role on electrocatalytic activity evolution of Sb-SnO₂ catalysts during organic pollutants oxidation”, *Appl Catal B*, **2025**, 366, 125032.

ÖZGEÇMİŞ

Dilara Öztürk 2017 yılında İstanbul Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2018 Ocak ayında yüksek lisans eğitimine İstanbul Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği, Bilimi ve Yönetimi programında başladı. Yüksek lisans tezi olarak biyopolimer üretiminde çalıştı. 2020 yılı Şubat ayında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2020 yılı eylül ayında doktora eğitimine yine Gebze Teknik Üniversitesi'nde başladı ve elektrooksidasyon konusuna geçiş yaptı. Doktora eğitimi süresince yoğunlukla elektrooksidasyon konusunda proje ve yayınlarda yer aldı. Eğitim süresi içerisinde 8 adet SCI makale ve pek çok ulusal/uluslararası bildiri ve projede yer aldı.



TEZ METNİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR

Öztürk, D., Akyol, A., Kara, S., Dimoglo, A., “The degradation of 1, 4 acetaminophen by electrocatalytic oxidation process and investigation the by-products of the system.” *Chemical Engineering Research and Design*, **2023**, 200, 146-156.

