İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TERMAL DEKOMPOZİSYON YÖNTEMİ İLE METAL OKSİT KAPLI ELEKTROT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Alican ERSİN
(506031100)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2006

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İ. Yılmaz TAPTIK
Diğer jüri üyeleri : Prof. Dr. Fatma ARSLAN (İ.T.Ü.)
Prof. Dr. Servet TİMUR (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Tezimin ne zaman biteceğini ya da bitip bitmeyeceğini kendimin bile bilmediği zamanlarda dahi, mutlaka biteceğini söyleyerek bana destek olan, ne olursa olsun arkamda olduklarını bildiğim, iyi olduğumda benimle birlikte gülen, kötü olduğumda benimle üzülen, sinirli olduğumda benimle birlikte küfreden, canımdan çok sevdiğim biricik annem ve babam. Size tüm hayatım boyunca da beni desteklediğiniz için ne kadar teşekkür etsem de yetmez. Sizin sayenizde buralara geldim. Biz iyi bir ekibiz, her zaman öyle olacağız.

Ne zaman bir sorunum olsa benimle ilgilenen, bilgi ve görüşlerini paylaşan, her zaman güler yüzlü davranan değerli hocam sayın Prof. Dr. Yılmaz Taptık. Bazen size karşı olan sorumluluğumu tam olarak yerine getiremediğimi düşünsem de bana hiç kızmadığınız ve desteğinizi eksik etmediğiniz için çok teşekkür ederim.

Tezim süresince beni her zaman yönlendiren, kendi sorunumu kendim çözmeyi öğreten, elektrokimyadan belki de daha fazla hayat tecrübesi kazanmamı sağlayan, "neden böyle" diye sinirlendiğim zaman bile oturup düşündüğümde ileri görüşlülüğüne saygı duyduğum sevgili hocam Prof. Dr. Servet Timur. Evet artık teorik olarak rakip olacağız, fakat sizin yönlendirmenize, görüşlerinize, bilginize, her zaman ihtiyacım olacak, bunları benden hiçbir zaman esirgemeyin desem bana kızmazsınız değil mi ? Teşekkür için kelime yetmez. Hem "yüksek mühendis" olmamda, hem de "yüksek" mühendis olmamdaki katkılarınızdan dolayı ne desem az. Sağ olun, var olun.

Geceleri ben labaratuvarda çalışırken ışığı görüp mutlaka yanıma uğrayan, "başka işin mi yok evine gitsene" diyerek beni güldüren, bilgi ve tecrübesine hiçbir zaman akıl sır erdiremediğim, tarihten tıbba, metalurjiden edebiyata kadar her konuda bana büyük katkısı olan sayın hocam Prof. Dr. İsmail Duman. Umarım ileride size benzeyebilirim. Sağ olun.

Hocam bana kızdığı zaman moral veren, kendimi çok boş bıraktığım zaman da bana kızan, ümitsizliğe kapıldığımda destek olan, birçok zaman benim yüzümden kendi işlerini aksatan, sevgili Araş. Gör. Özgenur Kahvecioğlu. Zor ama güzel zamanlar geçirdik. Herşey için minnettarım. Umarım diyaloğumuz hiç kopmaz.

Sözleri genelde bana olumsuz da gelmiş olsa hep doğru söyleyen, beni uyaran, düşündüren, neleri öğrenmem gerektiğini anlatan, bildiğimi sandığım birçok şeyi de bilmediğimin farkına varmamı sağlayan Araş. Gör. Aybars Güven ve bana karşı her zaman güler yüzlü olan, yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Güldem Kartal. Herşey için teşekkür ederim.

Sevgili hayat arkadaşlarım Yusuf ve Barış. Bu ifade birçok kişiye abartı gelebilir fakat bizi tanıyanlar bilir. O yüzden fazla da uzatmayacağım. Yusuf benden önce mezun olup gittin ama hiç kopmadık, asla kopmayacağız. Barış seni ailemden bile daha çok gördüm, daha çok zaman geçirdim, günler torbaya girdi, gecelerimiz de birlikte geçti. Zaman geldi beni uyandırdınız, zaman geldi uyuttunuz, zaman geldi aynı kaşıktan yemek yedik, zaman geldi aynı yatakta uyuduk. Hayatımdaki en değerli iki dostumsunuz. Birbirimizin çok kahrını çektik, ama hepsini ben kendi adıma mutlulukla yaptım. Hayat boyu da yapacağım. Sizi seviyorum.

Benim geçtiğim zorlukları benden önce geçmiş olan, beni dostça ama sertçe uyaran, destek olan, moral ve taktik veren sevgili arkadaşlarım Yük. Met. Müh. Gözde Yılmaz Şen, Yük. Met. Müh. Nur Karayazgan ve Yük. Met Müh. Deniz Öngel. Umarım her zaman yollarımız kesişir.

En zor ve stresli zamanlarda birlikte sabahladığımız, aynı yola baş koyduğumuz sevgili arkdaşım Met. Müh. Murat Eskici. Merak etme herşey düzelecek.

Aynı yolda birlikte ilerlediğimiz sevgili arkadaşlarım ve meslektaşlarım Ahmet, Cenk, Barış, Orkun, Kemal abicim, Yeliz, Gamze, Gülsu, Özgür, Özgür, Bilge, Buket ve Didar. En kötü yıllarımız geçen üç yıl gibi olsun. Sevgili Miray. Bana çok destek oldun ve moral verdin. Hepiniz sağ olun.

En kötü zamanlarımızda kendi derdimizi unutup birbirimize moral vermeye çalıştığımız, ne kadar her şey üst üste gelse de birlikte hepsini atlatmayı başardığımız sevgili Filiz. Kocaman muck.

Elektron mikroskobu görüntüleri almamda bana çok yardımcı olan ve en dar zamanımda beni çağırarak iki arada bir derede analizlerimi yapan Kim. Müh. Sevgin Türkeli. Size çok şey borçluyum. Teşekkür ederim.

Ve sen sevgili Alican. Şanssızlık gelip kapını çalmazsa yakında Yüksek Mühendis oluyorsun. Az uğraşmadın. Çok şey öğrendin. İyi sabrettin. Hayat boyu tüm sevdiklerinle sonsuz mutluluk ve başarılar.

Not : Bu tezdeki tüm deneysel verilerin bana ait olduğunu, referans belirtmeksizin hiçbir yerden teorik veya deneysel alıntı yapmadığımı, tezimle ilgili tüm sorumluluğun bana ait olduğunu taahhüt ederim.

Haziran 2006 **Alican Ersin**

İÇİNDEKİLER

ŞEKİL LİSTESİ vi
TABLO LİSTESİ viii
ÖZET ix
SUMMARY x

1. GİRİŞ 1

2. TEORİK BİLGİLER 4
2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon 5
2.2. "Elektroaktivite" kavramı, fazla voltaj-enerji ilişkileri ve elektrokataliz 5
2.3. Elektroaktif elektrotların tarihçesi 10
2.4. Kullanılan malzemeler ve genel özellikleri 12

3. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR 16

4. DENEYSELÇALIŞMALAR 20
4.1. Kullanılan malzemeler 20
4.2. Kullanılan cihazlar 21
4.3. Deneylerin yapılışı 22
4.3.1. Numunenin hazırlanması ve ön işlemler 22
4.3.2. Kaplama aşaması 23
4.3.3. Elektroliz aşaması 24
4.4. Analizler 26
4.4.1. SEM ve EDS analizleri 26
4.4.2. Çevrimsel voltametre analizleri 27

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDEMELER 28
5.1. Saf Ti anot 29
5.2. RuO_2 kaplama deneyleri 30
5.2.1. SEM ve EDS analizleri 33
5.3. IrO_2 kaplama deneyleri 35
5.3.1. SEM ve EDS analizleri 37

5.4. RuO_2 + IrO_2 kaplama deneyleri 41
5.4.1. SEM ve EDS analizleri 43
5.5. HCl içinde yapılan elektroliz deneyleri 46
5.6. 1000 ºC'de dekompozisyon deneyleri 49
5.7. Çevrimsel voltametre analizleri 50

6. GENEL SONUÇLAR 55

KAYNAKLAR 58

ÖZGEÇMİŞ 61

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1	**:** De Nora civa hücresi için hücre voltajı - akım yoğunluğu değişiminin grafit anot ve DSA açısından karşılaştırılması. NaCl derişimi : 310 g/l, sıcaklık : 60ºC.....	2
Şekil 2.1	**:** Çözünmeyen bir anot üzerindeki reaksiyonlar.....	8
Şekil 2.2	**:** Bazı metallerin Tafel eğrileri.....	9
Şekil 4.1	**:** Konveyörlü fırın.....	21
Şekil 4.2	**:** Kül fırını.....	21
Şekil 4.3	**:** Elektrokimyasal test sistemi.....	22
Şekil 4.4	**:** Potensiyostat.....	22
Şekil 4.5	**:** Kaplama prosedürünün şematik gösterimi.....	24
Şekil 4.6	**:** Elektroliz hücresi, anot, katot ve Luggin kapileri içinde bulunan doymuş kalomel elektrot.....	25
Şekil 5.1	**:** 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde, oda sıcaklığında 200 A/m² akım yoğunluğu altında, standart ön işlemler uygulanmış, 2 cm² yüzey alanlı kaplamasız saf Ti anot ve 16 cm² ticari saflıkta Cu katot ile yapılan elektrolizde anodun pasifleşme sürecinin grafiği.....	29
Şekil 5.2	**:** 1 M H_2SO_4 içinde, 200 A/m² akım yoğunluğu altında oda sıcaklığında elektrolize tabi tutulan standartların ve farklı kaplama kalınlığına sahip rutenyum oksit kaplamaların zamana karşı anot polarizasyon değişimleri.....	31
Şekil 5.3	**:** 16 kat Ru oksit kaplamaya ait 1000X SEM görüntüsü.	33
Şekil 5.4	**:** 16 kat Ru oksit kaplamaya ait 5000X SEM görüntüsü.	33
Şekil 5.5	**:** RuCl3.xH2O ve IrCl3.xH2O ile oluşturulmuş kaplamanın 3000X ve 7000X SEM görüntüsü.....	34
Şekil 5.6	**:** 16 kat Ru oksit kaplamanın EDS analizi.....	34
Şekil 5.7	**:** 1 M H2SO4 içinde, 200 A/m² akım yoğunluğu altında oda sıcaklığında elektrolize tabi tutulan standartların ve farklı kaplama kalınlığına sahip iridyum oksit kaplamaların zamana karşı anot polarizasyon değişimleri	35
Şekil 5.8	**:** 1 kat IrO_2 kaplı numunenin 350X SEM görüntüsü.....	37
Şekil 5.9	**:** 1 kat IrO_2 kaplı numunenin 1000X SEM görüntüsü.....	37
Şekil 5.10	**:** 1 kat IrO_2 kaplı numunenin 5000X SEM görüntüsü.....	38
Şekil 5.11	**:** 1 kat IrO_2 kaplı numunenin EDS analizi.....	38
Şekil 5.12	**:** 12 kat IrO_2 kaplı numunenin 1000X SEM görüntüsü...	39
Şekil 5.13	**:** 12 kat IrO_2 kaplı numunenin 5000X SEM görüntüsü...	40
Şekil 5.14	**:** 12 kat IrO_2 kaplı numunenin EDS analizi.....	40

Şekil 5.15 : Farklı kalınlıklarda RuO_2 + IrO_2 karışık metal oksit kaplama uygulanmış anotların ve standartların, oda sıcaklığında, 200 A/m² akım yoğunluğu altında 1 M H_2SO_4 içinde yapılan elektroliz sonuçları..... 42
Şekil 5.16 : 1 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın 1000X SEM görüntüsü..... 43
Şekil 5.17 : 1 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın 5000X SEM görüntüsü..... 43
Şekil 5.18 : 1 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın EDS analizi..... 44
Şekil 5.19 : 16 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın 1000X SEM görüntüsü..... 44
Şekil 5.20 : 16 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın 5000X SEM görüntüsü..... 45
Şekil 5.21 : 16 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın EDS analizi..... 45
Şekil 5.22 : Standartların ve 8 kat kaplamaların 1 M HCl içinde oda sıcaklığında 200 A/m² akım yoğunluğunda yapılan elektroliz sonuçları..... 47
Şekil 5.23 : Oda sıcaklığında ve 200 A/m² akım yoğunluğu altında hem H_2SO_4 hem de HCl içinde yapılan tüm 8 kat kaplamaların elektroliz sonuçları..... 48
Şekil 5.24 : Termal dekompozisyonları 1000 ºC'de gerçekleştirilen 1'er kat kaplı rutenyum oksit ve iridyum oksitin, oda sıcaklığında, 200 A/m² akım yoğunluğu altında, 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde gerçekleştirilen elektroliz sonuçları..... 49
Şekil 5.25 : 1 M H_2SO_4 içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen saf titanyumun 5. çevrimsel voltamogramı..... 50
Şekil 5.26 : 1 M H_2SO_4 içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen saf platinin 5. çevrimsel voltamogramı.... 51
Şekil 5.27 : 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen, 1, 8 ve 16 kat rutenyum oksit kaplamalara ait 5. çevrimsel voltamogramlar..... 52
Şekil 5.28 : 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen, 1 kat rutenyum oksit kaplamanın 5. çevrimsel voltamogramı..... 52
Şekil 5.29 : 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen, 1, 8 ve 16 kat iridyum oksit kaplamalara ait 5. çevrimsel voltamogramlar..... 53
Şekil 5.30 : 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen, 1, 8 ve 16 kat karışık oksit kaplamalara ait 5. çevrimsel voltamogramlar..... 54

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1 Nora civa hücresinde, DSA'nın (i = 10 kA/m²) grafit anotla olan performans karşılaştırması..... 2

Tablo 2.1 Düşük akım yoğunluklarında (i = 100 A/m²) farklı metaller üzerinde oluşan oksijen fazla voltajı değerleri..... 6

TERMAL DEKOMPOZİSYON YÖNTEMİ İLE METAL OKSİT KAPLI ELEKTROT ÜRETİMİ

ÖZET

Elektrometalurjik uygulamalarda karşılaşılan büyük problemlerden biri yüksek enerji maliyetleri, diğeri ise korozif kimyasal ortamlardır. Bu tür problemlere çözüm olarak geliştirilen elektroaktif elektrotlar, aynı zamanda yüksek dayanım ömürleri ve farklı şekil ve boyutlarda üretilebilme kolaylıkları nedeniyle geniş uygulama alanı bulmuştur. Elektroaktif elektrotlar, düşük fazla-voltajları nedeniyle enerji maliyetlerinde önemli tasarruf sağlamakta ve proses boyunca boyutsal kararlılık göstermektedir. Bu elektrotlar, yakıt hücreleri, kaplamacılık, redüksiyon elektrolizi gibi birçok alanda etkin olarak kullanılmaktadır ve termal dekompozisyon, sol-jel, elektrokimyasal kaplama, elektromanyetik indüksiyon, lazer kalsinasyon ve PVD gibi yöntemlerle üretilebilmektedir.

Bu çalışmada elektroaktif elektrotların üretiminde uygulaması kolay ve maliyeti düşük olan termal dekompozisyon yöntemi incelenmiştir. Ticari saflıkta Ti plakalar üzerine metal klorür tuzlarından termal dekompozisyon yöntemi ile RuO_2 ve IrO_2 kaplamaları gerçekleştirilmiştir. Grafit elektrotların fazla voltajlarının çok yüksek oluşlarından dolayı kullanım maliyetlerinin yüksekliği, Pb anotların ise, elektroaktif elektrotların esas kullanım alanı olan klor alkali endüstrisi içinde bulunan HCl'de çözünüyor olmasından dolayı Ti altlık üzerine tek ve karışık soy metal oksit kaplanması suretiyle üretim yapılması yoluna başvurulmuştur. Kaplama sayısı, kaplama bileşimi, dekompozisyon sıcaklığı ve elektroliz ortamı parametre olarak seçilmiştir. Numuneler, anodik polarizasyonları ve dayanım ömürlerine göre karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Çalışmalar sonucunda 16 kat RuO_2'in en düşük polarizasyonu, 16 kat IrO_2'in ise yaklaşık 130 mV daha elektropozitif olmasına karşın en uzun dayanım ömrünü sağladığı görülmüştür. H_2SO_4 ortamında en uzun dayanım ömrü gösteren numune, farklı bir ortam olarak HCl içinde elektroliz edilmiştir.

METAL OXIDE COATED ELECTRODE PRODUCTION VIA THERMAL DECOMPOSITION METHOD

SUMMARY

One of the major problems faced in the electrometallurgical applications is high energy costs and another is corrosive chemical media. Electroactive electrodes which have been developed as a solution for these problems, at the same time have found a large area of application because of their high corrosion resistance and the easiness in being produced in different shapes and dimensions. The electroactive electrodes provide important savings in energy costs because of their low over-potentials, and are dimensionally stable during the process. These electrodes are used effectively in many areas such as fuel cells, plating and reduction electrolysis and can be produced via many methods such as thermal decomposition, sol-gel, electrochemical plating, electromagnetic induction, laser calcination and PVD.

In this study, thermal decomposition method which is easily applicable and cost-effective has been investigated. RuO_2 and IrO_2 coatings formed by thermal decomposition method from metal chloride salts, have been applied onto Ti plates of commercial purity (1 x 10 x 0.1 cm). Number and characteristics of the coatings have been chosen as parameters. The specimens have been evaluated relatively according to their anodic polarizations and corrosion resistance. It is determined that 16 times coated RuO_2 has the lowest polarization, and 12 times coated IrO_2 has the longest life-time, although it is approximately 130 mV more electropositive. The specimen which has the highest corrosion resistance in H_2SO_4 has been electrolyzed in HCl as a different media.

Keywords : Electroactivity, over-voltage, thermal decomposition

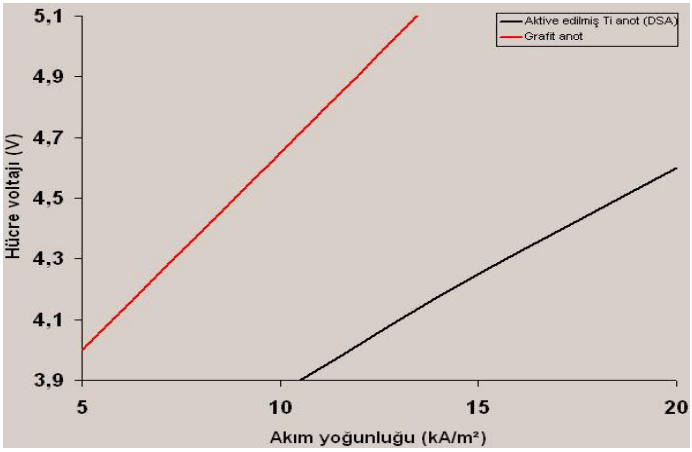
1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve ekonomik şartlar göz önüne alındığında boyutsal kararlı ve elektroaktif özelliğe sahip elektrotlara olan talebin gün geçtikçe arttığı görülmektedir. Günümüzde tüm elektroliz sistemlerinde, gerekli enerji ihtiyacını azaltmaya yönelik olarak yapılan çalışmalar, elektroaktif elektrotların ve esas olarak da anotların üzerinde yoğunlaşmaktadır.

En büyük endüstrilerden biri olan ve sofra tuzunun elektrolizi ile yılda yaklaşık 50 milyon ton Cl_2 gazının ve yan ürün olarak da sodyum hidroksitin üretildiği klor-alkali endüstrisinde [1] kullanılmak üzere tasarlanmış olan elektroaktif elektrotlar [2], yararlı birçok özelliklerinden dolayı alternatiflerine tercih edilmektedir. Bu alternatiflerden biri olan grafit anotlar, klor deşarjında çok yüksek fazla voltaja sahiptir [3] ve üretim maliyetleri ucuz da olsa kullanım maliyetlerinin yüksekliğinden dolayı tercih edilmemektedir. Grafit anotlar ile boyutsal kararlı anotların, ortak bir kullanım alanları olan De Nora civa hücresi içinde akım yoğunluğu – potansiyel grafikleri ve performans karşılaştırmaları, şekil 1.1 ve 1.2'de görülmektedir [4]. Üretimi kolay olan Pb elektrotlar ise klor iyonu içeren ortamlarda büyük bir hızla erimekte ve bu yüzden kullanılamamaktadır. Bu durum da endüstride hem iyi elektrokatalitik özelliğe hem de yüksek kararlılığa sahip malzeme arayışını beraberinde getirmiş, ve bugünkü bilinen adıyla DSA® elektrotlar geliştirilmiştir [3].

DSA'ların üretimine kadarki süreç ilk olarak titanyum üzerine soy metal kaplanmasıyla başlamış, fakat bu elektrotlar klor alkali hücrelerinde kararlı olmadıkları için kullanım alanı bulamamışlardır. Bu gelişmenin ardından da, kolay şekillendirilebilir olması, aktivasyonun kolaylığı ve nispeten ucuz olması nedeniyle altlık olarak kullanılan Ti üzerine uygun malzemelerin dekompozisyonu ile üretilen oksit kaplı elektrotlar geliştirilmiş, ve H. B. Beer, 1964'te bunun patentini alarak

DSA (dimensionally stable anode = boyutsal kararlı anot) ismini vermiştir. [4, 5]



Şekil 1.1 De Nora civa hücresi için hücre voltajı – akım yoğunluğu değişiminin grafit anot ve DSA açısından karşılaştırılması. NaCl derişimi : 310 g/l, sıcaklık : 60ºC [4].

Tablo 1.1 : De Nora civa hücresinde, DSA'nın (i = 10 kA/m²) grafit anotla olan performans karşılaştırması [4]

	Grafit	DSA
Anot Potansiyeli (V)	1,47	1,37
Katot potansiyeli (V)	-1,85	-1,85
Kabarcık etkisi (V)	0,15	0,15
Akım verimi (%)	96	97
Enerji tüketimi (kWh/t)	3910	3040

.

Elektroaktif elektrotlar günümüzde klor-alkali endüstrisi dışında, katodik koruma uygulamaları, metal rafinasyonu ve elektrolitik kazanım gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

Elektroaktif elektrotların üretimi için seçilen yöntemden, anotlarda yüksek iletkenlik ve düşük maliyet sağlaması, çok ince bir aktif tabakanın yeterli olması, hızlı ve kolay üretim süreci, aktif tabakada yüksek mekaniksel kararlılık gibi birtakım

özellikler beklenmektedir. Farklı altık malzemeler üzerine oksit kaplama prensibi birçok yöntemde uygulanabilirken, bu çalışmada seçilen termal dekompozisyon yöntemi, sayılan özellikleri en iyi şekilde yerine karşılayan yöntemdir [3]. Bu yöntem, uygun bir solvent içinde çözünen ve altlık malzeme üzerine çözelti halinde uygulanan soy metal oksit tuzunun ($RuCl_3.xH_2O$ ve $IrCl_4.xH_2O$), belirlenen bir sıcaklığa çıkılarak ısı etkisiyle oksite parçalanması aşamalarından oluşur [5]. Literatür araştırmalarından, bu sıcaklık tüm deneyler boyunca 450 ºC olarak seçilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, hem boyutsal kararlılığını görece uzun süre koruyan, hem de görece yüksek elektroaktif özellik gösteren elektrotların üretimine yönelik parametreleri incelemek, ve üretilen bu elektrotların anot olarak kullanıldığı bir elektroliz sistemindeki oksijen fazla voltajını mümkün olan en düşük değere çekerek endüstriyel boyuttaki enerji maliyetini minimuma indirecek koşulları yaratmaya çalışmaktır.

2. TEORİK BİLGİLER

Metalik oksit kaplamalar, özellikle 1964'te Henry Beer'ın, oksijen ve klor gelişim reaksiyonları için katalist olarak kullanılmaya başlandıktan sonra çok büyük önem kazanmış ve farklı alanlarda üzerlerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Öncesinde kullanılan ve özellikle klor-alkali endüstrisinde yüksek aşınma hızı, yüksek elektrot potansiyeli ve zaman içindeki ani pasifleşme olaylarından dolayı kullanımları çok limitli olan platinize Ta ve Ti gibi alaşımlandırılmış metal uygulamaları, o zamandan sonra yerini, belirli bir şekle sahip bir altlık metal üzerine, istenen reaksiyonların gerçekleşeceği metal oksit elektrokatalist kaplama uygulamalarına bırakmaya başlamıştır. Prensip olarak altlık metalin ve elektrokatalistin seçimi, içinde kullanılacak olduğu elektrokimyasal proses ile ilişkilidir. Örneğin NaBr veya HBr çözeltilerinin elektrolizinde altlık metal olarak Ti, Ta, Nb ve katalist olarak doplanmış RuO_2 + TiO_2 (2:1 metalik oranda) kullanılırken, Cu ve Zn gibi metallerin yüksek derişimli sülfürik çözeltilerden elektrokazanımlarında Ti-Pd altlık metal üzerine RuO_2, IrO_2, RuO_2+TiO_2 soy metal oksitleri kullanılır. Altlık metal oksitlerin varlığı, katalisin, metal tabana yapışma derecesinin artması suretiyle stabilizasyonuna ve kaplamanın kompak ve düzgün olmasına olanak tanır. Şüphesiz ki bu özellikleri taşıması istenen altlık metal oksitler, uygulanan ilk kat kaplamanın termal dekompozisyonu süresince oluşan metalik oksidasyon ürünleriyle ya izomorfik yapıda olmalı, ya da katı çözelti veya tanımlı bir oksit oluşturmalıdır. Bu şartlar sağlanmadığı takdirde gerilimi yüksek, kırılmaya meyilli ve mekanik olarak kararsız kaplamalar elde edilir. Örneğin TiO_2 ve SnO_2, RuO_2 ve/veya IrO_2 ile katı çözelti oluşturur [5]. Bu çalışmada da Ti altlık üzerine RuO_2 ve/veya IrO_2 kaplamalar uygulanmıştır.

2.1. Fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon

Bir gaz veya sıvı faz, bir katı ile temas ettirildiği zaman akışkan, katının yüzeyi üzerine bir yığılma gerçekleştirir. Bu yığılma, yoğunluğu akışkanınkinden daha yüksek olan bir arayüzey oluşmasına neden olur. Adsorbsiyon denen bu olay, katının kafes atomları ile akışkanın yüzeye yakın molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden kaynaklanır. Burada, bu olayın fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşmeleri arasında bir fark vardır. Fiziksel adsorbsiyonda, gaz fazının yoğunlaşarak sıvı faza dönüşmesi olayındakine benzer şekilde bir etkileşim kuvvetinin varlığı söz konusu iken, kimyasal adsorbsiyonda ise kimyasal bağların oluşumundan bahsedilebilir. Kimyasal adsorbsiyon, kataliz olayının incelenmesinde önemlidir çünkü herhangi bir heterojen katalitik reaksiyon, yalnızca en az bir reaktanın kimyasal adsorbsiyonunun varlığı durumunda gerçekleşebilir. Bazı katalitik proseslerde ise reaktanlardan biri yalnızca fiziksel olarak adsorbe olmuş olabilir ve bu da yüzeyde kimyasal olarak adsorbe olmuş bir molekül ile reaksiyona girebilir. Fiziksel adsorbsiyonun en büyük önemi, üzerinde çalışılan katı yüzeyi hakkında çok geniş bilgi edinilmesine olanak tanıyor olmasıdır [5].

2.2. "Elektroaktivite" kavramı, fazla voltaj-enerji ilişkileri ve elektrokataliz

Tüm bir devrenin kurulu olduğu bir elektroliz hücresinde, katotta metal iyonları redüklenip metalik hale geçerken, elektron ihtiyacı ise suyun anodik oksidasyonu ile sağlanır.

$$2H_2O \Leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad \textbf{(2.1)}$$

Anot üzerinde, termodinamik olarak 1.23 voltta gerçekleşen suyun anodik oksidasyon reaksiyonu, pratikte ise anot üzerindeki iletken tabakanın elektrokimyasal olarak yeterince aktif olmamasından dolayı daha elektropozitif değerlerde gerçekleşir. Termodinamiksel olarak hesaplanan ve ancak platinize platin elektrotlarla çok özel deney koşullarında ölçülebilen bu değer ile pratikte ölçülen potansiyel değeri arasındaki fark, oksijen fazla voltajı olarak adlandırılır [4, 7]. Bazı metallerin oksijen fazla voltaj değerleri, tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 : Düşük akım yoğunluklarında (i = 100 A/m²) farklı metaller üzerinde oluşan oksijen fazla voltajı değerleri [8]

Metalin adı	Ni	Co	Pt-Pt	Fe	Cu	Pb	Ag	Pd	Pt	Au
OFV (mV)	120	130	240	240	250	300	400	420	440	520

Tüm elektrokataliz çalışmaları, fazla voltajların neden olduğu enerji kayıplarının azaltılmasına yönelik olarak yapılırlar. Endüstriyel uygulamalardaki temel hedef, bir elektroliz sisteminde sabit akım altında oluşan potansiyel farkını azaltmak ve minimumda tutmak, veya sabit potansiyel değeri altında sistemden geçen akım miktarını mümkün olduğunca artırmaktır. Sabit akım yoğunluğu altında gerçekleştirilen bu çalışmada, hücre voltajının düşürülmesi temel hedeftir.

$$V_H = E_A + E_K + \eta_A + \eta_K + (i.R) \qquad \textbf{(2.2)}$$

denkleminde V_H toplam hücre potansiyelidir. Hücre potansiyelini etkileyen faktörler ise denklemdeki sırayla anot malzemesinin standart potansiyeli, katot malzemesinin standart potansiyeli, anodik fazla voltaj, katodik fazla voltaj ile elektrolit ve bağlantılardan kaynaklanan direnç kayıplarıdır. Burada anot potansiyeli, katot potansiyeli ve katodik fazla voltaj, seçilen anot ve katot malzemelerine bağlı olarak sabittir. Direnç kayıpları ise bağlantıların sağlamlaştırılması, yeni malzeme kullanımı, Luggin kapileri kullanımı gibi önlemlerle minimize edilebilir. Bu şekilde düşünüldüğü zaman hücre potansiyelini etkileyen ve değiştirilebilecek tek etken olarak anodik fazla voltaj ile karşılaşılmaktadır.

Elektroliz sisteminde anotta gerçekleşen olay suyun parçalanması ve çıkan gaz oksijen gazı olduğu için anodik fazla voltaj ile oksijen fazla voltajı aynı olayı tanımlamaktadır. Oksijen fazla voltajının azaltılması ise bir malzeme için "elektroaktivite" ya da "elektrokatalitik aktivite" anlamı taşır [3]. Elektrokataliz, en geniş tanımıyla, elektrotlarda meydana gelen reaksiyonları hızlandırmak demektir [9]. Elektrokatalizin birinci amacı, etkisi olan değişkenleri saptayarak reaksiyon hızını artırmak olmakla birlikte pratikteki en geniş uygulama alanı ve avantajı, teknolojik alandaki enerji maliyetlerini düşürmektir.

Çözünmeyen anodun kullanıldığı ve anodik reaksiyonun suyun parçalanması olduğu sistemlerde spesifik enerji tüketimini hesaplamak için

$$W_S(kWh/kg) = \frac{U_H \bullet i \bullet t}{m_{eff}} \bullet 1000 \qquad \textbf{(2.3)}$$

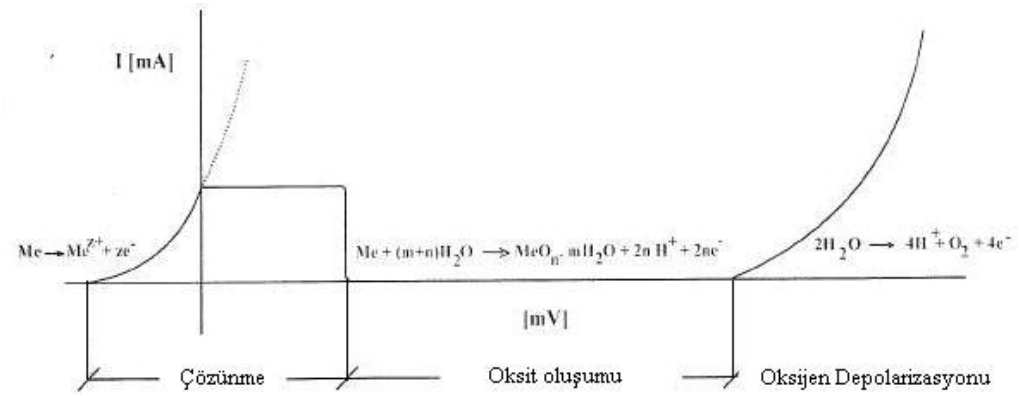
denklemi kullanılır. Faraday kanuna göre ise ($M = \frac{A \bullet i \bullet t}{n \bullet F}$) **(2.4)**

belirli bir mol ağılığına sahip bir malzeme üzerinden belirli bir zaman aralığında sabit bir akım geçirildiğinde, toplanacak maddenin ağırlı sabittir. Yani $\frac{i \bullet t}{m_{eff}}$ ibaresi sabittir. Bu ibare, denklem 2.3'te yerine konulduğu zaman, enerji tüketimini doğrudan etkileyen faktörün hücre potansiyeli olduğu anlaşılır. Denklem 2.2'de, hücre potansiyelini etkileyen faktörün de anodik fazla voltaj olduğu gösterilmişti. Buradan yola çıkarak anodik fazla voltajın enerji tüketimini doğrudan etkilediği, ve hücre potansiyelindeki 1 V'luk değişimin yaklaşık olarak ton metal başına 1000 kWh'lik ek enerji tüketimine neden olduğu anlaşılmaktadır [7]. Günümüzde elektriğin kWh'inin yaklaşık 10 YKr. olduğu [10] düşünüldüğünde, aylık 100 t.'luk üretim yapan bir elektrolizhanenin aylık elektrik masrafının, 1 V'luk bir değişimle 10000 YTL kadar değişeceği, başka bir bakış açısıyla da hücre voltajında yalnızca 100 mV'luk bir düşüşün, işletmeyi yıllık 12000 YTL'lik elektrik masrafından kurtaracağı görülebilir. Bu durum, büyük ölçekli üretimlerde hücre voltajının düşürülmesinin ne kadar önemli olduğunu gözler önüne sermektedir.

Oksijen fazla voltajını, metalin alaşımlandırılması yoluyla azaltmak, ancak soy metaller yoluyla mümkün olmaktadır. Ancak gümüş dışında kalan soy metallerin bu amaçla kullanılması ekonomik açıdan imkansızdır. Hatta gümüş kullanımının ekonomikliği bile ancak teknolojik zorunluluk durumlarında söz konusu olmaktadır, çünkü %0.6'nın üzerinde Ag kullanımı ile oksijen fazla voltajını 120 mV azaltmak mümkün olsa bile bu değer, kullanılan anodun maliyetini yaklaşık 3.5 katına çıkaracaktır. Bu yüzden alaşımlandırma ekonomik açıdan pek verimli olmamaktadır [7].

Günümüzde elektroliz sistemlerinde gerekli enerji ihtiyacını azaltmaya yönelik olarak yapılan araştırmalar, elektroaktif elektrotların, özellikle de anot üretiminin üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu araştırmalar çok çeşitlilik göstermekle birlikte temel prensip, bir veya daha fazla bileşenden oluşan karışık soy metal oksit sistemleri kullanarak elektrotun aktivitesini geliştirmek, yani anot üzerindeki suyun anodik oksidasyonunu aktive etmek şeklindedir [3].

Metal bir anot üzerinde anodik polarizasyon koşullarında gerçekleşen reaksiyonlar, şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : Çözünmeyen bir anot üzerindeki reaksiyonlar [8]

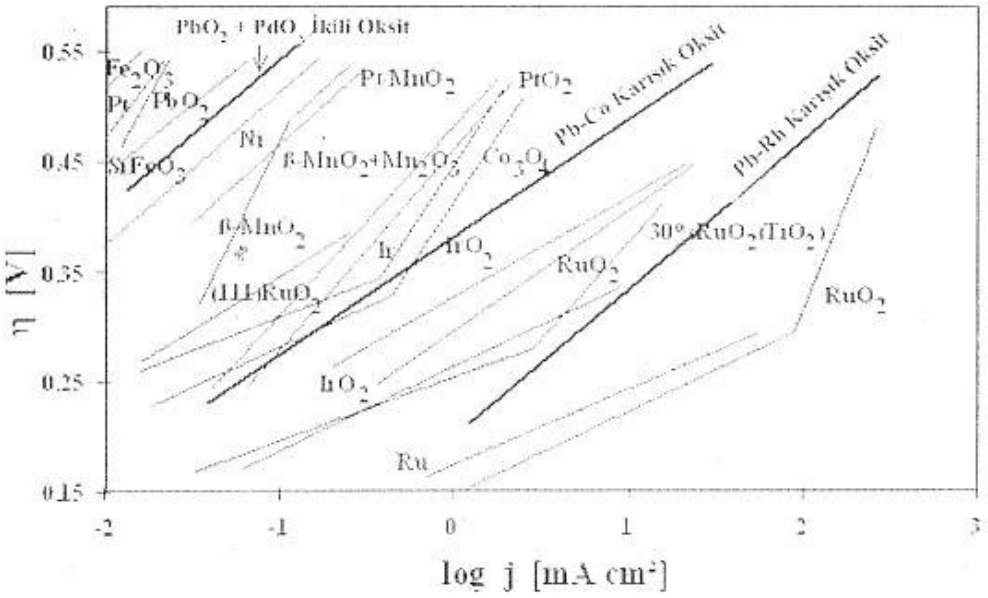
Bir elektrotun oksijen fazla voltajı, oksijen depolarizasyonunun başladığı potansiyel değeri ve depolarizasyon eğersinin eğimi ile belirlenir. Bu fazla voltaj, ampirik olarak Tafel denklemi (2.5) ile gösterilir.

$\eta_i = a + b \cdot \log |i|$ a : malzeme sabiti, $b = \dfrac{2{,}303RT}{nF}$ **(2.5)**

R :gaz sabiti T : sıcaklık, n : elektron sayısı, F : Faraday sabiti

Karışık soy metal oksitlerin hazırlanma prosedürüne ve metal oksit türüne bağlı kalınmak şartıyla, öncelikle malzeme sabiti "a", daha sonra da oksijen deşarjında reaksiyon mekanizmasının ve dolayısı ile "b" değerinin değişimine bağlı olarak fazla voltaj değeri azaltılmaya çalışılır. Bu nedenle de, katalitik özellik gösteren soy metal oksit karışımları ile anot metali üzerine kaplama yapılması veya bu metallerin alaşımlarının kullanılması yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir [2]. Şekil 2.2'de,

günümüzde endüstriyel olarak kullanılan tipik elektrotların Tafel eğrileri verilmiştir.



Şekil 2.2 : Bazı metallerin Tafel eğrileri [8]

Anotların yalnızca elektroaktif özellik taşımaları, teknolojik açıdan yeterli değildir. Endüstriyel olarak kullanılacak bir anodun sahip olması gereken temel özellikler mutlaka sağlanmak durumundadır. İdeal bir anotta :

- Altlık metal mekanik ve kimyasal olarak elektroliz koşullarına dayanıklı olmalı,
- Anodik oksit tabakası, oksijen depolarizasyonu üzerinde elektrokatalitik etki gösterecek maddelerle kaplı olmalı,
- Anodik oksit tabakası ucuz metallerin oksitlerinden oluşmalı, veya tabaka, yüksek maliyete neden olmayacak kadar ince olmalı,
- Elektroaktif tabaka, anodik polarizasyon koşullarında çözünmemeli ve mekanik etkilere karşı dayanıklı olmalıdır.

Kimyasal proses endüstrisinde mühendislerin karşılaştıkları en büyük problemlerden olan zor işlem koşulları ve korozif kimyasal ortamlara karşı yüksek dayanım ömrüne sahip, enerji tüketimini en aza indirgeyen ve şekillendirilmesi kolay olan

malzeme arayışları sonucunda geliştirilen elektroaktif elektrotlar, günümüzde yakıt pilleri de dahil olmak üzere elektrokazanım, elektrogalvanizleme ve kaplama gibi birçok endüstri alanında, özellikle düşük fazla voltaj gösterme özelliği sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır [2].

2.3. Elektroaktif elektrotların tarihçesi

Proses boyunca harcanmayan anotlar, birçok elektrolitik proseste tercih edilmektedir. Teknolojik ve ekonomik gelişmelerden dolayı, uygun bir malzeme arayışı uzun zaman boyunca süregelmiş, ve geçmişte grafit, demir, kurşun ve birçok alaşım bu proses için kabul edilmiştir. Fakat söz konusu metallerde, korozyon ve aşınmadan dolayı empürite niteliğinde ayrışmalar meydana gelmiş, geometrik şekil korunmamış ve sonuç olarak kısa zaman aralıklarında elektrodun değiştirilmesi gerekmiştir. Boyutsal kararlı anotlarda ise bozulma çok daha yavaş, kullanım ömrü çok daha uzundur. Elektrodun şekli ve yapısal bütünlüğü korunduğu için de, genellikle uygun katalik özelliklere sahip bir kaplama ile oluşturulan yüzey tabakası yenilenebilir özelliktedir.

Grafitin yerine kullanılmış olan çözünmeyen nitelikteki ilk anot, platinize titanyum, ya da daha genel olarak platin grubu bir metalin (PGM) veya alaşımının elektrokaplama yoluyla üzerine uygulandığı titanyum anotlardır. Bu tür anotlar ilk olarak 1950'lerde, ve esas olarak metal doplama endüstrileri için geliştirilmiştir. Platin kaplı Ti anotlar klor-alkali endüstrisinde de kullanılmak üzere test edilmiş, ancak kabul edilemeyecek derecede düşük olan aşınma dirençleri, hızla artan pasivasyonları ve yüksek maliyetleri de göz önüne alınarak bu alanda daha fazla araştırma yapılmamıştır. Boyutsal kararlı anotların büyük ölçeklerde kullanılmaya başlamasını sağlayan süreç, 1960'larda Henri Beer'ın değerli metal oksit kaplı titanyum elektrotları keşfetmesiyle başlamıştır.

Boyutsal kararlı anotların klor-alkali endüstrisi için kullanılmaya başlanması çok önemli bir buluştur. Bu buluş sonrasında ve çalışmaların devamında Henri Beer, kendi çalışmalarını geliştirmiş, genişletmiş ve çok çeşitli titanyum anotların endüstriyel gelişimi için uğraşmaya devam etmiştir. Bu çalışmalarındaki amacı klor

üretimi için, harcanmadan ve boyutsal kararlılığını kaybetmeden, yüksek akım yoğunluklarında ve çok uzun süreler çalışabilme özelliğine sahip elektrotlara uygulanabilecek uygun bir elektrokatalist bulmak olan Beer çalışmalarına, PGM'lerin üzerine elektrokaplama yoluyla uygulanan ve civa hücrelerinde kullanılacak kaplamalar geliştirerek başlamıştır. Birçok diğer araştırmacı gibi Beer da titanyuma uygulanacak olan ön işlemlerin adsorbsiyondaki önemli etkisini fark etmiştir. Elektrokatalitik aktivitenin de, elektrokimyasal biriktirme yerine, istenen metalin tuz çözeltisinin uygulanması ve ardından termal dekompozisyonu adımlarını içerecek termokimyasal bir yöntemle yapılması durumunda daha yüksek olacağını öngörmüştür. Ayrıca, platinin ağırlıkça %30 oranında iridyum ile alaşımlandırılmasının da metalik platin kaybını ve pasifleşmeyi önemli oranda azalttığını gözlemlemiştir. Klor gelişimi için fazla voltajı, kaplamanın aşınmasını ve maliyetini düşürmeye yönelik girişimler, PGM'lerin oksitleriyle deneyler yapılmasına neden olmuştur. 1967'de Beer, PGM oksitleri ile titanyum ya da diğer valf metal oksitlerinin çöktürülmesi yoluyla çok daha kararlı ve elektroaktif kaplamalar oluşturmayı başarmıştır. Bu anotlar DSA® adı altında patentlenmiştir. O zamandan beri, altlık metaller üzerine çok farklı karışımlarda metal oksitlerin kaplanması yoluyla oluşturulan anotlar üzerine birçok patent alınmıştır. Bugün klor üretimi için kullanılan boyutsal kararlı anotlar, yüksek elektriksel iletkenliğe ve elektrokatalitik aktiviteye sahip titanyum ve rutenyum metallerinin oksitlerinin, çubuk veya levha şeklinde titanyum yapı üzerine kaplanması ile oluşturulur.

Grafit anotlardan kaplı metal anotlara geçiş, basit bir değişim olmamış, tam tersine hücre dizaynında büyük zorluklar ve yüksek maliyetler gerektirmiştir. Ancak 1970'li yıllarda DSA tipi elektrotlar, klor endüstrisinin spesifik enerji tüketiminde %20'lere varan tasarruflar sağlayarak devrim yaratmıştır.

O dönemlerde rutenyum oksit kaplı elektrotların endüstriyel uygulamalardaki başarısı yalnızca, klor gazı oluşumundaki fazla voltajlar ve anot olarak uzun süreyle elde edilen kararlılık üzerine kısıtlı olanaklarla yapılan çalışmalara dayanmaktaydı. Bu özelliklerin de deneysel olarak morfolojiye ve hazırlanma proseslerine bağlı olduğu bilinmekteydi. Daha temel çalışmalar ise sonraları yapılmaya başlanmıştır. Trasatti ve O'Grady, rutenyum oksitin yanı sıra, iletken metal oksitler üzerine

yapılmış olan tüm çalışmaları da gözden geçirmiş, bu sayede tek ve karışık metal oksit filmlerin fizikokimyasal özelliklerinin daha iyi anlaşılmasını ve buna bağlı olarak pratikteki uygulamalar için daha fazla gelişme sağlanmasını mümkün kılmışlardır.

Elektrotların kaplamalarının ve yapılarının dizaynını geliştirmek amacıyla yapılan çalışmalar halen devam etmektedir. Diyaframlı hücrelerde kaplamalar esas olarak rutenyum ve titanyum oksitlerden oluşmakta ve 2 kA/m^2 akım yoğunluğu altında elde edilen servis ömrü yaklaşık 14 yıl olabilmektedir. Membranlı proseslerde ise, daha yüksek akım yoğunluklarından, daha yüksek alkaliniteden ve oksijen ve klor çıkışını kontrol etme gereksiniminden dolayı şartlar çok daha ağır olmakla birlikte, gelişmiş bir rutenyum, titanyum ve iridyum karışık oksit kaplamanın 3 kA/m^2 akım yoğunluğu altında yaklaşık 10 yıllık kullanım ömrü sağlayabildiği öngörülmektedir.

Oksit kaplama bileşiminin çok sayıda farklı alternatifleri incelenmiştir. Örneğin iridyum içeriğini azaltmak için paladyum oksit kullanılabilmektedir. Değerli olmayan metaller de aynı şekilde göz önüne alınmış, ve titanyum üzerine α–kurşun oksit kaplama, sodyum perkloratın elektrosentezi için önerilmiştir. Ayrıca iletkenliği artırmak için rutenyum dioksit ile dop edilen termal olarak üretilmiş Co_3O_4 de azımsanamayacak kadar iyi bir anot özelliği taşımaktadır. Spinel yapıdaki bu oksitler klor gelişimi için test edilmişler, ve bazik çözeltilerdeki daha uzun servis ömürlerinden dolayı suyun elektrolizinde nikel altlık üzerine uygulanmaları söz konusu olmuştur [11].

2.4. Kullanılan malzemeler ve genel özellikleri

Literatürde ve endüstriyel uygulamalarda, boyutsal kararlı elektrot üretiminde altlık metal olarak kullanılabilecek birden fazla alternatif mevcuttur. Bunlara örnek olarak titanyum, tantal, zirkonyum, niobyum ve bunların alaşımları verilebilir. Yapılan literatür araştırmalarında görüldüğü üzere, bu alternatiflerin içinde en çok kullanılan metal titanyumdur. Kaplama malzemesi olarak da rutenyum, iridyum, rodyum, paladyum, tantal ve titanyumun klorürlerinden termal dekompozisyon yoluyla elde edilen oksitleri kullanılmaktadır [12].

Titanyum, fiziksel ve kimyasal açıdan üstün özelliklere sahip bir metaldir. Ayrıca birçok çeşitli metalle kullanılan önemli bir alaşım elementi olma özelliğini de taşır. Bu alaşımlar hafiflik, sağlamlık ve ısıya dayanıklılığın önem taşıdığı endüstriyel alanlarda kullanılır. Titanyum metali çelik kadar dayanıklı ve çeliğe göre %45 daha hafiftir. Alüminyumla kıyaslandığında ise yaklaşık %60 daha ağır olmasına karşın 2 kat daha dayanıklıdır. Mühendislikte kullanılan metaller arasında ise, doğadaki yaygınlığı açısından alüminyum, demir ve magnezyumdan sonra dördüncü sırada yer alır. Ayrıca kolay dövülebilir ve rahat şekillendirilebilir.

Atom numarası 22, atom ağırlığı ≈ 47.9 g. olan ve standart koşullarda 4.5 g/cm^3 yoğunluğa sahip olan element, 1791 yılında keşfedilmiş, 1795 yılında da mitolojide "dünyanın ilk çocukları" anlamına gelen "titan"dan esinlenilerek isimlendilmiştir. En yaygın üretim yöntemi, titanyum tetraklorür'den magnezyum kullanılarak indirgenme şeklindedir (bkz. denklem 2.6)

$$TiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{1100^{O}C} 2MgCl_2 + Ti \qquad \textbf{(2.6)}$$

Titanyum, dayanıklılığı ve asitlere karşı gösterdiği direnç nedeniyle birçok alaşımın yapısında yer alırken, azot gazı ortamında paslanan tek element olma özelliğine de sahiptir. 1660 ^{o}C ergime noktasına sahip olan element, deniz suyuna karşı gösterdiği benzersiz dayanıklılık sayesinde, deniz suyundan tatlı su elde edilen tesislerde ve tuzlu suya temas eden gemi donanım parçalarının yapımında yaygın olarak kullanılır. Kalıcılık ve kapatıcılık özelliği nedeniyle farklı tipteki boyaların içine katılarak da kullanılır. En önemli titanyum mineralleri olan rutil ve ilmenitten, normalde titanyum oksit yapımında yararlanılıyor olmasına karşın, uzay endüstrisinin ilerlemesi sonucu günümüzde metalik titanyum eldesinde de faydalanılmaya başlanmıştır. Titanyumun endüstriyel değeri yaklaşık 300 YTL/kg. civarındadır [13 - 16].

Klor içeren çözltilerde çözünmeyen anot olarak ilk akla gelen metal olan titanyum, elektrolit içinde anodik olarak polarize edildiğinde yüzeyinde oluşan yalıtkan titanyum dioksit tabakası nedeniyle pasifleşir ve kullanım dışı kalır. Bu nedenden dolayı yüzeyi mutlaka kaplanmalıdır. Metal kaplı titanyum elektrotlar da oldukça

aktif olmalarına karşın klor-alkali hücrelerde kararlı olmadıkları için farkı arayışlar ortaya çıkmış ve uygun malzemelerin dekompozisyonu sonucu metal oksit kaplamalar geliştirilmiştir. Altlık metal olarak titanyumun seçilmesinin nedenleri arasında titanyumun kompleks formlara kolay şekillendirilebilir olması, pahalı olan soy metallerin çok az miktarda kullanılması durumunda bile yeterli aktivasyonun sağlanabiliyor olması, nispeten ucuz bir metal olması ve ağ, meş gibi şekillerde üretim probleminin bulunmaması sayılabilir [2].

Kaplamanın yeterli miktarda adsorbsiyonunun sağlanması için, altlık metal olarak kullanılan titanyumun yüzeyinin belirli bir pürüzlülük düzeyine kadar ön işleme tabi tutulması gerekir. Ön işlemin cinsi, altlık metalin doğal yapısına bağlıdır. Titanyumun dağlanması genellikle sıcak okzalik asit ($C_2H_2O_4.2H_2O$) ve hidroklorik asit ile yapılır [12]. Bu çalışmada dağlama çözeltisi olarak %10'luk okzalik asit kullanılmıştır.

Rutenyum, 1827'de Osann'ın bulduğu ancak ne olduğunu tam olarak anlamadığı, 1844'te Klaus'un 6 gr. saf miktarını elde ederek keşfetmiş sayıldığı, belli mineralleri olmayıp diğerleriyle birlikte bulunan bir platin grubu elementidir. Nadir bulunan metallerdendir. Atom numarası 44, atom ağırlığı 101 g/mol'dür. Ergime noktası 2310, kaynama noktası 3900 ºC olup standart koşullarda yoğunluğu 12.45 g/cm³'tür. Platinin sertleştirilmesi, en yaygın kullanım alanıdır. Titanyumun korozyon direncini, ağırlık olarak %0.1'lik bir ilave ile 100 kat artırabilir. 8 tane oksidasyon şekli bulunan metalin en yaygınları Ru^{+2}, Ru^{+3} ve Ru^{+4}'tür. Saf olarak elde edilmesinde RuO_4 bileşiğinden yararlanılır. Bu bileşik HCl asit içerisinde çözülerek H_3RuCl_6 bileşiği elde edilir. Bu bileşiğin NH_4Cl ile reaksiyonu sonucunda $(NH_4)_3RuCl_6$ elde edilir. Bu çözeltinin çözücüsü evaporatörde uzaklaştırılır. Geriye kalan kalıntı hidrojen gazı altında yakılarak saf rutenyum elde edilir. Saf rutenyumun gramı 40 YTL civarında endüstriyel değere sahiptir.

Bu çalışmada kaplama malzemesi olarak rutenyumun klorürlü tuzu ($RuCl_3$) kullanılmıştır. Söz konusu tuz, yaklaşık 500 ºC civarlarında dekompozisyona uğramaktadır. Yoğunluğu 3.11 g/cm³'tür. Termal dekompozisyon yöntemi ile bu tuz, rutenyum okside parçalanır. Oluşan RuO_2'nin yoğunluğu 6.97 g/cm³'tür

[17-20]. RuO_2 üzerinde ise elektroliz sırasında anodik oksidasyon ile suyun parçalanma reaksiyonu gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonun kademeleri de şu şekildedir:

$$RuO_2 + H_2O \rightarrow RuO_2OH + e^- \quad \textbf{(2.7)}$$

$$RuO_2OH \rightarrow RuO_3 + H^+ + e^- \quad \textbf{(2.8)}$$

$$RuO_3 \rightarrow RuO_2 + O_2 \quad \textbf{(2.9)}$$

İridyum ise 1803'te Tennant tarafından bulunan elemente, tuzları çok farklı renklerde olduğu için latince gökkuşağı anlamına gelen iris'ten esinlenilerek bu ad verilmiştir. Birçok kaynağa göre doğada bulunan yoğunluğu en yüksek elementtir [21] ve 22.42 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Ir da Ru gibi belirli bir minerali olmayıp, platin grubu metallerle birlikte bulunur. Atom numarası 77, atom ağırlığı 192 g/mol, ergime sıcaklığı 2410, kaynama sıcaklığı 4130ºC'dir. Çok sert ve kırılgan olduğu için işlenmesi son derece zordur. Korozyona, bilinen en dayanıklı element olup hiçbir asit ve baz içinde çözünmez, yalnızca NaCl ve NaCN gibi ergimiş tuzlar içinde çözünürlüğü vardır. Yüksek sıcaklıkta kullanılacak olan malzemelerin yapımında ve platinin sertleştirilmesinde etkin olarak kullanılır. Endüstriyel değeri yaklaşık 50 YTL/g civarındadır [21 - 23].

$IrCl_4$'ün termal dekompozisyonu ile oluşturulan IrO_2 , bu çalışmada kullanılan kaplama malzemelerinden biridir. Yoğunluğu 11.66 g/cm³, ergime sıcaklığı 1100ºC'dir. Oksidasyon ve korozyona, RuO_2'den daha dayanıklı olan IrO_2 kaplamanın elektroaktivitesi ise çok az daha düşüktür [24, 25].

3. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Elektroaktif ve boyutsal kararlı elektrotlar, elektrokimya ve elektrometalurji endüstrilerinde son 50 yıl içindeki en büyük teknolojik atılımlardan biri olarak görülmektedir. Elektrokimyanın en önemli hedeflerinden biri olan elektrokataliz ile elektrotlarda meydana gelen reaksiyonların kolaylaştırılması ve hızlandırılması hedeflenir. Bunun için de elektrot malzemelerinin birçok parametre göz önüne alınarak seçilmesi ve elektrot proseslerinin en iyi şekilde optimize edilmesi gereklidir. Bu konu ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve kaplama bileşimi, kalınlığı, altlık metalin cinsi, dekompozisyon sıcaklığı ve süresi, organik ilavesinin etkisi gibi birçok parametre incelenmiştir.

Iwakura ve arkadaşları 1976 yılında termal dekompozisyon metoduyla hazırlanmış rutenyum oksit elektrotların elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. Altlık metal olarak Ti, kaplama malzemesi olarak $RuCl_3$ kullanılmıştır. Altlık metale ön işlem olarak zımparalama ve konsantre NaOH ve HCl çözeltilerine daldırma prosedürleri uygulanmıştır. 0.1 M çözelti, 6 kat kaplama şeklinde altlığın tek yüzüne uygulanmış, her kaplamadan sonra 10 dak. boyunca 450 ºC'de tutulmuş, son kaplamadan sonra aynı sıcaklıkta 1 saat süreyle dekompoze edilmiştir. Ru metalinden yapılan anotların klor iyonu içeren çözeltilerde korozyona uğradığı bilinirken, bu çalışma sonucunda anodik klor gelişimine karşı yüksek katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür [2].

Melsheimer ve Ziegler de 1988'de yaptıkları çalışmalarda Ti altlık üzerine $RuCl_3$ tuzundan termal dekompozisyon yöntemi ile RuO_2 kaplama elde edilmesi üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada kullanılacak olan $RuCl_3$ %20'lik HCl içinde çözülmüş ve 50ºC'de vakum altında kurutulmuş, elde edilen bu tortu daha sonra izopropanolde çözülerek kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Ön işlem olarak Ti plakalar ilk önce 800'lük SiC zımpara ile zımparalanmış, ardından da aseton ile yıkanmış ve havada kurutulmuştur. Hazırlanmış olan kaplama çözeltisi altlık metal

üzerine damlatma yöntemi ile uygulanmıştır. Dekompozisyon sıcaklığı açıklanmamakla birlikte, her kat kaplama sonrasında yüksek sıcaklıkta kurutma yapılmış, son kaplama sonrasında ise 4 saat süreyle dekompozisyon yapılmıştır. Dekompozisyon prosesi tamamlandıktan sonra bütün elektrokimyasal ölçümler 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Referans elektrot olarak tersinir hidrojen elektrot (RHE) kullanılmış, katot olarak ise platin tel kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda, yüzey pürüzlülüğünün çok yüksek olduğu ancak farklı şekillerde kaplama uygulanan numunelerin yüzey pürüzlülüklerinin de birbirlerinden büyük farklılıklar gösterdikleri görülmüştür. Çok yüksek tavlama sıcaklıklarında (>500ºC) ise yüzey pürüzlülüğünün keskin bir düşüş gösterdiği gözlemlenmiştir. Fazla voltajların da aynı şekilde yüksek tavlama sıcaklıklarında büyük artış gösterdiği, ve literatürdeki diğer değerlerle en büyük uyumun düşük tavlama sıcaklıklarında elde edildiği görülmüştür. Yine düşük sıcaklıklarda üretilen RuO_2 elektrotların, yüksek sıcaklıklarda üretilenlere göre daha kararlı oldukları, ancak katalitik dayanıklılıklarının 300-325 ºC sıcaklıklarında oldukça düşük olduğu görülmüştür [26].

Vercesi ve arkadaşları da 2000 yılında yaptıkları çalışmalarda altlık metalin elektrot performansına etkisini incelemişlerdir. Kaplama çözeltisi, $H_2IrCl_6.6H_2O$ ve $TaCl_5$ tuzlarının, %70-%30 mol oranlarında karıştırılıp, etanol-izopropanol karışımı içinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Altlık metale, en yüksek adhezyonu sağlamak için kumlama yapılmış, bunun dışında dağlama, yıkama ve kurutma ön işlemleri ile kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Altlık metal üzerine kaplama çözeltisi fırçalama yöntemi ile uygulanmıştır. Kaplama sayısı 12 olarak seçilmiş, her kaplama sonrası 80ºC'de 5 dak. kurutma ve belirlenen sıcaklıkta 5 dak. süreyle termal dekompozisyon yapılmıştır. Son kaplamadan sonra ise aynı sıcaklıkta 1 saat tutulan numune, daha sonra havada soğutulmuştur. Sonuçta, kaplama ile baz metal arasında, baz metalin oksidinin oluşmasıyla inert bir yapı meydana gelmesi, veya kaplamanın alt matrikse tam olarak yapışmayıp dökülmesi durumları ile karşılaşılmıştır. Altlık metal olarak seçilen Ta'un, Ti'a göre oldukça daha uzun servis ömrü sağladığı, Ti'un ise HCl içinde dağlandığı zaman oluşan çukurcuk korozyonundan dolayı daha iyi yüzey pürüzlülüğüne sahip olduğu belirlenmiştir. Dağlama okzalik asit ile

yapıldığında yüzeyin daha düzgün olduğu, ancak yine de kaplamanın yapışması için yeterli pürüzlülükte olduğu gözlemlenmiştir [12].

Kyung-Sun Chae ve arkadaşları, 2001'de yaptıkları, yöntemleri farklı olmakla birlikte, altlık metal olarak Ti ve kaplama çözeltisi olarak IrO_2 ve RuO_2 karışımını kullandıkları çalışmalarında, organik bir taşıyıcı kullanımının elektrotların kullanım ömürlerine olan etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada altlık metal olan Ti, 220'lik SiC zımpara ile zımparalanmış, ve 90 ºC 6 N HCl içinde 1 saat süreyle yüzey işlemine tâbî tutulmuş ve ardından saf su ile yıkanarak kurutulmuştur. Kaplama çözeltisi ise ağırlıkça %10 $IrCl_3.3H_2O$ ve %90 $RuCl_3.xH_2O$ ile organik taşıyıcı olarak etil selülozun izopropanol + ά terpineol karışımı içinde çözülmesi suretiyle, 0.6 M'lık konsantrasyonda hazırlanmıştır. Damlatma yöntemi ile üzeri kaplanan numune, ilk olarak 130 ºC'de 15 dak. kurutularak çözücünün buharlaşması sağlanmış, ardından 450-550 ºC sıcaklık aralıklarında 5 dak. süreyle tavlanmıştır. Bu işlem toplam 5 kez tekrar edilmiştir. Elde edilen numune hücre içine anot olarak yerleştirilmiş, karşı elektrot olarak da 2 adet grafit kullanılmıştır. Referans olarak doymuş kalomel elektrottan (SCE) yararlanılmıştır. Ölçümler ağırlıkça %3.5'luk NaCl çözeltisi içinde ve 25 ºC'de gerçekleştirilmiştir. Ömür testi için 4 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 1 A/cm² akım yoğunluğunda çalışılmış ve servis ömrü; elektrodun, ilk potansiyelinin 3 katı potansiyel değerine ulaşması şekilde belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda, %10 $IrCl_3.3H_2O$ ve %90 $RuCl_3.xH_2O$ toz karışımı ile etil selüloz oranının 95:5, izopropanol ile ά terpineol karışım oranının 80:20 ve dekompozisyon sıcaklığının 550 ºC olduğu durumun en başarılı sonucu verdiği tespit edilmiş, ve toz karışımı miktarının etil selüloz miktarına oranının, izoprapanol ile ά terpineol oranına ve tavlama sıcaklığına kıyasla kullanım ömrünü çok daha büyük oranda etkilediği belirlenmiştir [27].

Chabanier ve Guay'ın 2004'te yaptığı çalışmada ise, XRD analizi ile, belirli kalınlıktaki kaplamaların birim hücrelerinin hacimlerinde değişim incelenmiş ve kıyaslanmıştır. Altlık metal olarak kullanılan Ti metali üzerine, her ikisi de 0.1 M'lık $RuCl_3$ ve $IrCl_3$ sulu çözeltiler, fırça ile sürülerek uygulanmıştır. Bunun ardından numuneler, sırasıyla 400 ve 450 ºC'de 1 saat süreyle dekompoze edilmiştir. Deney sonucunda, numunelerin redüktif koşullarda tutulması ile yapılarında

meydana gelen değişim incelenmiş ve her iki kaplamada da birim hücre hacminin arttığı tespit edilmiştir. Bu artış Ru içeren kaplamada %2, Ir içeren kaplamada ise %0.66 oranında gerçekleşmiştir. Numuneler katodik olarak polarize edilmiş ve buna bağlı olarak H_2 gazı çıkışı gözlenmiştir. Hacimlerdeki artışın nedeninin de söz konusu gaz çıkışı olduğu şeklinde yorum yapılmıştır [28].

4. DENEYSELÇALIŞMALAR

Yapılan deneyler iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşama, çözeltilerin hazırlanması, numuneye uygulanan ön işlemler, hazırlanan çözeltilerin altlık metale uygulanması ve yüksek sıcaklıkta termal dekompozisyon adımlarını kapsamaktadır. İkinci aşamada ise termal dekompozisyon ile hazır hale gelmiş olan numuneler elektrolize tâbî tutulmuş, anot polarizasyonları ölçülmüş, elekrokimyasal ortamda ömür testine tâbî tutulmuş, farklı elektrolitler içindeki dayanımları ile davranışları ölçülmüş, elektrokimyasal testler uygulanmış ve SEM görüntüleri alınmıştır. Deneysel parametreler olarak kaplama kalınlığı, kaplama malzemesinin bileşimi, dekompozisyon sıcaklığı ve elektroliz ortamı incelenmiştir.

4.1. Kullanılan malzemeler

Ön işlemlerde, yüzeyin yağ, toz, vb. maddelerden arındırılması amacıyla Merck marka analitik kalitede %65'lik nitrik asit hazır olarak kullanılmıştır. Tüm numunelerde tanımlı özelliklere sahip yüzey elde etmek için 1:1:8 oranında HF (%40'lık Merck, analitik kalite):HNO_3 (%65'lik Merck, analitik kalite):H_2O içerecek şekilde hazırlanan %10'luk HNO_3+HF çözeltisi kullanılmıştır. Dağlama ve yüzey aktivasyonu için yine Merck marka analitik kalitede toz haldeki %99'luk okzalik asiti saf su içinde çözmek suretiyle hazırlanan %10'luk okzalik asit çözeltisi kullanılmıştır.

Kaplama çözeltilerinin hazırlanması için Heraeus marka, %40.78 Ru içerikli $RuCl_3.xH_2O$ ve yine Heraeus marka %51.60 Ir içerikli $IrCl_4.xH_2O$ tozları kullanılmıştır. Bu tozlar kullanılarak 0.1 M'lık iki farklı çözelti saf su ile hazırlanmış ve hazırlanan bu çözelti %4 oranında HCl ile asitlendirilmiştir. Her bir metalin tuzlarından hazırlanan kaplama çözeltilerine ek olarak, 1:1 oranında iki metal klorür tozu karıştırılmış, yine saf su ve %4 oranında HCl içinde çözülerek üçüncü bir kaplama çözeltisi daha hazırlanmıştır.

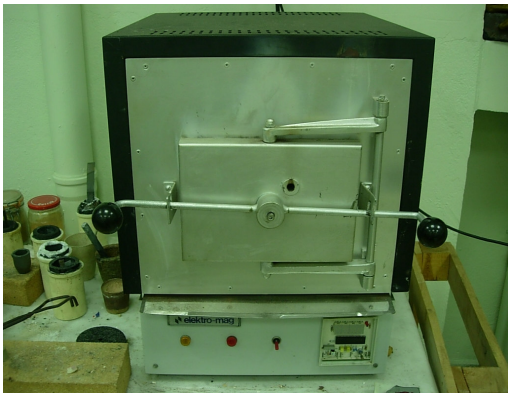
Elektroliz için ise elektrolizin içinde yapılacağı iki farklı çözelti hazırlanmıştır. Bunların bir tanesi olan 1 M sülfürik asit için %96'lık Merck marka analitik kalitede H_2SO_4 kullanılmıştır. Diğer çözelti yine 1 M HCl'dir ve %37'lik Merck marka anlitik kalitede HCl kullanılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden ilki anot polarizasyonunun ölçümünde, ikincisi ise ömür testi için kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiler ikişer litrelik balon jojelerde stoklanmış, 1 haftadan daha eski çözelti kullanılmamıştır.

4.2. Kullanılan cihazlar

Tüm prosedür boyunca numunelerin saf su veya etil alkol ile yıkandıkları zaman kurutulmaları işlemi, Test marka, ±1 ºC hassasiyetli 600 ºC'ye çıkabilen etüv ile yapılmıştır. Kaplama aşamasında çözelti uygulandıktan sonra çözücünün buharlaştırılması için Öztiryakiler marka, sıcaklık ayarı olmayan, konveyör devrini 1.5 dakikada tamamlayan ve standart olarak 270ºC'de çalışan şekil 4.1'deki konveyörlü fırın kullanılmıştır. Kaplamalar yapıldıktan sonra termal dekompozisyon işlemini gerçekleştirmek için 1028ºC'ye çıkabilen, ±1 ºC hassasiyetli, Elektro-mag marka şekil 4.2'deki kül fırını kullanılmıştır.



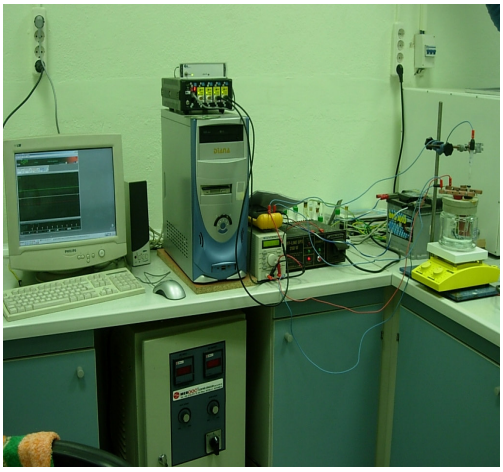
Şekil 4.1 : Konveyörlü fırın



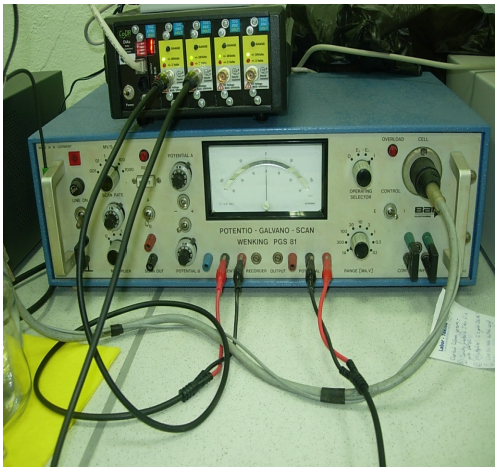
Şekil 4.2 : Kül fırını

Elektrokimyasal test aşamasında Meinsberg marka elektroliz hücresi, Instek marka 22 V'a ve 5 A'e çıkabilen, 0.02 V ve 0.02 A hassasiyetli redresör, TDG marka 1 mV hassasiyetli veri aktarım (DAQ) cihazı ve programı, Yellow Line marka 1200 devir/dak. ve 450 ºC sıcaklık kapasiteli ısıtıcı-karıştırıcı ile magnet, verilerin alınması, toplanması ve grafiklerin çizilmesi için bir adet bilgisayar

kullanılmıştır. Bu sistemin tamamı, şekilde 4.3'te görülmektedir. Elektrolizden sonraki çevrimsel voltametre test aşaması için BANK marka şekil 4.4'te görülen potansiyo-galvano-scan cihazı kullanılmıştır. Deney yapılıp sonuçları alınan numunelerin oksitlenmeden saklanması için desikatör kullanılmıştır.



Şekil 4.3 : Elektrokimyasal test sistemi



Şekil 4.4 : Potensiyostat

4.3. Deneylerin yapılışı

Deneyler genel olarak numune hazırlama, kaplama, elektroliz ve analizler olmak üzere dört aşamadan oluşmaktadır. Her bir aşama, kendi içinde bölümlerden ibaret olup tüm aşamalar ayrıntısıyla anlatılacaktır.

4.3.1. Numunenin hazırlanması ve ön işlemler

Altlık olarak kullanılacak olan levha halindeki titanyum, ilk önce 120 x 10 x 1 mm ölçülerinde kesilerek deneyin sonraki safhalarına uygun hale getirilmiştir. Bu numunelere ilk olarak kaplamaya hazırlık olarak ön işlemler uygulanmıştır.

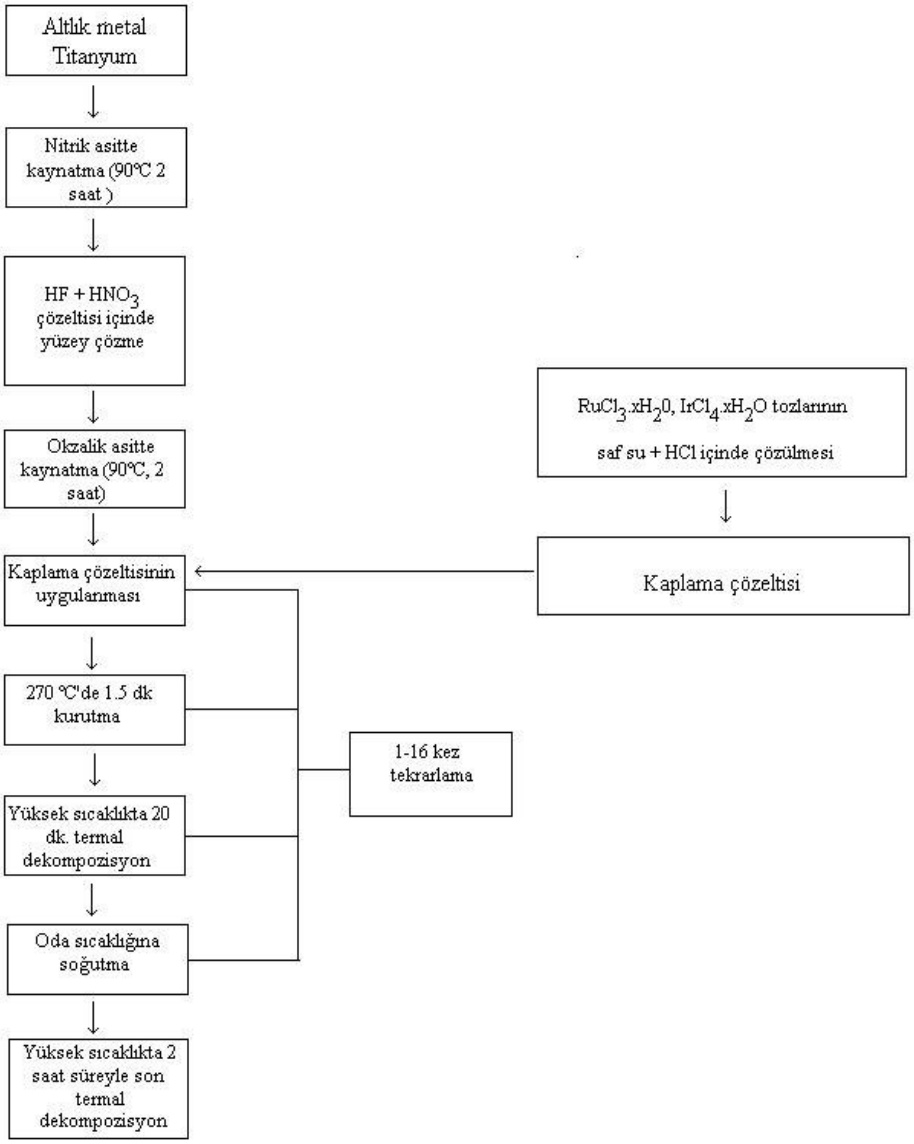
İlk olarak, üzerindeki yağ, kir, toz vb. maddelerden arındırmak amacıyla, hazırlanmış olan Ti plakalar 90ºC'de saf nitrik asit içinde 2 saat süreyle bekletilmiş, ardından saf su ile yıkanan plaka, etil alkolden geçirilerek etüvde kurutulmuştur. Kuruduktan sonra oda sıcaklığına soğuması beklenen numune, ardından yüzeyi çözülerek tanımlı ve homojen bir alan elde etmek amacıyla bir dakika süreyle $HF+HNO_3$ çözeltisi içinde bekletilmiş ve yine yine saf su ile yıkanıp etil alkolden

geçirilerek etüvde kurutulmuştur. Zımparalama ya da kumlama yerine yüzey şekli, bu işlemle standardize edilmiştir. Yüzey standardizasyonu için bu yöntemin seçilmesinin en önemli nedeni, titanyum metalinin zımparalanmasındaki zorluk, bir diğer nedeni ise kumlama ile meydana gelecek yüzey pürüzlülüğünün inhomojen yapıda olacak olmasıdır. Bu işlemin ardından, yüzeyin aktive edilmesi amacıyla plaka 90ºC'de okzalik asit çözeltisi içinde 1 saat süreyle kaynatılarak dağlanmıştır. Ardından yine saf su ile yıkanmış, etil alkolden geçirilmiş ve etüvde kurutulmuştur. Bu işlemler sırasında plakanın çizilmemesine, sert bir yüzeyle veya iz yapabilecek parmak gibi etkenlerle temas ettirilmemesine özen gösterilmiştir. Böylelikle yüzey aktive edilerek kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

4.3.2. Kaplama aşaması

Ağırlığı sitokiyometrik olan hesaplanan rutenyum ve iridyum klorür dehidrat çözeltilerinin içine saf su ve HCl ilave edilerek her ikisi de 0.1 M'lık iki ayrı kaplama çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti, daha önce yüzeyi temizlenmiş ve aktive edilmiş olan titanyum plakalar üzerine aşağıda anlatıldığı şekilde uygulanarak kaplama gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan çözeltilerin az bir kısmı ilk olarak kullanım kolaylılığı açısından numune tüpüne alınmıştır. Titanyum plaka bu numune tüpüne daldırılıp çıkarılarak, çözeltinin altlık üzerine uygulanması sağlanmıştır. Üzerinde çözelti bulunan altlık, 270 ºC'deki konveyörlü fırın içinden 1.5 dakikalık devir süresinde geçirilerek standart şekilde kurultulmuştur. Çözelti halindeki kaplamanın üzerinde kurutulduğu numune, daha sonra 450 ºC'deki fırına konularak 20 dakika bekletilmiş ve kısmî dekompozisyonu sağlanmıştır. 20 dakika sonunda fırından çıkarılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılan numunenin bu şekilde bir kat kaplaması tamamlanmıştır. Bu işlemler, çözeltiye daldırma kısmından başlayarak, yapılacak kaplama sayısı kadar kez tekrarlanmıştır. En son kaplamanın ardından plaka 450 ºC'de 20 dakika yerine 120 dakika bekletilerek tamamen dekompoze olması sağlanmıştır. Şematik olarak kaplama aşamasında izlenen prosedür, şekil 4.5'te görülmektedir.



Şekil 4.5 : Kaplama prosedürünün şematik gösterimi

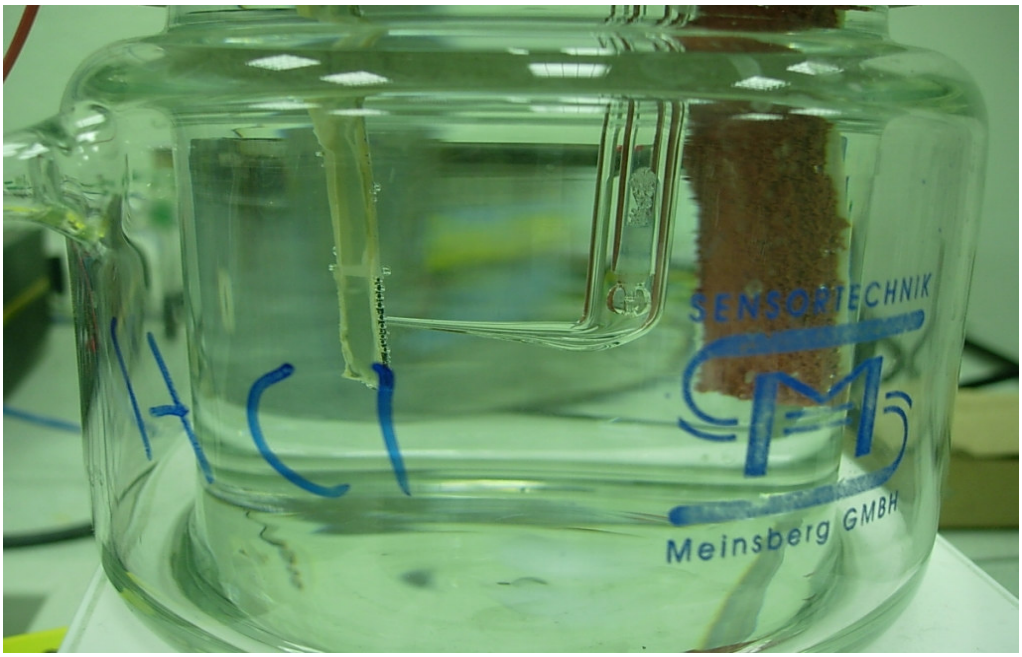
İkinci bir parametre olarak sıcaklık da denenmiş, ve 450 ºC'de gerçekleştirilen dekompozisyon işlemi, tek kat kaplama kalınlığı ile 1000 ºC'de de denenmiştir.

4.3.3. Elektroliz aşaması

Kaplamaları yapılarak elektrolize hazır hale getirilen numuneler, Meinsberg hücresi içerisinde elektrolize tâbî tutulmuştur. Elektrolize başlamadan önce, kaplanan numuneler kodlanmıştır. Bunun ardından, akımın yalnızca tek bir yüzeye

uygulanmasını sağlamak için numunenin arka yüzeyi tamamen, elektrolit ile temas edecek olan ön yüzey ve yan yüzeyler ise, net 2 cm² açıkta kalacak şekilde bant ile kapatılmıştır. Bu işlemlerden sonra kaplaması yapılmış olan numune, anot olarak pozitif kutba bağlanmıştır. Katot olarak ise 16 cm² yüzeyli ve arkası bant ile kapatılmış ticari saflıkta bakır levha kullanılmıştır.

Meinsberg hücresi içerisinde anot ile katot arasındaki mesafe 5 cm olarak sabit tutulmuş ve tüm elektrolizlerde aynı mesafe korunmuştur. Hücrenin içinde anodun, katodun ve Luggin kapileri içindeki kalomel elektrodun pozisyonları, şekilde 4.6'da gösterilmiştir.



Şekil 4.6 : Elektroliz hücresi, anot, katot ve Luggin kapileri içinde bulunan doymuş kalomel elektrot

Kapaktaki delikler, elektrolitin sıçramasını ve buharlaşmasını önlemek amacıyla mantar ve bant yardımı ile kapatılmıştır. Elektroliz, 200 A/m² sabit anodik akım yoğunlunda yapıldığından, bu değeri sağlayacak akım değeri, 2 cm² anodik yüzey alanı için 0.04 A olarak redresörden ayarlanmış, bu akım değeri elektroliz süresince sabit tutulmuş ve zamana karşı hem hücre potansiyelinin hem de anot polarizasyonunun değişimi kaydedilmiştir. Kayıt, veri aktarım cihazları aracılığıyla, belirli zaman aralıklarında doğrudan bilgisayar üzerinden gerçekleştirilmiştir. Anot

polarizasyonunun ölçümü için referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot (V_{SCE} = 0,241 V, 3 M KCl) kullanılmıştır. Ohmik kayıpları ve IR düşüşlerini minimize etmek için elektrot Luggin kapileri içine, ve kapilerin ucu anoda 1 mm mesafede olacak şekilde konumlandırılmıştır. Her elektrolizden önce kalomel elektrot, diğer bir referans kalomel elektrot ile test edilmiştir. Elektroliz boyunca elektrolitin homojen şekilde dağılarak her noktaya eşit şekilde temasını sağlamak için magnet vasıtasıyla sabit olarak 200 devir/dak. hızında karıştırma uygulanmıştır. Elektroliz oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Elektroliz süresi standart olarak 24 saat ile sınırlandırılmış, bazı numunelerin ise daha uzun sürede ne şekilde davranacaklarını görmek için 72 saate kadar uzatılmıştır. Elektroliz bitiminde numune hiç akım kesilmeksizin elektrolit içinden çıkarılmış, saf su ile yıkanmış, etil alkol ile kurutulmuş ve sonraki testler için desikatörde saklanmıştır. Elektrolit olarak 1 M H_2SO_4 ve 1 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. 24 saat sonunda kaydedilen verilerden, her ikisi de zamana karşı olmak üzere hücre potansiyeli ve anot polarizasyonu grafikleri çizilmiştir. Bu proses sonucu kaplama kalınlığının ve cinsinin, fazla voltaj ve dayanım üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ayrıca bu özelliklerin farklı elektrolitlerde ne şekilde değiştiği gözlenmiştir.

4.4. Analizler

Elektrolizleri tamamlanan numuneler hakkında daha ayrıntılı ve bilimsel yorum yapabilmek ve kaplamaların niteliği ve başarısı ile ilgili bilgi sahibi olabilmek için SEM görüntüleri alınmış ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.4.1. SEM ve EDS analizleri

Elektrolizleri tamamlanan numunelerin yüzey morfolojileri hakkında detaylı bilgi sahibi olmak için SEM görüntüleri alınmış, mevcut elementleri ve oranlarını öğrenmek için de EDS analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri alınacak numuneler öncelikle toz ve her türlü izden arındırmak amacıyla etil alkolde yıkanmış ve basınçlı hava ile kurutulmuştur. SEM'de numunelere, genel bir görünüş almak için 350, bazı bölgeleri detaylandırmak için 1000 ve istenen yapının ayrıntılarını incelemek için 5000 büyütmelerde bakılmıştır. SEM ile birlikte yapılan EDS

analizinde, numunede hangi elementlerin mevcut olduğu, kaplama kalınlığına göre element bileşiminin nasıl değiştiği ve termal dekompozisyonun gerçekleşme başarısı incelenmiştir.

4.4.2. Çevrimsel voltametre analizleri

Numuneler, elektrolizleri tamamlandıktan sonra, üzerlerinde oluşan reaksiyonların görülmesi için çevrimsel voltametre testine tabî tutulmuşlardır. Bu yöntemlerde, seçilen referanslarla ve birbirleriyle karşılaştırma yapmak suretiyle numunelerin elektroaktiviteleri ve anodik reaksiyonların gerçekleşme potansiyelleri incelenmiştir.

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDEMELER

Bu çalışmanın "elektroaktivite kavramı" başlığı altında genişçe anlatıldığı üzere buradaki deneysel amaç, anodik polarizasyonu mümkün olduğunca düşürmektir. Suyun parçalanma denklemi ;

$$2H_2O \Leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E^0 = 1{,}229 - 0.0591pH \qquad \textbf{(5.1)}$$

şeklindedir. İyon değerliği 1 olan 1 M'lık bir asit çözeltisinin pH değeri 0 olduğu için buradaki E^0değeri 1.229 ≈ 1.23 V olur. Suyun standart şartlarda parçalanma voltajının 1.23 V olduğu bu şekilde hesaplanabilir.

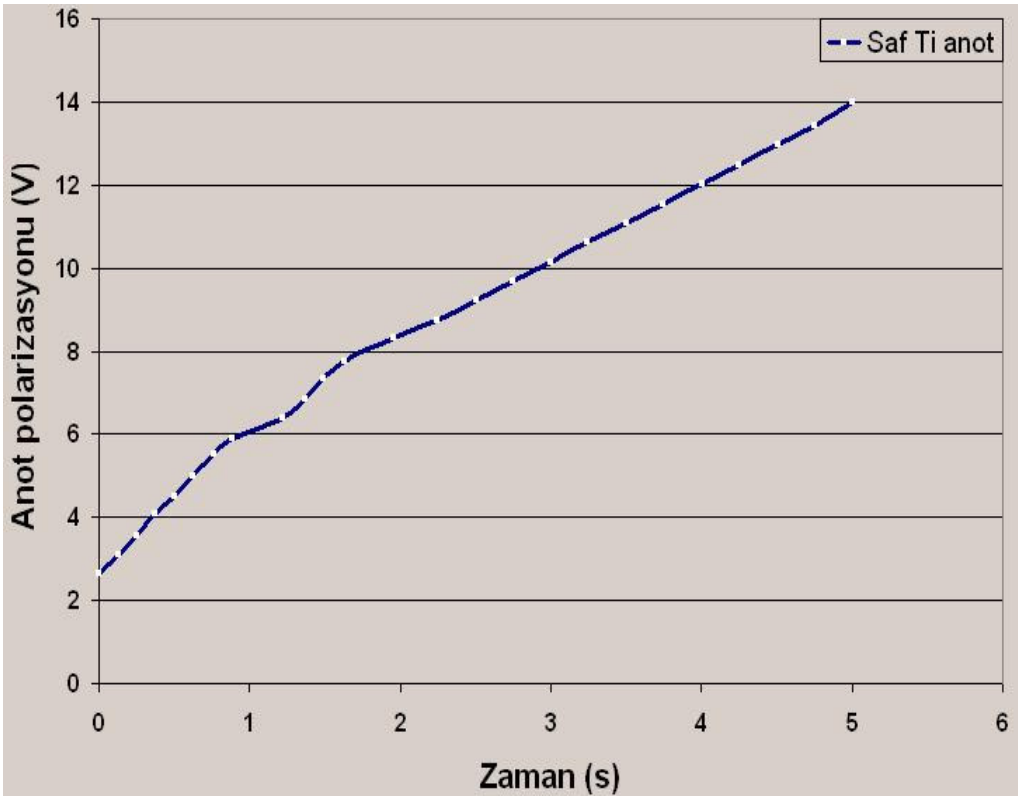
Termodinamik olarak hesaplanan bu değer pratikte geçerli değildir ve oksijen fazla voltajı faktöründen dolayı parçalanma daha yüksek değerlerde, hatta 1.70 V'un üzerinde [29] gerçekleşir. Oksijen depolarizasyonu anotta gerçekleştiği için bu olayın da nedeni anodik polarizasyondur. Anot malzemesi ne kadar elektrokatalitik özellik taşırsa, başka bir deyişle anoda ne kadar yüksek elektroaktivite kazandırılırsa, oksijen fazla voltajı o kadar düşecek, dolayısıyla gerekli anodik polarizasyon miktarı azalacak ve pratikteki değer 1.23 V'a o kadar yaklaşacaktır.

Kaplama çözeltisi olarak hazırlanan rutenyumun, iridyumun ve bunların karışımlarının tuzları, ön işlemler sonucu kaplamaya hazır hale getirilen titanyum altıklar üzerine uygulanmış, hazırlanan bu numuneler sabit sıcaklıkta farklı iki elektrolit içinde elektrolize tâbî tutulmuşlardır. Elekrolizden elde edilen sonuçlar ilk olarak standartlara ve daha sonra birbirlerine göre olan tutarlılıkları ve literatüre olan uyumları açısından irdelenmişlerdir. Fazla voltaj ve servis ömrü (mekaniksel kararlılık) açısından görece en başarılı sonucu veren numunelerin SEM ve EDS analizleri yapılmış, elde edilen veriler literatürdeki değerlerle karşılaştırılmıştır. Maliyetinin yüksek olmasından dolayı endüstriyel olarak kullanılması uygun olmayan ancak çok iyi elektroaktif özellik gösteren platin ve piyasada yüksek elektroaktivite özelliğine sahip olarak satılan 1 dm^2 yüzey alanına sahip meş

titanyum, bu çalışmada karşılaştırma için standart olarak seçilmiştir. Çalışmalarda geçen tüm değerler doymuş kalomel elektrot (E^0_{SCE} = 0.241 V) referans alınarak verilmiştir.

5.1. Saf Ti anot

Altlık olarak kullanılan titanyum metali ilk olarak, deneysel çalışmalarda anlatılan standart ön işlemlerden geçirildikten sonra kaplamasız olarak test edilmiştir. 1 M sülfürik asit içinde oda sıcaklığında elektrolize tabi tutulan saf titanyumun anodik polarizasyon grafiği şekil 5.1'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 : 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde, oda sıcaklığında 200 A/m² akım yoğunluğu altında, standart ön işlemler uygulanmış, 2 cm² yüzey alanlı kaplamasız saf Ti anot ve 16 cm² ticari saflıkta Cu katot ile yapılan elektrolizde anodun pasifleşme sürecinin grafiği

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi, hiçbir kaplama yapılmaksızın elektrolize tabii tutulan titanyumun anot olarak kullanılması olanaksızdır, lakin elektrolit içinde anodik olarak yüklendiğinde, üzerinde meydana gelen suyun parçalanma reaksiyonu

(denklem 5.1) sonucu açığa çıkan oksijen gazı ile reaksiyona girerek yalıtkan bir oksit tabakası oluşturur ve akım geçirmez hale gelerek pasifleşir [3]. Yalıtkan olan titanyum oksit (anataz) tabakasının oluşum mekanizmaları, denklem 5.2, 5.3 ve 5.4'te gösterilmiştir [12].

$$Ti + ½O_2 = TiO \quad \textbf{(5.2)}$$

$$2\ TiO + ½O_2 = Ti_2O_3 \quad \textbf{(5.3)}$$

$$Ti_2O_3 + ½O_2 = 2\ TiO_2 \quad \textbf{(5.4)}$$

Bu deneyin yapılış amacı, saf titanyumun anot olarak kullanılabilirliğini ve elektrokatalitik özelliğini araştırmak, ve endüstriyel olarak titanyumdan çok daha pahalı olan soy metal oksit kaplamanın mutlak gerekliliği üzerine yorum yapılmasını kolaylaştırmaktır. Şekil 5.1'den de görüldüğü gibi saniyeler mertebesinde anodik polarizasyonu 14 V'a çıkarak pasive olan saf titanyumun, yalnız başına elektrokatalitik özellik sağlamadığı ve mutlaka soy metal oksit kaplama yapılması gerektiği anlaşılmıştır.

Yapılan soy metal oksit kaplamalar üzerinde, anodik reaksiyon olarak suyun elektrokimyasal parçalanma reaksiyonu gerçekleşmekte, ve bu reaksiyon sonucunda oksijen gazı çıkmaktadır. Oksijen polarizasyonu için elektrokimyasal olarak mekanizmaların izlediği yol, denklemler 5.5-5.8'de görülmektedir [8]. Aktif yüzey alanı, "S" ile gösterilmiştir.

$$H_2O + S \rightarrow S\text{—}OH + H^+ + e^- \quad \textbf{(5.5)}$$

$$S\text{—}OH \rightarrow S\text{—}O^- + H^+ \quad \textbf{(5.6)}$$

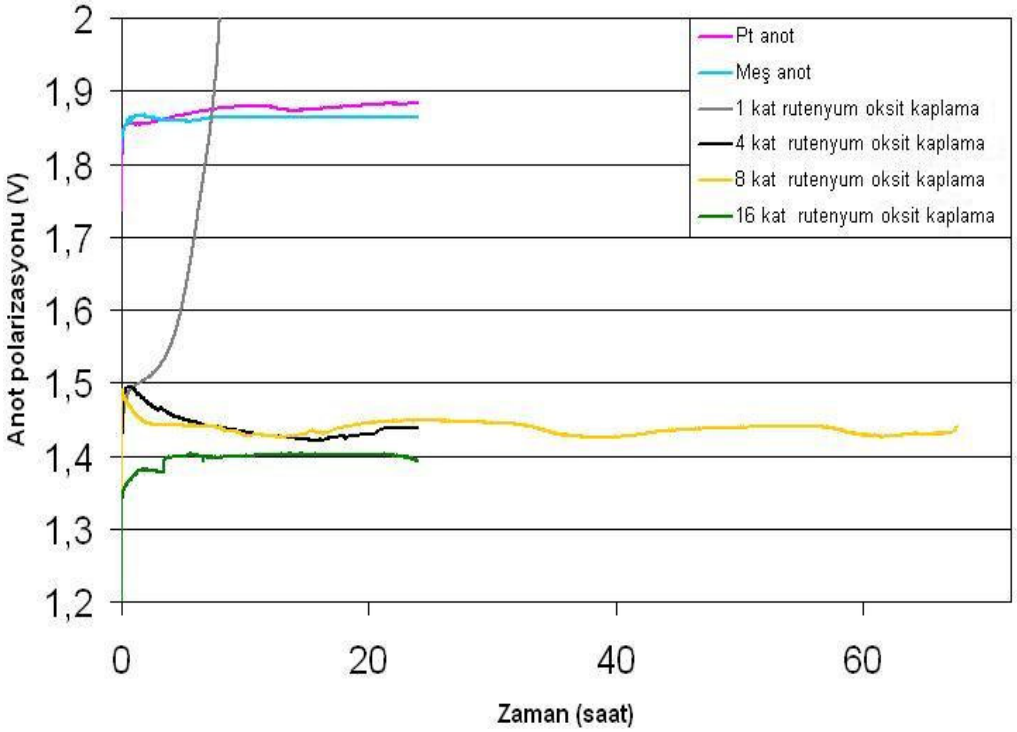
$$S\text{—}O^- \rightarrow S\text{—}O + e^- \quad \textbf{(5.7)}$$

$$2\ S\text{—}O \rightarrow 2\ S + O_2 \quad \textbf{(5.8)}$$

5.2. RuO_2 kaplama deneyleri

0.1 M rutenyum klorür dehidrat çözeltisi ile gerçekleştirilen kaplamalar, standart süreler ve standart sıcaklıklarda termal dekompozisyon ile rutenyum oksite dönüştürülmüştür. Bu şekilde, en genel anlamda "soy metal oksit kaplı titanyum anot" elde edilmiştir. Söz konusu anotlar elektrolize tabi tutulmuştur. 1 M H_2SO_4

çözeltisi içinde yapılan elektroliz sonuçları, şekil 5.2'de görülmektedir.



Şekil 5.2 : 1 M H_2SO_4 içinde, 200 A/m² akım yoğunluğu altında oda sıcaklığında elektrolize tabi tutulan standartların ve farklı kaplama kalınlığına sahip rutenyum oksit kaplamaların zamana karşı anot polarizasyon değişimleri

1 kat rutenyum klorür uygulanması ile yaklaşık olarak 4.10^{-7} mol Ru / cm^2 ağırlığında rutenyum oksit kaplama elde edildiği ölçülmüştür. Kaplama kat sayısı da bu miktarı oransal olarak artırmaktadır.

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, elektokimyasal olarak aktif özellik gösterdikleri bilinen platin ve meş anotlar, 24 saat süren elektroliz sonunda yaklaşık olarak aynı değerdedir ve 1.86-1.87 V mertebelerinde anodik polarizasyonu gerekli kılmaktadır. Bu değerler, gerçekleştirilen kaplamalarla karşılaştırma yapmak amacıyla kullanılacaktır ve her bir grafik, deneyler ikişer kere tekrar edilerek elde edilmiştir.

Yapılan tek kat kaplama kalınlığına sahip RuO_2, ilk 7 saatlik süre boyunca platin ve meş anotlardan daha elektroaktif bir özellik göstermiştir. Elektroaktivite kadar önemli olan bir özellik de, uzun süre boyunca kararlılığı devam ettirebilmektir. Metal oksit kaplı anotlarda karşılaşılan en büyük problemlerden biri, elektroaktif özelliğin uzun süre devam ettirilememesi ve zaman içinde artan polarizasyonlardır.

Bu yüzden, ilk 7 saatlik süre boyunca platin ve meş anotlara göre daha iyi elektrokatalitik özellik gösteren 1 kat rutenyum oksit kaplı titanyum anot, bu süreden sonra pasifleşmeye başlamış ve hızla elektroaktif özelliğini kaybetmiştir. Endüstriyel kullanım açısından bir değeri olmadığı için şekil 5.1'de 2 V'un üzerinde kalan kısmına yer verilmeyen tek kat kaplamanın grafiği, yaklaşık 9 saatlik süre sonunda 10 V'lar mertebesine dayanarak tamamen pasifleşmiş ve kullanılabilirliğini yitirmiştir.

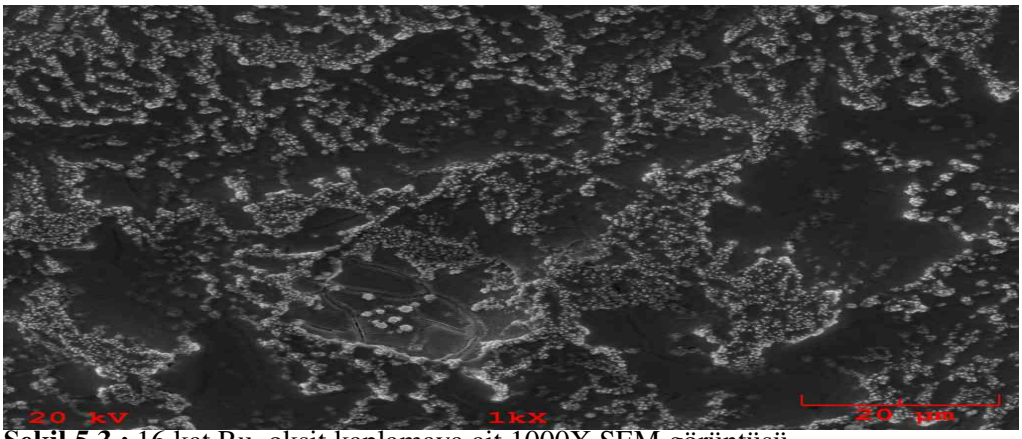
Kaplama kalınlığı arttıkça elektroaktif yüzey alanı da artacağından, yapılan kaplamanın artan kat sayısıyla birlikte kullanım ömrünün de artacağı, polarizasyon değerinin ise düşeceği beklenmektedir. Standart olarak 24 saat sürdürülen elektroliz ve aynı zamanda ömür testlerinde bu durum incelenmiştir.

Sırasıyla $1{,}6.10^{-6}$, $3{,}2.10^{-6}$ ve $6{,}4.10^{-6}$ mol Ru / cm²'lik kaplama ağırlığına sahip olan 4, 8 ve 16 kat kaplamalı rutenyum oksitin grafikleri incelendiğinde, en düşük polarizasyonu, yani en iyi elektroaktif özelliği, beklendiği şekilde 16 kat kaplı numunenin gösterdiği görülmektedir. 4 kat ile 8 kat kaplama kalınlıkları arasında belirgin bir fark görülmezken, 16 kat kaplamanın diğer ikisiyle arasında yaklaşık 35 mV'luk polarizasyon farkı gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu miktar, "elektrokataliz" başlığı altında da bahsedildiği gibi, endüstriyel uygulamada azımsanmayacak bir miktardır.

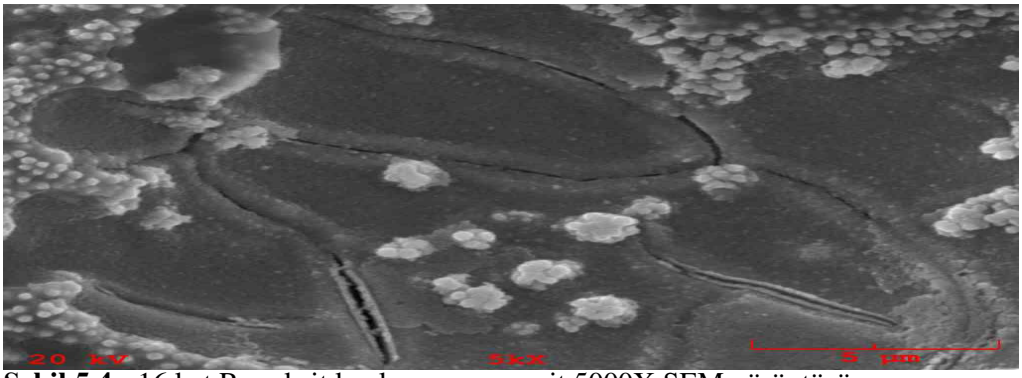
Elektroaktif özelliği en yüksek olan 16 kat kaplamalı numune olduğu için, daha yüksek polarizasyon göstermiş ancak daha az miktarda kaplama çözeltisi kullanılarak hazırlanmış olan 8 kat kaplamalı numunenin elektroliz süresi 24 saatte kesilmemiş ve 72 saat süreyle devam ettirilmiştir. 72 saatlik süre ve 8 kat kaplamalı numunenin denenmesi, belirli bir kıstasa bağlı kalınmadan seçilmiştir olup, yapılan kaplama kalınlıkları arasında ortalama değerdeki olması açısından göz önüne alınmıştır. Eğer 8 kat kaplamalı numune bu süre sonunda pasivasyon göstererek özelliğini kaybeder duruma gelmiş olsaydı, 16 kat kaplı numune de aynı şekilde daha uzun bir süre elektrolize tabi tutulacaktı, ancak 72 saat süreyle özellik aynen korunduğu için, 16 kat kaplamalı numunenin de benzer özellik göstereceği açıktır ve ayrıca elektroliz süresinin uzatılmasına gerek duyulmamıştır.

5.2.1. SEM ve EDS analizleri

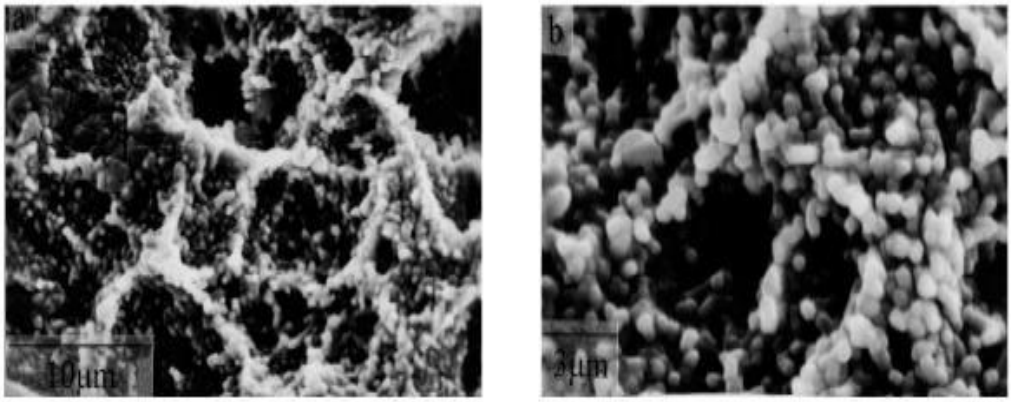
Rutenyum oksit kaplamaların içinde diğerlerine göre en iyi elektroaktif özellik sağlayan numune olan 16 kat kaplamlı titanyumun, yüzey morfolojisi hakkında daha ayrıntılı bilgiye sahip olmak amacıyla farklı büyütmelerde SEM görüntüleri alınmış ve literatürde bulunan fotoğraflarla karşılaştırılmıştır. 16 kat rutenyum oksit kaplamaya ait, 1000, 3500 ve 5000 büyütmelerde çekilmiş SEM fotoğrafları, ve benzer yapının literatürde bulunan fotoğrafları [24], 5.3-5.5'te görülmektedir.



Şekil 5.3 : 16 kat Ru oksit kaplamaya ait 1000X SEM görüntüsü



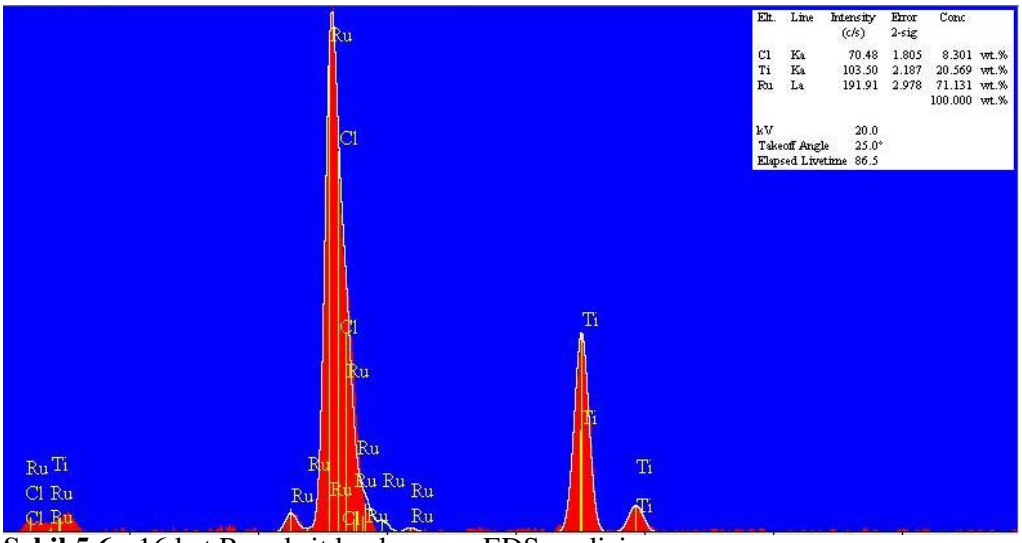
Şekil 5.4 : 16 kat Ru oksit kaplı numuneye ait 5000X SEM görüntüsü



Şekil 5.5 : $RuCl_3.xH_2O$ ve $IrCl_3.xH_2O$ ile oluşturulmuş kaplamanın 3000X ve 7000X SEM görüntüsü

Metal oksit kaplı anotlarda beklenen karakteristik yapı, çatlaklı yapıdır. Çatlaklı yapının oluşumu, şekil 5.4'te açıkça görülebilmektedir. Literatürle yapılan karşılaştırmalara göre, ana matriks içindeki beyaz yapıların, "oksirutenyum" [24] olduğu sonucuna varılmıştır. Bu yapı, çok sert ve pürüzlü bir karaktere sahip olmakla birlikte, esas olarak dağlama sonucu oluşan mikroporlar etrafında birikirler.

Kaplamanın EDS analizi şekil 5.6'da görülmektedir.



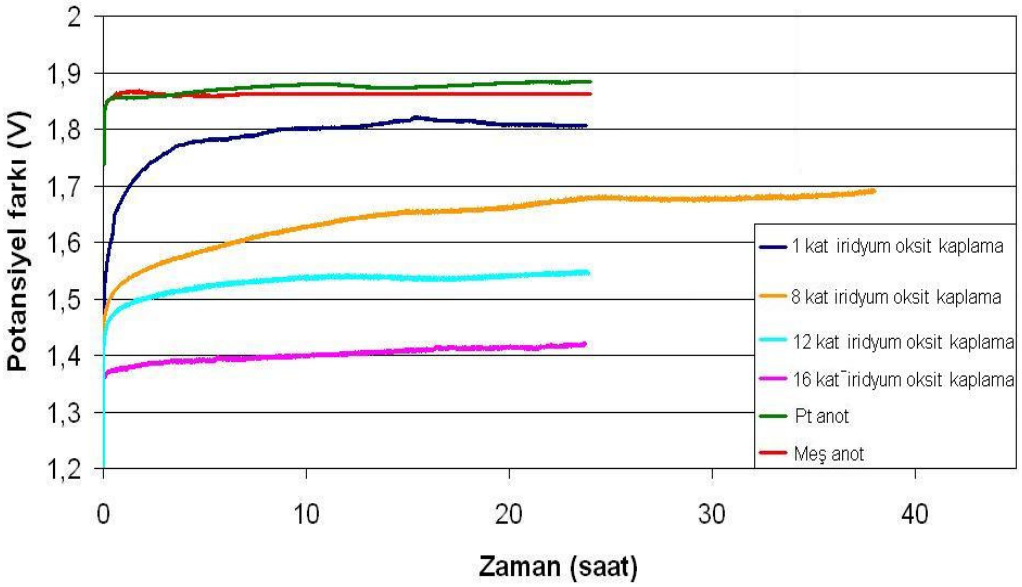
Şekil 5.6 : 16 kat Ru oksit kaplamanın EDS analizi

Analizden de görüldüğü gibi, alt matriks olan titanyum, kaplama çözeltisinden kalan klor da esas yapıyı oluşturan rutenyum (oksit) ile birlikte yapıda mevcuttur. Rutenyum, ağırlıkça %71'lik miktarda bulunmaktadır. Daha az rutenyum kaplama

sayısına sahip numunelerden SEM resmi alınmamış olup, ileride Ir'a ait EDS analizlerinde, kaplama kat sayısına göre mevcut Ir miktarındaki artışın doğrulandığı gösterilecektir.

5.3. IrO_2 kaplama deneyleri

Yapılan literatür araştırmalarından edinilen bilgilere göre, iridyum oksit kaplamalar, rutenyum oksite göre oksitlenmeye ve korozyona karşı daha kararlıdırlar ancak biraz daha düşük elektrokatalitik aktiviteye sahiptirler [25, 30]. Bu yüzden oksijen depolarizasyonu için diğer metal oksitlerle birlikte iridyum oksitin de karıştırılarak kullanılması söz konusudur. Bu işlem, bu çalışmada da rutenyum oksitle birlikte gerçekleştirilmiş ve bir sonraki bölümde işlenmiştir. Bu bölümde ise iridyum oksitin tek başına kaplama olarak kullanıldığı durumlar incelenmiştir. Şekil 5.7'de, yine standart olan Pt ve meş anotlarla birlikte, farklı kaplama kalınlıklarındaki IrO_2'in zamana göre anodik polarizasyon grafikleri görülmektedir. 1 kat $IrCl_4$'ün termal dekompozisyonu sonucu $6{,}01.10^{-7}$ mol Ir / cm² kaplama elde edilmiştir ve kaplama miktarları, kat sayılarıyla orantılı olarak artmaktadır.



Şekil 5.7 : 1 M H_2SO_4 içinde, 200 A/m² akım yoğunluğu altında oda sıcaklığında elektrolize tabi tutulan standartların ve farklı kaplama kalınlığına sahip iridyum oksit kaplamaların zamana karşı anot polarizasyon değişimleri

İridyum oksitin, rutenyum oksite göre oksidasyona ve korozyona daha dayanıklı

olduğu, yani servis ömrünün daha uzun olduğu, yapılan literatür araştırmaları sonucu görülmüş ve daha önce belirtilmişti. Bunun deneysel olarak ispatı, 1 kat iridyum oksit kaplamanın 24 saat sonunda halen pasifleşme göstermeden sabit bir polarizasyon değerinde seyretmekte olduğudur. Aynı kaplama sayısındaki rutenyum oksit, 7. saat sonunda pasifleşme göstermişti.

Elektroaktif özelliklerinin iyi olduğu bilinen platin ve meş anotlarla karşılaştırıldığı zaman, 1 kat iridyum oksit dahil tüm kaplamaların polarizasyon değerlerinin, hem platinden hem de meş anottan daha düşük olduğu açık olarak görülmektedir.

Rutenyum oksit kaplamaların grafiğinde çok bariz olarak görülemeyen iki farklı kaplama kat sayısı arasındaki polarizasyon farkları, burada açıkça görülmektedir. En düşük elektroaktif özellik, yani en yüksek polarizasyon değeri 1 kat kaplamalı anotta olup, kaplama kat sayısı arttıkça elektroaktivite de açık şekilde artmakta ve polarizasyon değerleri bariz şekilde düşmektedir.

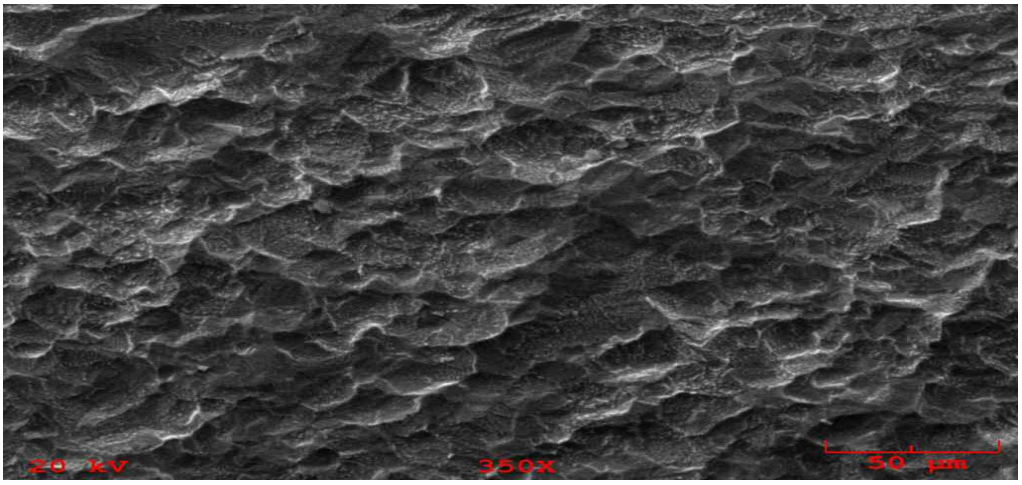
Rutenyum oksit kaplamada olduğu gibi tüm elektroliz süreleri 24 saat ile sınırlandırılmış, yalnızca servis ömrünün görülmesi amacıyla 8 kat kaplamalı numune 40 saat boyunca elektrolize devam ettirilmiştir. Bunun sonucunda, kararlılığın devam ettiği ve bariz bir polarizasyon artışı olmadığı görülmüş, o yüzden yine rutenyum oksitte olduğu gibi, 12 ve 16 kat kaplamalı numunelerin ayrıca uzun süreli elektrolize tabi tutulmaları gerekli görülmemiştir.

Yine literatürde araştırılan ve daha önce bahsedilen bir başka husus, iridyum oksit kaplamaların uzun ömürleri ve korozyona karşı gösterdikleri yüksek kararlılığa karşın, elektrokatalitik özelliklerinin rutenyum dioksite göre daha düşük olduğudur. Yapılan çalışmalardan alınan sonuçlar bu bilgi ile de örtüşmektedir. Şöyle ki, rutenyum dioksit kaplamaların elektrolizlerindeki polarizasyon değerlerine bakıldığı zaman, 7 saatte pasifleşen 1 kat kaplamalı numune istisna kabul edilirse değerlerin 1.4 ile 1.45 V arasında değiştiği görülmektedir. Ancak iridyum oksitin en düşük polarizasyon değerine sahip olan 16 kat kaplamalı numunesinin değeri 1.4 V'tayken, daha düşük kaplama kalınlığına sahip numuneler 1.55, 1.65 ve 1.8 V'lara kadar (SCE'ye göre) çıkmaktadır. Bu da, rutenyum oksidin daha elektroaktif özellik

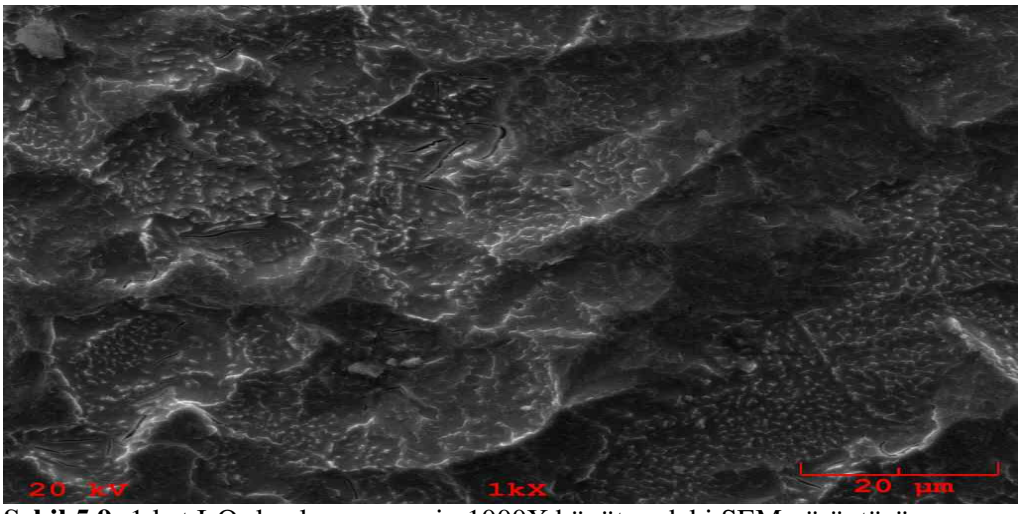
gösterdiğini doğrular niteliktedir.

5.3.1. SEM ve EDS analizleri

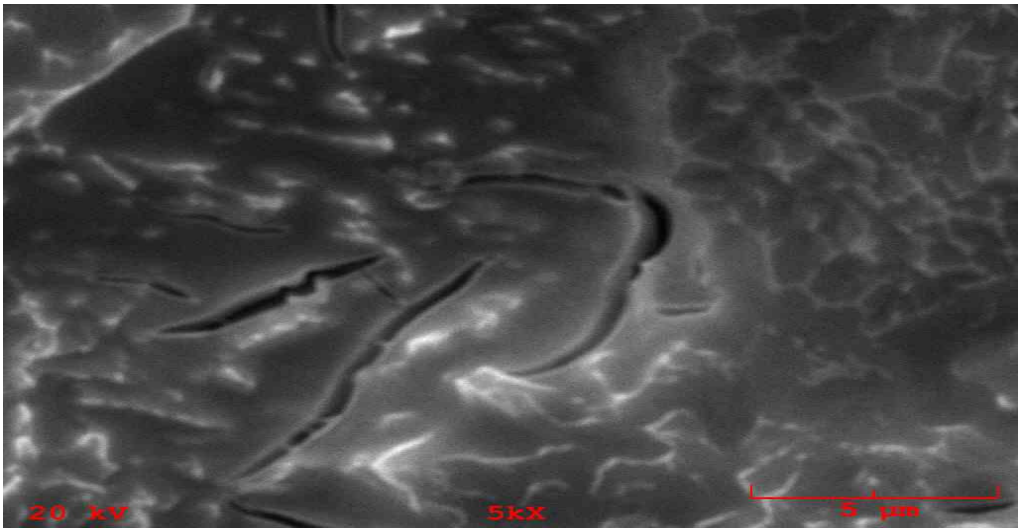
Şekil 5.8, 5.9 ve 5.10'da 1 kat iridyum oksit kaplamaya sahip numunenin farklı büyütmelerdeki SEM fotoğrafları, şekil 5.11'de ise aynı numunenin EDS analizi görülmektedir.



Şekil 5.8 :1 kat IrO_2 kaplı numunenin 350 büyütmedeki SEM fotoğrafı

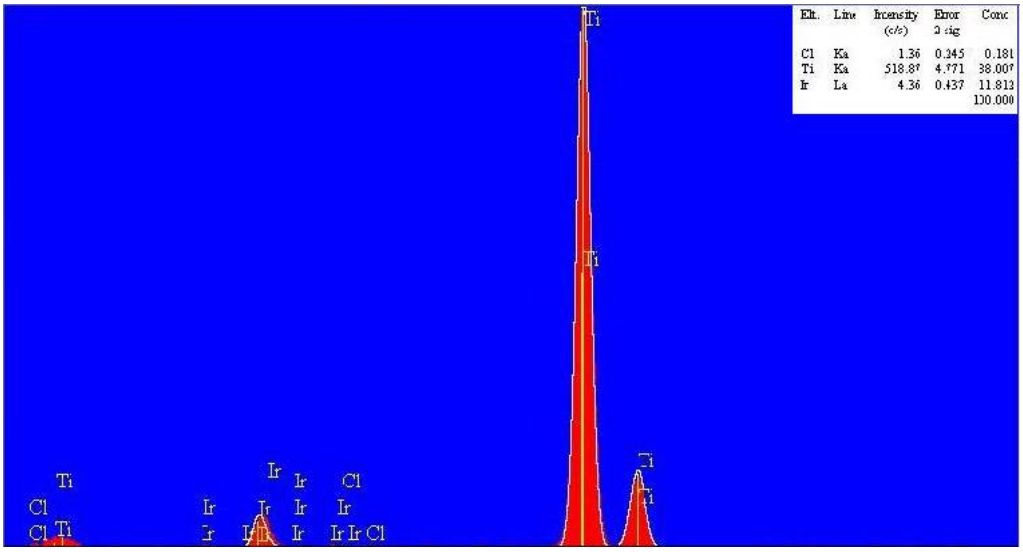


Şekil 5.9 :1 kat IrO_2 kaplı numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 5.10 :1 kat IrO_2 kaplı numunenin 5000X büyütmedeki SEM fotoğrafı

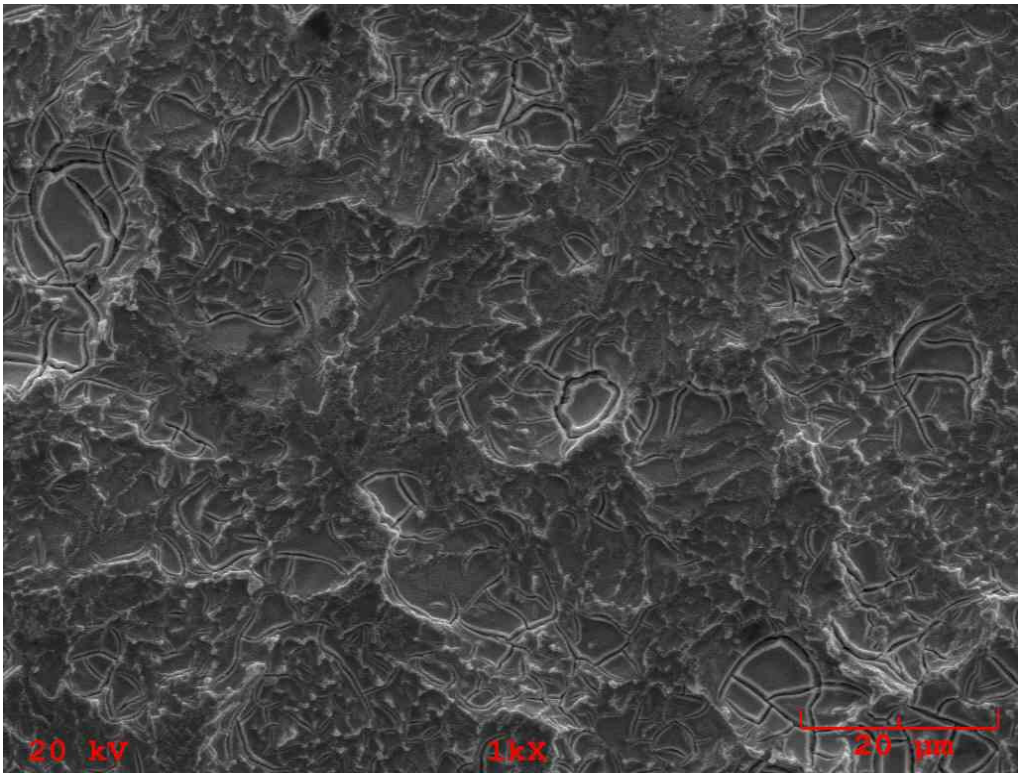
Aynı rutenyum oksit kaplamada olduğu gibi iridyum oksitin de karakteristik yüzey morfolojisi çatlaklı yapıdır. Çatlaklı yapı sayesinde yüzey alanı, ve dolayısıyla elektroaktivite artmaktadır. Şekil 5.8, 5.9 ve 5.10'da görülen numunede, yalnızda 1 kat kaplama olduğu için çatlaklı yapı çok bariz olarak görülememekte, yalnızca 5000 büyütmede çatlağın mevcut olduğu bir alan özel olarak büyütüldüğü için çatlaklar görülebilmektedir. Şekil 5.11'de bu numunenin EDS analizi mevcuttur.



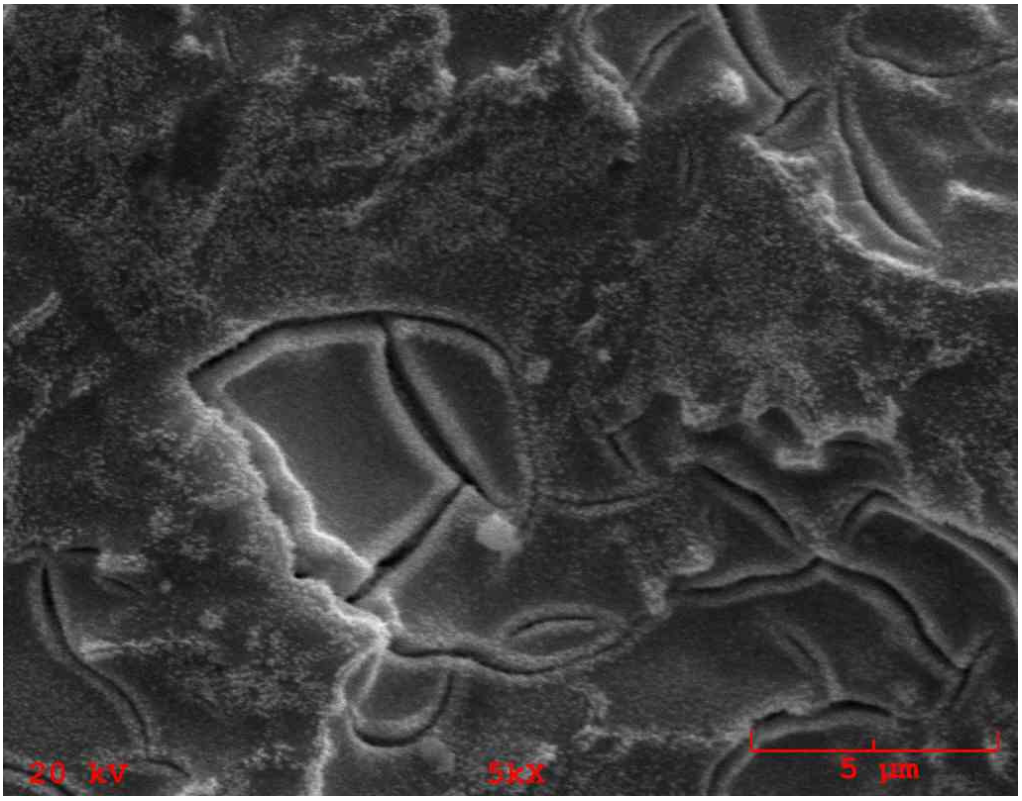
Şekil 5.11 :1 kat kaplı IrO_2'nin EDS analizi

Görüldüğü gibi kaplama yalnızca 1 kat olduğu için, mevcut Ir içeriği %11 mertebelerindedir. Kaplama kalınlığı arttıkça iridyum içeriği de artmakta, bu da hem elektroaktiviteyi, hem de morfolojide görülen çatlaklı yapıyı artırmaktadır.

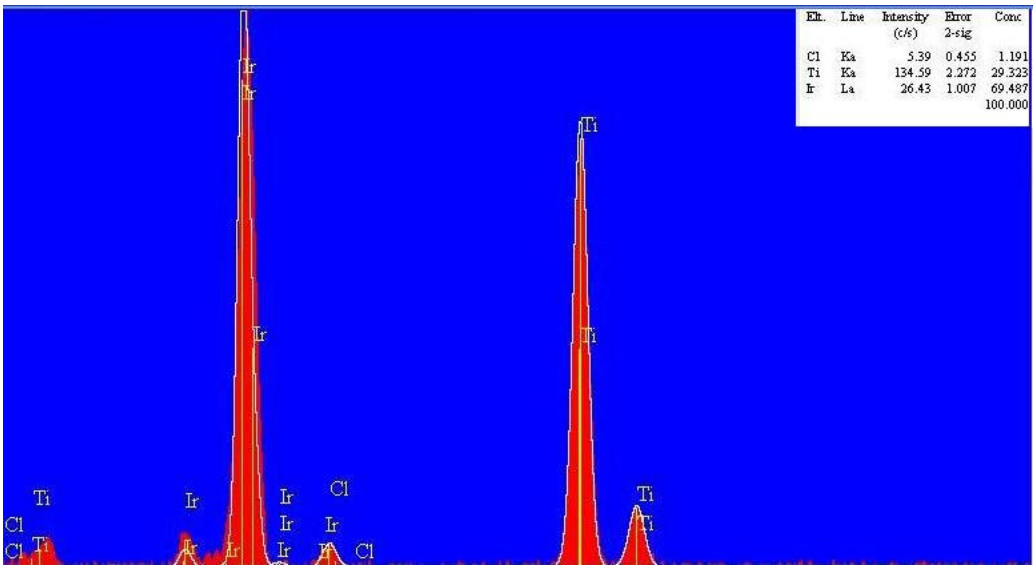
Bunu da şekil 5.12, 5.13 ve 5.14'te görebiliriz. 5.12 ve 5.13'te, 12 kat IrO_2 kaplı numunenin 2 farkı büyütme oranındaki SEM resimleri, 5.14'te ise aynı numunenin EDS analizi görülmektedir.



Şekil 5.12 :12 kat IrO_2 kaplı numunenin 1000X büyütmedeki SEM görüntüsü



Şekil 5.13 :12 kat IrO_2 kaplı numunenin 5000X büyütmedeki SEM görüntüsü



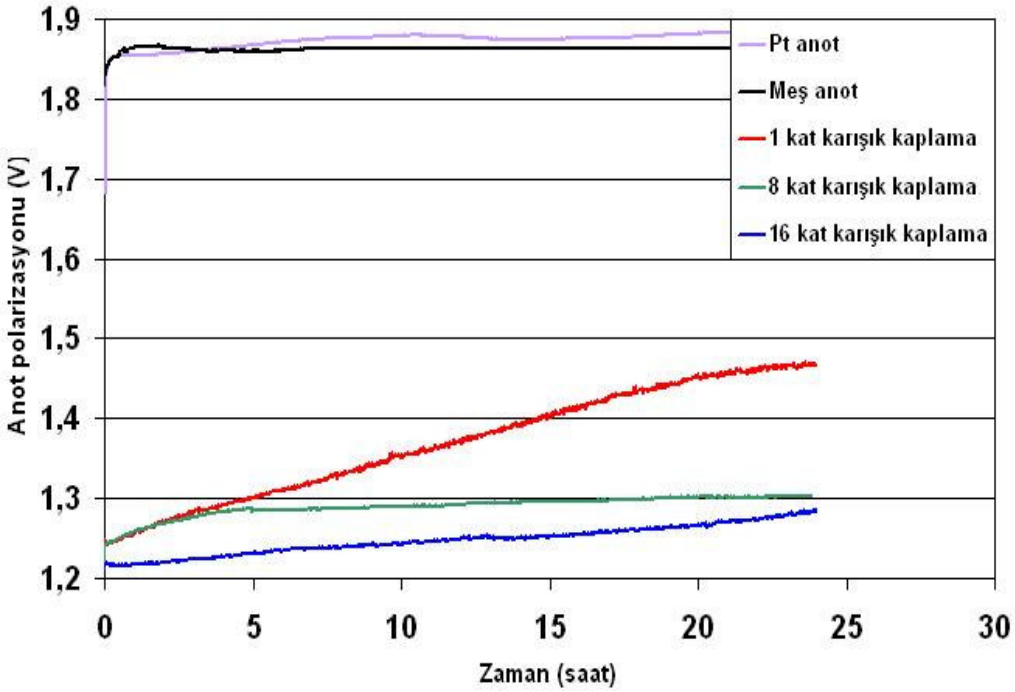
Şekil 5.14 : 12 kat IrO_2 kaplı numunenin EDS analizi

Şekil 5.12 ve 5.13'te görülen 12 kat IrO_2 kaplı numunenin SEM fotoğraflarında, 1 kat kaplı numunenin tersine çatlaklı yapı açıkça görülmektedir. Bu çatlaklı yapı, elektroaktif özelliği sağlayan metal oksit yapısıdır.

Yine 1 kat ve 12 kat kaplı numunelerin EDS analizleri karşılaştırıldığında, 1 kat kaplamada %11 olan Ir içeriği, 12 kat kaplamada %69'a çıkmış, altlık metal olan titanyum içeriği ise çok daha azalarak neredeyse yüzeyden tamamen bağlantısı kesilmiştir.

5.4. $RuO_2 + IrO_2$ kaplama deneyleri

Eşit mol oranlarında $RuCl_3.xH_2O$ ve $IrCl_4.xH_2O$ tozlarının ağırlıklarına göre karıştırılıp çözeltileri hazırlandıktan sonra titanyum altlık üzerinde termal dekompozisyon yöntemi ile karışık soy metal oksite dönüştürülmesi ile gerçekleştirilen kaplamalar, daha önceki deneylerle aynı koşullarda; oda sıcaklığında ve 200 A/m² akım yoğunluğunda 1 M H_2SO_4 içinde elektrolize tabii tutulmuşlardır. Literatürdeki bulguları destekleyici nitelikte olan ve iridyum oksit kaplı anotların daha uzun servis ömrü sağladığını, rutenyum oksit kaplı anotların ise daha iyi elektroaktif özellik gösterdiğini gözler önüne seren deney sonuçlarına dayanarak, bu iki farklı metal oksit kaplamanın karıştırılması ile, hem daha uzun servis ömrünün hem de daha yüksek elektroaktivitenin aynı anda sağlanmasının mümkün olup olmadığı incelenmiştir. Literatürde yapılan araştırmalarda, söz konusu iki metal oksitin eşit mol oranlarında karıştırılarak kaplama çözeltisi olarak uygulanmasına rastlanmamış olduğundan, yapılan yorumlar ve analizler literatüre uyum/uyumsuzluk temelinde değildir. 1, 8 ve 16 kat karışık metal oksit ile gerçekleştirilen kaplamaların elektroliz sonuçları, şekil 5.15'te görülmektedir.

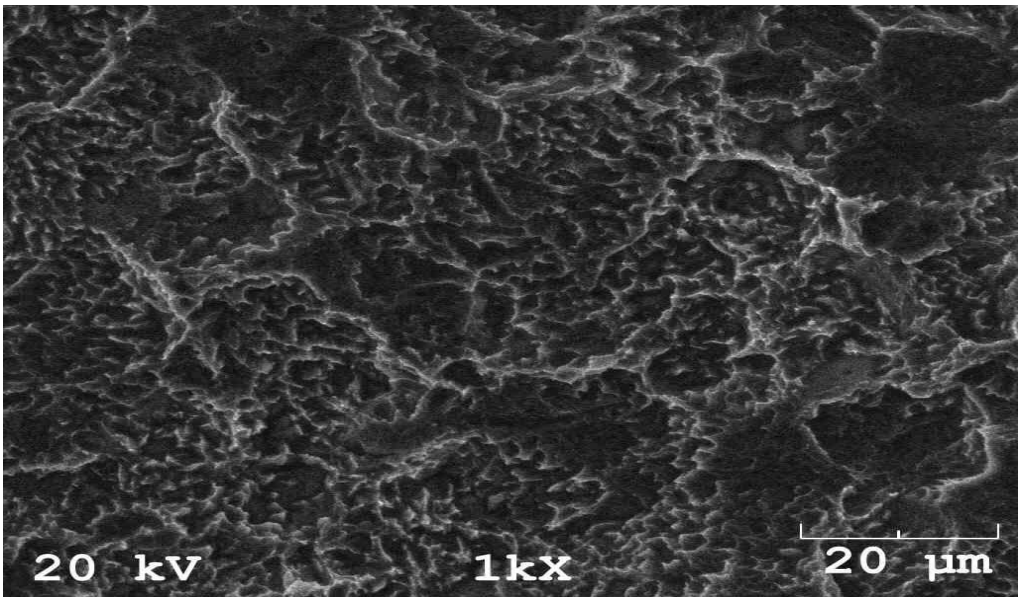


Şekil 5.15 : Farklı kalınlıklarda RuO_2 + IrO_2 karışık metal oksit kaplama uygulanmış anotların ve standartların, oda sıcaklığında, 200 A/m² akım yoğunluğu altında 1 M H_2SO_4 içinde yapılan elektroliz sonuçları

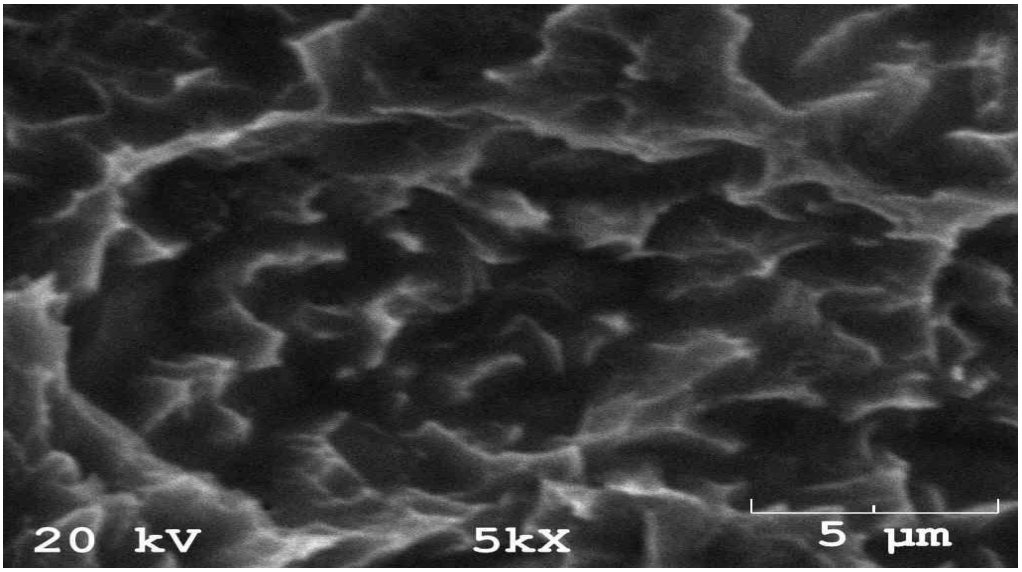
Şekil 5.15'te görüldüğü gibi, iki soy metal oksidin karıştırılması sonucu elde edilen elektrokatalitik özellik, standart değerler olarak kabul edilen platin ve meş anotlara göre çok daha yüksek olmanın ötesinde, literatürde ve önceki deneylerde en iyi elektroaktivite sağladığı görülen tek başına rutenyum oksit kaplanması ile elde edilen değerden bile yüksek, buna bağlı olarak polarizasyon değeri de çok düşük bulunmuştur. Rutenyum ve iridyum oksitlerin her birinde görülene benzer şekilde, 1 kat kaplamanın polarizasyonu 24 saat sonunda 200 mV'un üzerinde bir artış göstermiştir. Bu durum, kaplama kalınlığının, kaplama malzemesinin cinsinden bağımsız olarak elektroaktiviteyi doğru orantılı şekilde etkilediğinin kesin kanıtı durumundadır. Bu durum, şekil 5.18 ve 5.21'de, 1 kat ve 16 kat karışık oksit kaplı numunelerin EDS analizinden de açıkça görülebilir. Rutenyum ve iridyumun yapıdaki oranları yüzde olarak sırasıyla 1 kat kaplamada 0.6 ve 6.5'tan, 16 kat kaplamada 12 ve 38'e çıkmıştır. İki oksit karıştırıldığı zaman, dayanıklılık olarak rutenyum oksitten daha iyi sonuç alınmış olması, teorik olarak beklenenle paralellik göstermektedir. Polarizasyon değerinin rutenyum oksitinkinden de daha düşük olması, teorik beklentilerden daha olumlu bir sonuçtur.

5.4.1. SEM ve EDS analizleri

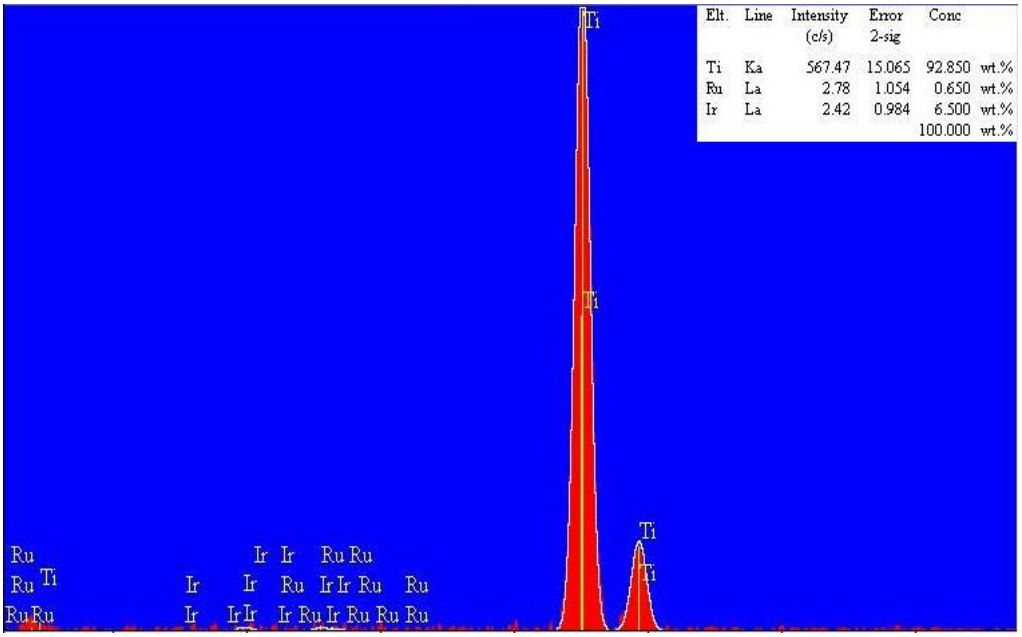
1 kat RuO_2 + IrO_2 kaplı numunenin 1000 ve 5000 büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri ve EDS analizi, şekil 5.16, 5.17 ve 5.18'de görülmektedir.



Şekil 5.16 : 1 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın 1000X büyütme altındaki SEM görüntüsü

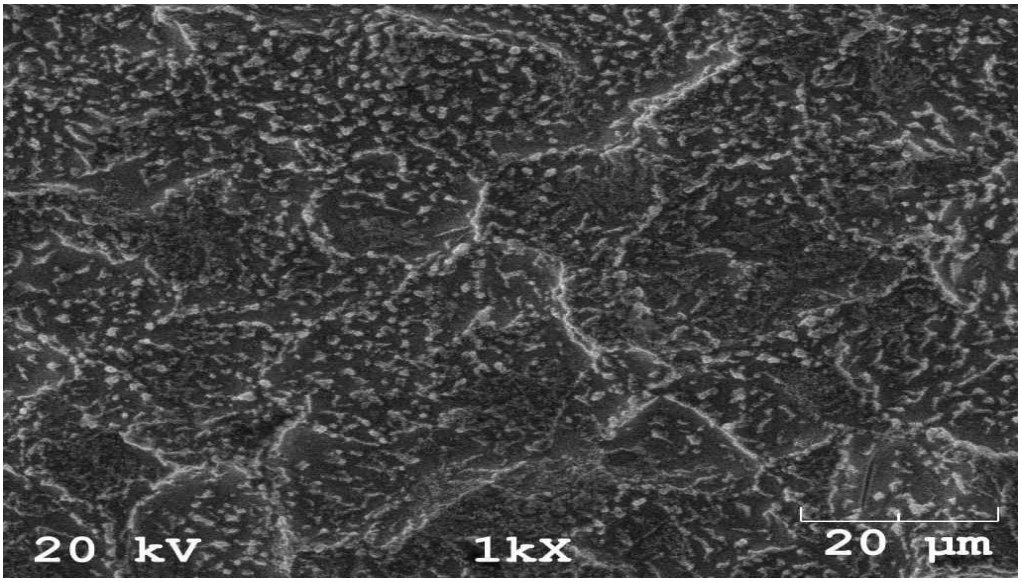


Şekil 5.17 : 1 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın 5000X büyütme altındaki SEM görüntüsü

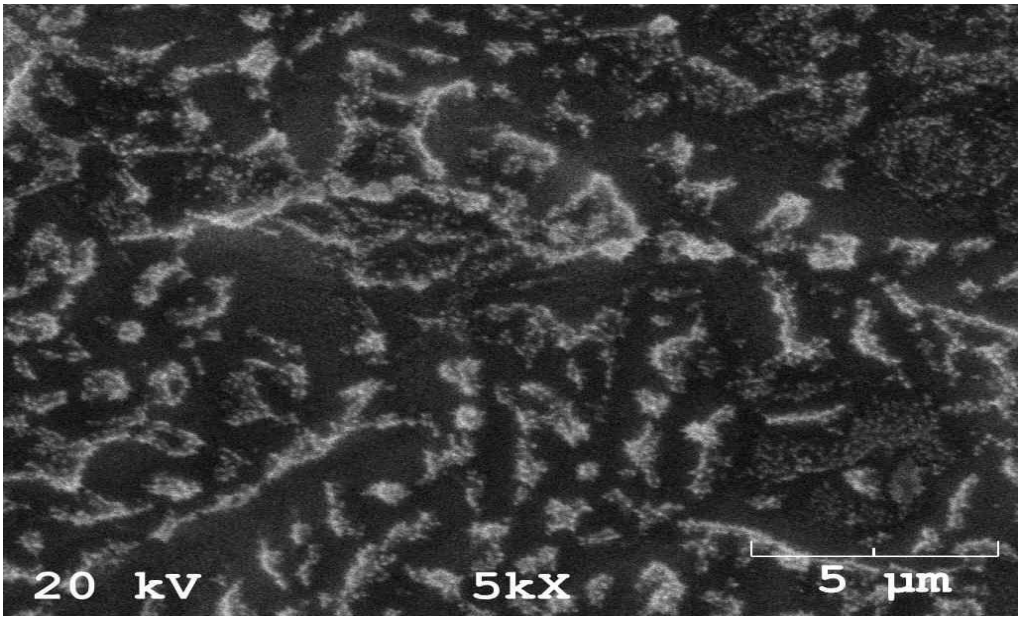


Şekil 5.18 : 1 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın EDS analizi

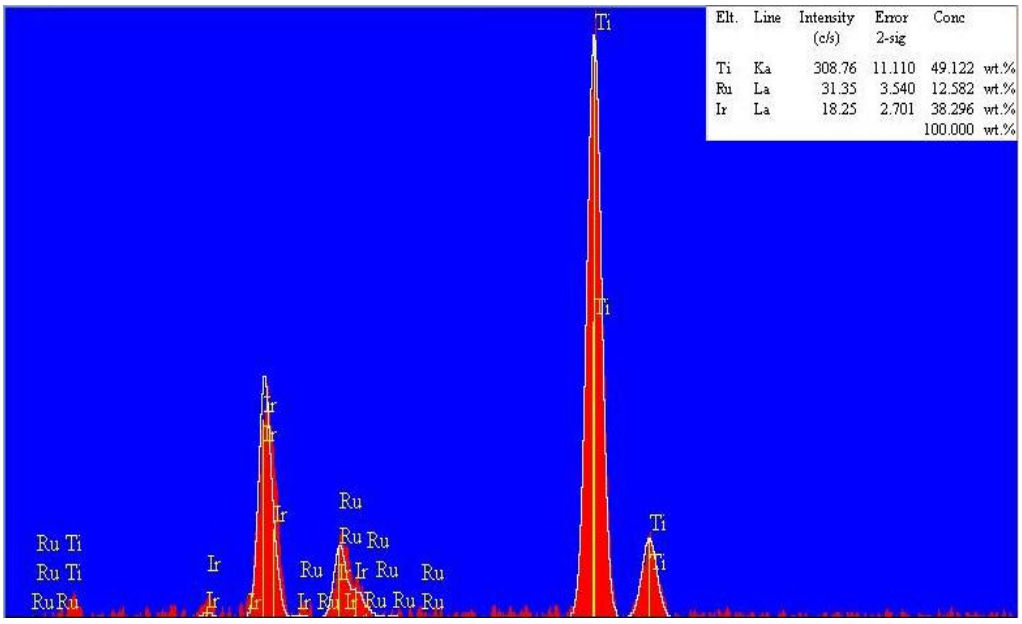
Şekil 5.16 ve 5.17'deki SEM görüntülerinde görüldüğü gibi, karakteristik olan ve hem rutenyum hem de iridyum oksit kaplamalarda net olarak görülebilen çatlaklı yapı, karışık oksit kaplamada görülmemektedir. 16 kat RuO_2 + IrO_2 kaplı numunelerin aynı büyütmelerdeki SEM görüntüleri ve EDS analizleri de şekil 5.19, 5.20 ve 5.21'de görülmektedir.



Şekil 5.19 : 16 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın 1000X büyütme altındaki SEM görüntüsü



Şekil 5.20 : 16 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın 5000X büyütme altındaki SEM görüntüsü



Şekil 5.21 : 16 kat RuO_2 + IrO_2 karışık oksit kaplamanın EDS analizi

EDS analizlerinde görüldüğü gibi, kaplama çözeltilerinin eşit mol oranlarında karıştırılmış olmalarına karşın, 1 kat kaplamada da 16 kat kaplamada da oran olarak iridyum rutenyumdan farklı şekilde daha fazladır. Bunun akla gelen ilk nedeni, rutenyum oksidin yüzeyin altında, altlık metal ile iridyum oksit arasında kalmış olması olasılığıdır. Tek başına rutenyum oksit ve iridyum oksit kaplamaların SEM

görüntülerinde karşılaşılan çatlaklı yapının, karışık oksit kaplamada gözükmüyor olmasının da nedeni aynı gerekçe ile açıklanabilir. Yani bir oksidin oluşturmuş olduğu çatlaklara, diğer oksit girmiştir. Böyle olunca, hem yüzey alanı aynen korunmuş ve bu sayede elektroaktivite artmış, hem de altlık metal üzerinde oluşan ve iletken olmayan titanyum oksit tabakasından mikro boyutta iyice uzaklaşılarak bu tabakanın elektropozitif etkisi minimize edilmiştir. Ayrıca SEM görüntülerinde açıkça görüldüğü gibi, çatlaklı yapı olmamasına karşın yüzey pürüzlülüğü oldukça yüksek ve buna bağlı olarak yüzey alanı oldukça geniştir. Bu durum da, elektroaktivitenin yüksek olmasının açıklanmasına yardımcı olmaktadır.

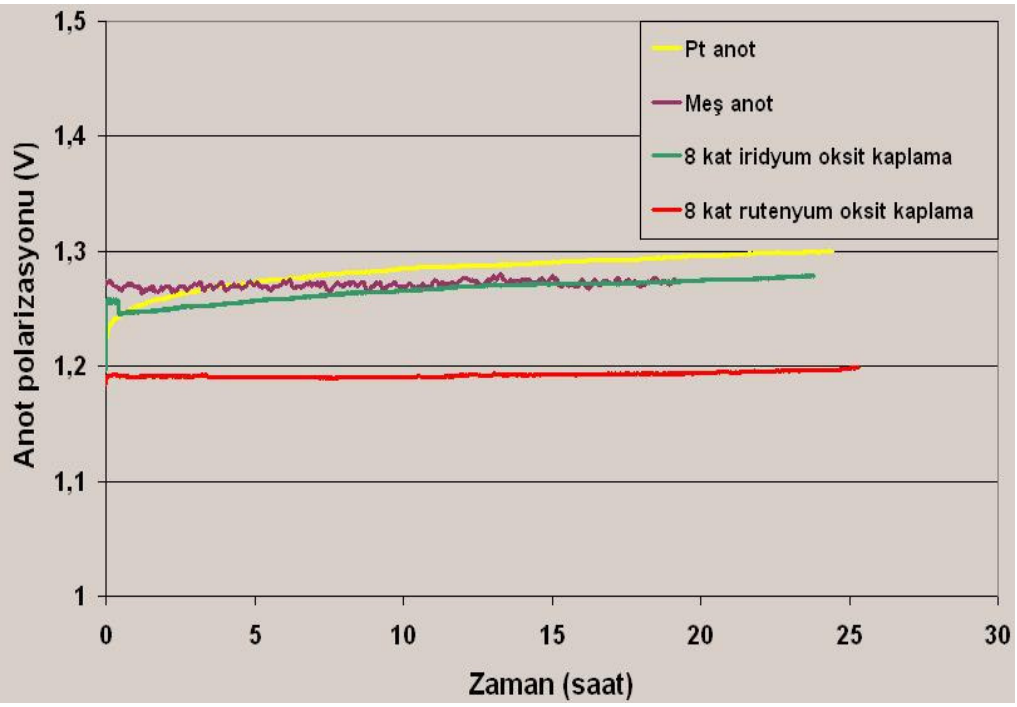
5.5. HCl içinde yapılan elektroliz deneyleri

Boyutsal kararlı elektroaktif anotlar esas olarak klor-alkali endüstri için geliştirilmiş oldukları için [2], endüstriyel kullanımları esnasında kararlılıklarını belirleyecek olan en önemli koşul, klorlu ortamlardır. Literatür araştırmalarında rastlanan birçok test sülfürik asit çözeltisi içinde yapılmış olduğu için, hem her oksit kaplamanın tek başına, hem de karışık oksit kaplamanın birbirleriyle karşılaştırılmaları ve elektrolizleri, söz konusu çözelti içinde yapılmıştır. Bunlara ek olarak, esas kullanım alanları olan klorlu ortamda nasıl davrandıklarının görülmesi için de 8 kat kaplı rutenyum ve iridyum oksitler, 1 M HCl çözeltisi içinde elektrolize tabi tutulmuşlardır. Elektroliz ortamı değiştiği için, daha önce standart kabul edilerek karşılaştırma yapılan Pt ve meş titanyum anotlar da yeni elektroliz ortamı içinde elektrolize tabi tutulmuş, ve bu ortamdaki standartlar da yeniden bu şekilde belirlenmiştir. 1 M HCl çözeltisi içinde oda sıcaklığında ve 200 A/m² akım yoğunluğu altında elektrolize tabi tutulan meş titanyum ve platin anotlar ile 8 kat RuO_2 ve IrO_2 kaplı anotların elektrolizdeki davranışları, şekil 5.22'de, 8 kat kaplı oksitlerin iki farklı elektroliz ortamı içindeki karşılaştırmaları ise şekil 5.23'te görülmektedir.

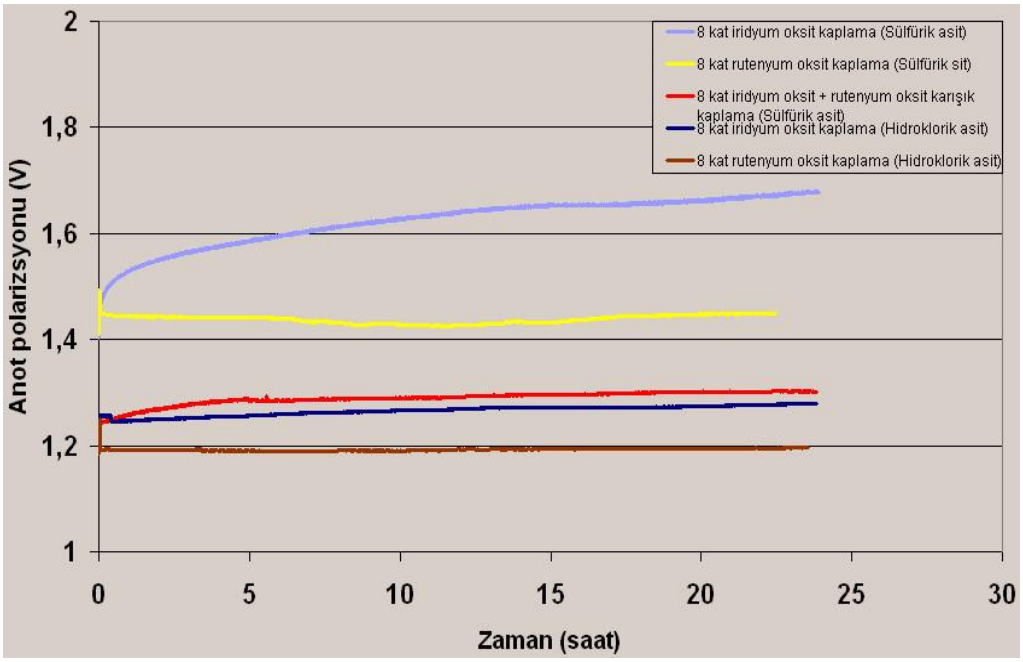
Şekil 5.22'de görüldüğü gibi, HCl içindeki anot polarizasyonu değerleri, her iki oksit kaplama için de daha düşüktür. Bunun iki nedeni olabilir. Bunlardan birincisi, hem dekompozisyonu gerçekleştirilen tuzların, hem de bu tuzların saf su içinde çözülmesi sırasında çözeltiyi asitlendirmek için kullanılan asitin klorürlü olmasıdır.

Hem elektrolitin, hem de kaplamanın yapısında klorür yapısı bulunduğu için polarizasyon küçük de olsa azalma göstermektedir. Ayrıca klorür iyonlarının hareket etme kabiliyeti, sülfat iyonlarına göre daha yüksektir, bu da HCl içindeki polarizasyonun düşmesine etki etmektedir. İkinci neden ise denklen 5.1'de görülmektedir. Suyun parçalanma voltajının teorik olarak hesaplanmasında kullanılan

$$E^0 = 1{,}229 - 0.0591pH \qquad \textbf{(5.1)}$$



Şekil 5.22 : Standartların ve 8 kat kaplamaların 1 M HCl içinde oda sıcaklığında 200 A/m² akım yoğunluğunda yapılan elektroliz sonuçları



Şekil 5.23 : Oda sıcaklığında ve 200 A/m² akım yoğunluğu altında hem H_2SO_4 hem de HCl içinde yapılan tüm 8 kat kaplamaların elektroliz sonuçları

denklem 5.1'de pH'ın artması, suyun parçalanmasını kolaylaştırıcı, yani polarizasyonu azaltıcı etki yapmaktadır [31]. Teorik olarak, iyon değerliği 1 olan 1 M HCl'nin pH değeri 0, iyon değerliği 2 olan 1 M H_2SO_4 çözeltisinin pH değeri -0,3'tür. Bu değer denklem 5.1'de yerine konulduğu zaman, HCl içindeki polarizasyon, H_2SO_4 içindekine göre daha düşük bulunur.

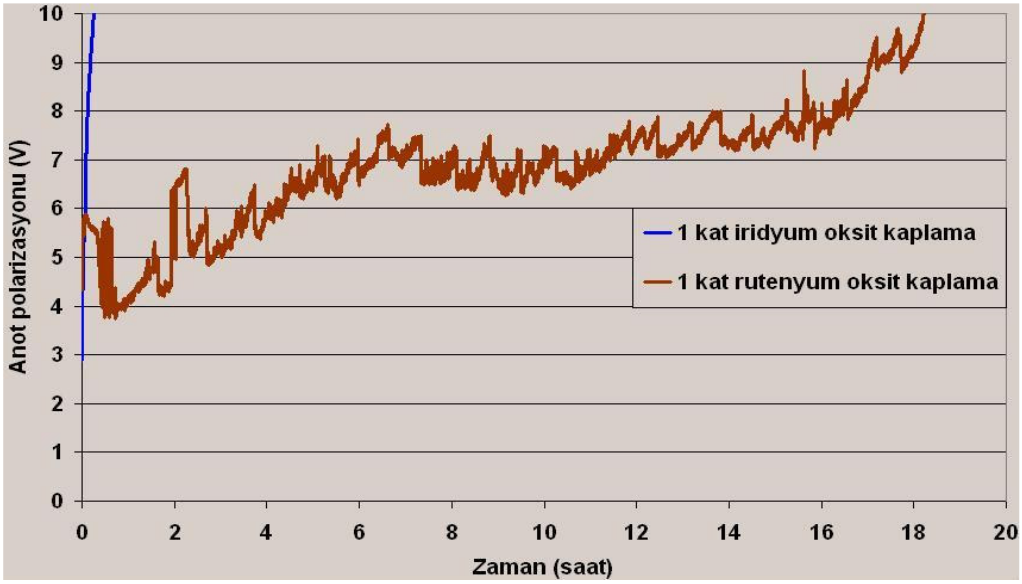
HCl çözeltisi içinde rutenyum oksit ve iridyum oksitin 8 kat kaplamaları ile gerçekleştirilen elektrolizlerde, H_2SO_4 içinde olandan farklı olarak, platin ve meş anodun polarizasyon değerleri ile iridyum oksitin polarizasyonu çok yakın bulunmuştur. Sülfürik asit içinde, iridyum oksite göre daha iyi elektroaktif özellik gösteren rutenyum oksit kaplama ise bu özelliğini yine korumuş ve platin elektrota göre yaklaşık 90, meş ve iridyum oksit kaplı anotlara göre ise yaklaşık 75 mV daha elektronegatif özellik göstermiştir.

Gerçekleştirilen kaplama kalınlıklarının ortalama değeri 8 olduğu için, yapılan tüm 8 kat kaplamalar, şekil 5.23'te karşılaştırılmıştır. Sülfürik asit içinde yapılan elektrolizde en iyi elektroaktiviteyi karışık metal oksit kaplama sağlarken, HCl içindeki elektrolizde rutenyum oksit kaplama en iyi sonucu vermiştir. Ancak karışık oksit kaplamanın HCl içinde elektrolizi gerçekleştirilmemiştir.

5.6. 1000 ºC'de dekompozisyon deneyleri

Termal dekompozisyonda istenen kararlı metal oksit yapısına parçalanma, 550 ºC'nin üzerindeki sıcaklıklarda kararsız bir yapı göstermektedir. Bu kararsızlık özellikle iridyumda 800, rutenyumda 900 ºC'de en yüksek değere ulaşmakta [32], ve bu sıcaklıktan sonra elektroaktif özellik beklenmemektedir. Bununla birlikte, daha yüksek sıcaklıkta nasıl bir davranışın söz konusu olabileceğini görmek için 1'er kat rutenyum ve iridyum klorür dehidrat tuzları, 2 saat süreyle 1000 ºC'de termal dekompozisyona uğratılmışlardır. 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde yapılan elektrolizlerin sonuçları şekil 5.24'te görülmektedir.

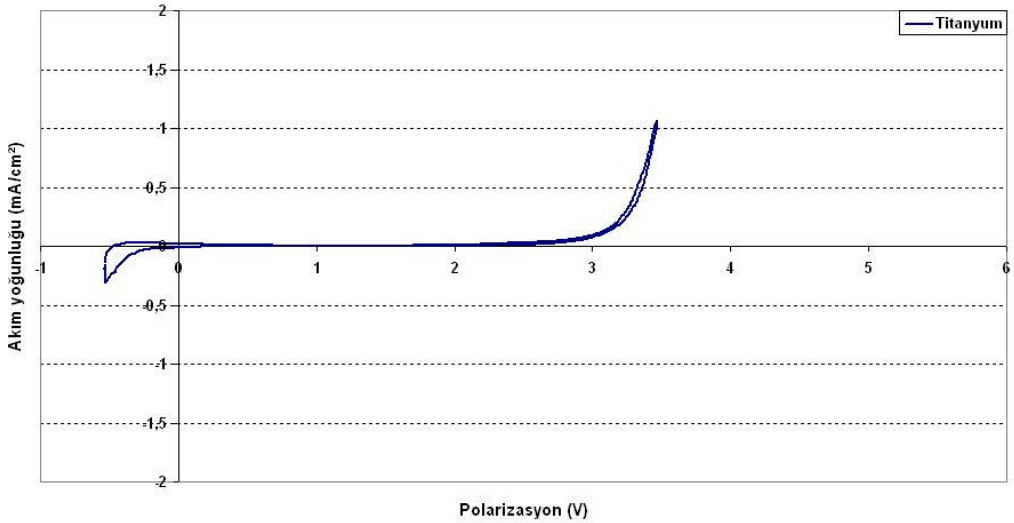
Bu sıcaklıkta literatürde yapılan hiçbir çalışmaya rastlanmamış, ve farklı kaplama kalınlıklarını incelemeye gerek duyulmamıştır, ancak çok yüksek sıcaklıkta, şimdiye kadarki bütün bulguların tersine, rutenyum oksidin daha dayanıklı olduğu görülmektedir. 3 V'un üzerindeki anot polarizasyonlarının endüstriyel olarak hiçbir değeri olmamakla birlikte, bu sıcaklıkta yapılan dekompozisyon ile oluşturulan numunelerin elektrolizinde iridyum 1 saat bile olmadan pasifleşmiş, rutenyum oksit ise aşırı yüksek polarizasyonlarda bile olsa 18 saat boyunca belirlenen üst limit olan 10 V'a çıkmamıştır.



Şekil 5.24 : Termal dekompozisyonları 1000 ºC'de gerçekleştirilen 1'er kat kaplı rutenyum oksit ve iridyum oksitin, oda sıcaklığında, 200 A/m² akım yoğunluğu altında, 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde gerçekleştirilen elektroliz sonuçları

5.7 Çevrimsel Voltametre Analizleri

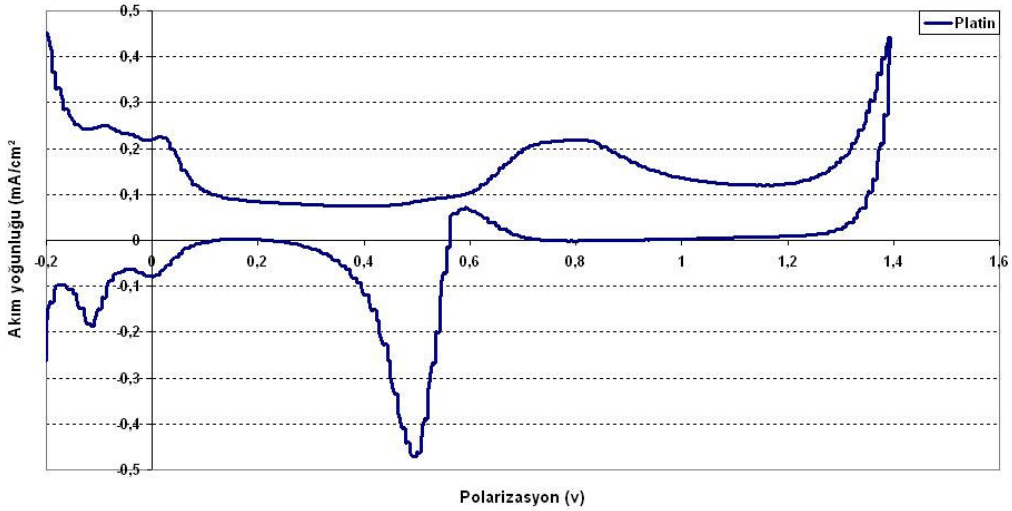
Farklı kalınlıklarda kaplaması yapılan ve farklı ortamlardaki elektrolizleri tamamlanmış olan numuneler, son olarak çevrimsel voltametre (cyclic voltammetry) testine tabî tutulmuşlardır. RuO_2, IrO_2 ve bunların karışımlarıyla gerçekleştirilen kaplamalara sahip numunelerin, asidik ortam içinde pozitif ve negatif polarizasyonlarında yalnızca oksijen ve hidrojen çıkışlarının olması ve başka bir reaksiyon gerçekleşmemesi, buna bağlı olarak da elde edilecek voltamogramlarda bu olayları gösteren yalnızca iki tane pik oluşması beklenmektedir. Çalışmada anodik fazla voltajın düşürülmesi hedeflendiği için, elde edilen grafikler, difüzyon tabakası, şarj transfer katsayısı vb. gibi değerlerden bağımsız olarak, yalnızca oksijen oluşum pikleri göz önüne alınarak yorumlanmışlardır. Kaplama yapılan numunelerle elde edilen değerlerin kıyaslanabilmesi için, saf platin ve saf titanyum da aynı koşullarda çevrimsel voltametre testine tabî tutulmuştur. Testler 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde gerçekleştirilmiştir. Her numune 5 kez çevrime tabî tutulmuş ve standardizasyonun sağlanması amacıyla ilk 4 sonuç ihmal edilerek beşinci çevrimler kaydedilmiştir. Deneyler 40 mV/s tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir. Teste tabî tutulan kaplı numunelerin yüzey alanları aynı olmamakla birlikte, elde edilen değerler yüzey alanına bölünerek standartlaştırılmıştır. Deneyler, havaya açık hücre içinde ve azot gazı geçirilmeksizin yapılmıştır. Referans olarak kullanılacak olan titanyum ve platine ait voltamogramlar şekil 5.25 ve 5.26'da görülmektedir.



Şekil 5.25 : 1 M H_2SO_4 içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen saf

titanyumun 5. çevrimsel voltamogramı

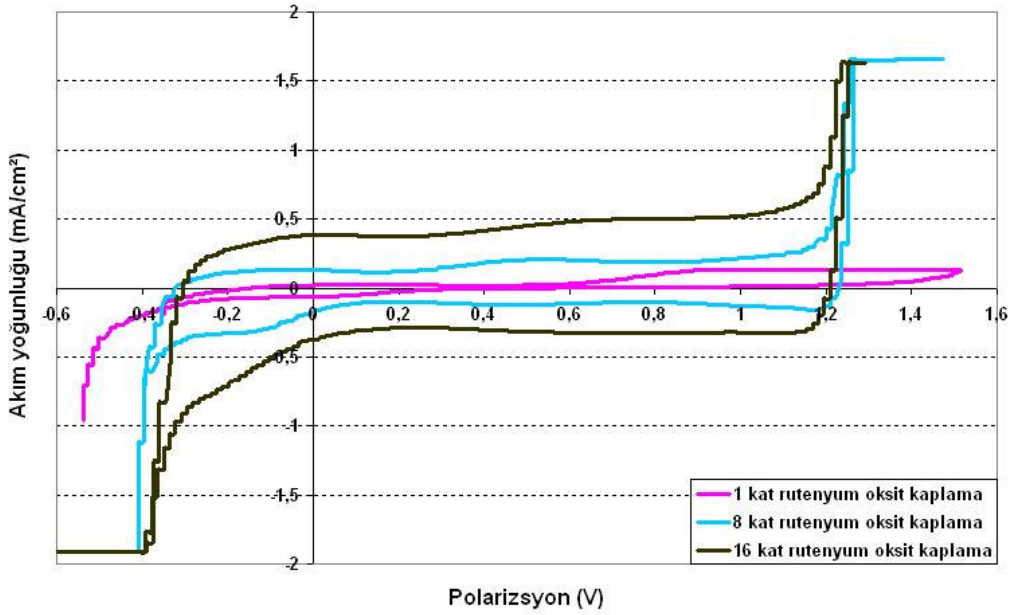
Şekil 5.25'te de görüldüğü gibi saf titanyum, üzerine kaplama yapılmadan polarize edildiğinde, ancak 3,5 V civarında bir pik elde edilmekte ve oksijen çıkışı gözlenmektedir. Bu da, yaklaşık 2,2 V'luk bir aşırı voltaj anlamına gelir ve bu şekilde kullanım olanaksızdır. Buradan da, titanyum üzerine kaplama yapmanın zorunluluğu anlaşılmaktadır.



Şekil 5.26 : 1 M H_2SO_4 içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen saf platinin 5. çevrimsel voltamogramı

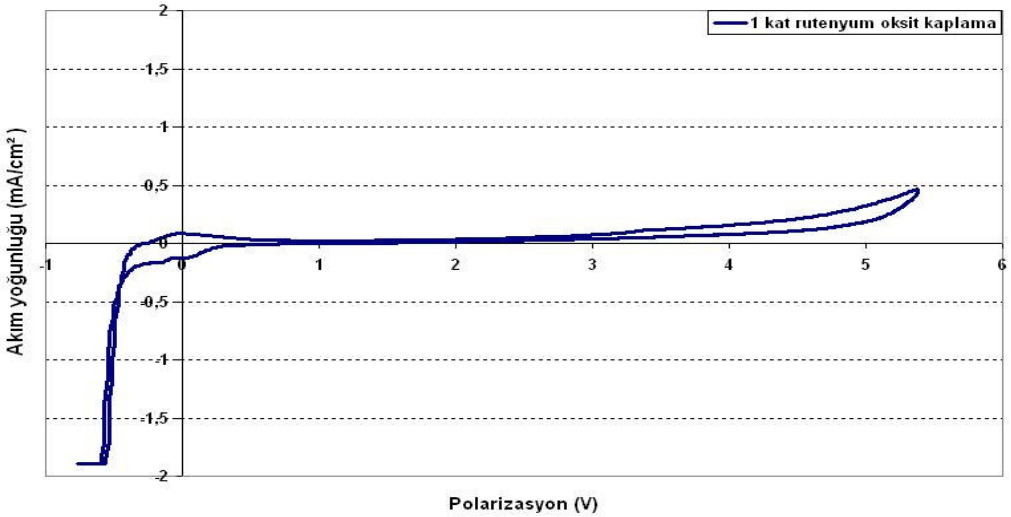
Şekil 5.26'da görülen sat platine ait voltamogramda, platin üzerinde oluşan tüm reaksiyonlar görülmektedir. Pt-H oksitlenmesi, Pt-OH ve Pt-O oluşumu, oksijen gazı çıkışı, Pt-O redüklenmesi, Pt-H oluşumu ve hidrojen gazı çıkışlarının gözlemlendiği grafikte anodik reaksiyon olan oksijen gazı çıkışı 1,394 V seviyesinde meydana gelmektedir.

Kaplama uygulanmış olan numunelerin voltamogramları, aynı kaplama çözeltisinin farklı kalınlıklarına göre kendi aralarında gruplanmış olup, rutenyum oksit, iridyum oksit ve bu iki oksidin karşımından elde edilen voltamogramlar, şekil 5.27, 5.29 ve 5.30'da görülmektedir.



Şekil 5.27 : 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen, 1, 8 ve 16 kat rutenyum oksit kaplamalara ait 5. çevrimsel voltamogramlar

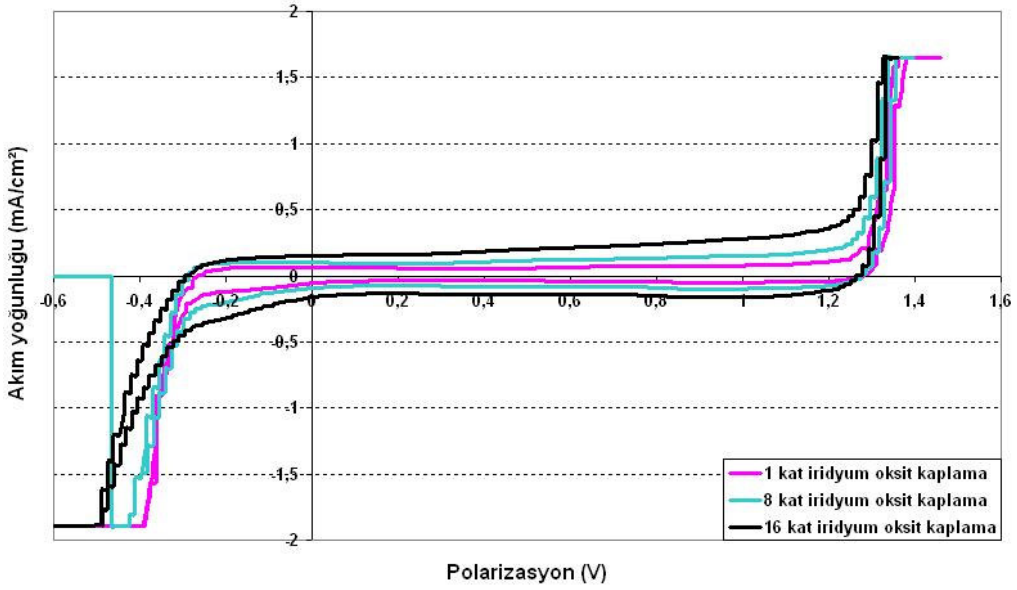
1 kat rutenyum oksit kaplı numune, daha önceden elektroliz aşamasında 10 saatlik sürenin sonunda pasifleşmiş olduğu için, çevrimsel voltametri testinde oksijen gazına ait bir pik vermemiştir. Bu pikin görülmesi amacıyla numune 5,5 V'a kadar polarize edilmiş, ve diğerleri kadar belirgin olmamakla birlikte oksijen çıkışını gösteren bir pik gözlenmiştir, ancak aşırı yüksek polarizasyon değerinden dolayı bu numunenin anot olarak kullanılması söz konusu değildir. Bu numuneye ait voltamogramın bütünü, şekil 5.28'de görülmektedir.



Şekil 5.28 : 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen, 1

kat rutenyum oksit kaplamanın 5. çevrimsel voltamogramı

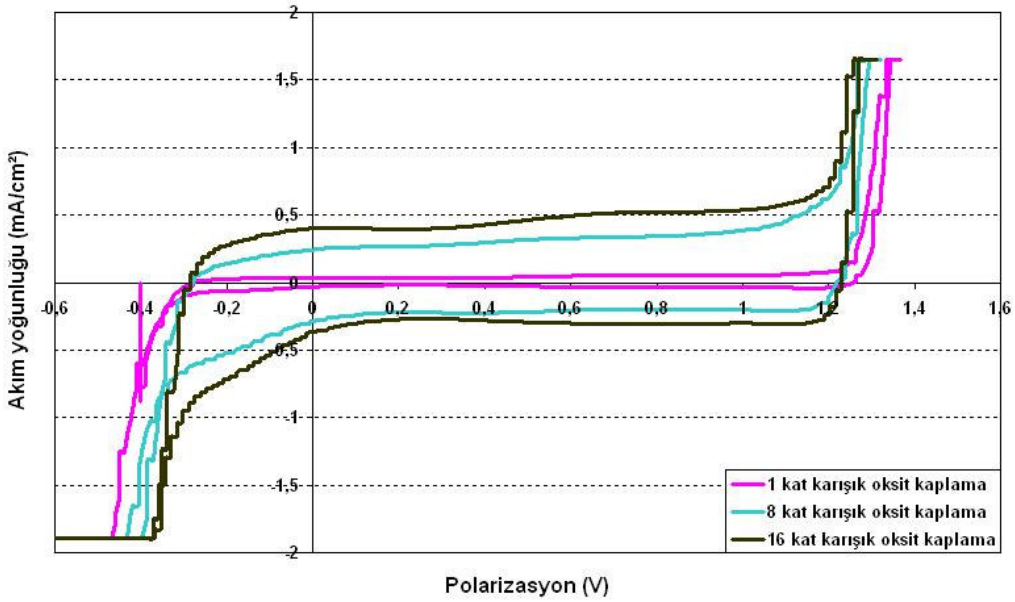
Şekil 5.27'de görülen 8 kat rutenyum oksit kaplamaya ait pik 1,264 V'ta, 16 kat kaplamaya ait pik ise 1,251 V'ta gözlemlenmiştir. Buradan, kaplama kalınlığının elektroaktiviteyi artırdığı ve oksijen depolarizasyonunun başladığı polarizasyon değerini düşürdüğü görülmektedir.



Şekil 5.29 : 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen, 1, 8 ve 16 kat iridyum oksit kaplamalara ait 5. çevrimsel voltamogramlar

Şekil 5.29'da görülen iridyum oksitin farklı kaplama kalınlıklarına ait voltamogramlarda, öncesinde herhangi bir pasifleşme söz konusu olmadığı için her 3 farklı kaplama kalınlığından da belirgin pikler elde edilmiştir. Farklı kaplama kalınlıklarına ait voltamogramlardan 1 kat kaplamaya ait olan 1,378 V'ta, 8 kat kaplamaya ait olan 1,356 V'ta, 16 kat kaplamaya ait olan ise 1,332 V'ta pik vermiş, bu durum da kaplama malzemesi iridyum oksit olduğu zaman da, kaplama kalınlığı ile oksijen depolarizasyonunun kolaylaştığını göstermektedir.

Şekil 5.30'da görülen karışık oksit kaplamaya ait voltamogramlar da, bu yorumları destekler niteliktedir. 1 kat karışık oksit kaplamaya ait pik 1,344 V'ta, 8 kata ait voltamogram 1,295 V'ta, 16 kata ait voltamogram ise 1,271 V'ta belirgin olarak görülmektedir.



Şekil 5.30 : 1 M H_2SO_4 çözeltisi içinde 40 mV/s tarama hızı ile gerçekleştirilen, 1, 8 ve 16 kat karışık oksit kaplamalara ait 5. çevrimsel voltamogramlar

Bir kat kaplı iridyum oksidin oluşturduğu ve kaplamaların arasında piklerin görüldüğü en yüksek değer olan 1,378 V dahi, platinde görülen pik değeri olan 1,394 V'tan daha düşüktür. Bu durum, daha önceden pasifleşme göstermiş olan bir kat rutenyum oksit kaplama dışındaki tüm kaplamaların, platine göre daha elektroaktif olduğunu açıkça göstermektedir.

6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, altlık metal olarak seçilen Ti, standart ön işlemlerden geçirildikten sonra üzerine RuO_2, IrO_2 ve RuO_2+IrO_2 (1:1 mol oranında) kaplamaları termal dekompozisyon yöntemi ile uygulanmış, elde edilen numunelere uygulanan testler sonucunda şu bulgular elde edilmiştir :

1. Çok iyi bir altlık malzemesi olan titanyum, aynı ön işlemlerden geçirilse bile tek başına anot malzemesi olarak kullanılamaz ve mutlaka soy bir metal oksitle kaplanmak zorundadır. Tek başına kullanıldığında saniyeler mertebesinde yalıtkan bir oksit tabakası oluşturarak pasifleşmekte ve kullanılmaz hale gelmektedir.

2. Altık metal olan titanyuma uygulanan ön işlemlerde zımparalama şart olmayıp, HF+HNO_3 içinde yüzeyin çözülmesi, yeterli yüzey pürüzlülüğünü ve adsorbsiyonu sağlamaktadır.

3. Yapılmış olan tüm kaplamalarda ve tüm koşullarda elde edilen elektroaktiviteler, standart olarak kabul edilen platin ve meş titanyum anotunkilerden farklı şekilde yüksektir. Diğer bir deyişle tüm kaplamalar üzerindeki anodik polarizasyon ve oksijen fazla voltajı, platin ve meş anota göre oldukça daha düşüktür.

4. Rutenyum oksit ile oluşturulan kaplama, iridyum oksit ile oluşturulan kaplamaya göre daha yüksek elektroaktif özellik ancak daha düşük servis ömrü sağlamıştır. Tek kat iridyum oksit kaplama, tek kat rutenyum okside göre çok daha uzun süre kararlılığını korumakta, buna karşılık 8 kat iridyum oksit, 8 kat rutenyum oksite göre 130 mV daha elektropozitif özellik göstermektedir. Bu sonuç, literatürde daha önce yapılmış olan çalışmalara ve araştırmalara uyum göstermektedir.

5. Kaplama kalınlığı arttıkça kaplamanın etkisi, sağladığı elektroaktivite ve servis ömrü de artmaktadır. Tek kat rutenyum oksit kaplama 10 saat dolmadan pasifleşerek özelliğini kaybederken, 8 kat rutenyum oksit kaplama 80 saatin sonunda halen aynı kararlılığı göstermeye devam etmiştir.

6. Dekompozisyon sıcaklığı olarak seçilen 450 ºC, hem iridyum klorürün hem de rutenyum klorürün dekompozisyonu için uygundur.

7. Tez kapsamında sağlanan deney koşulları çerçevesinde, yüksek kaplama kalınlığına sahip bir numunenin ne kadar süre dayanacağını ölçmek için, 200 A/m²'lik akım yoğunluğu yeterli değildir, lakin bu akım yoğunluğunda 3 günlük süre sonunda halen elektroaktif özelliğini devam ettiren numunenin daha uzun sürelerde denenmesi tezin kapsamı ve süresi açısından mümkün olmamıştır. Bu yüzden, standart elektroliz süresi olarak 24 saat seçilmiş ve bu süreç içindeki davranışlar göreceli olarak incelenmiştir.

8. Literatürdekinden farklı olarak, kurutma sıcaklığı olarak 80-100 ºC yerine uygulanan 270 ºC, ve dekompozisyon süresi olarak 1 saat yerine 2 saat, kaplama özelliklerine ve beklentilere olumsuz bir etki yapmamıştır.

9. Yüksek kararlılık ve daha düşük elektroaktivite gösteren iridyum oksit ile daha düşük kararlılık ve daha yüksek elektroaktivite gösteren rutenyum oksitler karıştırıldığında kararlılıkta bir değişme olmazken, ikisinin arasında çıkması beklenenen elektroaktivite her ikisinden de yüksek çıkmıştır. Bunun nedeninin, mikroyapıda bir oksitten dolayı oluşan çatlakların içine diğer bir oksidin girmesi olduğu düşünülmektedir. Alınan karşık oksit kaplı numune görüntülerinde çatlaklı yapıya rastlanmamış olması da bu savı desteklemektedir.

10. Karışık oksit kaplamada, kaplama esnasında hesaplanan molar oranların eşit olmasına rağmen kaplama kalınlığından bağımsız olarak iridyumun rutenyuma göre farklı şekilde oransal üstünlüğü vardır. Fakat bu durum, elektroaktivitenin yüksek oluşunu engelleyici etki yapmamıştır.

11. Elektrolit çözeltisinden bağımsız olarak rutenyum, iridyuma göre daha elektroaktif özelliğe, iridyum ise daha kararlı yapıya sahiptir.

12. 1000 ºC'de dekompozisyon gerçekleştirilerek üretilen numunelerin elektrolizinde iridyum kararlılığını kaybetmiş ve rutenyumdan çok daha kısa bir sürede pasifleşerek kullanılabilirliğini yitirmiştir.

KAYNAKLAR

[1] http://www.iupac.org/didac/Didac%20Eng/Didac03/Content/R18%20-%20R19.htm

[2] **Arikado C., Iwakura C. and Tamura C.**, 1977. Electrochemical behaviour of the ruthenium oxide electrode prepared by the thermal decomposition method, *Electrochimica Acta*, 22, 513-518

[3] **Kahvecioğlu Ö. ve Timur S.**, 2004. Elektroaktif Elektrotlar, Genel Üretim Yöntemleri ve Metalurjik Uygulamalardaki Önemi, *Metal Makina,* 148, 238-242

[4] **Trasatti S.**, 2000. Electrocatalysis : understanding the success of DSA®, *Electrochimica Acta,* 45, 2377-2385

[5] **Trasatti S.**, 1981. Electrodes of conductive metal oxides, Part B, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam

[6] **Trasatti S.**, 1981. Electrodes of conductive metal oxides, Part A, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam

[7] **Şener B.**, 1998. Çözünmeyen kurşun anotlarda alaşım bileşiminin elektrokimyasal ve mekanik özelliklere etkisi, *Yüksek lisans tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

[8] **Timur I. S.**, 1996. Einfluß von CO, Rh and Pd auf die Sauerstoffdepolarisation an elektrochemisch beschicteten Belianoden, *Doktora Tezi,* Technische Universtät Bergakademie Freiberg

[9] http://ch-www.st-andrews.ac.uk/staff/jac/group/electrocatalysis.html

[10] http://www.tetas.gov.tr/OCAK2006tarife.htm

[11] **Duby P.**, 1993. The Histroy of Progress in Dimensionally Stable Anodes, *JOM* 45, 3, 41-44

[12] **Vercesi G. P., Rolewicz J. and Hinden J.**, 1991. Characterization of DSA-type oxygen evolving electrodes. Choice of base metal, *Thermochimica Acta*, 176, 31-47

[13] http://www.standardlab.org/tubitak/kullanim2.html

[14] http://www.scescape.net/~woods/elements/titanium.html#top

[15] http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/Periyodik/PERIODIC/PERIODIC/Ti.html

[16] http://www.istanbul.edu.tr/eng/maden/linkler/kayanyazilar/titan.htm

[17] http://www.standardlab.org/tubitak/kullanim3.html

[18] http://www.scescape.net/~woods/elements/ruthenium.html#top

[19] http://www.kimyaevi.org/elementler/rutenyum/rutenyum.asp

[20] http://www.espimetals.com/metals/catruthenium.htm

[21] http://www.scescape.net/~woods/elements/iridium.html

[22] http://www.espimetals.com/metals/catiridium.htm

[23] http://www.teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/Periyodik/PERIODIC/PERIODIC/Ir.html

[24] **Hu C.C. and Chang K.H.**, 2000. Cyclic voltammetric deposition of hydrous ruthenium oxide for electrochemical capacitors : effects of codepositing iridium oxide, *Electrochimica Acta*, 45, 2685-2696

[25] **Kamegaya Y., Sakaki K., Uguri M., Asaki T., Kobayashi H., and**

Mitamura T., 1995. Improved durability of iridium oxide coated titanium anode with interlayers for oxygen evolution at high current densities, *Electrochimica Acta*, 40, 7, 889-895

[26] **Melshemier J. and Ziegler D.**, 2000. The oxygen electrode reaction in acid solutions on RuO_2 electrodes prepared by the thermal decomposition method, *Thin Solid Films*, 163, 301-308

[27] **Chae K., Ki-Choi H., Ahn H., Song Y. and Lee D. Y.**, 2002. Effect of organic addition on service lifetime of Ti/IrO_2-RuO_2 electrodes, *Elsevier Material Letters*, 55, 211-216

[28] **Chabanier C., and Guay D.**, 2004. Activation and hydrogen absorbtion in thermally prepared RuO_2 and IrO_2, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 570, 13-27

[29] http://lisanskimya.balikesir.edu.tr/~f10422/elektroliz.htm

[30] **Hu J. M., Zhang J. Q. and Cao C. N.**, 2004. Oxygen evolution reaction on IrO_2-based DSA® type electrodes : kinetics analysis of Tafel lines and EIS, *International Journal of Hydrogen Energy*, 29, 791-797

[31] **Hine F., Yasuda M., Noda T., Yoshida T. and Okuda J.**, 1979. Electrochemical Behavior of the Oxide-Coated Metal Anodes, *Journal of the Electrochemical Society,* 126, 9, 1439-1445

[32] **Newkirk A. E. and McKee D.W.**, 1968. Thermal Decomposition of Rhodium, Iridium and Ruthenium Chlorides, *Journal of Catalysis,* 11, 370-377

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Ankara'da doğan Alican Ersin, ilköğretimini Bursa İstiklal İlkokulu'nda tamamlamıştır. Hazırlığı Tarsus Amerikan Lisesi'nde okuduktan sonra ortaokulu Anamur Anadolu Lisesi'nde, liseyi ise Anamur Lisesi'nde tamamlamıştır. 1999 yılında İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümüne girmiş ve 2003'te buradan mezun olarak aynı dalda yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Halen yüksek lisans çalışmalarına devam etmektedir. İlgi alanları arasında piyano çalmak, dalgıçık, bisiklet maratonu, satranç bulunmaktadır.