İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(3-METİLTİYOFEN) İLETKEN POLİMERİ ÜZERİNE DİSPERS EDİLMİŞ PLATİN-ESASLI KATALİZÖRLER ÜZERİNDE METANOL OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Sevgi KARTAL

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

HAZİRAN 2002

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİ(3-METİLTİYOFEN) İLETKEN POLİMERİ ÜZERİNE DİSPERS EDİLMİŞ PLATİN-ESASLI KATALİZÖRLER ÜZERİNDE METANOL OKSİDASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Sevgi KARTAL
(509981041)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Mayıs 2002
Tezin Savunulduğu Tarih : 3 Haziran 2002

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. Figen KADIRGAN**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Önder PEKCAN (İTÜ)**
	Doç.Dr. Huceste ÇATALGİL GİZ (İTÜ)

HAZİRAN 2002

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana her türlü olanağı sağlayan, ilgisini ve desteğini esirgemeyen, her konuda yardımcı olan ve beni yönlendiren hocam, Sayın Prof.Dr. Figen KADIRGAN 'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve bilgilerinden her zaman yararlandığım hocam, Sayın Doç.Dr. İpek BECERİK 'e, bu çalışmanın gerçekleşebilmesi için sağladıkları maddi katkılardan dolayı İTÜ Araştırma Fon Saymanlığı'na ve İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü 'ne, tezin bilgisayar yazılımındaki yardımlarından dolayı Araş.Gör. Fevzi Çakmak CEBECİ'ye ve bu günlere gelmemde ki en büyük pay sahibi olan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca tezimin hazırlanması sırasında gösterdiği hoşgörü ve destekten dolayı eşim Yrd.Doç.Dr.Orhan GÜNEY'e çok teşekkür ederim.

Haziran, 2002 Sevgi KARTAL GÜNEY

İÇİNDEKİLER **Sayfa**

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **x**
SUMMARY **xii**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI **3**

2.1.İletken Polimerler 3
2.2.Politiyofenlerin Sentezi 4
2.2.1.Kimyasal Sentez 4
2.2.2.Elektrokimyasal Sentez 5
2.2.2.1.Katodik Yöntem 5
2.2.2.2.Anodik Yöntem 5
2.2.3.Elektropolimerizasyon Mekanizması 6
2.2.4.Elektrosentez Koşullarının Etkisi 7
2.2.4.1 Çözücü Etkisi 7
2.2.4.2 Sıcaklık Etkisi 8
2.2.4.3 Elektrot Malzemesinin Etkisi 8
2.2.4.4 Elektriksel Koşulların Etkisi 9
2.2.4.5 Monomer Konsantrasyonu Etkisi 10
2.3. Politiyofenlerin Kullanımı 10
2.3.1.Doplanmış Halin Kullanımı 10
2.3.2. Doplanmamış Halin Kullanımı 11
2.3.2.1.Elektronik Cihazlar 11
2.3.2.2.Lineer Olmayan Optikler 11
2.3.3.Elektrokimyasal Kullanım 12
2.3.3.1.Enerji Depolanması 12
2.3.3.2.Elektrokromik Cihazlar 12
2.3.3.3.Elektrokromik Sensörler ve Modifiye Elektrotlar 13
2.4. Metanolün Elektrokimyasal Oksidasyonu 13

3. DENEYSEL YÖNTEM VE KOŞULLAR **15**

3.1.Deneysel Yöntemler 15
3.2.Elektrokimyasal Hücre 15
3.2.1 Çalışma Elektrodu 16
3.2.2.Yardımcı Elektrot 16
3.2.3.Referans Elektrot 16
3.3.Çalışma Koşulları 17

3.3.1.Kullanılan Kimyasal Malzemeler 17
3.3.2.Çalışma Elektrodunun Hazırlanması 17
3.3.3.PMT'nin Elektrokimyasal Sentezi 19
3.3.4.PMT Film Üzerine Platin-Esaslı Katalizörlerin Depolanması 19

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME 20

4.1.PMT Film Oluşumunun İncelenmesi 20
4.2 Platin Depolanmış PMT Elektrot Üzerinde Metanol Oksidasyonu 23
4.3 Platin-Rutenyum Depolanmış PMT Elektrot Üzerinde Metanol Oksidasyonu 26
4.4.Platin-Rutenyum-Tungsten3-Oksit Depolanmış PMT Elektrot Üzerinde Metanol Oksidasyonu 28
4.5 Potansiyel Tarama Etkisinin İncelenmesi 30
4.5.1 PMT/Pt Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Etkisi 30
4.5.2 PMT/Pt-Ru Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Etkisi 32
4.5.3 PMT/Pt-Ru-WO_3 Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Etkisi 33
4.6 Potansiyel Tarama Hızının Etkisi 35
4.6.1 PMT/Pt Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi 35
4.6.2 PMT/Pt-Ru Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi 37
4.6.3 PMT/Pt-Ru-WO_3 Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi 39
4.6.4.Tarama Hızının Metanolün Başlangıç Oksidasyon Potansiyeline Etkisi 41

SONUÇLAR VE TARTIŞMA 43

KAYNAKLAR 45

ÖZGEÇMİŞ 48

KISALTMALAR

MT	: 3-Metiltiyofen
PMT	: Poli(3-metiltiyofen)
İP	: İletken Polimer
PT	: Politiyofen
PAT	: Poli(3-alkiltiyofen)
PBT	: Poli(bitiyofen)
PVC	: Poli(vinilklorür)
PC	: Propilen Karbonat
TBAP	: Tetrabutilamonyumperklorat

TABLO LİSTESİ

Tablo No	Açıklama	Sayfa No
Tablo 4.1.	PMT/Pt elektrotlarının, farklı depolama yüklerinde metanol oksidasyonuna ait anodik ve katodik akım yoğunlukları	26
Tablo 4.2.	PMT/Pt için farkı potansiyellerde i_p'nin $\nu^{1/2}$ ile değişimini veren doğruların eğimleri	37
Tablo 4.3.	PMT/Pt-Ru için farkı potansiyellerde i_p'nin $\nu^{1/2}$ ile değişimini veren doğruların eğimleri	39
Tablo 4.4.	PMT/Pt-Ru-WO_3 için farkı potansiyellerde i_p'nin $\nu^{1/2}$ ile değişimini veren doğruların eğimleri	40

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No	Açıklama	Sayfa No
Şekil 2.1	(CH_x) (a) ve poli(heterosiklik) (b) yapılar	4
Şekil 2.2	3-Metiltiyofenin Elektropolimerizasyon Mekanizması	7
Şekil 3.1	Platinin standart voltamogramı, 0.5 M $HClO_4$, v=50 $mV.s^{-1}$.	18
Şekil 4.1	Platin elektrot üzerine MT'nin döngülü yöntem ile elektropolimerizasyonu. Elektrolit: PC içerisinde 0.05M MT ve 0.1M TBAP.v=50 $mV.s^{-1}$	20
Şekil 4.2	Platin elektrot üzerinde MT'nin krono potansiyometrik yöntem ile elektropolimerizasyonu. Elektrolit: PC içerisinde 0.05M MT ve 0.1M TBAP. T= 10 dk., I= 1 $mA.cm^{-2}$	21
Şekil 4.3	PMT filminin (a) 0.5 M $HClO_4$ ve (b) 1 M Metanol + 0.5 M $HClO_4$ içindeki döngülü voltomogramları. v= 50 $mV.s^{-1}$	22
Şekil 4.4	PMT filmi üzerine platin dispersiyonu. Depolama koşulları: $6.6.10^{-5}$ M H_2PtCl_6 + 0.5 M HCl, Q = 0.2 C, depolama potansiyeli = -0.3 V	23
Şekil 4.5	PMT/Pt (Q = 0.5 C) elektrodu ile gerçekleştirilen metanol oksidasyonunda akım yoğunluğunun konsantrasyon ile değişimi	24
Şekil 4.6	Farklı miktarlarda (a:0.2, b:0.4, c:0.6, d:0.8 C) platin depolanmış PMT/Pt elektrotlar üzerinde metanolün elektrooksidasyon voltamogramları. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, v = 50 $mV.s^{-1}$	25
Şekil 4.7	Farklı depolama yüklerinde (a:0.2, b:0.4, c:0.6, d:0.8 C) hazırlanan PMT/Pt elektrotlar üzerinde metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık akım yoğunluğunun değişimi	25
Şekil 4.8	Farklı depolama yüklerinde (a=0.17, b=0.3, c=0.48, d=0.6, e:0.8 C) PMT/Pt-Ru elektrot üzerinde metanol oksidasyonu voltamogramları. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, v = 50 $mV.s^{-1}$	27
Şekil 4.9	Farklı depolama yüklerinde (a:0.17, b:0.3, c:0.48, d:0.6,	27

e:0.8 C) hazırlanan PMT/Pt-Ru elektrotlar üzerinde metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık akım yoğunluğunun değişimi

Şekil 4.10 Farklı depolama yüklerinde (a:0.2, b:0.4, c:0.6, d=0.8, e:1 C) hazırlanmış PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrot üzerinde metanol oksidasyonu voltamogramları. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν = 50 $mV.s^{-1}$ 28

Şekil 4.11 Farklı depolama yüklerinde (a:0.2, b:0.4, c:0.6, d:0.8, e:1 C) hazırlanmış PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrotlar üzerinde metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık akım yoğunluğunun değişimi 29

Şekil 4.12 Metanol oksidasyonu için depolama yüküne karşı pik akım yoğunlukları.(a) PMT/Pt; (b) PMT/Pt-Ru; (c) PMT/Pt-Ru-WO_3. Elektrolit: 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH. 29

Şekil.4.13 PMT/Pt elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda pozitif tarama etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν = 50 $mV.s^{-1}$ 30

Şekil.4.14 PMT/Pt elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda negatif tarama etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν = 50 $mV.s^{-1}$. 31

Şekil.4.15 PMT/Pt-Ru elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda pozitif tarama etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν = 50 $mV.s^{-1}$ 32

Şekil.4.16 PMT/Pt-Ru elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda negatif tarama etkisi. 1M Metanol , 0.5 M $HClO_4$, ν = 50 $mV.s^{-1}$ 33

Şekil.4.17 PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda pozitif tarama etkisi. 1M Metanol , 0.5 M $HClO_4$, ν = 50 $mV.s^{-1}$ 34

Şekil.4.18 PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda negatif tarama etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν = 50 $mV.s^{-1}$ 34

Şekil 4.19 PMT/Pt (Q= 0.5 C) elektrodu üzerinde metanolün elektrooksidasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν= 5, 10, 25, 50, 75, 100 $mV.s^{-1}$(1-6) 35

Şekil 4.20 PMT/Pt için pik akım yoğunluklarının, A(a) ve B(b) tarama hızının karekökü ile değişimi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH 36

Şekil 4.21 PMT/Pt-Ru elektrodunda potansiyel tarama hızının 1 M metanolün elektrooksidasyonuna etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 37

Q=0.5 C, *v*= 5, 15, 30, 50, 100, 250 $mV.s^{-1}$ (1-6).

Şekil 4.22 PMT/Pt-Ru için pik akım yoğunluklarının A(a) ve B(b), tarama hızının karekökü ile değişimi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH 38

Şekil 4.23 PMT/Pt-Ru-WO_3(Q=0.5 C) elektrodunda potansiyel tarama hızının 1 M metanolün elektrooksidasyonuna etkisi. 0.5 M $HClO_4$, *v*= 5, 15, 30, 50, 100, 250 $mV.s^{-1}$ (1-6). 39

Şekil 4.24 PMT/Pt-Ru-WO_3 için pik akım yoğunluklarının A(a) ve B(b), tarama hızının karekökü ile değişimi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH 40

Şekil 4.25 PMT/Pt (a), PMT/Pt-Ru (b), PMT/Pt-Ru-WO_3 (c) katalizör sistemlerinin 50 mV.sn-1 lik tarama hızında sergiledikleri akım yoğunluklarının metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeli ile değişimi 41

Şekil 4.26 PMT/Pt-Ru (a), PMT/Pt-Ru-WO_3 (b) katalizör sistemlerinin 250 $mV.sn^{-1}$ lik tarama hızında sergiledikleri akım yoğunluklarının metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeli ile değişimi 42

POLİ(3-METİLTİYOFEN) İLETKEN POLİMERİ ÜZERİNE DİSPERS EDİLMİŞ PLATİN-ESASLI KATALİZÖRLER ÜZERİNDE METANOL OKSİDASYONU

ÖZET

Direkt metanol yakıt pillerinde genellikle oldukça korozif asit elektrolitlerde çalışılır. Bu da elektrot malzemesi olarak oldukça kararlı katalizörlerin ve desteklerin kullanılmasını gerektirir. Metanol oksidasyonu için önemli ölçüde aktivite sergileyen tek kararlı katalizör malzemesi platin olduğu için reaksiyon bölgesinde optimum platin dağılımı ve platin yüklemesine sahip yüksek performanslı elektrotların geliştirilmesine ihtiyaç vardır.

Poli(3-metiltiyofen)(PMT), asit elektrolitlerde kararlı olarak bilinen bir iletken polimerdir. PMT'ler kararlı, elektroaktif ve iletken olmalarının yanısıra iletkenlik kaybına en az uğrayan malzemeler sınıfında ilk sıralarda yer almaktadır.

Bu çalışmanın amacı, PMT iletken desteği üzerine platin ve platin esaslı tanecikleri disperse ederek katalitik sistemler hazırlanarak ve bu elektrotların metanolün elektrooksidasyonundaki katalitik aktivitelerini belirlemektir.

Tez çalışması süresince uygulanan deneysel yöntem ağırlıklı olarak döngülü voltametri olmuştur. Bunun yanısıra kronopotansiyostatik ve kronokulometrik yöntemlerde yardımcı olark kullanılmıştır.

Döngülü voltametri ile birçok deneysel parametreyi çalışmak mümkündür. Örneğin, potansiyel tarama hızı, elekroaktif türlerin konsantrasyonu, elektrolitin pH'ı ve sıcaklık gibi. Böylece reaksiyonun mekanizmasıda belirlenebilir. Tranfer elektron sayısı, transfer katsayısı, reaksiyon sırası ve aktivasyon enerjisi.

Çalışmanın ilk kısmında platin elektro üzerinde döngülü voltametri ve krono potansiyometrik yöntemlerle PMT filmler metanol oksidasyonunda herhangi bir katalitik aktivite göstermediğinden, katalitik yüzeyler elde etmek için ileri modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir.

PMT filmler yüzeylerine platin, platin-rutenyum ve platin-rutenyum-tungsten oksit mikrotanecikleri dispers edilerek modifiye edilmiştir. Mikropartiküller PMT filmlerin üzerine kronokulometrik yöntemle depolanmıştır.

Çalışmaının ikinci kısmında üzerine platin, platin-rutenyum ve platin-rutenyum-tungsten oksit dispers edilmiş PMT filmlerin metanolün elektrooksidasyonu incelenmiştir. Modifiye edilmiş PMT filmlerin metanol elektrooksidasyonunda elektroaktivite gösterdiği görülmüştür.

Metanol oksidasyonunda, pozitif ve negatif taramalar sırasında elde edilen voltamogramlar farklı şidderlerde olmaları nedeniyle üst üste çakışmazlar. Fakat pik

potansiyellerindeki kayma önemlidir. Çünkü güçlü bir şekilde kemisorbe olmuş zehirleyici türlerinplatin ve platin esaslı modifiye polimer elektrodun yüzeyinde oluşmadığını gösterir. Bunun anlamı; çalışmada uygulanan depolama koşullarının, katalizör yüzeyinde kemisorbe türlerin oluşması ve böylece aktif bölgelerin bloke olmasını önlemesidir.

METHANOL OXIDATION ON PLATINUM-BASED CATALYSTS DISPERSED ON POLY(3-METHYL)THIOPHENE CONDUCTING POLYMER

SUMMARY

The direct methanol fuel cell is usually operated in highly corrosive acid electrolytes. This requires the use of highly stable catalysts and supports as electrode materials. Since platinum is the only stable catalyst material that shows a significant amount of activity for methanol oxidation, there is a need to develope high performance electrode with the optimum platinum loading and distribution of platinum at location of the reaction.

An electronically conducting polymer that is known to be stable in acid electrolytes is poly(3-methylthiophene)(PMT). PMT occupies an original position in the growing class of conjugated electroactive polymers. As a matter of fact , in addition to their stability , electroactivity , and conductivity , PMT represents an almost unique class of materials in which structural versatility is associated with a moderate lost of conductivity.

The aim of the present work is to prepare catalytic systems using PMT as a conducting support for dispersion of platinum and platinum-based particles, and to determine the catalytic activity of these electrodes for electrooxidation of methanol.

Through out of this thesis, the experimental technique generally employed is cyclic volammetry. Besides this, chrono potentiostatic and chrono cluometric methods were also used as auxiliary techniques..

It is possible to study the different experimental parameters such as potential sweep rate, concentration of electroactive species, pH of electrolyte and temperature by using cyclic voltammetry. Hence, it is also posible to determine the mechanism of the reaction i.e. the number of exchange electrons ,transfer coefficent, reaction order and activation energy.

In the first part of the experiment, PMT films were formed on plate platinum electrode by cyclic voltammetry, and chrono potentiometry methods. Since PMT films did not exhibit any catalytic activity towards oxidation of methanol, further modification was carried out to obtained catalytic surfaces. PMT films were modified by dispersing platinum, platinum-ruthenium and platinum-ruthenium-tungsten oxide microparticles on the surface. Microparticules were deposited onto PMT films by chrono coulometry method.

In the second part of the study; electrooxidation of methanol was studied on platinum, platinum-ruthenium and platinum-ruthenium-tungsten oxide dispersed on PMT films. It was found that modified PMT films were electroactive towords electrooxidation of methanol.

In oxidaiton of methanol, voltammograms obtained during the positive and negative sweeps are not superimposed because of the different intensities. But the shift of the peak potentials is not significant. Because strongly chemisorbed poisoning species are not formed to any extent on platinum modified polymer electrode. This means that strongly chemisorbed species required and arrengement of active sides on the catalyst surfaces which is not provided by the platinum deposition conditions applied in this work.

Finally, it was found that PMT films could be used as a convenient conducting support for the dispersion of platinum-based particles for oxidation of methanol. The electroactivity of catalytic system depends on the deposited amount of the platinum and platinum-based particles ratios. Moreover; current densities which were obtained with modified PMT electrodes for methanol oxidation in acidic media were much higher than those of the bulk platinum.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Yakıt pilleri konusunda 30 yıldan beri sürdürülen araştırmaların amacı, direkt metanol yakıt pillerinin (DMFC, Direct Methanol Fuel Cell) geliştirilmesine yönelik olmuştur. Temeli, proton değiştirici membranlı yakıt pili (PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) teknolojisine dayanan DMFC, özellikle elektrikli araçlar gibi birçok uygulamada gelecek vaadetmektedir. Bunun nedeni; metanolün kolay saklanabilen, kolay kontrol altında tutulabilen ve petrol, doğalgaz ya da kömür gibi eneji kaynaklarından kolaylıkla üretilebilen bir sıvı yakıt olmasıdır. Bu yüzden metanol kolayca ve ucuz olarak elde edilebilir. Dahası, DMFC düşük sıcaklıklarda (100 °C civarı) ve yakıt sürecine gerek duymaksızın çalışabilmektedir.

DMFC geliştirilmesine yönelik yapılan tüm çalışmalara rağmen hâla verimini ve güç yoğunluğunu azaltan problemler vardır. Metanol/oksijen yakıt pilinin tersinir hücre potansiyeli (1.21 V), hidrojen/oksijen yakıt pilinin tersinir hücre potansiyeline (1.23 V) çok yakındır. Fakat çalışma koşulları altında, metanol/oksijen yakıt pilinin çıkış voltajı iki ana problem nedeniyle çok daha düşüktür (yaklaşık 0.5-0.6 V). Bu problemlerden ilki; metanolün membrandan sızmasıdır. Bu sızma oksijen katot ta karışım potansiyeline sebep olur ve bu da katot potansiyelini azaltır. İkincisi ise; anottaki metanol oksidasyonu kinetiğinin nisbeten yavaş olması ve bunun da yüksek aşırı gerilim oluşumuna sebebiyet vermesidir.

Metanolün elektro-oksidasyonu üzerinde 30 yılı aşkın bir süredir yapılan çalışmalarda en verimli katalizörler platin esaslı olmuştur. Bu değerli metalin, metanolün parçalanma adsorbsiyonunu kayda değer bir hızda aktiflediği bilinmektedir. Fakat asıl problem; platin kullanılarak gerçekleştirilen metanol oksidasyonunun kendi kendini zehirleyen bir reaksiyon olmasıdır. Bunun nedeni de; metanolün kemisorbsiyonu ile üretilen karbon monoksidin (CO_{ADS}) platin yüzeyinde kuvvetli adsorplanmasıdır. Bu da, katalizör yüzeyini bloke ederek önemli bir anodik aşırı gerilime yol açar. Bu yüzden hücre çıkış voltajı düşer ve DMFC' nin güç yoğunluğu azalır.

Bu nedenle metanol oksidasyonunun akım yoğunluğunu yükseltmek için kullanılan elektrotların yüzeyi modifiye edilir. Bu amaçla ya platin-esaslı alaşımlar yada farklı metal adatomları (kalay, bakır, kadmiyum v.b.) ile modifiye edilmiş platin elektrotlar gibi bimetalik katalizlerin kullanımı iyi bir çözümdür. Platin elektrodun performansını arttırmak için diğer bir yol da; uygun iletken destek yüzey üzerine küçük parçacıklar halinde katalizlerin dispersiyonu ile aktif yüzey alanının arttırılmasıdır. Bu tip prosedürlerde sadece bir kaç $mg.cm^2$ miktarlarda değerli metali kullanmak yeterli olmaktadır.

1970 lerin ortalarından beri, platin üzerinde metanolün elektrooksidasyonunu geliştirmek için, platin üzerine ikinci bir metal ilave ederek katalizör yüzeyinin modifikasyonu araştırılmaktadır. Bu araştırmaların sonucunda; Platin-rutenyum ikili metalik katalizörü, metanol oksidasyonu için en iyi elektrokatalizör olarak kabul edilmiştir. Rutenyumun, platin bölgeleri etrafında düşük potansiyellerde oksit yapılı türler oluşmasını sağlayarak, adsorblanmış karbon monoksitlerin oksidasyonu için ilave aktif siteler meydana gelmesini sağladığına inanılmaktadır.

Yapılan çalışmanın amacı; metanol elektrooksidasyonunda kullanılmak üzere ,son yıllarda birçok kullanım alanı bulan, iletken polimerlerin bir üyesi olan PMT'nin iletken yüzey olarak kullanımı için gerekli olan parametreleri belirlemektir. PMT filmler, platin elektrot üzerinde, 3-metiltiyofen monomerlerinin elektrokimyasal oksidasyonu ile hazırlanmıştır

Elde edilen PMT iletken polimer yüzeyi üzerine elektrokimyasal depolama yöntemi kullanılarak metal taneciklerinin katılması ile elektroaktif elektrotlar hazırlanmış ve metanol molekülünün elektrooksidasyonunda ki katalitik aktivitesi incelenmiştir.

Çalışmada voltametrik yöntemler kullanılmıştır. Metanol oksidasyonu, depolama yükünün fonksiyonu olarak incelenmiştir. Metanolün elde edilen katalizör sistemleri üzerindeki oksidasyon kinetiğini belirlemek amacı ile potansiyel tarama hızı, pozitif ve negatif tarama etkisi incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1. İletken Polimerler

Son birkaç on yıl içersinde, organik ve inorganik yarı iletkenler gibi iki sınıf malzeme üzerine gittikçe büyüyen bir önem göze çarpmaktadır. Organik polimerlerin korrozyona karşı dirençleri, işlenebilirlikleri ve ağırlıklarının hafifletilmesi birçok uygulamalarda malzemelerin değiştirilmesine ve yeni orjinal malzemelerin yaratılmasına yol açmıştır.

İletken polimerler (İP) yapı ve fizikokimyasal özellikleri bakımından hala birçok bellibaşlı problemler ortaya çıkarmasına rağmen, antistatik kaplama gibi bulk kullanımlardan, organik elektronik bileşenli veya seçiciliği değiştirilmiş elektrodlar ve algılayıcılar gibi karmaşik moleküler cihazlara kadar yaygınlaşan birçok potansiyeldeki teknolojik uygulamalar açısından İP lerin kullanımı geniş çapta araştırılmaktadır.

İP'lerin modern alanı 1970 lerin sonlarında başlamıştır. Bu tarihlerde Heeger ve MacDiarmid, Shirakawa metodu ile sentezlenmiş olan poliasetilenin(CH_x) Oksidadif yük tarnsfer doplanmasına[1] bağlı olarak iletkenliğinin 12 kat arttığını keşfettiler. İPlerin asıl yapısal karakteristikleri çok sayıda tekrar eden monomer birimlerinin üzerinde uzayan π konjuge sisteminden gelir. Bu karakteristik özellik zincir yönü boyunca gittikçe artan iletkenliğin yüksek bir anizotropisine sahip az boyutlu malzemenin oluşmasına yol açar. (CH_x) bu sınıfın en basit örneğidir ve pratik uygulamalara büyük oranda engel oluşturan çevresel kararsızlıklara rağmen, (CH_x) İPlerin orijinal örneği olarak kalmakta ve hala birçok teorik ve deneysel çalışmalara konu olmaktadır.

Poli(heterosiklikler)(Şekil-1a), cis(CH_x) (Şekil-1b) lerin yapı benzerindeki bir sp^2p_x karbon zincirinin heteroatom tarafından kararlı kılındığı bir şekil olarak gösterilebilirler.



(a) (b)

Şekil 2.1. Cis(CH_x) (a) ve poli(heterosiklik) (b) yapılar

İP ler, (CH_x) den şu şekilde farklıdır: Birincisi İP ler daha yüksek çevresel kararlılığa sahiptir. İkincisi; İP lerin monomer yapısının işlenmesi ile bunların elektronik ve elektrokimyasal özelliklerinin ayarlanmasına olanak tanıyan çok yönlü yapıları vardır. Elektrokimyasal polimerizasyon, tiyofen, [2] , furan, indol, karbazol, azulen ve benzen [3] gibi diğer aromatik bileşiklerin kullanılması ile hızlı bir şekilde genişlemiştir.

Birçok İP ler arasında Poli(tiyofen)(PT) kısa bir sürede ilgi konusu olmuştur. PT lerin yapısal olarak çok yönlü olmaları ile birlikte hem doplanmış hemde doplanmamış hallerinin çevre faktörlerine karşı yüksek oranda kararlı olmaları, elektrot malzemeleri ve organik yarıiletkenler gibi uygulamaları amaçlayan gelişmelere öncülük etmiştir.

2.2 Poli(tiyofenlerin) Sentezi

Tiyofen türevlerinden polimerik malzeme elde edilmesi uzun zamandan beri bilinmesine ragmen, PT leri elde etme koşullarını optimizasyonunu amaçlayan yoğun araştırmaların başlaması ile birlikte, 1980 lerin başında İP lere karşı geniş çapta bir ilgi ortaya çıkmıştır. PT ler kimyasal ve elektrokimyasal sentez olmak üzere iki yolla elde edilmektedirler.

2.2.1. Kimyasal Sentez

Tiyofen oligomerleri birçok yöntemle elde edilmektedir ve bu yöntemlerin bazıları polimerlerin hazırlanması yönünde genelleştirilebilir. Sırasıyla 2,2'-bipridinnikel klorür ve nikel asetilasetonat ın katalizör olarak kullanılmasıyla 2,5-bibromotiyofenin polikondenzasyonu iki araştırma grubu tarafından 1981 yılında hemen hemen aynı zamanda rapor edilmiştir [4,5] Bu çalışmalarda, kloroformda çözünen oligomerik materyalin %20-30 unu içeren toz halinde polimerler elde edilmiştir. Çözünmeyen kısımlar doplamadan sonra PT ve PMT için sırasıyla $5x10^{-2}$ ve $4x10^{-1}$ $S.cm^{-1}$ iletkenlik değerleri sergilemiştir. 2,5-diiyodtiyofen'in nikel

katalizörlü Grignard çifti ile elde edilen PT için iletkenlik 14 S cm^{-1} olarak rapor edilmiştir [6]. PT aynı zamanda plazma polimerizasyonu [7] , tiyofen ve bitiyofenin gaz fazında basınç altında AsF_5 kullanarak oksidatif polimerizasyonu ile hazırlanmıştır [8]. Başlangıç malzemesi olarak tiyofenin kullanılaması ile en yüksek iletkenlik olarak $2x10^{-2}$ $S.cm^{-1}$ değeri elde edilmiştir. Başlangıç olarak poliprolün hazırlanması için önerilen sıvı fazda oksidatif polimerizasyon PT lere de uyarlanmıştır [9] .

Tiyofen yada 3-metil tiyofenin çok az miktarda bitiyofen varlığında ferrik perklorat içinde direkt oksidasyonuyla PT ve PMT yeni bir yöntem ile sentezlenmiştir. Elde edilen PMT, 2,5-dihalo-3-metiltiyofenin klasik polikondenzasyon yöntemi ile elde edilen PMT ye göre daha yüksek elektriksel iletkenlik göstermiştir (30 $S.cm^{-1}$) [10].

2.2.2 Elektrokimyasal Sentez

Yapıları tanımlanmış İP ve PT filmlerin hazırlanmasında kimyasal sentezler en uygun metotlar olmasına rağmen, şimdiye kadar en geniş konjugasyona sahip ve en iletken PT filmler elektrokimyasal polimerizasyon ile hazırlanmıştır. Elektropolimerizasyon katodik ve anodik yöntem olmak üzere iki değişik şekilde yapılabilir.

2.2.2.1 Katodik Yöntem

PT filmler, monomerin oksidatif anodik elektropolimerizasyonunun yanı sıra, katodik yol olan asetonitril içinde (2-bromo-5-tienil)trifenilnikel bromür kompleksinin elektro-redüksiyonu ile de hazırlanabilir. Başlangıçta poli(p-fenilen) nin sentezi için önerilen bu metod, PT ye uyarlanmıştır [11].

Bu metodun asıl sakıncası polimerin nötral yalıtkan halde üretilmesidir. Bu da elektrodun hızlı bir şekilde pasivasyonuna ve ulaşılabilen film kalınlığının 100 nm ile sınırlı kalmasına yol açar. Diğer taraftan bu teknik, küçük band genişliğine sahip yarıiletkenlere ve anodik korozyona maruz kalan elektrot malzemelerine uygulanabilme avantajı sağlar [12].

2.2.2.2. Anodik Yöntem

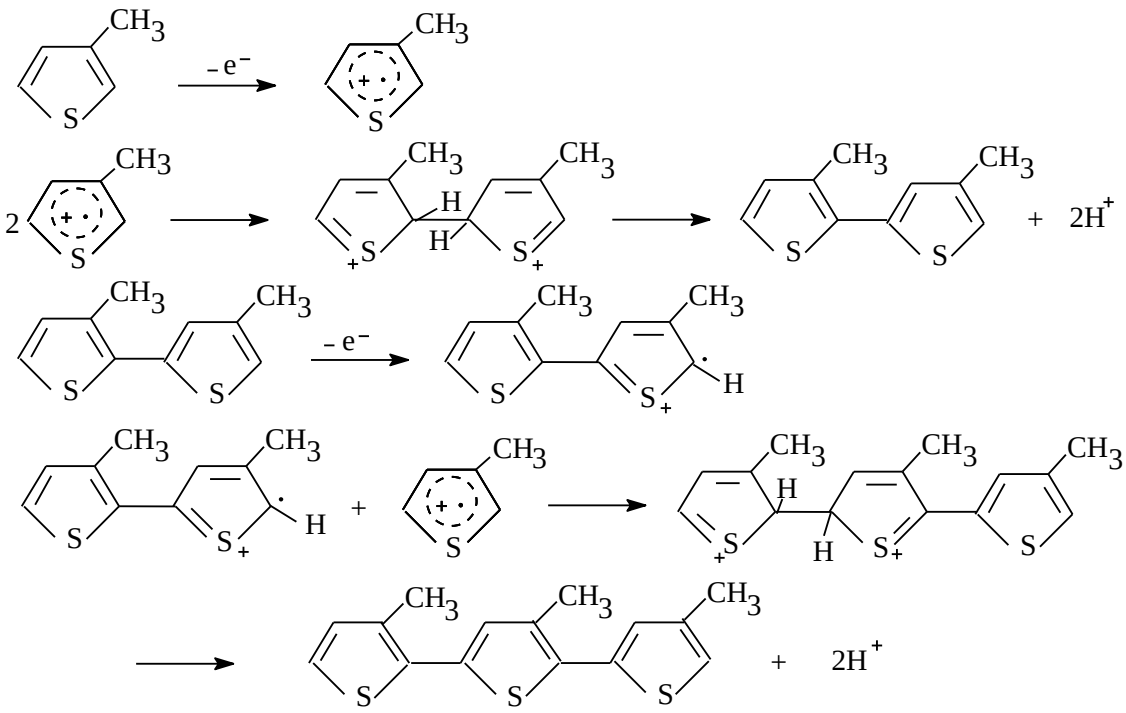
İletken poly(heterosiklilerin) kimyasal ve elektrokimyasal sentezleri ile karşılaştırıldığında, monomerin anodik elektropolimerizasyonu birçok belirgin

avantajlar sağlar. Bunlar; katalizörün olmayışı, doplanmış iletken polimerlerin elektot üzerinde direkt olarak oluşturulması (Bu elektrokimyasal uygulamalar için dikkate değer ilgi oluşturmaktadır), depolama yükü tarafından film kalınlığının kolay kontrolü, ve elektrokimyasal veya spektroskopik teknikler yardımı ile polimerin veya çogalma prosesinin ilk olarak in situ karakterizasyonunun gerçekleşmesini mümkün kılmıştır.

2.2.3 Elektropolimerizasyon Mekanizması

PMT İletken polimerin elektrokimyasal oluşumu nükleasyon ve faz-büyümesi yolu ile ilerler. Bu her nekadar metalin elektrokimyasal depolanmasına benzese de asıl farklılık şudur; başlangıçta anot yüzeyinde nötral monomerin oksidasyonu ile yüklü türlerin üretilmesi gerekmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonu n değerinin 2.07-2.5 Faraday/mol aralığında olduğu elektrokimyasal sitokiyometri ile ilerler. [13]. Monomerin oksidasyonu 2 elektron/molekül gerektirirken, yükün fazlası tersinir bir oksidasyona yada polimerin doplanmasına yol açar. Şekil-2.2. de tiyofenin elektrokimyasal elektropolimerizasyon mekanizması verilmiştir [14,15].

Şekil 2.2 heterosikliklerin elektropolimerizasyonu olarak bilinen reaksiyona benzer mekanizmayı simgelemektedir[16,17]. İlk elektrokimyasal adım monomerin oksidasyonu sonucunda radikal katyonun oluşmasıdır. Elektron-transfer reaksiyonu monomerin çözeltiden diffizyonuna göre çok daha hızlı olduğu için, elektrot yakınında sürekli olarak yüksek konsantrasyonda radikallerin oluşması gerçekleşmektedir. İkinci adım, iki radikalin dehidro dimer dikatyonunu oluşturmak üzere birleşmesini içerir. Bu da iki proton kaybı ve yeniden aromatikleşmeden sonra bir dimer oluşmasına yol açar. Uygulanan potansiyelden dolayı, monomerden daha kolay okside olan dimer, radikal şekle dönüşür ve bir monomerik radikal ile birleşir. Elektrolitik ortam içinde oligomer çözünmez oluncaya ve elektrot yüzeyinde birikene kadar aynı adımlar tekrarlanır.



Şekil 2.2. 3-Metiltiyofenin Elektropolimerizasyon Mekanizması

2.2.4 Elektrosentez Koşullarının Etkisi

Metiltiyofenin elektropolymerizasyonu çözücü, monomer konsantrasyonu, sıcaklık, hücre geometrisi, elektrotların çeşidi ve şekli ve uygulanan elektriksel koşullar gibi birçok deneysel değişkene bağlıdır. Bu parametrelerin çeşitliliği ve elektropolimerizasyonun kompleks bir yol olması nedeni ile elektro sentez koşulları polimerin yapısını ve özelliklerini geniş ölçüde belirler.

2.2.4.1 Çözücü Etkisi

Elektrolitik ortamdaki çözücünün PT filmin yapısı ve özellikleri üzerinde güçlü bir etkisi vardır. Çözücü hem elektrolitik ortamın iyonik iletkenliğini sağlamak için yüksek dielektrik sabitine sahip olmalı hem de tiyofen halkasının okside olabilmesi için gerekli yüksek potansiyellerde parçalanmaya karşı iyi bir elektrokimyasal dirence sahip olmalıdır (yaklaşık: 1.4-2.3 V/SCE, sübsitüsyona bağlı olarak). 3-MeT nin sulu ortamdaki elektropolimerizasyonu literatürde bulunmaktadır.

Ancak elde edilen ürün detaylı olarak karakterize edilememiştir [18]. Tersine birçok çalışma şunu göstermiştir; sentez ortamında eser miktarda suyun bulunması elektropolimerizasyon reaksiyonunda [19] ve polimerin konjigasyon uzunluğu ve iletkenliğinde [20] kötü sonuçlara sebep olmuştur. Buda gösteriyor ki; sentez ortamında bulunan su karbonil gruplarının polimer içine katılmasına neden olur [21].

Şimdiye dek elde edilen en iletken PT filmler tamamen yüksek dielektik sabitine ve düşük nükleofiliteye sahip susuz aprotik çözücülerde hazırlanmıştır: Bu çözücüler asetonitril [22] benzonitril [23], nitrobenzen [24] ve propilen karbonattır [25]. Bu çözücüler aynı zamanda elektropolimerizasyonun en yüksek akım verimi ile oluşmasını da sağlar [26].

Asetonitril genellikle toz şeklinde depolanmaya yada iletkenliği PT için 0.02 ve 10 S cm^{-1} ve PMT için 0.1 ve 50 S cm^{-1} arasında olan [27] kırılgan filmlerin oluşmasına neden olur. Benzonitril, nitrobenzen yada propilen karbonat varlığında iletkenliği 100 S cm^{-1} in üzerinde olan sıkı , free-standing PT ve PMT filmlerin elde edildiği görülmüştür [22, 23, 25]. PT filmler genellikle kuvvetli asitlerden türeyen ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , AsF_6^- gibi küçük anyonların lityum yada tetraalkilamonyum katyonları varlığında elektrokimyasal olarak elde edilmiştir [28, 24, 27 ,25]. HSO_4^- ve SO_4^{-2} zayıf iletken polimerlerin oluşmasına neden olur. [22, 29].

Anyonun cinsi, asetonitrilde hazırlanan PT filmin morfolojisini [30] ve elektrokimyasal özelliklerini [31] oldukça etkiler. Asetonitril içinde $CF_3\ SO_3^-$ anyonu varlığında biriken PMT de kısmen kristallenme oluştuğu gözlenmiştir [32]. Pirolden farklı olarak tiyofenin holo yada alkil benzen sülfonatlar veya naftelen sülfonatlar gibi aromatik anyonlar içeren elektrolitlerde elektropolimerizasyonu sonucunda ya hiç polimer oluşumu gözlenmemiş yada düşük doplama seviyesinde ve düşük iletkenliğe sahip küçük polimerler elde edilmiştir. [32, 33].

2.2.4.2 Sıcaklık Etkisi

Elektropolimerizasyon sıcaklığının konjuge sistemin uzunluğunu etkilediği ve böylece 40 ^{0}C de elde edilen filmlerin 5 ^{0}C de elde edilen filmlere göre daha kısa konjugasyona sahip olduğu ve bununda polimerin elektriksel ve optiksel özelliklerini etkilediği kaydedilmiştir. [25, 34]. Polimer sentezinin düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi durumunda, PT filminin mekanik özellikleri ve elektriksel iletkenliği artmıştır [35].

2.2.4.3 Elektrot Malzemesinin Etkisi

Anot malzemesi önemli bir konuma sahiptir. Çünkü malzemenin yüzeyinin fizikokimyasal özellikleri polimer ile elektrot arasındaki bağlanmanın cinsini ve kuvvetini belirler ki bu da hem polarizasyon prosesini hemde sonuç polimerin

özelliklerini etkiler. PT filmler genellikle platin [36,37, 24, 22], altın [38] gibi inert malzemelerin üzerinde yada kalay oksit ve indium kalay oksit (İTO) kaplı cam [39,23,29, 25] gibi optikçe geçirgen eletrotların üzerinde depolanmıştır. Bununla birlikte PT fimler titanyum [40] yada demir [41] gibi çeşitli yüzeylerin üzerine de depolanmıştır. Şimdiye kadar en iletken polimerler bulk koşullarda platin anotlar kullanılarak elde edilmiştir. Bunun nedeni; tiyofenin platin üzerine çok daha yüksek bir verimle adsorplanması ve aynı zamanda platinin daha çok sayıda potansiyelçe aktif kısımlar sunması içermesidir. Böylece yüksek yoğunlukta başlangıç nükleasyon kısımlarının ve daha yoğun ürünlerin oluşmasına sebep olmasıdır [28,37, 42]. Farklı yüzey dirençlerine sahip kalay oksit ve İTO elektrotlar üzerine aynı koşullarda elektrokimyasal olarak depolanmış PMT filmlerinin optik spektrumlarında gözlenen farklılıklar, polimer yapısı üzerinde anot özelliğinin kayda değer etkisinin olduğunu göstermektedir [37].

2.2.4.4 Elektriksel Koşulların Etkisi

Kullanılan elektriksel koşulların, PT filmlerin yapısı ve özellikleri üzerinde önemli etkileri vardır. PT filmler potansiyostatik ve galvonostatik [23-25, 28, 30, 37, 42] koşullarda ve dönüşümlü akım potansiyel taramaları [43] ile yada akım pulsları [42] ile depolanmıştır. Termodinamik açıdan uygulanan koşullar elektriksel parametrelere bağlı olmasına rağmen en homojen en iletken filmler genellikle galvonostatik koşullarda monomerin oksidasyon potansiyelinden 0.5 V daha pozitif potansiyellerde elde edilmiştir. Bu aşırı gerilimin rolü tamamen açığa çıkarılamamıştır. Bununla birlikte, oldukça yüksek iletkenliğe sahip filmler elektropolimerizasyonun başlamasını sağlayan potansiyellerde elde edilmiştir. Bu tip elektropolimerizasyonlar yüksek potansiyelde kısa bir puls ile başlatılmıştır [42]. Bu sonuç başlangıç bir aşırı geriliminin çok sayıda başlangıç nükleasyon kısımlarının birdenbire oluşmasına izin verdiğini göstermiştir. Bu nükleasyon kısımlar polimerin sıkılığını ve böylece iletkenliğini arttırıcı yönde katkıda bulunmuştur. Elektriksel koşulların, PT filmlerinin elektrokimyasal, optiksel ve elektriksel özelliklerini etkilemesinin yanısıra, polimer zincirinin oryantasyonunu ve PT filmlerin mekanik özelliklerini de etkilediği izlenmiştir. [44].

2.2.4.5 Monomer Konsantrasyonu Etkisi

PT filmlerin elektrosentezinin optimizasyonu birçok çalışmanın konusu olmuştur [24, 25, 37] ve çok iyi yapısal düzenlilik ve iletkenliğe [27] sahip olması nedeniyle model bileşik olarak PMT kullanılmıştır. Sabit elektriksel koşullarda (2 $mA.cm^{-2}$) yüksek monomer konsantrasyonları (0.5-1 M) kullanıldığı zaman, önemli miktarlarda çözünmüş oligomer içeren zayıf ve gevşek iletken filmler elde edildiği görülmüştür. [45]. Monomer konsantrasyonundaki azalma hem filmin yapışkanlığını arttırır, hemde iletkenliğin 0.1 M monomer için 500 $S.cm^{-1}$ gibi yüksek değere ulaşmasını sağlar. Bunun tersine, verilen bir monomer konsantrasyonu için optimal konjügasyon uzunluğuna ve iletkenliğine sahip polimer eldesini sağlayan elektriksel koşulları belirlemek mümkündür [37]. Optimal akım yoğunluğu sınırları dışında gözlenen iletkenlik azalışı, PT filmlerin oluşumları için gerekli olan potansiyellerde kararlı olmamaları gerçeği ile ilişkilidir. Bunun önemli bir sonucu da "Politiyofen paradoksu" [46] dur. Bu paradoksa göre; polimerin bozulması elektrodepolanması ile yarış halindedir. Çünkü ortamdaki monomer konsantrasyonu çok düşük olduğunda polimerin depolanmasını sürdürebilmek için yüksek anodik potansiyeller uygulamak gerekir, bu da polimerin bozulmasına yol açmaktadır [47].

Çeşitli monomer konsantrasyonlarında ve elektriksel koşullarda elde edilen filmlerin elektrokimyasal ve optik özelliklerinden görülmektedir ki; iletkenlikteki artış, oksidasyon potansiyelindeki azalma ve absorbsiyon maksimumundaki batokromik kayma ile orantılıdır. Absorbsiyon maksimunundaki bu batokromik kayma konjügasyonda bir artma olduğunun göstergesidir.

2.3. Politiyofenlerin Kullanımı

2.3.1. Doplanmış Halin Kullanımı

Politiyofenlerin antistatik ve elektromanyetik girişim koruması ile ilgili ilk uygulama alanının geliştirilmesi, polimerin işlenebilirliliğine ve iletkenliğinin uzun süreli kararlılığı nedeniyledir. PT filmlerin iletkenliğinin gazlara karşı hassaslığı bir çok çalışmada incelenmiştir [48-50] PT filmlerin iletkenlikleri NO ve NO_2'ye maruz kaldığında artarken, H_2S ve NH_3 varlığında tam tersi bir etki izlenmiştir [49,50]. Bu sonuçlar PT temelli gaz sensörlerinin geliştirilmesini sağlamıştır, ancak bu gibi aletlerin seçiciliği oldukça zayıftır.

SF_6 varlığında bir elektron demeti ile ışınlanmasına bağlı olarak iletkenlik değişimi gözlenmesine dayanan PT–esaslı bir radyasyon dedektörü de önerilmiştir [51]. Fotoelektrokimyasal güneş pillerinde kullanılan elektrotlar, ışık altında hızlı foto korozyona maruz kalan Si,GaAs,CdS ya da CdSe gibi küçük bant aralıklı yarı iletkenlerden oluşur. Fotokorozyon problemini çözmek için, bu yarı iletkenlerin üzerine elektrokimyasal olarak depolanmış ince polipirol filmlerin kullanılması önerilmiştir. [51,52]. Bir bariyer olarak davranan bu filmler,elektrolitik ortam ve yarı iletken arasındaki elektronik transfere izin verirken fotokorozyonu sınırlandırırlar. Bu fikrin bir uzantısı olarak, GaAs fotoanotları elektroüretilmiş ince PT filmleri tarafından stabilize edilmiştir. [53,54]. Bu yaklaşımdaki ana problem PT filminin hızlı bir şekilde doplanmamış hale geçmesidir. Bu geçiş sonucu PT filmin özdirenci artar ve böylece çözelti ve elektrot arasındaki yük transferi verimliliği sınırlı kalır. Polipirol ve PBT kopolimerleri ve de son zamanlarda PVC ve aynı kopolimerlerin kompozit filmlerinin kullanılması sayesinde kararlılığın arttırılması başarılmıştır.

2.3.2 . Doplanmamış Halin Kullanımı

2.3.2.1 Elektronik Cihazlar

Nötral PT filmlerin elektronik özelliklerini gerektiren bir çok türde elektronik aletler tanımlanmıştır. Elektrokimyasal yöntemlerle üretilmiş PT esasına dayalı fotovoltaik hücrelerin, monokromatik ışıklandırma altında oldukça yüksek kuantum verimliliği sergilediği gösterilmiştir. Fakat polikromatik ışık altında toplam dönüşüm verimi düşük kalır (≅ % 0.15). Prusya mavisi ve PMT den meydana gelen iki tabakalı membran esaslı fotoyüklenebilir bir cihaz kadar iyi olan PT ve CdS-PT bağlantısına dayalı fotoelektrokimyasal hücreler tanımlanmıştır [55,56]. 1974 te fotovoltaik aletlerde aktif materyal olarak araştırılan tiyofen oligomerleri vakum süblimasyonu ile Schottky diodlarının realizasyonu için son zamanlarda kullanılmaktadır. Elektronik aletlerde PT filminin kullanım olasılıkları böyle bir çok çalışma ile gösterilmesine rağmen bu sistemlerin performansı hala büyük ölçüde inorganik yarı iletkenlerin altındadır .

2.3.2.2 Lineer Olmayan Optikler

Konjuge polimerlerin üçüncü mertebeden lineer olmayan optik cevabı son zamanlarda çok fazla dikkat çekmeye başlamıştır .Aynı şekilde PT filmler oldukça

konjuge yapılara sahip olduklarından ve işlenebilirliliklerindeki iyileşmeden dolayı ilgi çekmektedir. PT ve bir çok sübstitüye türevleri üzerinde gerçekleştirilen deneyler PT filmlerin çok hızlı ve fazla lineer olmayan optik cevap sergilediğini göstermektedir [57,58]

2.3.3. Elektrokimyasal Kullanım

2.3.3.1 Enerji Depolanması

Belkide İP lerin dünyada yaygın olan kullanımı, yeniden şarj edilebilir baterilerde elektrik enerjisi depolanması ile ilgilidir. Birinci ve ikinci derece hücreler, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle hazırlanmış PT'ler kullanılarak oluşturulmuştur [59]. Poli(etilen oksit)-$LiClO_4$ elektrolitlerini ve platin katotları içeren katı-hal lityum hücreler de düzenlenmiştir. Ancak bu hücreler sadece elektrolitin faz-geçiş sıcaklık sınırlarının dışında çalışırlar [60]. Daha sonraları bir çok sübstitüye PT filmler olası elektrot materyalleri olarak araştırılmıştır [61,62].

2.3.3.2 Elektrokromik Cihazlar

PT filmlerin doplanma/doplanmama prosesi ile ilgili olarak görülebilir bölgelerde meydana gelen spektral değişimler, ekran aletleri ya da elektrokromik pencereler gibi bir çok elektro-optik sistemlerin ortaya çıkmasına öncülük etmiştir. Başlangıçta yapılan karakterizasyonlar; Pt elektrotlar üzerindeki PMT filmler için optik olarak iyi bir karşılaştırma olanağı sağlayarak, 10-300 ms süresi içinde değişen cevap zamanının ve şarj-deşarj döngüsü ömrünün $1{,}2.10^5$ olduğunu açığa çıkartmıştır [63]. Yapılan çalışmalar, elektrosentez koşullarının döngü ömrü üzerinde önemli bir rol oynadığının altını çizmektedir. Poli(bitiyofen), poli[dithieno(3,2-b:2',3'-d)]tiyofen ve PMT'nin elektrooptik özelliklerinin kıyaslandığı bir çalışma, PMT' nin en iyi sonucu verdiğini göstermiştir. Bu sonuç, polimerin yapısının aletin dayanıklılığı ve performansı üzerinde ki etkisini doğrulamıştır [64]. PT türevleri aşırı oksidasyona maruz kaldıkları için, doplama seviyesi ve bu nedenle de sistemin ani değişim gösterdiği potansiyel, PT türevlerinin uzun süreli kararlılığı üzerinde belirleyici rol oynamaktadır. Böylece maksimum kapasitesinin %10 unda çalışan alkil ve polieter sübstitüye PT filmleri kullanılarak döngü ömrü 10^7 ye kadar ulaşan döngüler elde edilmiştir [65].

2.3.3.3 Elektrokimyasal Sensörler ve Modifiye Elektrodlar

Elektrokimyasal aletler ve seçici modifiye elektrotlar PT filmlerin uygulamasının en fazla umut verici alanlarından biri olarak görülmektedir. Elektrokataliz için modifiye elektrotlar PMT veya PT-metal hibrit malzemelerinden hazırlanmaktadır. Diğer taraftan bazı fonksiyonel PT filmler ile gözlenen moleküler ve iyonik tanımalar, elektroanalitik veya elektrokatalitik amaçlar için seçici modifiye elektrotların kullanımında uygulama alanı bulabilir.

2.4. Metanolün Elektrokimyasal Oksidasyonu

Metanolün elektrokimyasal oksidasyonunda katalizör desteğinin ve platin yüklemesinin etkisini araştırmak için poli(3-metiltiyofen) üzerine platin-kalay'ı elektrodepolayarak katalizör sistemleri hazırlamıştır. Yapılan çalışmada katalizör desteğinin metanolün elektrokimyasal oksidasyonu için herhangi bir etki göstermediğini, oysa platinin kalay ile alaşım modifikasyonunun metanolün direkt elektrokimyasal oksidasyonu için 150 mV luk katalitik şifte yol açtığını ve platin yüklemesinin 60 $\mu g.cm^{-2}$ den yüksek olduğu durumlarda metanol oksidasyonu akımlarının farkedilebilir büyüklükte olduğunu gözlemişlerdir [70].

Elektrokimyasal olarak polianilin (Pani) iletken filmi üzerine depolanan Pt-Ru-X üçlü metalik katalizör üzerinde (X=Au, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Sn ve W) metanolün elektrokimyasal oksidasyonu Lamy ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [67]. Metanolün elektro-oksidasyona karşı birçok üçlü katalizör sistemlerinin davranışı karşılaştırıldığında, Pani/Pt-Ru-Mo katalizörünün en etkili olduğu bulunmuş ve bu üçlü elektrokatalizörün akım yoğunluğunun Pani/Pt-Ru sisteminin ölçülen akım yoğunluğundan 10 kat fazla olduğu gözlenmiştir.

Gotz ve Wendt polianilin iletken polimeri üzerine birçok ikili ve üçlü katalizör sistemlerini depolayarak, metanolün elektrokimyasal oksidasyonunu içeren çalışma gerçekleştirmişlerdir [68]. Bu çalışmada Pt-Ru-W nin en etkili katalizör olduğunu bulmuşlardır. Fakat bu gözlem Lamy ve arkadaşlarının gözlemlerinden farklı olmuştur. Çünkü Gotz ve Wendt katalizörleri kimyasal olarak sentezlemiştir, oysa Lamy ve arkadaşları elektrokimyasal olarak sentezi gerçekleştirmişlerdir.

Kabbabi ve arkadaşları, yaptıkları bir çalışmada [71], platin-rutenyum alaşımı üzerinde metanolün oksidasyonunu dögülü voltametri ve FTIR spektrometri ile

incelemişlerdir. Metanol oksidasyon reaksiyonunun alaşımdaki rutenyum oranına bağlı olduğunu ve asit elektrolitler içinde gerçekleşen metanol oksidasyonunda en aktif elektrokatalizin % 10-15 rutenyum içeren alaşıma ait olduğunu bulmuşlardır. Elde edilen FTIR sonuçlarına göre hem platin hemde platin-rutenyum alaşımı kullanılarak metanol oksidasyonu reaksiyonunun aşağıda gösterildiği şekilde gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

$$CH_3OH_{çözelti} \longrightarrow Pt\text{-}CH_3OH_{ads} \longrightarrow Pt\text{-}CHO_{ads} \longrightarrow Pt\text{-}CO_{ads}$$

İlk olarak metanol adsorblandıktan sonra bir çok C-H bağının parçalanması gerçekleşir ve sonucunda formil diye adlandırılan CHO türü bileşikler oluşur. Bu bileşiklerin oluşumunu takiben farklı reaksiyon adımları gerçekleşir; platin varlığında CHO bileşiği parçalanır ve hızla CO ya dönüşerek platin üzerinde adsorblanır.Bu da platin elektrodun yüzeyinin zehirlenmesine neden olur. CO nun oksidasyonu için nispeten daha yüksek potansiyel değerlerine ihtiyaç duyduğu için platin katalizörler oldukça düşük performans göstermektedirler.

Pt-Ru katalizörü varlığında ise; rutenyum siteleri üzerinde OH ’ın adsorblanmış olarak bulunması, adsorblanan CO’nun saf platine gore daha düşük potansiyelde oksitlenmesini sağlar. Bunun yanı sıra, adsorblanmış CO zehirli türü oluşmaksızın CHO_{ads}’nın direk olarak karbondioksite yükseltgenmesi de mümkün olabilmektedir.

$$Pt + H_2O \longrightarrow Pt\text{-}OH_{ads} + H^+ + e^- \qquad (1)$$

$$Pt\text{-}CO_{ads} + Ru\text{-}OH_{ads} \longrightarrow CO_2 + H^+ + e^- \qquad (2)$$

$$Pt\text{-}CO_{ads} + Pt\text{-}OH_{ads} \longrightarrow CO_2 + H^+ + e^- \qquad (3)$$

$$Pt\text{-}CHO_{ads} + Ru\text{-}OH_{ads} \longrightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^- \qquad (4)$$

Yukarda (2) nolu reaksiyon,(3) nolu reaksiyondan hem daha hızlı hem de daha düşük potansiyelde gerçekleşir.

3. DENEYSEL YÖNTEM VE KOŞULLAR

3.1 Deneysel Yöntemler

Deneysel çalışmamızda elektrokimyasal ölçümler Volta Lab PGZ-301 potansiyostatı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel yöntem olarak krono potansiyometri, krono kulometri ve döngülü voltametri yöntemleri kullanılmıştır. PMT filminin elektrokimyasal sentezi, krono potansiyometri yani sabit akım yoğunluğu değerinde potansiyel-zaman eğrilerinin elde edilmesi yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. PMT filminin üzerine platin-esaslı değerli metallerin dispersiyonu sabit bir elektrik yükü (Q) ve sabit potansiyel altında çalışan krono kulometri yöntemi ile sağlanmıştır.

Elde edilen filmin katalitik özelliklerinin incelenmesinde ise, çalışma elektrodu üzerine iki sınır potansiyel değerinin zamanın lineer fonksiyonu olarak uygulanması ile elde edilen döngülü voltametri yöntemi kullanılmıştır.

3.2. Elektrokimyasal Hücre

Deneylerimizde iki farklı elektrokimyasal hücre kullanılmıştır. PMT sentezi ve platin-esaslı metallerin PMT elektrot üzerine depolanması yaklaşık 15 cm^3 kapasiteli pyreks hücre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu hücrenin kapağı iki girişlidir ve üst yuvaya çalışma elektrodu yerleştirilir, yan tarafta bulunan yuvaya ise hem yardımcı elektrot yerleştirilir hem de aynı yerden azot gazı geçişi sağlanır.

Elde edilen katalizör sistemleri üzerinde metanol oksidasyonu ölçümleri ise, yaklaşık 50 cm^3 kapasiteli, çeşitli sıcaklıklarda çalışabilme amacıyla bir termostata bağlı, çift cidarlı pyreks bir hücre içinde gerçekleştirilmiştir. Bu hücrenin kapağı beş girişe elverişlidir. Merkezde çalışma elektrodu girişi vardır, çevresinde ise azot gazı girişi ve çıkışına olanak sağlayan iki açıklık, ayrıca referans ve yardımcı elektrodun yerleştiği yuvalar yer alır.

3.2.1 Çalışma Elektrodu

Üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrottur**.** Çalışma elektrotları incelenen reaksiyonun türüne göre farklılıklar göstermektedir. Organik reaksiyonların kinetiği ve mekanizması incelemelerinde kullanılan elektrotlar küre,disk veya levha şeklinde olabilmektedir. Burada önemli olan nokta kullanılan elektrodun çözücü veya çözelti bileşenleri ile reaksiyon vermemesidir. Sistemde sızdırmazlık sağlanması önemli bir problemdir. Elektrot sistemi içine çözelti kaçması durumunda voltamogramda bir deformasyon olur ve standart durumdan sapma meydana gelir. Bu durumdan kaçınmak amacıyla elektrot portatif hale getirilmiş ve teflon ve cam bir muhafaza içine yerleştirilmiştir. Elektrodun bu tarzda montajı sisteme mükemmel bir sızdırmazlık ve taşınabilirlik sağladığı gibi 0-90 ºC arası sıcaklıklarda çalışma olanağıda sağlar.

3.2.2.Yardımcı Elektrot

Dış devreden akımın geçmesini sağlayan elektrottur. Ayrıca çalışma elektrodu üzerinde elektrik alanı yığınlarının simetrik bir dağılıma sahip olmasını sağlar. Tel örgü veya spiral sarma şeklinde olabilmektedir. Yardımcı elektrodun yüzey alanı, çalışma elektrodundan büyük olmalıdır.

3.2.3. Referans Elektrot

Çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmemizi sağlayan elektrottur. Hücreden ayrı bir hazne içine konularak Luggin köprüsü ile hücreye bağlanmıştır. Çalışmalarımızda kullandığımız referans elektrot $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ (mse) elektrottur. Bu elektrodun potansiyeli SO_4^{2-} anyonunun aktivitesine bağlı olarak değişir.

$$Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$$

$$E = E_0 - \frac{2{,}3RT}{nF}\log\left[SO_4^{2-}\right]$$

Kullanılan civa sülfat referans elektrodunun standart hidrojen elektroda karşı potansiyeli oda sıcaklığında ve doygun K_2SO_4 içinde 0.68 V dur.

3.3. Çalışma Koşulları

Elektrokatalizde deneysel çalışma aşamasında temizlik faktörü çok önemli bir parametredir. Kirletici etkenler metalik katalizörlerin yüzeyi üzerine güçlüce adsorbe olarak aktif merkezleri bloke ederler ve böylece elektrokatalitik aktivite reaksiyon mekanizmasını önemli ölçüde değiştirirler. Bu nedenle çalışmalarda MILLIPORE MILLI-Q sisteminden elde edilmiş, direnç değeri 18 $M\Omega cm^{-1}$ taze hazırlanmış tridestile su kullanılmıştır.

Çalışmaların tümü oda sıcaklığında (25±0.1ºC) ve tarama hızının incelenmesinin etkisi hariç 50 $mV.s^{-1}$ hızla gerçekleştirildi. Ortamda mevcut olan oksijeni uzaklaştırmak ve sürekli inert ortam sağlamak amacıyla azot gazı atmosferinde çalışıldı.

3.3.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

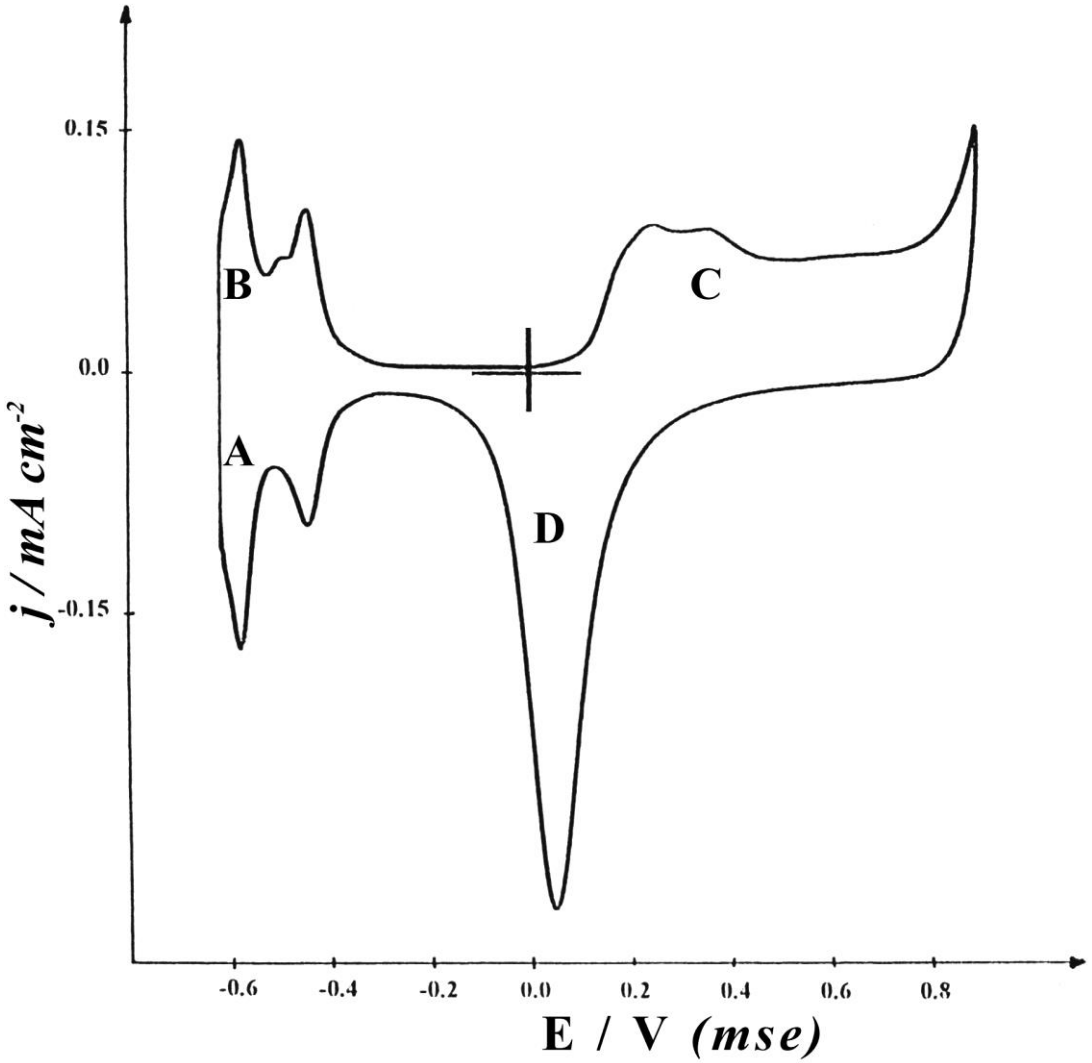
PMT sentezinde çözücü olarak PC(propilen karbonat) (J.T Baker), dopant olarak TBAP(tetrabutilamonyumperklorat) (Across) ve monomer olarak da MT(3-metiltiyofen) (Merck) kullanılmıştır. Elektrolit olarak kullanılacak çözeltiler , tridestile su içinde hazırlanmıştır. PMT film üzerine platin-esaslı katalizör depolanması deneylerinde, HCl(Merck) içerisinde H_2PtCl_6(Across), $RuCl_3$(Across) ve Na_2WO_4(Merck) çözeltileri hazırlanmıştır. Elde edilen katalizör sistemleri $HClO_4$(Merck) içinde Metanol (J.T Baker) içeren çözeltide test edilmiştir.

3.3.2. Çalışma Elektrodunun Hazırlanması

Denemelerde çalışma elektrodu olarak Pt destek elektrot kullanılmıştır. Her denemeden önce Pt elektrodun yüzeyi oksijen-hava alevinin indirgen bölgesinde temizlenmiştir. Daha sonra elektrot önce kromik asit içinde 5 dakika bekletilip, ardından kaynayan % 20 lik HCl çözeltisi içinde 5 dakika tutulmuştur. Tüm deneylerden önce sistemin ve çalışma elektrodunun temizliğini kotrol etmek amacıyla standart Pt voltamogramı destek elektrolit ortamında kaydedilmiştir (Şekil 3.1).

Platin çalışma elektrodu ile alınan standart voltamogram incelendiğinde, A bölgesinde görülen iki pik hidrojenin adsorpsiyonundan dolayıdır. Bunlar güçlü olarak bağlanmış

hidrojen ve zayıf bağlanmış hidrojene ait piklerdir. B bölgesinde görülen iki oksidasyon piki adsorplanmış hidrojenin yine iki adımda desorpsiyonundan dolayıdır. Yüksek



Şekil 3.1. Platinin standart voltamogramı. 0.5 M $HClO_4$, v=50 $mV.s^{-1}$.

potansiyellerde, C bölgesindeki oksidasyon akımları, platin elektrot yüzeyinde iki adımda gerçekleşen oksidasyondan dolayıdır [72].

$$Pt + H_2O \longrightarrow Pt\text{-}OH + H^+ + e^-$$

$$Pt\text{-}OH \longrightarrow Pt\text{-}O + H^+ + e^-$$

Negatif yöndeki katodik taramada, D bölgesinde gözlenen pik platin oksidin tek adımda gerçekleşen indirgenmesinden dolayıdır. Hidrojen ve oksijen bölgeleri arasındaki bölge

çift tabaka bölgesi olarak isimlendirilir. Burada hiçbir faradayik proses gerçekleşmez. Bu bölgedeki asıl proses suyun ve anyonun adsorpsiyonudur

3.3.3.PMT'nin Elektrokimyasal Sentezi

PMT film sentezi iki farklı yöntem kullanılarak elde edilmiştir. Birinci yöntem olan döngülü voltametride; 0.05 M MT ve 0.1M TBAP tuzu içeren PC çözeltisi içinde, karıştırmasız bir ortamda, 50 $mV.s^{-1}$ lik bir potansiyel tarama hızı ile –0.37 ile 1.4 V arasında sürekli döngüler yapılarak platin elektrot üzerinde PMT film sentezi gerçekleştirilmiştir. İkinci yöntem olan krono potansiyometri de, PMT film sentezi, PC çözeltisi içinde 0.05 M MT ve 0.1M TBAP tuzu içeren karıştırmasız bir ortamda , platin elektrot üzerine 1 $mA.cm^{-2}$ lik sabit akım yoğunluğunun 10 dakika süresince uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Sentez ortamından çıkarılan PMT kaplı platin elektrot bol su ile yıkandıktan sonra ayrı bir hücre içinde elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir.

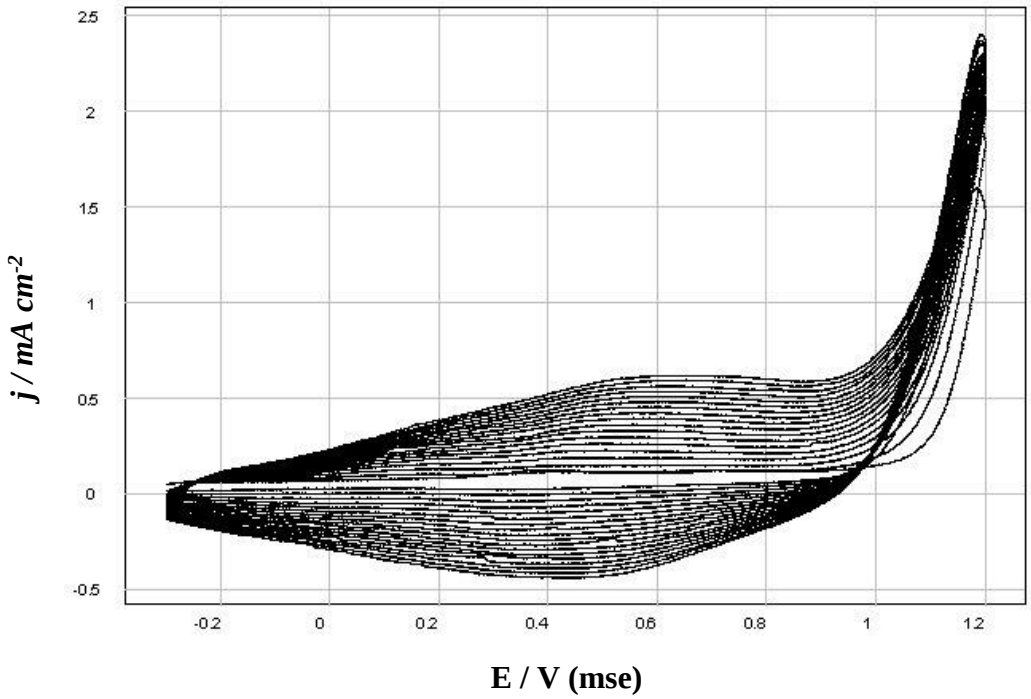
3.3.4. PMT Film Üzerine Platin-Esaslı Katalizörlerin Depolanması

Farklı miktarlarda platin tanecikleri, $6.6.10^{-5}$ M H_2PtCl_6 içeren 0.5 M HCl çözeltisi kullanılarak –0.3 V'luk sabit potansiyelde krono kulometrik yöntem ile PMT filmi üzerine depolanmıştır. Platin-Rutenyum alaşımı, $6.6.10^{-5}$ M H_2PtCl_6 + 5.10^{-5} M $RuCl_3$ içeren 0.5 M HCl çözeltisi kullanılarak yeni hazırlanmış PMT film üzerine farklı miktarlarda depolanmıştır. Üçlü kataliz sisteminin taze hazırlanmış PMT filmi üzerine farklı miktarlarda depolanması, $6.6.10^{-5}$ M H_2PtCl_6 + 5.10^{-5} M $RuCl_3$ + 3.10^{-5} M Na_2WO_4 içeren 0.5 M HCl çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

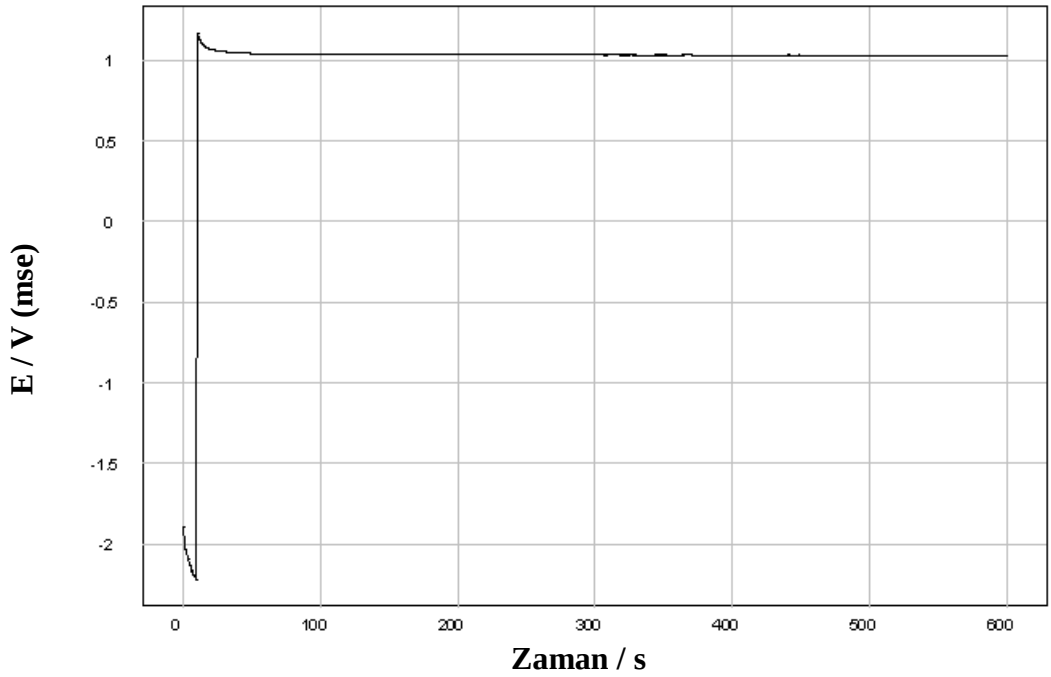
4.1. PMT Film Oluşumunun İncelenmesi

PMT filminin platin elektrot üzerinde döngülü voltametri ile gerçekleştirilen sentezine ait voltamogramlar şekil 4.1 de gösterilmektedir.



Şekil 4.1. Platin elektrot üzerinde MT'nin döngülü yöntem ile elektropolimerizasyonu. Elektrolit: PC içerisinde 0.05M MT ve 0.1M TBAP, v=50 $mV.s^{-1}$.

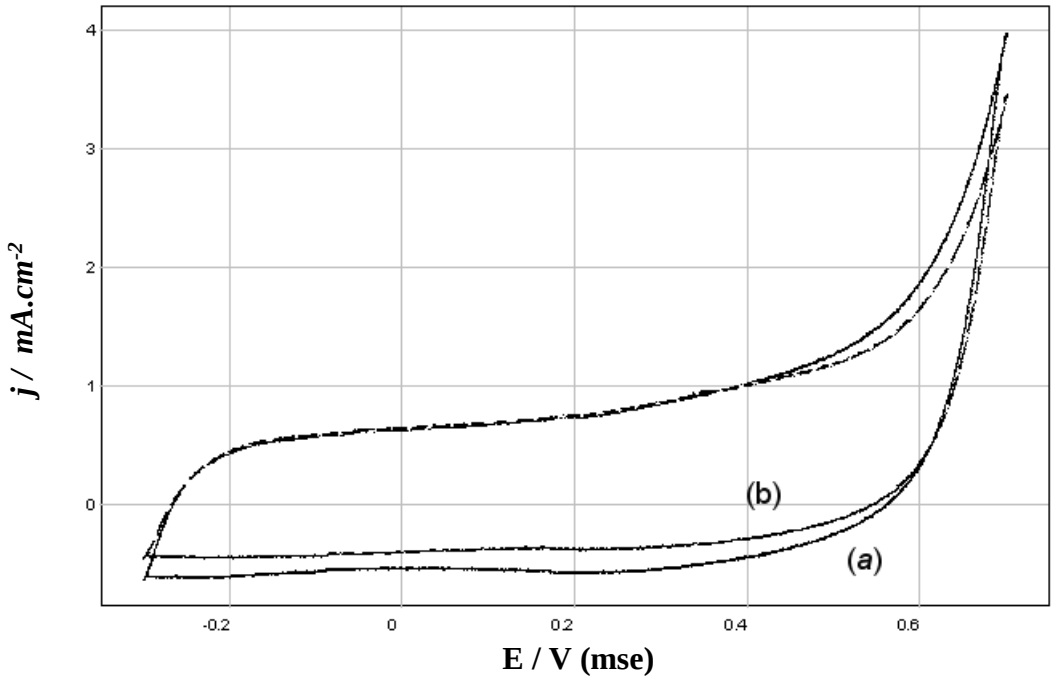
Şekil 4.1 de görülen voltamogramda; pozitif taramada monomerin ve polimerin yükseltgenmesi, negatif taramada da polimerin indirgenmesi gerçekleşmektedir. Geniş pikler polimerdeki redoks prosesinden kaynaklanmaktadır. Pozitif potansiyel sınırında anodik akımdaki büyük artış elektropolimerizasyon reaksiyonundan dolayıdır.



Şekil 4.2. Platin elektrot üzerinde MT'nin krono potansiyometrik yöntem ile elektropolimerizasyonu. Elektrolit: PC içerisinde 0.05M MT ve 0.1M TBAP, t= 10 dk., I= 1 mA.cm^{-2}

Polimerde elektronötraliteyi sağlamak için, doplama reaksiyonu olarak isimlendirilen polimer matriksine elektrolit anyonlarının göç etmesi polimerin oksidasyonuna yol açar. Ters yönde taramada polimer indirgenince anyonlar elektrolit faza dönerler.

Yukarıda anlatıldığı gibi döngülü voltametri yöntemi ile PMT filmi elde edilirken negatif taramalarda polimerin indirgenmesi söz konusu olduğu için homojen filmler elde edilememiştir. Daha önce yapılan çalışmalar göstermiştir ki; en homojen ve iletken filmler galvanostatik koşullarda elde edilmiştir [28,37]. Bu sebeple döngülü voltametri ile elde edilen voltamogramlarda, pozitif tarama sırasında monomerin yükseltgenmesine karşılık gelen ilk potansiyel değeri kullanılarak polimerin potansiyostatik yöntemle sentezlenmesi gerçekleştirmiştir, ve elde edilen I-t eğrilerinden yararlanılarak optimum akım yoğunluğu tespit edilmiştir. Bu değer literatürden elde edilen [73] optimum akım yoğunluğu değeri ile (1 mA.cm^{-2}) aynıdır (Şekil 4.1 ve 4.2).



Şekil 4.3. PMT filminin (a) 0.5 M $HClO_4$ ve (b) 1 M Metanol + 0.5 M $HClO_4$ içindeki döngülü voltomogramları. v= 50 $mV.s^{-1}$.

Kronopotansiyometrik yöntemle PMT sentezinde, 1 cm^2 lik yüzey için 1 mA lik bir akım 10 dakika süre ile uygulanmıştır, ve şekil 4.2 de görüldüğü gibi polimer film kaplama prosesi süresince potansiyel, monomerin oksidasyon potansiyeli olan 1.1 V değerinde hemen hemen sabit kalmıştır. Elde edilen PMT filminin kalınlığı ise aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır. Bu formülü uygularken, uygulanan akım yoğunluğunun tümüyle polimerleşmeye harcandığı kabul edilmiştir.

$$L = \frac{(M_1 + 0.3M_2).\dot{I}_d.t}{(2 + 0.3).F.d}$$

Burada, M_1 ve M_2 sırasıyla 3-metiltiyofenin ve perklorat anyonunun molekül ağırlıkları, $\dot{I}_d$ akım yoğunluğu, t süre, F faraday sabiti, d polimerin yoğunluğu ve L ise polimer filminin kalınlığıdır. Formül kullanılarak yapılan hesaplama sonucu, yukarda verilen koşullar altında PMT filminin kalınlığı 1.14 μm olarak bulunmuştur.

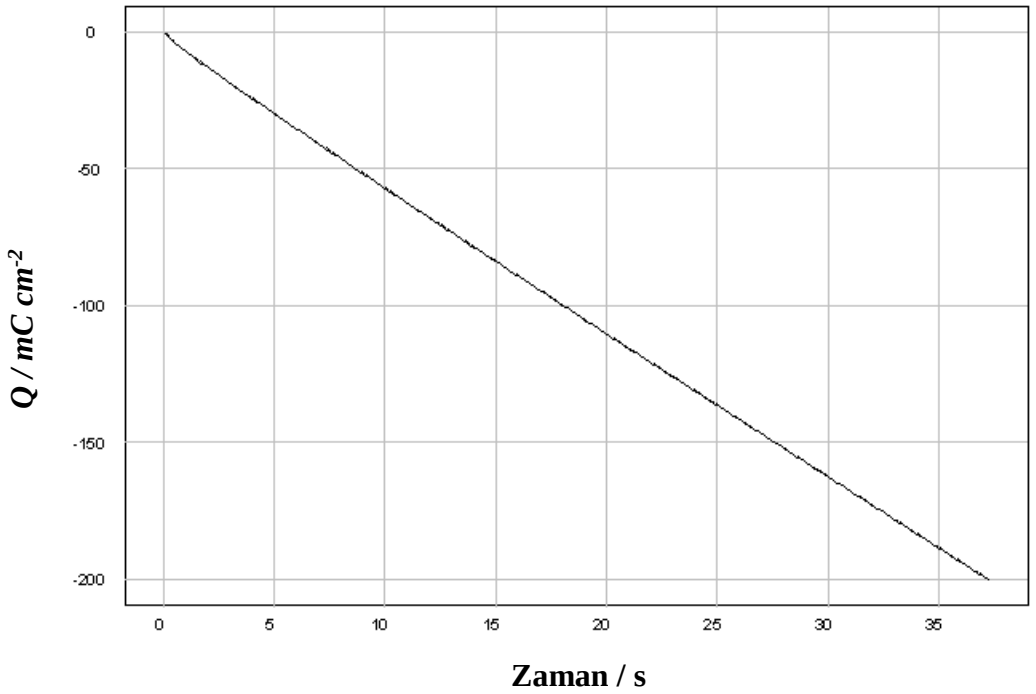
Elde edilen PMT kaplanmış elektrot 0.5 M $HClO_4$ içeren ayrı bir hücreye konularak döngülü voltamogramı alınmıştır. Şekil 4.3 (a) da görüldüğü gibi PMT filminin 0.5 M $HClO_4$ içindeki voltametrik davranışı daha önce aynı ortamda alınan saf platin elektroda ait voltamogramdan çok farklıdır. Buradan anlaşılmaktadır ki; saf platin elektrot tamamen PMT filmi ile kaplanmıştır. Çünkü platin elektroda ait karakteristik

pikler (hidrojen-oksijen adsorpsiyonu ve desorpsiyonuna ait) voltamogramda görülmemektedir.

Daha sonra elde edilen polimer filminin metanol oksidasyonundaki aktivitesini test etmek amacı ile 0.5 M $HClO_4$ içeren çözeltiye 1 M Metanol ilave edilerek döngülü voltamogram alınmıştır (Şekil 4.3 (b)). Şekilde de görüldügü gibi PMT iletken polimer elektrodu metanolün elektrokimyasal oksidasyonunda herhangi bir katalitik aktivite göstermemektedir.

4.2 Platin Depolanmış PMT Elektrot Üzerinde Metanol Oksidasyonu

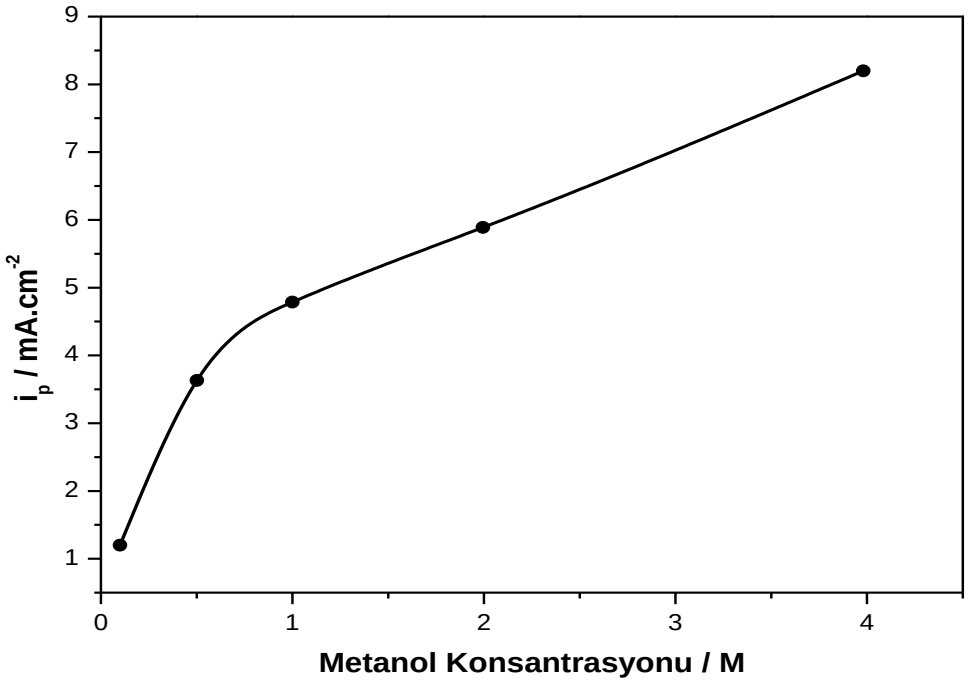
Elde edilen PMT filmi üzerine önce platin tanecikleri 0.5 M HCl içinde $6.6.10^{-5}$ M H_2PtCl_6 içeren çözeltiden –0.3 V 'luk sabit potansiyel altında krono kulometrik yöntem ile 0.2 kulonluk yüke erişinceye kadar depolanmıştır (Şekil 4.4). 0.2 kulonluk yük miktarının 0.1 mg platine eşdeğer olduğu Faraday yasası ile hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. PMT filmi üzerine platin dispersiyonu. Depolama koşulları: $6.6.10^{-5}$ M H_2PtCl_6 + 0.5 M HCl, Q = 0.2 C, depolama potansiyeli = -0.3 V

Şekil 4.4 de görüldüğü gibi PMT film üzerinde 0.2 C luk platin dispersiyonu yaklaşık 37 saniyenin sonunda gerçekleşmektedir. Bu yöntem kullanılarak PMT film üzerine 0.5 C luk platin dispers edilerek PMT/Pt katalizörü hazırlanmıştır. Elde edilen

katalizör kullanılarak metanol oksidasyonunda konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir (Şekil 4.5).

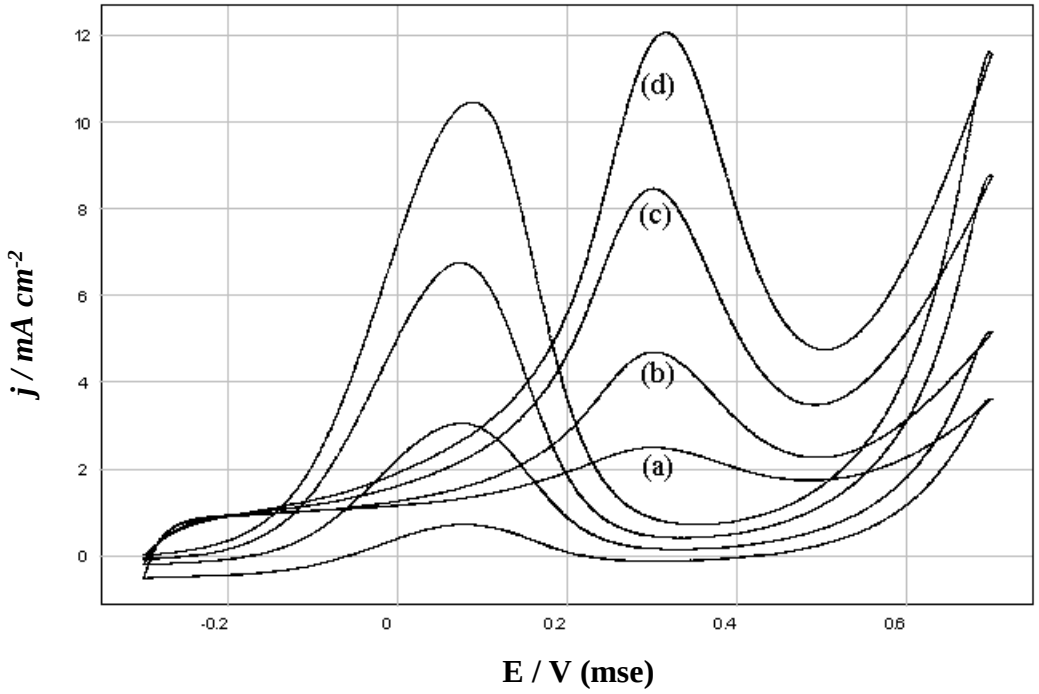


Şekil 4.5. PMT/Pt (Q = 0.5 C) elektrodu ile gerçekleştirilen metanol oksidasyonunda akım yoğunluğunun konsantrasyon ile değişimi.

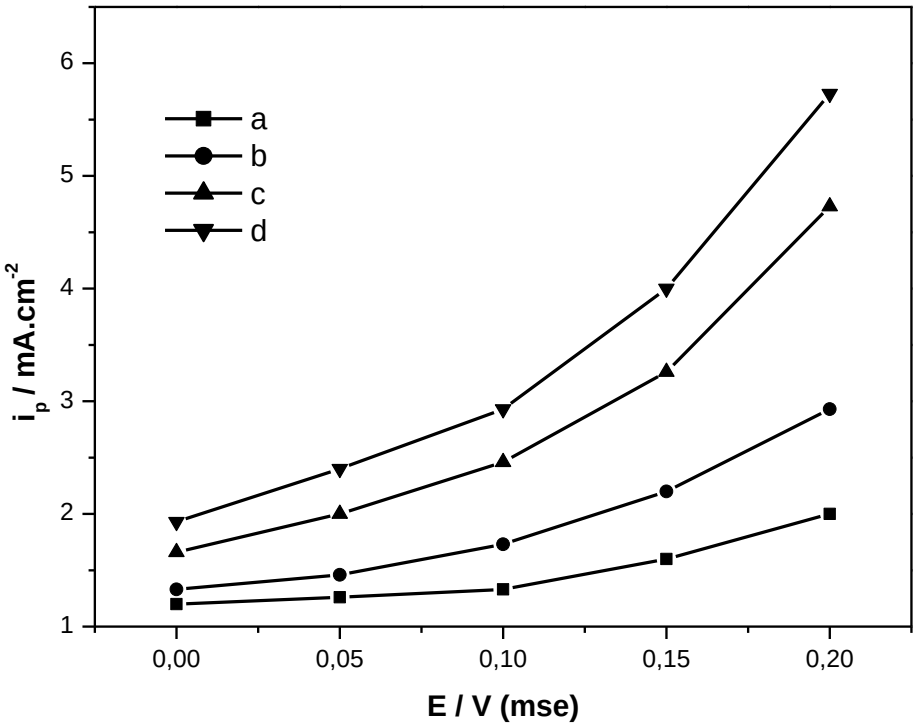
Şekil 4.5 de görüldüğü gibi artan metanol konsantrasyonu ile birlikte akım yoğunluğu da artmıştır. Akım yoğunluğu 1 molar metanol konsantrasyonuna kadar lineer artmış, bu değerden daha yüksek konsantrasyonlarda ise lineerlikten sapma gözlenmiştir. Bu nedenle, daha sonraki metanol oksidasyonu denemelerinde kullanılacak optimum metanol konsantrasyonu 1 molar olarak belirlenmiştir.

Optimum metanol konsantrasyonu 1 molar olarak belirlendikten sonra, üzerine farklı yüklerde platin depolanmış PMT elektrotlarının metanol oksidasyonundaki davranışı incelenmiştir (Şekil 4.6). Şekil 4.6.da görüldüğü gibi; depolama yükü arttıkça metanol oksidasyonundaki akım yoğunluğu artmıştır.

Metanolün başlangıç oksidasyon potansiyelinin PMT film üzerine depolanan platin miktarı ile değişimini belirlemek için şekil 4.6 daki voltamogramlardan yararlanılarak, 0-0,2 V arasındaki pik akım yoğunlukları değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.7). Şekil 4.7 de görüldüğü gibi depolanan platin miktarı arttıkça metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları da artmıştır.



Şekil 4.6. Farklı miktarlarda (a:0.2, b:0.4, c:0.6, d:0.8 C) platin depolanmış PMT/Pt elektrotlar üzerinde metanolün oksidasyon voltamogramları. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, v = 50 $mV.s^{-1}$.



Şekil 4.7. Farklı depolama yüklerinde (a:0.2, b:0.4, c:0.6, d:0.8 C) hazırlanan PMT/Pt elektrotlar üzerinde metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık akım yoğunluğunun değişimi.

Tablo 4.1. PMT/Pt elektrotlarının, farklı depolama yüklerinde metanol oksidasyonuna ait anodik ve katodik akım yoğunlukları.

Q (C)	mg/Pt	I_a (mA.cm^{-2})	I_k (mA.cm^{-2})
0.2	0.1	2.43	0.69
0.4	0.2	4.52	2.95
0.6	0.3	8.34	6.43
0.8	0.4	11.82	10.26

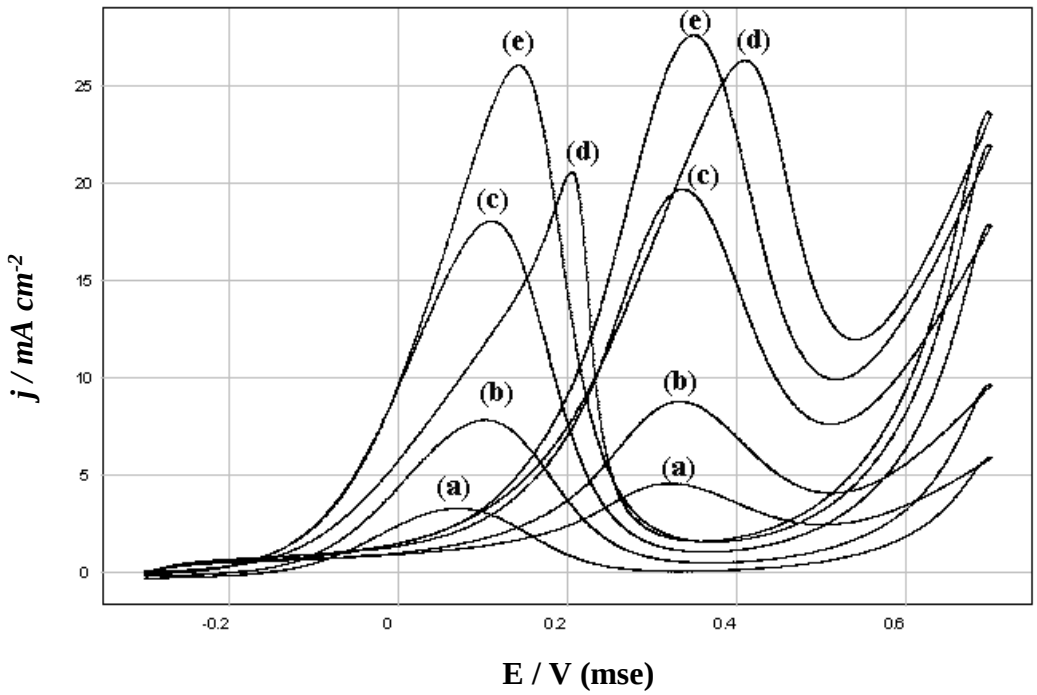
Şekil 4.6 daki voltamogramlardan yararlanılarak farklı depolama yüklerinde gerçekleştirilen metanol oksidasyonundaki anodik (I_a) ve katodik (I_k) akım yoğunlukları belirlenmiştir (Tablo 4.1).

4.3. Platin-Rutenyum Depolanmış PMT Elektrot Üzerinde Metanol Oksidasyonu

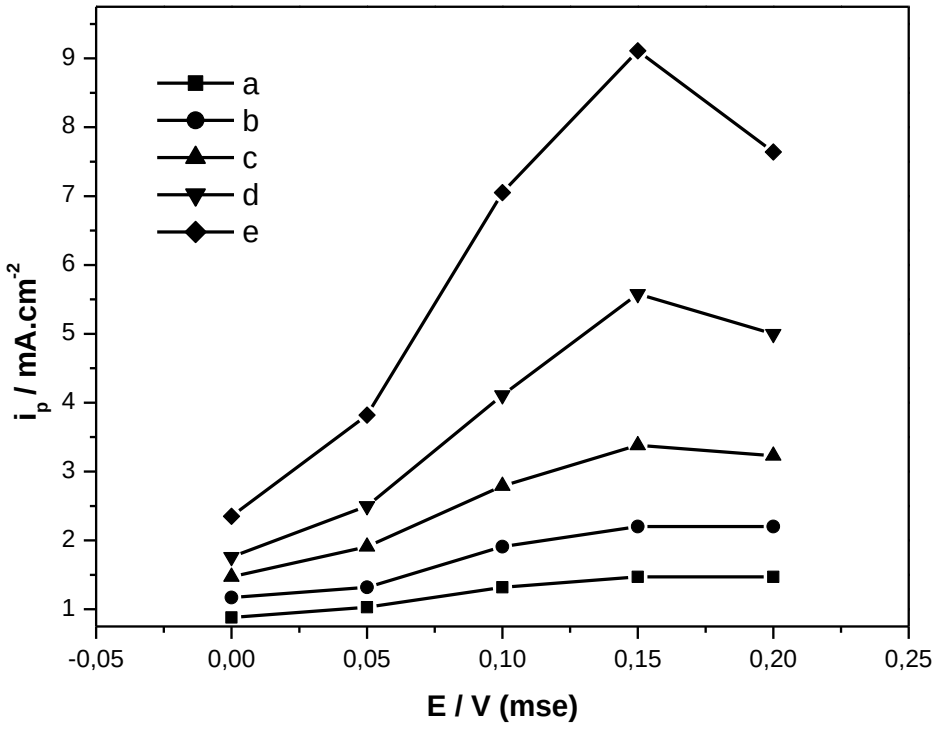
İkili kataliz sisteminin metanol oksidasyonundaki etkisini araştırmak için 0.5 M HCl içinde $6.6.10^{-5-}$ M H_2PtCl_6 + 5.10^{-5} M $RuCl_3$ karışımı hazırlanarak, –0.3 V luk sabit potansiyel altında krono kulometrik yöntem ile platin ve rutenyum tanecikleri alaşım olarak PMT elektrot üzerine farklı yüklerde depolanmıştır. Elde edilen PMT/Pt-Ru kataliz sisteminin depolanan yüke karşılık metanol oksidasyonundaki davranışı incelenmiştir (Şekil 4.8).

Şekil 4.8 den görüldüğü gibi artan depolama yükü ile PMT/Pt-Ru kataliz sisteminin metanol oksidasyonundaki akım yoğunluğu da artmıştır. 0.6 C luk yük değerine kadar akım yoğunluğunda lineer artış gözlenmiştir. Daha yüksek depolama yükünde akım yoğunluğunda doygunluğa erişilmiştir.

PMT film üzerine farklı yüklerde platin-rutenyum depolanarak hazırlanan elektrotların metanol oksidasyonuna ait voltamogramlardan yararlanılarak (şekil 4.8), 0-0,2 V arasındaki pik akım yoğunlukları değerleri elde edilmiş ve bu değerler şekil 4.9 da gösterilmiştir. Şekil 4.9 da görüldüğü gibi depolama yükü arttıkça metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları da artmıştır. Fakat 0,8 C luk depolama yükünde, metanolün oksidasyonuna ait voltamogram sağa doğru kayma sergilediğinden, metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık gelen akım yoğunluğu değerleri azalmıştır.



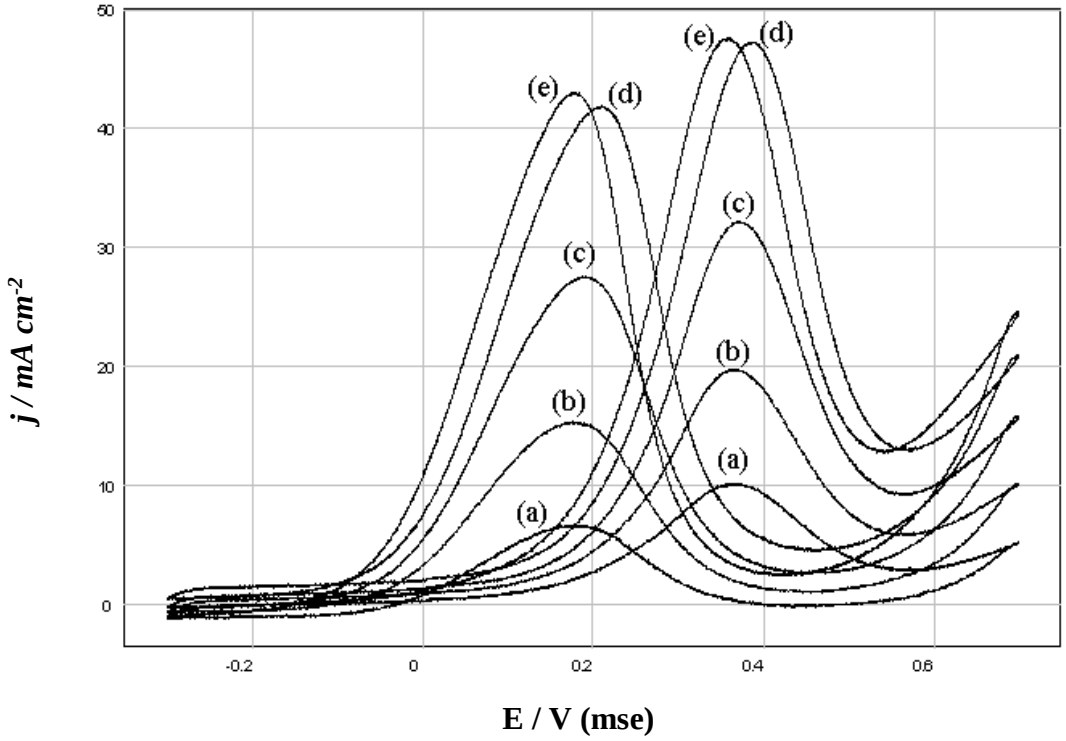
Şekil 4.8. Farklı depolama yüklerinde (a:0.17, b:0.3, c:0.48, d=0.6, e:0.8 C) hazırlanmış PMT/Pt-Ru elektrot üzerinde metanol oksidasyonu voltamogramları. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν = 50 $mV.s^{-1}$



Şekil 4.9. Farklı depolama yüklerinde (a:0.17, b:0.3, c:0.48, d:0.6, e:0.8 C) hazırlanan PMT/Pt-Ru elektrotlar üzerinde metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık akım yoğunluğunun değişimi.

4.4. Platin-Rutenyum-Tungsten 3-Oksit Depolanmış PMT Elektrot Üzerinde Metanol Oksidasyonu

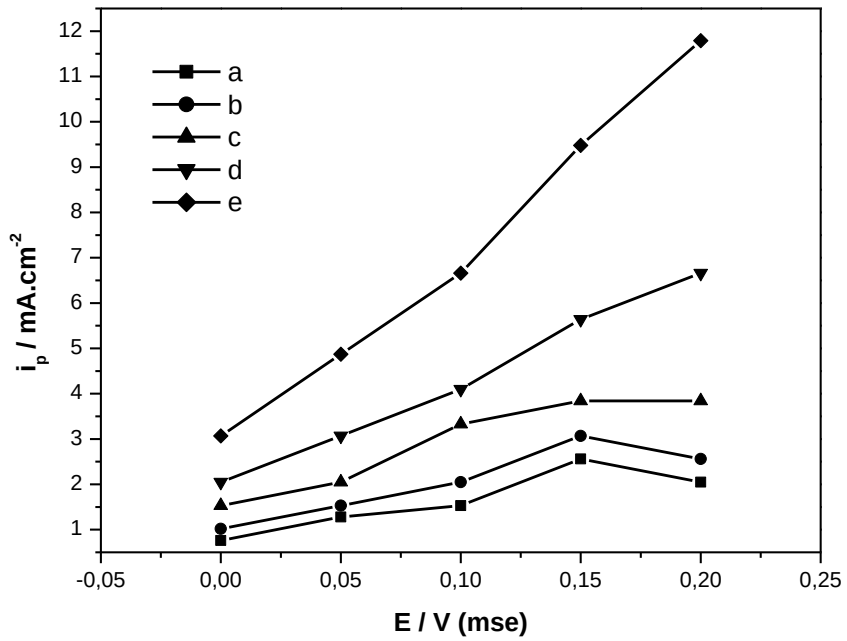
Üçlü kataliz sisteminin metanol oksidasyonundaki etkisini araştırmak için 0.5 M HCl içinde $6.6.10^{-5}$ M H_2PtCl_6 + 5.10^{-5} M $RuCl_3$ + 3.10^{-5} M Na_2WO_4 karışımı hazırlanarak, –0.3 V luk sabit potansiyel altında krono kulometrik yöntem ile platin, rutenyum ve tungsten 3-oksit tanecikleri alaşım olarak PMT elektrot üzerine farklı yüklerde depolanmıştır. Elde edilen PMT/Pt-Ru-WO_3 kataliz sisteminin depolanan yüke karşılık metanol oksidasyonundaki davranışları incelenmiştir (Şekil 4.10).



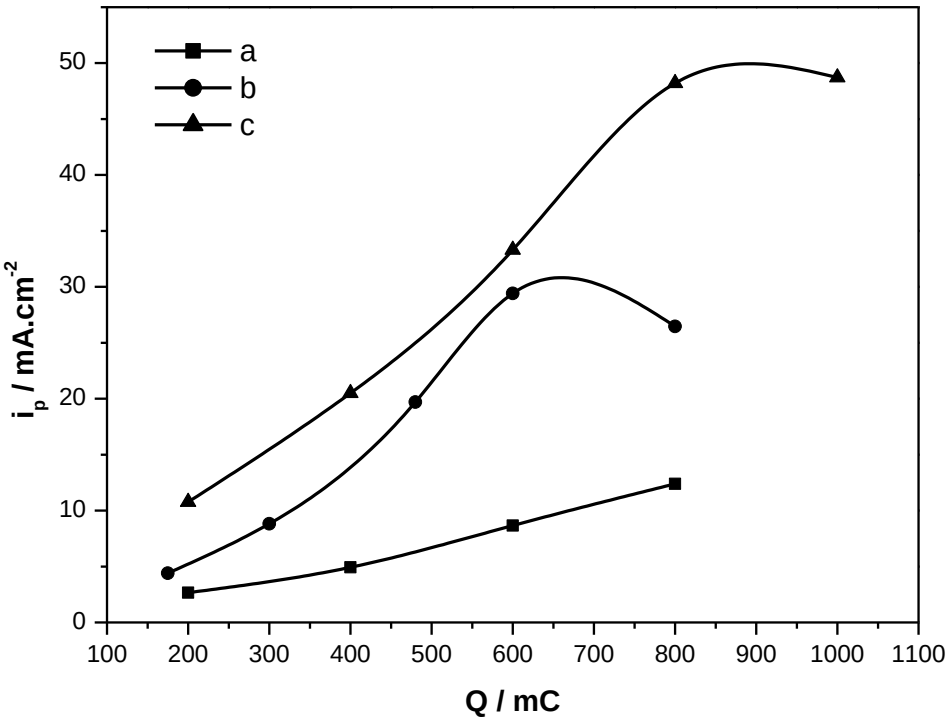
Şekil 4.10. Farklı depolama yüklerinde (a:0.2, b:0.4, c:0.6, d=0.8, e:1 C) hazırlanmış PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrot üzerinde metanol oksidasyonu voltamogramları. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν = 50 $mV.s^{-1}$

Farklı depolama yüklerinde hazırlanan PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrotlarının metanol oksidasyonunda sergiledikleri davranışa ait voltamogramların, 0-0,2 voltluk potansiyel değerlerine karşılık gelen akım yoğunlukları değerleri elde edilmiş ve bu değerler şekil 4.11 de gösterilmiştir. Şekil 4.11 de görüldüğü gibi depolama yükü arttıkça metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık gelen akım yoğunlukları da artmıştır. Depolama yükü 1C de elde edilen voltamogramdaki pik akım yoğunluğu doygunluğa erişirken, pikin sola doğru kaymasından dolayı,

metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık gelen akım yoğunluğu artış sergilemiştir.



Şekil 4.11. Farklı depolama yüklerinde (a:0.2, b:0.4, c:0.6, d:0.8, e:1 C) hazırlanmış PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrotlar üzerinde metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline karşılık akım yoğunluğunun değişimi.



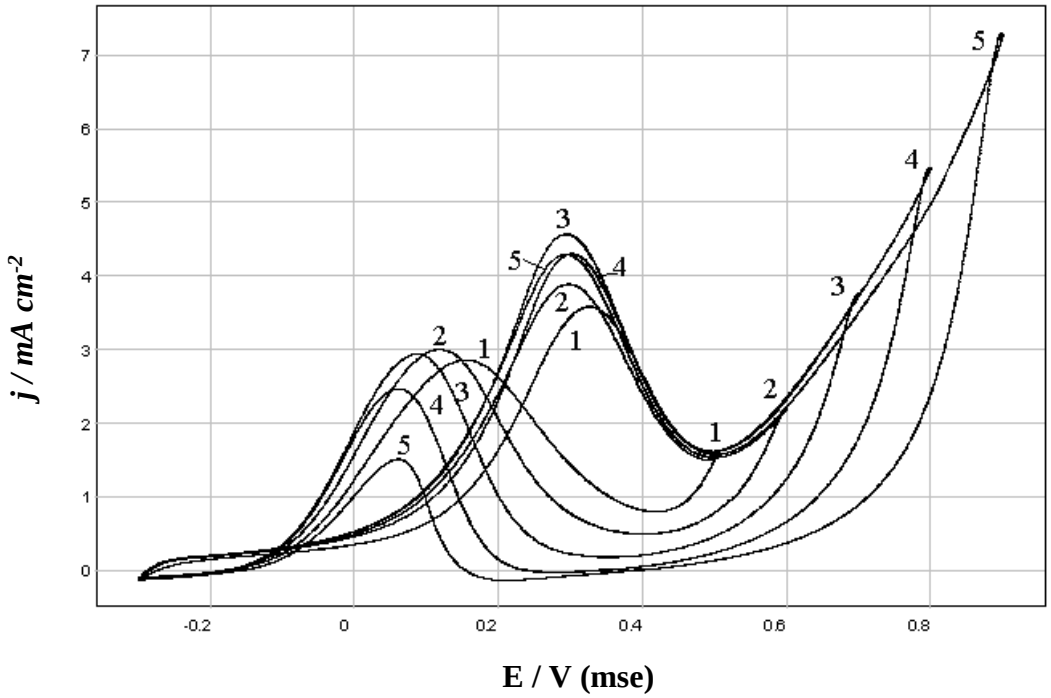
Şekil 4.12. Metanol oksidasyonu için depolama yüküne karşı pik akım yoğunlukları.(a) PMT/Pt; (b) PMT/Pt-Ru; (c) PMT/Pt-Ru-WO_3. Elektrolit: 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH.

Farklı depolama yüklerinde polimer üzerine dispers edilmiş platin, platin–rutenyum ve platin-rutenyum-tungsten3-oksit katalizörleri kullanılarak metanol oksidasyonunda elde edilen voltamogramlardan maksimum akım yoğunlukları tespit edilmiş ve depolama yüküne karşı grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.12).

Şekil 4.12 de görüldüğü gibi elde edilen akım yoğunlukları karşılaştırıldığında; PMT/Pt-Ru-WO_3 katalizörü PMT/Pt-Ru ve PMT/Pt ye göre metanol oksidasyonunda daha fazla aktivite sergilemiştir.

4.5 Potansiyel Tarama Etkisinin İncelenmesi

Elektrot yüzeyinin ara ürünler tarafından bloke edilip edilmediğini anlamak için potansiyel sınır değişiminin etkisi incelenmiştir. Bunun için, aynı depolama yükünde polimer film üzerine Pt, Pt-Ru ve Pt-Ru-WO_3 dispers edilerek elde edilmiş katalizörlerin pozitif potansiyel limitinin (E_a) artışı karşısında sergiledikleri voltamogramlar karşılaştırılmıştır.



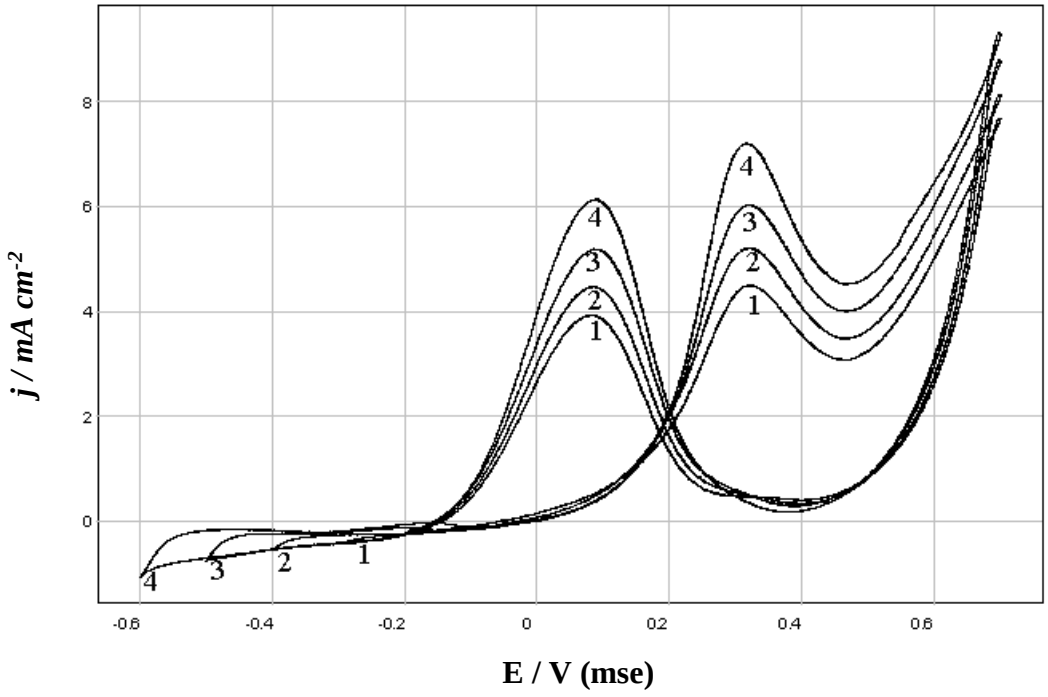
Şekil.4.13. PMT/Pt elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda pozitif tarama etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν = 50 $mV.s^{-1}$.

4.5.1 PMT/Pt Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Etkisi

Platinin PMT film üzerine 0.5 C luk yükte depolanması ile hazırlanan elektrodun metanol oksidasyonundaki davranışı pozitif tarama etkisinin fonksiyonu olarak

incelenmiştir (Şekil 4.13). Şekil 4.13 de görüldüğü gibi, anodik piklerin akım yoğunluğu 0.7 V sınırına kadar artmaktadır. Çünkü; pozitif potansiyellere gidildikçe elektrot yüzeyinde oksijen açığa çıkma prosesi gerçekleştiğinden, elektrot yüzeyine adsorbe olmuş ara ürünler okside olarak aktif merkezler serbest hale geçer. Bu değerden sonra pik şiddetlerinde az da olsa bir azalma görülmüştür. Bunun nedeni; ileri kademede oluşan ara ürünlerin elektrot yüzeyi üzerindeki aktif merkezleri bloke etmesi şeklinde açıklanabilir.

Katodik piklere ait akım yoğunlukları ise yine 0.7 V den sonra azalmış ve pik potansiyelleri de daha negatife kaymıştır. Pik potansiyellerindeki bu kayma, anodik tarama sırasında oluşan yüzey oksitlerinin indirgenmesi nedeniyle aşırı gerilimin düşerek reaksiyonun kolaylaştığı anlamına gelmektedir.



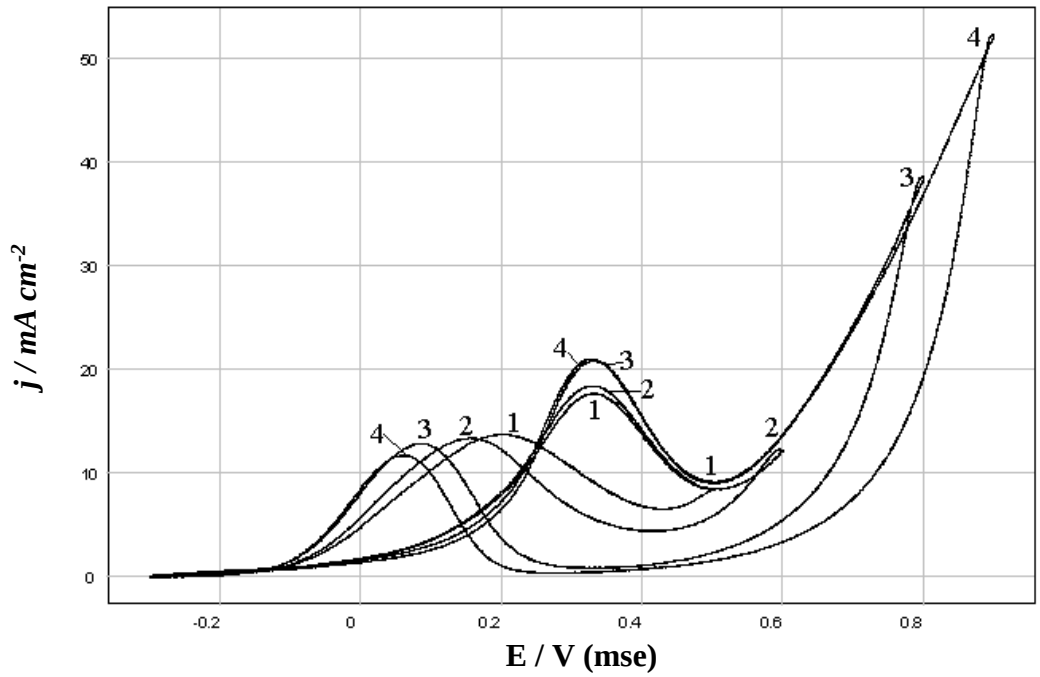
Şekil.4.14.. PMT/Pt elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda negatif tarama etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, v = 50 $mV.s^{-1}$.

Aynı elektrot kullanılarak, metanol oksidasyonundaki davranışı negatif tarama etkisinin fonksiyonu olarak incelenmiştir. (Şekil 4.14). Katodik potansiyel limitinin azalması ile hem anodik hem de katodik piklerin akım yoğunluğu artmıştır. Bu olay, adsorbe hidrojenin elektrot yüzeyi üzerine adsorbe olan elektro aktif tanecikler ile bir etkileşime girmediği ve reaksiyonu zehirleyici bir rol oynamadığını gösterir.

4.5.2 PMT/Pt-Ru Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Etkisi

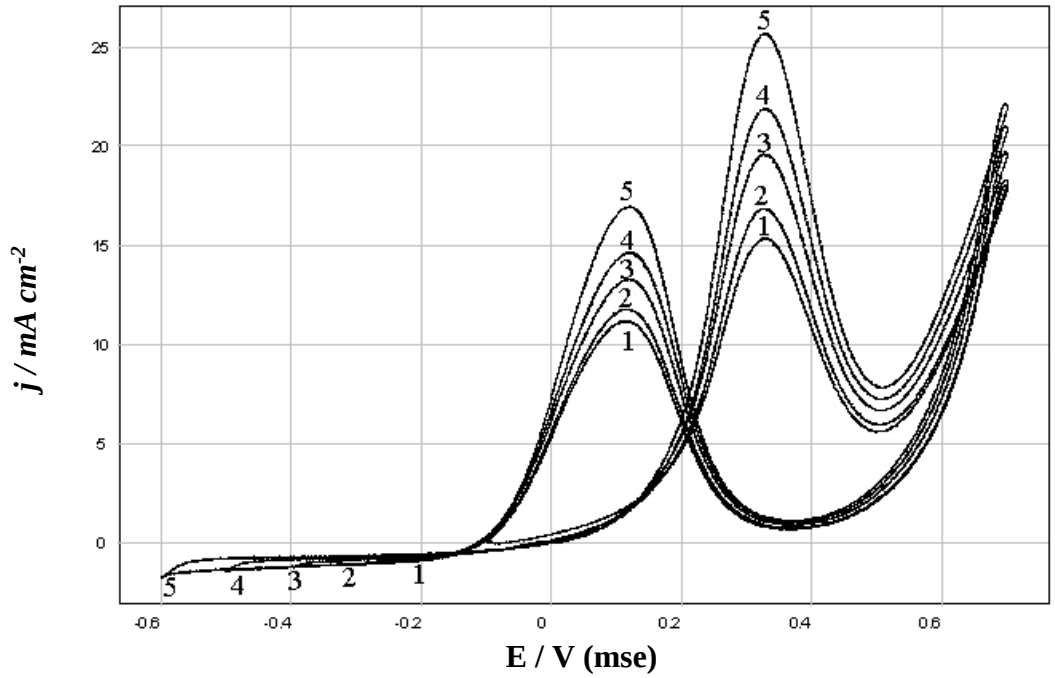
PMT film üzerine platin ve rutenyumun alaşım şeklinde 0.5 C lik yükte depolanması ile hazırlanan elektrodun metanol oksidasyonundaki davranışı pozitif tarama etkisinin fonksiyonu olarak incelenmiştir (Şekil 4.15).

Şekil 4.15 de görüldüğü gibi, anodik piklerin akım yoğunluğu pozitif tarama ile artmaktadır. Bunun nedeni; pozitif potansiyellere gidildikçe metanol oksidasyonu sonucu oluşan ara ürünlerin okside olarak elektrot yüzeyindeki aktif merkezlerin serbest hale geçmesidir. Katodik piklere ait akım yoğunlukları ise, pozitif potansiyel taraması ile azalmış ve pik potansiyelleri de daha negatife kaymıştır. Pik potansiyellerindeki bu kayma, aşırı gerilimin düşmesinden dolayıdır.



Şekil.4.15..PMT/Pt-Ru elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda pozitif tarama etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν = 50 $mV.s^{-1}$.

Aynı sistemde PMT/Pt-Ru elektrodunun metanol oksidasyonundaki davranışı negatif tarama etkisinin fonksiyonu olarak incelendiğinde (Şekil 4.16), potansiyel negatif değerlere götürüldükçe hem anodik hem de katodik piklerin akım yoğunluğu artmaktadır. Bunun sebebi, adsorbe hidrojenin elektrot yüzeyinde oluşan elektro aktif tanecikler ile etkileşime girmemesidir.



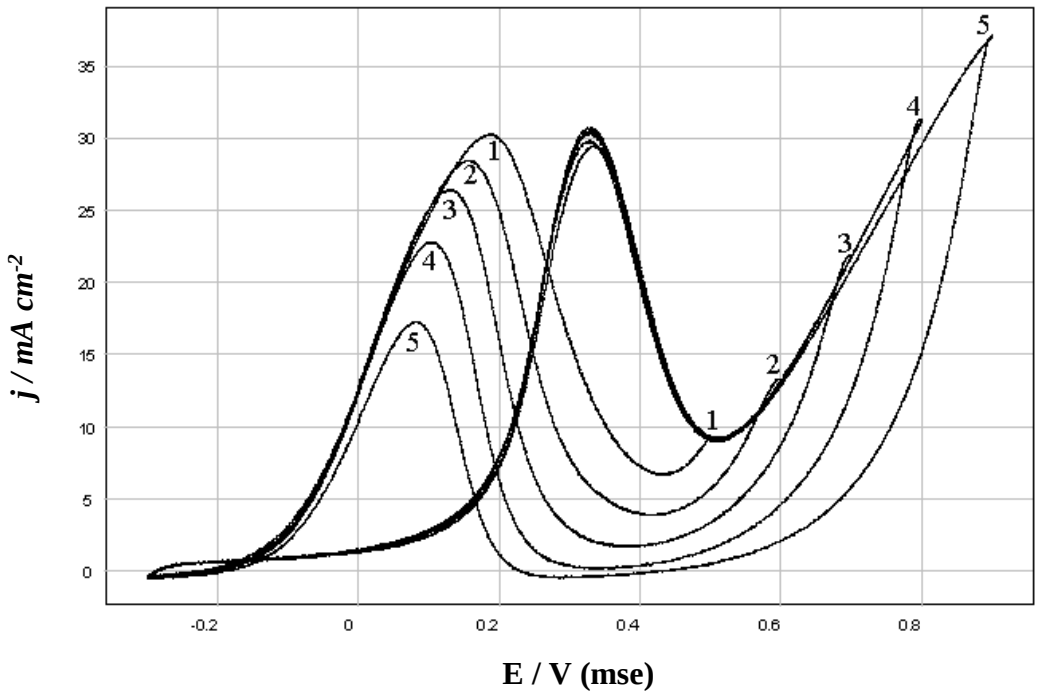
Şekil.4.16..PMT/Pt-Ru elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda negatif tarama etkisi. 1M Metanol , 0.5 M $HClO_4$, ν = 50 $mV.s^{-1}$

4.5.3 PMT/Pt-Ru-WO_3 Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Etkisi

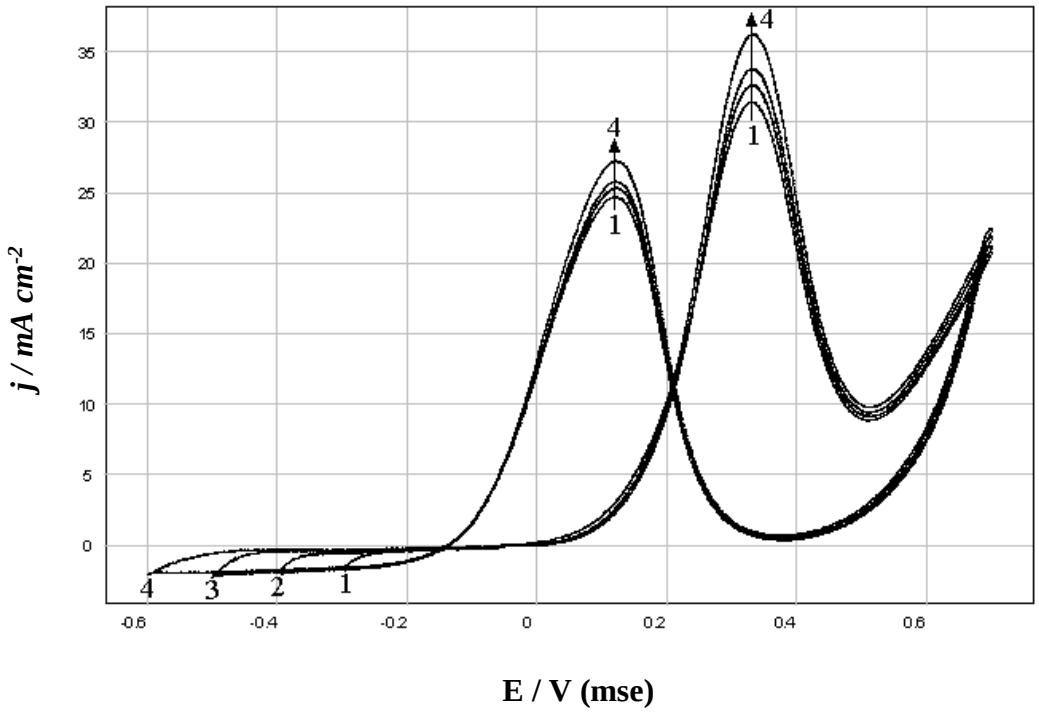
PMT film üzerine platin, rutenyumun ve tungsten oksit alaşım halinde 0.5 C luk yükte depolanarak hazırlanan elektrodun metanol oksidasyonundaki davranışı pozitif tarama etkisinin fonksiyonu olarak incelenmiştir (Şekil 4.17).

Şekil 4.17 de görüldüğü gibi, anodik piklerin akım yoğunluğu potansiyeller daha pozitif değerlere gittikçe değişmemiştir. Diğer taraftan,. katodik piklere ait akım yoğunlukları ise, pozitif tarama ile azalmış ve pik potansiyelleri de daha negatife kaymıştır. Bunun nedeni; anodik tarama sırasında oluşan yüzey oksitlerinin indirgenmesi şeklinde açıklanabilir.

Aynı elektrodun metanol oksidasyonundaki davranışı negatif tarama etkisinin fonksiyonu olarak incelendiğinde (Şekil 4.18), negatif potansiyel azaldıkça hem anodik hem de katodik piklerin akım yoğunluklarının arttığı görülmüştür. Bunun sebebi; adsorbe hidrojenin elektrot yüzeyinde oluşan elektro aktif tanecikler ile etkileşime girmemesidir.



Şekil.4.17. PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda pozitif tarama etkisi. 1M Metanol, 0.5 M $HClO_4$, ν = 50 mV.s^{-1}.



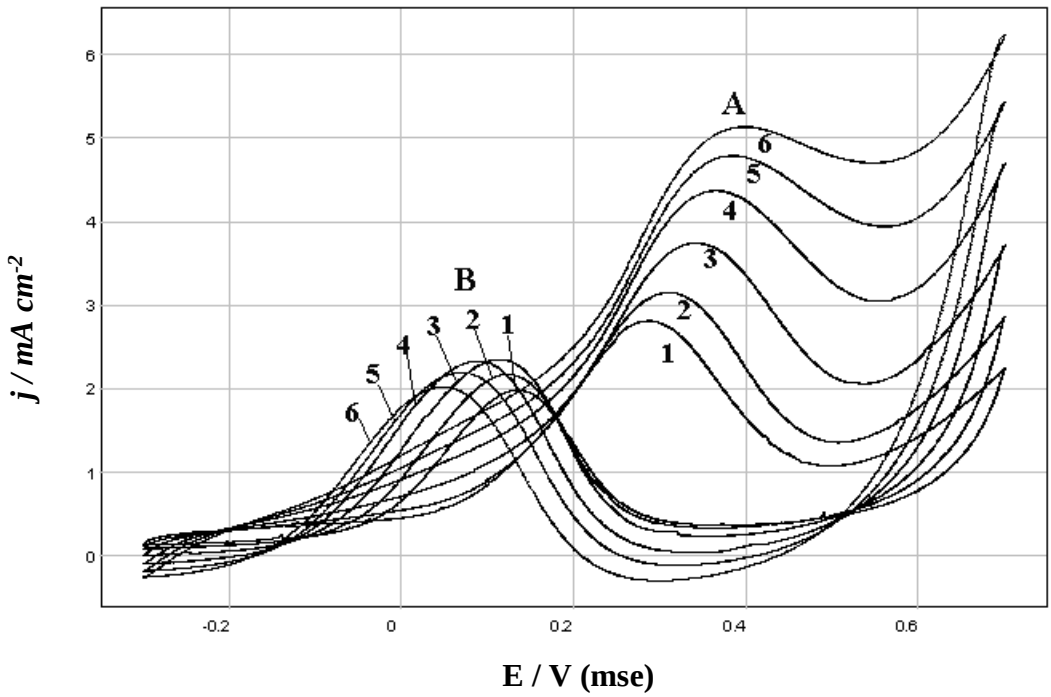
Şekil.4.18. PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrodu üzerinde metanol oksidasyonunda negatif tarama etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, ν = 50 mV.s^{-1}.

4.6 Potansiyel Tarama Hızının Etkisi

PMT/Pt, PMT/Pt-Ru ve PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrot sistemleri üzerinde metanolün oksidasyon reaksiyon hızını tayin eden basamağın cinsini belirlemek amacı ile potansiyel tarama hızının etkisi incelenmiştir. Denemeler sabit potansiyel sınırları arasında (-0.3 ve 0.7 V) 1M metanol içeren 0.5M $HClO_4$ çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen voltamogramlarda akım yoğunluğu ve potansiyelin tarama hızı ile değişimi her üç katalizör sistemi için karşılaştırılmıştır.

4.6.1 PMT/Pt Elektrodu Üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi

PMT film üzerine platin depolanması ile hazırlanan elektrodun metanol oksidasyonundaki davranışı potansiyel tarama hızının fonksiyonu olarak incelenmiştir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. PMT/Pt (Q= 0.5 C) elektrodu üzerinde metanolün elektrooksidasyonuna potansiyel tarama hızının etkisi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH, v= 5, 10, 25, 50, 75, 100 $mV.s^{-1}$(1-6)

Şekil 4.19 deki voltamogramlar incelendiğinde, anodik oksidasyon pik potansiyelinin (A) artan tarama hızı ile birlikte daha pozitif değerlere kaydığı görülmektedir. Diğer taraftan negatif tarama sırasında açığa çıkan katodik pik (B) de artan tarama hızı ile daha negatif potansiyellere kaymaktadır. Bunun nedeni; elektrot yüzeyinde adsorplanmış oksidasyon ürünlerinin, yüksek tarama hızı nedeniyle desorbe olacak

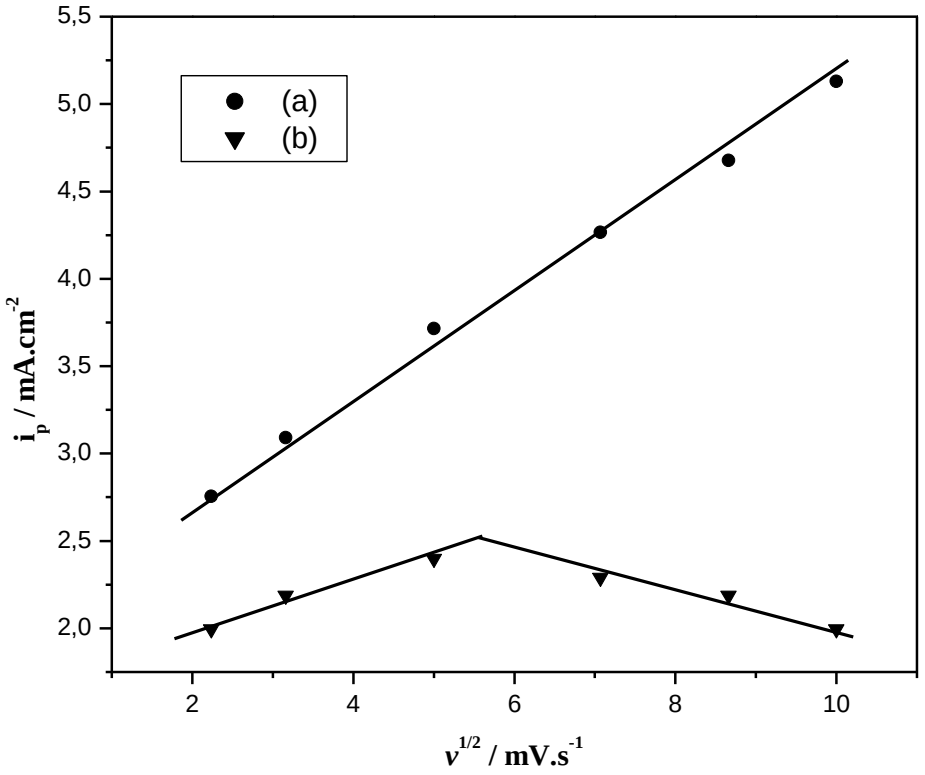
zamanı bulamaması ve elektrot yüzeyinde birikerek elektrodu zehirleyici etki yapması olarak açıklanabilir.

Tarama hızı fonksiyonu olarak pik potansiyellerinin değişimi incelendiğinde, A ve B piklerinin tersinir olmayan bir elektrokimyasal reaksiyonun karakteristiği olarak doğrusal değiştiği izlenmiştir (Şekil 4.19). Reaksiyon kinetiğini belirleyebilmek için voltamogramdaki A ve B piklerine karşılık gelen akım yoğunluklarının tarama hızının karakökü ile değişim grafiği çizilmiştir (Şekil 4.20).

Şekil 4.20 de, A ve B pik akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi incelendiğinde; artan tarama hızları ile birlikte A pikinin akım yoğunlukları da lineer olarak artmaktadır. Fakat elde edilen doğrunun eğimi (Tablo 4.2), aşağıda verilen,

$$i_p = 0.496nF\sqrt{\frac{\alpha nFD}{RT}}\sqrt{V}C$$

tersinir olmayan diffüzyon kontrollü reaksiyonlar için geçerli olan bağıntıdaki eğime kıyasla daha küçük olduğundan, reaksiyon hızını tayin eden basamağın tersinir olmayan adsorpsiyon ve diffüzyon ile limitlendiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.20. PMT/Pt için pik akım yoğunluklarının, A(a) ve B(b) tarama hızının karekökü ile değişimi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH.

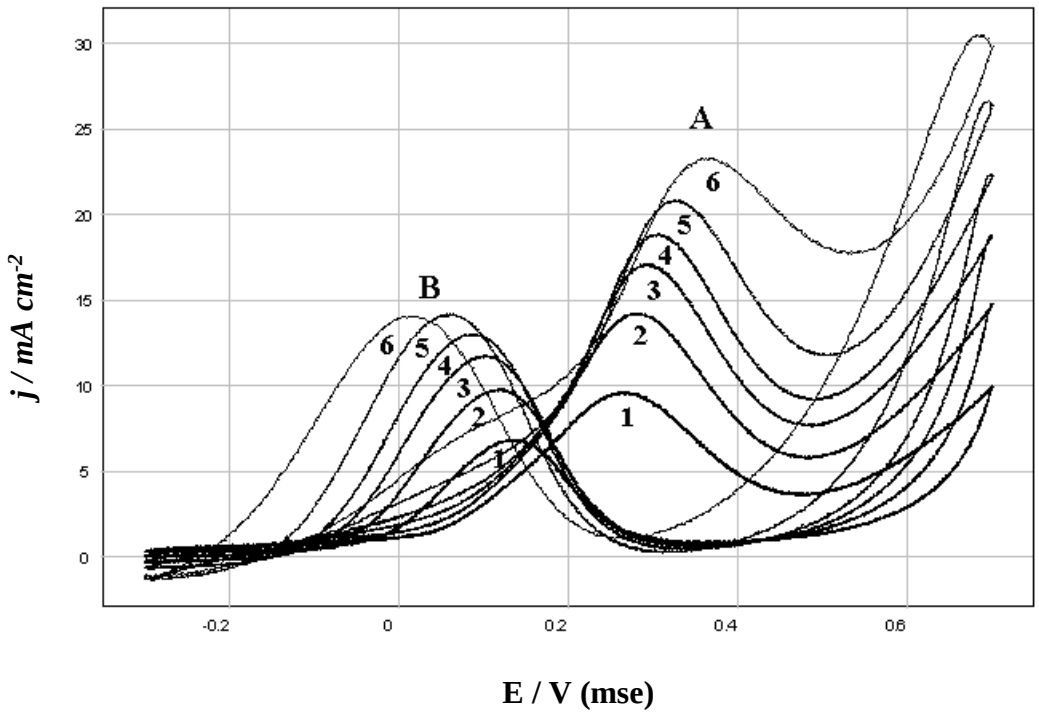
Şekil 4.20 deki grafikte görüldüğü gibi, B piki akım yoğunluğu 50 $mV.s^{-1}$ e kadar artmakta ve bundan sonra azalmaktadır. Fakat B pikine ait doğruların negatif ve pozitif eğim değerleri çok küçük olduğundan reaksiyonun tersinir olmayan adsorpsiyon kontrollü olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 4.2. PMT/Pt için farkı potansiyellerde i_p'nin $\nu^{1/2}$ ile değişimini veren doğruların eğimleri.

E/V (mse)	ν **< 50 mV.s^{-1}**	ν **> 50 mV.s^{-1}**
A piki	0.29	0.29
B piki	0.14	-0.1

4.6.2 PMT/Pt-Ru Elektrodu üzerinde Potansiyel Tarama Hızının Etkisi

PMT film üzerine 0.5 C luk yükte platin ve rutenyumun alaşım halinde depolanması ile hazırlanan elektrodun metanol oksidasyonundaki davranışı potansiyel tarama hızının fonksiyonu olarak incelenmiştir (Şekil 4.21).

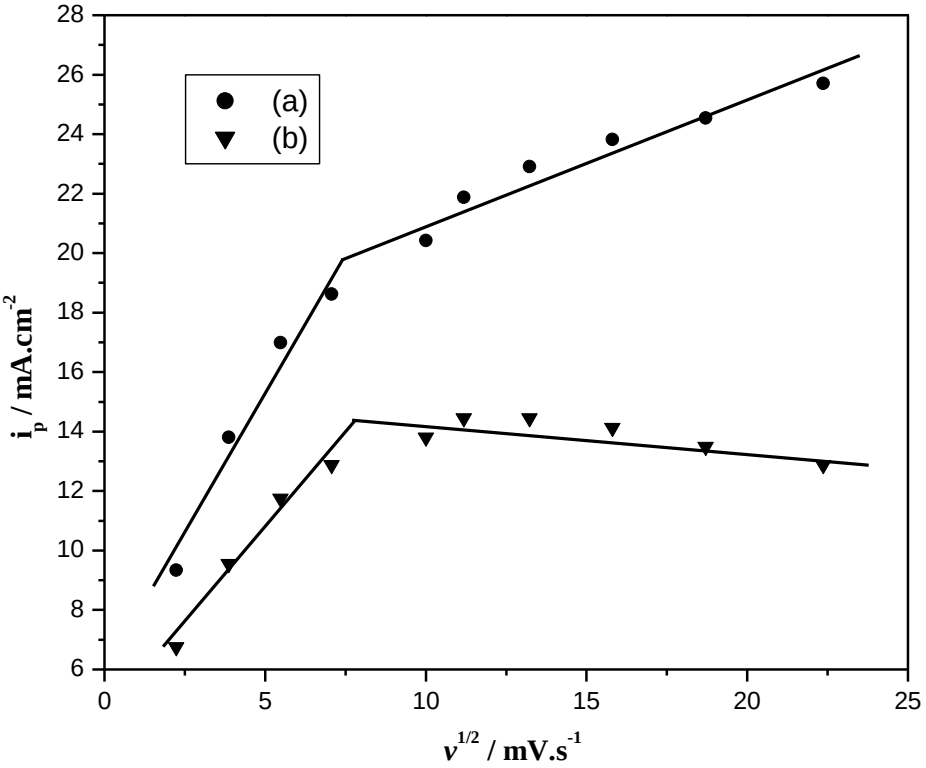


Şekil 4.21. PMT/Pt-Ru elektrodunda potansiyel tarama hızının 1 M metanolün oksidasyonuna etkisi. 0.5 M $HClO_4$, Q=0.5C, ν= 5, 15, 30, 50, 100, 250 $mV.s^{-1}$ (1-6).

Şekil 4.21 deki voltamogramlar incelendiğinde, artan tarama hızı ile birlikte anodik oksidasyon pik potansiyelinin (A) daha pozitif değerlere kaydığı, negatif tarama sırasında açığa çıkan katodik pikin (B) negatife potansiyele kaydığı görülmektedir.

Tarama hızı fonksiyonu olarak pik potansiyellerinin değişimi incelendiğinde, A ve B piklerinin tersinir olmayan bir elektrokimyasal reaksiyonun karakteristiği olarak doğrusal değiştiği gözlenmektedir.

Şekil 4.21 deki voltamogramlardan yararlanarak A ve B piklerinin akım yoğunluklarının tarama hızının kare kökü ile değişiminden hareketle reaksiyon kinetiği incelenmiştir (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. PMT/Pt-Ru için pik akım yoğunluklarının A(a) ve B(b), tarama hızının karekökü ile değişimi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH.

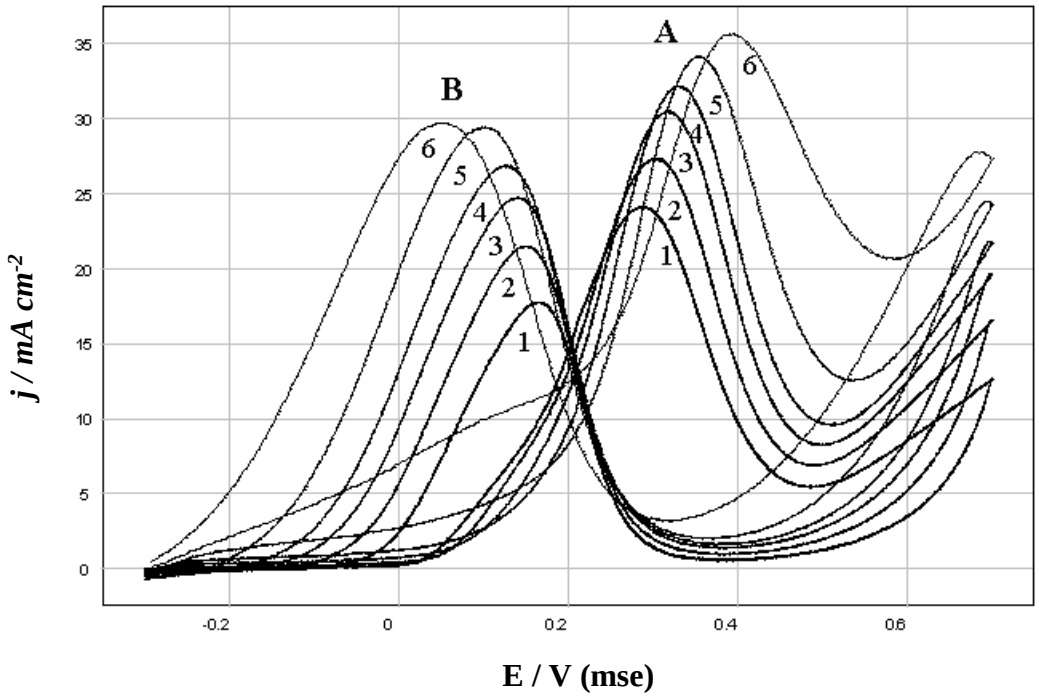
Şekil 4.22 de, A ve B pik akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi incelendiğinde; artan tarama hızları ile birlikte A ve B piklerinin akım yoğunlukları 50 mV.s^{-1} e kadar lineer olarak artmaktadır. Bu tarama hızına kadar elde edilen doğruların eğimlerinden (Tablo 4.3) her iki reaksiyonunda tersinir olmayan diffüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 4.22 de görüldüğü gibi bu tarama hızından sonra lineer artış olmamaktadır. Çizilen doğruların eğimlerinden (Tablo 4.3) yararlanılarak A piki için reaksiyon hızını tayin eden basamağın tersinir olmayan adsorpsiyon ve diffüzyon ile limitlendiği, B deki reaksiyonun ise tersinir olmayan adsorpsiyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.3. PMT/Pt-Ru için farkı potansiyellerde i_p'nin $v^{1/2}$ ile değişimini veren doğruların eğimleri.

E/V (mse)	v < 50 mV.s^{-1}	v > 50 mV.s^{-1}
A piki	1.92	0.39
B piki	1.27	-0.1

4.6.3 PMT/Pt-Ru-WO_3 Elektrodu üzerinde Potansiyel Tarama hızının etkisi

Platin, rutenyum ve tungsten oksit'in PMT film üzerine 0.5 C luk yükte depolanması ile hazırlanan elektrodun metanol oksidasyonundaki davranışı, potansiyel tarama hızının fonksiyonu olarak incelenmiştir (Şekil 4.23).

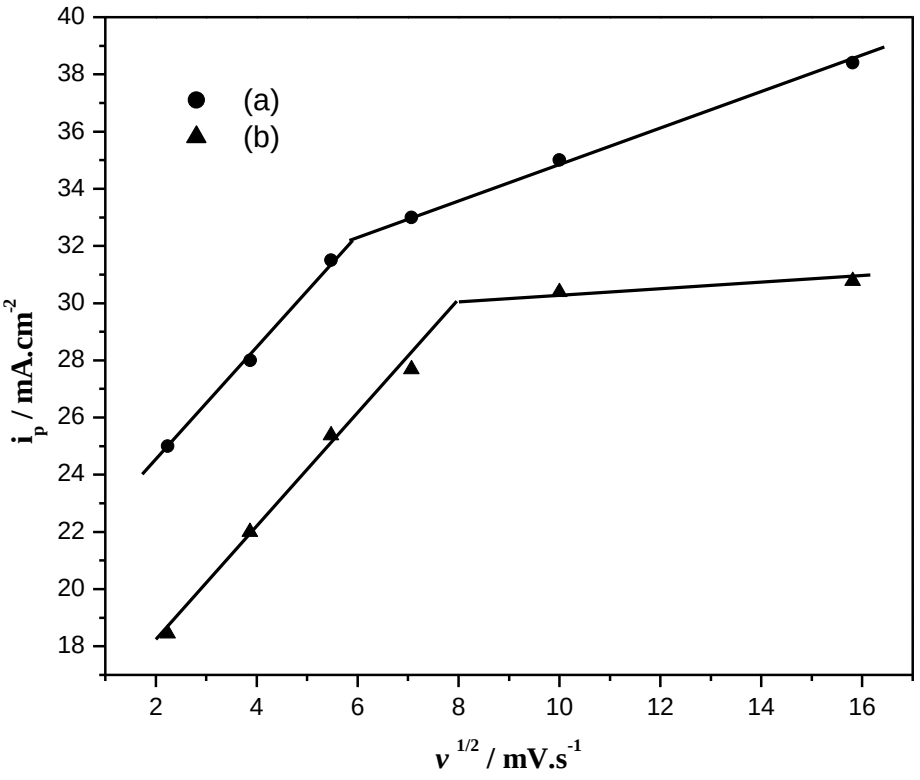


Şekil 4.23. PMT/Pt-Ru-WO_3(Q=0.5 C) elektrodunda potansiyel tarama hızının 1 M metanolün elektrooksidasyonuna etkisi. 0.5 M $HClO_4$, v= 5, 15, 30, 50, 100, 250 mV.s^{-1} (1-6).

Şekil 4.23 deki voltamogramlardan, artan tarama hızı ile birlikte anodik oksidasyon pik potansiyelinin (A) daha pozitif değerlere kaydığı, negatif tarama sırasında açığa çıkan katodik pikin (B) negatife potansiyele kaydığı görülmektedir. Tarama hızı fonksiyonu olarak pik potansiyellerinin değişimi incelendiğinde, A ve B piklerinin tersinir olmayan bir elektrokimyasal reaksiyonun karakteristiği olarak doğrusal değiştiği gözlenmektedir.

Şekil 4.23 deki voltamogramlardan yararlanarak A ve B piklerinin akım yoğunluklarının tarama hızının kare kökü ile değişiminden hareketle reaksiyon kinetiği incelenmiştir (Şekil 4.24).

Şekil 4.24 de, A piki akım yoğunluklarının tarama hızının karekökü ile değişimi incelendiğinde; artan tarama hızları ile birlikte A pikinin akım yoğunlukları lineer olarak artmaktadır.



Şekil 4.24. PMT/Pt-Ru-WO_3 için pik akım yoğunluklarının A(a) ve B(b), tarama hızının karekökü ile değişimi. 0.5 M $HClO_4$, 1M CH_3OH.

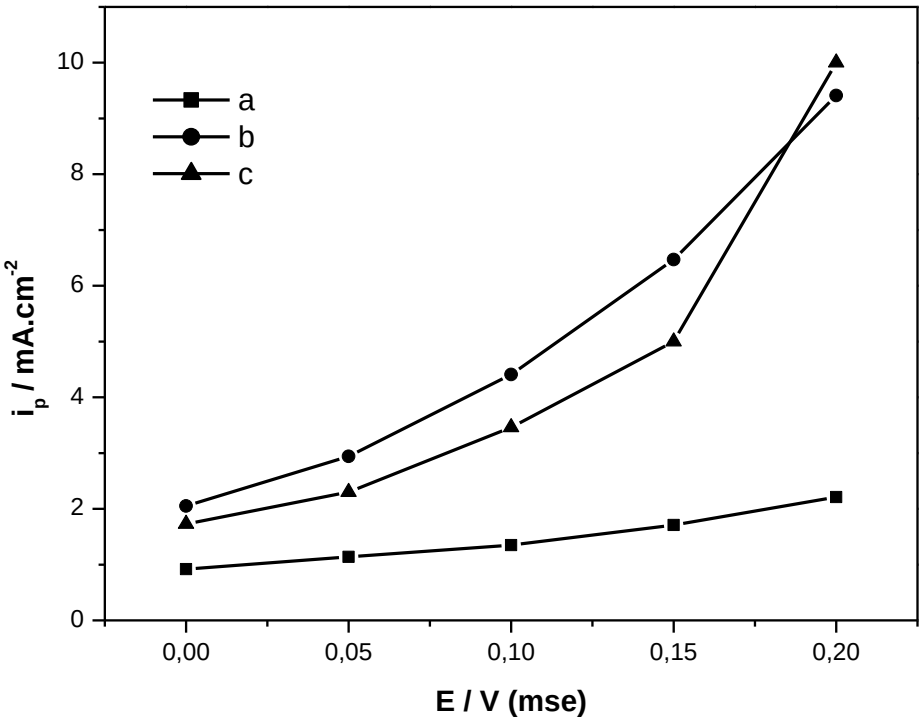
Elde edilen A pikine ait doğruların eğimleri(Tablo 4.4) incelendiğinde, reaksiyonun tersinir olmayan diffüzyon kontrollü gerçekleştiği görülmektedir. B pikine ait doğruların eğimleri (Tablo 4.4) incelendiğinde, tarama hızı 50 mV.s^{-1} e kadar reaksiyonun tersinir olmayan diffüzyon kontrollü, daha yüksek taramalarda reaksiyonun tersinir olmayan adsorpsiyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 4.4. PMT/Pt-Ru-WO_3 için farkı potansiyellerde i_p'nin $\nu^{1/2}$ ile değişimini veren doğruların eğimleri.

E/V (mse)	**ν < 50 mV.s^{-1}**	**ν > 50 mV.s^{-1}**
A piki	1.7	0.58
B piki	1.93	0

4.6.4. Tarama Hızının Metanolün Başlangıç Oksidasyon Potansiyeline Etkisi

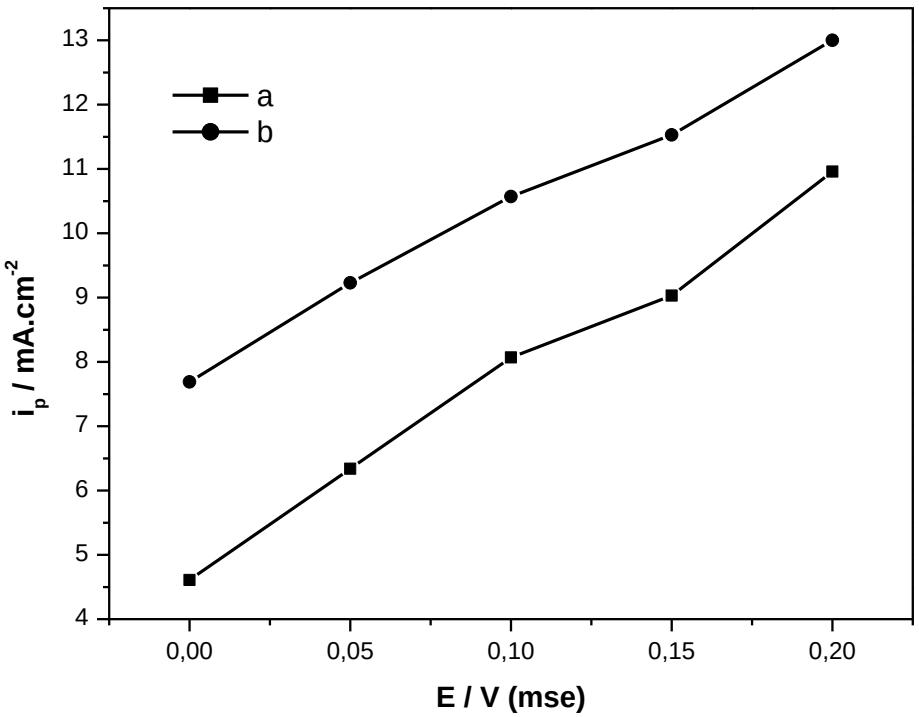
Her bir kataliz sistemi için farklı potansiyel tarama hızlarında elde edilmiş metanol oksidasyonu voltamogramlarından (Şekil 4.19, Şekil 4.21, Şekil 4.23) yararlanılarak, metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeline tarama hızının etkisi incelenmiştir. Bu amaç ile 50 ve 250 mV.sn-1 tarama hızları için 0-0.2 V potansiyel aralığındaki akım yoğunlukları Şekil 4.25 ve Şekil 4.26 da gösterilmiştir.



Şekil 4.25. PMT/Pt (a), PMT/Pt-Ru (b), PMT/Pt-Ru-WO_3 (c) katalizör sistemlerinin 50 mV.sn-1 lik tarama hızında sergiledikleri akım yoğunluklarının metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeli ile değişimi.

Üçlü katalizör sistemi metanolün oksidasyonunda yüksek akım sergilemesine rağmen şekil 4.25 de görüldüğü gibi 0.2 V potansiyel değerine kadar ikili katalizör sistemi metanoün başalangıç oksidasyon potansiyeline karşı daha yüksek akım yoğunluğu sergilemiştir.

Metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeli aralığında (0-0.2 V) akım yoğunluğunun 250 mV.sn^{-1} tarama hızındaki değişimi incelendiğinde, üçlü katalizör sisteminin daha yüksek akım yoğunluğu sergilediği görülmüştür (Şekil 4.26)



Şekil 4.26. PMT/Pt-Ru (a), PMT/Pt-Ru-WO_3 (b) katalizör sistemlerinin 250 $mV.sn^{-1}$ lik tarama hızında sergiledikleri akım yoğunluklarının metanolün başlangıç oksidasyon potansiyeli ile değişimi.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

1970 lerin ortalarından beri, metanolün elektrooksidasyonunu geliştirmek için platin üzerine ikinci bir metal ilave ederek katalizör yüzeyinin modifikasyonu çalışmaları yapılmaktadır. İkili metalik katalizörler içinde platin-rutenyumun metanol oksidasyonu için en iyi elektrokatalizörler olduğu kabul edilmiştir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda, Pt-Ru ikili katalizörü üzerine üçüncü bir metalin yada metal oksitlerin katılması ile metanolün elektrooksidasyonu için en iyi katalizör sistemleri araştırılmaktadır.

Bu çalışmada; PMT iletken polimer yüzeyi üzerine elektrokimyasal depolama yöntemi kullanılarak metal ve metal oksit taneciklerinin katılması ile elektroaktif elektrotlar hazırlanmış ve metanol molekülünün elektrooksidasyonundaki katalitik aktivitesi incelenmiştir.

Sabit akım yöntemi kullanılarak platin elektrot üzerinde MT monomerlerinin elektrokimyasal oksidasyonu ile PMT filmi elde edilmiştir. Elde edilen PMT filminin metanol oksidasyonunda katalitik aktivite göstermediği bulunmuştur.

Elde edilen aynı kalınlıktaki PMT filmlerinin üzerine elektrokimyasal olarak sırasıyla Pt, Pt-Ru ve Pt-Ru-WO_3 dispers edilerek elde edilen katalizörlerin metanol oksidasyonundaki aktivitesi araştırılmıştır. PMT filmi tek başına katalitik etki göstermemekle birlikte, bu katalizör sistemlerinin metanol oksidasyonunda katalitik aktivite gösterdikleri belirlenmiştir. Depolama yükü arttıkça, metanol oksidasyonunda görülen akım yoğunlukları da artmıştır.

PMT filmleri üzerine belirlenen optimum depolama yükünde hazırlanan Pt, Pt-Ru ve Pt-Ru-WO_3 katalizörlerinin metanol oksidasyonunda sergiledikleri akım yoğunlukları karşılaştırıldığında; üçlü katalizör sisteminin en iyi aktivite sergileyen elektrot olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen PMT/Pt, PMT/Pt-Ru ve PMT/Pt-Ru-WO_3 elektrotların metanol elektrooksidasyonunda potansiyel tarama etkisi araştırılmıştır. Pozitif ve negatif tarama sırasında gerçekleşen pikler arasında ki potansiyellerde kayma gözlenmiştir.

Bu da her üç elektrot sistemi için metanol oksidasyonu sırasında elektrodu zehirleyici kuvvetli kemisorbe türlerin önemli ölçüde oluşmadığını göstermektedir.

Reaksiyon kinetiğini belirlemek için aynı elektrot sistemleri kullanılarak metanol oksidasyonunda tarama hızının etkisi incelenmiştir. Her üç elektrot sistemi için anodik piklere ait reaksiyon kinetiği incelendiğnde; PMT/Pt üzerinde reaksiyonun tersinir olmayan adsorpsiyon ve diffüzyon kontrollü ile limitlendiği, PMT/Pt-Ru ve PMT/Pt-Ru-WO_3 üzerinde ise reaksiyonun tersinir olmayan diffüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir.

Sonuç olarak, PMT iletken polimer filmleri üzerine düşük miktarlarda platin, platin-rutenyum ve platin-rutenyum-tungsten oksit alaşımları depolanmak suretiyle hazırlanan elektroaktif sistemlerin elektrot malzemesi olarak metanol oksidasyonunda kullanılabileceği görülmüştür. Bu sebeple yapılan çalışmada, platin, platin-rutenyum-tungsten oksit karışımlarının PMT film üzerinme depolanması ile elde edilen katalizör sistemlerinin metanolün elektrooksidasyonundaki katalitik aktiviteleri deneysel parametrelerin fonksiyonu olarak incelenerek uygun şartlar belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

[1] **Chiang, C.K. Park, Y.W. et al**., 1977. *Phys. Rev. Le*t, 39,1098 .

[2] **Tourillon, G. and Garnier, F.J.,** 1982. *J. Electroanal. Chem*, 135,173

[3] **Delemar, M., Lacaze, P.C., Dumousseau, J.Y. and Dubois, J.E.,** 1982. *Electrochim. Acta*, 27, 61.

[4] **Yamamoto,T., Sanechika, K. and Yamomoto, A.,** 1980. *J.Polym.Sci., Polym.Lett.Ed*, 18, 9.

[5] **Lin, J.W.P. and Dudek, L.P.,** 1980. *J. Polym. Sci*, 18, 2869.

[6] **Kobayashi, M., Chen, J., Moraes, T.C., Heeger, A.J. and Wudl, F**, 1984. *Synth.Met*, 9, 77.

[7] **Hernandez, R., Diaz, A.F., Waltman, R.J. and Bargon, J**., 1984. *J. Phys.Chem*, 88, 3333.

[8] **Kossmehl, G. and Chatzitheodorou, G.,** 1981. *Macromol.Chem. Rapid. Commun*, 2, 551.

[9] **Inoue ,M.B., Velasquez, E.F. and Inoue ,M.,** 1988. *Synth.Met*, 24, 223.

[10] **Wei, Y, Jang, GW. and Chan, CC**., 1990. *J. Polym. Sci* , C28, 219.

[11] **Zotti, G. and Schiavon, G.,** 1984. *J.Electroanal.Chem*, 163, 385.

[12] **Xu, Z., Horowitz, G. and Garnier, F.,** 1988. *J.Electroanal.Chem*, 246, 467.

[13] **Waltman, R.J. and Bargon, T.,** 1984. *Tetrahedron*, 40, 3963.

[14] **Asapiriyanont, S., Chandler, G.K., Gunawardena, G.A. and Pletcher, D.,** 1984. *J.Electroanal.Chem*, 177, 229.

[15] **Genies, E., Bidan, G. and Diaz, A.F.,** 1983. *J.Electroanal.Chem*, 149, 113.

[16] **Ambrose, J.F. and Nelson, R.F**., 1968. *J.Electrocem.Soc*,115,1161.

[17] **Adams, R.N.,** 1969. *Acc.Chem.Res*., 2,175.

[18] **Czerwinski, A., Zimmer, H., Pham, C.V. and Mark H.B**., 1985. *Jr. J. Electrochem. Soc*, 132, 2669.

[19] **Hillman, A.R. and Mallen, E.,** 1988. *J. Electroanal. Chem*, 243, 403.

[20] **Delabouglise, D., Garreau, R., Lemaire, M. and Roncali, J.,** 1988. *New. J. Chem*, 12, 155.

[21] **Turcu, R., Pana, O., Bratu, I. and Bogdan, M.,**1990. *J. Mol. Electron*, 6, 1.

[22] **Waltman. R.J., Bargon, J. and Diaz, A.F.,** 1983. *J. Phys. Chem*, 87, 1459.

[23] **Kaneto, K., Kohno, Y., Yoshino, K. and Inuishi, Y.,** 1983. *J.Chem.Soc., Chem.Commun*., 382.

[24] **Roncali, J. and Garnier, F.,** 1986. *New J. Chem*, 4-5, 237.

[25] **Sato, M., Tanaka, S. and Kaeriyama, K.,** 1986. *Synth. Met*, 14, 279.

[26] **Imanishi, K., Satoh, M., Yasuda, Y., Tsushima, R. and Aoki, S.,** 1988. *J.Electroanal. Chem*, 242,203.

[27] **Tourillon, G. and Garnier, F.,** 1983. *J. Phys. Chem*, 87, 2289.

[28]**Roncali, J., Yassar, A. and Garnier, F**., 1988.J.*Chem.Soc., Chem.Commun*,581

[29] **Hotta, S., Hosaka, T., Shimotsuma, W**., 1983. *Synth. Met*, 6, 69.

[30] **Reynolds, J.R., Hsu, S.G. and Arnott, H.J.,** 1989. *J.Polym. Sci., Part B.Polym. Phys* ,27, 2081.

[31] **Marque, P., Roncali, J. and Garnier, F.,** 1987. *J. Electroanal. Chem*, 218,107.

[32]**Warren, L.F., Walker, J.A., Anderson, D.P. and Rhodes, C.G.,** 1989. J.Electrochem. Soc. 136, 2286.

[33] **Nilsson, J.D. and Inganas, O.,** 1989. *Synth.Met*, 31, 359.

[34] **Sato, M., Tanaka, S.and Kaeriyama, K.,**1985. *J.Chem.Soc., Chem. Commun*,713.

[35] **Tanaka, K., Shichiri, T. and Yamabe, T**., 1986. *Synth.Met*, 16, 207.

[36] **Lang, P., Chao, F., et.al**. 1987. *Polymer*, 28, 668.

[37] ***Yassar, A., Roncali, J and Garnier, F., 1989.*** Macromolecules, 22, 804.

[38] **Hillman, A. R. and Mallen, E.,** 1987. *J. Electroanal. Chem*. 220,351.

[39] **Roncali, J. and Garnier, F.,** 1988. *J. Phys. Chem*, 92, 833.

[40] **Roncali, J., Garnier, F., and Lemarie, M.,** 1986. *Synth.Met*, 15, 323.

[41] **Aeiyach, S., Kone, A., Dieng, M., Aoran, J.J. and Lacaze, P.C.,** 1991. *J.Chem.Soc., Chem.Commun*, 822

[42] **Roncali, J., Yassar, A. and Garnier, F**., 1989. *J. Chim. Phys*, 86, 85.

[43] **Otero, T.F. and de Larreta- Azelain, E.,** 1989. *J. Chim. Phys*, 86, 131.

[44] **Ito, M., Tsuruno, A., Osawa, S. and Tanaka, K**., 1988. *Polymer*, 29, 1161.

[45] **Roncali, J., Garreau, F. and Lemaire, M**. 1987. *Synth. Met*, 18,139

[46] **Krische, B. and Zagorska, M.,** 1989. *Synth.Me*t., 28, C263.

[47] **Gratzl, M., Duan-Fu Hsu., Riley, A.M. and Janata, J**., 1990. *J. Phys. Chem*., 94, 5973.

[48] **Kim, D. and Reiss, H.,** 1985. *J.Phys.Com*., 89, 2728.

[49] **Yoshino, K., Nalwa, H.S., Rabe, J.G. and Schmidt, W.F.,** 1985. *Polym. Commun*, 26, 103.

[50] **Havawa, T., Kuwabata, S., Hashimoto, H. and Yoneyama, H.,** 1989. *Synth.Met*., 30,173.

[51] **Yoshino, K., Hayashi, S., Kohno, Y., Koneto, K., Okube, J. and Moriya, T.**, 1984. *Jpn. J. Appl. Phys*., 23, L198.

[52] **Fan, F.R., Wheeler, B.L., Bard, A.J. and Noufi, R.N.,**1981. *J. Electrochem. Soc.*, 128, 2042.

[53] **Horowitz, G., Tourillon, G. and Garnier, F**., 1984. *J. E.chem. Soc*., 131, 152.

[54] **Horowitz, G. and Garnier, F**., 1985. *J. Electrochem. Soc*., 132, 634.

[55] **Frank, A.J., Glenis, S. and Nelson, A.J.,** 1989. *J. Phys. Chem*. 93, 3818.

[56] **Frank, A.J. and Glenis, S.,** 1989. *Synth. Met*. 28, C681.

[57] **Singh, B.P., Samoc, M., Nalwa, H.S. and Prasad, P.N.** 1990. *J. Chem. Phys*. 92, 2756.

[58] **Houlding, V.H. and Hahata, A. et al**. 1990. *Chem. Mater*. 2,169.

[59] **Yamamoto, T., Zama, M. and Yamamoto, T**. 1985. *Chem. Lett*. 563,

[60] **Arbizzani, C. and Mastragostino, M., et.al**. 1989. *Synth. Met*. 28, C663.

[61] **Kawai, T. and Kuwabara, T., et. al.** 1990. *J. Electrochem. Soc*. 137, 3793.

[62] **Li, F. And Albery, W.J**. 1991. *J. Electroanal Chem*. 302, 279.

[63] **Garnier, F. and Tourillon, G.,et.al.** 1983. *J. Electroanal. Chem*. 148, 299.

[64] **Mastragostino, M. and Marinangeli, A.M.,et.al.** 1989. *Synth. Met*. 28, C501.

[65] **Roncali, J. and Lemaire, M., et.al**. 1988. *Eur. Pat*. 88202679.2 , Dec 16.

[66] **Belgsir, E.M. and Bouhier, E., et.al**. 1991. *Electrochim. Acta* 36, 1157.

[67] **Lima, A. And Lamy, C., et al**. 2001. *J. Appl. Electrochem*. 31, 379-386.

[68] **Gotz, M. And Wendt, H**., 1998. *Electrochim.Acta*.,43,3637.

[69] **Becerik, İ., Süzer, Ş. and Kadırgan, F.,** 2001. *J. Electroanal.Chem*., 502, 118-125.

[70] **Swathirajan, S. And Mikhail, YM**., 1992. *J. E.chem.Soc*.,139, 2105-2110.

[71] **Kabbabi, A., et al.** 1998. *J. Electroanal. Chem*. ,444, 41-53.

[72] **Conway, B.E. and Angerstein-Kozlowska, H**. 1981. *Acc. Chem. Res*. 14, 49.

[73] **Jüttner,K., Schmitz, R.H.J. and Hudson, A.,** 1999. *Electrochim. Acta*. 44, 4177-4187.

ÖZGEÇMİŞ

3 Temmuz 1976 tarihinde İstanbul'da doğdu. İstanbul Halide Edip Adıvar Lisesini bitirdikten sonra 1994 yılında İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi.1998 yılında buradan mezun olduktan sonra, bir sene süresince İTÜ Yabancı Diller Fakültesi İngillizce Hazırlık Bölümüne devam etti.1999 yılında İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'de yüksek lisans eğitimine başladı. Ekim 1999 tarihinden bu yana İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.