İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI YÖNTEMLERLE RUTENYUM VE İRİDYUM OKSİT ESASLI ELEKTROAKTİF TİTANYUM ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE OKSİJEN DEŞARJ MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Özgenur KAHVECİOĞLU

Anabilim Dalı : İleri Teknolojiler

Programı : Malzeme Bilimi ve Mühendisliği

ŞUBAT 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI YÖNTEMLERLE RUTENYUM VE İRİDYUM OKSİT ESASLI ELEKTROAKTİF TİTANYUM ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE OKSİJEN DEŞARJ MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Özgenur KAHVECİOĞLU
(706022003)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28 Ekim 2009
Tezin Savunulduğu Tarih : 05 Şubat 2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Servet TİMUR (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Figen KADIRGAN (İTÜ)
Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN (İTÜ)
Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (YTÜ)
Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN (İTÜ)

ŞUBAT 2010

ÖNSÖZ

Bu tezin her aşamasında büyük katkıları olan, bilgi birikimini ve öngörülerini sınırsız paylaşan ve en önemlisi ilk doktora öğrencisi olmaktan gurur duyduğum çok değerli bilimadamı ve doktora babam Prof. Dr. Servet TİMUR'a derin minnet ve teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmam boyunca akşam laboratuvar ışığını her gördüğünde gelen, yaptığım çalışmayla yakından ilgilenen, engin mühendislik bilgisini çıkamadığım noktalarda benimle paylaşan ve özellikle karakterizasyon verilerini yorumlamada beni yönlendiren hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa ÜRGEN'e çok teşekkür ediyorum.

Sevgili çalışma arkadaşlarım, Ar. Gör. Selim ERTÜRK ve Ar. Gör. Güldem KARTAL'a samimi dostlukları için çok teşekkür ediyorum.

Güleryüzünü her daim koruyan ve özellikle sıkışık zamanlarımda karakterizasyon cihazlarından faydalanmamı sağlayan Sayın Doç. Dr. Gültekin GÖLLER ve çalışma ekibine samimi yardımlarından ve anlayışlarından dolayı teşekkür ediyorum.

Yrd. Doç. Dr. Nuri SOLAK, Yrd. Doç. Dr. Özgül KELEŞ, Met. Yük. Müh. Barış DARYAL ve Met. Yük. Müh. Kenan EKE'ye paylaşım ve motivasyonları için teşekkür ediyorum.

Tez çalışmalarım süresince laboratuvara her geldiğinde bana verdiği öğütler, gösterdiği destek ve keyifli sohbetleri için Met. Müh. Ramazan ŞAHİN'e çok teşekkür ediyorum. Sevgili yurt arkadaşlarım, Fiz. Müh. Gönül ULUDAĞ ve Elektronik ve Hab. Müh. Onan GÜREN'e tüm destek ve içtenlikleri için teşekkür ediyorum.

Doktora tez çalışmam süresince, laboratuvarda güleryüzlülükleri ve destekleri için çok sevgili kardeşlerim Ar. Gör. M. İkbal IŞIK, Ar. Gör. Yasin KILIÇ, Met. Yük. Müh. Pınar SUMER, Met. Müh. Ayşe AYPAR, Met. Yük. Müh. Efe ÇAKIROĞLU, Met. Müh. Utku Can VAROL ve Met. Müh. Mustafa T. URAL'a teşekkür ediyorum.

Küçüklüğümden beri, eğitim hayatıma yön vererek beni doğru adımlarla hedefe yakınlaştıran, bu uğurda desteğini esirgemeyen ve bana göre bir filozof kadar bilge, canım annem Şükriye KAHVECİOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Akademik hayatım boyunca her aşamada yardım ve desteklerini esirgemeyen, beni motive eden sevgili babam Cemil KAHVECİOĞLU'na, ağabeyim Cem ve kardeşim Cemal KAHVECİOĞLU'na teşekkür ediyorum.

Doktoramın son bir yılında hayatıma giren, önümde değil yanımda ve her daim arkamda olan nişanlım Ayhan FERİDUN'a çok teşekkür ediyorum.

Ekim 2009 Özgenur Kahvecioğlu

Metalurji ve Malzeme Y. Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **iii**
İÇİNDEKİLER ..... **v**
KISALTMALAR ..... **vii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **ix**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xi**
SEMBOL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxiii**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK BİLGİ **5**
2.1 Elektroaktif Elektrot Üretim Yöntemleri 5
2.2 Uygun Taban Malzemesi Seçimi ve Önyüzey İşlemleri 8
2.3 Elektrokatalitik Aktif Tabaka Seçimi 10
2.3.1 Metal dioksit elektrotlar 13
2.3.2 Spinel oksit elektrotlar 13
2.3.3 Perovskit türü oksit elektrotlar 14
2.3.4 DSA® elektrotlar 15
3. ELEKTROAKTİF ELEKTROTLAR ÜZERİNDE OKSİJEN DEŞARJI **19**
3.1 Oksijen Deşarjı ve Mekanizması 19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **25**
4.1 Kaplama Çözeltileri 25
4.2 Elektrotlara Uygulanan Ön İşlemler 25
4.3 Kaplama İşlemi 26
4.4 Elektrokimyasal Test 26
4.5 Fiziksel Karakterizasyon 27
5. TERMAL DEKOMPOZİSYON YÖNTEMİYLE TEK BİLEŞENLİ DSA® ANOTLARIN ÜRETİMİ **29**
5.1 RuO_2 Kaplamalar 29
5.1.1 Kaplama sayısının elektrokimyasal özelliklere etkisi 29
5.1.2 Dekompozisyon sıcaklığının elektrokimyasal özelliklere etkisi 41
5.2 IrO_2 Kaplamalar 50
5.2.1 Dekompozisyon sıcaklığının elektrokimyasal özelliklere etkisi 50
6. SOL-JEL YÖNTEMİYLE TEK BİLEŞENLİ DSA® ANOTLARIN ÜRETİMİ **59**
6.1 RuO_2 Kaplamalar 59
6.1.1 Kaplama sayısının elektrokimyasal özelliklere etkisi 59
6.1.2 Dekompozisyon sıcaklığının elektrokimyasal özelliklere etkisi 73
6.2 IrO_2 Kaplamalar 80
6.2.1 Dekompozisyon sıcaklığının elektrokimyasal özelliklere etkisi 81

7. KARIŞIK (RuO_2+IrO_2+TiO_2) OKSİT KAPLAMALAR 93
7.1 Karışık Oksit Kaplamaların Termal Dekompozisyonu Yöntemi ile Üretimi 93
7.1.1 Dekompozisyon sıcaklığına bağlı elektrokimyasal özellikler 94
7.2 Karışık Oksit Kaplamaların Sol-Jel Yöntemi ile Üretimi 101
7.2.1 Dekompozisyon sıcaklığına bağlı elektrokimyasal özellikler 101
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 113
8.1 Termal Dekompozisyon ve Sol-Jel Yöntemleriyle Üretilen RuO_2, IrO_2 ve RuO_2-IrO_2 Kaplamaların Genel Değerlendirmesi 113
KAYNAKLAR 127
EKLER 139
ÖZGEÇMİŞ 149

KISALTMALAR

DSA®	**:** Dimensionally Stable Anode (boyutsal kararlı anot)
OGR	**:** Oksijen gelişim reaksiyonu
XRD	**:** X-ışınları difraksiyonu
FESEM	**:** Alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu
CP	**:** Kronopotansiyometri
LSV	**:** Doğrusal tarama voltametrisi
CV	**:** Çevrimsel voltametri
SCE	**:** Doymuş kalomel elektrot
DTA-TG	**:** Termal ve termogravimetrik analiz
TDM	**:** Termal dekompozisyon metodu
SJM	**:** Sol-jel metodu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : RuO_2, IrO_2 ve TiO_2'lerin kristalografik özellikleri. 10
Çizelge 2.2 : Rutenyum ve iridyum esaslı farklı DSA® elektrotların genel kullanım alanları 17
Çizelge 5.1 : Termal dekompozisyon (TD) yöntemi ile farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2 elektrotlara ait temel büyüklükler..... 49
Çizelge 5.2 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı sıcaklıklarında üretilen IrO_2 anotlara ait temel büyüklükler 55
Çizelge 6.1 : Sıcaklığa bağlı kafes parametrelerinin değişimi. 76
Çizelge 6.2 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler 80
Çizelge 6.3 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2 anotlara ait temel büyüklükler..... 92
Çizelge 7.1 : Karışık oksitlerin teorik ve gerçek bileşimleri 109
Çizelge 8.1 : Termal dekompozisyon yöntemiyle üretilen en ideal RuO_2, IrO_2 ve IrO_2-RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler (400 °C). 115
Çizelge 8.2 : Sol-jel yöntemiyle üretilen en ideal RuO_2, IrO_2 ve IrO_2-RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler (400 °C). 118
Çizelge A.1 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler (400 °C)..... 143
Çizelge A.2 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler (400 °C). 147

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Çözünmeyen bir anot üzerinde, metalden oksijen deşarjına kadar gerçekleşen reaksiyonlar [121] 12
Şekil 2.2 : Endüstriyel olarak kullanılan elektrot türlerine ait potansiyel-akım yoğunluğu eğrileri [120-121] 13
Şekil 3.1 : İletken metal oksit elektrotlar üzerinde OGR [139] 21
Şekil 5.1 : Termal dekompozisyon yöntemiyle (TDM) üretilen RuO_2/Ti anotların tabaka sayısına bağlı olarak Zaman-Potansiyel değişimleri [400 °C, 20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 30
Şekil 5.2 : Kaplama sayılarına bağlı olarak (5–10–50 kat) RuO_2/Ti anotların Zaman – Potansiyel eğrileri [400 °C, j = 20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 32
Şekil 5.3 : 10 ve 50 katlı RuO_2/Ti anotların yüzey morfolojileri (× 30000) 33
Şekil 5.4 : 10 ve 50 kat kaplama sayılarında üretilen RuO_2 elektrotların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri [400ºC, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 34
Şekil 5.5 : 50 kat kaplama sayılarında üretilen RuO_2 elektrotların 1 saat ve 24 saat polarizasyon sonrasında ölçülen Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri [400 ºC, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] ... 35
Şekil 5.6 : 10 ve 50 kat kaplama sayılarında üretilen RuO_2 elektrotların Tafel eğrileri [400ºC, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 36
Şekil 5.7 : Platin ve 10 katlı RuO_2 kaplı titanyum elektrotlara ait Tafel doğruları .. 37
Şekil 5.8 : Farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti elektrotların Çevrimsel Voltametri eğrileri [400 °C, ν = 10 mV/s, N_2 kontollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 50.çevrim] 40
Şekil 5.9 : $RuCl_3.xH_2O$ tuzunun DTA-TG grafiği 43
Şekil 5.10 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı sıcaklıklarda üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Zaman-Potansiyel değişimleri [20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 1 saat, 240 dev/dak] 44
Şekil 5.11 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı RuO_2/Ti anotların yüzey morfolojileri (× 50000) 45
Şekil 5.12 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı RuO_2/Ti anotların yüzey faz analizleri 46
Şekil 5.13 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti elektrotların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 47
Şekil 5.14 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti anotların Tafel eğrileri [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 48

Şekil 5.15 : 450 °C de üretilen RuO_2/Ti anoda ait Tafel doğrusu. [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 49
Şekil 5.16 : $IrCl_4.yH_2O$ tuzunun DTA-TG grafiği 51
Şekil 5.17 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Zaman–Potansiyel değişimleri [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 52
Şekil 5.18 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2 anotların Akım yoğunluğu–Potansiyel eğrileri [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 53
Şekil 5.19 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Tafel eğrileri [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 53
Şekil 5.20 : 450 °C de üretilen IrO_2 anotların Tafel doğruları [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 54
Şekil 5.21 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2 anotların çevrimsel voltametri eğrileri [ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 50. çevrim] 55
Şekil 5.22 : 400–450–500–550 °C de üretilen 10 katlı IrO_2/Ti kaplamaların yüzey morfolojileri (× 30000) 56
Şekil 5.23 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı IrO_2/Ti anotların yüzey faz analizleri 57
Şekil 6.1 : Sol-jel yöntemi (SJM) ile 400 °C de farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Zaman – Potansiyel değişimleri [20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 1 saat, 240 dev/dak] 60
Şekil 6.2 : 400 °C de farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Zaman – Potansiyel değişimleri [SJM, 20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 24 saat, 240 dev/dak] 61
Şekil 6.3 : 400°C de üretilen RuO_2/Ti kaplamaların yüzey morfolojilerinin tabaka sayısına bağlı olarak değişimi (× 5000, düz bölge) 63
Şekil 6.4 : 400 °C de üretilen 10 ve 50 katlı RuO_2/Ti elektrotların yüzey morfolojileri (tepe bölgeler) 64
Şekil 6.5 : RuO_2/Ti elektrotların farklı kaplama sayılarında Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri [SJM–400 °C, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 65
Şekil 6.6 : Farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Tafel eğrileri [SJM– 400 °C, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 67
Şekil 6.7 : Platin ve 10 kat RuO_2/Ti kaplamalı elektrotlara ait Tafel doğruları [SJM– 400 °C, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 67
Şekil 6.8 : Farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Çevrimsel Voltametri eğrileri [SJM–400 °C, ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 50. çevrim] 72
Şekil 6.9 : Sol-jel yöntemi (SJM) ile farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Zaman –Potansiyel değişimleri [20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 1 saat, 240 dev/dak] 73
Şekil 6.10 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı RuO_2/Ti anotların yüzey morfolojileri (× 30000) 74
Şekil 6.11 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı RuO_2/Ti anotların faz analizleri 75

Şekil 6.12 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti anotların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri [SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]..... 77
Şekil 6.13 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti anotların Tafel eğrileri [SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak] 78
Şekil 6.14 : 500 °C de üretilen RuO_2/Ti elektroda ait Tafel doğrusu [SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]..... 79
Şekil 6.15 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti elektrotların Çevrimsel Voltametri eğrileri [SJM, ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 50. çevrim] 80
Şekil 6.16 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Zaman-Potansiyel değişimleri [SJM, 20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 1 saat, 240 dev/dak] 82
Şekil 6.17 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı IrO_2/Ti anotların yüzey morfolojileri (tepe bölgeleri) 84
Şekil 6.18 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı IrO_2/Ti anotların yüzey faz analizleri..... 85
Şekil 6.19 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri [SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]..... 86
Şekil 6.20 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Tafel eğrileri [SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]..... 88
Şekil 6.21 : 400 ve 550 °C de üretilen IrO_2/Ti elektrotlara ait Tafel doğruları. [SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak] 88
Şekil 6.22 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Çevrimsel Voltamogramları [SJM, ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 50. çevrim] 91
Şekil 7.1 : Farklı sıcaklıklarda üretilen IrO_2-RuO_2/Ti elektrotların Zaman - Potansiyel değişimleri [TDM, 20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 1 saat, 240 dev/dak]..... 94
Şekil 7.2 : Termal dekompozisyon yöntemiyle 500 °C de üretilen IrO_2 ve RuO_2 elektrotların yüzey morfolojileri (×30000) 95
Şekil 7.3 : Termal dekompozisyon yöntemiyle 400 °C de farklı bileşimlerde üretilen 10 katlı IrO_2/Ti elektrotların yüzey morfolojileri 96
Şekil 7.4 : RuO_2–IrO_2 ikili faz diyagramı..... 97
Şekil 7.5 : Termal dekompozisyon yöntemiyle 400 °C de ve farklı bileşimlerde üretilen 10 katlı IrO_2-RuO_2/Ti elektrotların yüzey faz analizleri 98
Şekil 7.6 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]..... 99
Şekil 7.7 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı bileşimlerde 400 °C de üretilen elektrotların Tafel eğrileri. [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak] 100
Şekil 7.8 : Termal dekompozisyon yöntemi ile 400 °C de üretilen IrO_2-RuO_2/Ti anoda ait Tafel doğrusu [1150-1500 mV, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak] 101

Şekil 7.9 : Sol-Jel yöntemiyle farklı sıcaklıklarda üretilen IrO_2-RuO_2/Ti elektrotların Zaman - Potansiyel eğrileri [20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 1 saat, 240 dev/dak]..... 102
Şekil 7.10 : Sol-jel yöntemiyle 400 °C de üretilen RuO_2 ve IrO_2 elektrotların yüzey morfolojileri..... 104
Şekil 7.11 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların yüzey morfolojileri 105
Şekil 7.12 : Sol-jel yöntemiyle 450 °C de üretilen karışık oksit (Ir: Ru = 1:3, molar oran) kaplamaya ait tabaka kalınlığı görüntüsü 107
Şekil 7.13 : Sol-jel yöntemiyle farklı bileşimlerde ve 500 °C de üretilen karışık oksit kaplamaların yüzey faz analizleri..... 108
Şekil 7.14 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2 – RuO_2/Ti elektrotların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]..... 110
Şekil 7.15 : Sol-jel yöntemiyle 450 °C de üretilen IrO_2–RuO_2/Ti elektroda ait Tafel doğrusu [1150-1500 mV, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]..... 111
Şekil 8.1 : TDM ile 400 °C de hazırlanmış ideal elektrotlara ait Tafel doğruları . 115
Şekil 8.2 : Dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak farklı elektrotların potansiyel değişimleri [TDM,1 saat, j= 20 mA/cm^2, 1 M H_2SO_4, N_2-kontrollü, SCE, 240 dev/dak] 116
Şekil 8.3 : Karışık oksitlerin dekompozisyon sıcaklığı – yük – bileşim ilişkisi (TDM) 117
Şekil 8.4 : SJM ile 400 °C de hazırlanmış ideal elektrotlara ait Tafel doğruları ... 119
Şekil 8.5 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında hazırlanan elektrotların ortalama tane boyutu dağılımı (SJM)..... 119
Şekil 8.6 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında hazırlanan elektrotların potansiyel değişimleri [SJM, 1 saat, j= 20 mA/cm^2, 1 M H_2SO_4, N_2-kontrollü, SCE, 240 dev/dak] 120
Şekil 8.7 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında hazırlanan elektrotların bileşime bağlı ortalama tane boyutu dağılımı ve sabit akım yoğunluğu değerinde (20 mA/cm^2) 1 saat süre sonunda elde edilen potansiyel değerleri (SJM)..... 121
Şekil 8.8 : TDM ve SJM ile 400 °C de hazırlanmış ideal elektrotlara ait Zaman – Potansiyel değişimleri 122
Şekil 8.9 : Farklı galvanostatik koşullarda % 75 IrO_2+% 25 RuO_2 elektrodun Zaman – Potansiyel değişimi (SJM, 400 °C)..... 123
Şekil 8.10 : DSA® bir anot yüzeyinde tüm polarizasyon aralıklarında ve yüzeyde oluşan adsorbe fazları da kapsayan reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi 125
Şekil A.1 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2 – RuO_2/Ti kaplamaların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri 140
Şekil A.2 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen elektrotların Tafel eğrileri 141
Şekil A.3 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen elektrotların Çevrimsel Voltametri eğrileri. [ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC]..... 142
Şekil B.1 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2 – RuO_2/Ti kaplamaların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri.. 144

Şekil B.2 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen elektrotların Tafel eğrileri 145
Şekil B.3 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen elektrotların Çevrimsel Voltametri eğrileri [ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC] 146

SEMBOL LİSTESİ

$\mathbf{a_0}$	: Kafes parametresi (Å)
$\boldsymbol{a}$	: Malzeme sabiti (V, mV)
$\boldsymbol{b}$	: Tafel eğimi (mV/decade)
$\mathbf{c_0}$	: Kafes parametresi (Å)
$\mathbf{A_r}$	: Reel aktif yüzey
$\boldsymbol{e^-}$	: Elektron
$\boldsymbol{E_0}$	: Standart potansiyel (V, mV)
$\boldsymbol{E}$	: Potansiyel (V, mV)
$\boldsymbol{E_{1\ saat}}$	: 1 saat sonunda elektrot potansiyeli (mV)
F	: Faraday sabiti (96485 A.sn)
$\boldsymbol{j_0}$	: Değişken akım yoğunluğu (A/m^2, A/cm^2, mA/cm^2)
$\boldsymbol{j}$	: Akım yoğunluğu (mA/cm^2)
$\boldsymbol{I}$	: Akım (A, mA)
$\boldsymbol{K}$	: Sabit (0.9)
M	: Molarite (mol/dm^3)
$\boldsymbol{M}$	: Metal
n	: Elektron sayısı
N	: Avogadro sayısı (6.022×10^{23} / mol)
$\boldsymbol{R}$	: Direnç (ohm)
$\boldsymbol{R}$	: Gaz sabiti (8.314 J/K.mol)
$\boldsymbol{S}$	: Aktif noktacık
$\boldsymbol{S_c}$	: Aktif noktacık yoğunluğu (noktacık/cm^2)
$\boldsymbol{q^*}$	: Voltametrik yük ($\mu C/cm^2$)
$\boldsymbol{q_A^*}$	: Anodik voltametrik yük ($\mu C/cm^2$)
$\boldsymbol{t}$	: Süre (saniye, dakika, saat)
$\boldsymbol{T}$	: Sıcaklık (°C)
U	: Karıştırma hızı (devir/dakika)
$\boldsymbol{V}$	: Volt
V	: Kafes hacmi ($Å^3$)
®	: Tescilli marka
°C	: Derece Celcius
$\boldsymbol{\alpha}$	: Transfer katsayısı (0.5)
$\boldsymbol{\eta}$	: Aşırı- voltaj (V, mV)
$\boldsymbol{\theta_B}$	: Bragg açısı (derece/CuKα)
$\boldsymbol{\lambda}$	: Dalga boyu (CuKα= 1.5406 Å)
$\boldsymbol{\nu}$	: Tarama hızı (mV/s)
$\boldsymbol{\pi}$	: Pi sayısı (3.1415)
τ	: Ortalama tane boyutu (Å, nm)

FARKLI YÖNTEMLERLE RUTENYUM VE İRİDYUM OKSİT ESASLI ELEKTROAKTİF TİTANYUM ELEKTROTLARIN ÜRETİMİ VE OKSİJEN DEŞARJ MEKANİZMASININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında elektrokimyasal sistemlerde kullanılmak üzere titanyum üzerinde soy metal oksit kaplı elektrotlar (RuO_2, IrO_2 ve Karışık $(Ru,Ir)O_2$) üretilmiştir.

Elektrotlar üzerinde soy metal oksit oluşturmak için basit metal klorür tuzlarından ($RuCl_3.xH_2O$, $IrCl_4.yH_2O$) iki farklı yöntem kullanılarak (sol-jel ve termal dekompozisyon) ısısal parçalanma ve metalokside oksidasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen elektrotlar, endüstriyel koşullar simüle edilerek elektrokimyasal olarak karakterize edilmiş ve farklı deneysel parametrelerin (kaplama çözeltisi, kaplama sayısı, dekompozisyon sıcaklığı) elektrotların elektrokimyasal davranışları ve morfolojisine etkileri belirlenmiştir. Diğer taraftan özellikle elektrotların elektroaktif davranışları ve suyun anodik oksidasyon reaksiyon mekanizmasında neden oldukları değişimlerin belirlenmesi ve ideal elektrot için üretim koşullarının optimizasyonu hedeflenmiştir.

Yapılan çalışmalarda kaplama sayısına bağlı olarak elektrotların elektrokimyasal karakteristiklerinin değişmediği ancak tabakada artan MeO_x/TiO_x oranına paralel olarak artan aktif bölge konsantrasyonu ile düşük elektrot potansiyelleri elde edildiği bulunmuştur.

Artan kaplama sayısının (> 10) belirli bir kalınlıktan sonra yüzeyde oluşan tabakanın mekanik özelliklerini negatif yönde etkileyerek uzun süreli kullanımlarda dezavantaj yarattığı görülmüştür. Özellikle ideal pürüzlülükte olmayan elektrot yüzeylerinde kaplama sayısı arttıkça oluşan mikroboyutlu tepe ve düz alanlar elektrotların dayanımı üzerinde negatif etki yaratmaktadırlar. Bu dezavantaj, sol jel yönteminde bertaraf edilebilmekte ve kaplama sayısı yüzey homojenliğini bozmadan arttırılabilmektedir. Elektrotların uzun süreli elektroliz koşullarında dayanımları her iki yöntemde de optimum 10 katta elde edilmiştir.

Kaplama kalitesi üzerinde temel etkenlerden birisi olan başlangıç çözelti konsantrasyonu ön deneysel çalışmalarla belirlenerek tüm deneylerde 0.25 M Me^{n+} olarak kullanılmıştır. Bu konsantrasyon değeri ile her kaplamada ortalama 160 nm kaplama kalınlığı elde edilmiştir.

Isısal parçalanma sonucu yüzeyde oluşan metaloksit yapısının, başlangıç tuzunun karakteristik tam parçalanma sıcaklığı ile doğrudan ilişkili olduğu ve kullanılan çözelti yapısı ve parçalanma sıcaklığına bağlı olarak da çok farklı morfolojik özellikler sergilediği tespit edilmiştir. Özellikle standart büyültmelerde düzgün kompakt olarak görülen ve literatürde hep bu şekilde tanımlanmış yapıların aslında nano karakterli olduğu ve taneciklerin ortalama boyutunun 20 – 120 nanometre aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

Rutenyum oksitlerin, tüm dekompozisyon sıcaklıklarında nano boyutlu ve homojen dağılımlı tanelerden oluştuğu gözlenirken, iridyum oksitli yapıların ise termal dekompozisyonda artan sıcaklığa bağlı olarak yüzeyin tepe bölgelerinden başlayarak nano karakterli taneciklerden oluştuğu ve ancak 500 °C ve üzerinde $RuCl_3$'ün tam parçalanma sıcaklık eşiği aşıldığından dolayı yapının tanımlı tanecikli yapıya kavuştuğu görülmüştür. Oluşan bu yapısal özellikler, stokiyometrik RuO_2 yapısına yakınlaşma nedeni ile elektroaktif özellikleri negatif yönde etkilemiştir. Sıcaklığa bağlı kristalit boyutunun artışı ve buna bağlı efektif yüzey alanının azalmasıyla geometrik birim alana uygulanan akım konsantrasyon dağılımı arttığından elektrot polarizasyon değerlerinin arttığı bulunmuştur.

Dekompozisyon sıcaklığına bağlı elektrokimyasal özelliklerde oluşan farklılıklar, her iki yöntemde de yüzeyde biriktirilen oksit bileşenin kristal yapılanmasıyla doğrudan bağıntılı olup düşük sıcaklıklarda tüm yüzeylerin henüz çekirdeklenmiş ve/veya nano kristalitlerden oluştuğu bulunmuştur. SEM fotoğrafları kullanılarak ölçülen en küçük tane boyutu 20 nanometre iken, X-ışınlarından Scherer formülü ile hesaplanan tane boyutları ~8 nanometredir. Tespit edilen bu tane büyüklükleri literatürde verilen en düşük tane boyutlarındandır.

Sol-jel yöntemiyle farklı sıcaklık ve bileşimlerde üretilen elektrotların, termal dekompozisyon yöntemiyle üretilen elektrotlara kıyasla, sabit akım yoğunluğu uygulamalarında düşük elektrot potansiyelleri sergiledikleri görülmüştür.

Termal Dekompozisyon yöntemi ile üretilen en ideal RuO_2 kaplı elektrodun 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ulaştığı değer 1456 mV iken, eşit şartlarda sol-jel yolu ile üretilen elektrotun potansiyeli 1365 mV' tur. Bu elektrodun *a* değeri 1268 ve *b* değeri ise 1300 mV değerine kadar ~59 mV/dec bu değerden daha elektropozitif bölgelerde ise 120.38 mV/dec'dir.

Termal Dekompozisyon yöntemi ile üretilen en ideal IrO_2 kaplı elektrodun 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ulaştığı değer 1358 mV iken, eşit şartlarda sol-jel yolu ile üretilen elektrotun potansiyeli 1319 mV'tur. Bu elektrodun *a* değeri 1259 mV ve *b* değeri ise 1350 mV değerine kadar 59 mV/dec bu değerden daha elektropozitif bölgelerde ise 118.96 mV/dec'dir.

Termal dekompozisyon ile üretilen RuO_2 ve IrO_2 esaslı elektrotların önemli elektrokimyasal büyüklükleri aşağıda verilmiştir (Çizelge 1). Bu elektrotların *b* değerleri 1330 mV değerine kadar ~59 mV/dec bu değerden daha elektropozitif bölgelerde ise 118 mV/dec'dir. Tafel denkleminde yer alan *b* değerindeki bu değişim yüzeyde gerçekleşen suyun oksidasyon reaksiyonlarına bağlıdır ve endüstriyel uygulamalarda amaç suyun oksidasyonuna dayalı bir proses ise istenmez. Buna karşın özellikle klorür içeren elektrolizlerde ise tercih nedenidir.

Çizelge 1 : Termal dekompozisyon yöntemi en ideal RuO_2, IrO_2 ve IrO_2-RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler (400 °C).

Bileşim	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* ($\mu C/cm^2$)	$^{\&}E_{1\ saat}$ (mV)
RuO_2	1268	58.77	120.38	753.7	1456
IrO_2	1259	59.75	118.96	7398	1358
IrO_2/ RuO_2 = 3/1	1250	60.38	122.95	4877	1334

Sol-jel ile üretilen RuO_2 ve IrO_2 esaslı elektrotların önemli elektrokimyasal büyüklükleri Çizelge 2'de verilmiştir. Bu elektrotların *b* değerleri 1340 mV (RuO_2 için 1290 mV) değerine kadar ~60 mV/dec iken bu değerden daha elektropozitif

bölgelerde ise ~118 mV/dec'dir. Bilindiği üzere, *b* değerindeki bu değişim suyun oksidasyon reaksiyonlarına bağlıdır ve endüstriyel uygulamalarda enerji tüketiminin artmasına neden olduğundan dolayı tercih edilmez.

Çizelge 2 : Sol-jel yöntemi ile üretilen en ideal RuO_2, IrO_2 ve IrO_2-RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler (400 °C).

Bileşim	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* (μC/cm^2)	$^{\&}E_{1\ saat}$ (mV)
RuO_2	1237	60.55	117.44	2248	1365
IrO_2	1237	60.17	121.74	9009	1319
IrO_2/ RuO_2 = 3/1	1225	61.24	118.14	5631	1309

İki metal klorür tuzu içeren çözeltilerden hareketle karışık (Ru,Ir)O_2 yapısının oluşturulabildiği ve çözelti bileşimlerinde kullanılan oranlara bağlı olarak istenilen farklı % oranına sahip bileşimde nano taneciklerden oluşan metaloksit kaplamalar elde edilebilmiştir. Tez kapsamında % 25 – 75 RuO_2 ve IrO_2 aralıklarında değişen bileşimlerle çalışılmıştır.

Karışık oksit yapılarda artan RuO_2 oranına ve ısısal parçalanma sıcaklığına bağlı olarak elektrodun daha elektropozitif değerlere sahip olduğu ve Tafel doğrularının da tek bileşenli oksitlere göre daha elektropozitif bölgede kırıldığı görülmüştür.

Karışık oksit elektrotlarda elektroaktif bileşen olarak IrO_2'in davrandığı ve RuO_2'in ise elektrodun stabilitesini artıran metal oksit davranışı sergilediği tespit edilmiştir.

59 mV/dec:

$$-MO_{2-\delta} + H_2O \rightarrow -MO_{2-\delta} \cdot OH^{\bullet}_{ads} + H^+ + e^- \quad \textbf{(1)}$$

$$-MO_{2-\delta} \cdot OH^{\bullet}_{ads} \rightarrow -MO_{2-\delta} \cdot O^{\bullet} + H^+ + e^- \quad \textbf{(2)}$$

$$-\left(MO_{2-\delta} \cdot O^{\bullet}\right)_2 \longrightarrow -\left(MO_{2-\delta}\right)_2 + 2O_{ads} \qquad (E \geq E^0_{O_2}) \quad \textbf{(3)}$$

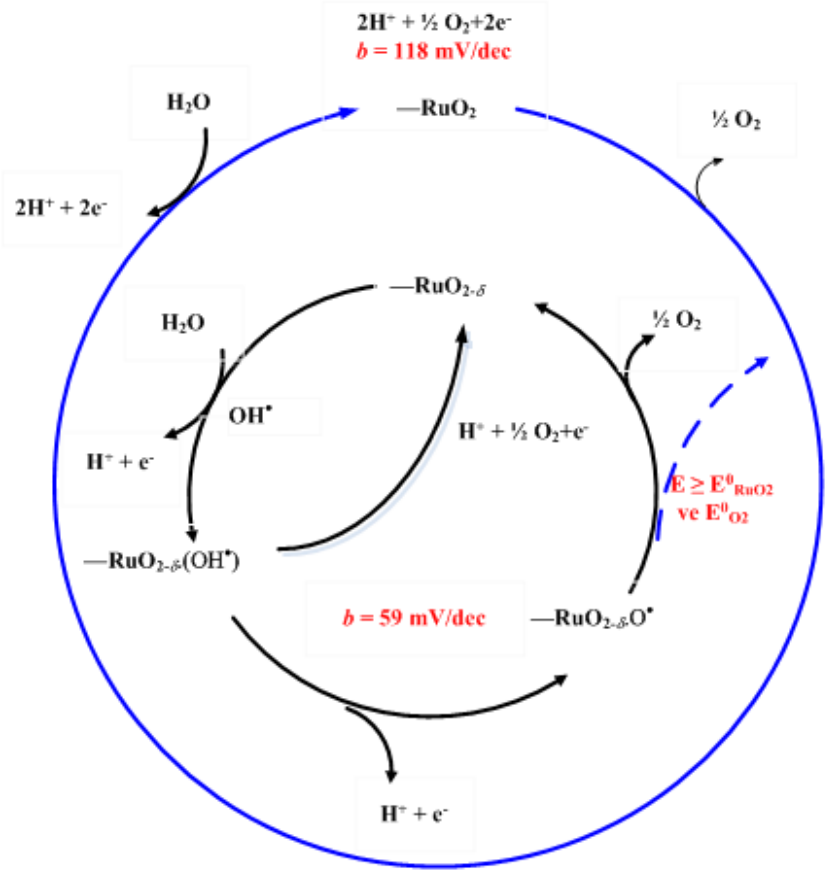
$$2O_{ads} \longrightarrow O_{2ads} \longrightarrow O_{2(g)} \uparrow \quad \textbf{(4)}$$

DSA® anot üzerinde bulunan metaloksit yüksek polarizasyon değerlerinde yüzeye adsorbe aktif oksijenler ile yapısal hatalarını tamamladığı koşullarda artık platin elektrotlarda olduğu gibi yüzey-elektrolit sınırındaki tabakada mevcut oksitler stokiyometrik bileşime sonsuz yakınsak bir bileşime erişir (RuO_2). Bu durumda elektroaktivite ortadan kalkarak gelişen oksijen depolarizasyon reaksiyonu için ölçülen *b* değeri 1 mol su için 2 elektrona denk gelen 118 mV/dec seviyesine ulaşır. Yüzeyde gerçekleşen anodik reaksiyon bu durumda 5 nolu reaksiyondur.

118 mV/dec:

$$-MO_2 + H_2O \rightarrow -MO_2 + 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \quad \textbf{(5)}$$

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen farklı deneysel çalışmalar, tanımlanan morfolojik değişimler, değişimlere bağlı olarak ölçülen elektrokimyasal büyüklükler dikkate alındığında ve ulaşılabilen tüm kaynaklarda tartışılan mekanizmalar ile ortaklaşa sentezlendiğinde anot yüzeyinde tüm polarizasyon aralıklarında ve yüzeyde oluşan adsorbe fazları da kapsayacak şekilde asidik elektrolitlerde oksijen deşarjını (suyun anodik oksidasyonu) açıklayan reaksiyon mekanizması aşağıda şematik olarak verilmiştir.



Şekil 1 : DSA® bir anot yüzeyinde tüm polarizasyon aralıklarında ve yüzeyde oluşan adsorbe fazları da kapsayan reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi.

PRODUCTION OF RUTHENIUM AND IRIDIUM OXIDE BASED ELECTROACTIVE TITANIUM ELECTRODES VIA DIFFERENT METHODS AND INVESTIGATION OF OXYGEN DEPOLARIZATION MECHANISM

SUMMARY

In this study, precious metal oxide coatings (RuO_2, IrO_2 and $(Ru,Ir)O_2$) on titanium electrodes were produced to be used in electrochemical processes.

In the preparation of precious metal oxides coatings on electrodes from metal chloride salts ($RuCl_3.xH_2O$, $IrCl_4.yH_2O$), two different methods (thermal decomposition and sol-gel methods) are used. The electrodes that are produced are electrochemically characterized with the simulation of industrial conditions and the effect of different experimental parameters (precursor solution, coating number, decomposition temperature) on the electrochemical behavior and morphology of these electrodes are determined. On the other hand, particularly the variation of electroactive behaviour of electrodes and their effects on anodic oxidation of water is aimed to be determined. Another objective within this PhD thesis is to optimize the production conditions for an ideal electrode.

Experimental results showed that the electrochemical characteristics of the electrodes are independent of the number of coatings; however, increasing MeO_x/TiO_x ratio in the coating increases active site concentration which provides low electrode potentials.

Especially, increasing coating number (> 10) on electrode surfaces, not having ideal roughness, creates micro-sized hills and plains that cause reduction of electrode strength. This disadvantage can be eliminated by means of sol-gel technique and coating number can be increased without diminishing surface homogeneity. In both methods, optimum electrode performance in long term electrolysis is obtained for 10-layered coatings.

Precursor solution concentration, one of the basic factor effecting coating quality, is determined with pre-experiments and used as 0.25 M Me^{n+} in all experiments. In all coating experiments, with mentioned concentration value, average coating thickness of each layer is found to be 160 nm.

It is confirmed that metal-oxide structure, thermally prepared on the surface, is directly related to the complete decomposition temperature of metal chloride salt and also structure displays various morphological features depending on the structure of precursor solution as well as the decomposition temperature. Particularly, structures, having smooth and compact morphology observed at low magnification and defined same way in the literature, are in fact nano-structured and average grain size varies between 20-120 nanometers scale.

It is observed that ruthenium oxides consist of nano-sized and homogenous grains at all decomposition temperatures whereas iridium oxide structures are composed of nano-structured grains according to increasing thermal decomposition temperature

and at 500ºC and above this temperature, since the complete decomposition temperature threshold value of $RuCl_3$ is exceeded, it is seen that the structure retrieves well-defined grains. Electroactive features are affected negatively by these structural features due to approaching to the stoichiometric RuO_2 structure. The electrode polarization values are obtained to increase due to the increase of crystallite size depending on temperature and correspondingly decrease in effective surface area which resulted in the rising of current concentration distribution per geometric unit area.

Variances of electrochemical properties related to the decomposition temperature, are directly consistent with the structuring mechanism of oxides on the surface and it is found that the surface (prepared at low temperatures) is composed of nano-crystallites and/or nucleates as yet. The smallest grain size is measured as 20 nm by the SEM analysis; whereas, the smallest grain size which is calculated with Scherer Formula in the X-ray analysis is found to be ~8 nm. These given grain sizes are among the smallest values which were given in the literature.

Electrodes, produced at different temperatures and compositions by sol-gel method, display lower electrode potentials (at constant current density) when compared with the electrodes produced by the thermal decomposition method.

The most ideal RuO_2 electrode's potential, produced by the thermal decomposition method, is 1456 mV at 20 mA/cm^2, whereas the electrode prepared by the sol-gel method at the same conditions has lower potential value, 1365 mV. This electrode's *a* value is 1268 and below 1300 mV *b* value is ~59 mV/dec, above this potential *b* is equal to 120.38 mV/dec.

The most ideal IrO_2 electrode's potential, produced by the thermal decomposition method, is 1358 mV at 20 mA/cm^2 whereas the electrode prepared by the sol-gel method at the same conditions has lower potential value, 1319 mV. This electrode's *a* value is 1259 and below 1350 mV *b* value is 59 mV/dec, above this potential *b* is equal to 118 mV/dec.

Major electrochemical properties of RuO_2 and IrO_2 based electrodes prepared by thermal decomposition method are given below (Table 1). Below 1330 mV, *b* value of these electrodes is 59 mV/dec, and it is 118 mV/dec at more electropositive values. Variation of *b* value, stated in Tafel equation, is related to the anodic oxidation reaction of water occurring on the surface. In industrial applications where the process is based on oxidation of water, higher *b* values are undesirable. On the contrary, it is actually preferred in chloride containing electrolysis processes.

Table 1 : Tafel parameters and anodic charge transfers of ideal RuO_2, IrO_2 and IrO_2-RuO_2 anodes prepared by thermal decomposition method (400 °C).

Composition	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* (μC/cm^2)	$^{\&}E_{1\ hour}$ (mV)
RuO_2	1268	58.77	120.38	753.7	1456
IrO_2	1259	59.75	118.96	7398	1358
IrO_2/ RuO_2 = 3/1	1250	60.38	122.95	4877	1334

In the same way, RuO_2 and IrO_2 based electrodes produced by sol-gel method, value of *b* is 60 mV/dec up to 1340 mV (for RuO_2, 1290 mV), and it is 118 mV/dec at more electropositive values (Table 2). It is known that the variation of *b* value is related to water oxidation reactions occurring on the surface and this variation causes an increase in energy consumption. Therefore, higher *b* values for anodic oxidation

of water are not desirable in oxygen producing industrial applications but it is a better candidate for chlorine producing anodic reactions.

Table 2 : Tafel parameters and anodic charge transfers of ideal RuO_2, IrO_2 and IrO_2-RuO_2 anodes prepared by sol-gel method (400 °C).

Composition	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* (μC/cm^2)	$^{\&}E_{1\ hour}$ (mV)
RuO_2	1237	60.55	117.44	2248	1365
IrO_2	1237	60.17	121.74	9009	1319
IrO_2/ RuO_2 = 3/1	1225	61.24	118.14	5631	1309

Inspiring from the binary metal chloride solutions, mixed (Ru,Ir)O_2 oxide structure is prepared. Besides, mixed metal oxide layers (composed of nano grains) having different compositions are produced by adjusting the proportion of the solution composition. In the scope of this research, 25-75 % RuO_2 and IrO_2 composition range is studied.

It is observed in mixed oxide electrodes that, the electrode potential tend to sweep to more electropositive values by the increasing of RuO_2 ratio in the film, as well as by the increasing of decomposition temperature. Besides, breaks in the Tafel lines were found to take place at higher potential region when compared to single oxides.

In mixed oxide electrodes, it is found that IrO_2 behaves as the electroactive component and controls the reaction mechanism whereas RuO_2 is the stabilizing component.

On the basis of electrochemical parameters, a new reaction mechanism is proposed for the electroactive and non-electroactive oxide based anodes used in acidic solutions for oxygen depolarization:

59 mV/dec:

$$-MO_{2-\delta} + H_2O \rightarrow -MO_{2-\delta} \cdot OH^{\bullet}_{ads} + H^+ + e^- \quad \textbf{(1)}$$

$$-MO_{2-\delta} \cdot OH^{\bullet}_{ads} \rightarrow -MO_{2-\delta} \cdot O^{\bullet} + H^+ + e^- \quad \textbf{(2)}$$

$$-\left(MO_{2-\delta} \cdot O^{\bullet}\right)_2 \longrightarrow -\left(MO_{2-\delta}\right)_2 + 2O_{ads} \qquad (E \geq E^0_{O_2}) \quad \textbf{(3)}$$

$$2O_{ads} \longrightarrow O_{2ads} \longrightarrow O_{2(g)} \uparrow \quad \textbf{(4)}$$

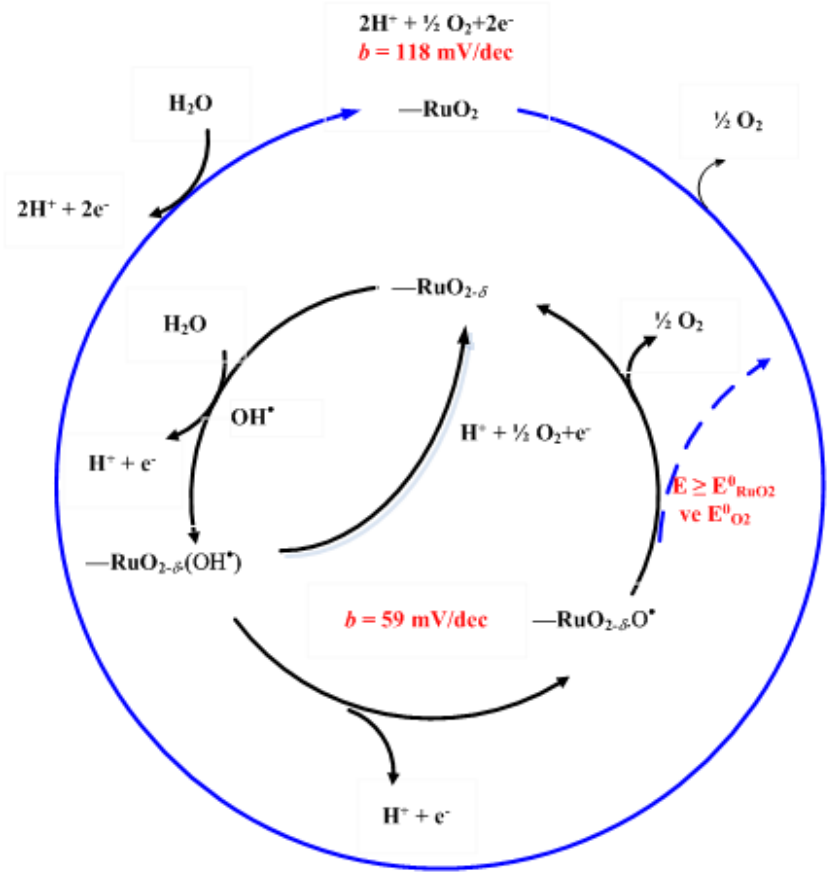
At higher polarisations, non-stoichiometric metal oxide ($RuO_{2-\delta}$) on the surface starts to complete oxygen vacancies by the help of adsorbed active oxygen under anodic polarization and attains infinite convergent to stoichiometric composition (RuO_2), similar to platinum electrode. At this point, electroactivity disappear and in the anodic oxidation of water, *b* value becomes 118 mV/dec, corresponding to 2 electron transfers for 1 mole of water. In that case, anodic reaction takes place on the surface is as follows (5):

118 mV/dec:

$$-MO_2 + H_2O \rightarrow -MO_2 + 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \quad \textbf{(5)}$$

Paying attention to various experiments, defined morphological changes, electrochemical parameters measured as part of this study and combining all of these results with discussed mechanisms of all accessible literature; reaction mechanism

explaining oxygen depolarization (anodic oxidation of water) at all polarization ranges on the anode surface and in acidic electrolytes including the phases adsorbed on the surface are schematically given below.



.

Figure 1 : Proposed scheme of the oxygen evolution reaction mechanism on DSA®.

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojik uygulamalar sonucu artan redüksiyon elektrolizi esaslı proseslerde özellikle klorürlü çözeltilerden klor gazı eldesi ve diğer inorganik asit içeren redüksiyon elektrolizi uygulamalarında ihtiyaç duyulan çözünmeyen anot arayışı sonucu Beer tarafından 1960'lı yılların ortalarında geliştirilen ve elektrolitik endüstride teknolojik devrim yaratan titanyum üzerinde kaplama yolu ile oluşturulan soy metal oksit anotlar (DSA® - Dimensionally stable anode), ilk üretimlerinden günümüze kadar, çeşitli uygulamalarda farklı modifikasyonlarının kullanım alanı bulması sayesinde son kırk yılın çok yönlü araştırma yapılan alanlarından biri olma konumunu elde tutmaktadır. Soy metal oksit bazlı DSA® elektrotlar, son yıllarda elektrokimyasal endüstrinin alternatif yaratamadığı ve bu vazgeçilmezliğe bağlı olarak uygulamada tekelleşmeye giden bir profil çizmektedir.

Boyutsal kararlı anotlar olarak tanımlanan ve genellikle aktif bir veya birkaç bileşenin oksitlerinden üretilen bu elektrotların yarattığı teknolojik etki oldukça başarılı sonuçlar vermiş ve suyun anodik oksidasyon reaksiyonu için gerekli fazla voltaj dolayısı ile birim metal üretimi başına tüketilen enerji miktarı azaltılmıştır. Bu elektrotların geliştirilmesi ile özellikle kurşun ve/veya grafit esaslı elektrotlara nazaran yaklaşık % 20-25 daha düşük enerji tüketimi gerçekleştirilmiştir. Temel reaksiyon mekanizmasının değiştirilmesi ve malzeme sabitinin değiştirilmesine bağlı olarak elde edilen bu etki ardından, araştırmalar günümüzde elektrotların elektriksel iletkenliği, kimyasal kararlılıkları ve elektrokatalitik aktiviteleri üzerine yoğunlaşmıştır.

Hızla gelişen endüstrinin ihtiyaçları doğrultusunda soy metal oksit bazlı elektrotlara artan talep, rezervleri kısıtlı olan soy metal fiyatları üzerinde etken rol oynayarak DSA® elektrotların fiyatları artmıştır. Günümüzde, ucuz metal oksit bazlı DSA® elektrotların servis ömrü, soy metal oksit bazlı DSA® elektrotların 10 da 1'i kadar olup, bunun yanı sıra sergiledikleri zayıf elektrokatalitik aktivite nedeniyle de yüksek enerji maliyetlerine sebep olmaktadırlar. Dolayısıyla, elektrot performanslarının yeni tekniklerle ve/veya yaklaşımlarla geliştirilmesi veya daha az miktarda pahalı soy

metal bileşen kullanarak yeni metal oksit karışımlar geliştirmek suretiyle maliyetlerin azaltılması gerekmektedir.

Bu elektrotların kullanıldıkları sistemlerde gerçekleşen temel reaksiyon, suyun anodik oksidasyon reaksiyonudur. Oksijen gelişim reaksiyonu (OGR), özellikle redüksiyon elektrolizi, metal geri kazanımı, katodik koruma ve elektro-organik sentezleme, zehirli/zararlı kimyasalların elektrokimyasal parçalanması gibi elektrokimyasal uygulamalarda en önemli elektrokatalitik reaksiyondur. Asidik ortamda OGR'nunda en çok kullanılan elektrotlar, RuO_2, IrO_2, SnO_2 ve PbO_2 gibi oksit bazlı elektrotlardır. Oksit elektrotlarla ilgili çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen, bu elektrotların yüzeyinde oksijen gelişim mekanizması halen anlaşılamamıştır. Temel reaksiyon bilinmemekle beraber çok farklı hipotez sözkonusudur.

Oksijen gelişim reaksiyonunun ana reaksiyon olduğu elektrokimyasal proseslerde, çeşitli oksit elektrotlar geliştirilmiş ve bu elektrotlar, yüksek iletkenlikleri, mükemmel korozyon dirençleri ve yüksek elektrokatalitik performansları ile birlikte düşük anodik aşırı-voltajları sayesinde vazgeçilmez konuma gelmişlerdir. Ancak çalışmalarının çoğu, soy metal oksitlerin ucuz metal oksitlerle kombinasyonu ile maliyeti düşürmek doğrultusunda gerçekleştirilmiştir. Fakat yapılan çalışmaların çoğunda, ucuz metal oksitlerin neden olduğu zayıf elektrokatalitik aktivite, yüksek aşırı-voltajlar ve düşük korozyon direnci sebebiyle, zamana bağlı olarak enerji tüketimi artmakta ve elektrot kullanım ömrü azalmaktadır. Bu noktada, soy metal oksitlerin, yüksek fiyatları dezavantaj gibi görünmesine karşın enerji tüketimi-performans-ömür parametreleri karşılaştırıldığında diğer elektrotlara kıyasla, gerçekte, maliyet ve enerji korunumlu olduğu görülmektedir.

Boyutsal kararlı elektroaktif elektrotların gelişim sürecinde artan sayıda ve temel kabul edilen çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Ancak bu çalışmaların çoğu, var olan patentlerin uzantıları şeklinde olup, elektrotların pratik uygulamaları ile temel özellikleri arasında ciddi boşluklar bırakılmıştır. Bu çalışmada elektrotların fiziksel ve kimyasal özellikleri paralel olarak çalışılmış ve yüzeyin katı hal kimyasıyla ilişkisi ortaya konmaya çalışılmıştır. Dolayısıyla, geleneksel elektrokimya bilimi mühendislik uygulama açısından ele alınarak deneysel bulgu ve yaklaşımlar, temel bilimlerin interdisipliner uygulaması ile yorumlanmış ve endüstriyel uygulanabilir elektrotların geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Ülkemizde birçok endüstriyel proseste (kaplamacılık, atık su temizleme, klor-alkali üretimi, Petro-Kimya endüstrisi vb. gibi) DSA® elektrotlar kullanılmaktadır. Özellikle klor-alkali üretim tesislerinde üretilen klor gazı, Petro-Kimya endüstrisinin temel klor ihtiyacını karşılamaktadır. Kullanım yoğunluğu oldukça yüksek olan bu elektrotlar ülkemizde üretilememekte ve bu elektrotların pratik/basit yöntemlerle üretilmeleri ve üretim maliyetlerinin düşük olmasına rağmen, yurtdışından yüksek katmadeğerlerle ithal edilmesi bilinen bir gerçektir.

Elektroaktif elektrotların üretim süreçlerinde takip edilen işlem adımlarının, elektrokimyasal ve fiziksel özellikleri etkileyen ana etken olduğu bilinmektedir. Bu konuda yapılan çalışmaların çoğu, farklı üretim yöntemleri ve/veya elektrot hazırlama koşullarının, pratik ve teorik uygulamalarda gözlenen farklılıklara anlam kazandırmaya yöneliktir. Bu tez çalışmasında elektroliz uygulamalarında kullanılmak üzere endüstriyel beklentileri karşılayacak, özellikle, artan enerji fiyatları paralelinde düşük fazla voltaj özelliğine sahip DSA® elektrotların ülkemizde ilk kez üretilmesi hedeflenmiş ve farklı bileşimlerde boyutsal kararlı anotlar termal dekompozisyon ve sol-jel (Pechini) yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen anotlarda endüstriyel gereksinimler dikkate alınarak; aktif bileşen miktarı-performans, yöntem-performans, dekompozisyon sıcaklığı-performans ve bileşim-performans ilişkileri ortaya konmuş ve tüm parametreler kendi içinde sınıflandırılarak karşılaştırmalar yapılmıştır.

2. TEORİK BİLGİ

Boyutsal kararlı elektroaktif elektrotlar (DSA®) üretildikleri 1960'lı yıllardan [1,2] günümüze kadar elektrokimyasal teknolojiye avantajlar sağlamalarına rağmen oksijen anodu olarak kullanıldıklarında oldukça zayıf randıman göstermektedirler [3]. Bu elektrotların geliştirilmesinde yapılan çalışmaların çoğu; temelde elektrokatalitik kararlı ve iletken ince bir tabakanın (soy metaller ve oksitleri) kimyasal kararlı bir taban metalin (genelde titanyum) üzerine kaplanması şeklinde gerçekleştirilmektedir. Elektroaktif elektrotların elektrokimyasal ve fiziksel özellikleri, uygulanan yöntem ve koşullar, kullanılan taban malzeme ve elektroaktif kaplama ile doğrudan bağıntılıdır.

Bu bölümde DSA® elektrotların genel üretim yöntemleri, aktif tabaka seçimi ve kullanım alanları ve ile ilgili bilgiler verilmiştir.

2.1 Elektroaktif Elektrot Üretim Yöntemleri

Oksit elektrot hazırlamada kullanılan metotlar temelde, düşük sıcaklıklarda uygun bileşiklerle yapılan ısısal parçalama + oksidasyon prensibine dayanan işlemlerdir. Uygulamada dekompozisyon sıcaklığı, başlangıç malzemesiyle taban malzemenin doğasına bağlı olarak optimize edilmeli ve ideal koşullar seçilmelidir. Elektroaktif oksit film, başlangıç malzemesinin doğasına bağlı olarak farklı özellikler gösterebilir. Dekompozisyon sıcaklığı, reaktanın azami dekompozisyonunu sağlayacak kadar yüksek, sonuç ürünün kristalizasyonunu, aşırı sinterlenmesi ve taban malzemenin distorsiyonunu önleyecek kadar düşük [3,4] ve kaplama adhezyonunu sağlayacak kadar yeterlilikte olmalıdır [5].

DSA® tipi elektrotların üretiminde yüzeyde hedeflenen metal oksit tabakasını oluşturmak için kullanılan en yaygın yöntem uygun bir baz metalin (IV-V B grubu geçiş elementi) üzerine stabilizatör bir valf metal oksidin (film-oluşturucu metal) ince bir film halinde kaplanmasını [1-8] takiben tekli veya çoklu soy metal tuzlarından hazırlanan bir çözeltinin yüzeye boyama [10-49], daldırma [50-63], püskürtme [64-70] veya santrifüj [71-75] gibi yöntemlerle uygulanması, daha sonra

solventin buharlaştırılması ve nihayetinde yüksek sıcaklıkta, metal tuzlarının oksit formuna dekompoze edilmesi gibi aşamaları içermektedir. Yöntemin en büyük getirisi, stabilizatör oksidin uygulanmadığı durumlarda bile altlık yüzey üzerinde baz metalin yalıtkan oksidiyle, aktif oksit filmin birlikte oluşmasını sağlamasıdır. Yüzeyde oluşan bu metal oksit stokiyometrik değildir ve oluşum doğası gereği yüksek oranda makro ve mikro hata içerir. Bu özelliğine bağlı olarak oluşturulan oksit film, suyun anodik oksidasyonu veya klor dekompozisyonu gibi reaksiyonlar için adsorpsiyon esaslı çekirdeklenme noktası (site) olarak davranır ve dolayısı ile tezin ilerleyen bölümlerinde detaylı olarak ele alındığı üzere elektroaktif özellik gösterir. Titanyum üzerinde soy metal oksit oluşturmaya yönelik çözelti uygulama yöntemleri düşük maliyetli olmakla birlikte, kaplama sayısına bağlı olarak işlem süresi 3–10 saat arasında değişmektedir. Bu uzun işlem süresi kontinü sistemler ile aşılmak zorunda ve çözelti uygulama adımında tabakaların homojenliğinin sağlanması elektrot ömrü açısından kritiktir.

Termal dekompozisyon yönteminde [1-63,70-73] soy metal içeren çözelti basit anorganik tuz formunda olduğundan dolayı, uygulamada özellikle mikro boyutta uygulama yüzeyi düzgün olmadığı koşullarda homojen dağılım gerçekleştirmek zaman zaman çok problemlere neden olmaktadır. Özellikle sivri noktalar üzerinde buharlaşmanın hızlı olmasına bağlı olarak bu alanlarda kötü yapışma özelliğine sahip kalın bir çekirdekleme gerçekleşirken daha düşük seviyelerde ince tabaka kalınlıkları gözlenmektedir. Bu dezavantajı gidermek için homojen dağılımı ve kurutma proses adımlarında çözelti içinde metal iyon hareketlerini dengeli dağıtmak üzere jelli yapılar elde edilir.

Sol-jel yöntemleri içinde son zamanlarda sıklıkla kullanılan Pechini yöntemi, genelde yüksek saflıkta dielektrik seramik malzemelerin üretiminde kullanılmak üzere geliştirilmiş bir yöntem olup [74], bu yöntemde [74-82], metal tuzları, etilen glikol ve sitrik asit karışımı içinde çözülerek, metalik iyonların homojen dağılabildiği bir polyester ağı oluşturulmakta ve elektrot kaplama işlemleri termal dekompozisyon yöntemiyle aynı işlem adımları ile uygulanır. Ancak elde edilen yüzey kalitesi ve tabaka özellikleri daha kolay kontrol edilebilir ve uygulama pratiği açısından da daha basittir. Benzer şekilde metal alkoksitli, asetil asentonatlı ve/veya farklı organik (etil selüloz, α-terpinol vb.) türevlerden hazırlanan sol-jeller ile kaplama uygulamaları da yapılmaktadır [83-93].

DSA® elektrotların üretiminde kullanılan diğer bir yöntem ise **Sprey- pirolizdir**. Bu yöntemde [94-100]; kaplama çözeltisinin elektrik akımıyla ısıtılmış bir metal altlık üzerine küçük damlacıklarla püskürtülmesi yoluyla yüzeyde dekompozisyon gerçekleştirilerek oksit film oluşturulur. Damlacıklar, küçük bir odacığın tabanına yerleştirilen piezoelektrik sarsıntılı atomizer yardımıyla üretilip hava ile taşınır. Damlacıklar titanyum tel yüzeyine bir nozül yardımıyla belirli hızlarla gönderilir. Sprey-piroliz cihazına yerleştirilen titanyum taban malzeme 2 W/cm^{-1} (Joule effect) ile ısıtılır. İşlem süresi 5 ile 30 dakika arasında değişmektedir. Ancak taban malzeme üzerinde yeterli dekompozisyonun sağlanması için malzeme, yüksek sıcaklıkta (370–400 °C) 24–48 saat süreyle termal dekompozisyon işlemine tabi tutulmaktadır.

Lazer kalsinasyon [101]; kaplama çözeltisinin titanyum yüzeyine boyama tekniğiyle uygulanmasından sonra 80–90 ºC de solventin buharlaşması lazer ışını geçirilerek sağlanmaktadır. Lazer demetinin gücü 15 W ve demet tarama hızı 35mm/s^{-1} olarak uygulanmaktadır. Bu işlem 10 kez tekrar edilmekte ve toplam işlem süresi 30 dakika sürmektedir. Reaktif darbeli lazer biriktirme yönteminde [102,103] ise, saf polikristalin hedef metal, dalga boyu 248 nm olan KrF excimer lazer ile oksijen basıncı altında altlık malzeme üzerine biriktilmektedir.

Hızlı termal dekompozisyon sisteminde [104,105] klorürlü çözeltilerden altlık malzeme üzerine oksit dekompozisyonu indüksiyon ısıtma ile sağlanmaktadır. Elektromanyetik ısıtma yüksek frekanslı bir sistemde 100–150 kHz aralığında (0.63-1.36 kW) 1 saniyelik periyotlar halinde uygulanarak gerçekleştirilmekte ve işlem süresi kaplama sayısına bağlı olarak 0.5-1 saat sürmektedir.

Kimyasal buhar biriktirme (**CVD**) yönteminde [106-109] metal ve/veya metal organik bileşiklerinin, uygun biriktirme basıncı (133-666 Pa) altında buharlaştırılması ve O_2-H_2O reaktif gaz karışımı yardımıyla 320-490 °C' ye ısıtılmış taban malzeme üzerine biriktirilmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir.

Reaktif radyo frekans magnetron sıçratma yönteminde [110-112], ısıtılmış titanyum yüzeyine metal oksit, hedef metalin radyo frekans (110 W) kullanılarak vakum altında oksijen ve argon gaz karışımı (% 25 O_2) yardımıyla sentezlenmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir. Benzer diğer sıçratma yönteminde ise radyo frekans yerine doğru akım kullanıldığı bilinmektedir [113-114].

Elektrokimyasal üretim yöntemleri [115-119], genellikle titanyum taban malzeme üzerine galvanostatik olarak sabit akım yoğunluğunda uygun çözeltilerden aktif metalin biriktirilmesi veya aktif metalin kendisi kullanılarak çevrimsel voltametri yöntemiyle, yüzeyde redüklenen metalin anodik olarak oksidasyonunu sağlanmak suretiyle geçekleştirilmektedir.

2.2 Uygun Taban Malzemesi Seçimi ve Önyüzey İşlemleri

Elektroaktif elektrotlar baz metalinin üzerine tekli veya çoklu soy metallerin oksitlerinin kaplanmasıyla üretilmektedir. Soy metallerin oksitleri, baz metalin (ve/veya oksidinin) üzerinde kolaylıkla aynı ağ yapısında oksit halinde büyüyebilmektedir. *d*-grubu geçiş elementlerinin bir çoğu (Ti, V, Cr, Mn, Mo, Nb, Tc, Ru, Rh, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt) ve geçiş elementi olmayan bir grup elementin stokiometrik olmayan (di)oksitleri (Pb, Sn, Ge, Te, Si) bu amaca uygundur ve bu metallerin oksitleri de genellikle taban malzemenin oksidine (TiO_2) benzer formda ve rutil yapısındadır. Bu oksitler aynı kristal yapıda olup çok yönlü /geniş iletkenlik özelliği sergilerler [4].

DSA® elektrotların üretiminde baz metal olarak IV-V B grubu geçiş metallerinin kullanılmasındaki en büyük sebeplerden biri, bu metallerin elektrokimyasal olarak anodik polarizasyon koşullarında farklı elektrolit bileşimlerinde kararlı olmalarıdır. Bu metaller (Ti, Ta, Zr, Nb, vb.) film-oluşturucu metaller [1,2,5] olup anodik polarizasyon altında yüzeyleri hızla oksitlenerek kararlı oksit film oluşturur [1,2] ve anodik polarizasyon koşullarında oluşan bu oksit yapısı, ana metalin daha fazla oksidasyonunu engelleyerek elektrodun boyutsal kararlılığını korurlar [7]. Bunun yanı sıra taban malzemenin oksidi, yüzeyde soy metal oksit ile beraber oluşturulduğunda, elektrokatalitik aktif tabakanın stabilize ve stokiyometrik olmayan karışık oksit (örneğin $Ti_{(1-n)}Me_nO_2$ veya TiO_2+MeO_2) olmasını sağlar ve bunun sonucu olarak da agresif çözeltilerde soy metal oksit tabakanın çözünmesini önlerlerken katalitik aktivitede herhangi bir kayba yol açmazlar [1,2,120].

Titanyum taban malzemesi haricinde çeşitli amaçlara yönelik farklı taban malzemeleri üzerine de aktif oksit biriktirilmiştir: volfram ve niyobyum [1], tantalyum ve zirkonyum [1,2,6,66], kurşun [121], Si [101,103,107,108], paslanmaz çelik [122,123] elektrotları bu başlık altında değerlendirmek olasıdır. Ancak bu tür elektrotlar, tez kapsamında ele alınmadığından detaylı olarak değerlendirmeye

alınmamıştır. Metal esaslı bu taban malzemelerine ilaveten camsı karbon, grafit [124-126] veya Fe_3O_4 gibi farklı elektrot malzemeleri de farklı uygulamalarda gerek endüstriyel gerek ise laboratuar boyutlu çalışmalarda kullanılmıştır.

DSA® anotların üretiminde alt matriks olarak titanyum seçilmesinin getirdiği önemli avantajlar vardır; ***(i)*** konstrüksiyon malzemesi olarak Ti, kompleks ve kullanılabilir formlara kolay şekillendirilebilir, ***(ii)*** pahalı olan soy metaller düşük miktarlarda kullanılsa bile elektrodun aktivasyonu sağlanabilir, ***(iii)*** Titanyum nispeten ucuz bir metaldir. Titanyum matriks üzerine metal oksitlerin kaplanmasıyla oluşturulan DSA® elektrotlar ağ yapısında, meş ve genleştirilmiş metal gibi formlarda üretilebilirler [127].

Anot taban malzemesi olarak seçilen titanyumun, oksidasyonu ile oluşan TiO_2 (rutil) diğer oksitlerle izomorf olup tetragonal simetri gösterir. Dolayısıyla diğer oksitler titanyum üzerine mükemmel tutunma ve adhezyon özellikleri kazanırlar. Ancak tutunmanın iyi olabilmesi için taban malzemenin sadece izomorf olması yeterli değildir ve dolayısıyla taban malzeme yüzeyine kimyasal dağlama (kaynar % 20 HCl, % 10 okzalik asit veya % 60 H_2SO_4 içinde) veya kumlama ile standart bir pürüzlülük kazandırılması gerekmektedir. Eğer yüzeyde anodik polarizasyonla başlangıç fazında oluşan TiO_2 ve biriktirilecek metal oksidin molar hacimleri (TiO_2/MeO_x) arasındaki fark çok büyükse ise yüzeye tutunma, metal oksitlerin yetersiz karışma göstermesine bağlı olarak, zayıf olmaktadır. Uygulamada TiO_2 ile MeO_2 arasında molar hacimlerin hemen hemen aynı olacağı bir karışım oksidinin oluşmasına yönelik koşullar oluşturulur [4]. Bu koşulların oluşturulması durumunda, titanyum altlık üzerinde oluşturulan soy metal oksit bazlı kaplamalar, polikristalin ve karışık metal oksit [$Ti_{(1-n)}Me_nO_2$] (**Me**: Ru, Ir vd.) yapıdadırlar. Bu yapı içinde altlık malzemeden gelen oksit ile çözeltiden kaplama + dekompozisyonla oluşturulan metal oksit (örneğin, RuO_2+TiO_2) katı çözelti halinde katalitik tabakada yer alır. Karışım oksidinin Bu tez kapsamında incelenen rutenyum ve iridyum oksit ile TiO_2'in kristalografik özellikleri aşağıda verilmiştir (Çizelge 2.1) [128].

Çizelge 2.1 : RuO_2, IrO_2 ve TiO_2'lerin kristalografik özellikleri.

Özellikler	TiO_2	RuO_2	IrO_2
Simetri grubu	$P4_{2/mnm}$	$P4_{2/mnm}$	$P4_{2/mnm}$
Kristal davranışı	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Kristal yapısı	Rutil	Rutil	Rutil
a_0	4.594 Å	4.490 Å	4.498 Å
c_0	2.958 Å	3.106 Å	3.154 Å
V	62.43 $Å^3$	62.62 $Å^3$	63.83 $Å^3$

Elektroaktif metal oksit kaplı elektrot üretiminde üretim süreçlerinde termal uygulamalar elektrot özellikleri ve elektrot ömrü açısından kritik öneme haizdir. Isıl uygulamalarda elde dilen elektrotların soğuma süreçlerinde baz metalle oksit kaplamanın termal genleşme katsayılarının arasındaki yüksek farklılık sonucu düzgün yüzey üzerinde kaplamaların kabuklar halinde soyulduğu ve çok pürüzlü olan yüzeylerdeki kaplamanın ise patladığı görülmüştür. Bunu önlemek ve elektrot stabilizasyonu sağlamak için baz metal ile kaplama arasına ince sermet tabaka kaplanması yapılan uygulamalar da mevcuttur. Baz metalin üzerine kaplanan sermet tabaka (TiO_2, Ta_2O_5, Nb_2O_5 vb.), altlık malzemeyle oksit film arasındaki termal genleşme katsayılarına bağlı direnci düşürerek elektrokatalitik aktif tabakanın soyulma/patlama gibi kayıplarını minimize etmektedir. Sermet tabakanın kompozisyonu altlık metal yüzeyine yakın olan bölgede yüksek Me/Oksit oranına, elektrokatalitik aktif tabakaya yakın bölgede ise düşük Me/Oksit oranına sahip olması istenir. Soymetal oksit uygulamasından önce titanyum üzerinde geçiş tabakası oluşturulacak ise valf metal tercih edilmelidir. Valf metal oksitlerin varlığı, katalitik yüzeyin baz metale adhezyonunu arttırarak stabilize olmasını sağlar ve kaplamanın stabilitesini ve bütünlüğünü geliştirir. Valf metal oksit, oksit katalizörle hem izomorf (eş şekilli) olmalı, hem bileşik oluşturabilmeli hem de altlık metalin oksidasyon ürünleriyle oksit oluşturabilmelidir [128].

2.3 Elektrokatalitik Aktif Tabaka Seçimi

Anot üzerinde termodinamik olarak 1.229 Voltta gerçekleşen suyun oksidasyon reaksiyonu, pratikte birçok metal veya metaloksit üzerinde kinetiksel engelli olduğundan reaksiyonun gerçekleşmesi ancak elektropozitif polarizasyonlarda

mümkün olmaktadır. Metal bir anot üzerinde anodik polarizasyon koşullarında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda Şekil 2.1 de şematik olarak gösterilmiştir. Oksijen depolarizasyonunun başladığı potansiyel değeri ve depolarizasyon eğrisinin eğimi bir elektrodun oksijen fazla voltajını belirler. Diğer bir ifade ile termodinamik potansiyel ile pratikte ölçülen potansiyel farkı, oksijen aşırı-voltajı olarak adlandırılır ve ampirik olarak Tafel denklemi (2.1) ile gösterilir [121]. Anodik koşullarda metal bir yüzeyde oluşan metal oksit tabakası, bir elektrottan beklenen en temel özelliklerden olan mekanik kararlılık ve uzun süreli stabilite koşullarını karşılamaktan, uzaktır. Diğer taraftan, her elektroliz işlemi başlangıcında, anot üzerinde metalik yapıdan başlanarak metal oksit tabaka oluşturulması pratik olarak anlamsızdır ve metalin çözünmesi durumunda elektrolit bileşiminde değişimler de yaşanacağından dolayı asla istenmez. Bu nedenle çözünmeyen anotlar üzerinde farklı yöntemler kullanılarak (bu tez kapsamında tercih edilen yöntem soy metal klorür tuzlarının termal dekompozisyonudur) kalıcı metaloksit tabakalar oluşturulur. Oluşturulan bu oksit tabakasından beklentiler, aşağıda verilen temel 8 koşulu sağlamasıdır:

(*i*) Yüksek iletkenlik,

(*ii*) Düşük maliyet,

(*iii*) Maliyeti minimumda tutabilecek ve düşük iletkenliğe sebep olan etkileri minimize edebilecek kadar ince aktif tabaka,

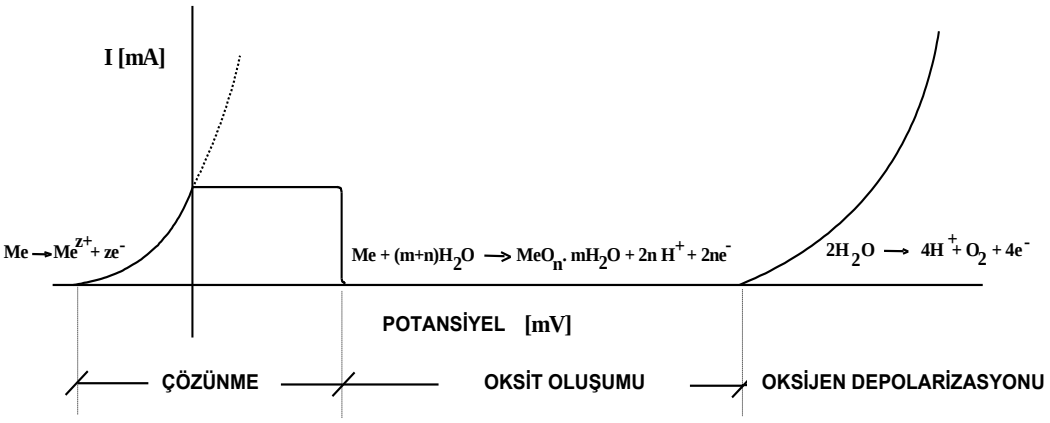
(*iv*) Hızlı, kolay ve ucuz bir üretim tekniği ile oluşturulabilmesi,

(*v*) Aktif tabakanın taban malzemeye iyi yapışma özelliği,

(*vi*) Taban malzeme ile kararlı katı çözelti oluşturması ve katı çözeltinin mümkün olduğunca ($Me_I Me_{II} O_x$) yapısında oluşması ve bu bileşimin yüzeye homojen dağılması,

(*vii*) Elektrolit bileşimine karşı kimyasal kararlılık,

(*viii*) Yüksek mekaniksel dayanım.



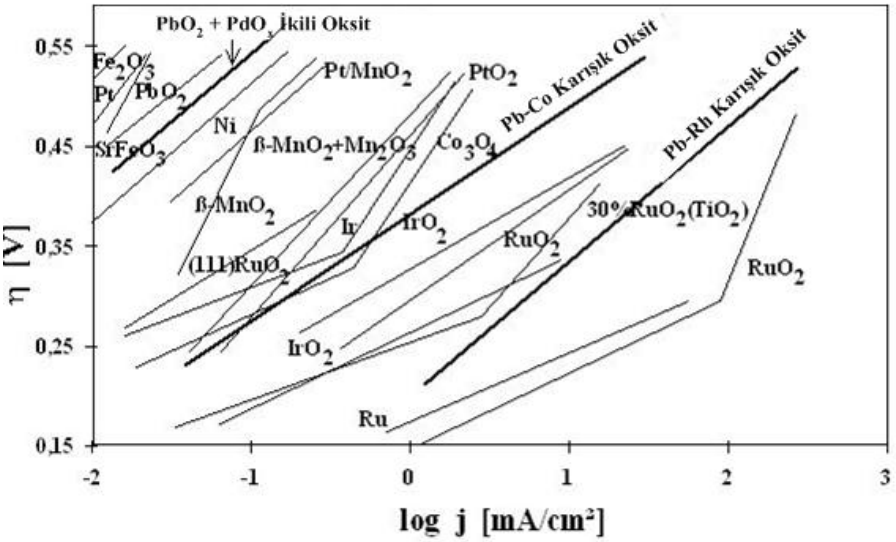
Şekil 2.1 : Çözünmeyen bir anot üzerinde, metalden oksijen deşarjına kadar gerçekleşen reaksiyonlar [121]**.**

$$\eta = a + b \log j \qquad \textbf{(2.1)}$$

b = Tafel eğimi ($b = 2.303 \times \frac{RT}{\alpha nF}$), a = Malzeme sabiti, η = Aşırı-voltaj, α = transfer katsayısı (0.5)

Karışık oksitlerin hazırlama prosedürüne ve kullanılan metal oksit türüne bağlı olarak öncelikle *a* değerinin azalmasına ve oksijen deşarjında reaksiyon mekanizmasının ve dolayısı ile *b* değerinin değişimine bağlı olarak da aşırı-voltaj değeri azaltılmaya çalışılır.

Temelde anot olarak kullanılacak bir metal üzerine kaplanması gereken metal oksidin elektroaktif olması ve üzerinde düşük fazla voltajlar sağlaması birincil hedef iken oksidin korozif ortama dayanıklılığının ve aşınma direncinin düşük olması ve bu yapıyı uzun süreli koruması istenilen özelliklerdir [121,127,129]. Aynı zamanda taban/oksit-film ara yüzeyinin, elektrokimyasal koşullar altında direnç kayıpları yaratmaması için aynı ağ yapısı göstermeleri ve oluşan ara yüzeyin olası oksit-film dökülmelerine karşın baz metali, korozif ortama karşı koruyabilir özellikte olması gerekmektedir. Bu koşulları en iyi sağlayan metal oksitler, soy metal oksitlerdir. Bu nedenle katalitik özellik gösteren soy metal oksit karışımları ile anot üzerine kaplama yapılması veya bu metallerin alaşımlarının kullanılması yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Aşağıda Şekil 2.2 de günümüzde kullanılan tipik bazı çözünmeyen elektrotlar karşılaştırmalı olarak verilmiştir [120,121].



Şekil 2.2 : Endüstriyel olarak kullanılan elektrot türlerine ait potansiyel-akım yoğunluğu eğrileri [120-121].

Temel olarak elektroaktif yapıda bir oksit oluşturmaya yönelik çalışmalar sonucunda endüstriyel olarak kullanılan elektrotlar ele alındığında çözünmeyen anotları kimyasal yapılarına göre farklı gruplar altında toplamak olasıdır bunlar [121];

- Metal Dioksit Elektrotlar (PbO_2, MnO_2, SnO_2 vd.)
- Spinel Oksit Elektrotlar (Co_3O_4, $NiCoO_4$ vd.)
- Perovskit Tipi Oksit Elektrotlar ($Pb_2Ru_2O_{7-y}$, Pb_2IrO_{7-y}, $LaCoO_3$ vd.)
- Diğer Oksit Elektrotlar (PtO_x, Rh_2O_3, Cr_2O_3, PdO_x, Ta_2O_5, Co_2O_3 vd.)
- DSA® Elektrotlar (RuO_2, IrO_2)

2.3.1 Metal dioksit elektrotlar

Metal dioksit elektrotlar içinde sülfatlı elektrolitlerde en yaygın olarak kullanılanı kurşun ve alaşımlarıdır. Kurşunun anodik oksidasyonu ile yüzeyde oluşan PbO_{2-x} tabakası tam stokiyometrik bir bileşik olmadığından dolayı iyi bir iletkendir ve anodik koşullarda büyümesi sınırlı olduğundan dolayı aynı zamanda alt tabaka malzemesi olan kurşunu da korur.

2.3.2 Spinel oksit elektrotlar

Elektrokataliz çalışmalarında oksit katalizörler olarak incelenen diğer bir yapı da spinel esaslı kompleks oksitlerdir. Spinel tipi oksitler yüksek aktiviteye, yeterli termodinamik kararlılığa sahip olup aynı zamanda ucuz ve kolay bulunabilirler.

Ancak düşük özgül yüzey ve diğer yapılara göre daha yüksek elektrik direncine sahip olduklarından, alkali çözeltilerdeki uygulamalarda kullanımlarında sınırlamalar vardır. Bu gruptaki oksit katalizörler elektroliz sistemlerinden daha çok pil ve yakıt hücrelerinde kullanılmak amacıyla geliştirilmiştir [4]. Spinel tipi oksit yapısı $\mathbf{A[B_2]X_4}$ şeklinde formüle edilebilir ve X anyonu VIA grubu (O, S, Se) veya VIIA grubu (F, Cl,veya Br) olabilir [130].

Spinel yapıları hazırlamada pek çok yöntem kullanılabilir olmasına rağmen, en çok tercih edilen metal oksitlerin başlangıç bileşiği olarak kullanıldığı seramik tekniklerdir. Bu yöntemde oksit karışımları pulverize edildikten sonra uzun süreli yüksek sıcaklıkta kalsinasyona (1000–1300 °C) tabi tutulurlar. İşlem esnasında numunenin yüzey alanı azaldığından bunların katalizör olarak kullanılması zor ve hatta bazı durumlarda imkansızdır. İkinci bir yöntem, uygun metalin nitrat çözeltilerinin buharlaştırılarak yüzeyde tuz olarak biriktirilmesi ve elde edilen karışımın dekompozisyonu şeklindedir [83,131,132]. Bu metotta kalsinasyon sıcaklığı 300–400 °C'ye düşürülebilmektedir. Üçüncü bir yöntem ise uygun metalin hidroksit ve okzalatlarının birlikte çöktürülmesi ve ardından bu çökeltilerin termal dekompozisyonudur. Bu yöntemde önemli olan çöktürme safhasında hidroksitlerin veya tuzların homojen olarak karıştırılmasıdır. Son iki metot karbon altlık üzerine Co_3O_4, $NiCo_2O_4$ ve Mn_2CoO_4 gibi katalizörlerin hazırlanmasında en uygun olan yöntemlerdir [4,120].

2.3.3 Perovskit türü oksit elektrotlar

Elektrokataliz çalışmaları sonucu elektrot malzemesi olarak metalik veya yarı iletken özelliklere sahip düşük dirençli perovskit oksitler geliştirilmiştir. $\mathbf{AXO_3}$ kimyasal formülüne sahip ilk perovskit oksit çalışması ($La_{1-x}Sr_xCoO_3$) 1970 yılında Meadowcroft tarafından bildirilmiştir [4,120]. **A**; seryum (Ce), kalsiyum (Ca), sodyum (Na), stronsiyum (Sr), kurşun (Pb) ve/veya çeşitli nadir toprak metalleri olabilir.

Perovskit oksitler genelde metal tuzlarının uygun bir karışımının termal dekompozisyonu veya metalik oksitlerin katı hal reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Elektrotlar hazırlanırken oksitler sinterlenir veya uygun bir bağlayıcı (örneğin, politetrafloroetilen) ile preslenir [4]. Perovskit türü oksit seramikler sensörler, katalizörler ve yakıt pillerinde elektrot olarak kullanılırlar [133-137]. Karışık oksitli

iletken elektrotların yüksek sıcaklık katı-oksit yakıt hücrelerinde (SOFC) kullanılması ile önemli avantajlar sağlanır [135-137].

2.3.4 DSA® elektrotlar

İletken, elektroaktif oksit elektrotların bulunmasından önce klorürlü elektrolitlerde ve Klor-Alkali hücrelerinde grafit elektrotlar kullanılmıştır. Anodik reaksiyon sonucu oluşan klor deşarjında grafit elektroaktif özellik göstermez ve yüksek fazla voltaj değerine sahiptir. Bunun yanı sıra grafit, anodik reaksiyon esnasında oluşan ve Cl_2 gazı içinde yer alan O_2'nin etkisiyle oksit oluşturarak (CO, CO_2) tükenir ve elektrotun kararlılığını ifade eden ΔV_t değerinin artmasına sebep olur. Malzemenin tüketimi ile elektrotlar-arası mesafenin artışına bağlı olarak ΔV_Ω ($I \times R$) kaybı artar. Bu durumu ortadan kaldırmak üzere sürdürülen araştırmalar sonucunda daha iyi katalitik özelliklere (düşük fazla-voltaj özelliği) ve kararlılığa (ΔV_t) sahip malzeme ve bugünkü bilinen adıyla DSA®, yani boyutsal kararlı metal oksit kaplı elektrotlar geliştirilmiştir [127].

Klor içeren çözeltilerde çözünmeyen anot olarak kullanılması düşünülen ilk metal olan titanyum, elektrolit içerisinde anodik olarak yüklendiğinde yüzeyinde oluşan yalıtkan titanyum dioksit tabakası sebebiyle akım geçirmediğinden dolayı, inert ve elektrik ileten platin veya PGM-oksitler bir film oluşturacak bir kimyasalla kaplanmalıdır [138]. Metal kaplı titanyum elektrotlar aktif fakat klor-alkali hücrelerde kararlı olmadığından dolayı uygun malzemelerin termal dekompozisyonu sonucu oksit kaplı titanyum elektrotlar geliştirilmiş ve DSA® adıyla patentlenmiştir. Patentle korunan bu özel isim, daha sonra elektroaktif özellik gösteren ve titanyum üzerine soy metal oksit kaplanarak üretilmiş elektrot grubu için genel isim olarak ve DSA® kısaltması ile kullanıla gelmiştir [1,120,127].

Elektroliz sistemlerinde büyük oranlardaki enerji kaybı anot reaksiyonuna (oksijen fazla voltajı) bağlıdır. Suyun anodik oksidasyonu için en iyi elektrokatalizörler, platin grubu metallerin oksitleridir. Bunlar haricindeki birçok metal de oksijen gelişim reaksiyonu açısından elektroaktiftir. Ancak, bu metallerin yapısı, oksijene olan büyük afiniteleri ve farklı oksidasyon seviyelerine sahip olmaları ve anodik oksidasyon koşullarında sergiledikleri özellikler farklı parametrelere bağlı olarak daha karışıktır ve bu yüzden prensip olarak DSA® anotların üretiminde tercih edilmezler [4].

Doğaları gereği metal oksitlerin yarı iletken olduğuna inanılır. Bu özellik nedeni ile metalik bir bileşen ilavesinde bu tür oksitlerin iletkenlikleri artmalıdır. Bilindiği üzere soy metal oksitler, nonstokiyometrik yapıları nedeniyle iletkenlik açısından metallere benzer özellik gösterirler veya ilave edildikleri oksit yapısına bu özelliği kazandırırlar. Aktifleştirilmiş tabakanın (titanyum altlık üzerinde oluşan TiO_2 + MeO_x tabakası) oluşturulmasında bu prensipten yararlanılır ve bu tabakanın yüksek iletkenliğe sahip olması, DSA® elektrotların performansı açısından temel kullanılma sebeplerinden biridir [120].

Titanyum üzerine kaplanan soy metal oksitler, yüzeyde stokiyometrik olmayan bir yapının oluşmasını sağlarlar. Bu oksitlerin, korozif ortamlarda ve anodik polarizasyon altında nispeten stabil kalmaları beklenmesine karşın, uygulamada anodik polarizasyon altında zamana bağlı olarak özelliklerini tam olarak koruyamadıkları ve yüzeylerindeki aşırı voltajların oksit yapısının stokiyometrik oksit oluşturmasına bağlı olarak çok yavaş da olsa arttığı bilinmektedir.

Oksitlerin yüzeyindeki elektrokatalitik aktivite, oksidin oksijen deşarj reaksiyonu esnasında bir üst değerlikli labil okside yükseltgenip tekrar alt değerlikli okside indirgenmesi esnasında çıkan elektronlar üzerinden sağlanmaktadır. Soy olmayan metaller farklı oksidasyon kademeleri içermelerine rağmen yükseltgenme-indirgenme döngüleri yoktur. Bunlar oksit faz üzerinde bir üst değerlikli oksitlerini aynı anda oluştururlar. Bu da oksijenin oksit film içerisine penetrasyonu ile olmaktadır. Bu noktada, çoklu oksidasyon kademesine sahip oksit filmler, agresif koşullara aynı direnci gösterememekte ve galvanostatik çalışma koşullarında anodik aşırı voltaj çok yüksek olmaktadır. Bundan dolayı oksit film yüzeyinde bölgesel korozyon başlayarak elektrot ömrü azalmaktadır. Yüksek değerlikli oksitler, labil özellik taşımadıkları zaman ise yüzeyde stokiyometrik oksitlerden oluşan alan miktarı artarken reaksiyonun gerçekleştiği aktif alan azaldığından dolayı da elektroliz süresine bağlı olarak elektrodun elektroaktivitesinde azalma meydana gelir.

Titanyum üzerine soy metal oksit kaplanmasının getirdiği en büyük avantaj elektrodun, elektrokatalitik aktivitesinin asidik ve bazik çözeltilerde artması ve soy olmayan metal oksit kaplamalara göre korozif ortamda daha stabil kalabilmeleridir. Teknik ve elektrokimyasal açıdan, soy metal oksitler birçok agresif ortam koşullarına dayanıklıdırlar. Bu dayanıklılık, uygun bir valf metal oksit yardımıyla pekiştirilebilmektedir.

Temelde titanyum üzerine kaplanması gereken metal oksidin elektroaktif olması ve üzerinde düşük fazla voltajlar sağlaması birincil hedef iken oksidin korozif ortama dayanıklılığının ve aşınma direncinin düşük olması ve bu yapıyı uzun süreli koruması istenilen özelliklerdir.

Literatürde gerek endüstriyel ölçekli gerekse laboratuvar koşullarında birçok elektroaktif kaplama bileşimi çalışılmıştır. Çizelge 2.2'de mevcut literatürde tespit edilen ve titanyum altlık üzerine biriktirilmek suretiyle oluşturulan ve suyun anodik oksidasyonunda kullanılan ve bu tez kapsamında da incelenen rutenyum ve iridyum oksitleri içeren elektroaktif elektrotlara ait örnekler ve bunların kullanım amaçları verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Rutenyum ve iridyum esaslı farklı DSA® elektrotların genel kullanım alanları.

Aktif Bileşen	Kullanım Alanı	Kaynak
RuO_2 RuO_2-TiO_2 RuO_2-SnO_2 RuO_2-Co_3O_4 RuO_2-TiO_2-SnO_2 RuO_2-PbO_2-TiO_2 RuO_2-Ta_2O_5 RuO_2-Nb_2O_5 RuO_2-MnO_2	Klor-alkali endüstirisi Metal klorürlerin elektrolizi Sulu ve susuz ortamlarda katodik koruma Galvanik endüstrisi Elektrokimyasal kapasitör Su elektrolizi Cl_2, O_2 üreten anodik reaksiyonlar Metal geri kazanım (Zn, Cu) Elektroşekillendirme pH elektrodu Organik bileşenlerin dekompozisyonu Atık su saflaştırma Elektronik endüstrisi (entegre devrelerin metalizasyonu, katı hal sensörleri, hibrit ve dinamik kapasitörler, MOS (metal/oksit/yarı iletken)	[1]-[3],[5]-[6], [10]-[19], [22], [24], [43], [50]-[53], [62]-[67], [71],[73], [75]-[79], [83]-[87], [94]-[98], [101], [106]-[108], [110]-[117], [122]-[126], [138]-[154]
IrO_2 IrO_2-TiO_2 IrO_2-Ta_2O_5 IrO_2-MnO_2 IrO_2-Ta_2O_5-MnO_2 IrO_2-SnO_2 IrO_2-Ta_2O_5-SnO_2 IrO_2-Nb_2O_5 IrO_2-La_2O_3 RhO_x-IrO_2 IrO_2-PtO_2-TiO_2	Klor-alkali endüstirisi Metal klorürlerin elektrolizi, Katodik koruma, Elektrokimyasal ozon üretimi Galvanik endüstrisi Su elektrolizi Cl_2, O_2 üreten anodik reaksiyonlar Metal geri kazanım (Cu) Organik bileşenlerin dekompozisyonu Atık su saflaştırma Elektroflotasyon	[2]-[3],[5], [7], [9], [16]-[17], [22]-[49], [54], [57]-[61], [68]-[70], [72], [80]-[81], [93],[100],[102]-[105], [109],[118],[147]-[149], [155]-[156]

Çizelge 2.2 : (devam) Rutenyum ve iridyum esaslı farklı DSA® elektrotların genel kullanım alanları.

Aktif Bileşen	Kullanım Alanı	Kaynak
IrO_2-RuO_2 IrO_2-RuO_2-TiO_2 IrO_2-RuO_2-SnO_2	Klor-alkali endüstirisi Su elektrolizi Sodyum klorat üretimi Cl_2, O_2 üreten anodik reaksiyonlar Organik bileşenlerin dekompozisyonu Atık su ve içme suyu saflaştırma Fenol oksidasyonu	[8], [20]-[21],[24] [25], [55]-[56], [82], [87]-[92], [100], [140]

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen kaplamalarda, RuO_2 ve IrO_2 gibi soy metal oksitlerin karma valans enerji seviyeleri sebebiyle yüksek elektronik iletkenliğe sahip olmaları, klorür ve diğer asidik çözeltilerde anodik polarizasyon koşullarında dahi stabil olmaları ve titanyum altlık malzeme ile ideale yakın karışık oksit oluşturabilmeleri bu oksitlerin kaplamalarda tercih edilmesinin temel nedenlerindendir.

3. ELEKTROAKTİF ELEKTROTLAR ÜZERİNDE OKSİJEN DEŞARJI

Bu bölümde, elektroaktif elektrotlar üzerinde oksijen gelişimi ve oksijen deşarjında günümüze kadar önerilen reaksiyon mekanizmaları ile ilgili genel bilgiler verilmiştir.

3.1 Oksijen Deşarjı ve Mekanizması

Elektrokimyasal proseslerde, asidik ortamda aktif oksit elektrotlar üzerinde gerçekleşen reaksiyon;

$$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad E_0 = 1.229 \text{ V } (25\ °C) \qquad \textbf{(3.1)}$$

şeklindedir. Gerçekte bu reaksiyon tek adımlı olmayıp, anot malzemesinin yüzey özellikleri ile elektrokimyasal davranışına ve de bu iki davranışın korelasyonuna bağlı olarak çok adımlı reaksiyonlar zinciri şeklinde ilerlemektedir. Literatürde yapılan çalışmaların çoğu, teorik değeri 1.229 V ve/veya bu değere en yakın olan E_0 değerine sahip anot malzemesi arayışı üzerinedir. Buradan hareketle bu tez çalışmasında ideal E_0 değerine ulaşmak için çeşitli yöntemlerle elektroaktif elektrot üretimi gerçekleştirilmiştir.

Asidik ortamda aktif oksit elektrot üzerinde oksijen deşarjına yönelik bugüne kadar yapılan ve kabul gören üç farklı mekanizma hipotezi mevcuttur [120]:

Elektrokimyasal oksit yolu,

$$S + H_2O \rightarrow S - OH_{ads} + H^+ + e^- \qquad \textbf{(3.2)}$$

$$S - OH_{ads} \rightarrow S - O_{ads} + H^+ + e^- \qquad \textbf{(3.3)}$$

$$2S - O_{ads} \rightarrow 2S + O_2 \qquad \textbf{(3.4)}$$

Oksit yolu,

$$2S + 2H_2O \rightarrow 2S - OH_{ads} + 2H^+ + 2e^- \qquad \textbf{(3.2)}$$

$$2S - OH_{ads} \rightarrow S - O_{ads} + S + H_2O \qquad \textbf{(3.5)}$$

$$2S - O_{ads} \rightarrow 2S + O_2 \qquad \textbf{(3.4)}$$

Krasil'shchikov yolu,

$$S + H_2O \rightarrow S - OH_{ads} + H^+ + e^- \quad \textbf{(3.2)}$$

$$S - OH_{ads} \rightarrow S - O^- + H^+ \quad \textbf{(3.6)}$$

$$S - O^- \rightarrow S - O_{ads} + e^- \quad \textbf{(3.7)}$$

$$2S - O_{ads} \rightarrow 2S + O_2 \quad \textbf{(3.4)}$$

Burada S oksit yüzeydeki aktif noktacık, $S - OH_{ads}$ ve $S - O_{ads}$ ise adsorpsiyon ara ürünlerini temsil etmektedir. Elektrokimyasal oksit yolu mekanizmasında, hız belirleyici adımın Reaksiyon 3.2 olması halinde Tafel eğimi 120 mV/dec [38,43,79] Reaksiyon 3.3 olması durumunda 40 mV/dec [38,79,139] ve Reaksiyon 3.4 olması durumunda ise 30 mV/dec olduğu bildirilmiştir [43,79,120]. Hız belirleyici adımın hangisi olduğu ise oksit tabaka bileşimine bağlı olarak meydana gelen ara ürünlerin adsorbsiyonuna kuvvetle bağlıdır.

Boyutsal kararlı oksit elektrotlar üzerinde O_2 gelişim reakisyonu (OGR) literatüre oldukça fazla çalışmalar kazandırmıştır. Guerrini ve Trasatti [139], oksit film üzerindeki RuO_2 kristallerinin tane boyutunun büyümesi durumunda Tafel eğiminin (*b*) 60 mV/dec'a yükseldiğini ve bu değerin RuO_2 tek kristallerde gözlendiğini bildirmişlerdir. Hu ve arkadaşları [38], yukarda önerilen mekanizmanın (Elektrokimyasal oksit yolu), düşük akım yoğunluklarında bulunan farklı *b* değerlerini (örneğin; 59 mV/dec) desteklemediğini dolayısıyla reaksiyon mekanizmasının geliştirilmesi gerektiğini ifade etmişlerdir: Eğer Reaksiyon 3.2'in iki alt reaksiyondan oluştuğu kabul edilirse [38];

$$S + H_2O \rightarrow S - OH^*_{ads} + H^+ + e^- \quad \textbf{(3.2')}$$

$$S - OH^*_{ads} \rightarrow S - OH_{ads} \quad \textbf{(3.2'')}$$

$S - OH^*_{ads}$ ve $S - OH_{ads}$ aynı kimyasal yapıya sahip olup farklı enerji seviyelerinde olan ara ürünlerdir. Ye ve arkadaşları [44], iridyum oksit bazlı elektrot yüzeyinde, düşük akım yoğunluklarında OGR'nun tamamen (3.2') numaralı reaksiyon ile kontrol edildiğini ve yüksek akım yoğunluklarında hız belirleyici adımın değişerek Reaksiyon 3.2 olduğunu ve bu durumda elde edilen Tafel eğimlerinin 125-135 mV/dec aralığına yükseldiğini belirtmişlerdir. Pauli ve Trasatti [45], ~60 mV/dec

değerindeki Tafel eğimlerinin suyun deşarjı (3.2') ile ilgili olduğunu belirtmişler ve bir sonraki adımın yüzey ara ürünlerinin kimyasal reaksiyonu (3.2") uyarınca gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Krasil'shchikov ise düşük akım yoğunluklarında gözlenen 59 mV/dec değerindeki Tafel eğiminin, Reaksiyon 3.3 de verilen mekanizmada gerçekleşen alt reaksiyonlar sonucu oluştuğunu söylemiş ve reaksiyonun ancak hidrate fazın disosiasyonunu (Reaksiyon 3.6) takiben yükseltgenen fazın bir sonraki reaksiyonda elektron transferi gerçekleştirmesiyle (Reaksiyon 3.7) 59 mV/dec değerinin elde edilebileceğini ifade etmiştir:

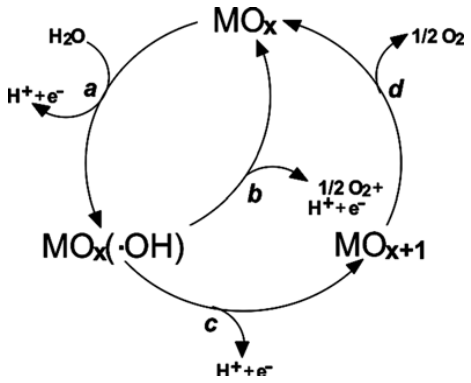
$$S-OH_{ads} \rightarrow S-O_{ads} + H^{+} + e^{-} \qquad \textbf{(3.3)}$$

$$S-OH_{ads} \rightarrow S-O^{-} + H^{+} \qquad \textbf{(3.6)}$$

$$S-O^{-} \rightarrow S-O_{ads} + e^{-} \qquad \textbf{(3.7)}$$

Bu durumda Reaksiyon 3.6 ve 3.7 aslında elektrokimyasal oksit yolu mekanizmasında önerilen Reaksiyon 3.3'ün alt reaksiyonlarıdır. Ancak 3.6 da verilen asit-baz disosiasyonun, incelenen pH aralıklarında çok hızlı gerçekleşmesi gerektiğini belirten Pauli ve Trasatti [45], bu durumun gerçekleşme ihtimalinin düşük olduğunu çünkü polarize edilen oksit elektrotların asit pzc (point of zero charge) değerlerinin oldukça düşük (örneğin; IrO_2 asit pzc; < 0.3) olduğunu söylemişlerdir.

Metal oksit elektrotlar üzerinde asidik koşullarda gerçekleşen oksijen gelişim reaksiyonu (OGR), Fierro ve arkadaşları [72] tarafından önerilen mekanizma uyarınca, iki paralel reaksiyon yolu ile (kimyasal ve elektrokimyasal) geliştiğini ve toplam reaksiyon serisinin aşağıda verilen şematik gösterimde (Şekil 3.1) sembolize edilebildiğini söylemişlerdir.



Şekil 3.1 : İletken metal oksit elektrotlar üzerinde OGR [72].

Metal oksit (MO_x) yüzeyinde ilk gerçekleşen reaksiyon, su moleküllerinin deşarjı ve adsorbe hidroksil radikallerinin oluşumudur (Şekil 3.1 a, Reaksiyon 3.8):

$$MO_x + H_2O \rightarrow MO_x\left(^{\bullet}OH\right) + H^+ + e^- \quad \textbf{(3.8)}$$

Bir sonraki adım, metal oksit anot ile oluşan bu hidroksil radikalleri arasındaki etkileşimin doğasına bağlıdır. Burada iki sınırlayıcı durum söz konusudur: oksijen gelişimi, fiziksel adsorbe hidroksil radikalleri ve kimyasal adsorbe ara ürünleri üzerinden gerçekleşebilir. Fiziksel adsorbe radikalleri, elektrokimyasal olarak oksijene parçalandıklarında, ara ürün olarak hidrojen peroksit içerirler (Şekil 3.1 b, Reaksiyon 3.9):

$$MO_x\left(^{\bullet}OH\right) \rightarrow MO_x + H^+ + 1/2\,O_2 \quad \textbf{(3.9)}$$

Diğer durumda, kimyasal adsorbe hidroksil radikalleri oksit yüzey ile etkileşime girerek oksidi bir üst değerlikli oksit haline dönüştürür (Şekil 3.1 c, Reaksiyon 3.10):

$$MO_x\left(^{\bullet}OH\right) \rightarrow MO_{x+1} + H^+ + e^- \quad \textbf{(3.10)}$$

Son adımda, yüksek değerlikli oksit, elektroliz koşullarında kararlılık alanına sahip olmadığından (labil) bir alt oksidasyon kademesine redüklenerek düşük değerlikli stabil okside dönüşümü ve bu esnada oksijen gelişimi yer almaktadır (Şekil 3.1 d, Reaksiyon 3.11):

$$MO_{x+1} \rightarrow MO_x + 1/2\,O_2 \quad \textbf{(3.11)}$$

Elektroaktif metal oksit üzerinde oksijen deşarjının, oksit tabakada tersinir redoks reaksiyon geçişleriyle yer almakta olduğunu [120] belirten Trasatti ise genel reaksiyon denklemini,

$$MO_x\left(OH\right)_y + \delta H^+ + \delta e^- \leftrightarrow MO_{x-\delta}\left(OH\right)_{y+\delta} \quad \textbf{(3.12)}$$

olarak (δ = 0–2) ifade etmiştir. Wen ve Hu [55], Tafel eğimlerindeki değişimin 3 ana sebepten oluştuğunu belirtmişlerdir; (*i*) gaz baloncuk etkisi ve por kapanması, (*ii*) yüksek oksidasyon ürünü aktif yüzey oksi-katyonlarına doymuşluk (Ru(VIII) gibi), (*iii*) mekanizmada değişim. Asidik çözeltilerde hız belirleyici adımın;

$$MO_{x-\delta}\left(OH\right)_{y+\delta} \rightarrow MO_x\left(OH\right)_y + \delta H^+ + \delta e^- \quad \textbf{(3.13)}$$

(δ = 1 veya 2) ve yüksek aşırı-voltajlarda ise hız belirleyici adımın;

$$2MO_x(OH)_y + \delta H_2O \rightarrow 2MO_{x-\delta}(OH)_{y+\delta} + \delta/2O_2 \quad \textbf{(3.14)}$$

olduğunu belirtmişlerdir.

Zanta ve arkadaşları [17], sulu çözeltilerde (çözelti pH değerine bağlı olarak) oksit elektrotların yüzeyinin tamamen OH^- gruplarıyla kaplandığını ve bunların dissosiye olarak yüklenmiş yüzey noktacıkları oluşturduğunu söylemişlerdir. Araştırmacılar bu yüzeysel noktacıklarının ortamdaki OH^- veya H^+ ile reaksiyona girerek $MO_x(OH)_y$ hidrate bileşiklerini oluşturduklarını belirtmişlerdir. Noktacık bileşiminin, latisde yer alan metalin koordinasyon kapasitesi ve çözelti pH değeri ile yönetildiğini söyleyen araştırmacılar, elektrot mekanizmasına iştirak eden elektroaktif noktacıkların aslında $MO_x(OH)_y$ bileşikleri olduğunu ve elektrot polarizasyonu süresince bu bileşiklerin çözelti ile proton değişimi içeren mekanizma uyarınca oksitlenip redüklendiğini ifade etmişlerdir (Reaksiyon 3.12). Roginskaya ve Morozova [43], genelikle düşük dekompozisyon sıcaklıklarında (örneğin; 450°C) oluşturulan rutenyum oksit elektrot kaplamalarının %70 oranında rutil yapıda kristalin faz içerirken geri kalanının $RuO(OH)_2$ olarak tanımlanan amorf hidrate rutenyum oksit olduğunu belirtmişlerdir. Long [158] ve Ramani [124], rutil yapıda kristalin RuO_2'nin *d*-bandı iletkenliği olduğundan düşük spesifik kapasitans özellikleri gösterdiklerini ve yüksek elektrokimyasal tersinirlik ile yüksek spesifik kapasitansın amorf $RuO_x.nH_2O$ ile sağlandığını belirtmişlerdir. Dolayısıyla Reaksiyon 3.12' nin ancak sulu rutenyum oksit bileşiği olması halinde tersinirliğinin söz konusu olması durumunda anlamlı olduğu ve Reaksiyon 3.12 de verilen reaksiyon uyarınca RuO_xH_y yüzey bölgeleri, temas çözeltisiyle eşzamanlı proton değişimi ile tersinir olarak oksitlenip redüklenebilir durumda olduğunu söylemek mümkündür [128]. Bunun anlamı oksidin bir üst değerlikli labil okside yükseltgenip tekrar alt değerlikli okside indirgenmesi döngüsünün elektroaktiviteyi sağlayan ana mekanizma olduğudur [121]. Bu doğrultuda Timur [121] tarafından geliştirilen hipotez, yukarda bahsedilen mekanizmayı destekleyen bir açılım içermektedir:

$$MO_x + (y-x)H_2O \leftrightarrow MO_y + 2(y-x)H^+ + 2(y-x)e^- \qquad (y > x) \quad \textbf{(3.15)}$$

$$MO_y \rightarrow MO_x + O_{ad} \quad \textbf{(3.16)}$$

$$O_{ad} + O_{ad} \rightarrow O_2 \uparrow \quad \textbf{(3.17)}$$

Araştırmacı, yukarda verilen reaksiyonların en az iki paralel reaksiyonda ve bu reaksiyonların ise tipik kimyasal reaksiyon ve labiliteye bağlı kendiliğinden redüksiyona ait olduğunu ileri sürmektedir. Bu 2 farklı reaksiyon mekanizmasının etkinliği sonucu oksijen deşarjının gerçekleştiğini (Reaksiyon 3.16 da oluşan MO_y ara ürünün labil olması koşulu ile), başka bir deyişle, farklı en az iki aktif nokta üstünde aynı reaksiyonların gerçekleştiği ve son adım ürünü olan O_{ad}' ın (oksijen ad atom) en az iki paralel reaksiyon sonucu oluşup oksijen deşarjına olanak tanıdığını belirtmiştir [121]. Bu durumda 1 mol O_2 depolarizasyonunda gerekli elektron transferi minimum 2 e^- dur ve 1 mol H_2O nun oksidasyonu için ise 1 e^- gereklidir (örneğin, y = 3 ve x = 2). RuO_2 kaplamalar üzerinde bahsi geçen mekanizmayı örneklemek gerekirse;

$$RuO_2 + H_2O \leftrightarrow RuO_3 + 2H^+ + 2e^- \quad (y > x) \qquad \textbf{(3.15')}$$

$$RuO_3 \rightarrow RuO_2 + O_{ad} \qquad \textbf{(3.16')}$$

$$O_{ad} + O_{ad} \rightarrow O_2 \uparrow \qquad \textbf{(3.17')}$$

Reaksiyon 3.15' de oluşan RuO_3 ara ürünü, termodinamik olarak stabil olmayıp polarizasyon koşulları altında bir alt değerlikli okside kendiliğinden redüklenmekte, bu esnada da oksijen gaz deşarjına olanak tanımaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Termal dekompozisyon ve sol-jel yöntemiyle klorürlü soy metal içeren çözeltilerden titanyum altlık malzemesi üzerine 400–450–500º C gibi farklı parçalanma sıcaklıkları kullanılarak gerçekleştirilen soy metal oksit kaplamalı elektrotlar, elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesi için farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak test edilmiştir. Elektrotların ön hazırlanma koşulları, soy metal oksit kaplama koşulları, kullanılan çözeltilerin hazırlanması ve elektrokimyasal karakterizasyon aşamaları ve elde edilen elektrotların test koşulları aşağıda detaylı olarak verilmiştir.

4.1 Kaplama Çözeltileri

Titanyum üzerine RuO_2, IrO_2 ve RuO_2-IrO_2 aktif oksit kaplamaları oluşturmak üzere, kullanılan kaplama çözeltileri farklı iki yöntem baz alınarak stok çözelti halinde oluşturulmuştur.

Termal dekompozisyon yönteminde, çözelti aktif metal konsantrasyonu 0.25 M olacak şekilde $RuCl_3.xH_2O$ ve $IrCl_4.yH_2O$, tuzlarının HCl (%10 v/v) ve izopropil alkollü ortamda çözülmesi ile kaplama çözeltileri elde edilmiştir.

Sol-jel yönteminde ise sitrik asit, etilen glikol içerisinde 60 °C de karıştırılarak çözülmüş ve çözeltinin sıcaklığı 90 °C ye getirildikten sonra çözelti HCl ile asitlendirilmiştir. Karışım solvent içerisine metal klorür tuzları ilave edilerek 2 saat süreyle karıştırılmış ve sonuç çözelti izopropil alkolle seyreltilmiştir. Herbir metal klorür tuzu için ayrı stok çözeltiler hazırlanmış ve toplam metal konsantrasyonu 0.25 M da sabit tutulmuştur.

4.2 Elektrotlara Uygulanan Ön İşlemler

Titanyum altlık malzeme 90 °C de saf HNO_3 içerisinde 1 saat süreyle yüzey temizleme ve yağ alma işlemine tabi tutularak yüzeyindeki kirliliklerden arındırıldıktan sonra yüzeyde makro boyuttaki kesim çapakları, çizikler ve aynı

zamanda yüzey oksitlerini gidermek amacıyla $HF:HNO_3:H_2O$ (1:1:10) çözeltisinde kimyasal dağlama işlemine tabi tutulmuştur. Dağlama işlemini takiben elektrotlar, saf suyla yıkandıktan sonra oksit tabakasının büyümesini yavaşlatmak için deney başlangıcına kadar etanolde bekletilmiştir.

Kaplamalar uygulanmadan önce yüzey alanını arttırmaya ve her elektrot yüzeyinde tekrarlanabilir yüzey pürüzlülüğü elde etmeye yönelik olarak, altlık malzemenin kumlanması 100 µm çapında alümina grid kullanılarak yapılmıştır. Bu işlemden sonra titanyum, önce saf suyla yıkanmış daha sonra asetonda 15 dakika süreyle ultrasonik olarak temizlenmiştir. Titanyumlar kurutulduktan sonra kaynayan 3 M HCl çözeltisinde geri akışlı bir sistemde 30 dakika süreyle dağlama işlemine tabi tutulmuş, saf suyla yıkandıktan sonra İPA ile durulanmış ve kurutulmuştur.

4.3 Kaplama İşlemi

Kaplama çözeltileri matriks metal yüzeyine bir daldırma ünitesi yardımıyla sabit hızda (20 mm/dak) uygulandıktan sonra, konveyörlü tünel fırında çözücülerin buharlaştırılması ve ön kurutma gerçekleştirilmiştir. Okside parçalama işlemi ise laboratuar tipi bir kül fırınında (max. 1300 ± 2 ^{o}C) 10 dakika süreyle, 400–450–500 °C de gerçekleştirilmiştir. Son kat kaplama, belirlenen sıcaklıkta 1 saat süreyle fırında bekletilerek dekompozisyon işleminin azami gerçekleştirilmesi sağlanmıştır. Deneysel değişken olarak sabit deneysel koşullarda (daldırma yöntemi) farklı sıcaklık ve farklı sayıda kaplama gerçekleştirilerek her bir kaplamadan sonra oluşturulan elektrotlar, elektrokimyasal olarak karakterize edilip birbirleriyle ve literatürde benzer özellikte gerçekleştirilmiş çalışma sonuçları ile kıyaslanmıştır.

4.4 Elektrokimyasal Test

Elektrokimyasal testlerde; deneye başlamadan önce azot gazıyla çözünmüş oksijeni giderilen ve destile su ile hazırlanmış 1 M H_2SO_4 çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti aynı zamanda 240 dev/dak karıştırılarak yüzeydeki efektif aktif bölgeleri bloke eden oksijen gaz habbelerinin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Çalışma elektrotunun geometrik yüzey alanı 0.7 cm^2 olarak seçilmiştir. Karşıt elektrot olarak 4 cm^2 yüzey alanına sahip platin elektrot kullanılmıştır. Her bir elektrot için doğrusal tarama voltametrisi (LSV) eğrileri alınmadan önce anotlar krono-potansiyometri (CP)

testlerine tabi tutularak 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda 1 saat süreyle anodik olarak polarize edilmiş ve hemen ardından akım kesmeksizin sabit potansiyelde (1.15 V) polarize edilerek 1.15–1.50 V arası taranmıştır.

Aktive edilen her bir elektrot için tarama hızı 0.5 mV/s olarak belirlenmiştir. Potansiyodinamik polarizasyon testlerinden sonra elektrotlar çevrimsel voltametri (CV) testlerine tabi tutulmuştur. CV testlerinde tarama hızı olarak 10 mV/s seçilmiş ve 50 çevrim alınmıştır. Tüm değerler standart kalomel elektrot (SCE = 0.241 V) referans alınarak belirlenmiştir. Elektrokimyasal testler bittikten sonra elektrotlar çözeltiden çıkarılmış, sıcak suyla yıkamış ve etanolle durulandıktan sonra havada kurutulup tekrar test edilmek üzere nemsiz ortamda bekletilmiştir.

4.5 Fiziksel Karakterizasyon

Termal dekompozisyon ve sol-jel yöntemiyle elde edilen elektrotların, yüzey morfolojileri alan emisyonlu taramalı elekton mikroskobuyla (FESEM) incelenmiştir. Yüzeyde oluşturulan kaplamanın faz bileşimi ise ince film X-ışınları difraksiyon (XRD) yöntemiyle belirlenmiştir. Titanyum yüzeyine kaplanan çoklu kaplamaların oldukça ince olmasından ötürü X-ışınları çalışmalarında, giriş açısı olarak 0.5° seçilmiş ve tarama hızı 0.02°/dak olarak belirlenmiştir.

5. TERMAL DEKOMPOZİSYON YÖNTEMİYLE TEK BİLEŞENLİ DSA® ANOTLARIN ÜRETİMİ

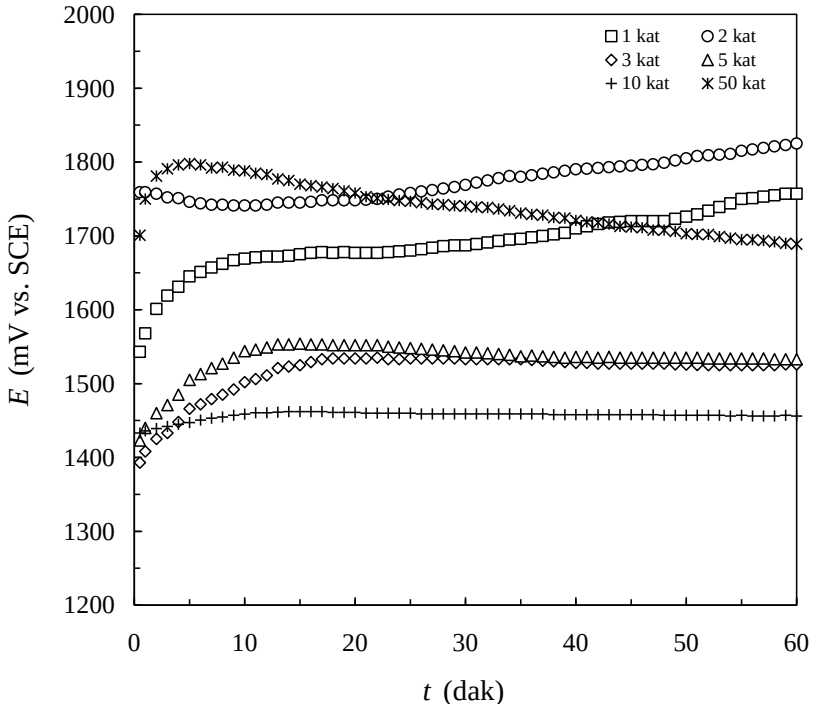
5.1 RuO_2 Kaplamalar

5.1.1 Kaplama sayısının elektrokimyasal özelliklere etkisi

Elektroaktif DSA® türü elektrot üretiminde, kullanılan temel yöntemlerin başında Termal Dekompozisyon yöntemi gelmektedir. Bu yöntemde basit anorganik soy metal tuzu kullanılarak hazırlanan çözelti, farklı tekniklerle mümkün olduğunca homojen bir tabaka kalınlığı yaratacak şekilde titanyum malzeme üzerine uygulanır. Kullanılan çözeltinin, metal konsantrasyonuna bağlı olarak elde edilmek istenilen tabaka kalınlığı uygulanan kaplama sayısı ile belirlenir. Ancak artan tabaka kalınlığı, uygulama zorluğunu ve süreyi artırırken, tabakanın mekanik dayanımı ve taban malzeme ile ortak hareket edebilme yeteneği ve kararlılığı da çözeltinin yüksek konsantrasyonda metal içermemesine bağlıdır.

Termal dekompozisyon çözeltileri, titanyum yüzeyine düşük hızda (20 mm/dak) daldırma yöntemi ile uygulanmış ve elde edilen elektrotların öncelikle galvanostatik koşullarda zamana bağlı olarak potansiyel değişimleri ve sabit elektroliz koşullarında (1 M H_2SO_4, j = 20 mA/cm^2, T = 25 ºC, N_2 kontrollü, U = 240 dev/dak) davranışları incelenmiş ve tespit edilen sonuçlar Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Farklı kaplama sayılarında hazırlanmış RuO_2/Ti kaplamaların zamana bağlı olarak sabit akım yoğunluğundaki polarizasyon değerlerinde oluşan değişim incelendiğinde, artan kaplama sayısına bağlı olarak anotların stabil anot polarizasyonu sergiledikleri ancak elektrotların galvanostatik koşullarda sahip oldukları polarizasyon değerlerinin bir sıralama yapmaya olanak sağlamadığı görülmektedir. Şekil 5.1'de verilen zamana bağlı polarizasyon değişimleri tekrarlı deneylerle belirlenmiş genel trendleri temsil etmektedir ve tek deneyden kaynaklanması olası deneysel hata içermemektedir. Polarizasyon eğrilerinin belirli bir sistematik içinde sıralanmamış olması, termal dekompozisyon yönteminin doğası gereği farklı deneylerde elde edilen kaplama morfolojisinin değişkenliğinden kaynaklanmaktadır.



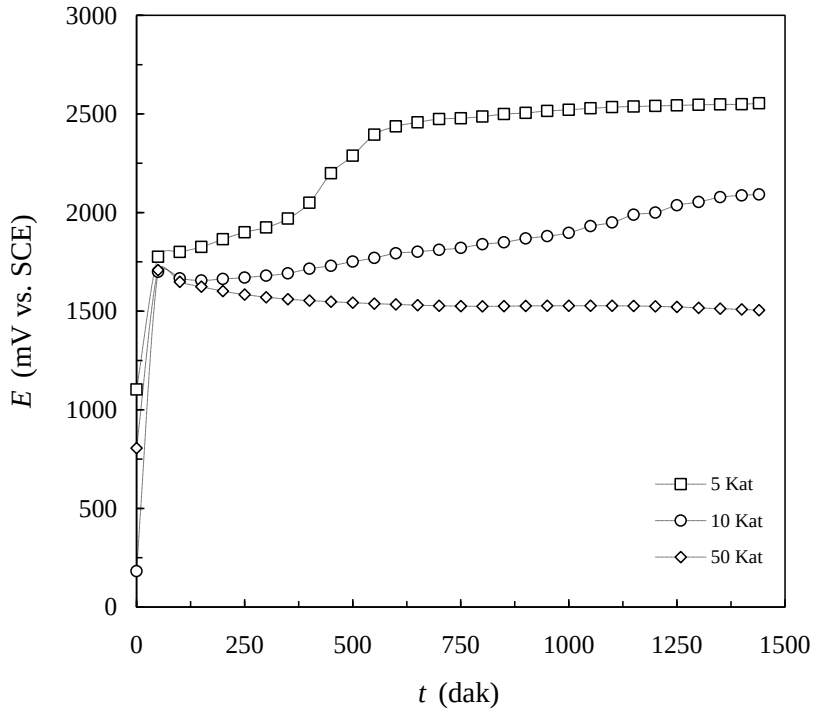
Şekil 5.1 : Termal dekompozisyon yöntemiyle (TDM) üretilen RuO_2/Ti anotların tabaka sayısına bağlı olarak Zaman-Potansiyel değişimleri.
[400 °C, 20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Termal dekompozisyon yolu ile oluşturulan elektrotlarda 3–10 kat kaplama aralığında anot polarizasyon değerinde stabil bir zamana bağlı değişim gözlenmektedir. Sabit anodik akım yoğunluğunda Şekil 5.1'den görüldüğü gibi düşük kaplama sayılarında hazırlanan elektrotların, polarizasyonlarında artış gözlenirken 5, 10 ve 50 kat RuO_2 kaplı elektrotlarda aynı akım yoğunluğunda ilk birkaç dakikalık süre içerisinde elektrot potansiyellerinde hızlı bir artış daha sonra yüzeyin dengeye gelmesiyle, sabit değerlerde bir polarizasyon platosu görülmektedir. Başlangıçta ortaya çıkan bu yüksek polarizasyon değeri, yüzeyde gerçekleşen adsorpsiyon ve ıslanma mekanizmalarına bağlı olduklarından dolayı dikkate alınmasına gerek yoktur. Ancak ilk dakikalarda, 1 ve 2 kat kaplama uygulanmış düşük sayılı kaplamalarda gözlemlenen polarizasyon artışı, yüzeyde yeterli oranda Ru/Ti oranı sağlayacak yapı oluşmadığından, açıkta kalan alanlarda oluşan pasif TiO_2 adacıklarına bağlı olarak efektif alanın azalmasından kaynaklı yükselmelerdir. Bu etkinin, yapı porozitelerinin arasında serbest kalan titanyum alanlarının oksidasyonuna bağlı olarak da ortaya çıkmış olması muhtemeldir. Bu stabil olmayan yapı özelliğine karşın, yine de soy metal oksit kaplanmış elektrotların pasive olmadıkları ve yüksek polarizasyon özelliği sergilemelerine karşın iletken elektrot oluşturdukları söylenebilir.

Artan kaplama sayısına bağlı olarak anotların stabil bir polarizasyon platosuna sahip olmaya başlamaları 3 katlı kaplama ile başlamakta ve bu olumlu özellik, 5 ve 10 kat için de geçerliyken 50 kat kaplama uygulanmış elektrotlar beklentiler dışında daha elektropozitif anot polarizasyonlarına sahiptir. En stabil ve en düşük polarizasyon değerine 10 katlı tabakada rastlanılırken, normal koşullarda daha iyi olması beklenen 50 katlı tabakaya ait değerler beklentiler dışında kalmakla beraber 50 kat kaplamada zamana ve dolayısı ile sistemden geçen akım miktarına bağlı olarak sürekli düşen bir potansiyel değişimi görülmektedir. Bu durum, çok katlı elektrodun aktifleşmesi için gerekli sürenin uzun olduğunu ve özellikle tepe ve düz alanlar arasında farklı koşullarda aktivasyonun varlığına işaret etmektedir.

Yapılan ölçümler, artan kaplama sayısı ile yüzeyde oluşturulan RuO_2 tabakasının kalınlığının arttığını ve yüzeyin kaplama özelliğinin geliştiğini göstermektedir. Ancak kaplama sayısı arttıkça kurutma ve dekompozisyon aşamalarında gerçekleşen doğal çözelti hareketleri ve buharlaşma doğası, elektrotların özellikleri ve dayanımları üzerinde etken olmaktadır. Bilindiği üzere, titanyum alt metal yüzeyi ideal düzgün değildir. Bu nedenle mikro boyutlu tepeler ve platoların varlığı sözkonusudur. Çözelti uygulanan elektrot üzerinde buharlaşma öncelikle fırın duvarlarından ve dirençlerden radyasyon ile gelen ısı etkisi ile yüzeydeki tepelerden başlamakta ve dolayısı ile alt tabakalardan tepelere doğru çözelti hereketi oluşmaktadır. Bu döngü kaplama sayısı arttıkça daha etkin olmaktadır. Sonuç olarak yüzeyde, mikro boyutta homojen olmayan tabaka dağılımı ortaya çıkmaktadır. Bu bağlamda, 3 katlı kaplamada bu etkinin en düşük olduğu mekanizma sözkonudur ve elektrot yüzeyinde nispeten homojen kabul edilebilir bir dağılım gerçekleşir. Bu etki özellikle 60 dakikalık zaman-polarizasyon grafiklerinde stabil polarizasyon değeri ile ortaya çıkmaktadır. Buna karşın artan tabaka kalınlığı ile artan kaplama sayısına bağlı olarak yüzeyde oluşan oksit tabakasının, uygulanan anodik polarizasyon ile zamana bağlı olarak nispeten daha geç elektroaktif özellik kazandığı görülmekte ve uygulanan galvanostatik akım altında süreklilik arz eden bir elektronegativite ortaya çıkmaktadır.

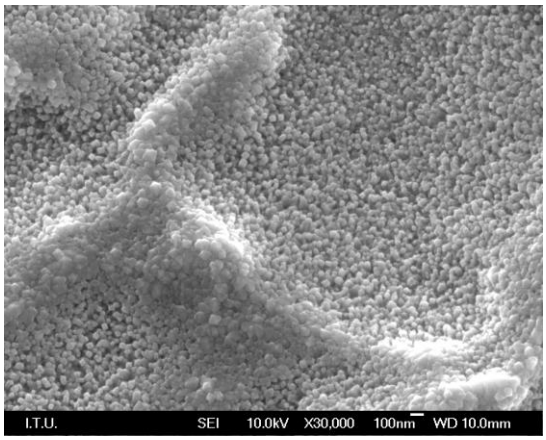
1 saatlik sabit akım yoğunluğunda anodik polarizasyon, istikrarlı bir polarizasyon platosu oluşturmadığı için elektrotların zaman içinde davranışlarının değişimi ancak uzun süreli testlerde ortaya konulabileceği düşünülerek en çok aktif oksit oranı içeren anotlara 24 saatlik test yapılmıştır (Şekil 5.2).



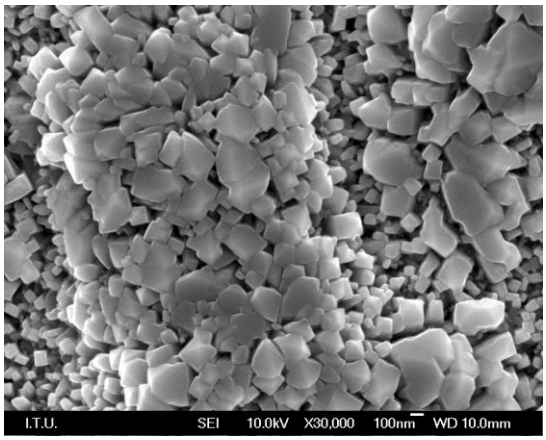
Şekil 5.2 : Kaplama sayılarına bağlı olarak (5–10–50 kat) RuO_2/Ti anotların Zaman – Potansiyel eğrileri.
[400 °C, j = 20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Şekilde görüldüğü gibi 24 saatlik anodik polarizasyon altında elektrotlar yaklaşık 1 saatte dengeye gelmiş ve ilk 3. saate kadar kararlı bir polarizasyon platosu göstermiştir. Ancak 3. saatten sonra anot yüzeyinde düşük kaplama sayılarında üretilen elektrotlarda potansiyel artışı gözlenmektedir. Bunun sebebi, korozif ortam ve anodik polarizasyon altında kaplamanın gerek dökülmesi gerekse taban metalin, oksit filmin dökülmesine bağlı olarak serbest yüzey alanı bulması sonucu yalıtkan oksit filmin büyümesidir.

Kaplama sayısına bağlı sabit akım yoğunluğunda elektrot potansiyelleri üzerinde meydana gelen bu değişimler, kaplamaların yapısal özellikleri incelenmek üzere termal dekompozisyon yöntemiyle 400 °C de üretilen 10 kat ve 50 kat uygulamalı RuO_2 elektrotların yüzey morfolojilerinde gözlenen değişimler Şekil 5.3'de verilmiştir.



10 kat



50 kat

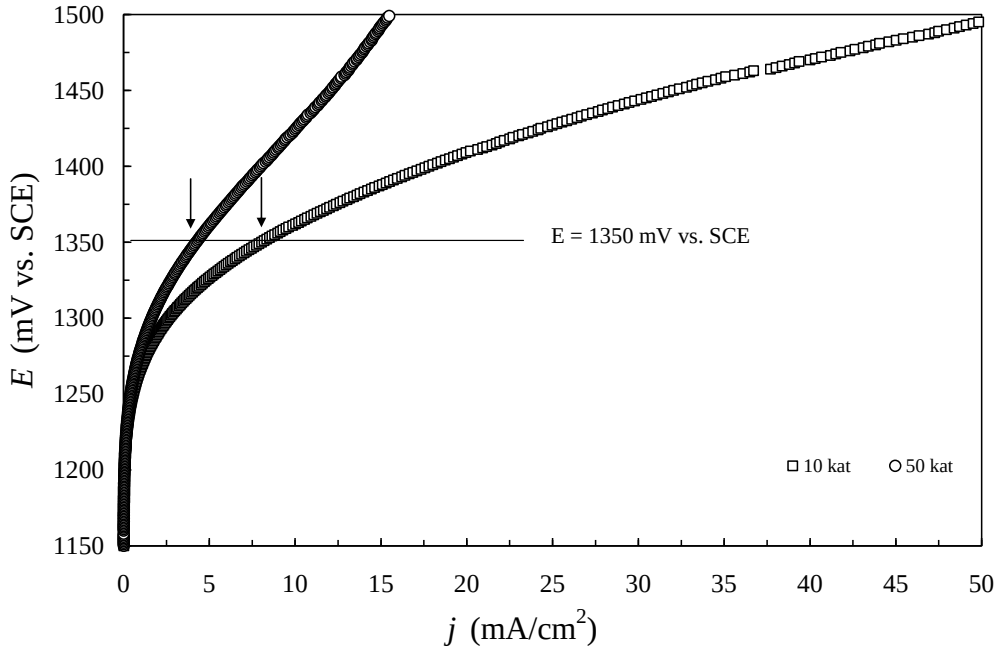
Şekil 5.3 : 10 ve 50 katlı RuO_2/Ti anotların yüzey morfolojileri (× 30000).

Elektrotların genel yüzey morfolojileri incelendiğinde yapıların, literatürde tanımlanan tipik "çamur-çatlağı" (örneğin; [10-12]) morfolojisine sahip olmadıkları ve tüm yüzeyin nano partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Bunun yanısıra, yüksek adhezyon sağlamak amacıyla kumlanarak yüzeyi pürüzlendirilmiş titanyum üzerine biriktirilen aktif metal oksitlerin, kaplama yüzeyinin tepe bölgelerinde kristalleşme eğiliminin arttığı, dolayısıyla morfolojinin "düz bölge" ve "tepe bölge" olmak üzere heterojen yapıda iki bölgeden oluştuğu tespit edilmiştir. Bu tepelerin varlığı nedeni ile buharlaşma esnasında, bu bölgelerde erken gerçekleşen buharlaşmaya bağlı olarak düz bölgelerden bu alana gerçekleşen çözelti hareketi ile bölgeler arasında tabaka kalınlığı açısından farklılıklar oluşmaktadır.

Elde edilen mikroyapı fotoğraflarından tespit edilen tane boyutu dağılımı incelendiğinde, artan kaplama sayısına paralel, yüzeyde aktif oksit (RuO_2) miktarının artışına bağlı olarak tane boyutunun (nano ölçütte) büyüdüğü görülmektedir. Bu durum, elektrokimyasal açıdan irdelendiğinde yüksek kaplama tabakasına sahip elektrotlarda başlangıç aşamasında yüksek olan polarizasyon değerinin elektroliz süresince azalmasını açıklamaktadır. Bilindiği üzere kalın kaplı oksit tabakalarında tane boyutu büyümesine bağlı olarak elektrolitin aktif bölgelere ulaşımı zorlaşmakta ve dolayısıyla kısa vadede (Şekil 5.1), elektrolitin ilk temas ettiği reel yüzey alanı küçük olduğundan, yüksek elektrot potansiyelleri tespit edilmektedir. Ancak uzun süreli elektrolizde (Şekil 5.2), 50 kat kaplamada, yüzeyin aktifleşmesi ve nanopartiküllere bağlı mikroporozitelerden elektrolitin iç bölgelere girip orada yeni aktif yüzeylere temas etmesi sonucu, efektif yüzey alanı artarak birim alana uygulanan sabit akım yoğunluğunda düşük polarizasyon değerlerinin eldesini olası

kılmaktadır. Başka bir ifadeyle, nano boyutlu partikül oluşumuna bağlı olarak yüzeyde elektrokimyasal reaksiyona iştirak eden ve elektrot üzerinde gerçekleşen anodik su parçalanmasının, düşük enerji tüketerek gerçekleşmesi için şart koşul olan aktif noktacık (*S*) konsantrasyonu ve buna bağlı reel yüzey alanı ilerleyen elektroliz sürecinde artar ve bunun sonucu olarak da elektrot potansiyelleri düşer. Aktif noktacık (*S*) konsantrasyonuna bağlı olarak suyun anodik oksidasyon reaksiyonun değişimi ve etkin reaksiyon mekanizmaları tez çalışmasının ilerleyen bölümlerinde ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

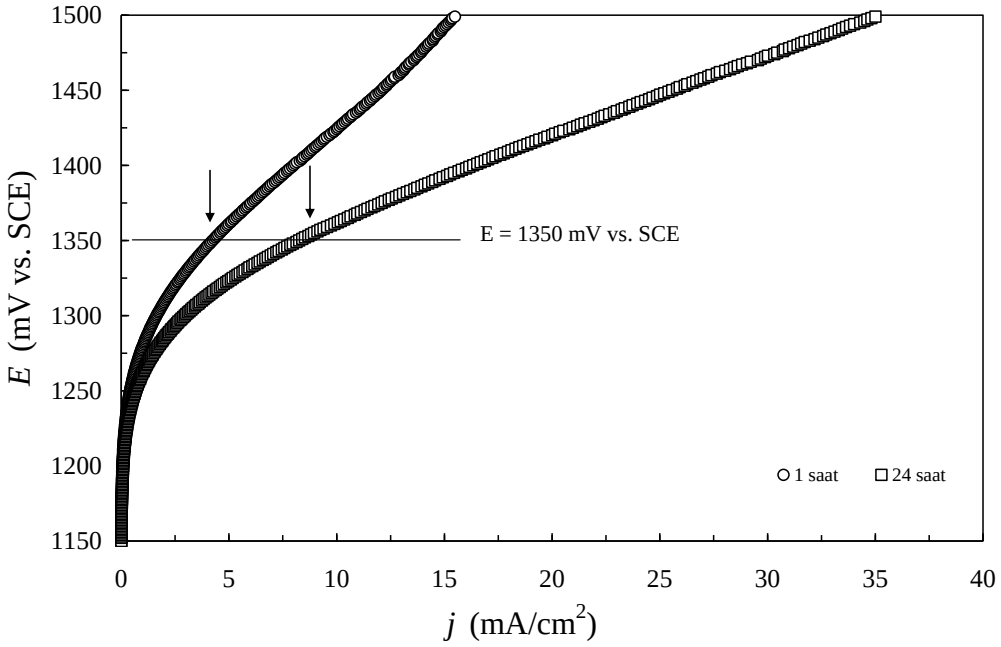
Anot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonların kinetiksel özelliklerinin incelemelerinde kullanılan elektroanalitik tekniklere (Doğrusal Tarama Voltametrisi - LSV) 1 saatlik önpolarizasyon (20 mA/cm^2) sonrasında başlanmıştır. Sabit anodik akım uygulandığında, 1 saatlik ön polarizasyonun, elektrodun dengeye gelmesi ve de aktive olması için optimum süre olduğu belirlenmiş ve diğer anotların hepsi bu doğrultuda testlere tabi tutulmuştur. Şekil 5.4 :'de 10 ve 50 kat kaplama sayılarına sahip elektrotların 1 saatlik önpolarizasyon sonrasında ölçülmüş olan akım yoğunluğu – potansiyel eğrileri verilmektedir.



Şekil 5.4 : 10 ve 50 kat kaplama sayılarında üretilen RuO_2 elektrotların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri.
[400ºC, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Akım yoğunluğu – potansiyel grafikleri incelendiğinde, elektrotların anodik yük altında sergiledikleri davranışın, galvanostatik yükleme koşullarıyla da benzerlik

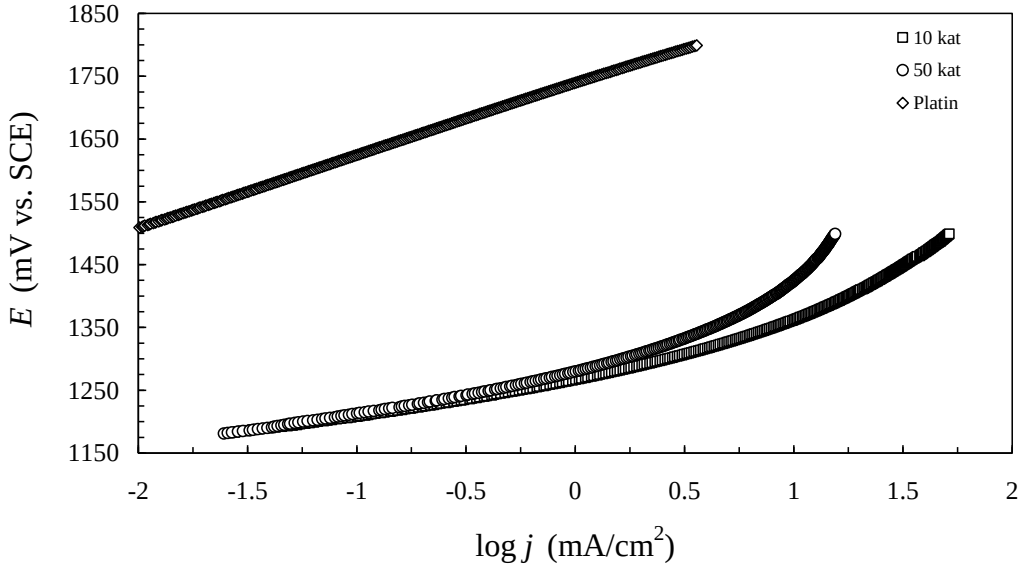
gösterdiği ve yüksek kaplama sayılarındaki elektrodun (50 kat) sabit bir potansiyel değeri için daha düşük akım yoğunluğu değerine sahip olduğu görülmüştür. Örneğin, 1350 mV sabit potansiyel değeri için 10 ve 50 kat RuO_2 kaplamalı elektrotlar üzerinde ulaşılan akım yoğunluğu değerleri sırasıyla; 8.054 ve 4.25 mA/cm^2'dir. Ancak galvanostatik koşullarda zamana bağlı elde edilen *t* – *E* eğrilerinde, 1 saatlik elektroliz sürecinde, 50 kat kaplamanın sürekli düşen eğilim (bknz. Şekil 5.1) sergilediği ve elektrot yüzeyindeki aktifleşme sürecinin uzun sürdüğü, uzun süreli (24 saat) elektroliz deneyleriyle tespit edilmiştir (bknz. Şekil 5.2). 24 saatlik polarizasyon sonrasında alınan *j* – *E* eğrileri ile 1 saat sonunda alınan *j* – *E* eğrileri Şekil 5.5'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Sabit bir potansiyel değerinde (örneğin; 1350 mV) 1 saat ve 24 saat süre sonunda ulaşılan akım yoğunluğu değerleri sırasıyla; 4.25 ve 8.261 mA/cm^2'dir. Bu verilerden hareketle, çok katlı kaplamaların uygulanan polarizasyon sürecinde aktifleştiği ve yüksek akım geçişine olanak tanıdıkları ve bu özellikleri ile de uzun süreli endüstriyel elektroliz sistemleri (örneğin; klor alkali elektrolizi) için uygun oldukları söylenebilir.



Şekil 5.5 : 50 kat kaplama sayılarında üretilen RuO_2 elektrotların 1 saat ve 24 saat polarizasyon sonrasında ölçülen Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri [400 ºC, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

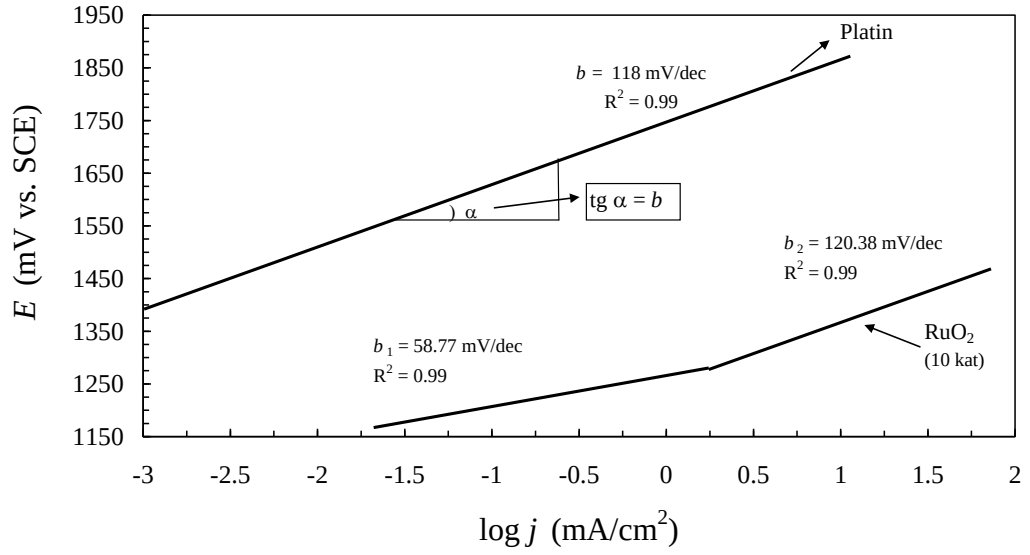
Sabit potansiyel değerinde meydana gelen bu değişimin elektroaktif reaksiyona mı yoksa elektroaktif oksit tabakası oluşumuna mı bağlı olduğunu belirlemeye yönelik yapılan incelemelerde ise söz konusu *j* – *E* eğrilerinin logaritmik değerlendirmesi ile

elde edilen Tafel doğruları Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere, düşük akım yoğunluğu bölgesinde, Tafel doğruları birbirine paralel olup, bu doğruların eğimi ~59 mV/dec (bknz. Şekil 5.7) olarak bulunmuştur. Tüm polarizasyon değerlerinde değişmeyen Tafel eğimine sahip olan platin elektrot için bu değer 118 mV/dec'dir.



Şekil 5.6 : 10 ve 50 kat kaplama sayılarında üretilen RuO_2 elektrotların Tafel eğrileri. [400°C, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Şekil 5.6 'da bulunan Tafel doğrularından da görüldüğü üzere düşük akım yoğunluğu bölgesinde her iki elektrodun benzer elektroaktiviteye sahip olduğu zira, doğruların paralel ve Tafel eğiminin ~59 mV/dec olduğu görülmüştür. Ancak yüksek akım yoğunluğu bölgesine geçerken doğrularda görülen kırılma 50 katlı elektrotta daha düşük potansiyelde gerçekleşmiş ve bu bölgede iki elektrodun Tafel eğimleri arasında farklar oluşmuştur. Bu durum, suyun elektrokimyasal parçalanmasında hız belirleyici adımın değiştiğini ifade etmektedir.



Şekil 5.7 : Platin ve 10 katlı RuO_2 kaplı titanyum elektrotlara ait Tafel doğruları.

Düşük akım yoğunluğu bölgesinde (5.1- 5.4) ve yüksek akım yoğunluğu bölgesinde (5.5) bulunan farklı Tafel eğimleri aşağıda verilen ana reaksiyonlar çerçevesinde gerçekleşmektedir.

Düşük akım yoğunluğunda;

$$-MO_{2-\delta} + H_2O \rightarrow -MO_{2-\delta} \cdot OH^{\bullet}_{ads} + H^+ + e^- \quad \textbf{(5.1)}$$

$$-MO_{2-\delta} \cdot OH^{\bullet}_{ads} \rightarrow -MO_{2-\delta} \cdot O^{\bullet} + H^+ + e^- \quad \textbf{(5.2)}$$

$$-\left(MO_{2-\delta} \cdot O^{\bullet}\right)_2 \longrightarrow -\left(MO_{2-\delta}\right)_2 + 2O_{ads} \qquad (E \geq E^0_{O_2}) \quad \textbf{(5.3)}$$

$$2O_{ads} \longrightarrow O_{2ads} \longrightarrow O_{2(g)} \uparrow \quad \textbf{(5.4)}$$

Yüksek akım yoğunluğunda, yüzeye adsorbe aktif oksijenler ile yapısal hatalarını tamamlayan $RuO_{2-\delta}$ ($\delta \rightarrow 0$) üzerinde oksijen depolarizasyon reaksiyonu için ölçülen *b* değeri, 1 mol su için 2 elektrona denk gelen 118 mV/dec seviyesine ulaşır. Bu durumda, yüzeyde gerçekleşen anodik reaksiyon, Reaksiyon 5.5 olmaktadır.

$$-MO_2 + H_2O \rightarrow -MO_2 + 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \quad \textbf{(5.5)}$$

Şekil 5.6 ’da verilen Tafel doğrularından ve yine sayısal değerleri göstermek adına 10 katlı kaplamaya ait Tafel doğrusunun verildiği Şekil 5.7’den elde edilen *b* değerleri düşük akım yoğunluklarında 1 mol oksijen için yaklaşık 59 mV/dec aralığında değişirken sisteme uygulanan polarizasyon arttığı zaman (sistemden geçen akım yoğunluğunun artmasına paralel olarak) *b* değeri 10 ve 50 kat için sırasıyla

~120 ve 123 mV/dec olmaktadır. *b* değerlerinde yaşanılan bu değişim reaksiyon kinetiği açısından irdelendiğinde ise düşük akım yoğunluklarında sistemin daha elektroaktif özellik gösterdiği ancak artan akım yoğunluğuna paralel, artan polarizasyon etkisine bağlı olarak sistemin elektroaktivitesinin azaldığını söylemek mümkündür. Benzer yaklaşımlar, literatürde 3.2′ ve 3.2″ reaksiyon adımlarıyla [38] ve 3.8–3.11 arasında yer alan reaksiyon adımlarıyla [72] tanımlanmıştır.

Elektrokimyasal reaksiyon zincirinde hız belirleyici adımın Reaksiyon 5.5 olması durumunda reaksiyon mekanizması değişmekte ve elde edilen Tafel eğimi ~118 mV/dec'e yükselmektedir. Dolayısıyla elektrokimyasal reaksiyonda transfer edilen elektron sayısı değişmektedir.

Farklı kaplama sayılarında üretilen elektrotların, morfolojik incelemelerinde, kaplama sayısına bağlı reel yüzey alanın değişimleri (bknz. Şekil 5.3) kolaylıkla tespit edilebilmektedir. Termal dekompozisyon yöntemi uygulanarak oluşturulan boyutsal kararlı elektrotların malzeme sabiti olan *a* değerleri incelendiğinde ise bu elektrotların artan kaplama sayısına dolayısı ile RuO_2/Ti tabakası içinde artan RuO_2/TiO_x oranına ve yüzeyde oluşan nano karakterli oksit tabakasının yüksek yüzey alanına bağlı olarak önemli azalmalar gösterdiği tespit edilmiştir. Örneğin 1 kat kaplamanın *a* değeri 1322 mV iken 10 katlıda bu değer 1268 mV seviyelerine, 50 kat da ise 24 saat süren ön polarizasyondan sonra elektrodun aktifleşmesine bağlı olarak bu değer 1260 mV'a düşmektedir.

Melsheimer ve Ziegler [64] yaptıkları çalışmada, 400 ºC de elde ettikleri elektrotların 1 M H_2SO_4 çözeltisinde elektrokimyasal davranışlarını incelemişler ve düşük [0.0001–0.01 mA/cm^2 (1. bölge: 1.25–1.42 V)] ve yüksek akım yoğunluklarında [0.01–0.1 mA/cm^2 (2. bölge: 1.42–1.5 V)] 2 farklı Tafel eğimi (34.7–54.3 mV/dec) saptamışlardır. 1.5 V ve üstündeki potansiyellerde ise tarama yapmamışlar ancak artan akım yoğunluğunda eğimin değişmediğini hatta sabit olduğunu söylemişlerdir. Yine Mattos-Costa ve arkadaşları [88], 400 ºC de sol-jel ile hazırladıkları RuO_2 kaplı titanyum elektrotun 0.5 M H_2SO_4 çözeltisi içerisindeki polarizasyon davranışı inceleyerek Tafel eğimini 39 mV/dec olarak bulmuşlardır. Aynı zamanda elektrotun 1 mA/cm^2 akım yoğunluğundaki anot potansiyeli (*a* değerini) 1470 mV olarak bulunmuştur. Bu veriler, özellikle Tafel doğrularının eğimleri, bu çalışmada teyit edilememiştir. Oluşan bu farklılık, diğer araştırmacıların düşük akım yoğunluğunda çalışmaları nedeni ile oksitlerin adsorpsiyon ve oksihidroksit oluşturma aşamalarını

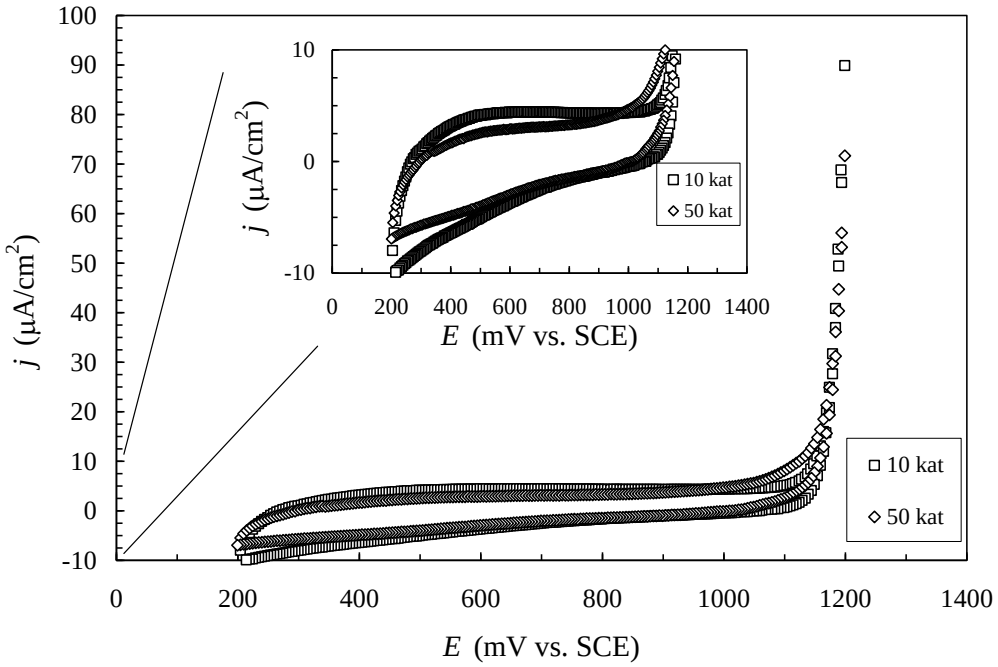
da içine alacak şekilde ölçüm yapmalarından kaynaklandığı izlenimini oluşturmaktadır. Özellikle Mattos-Costa ve arkadaşları [88] tarafından tespit edilen 1470 mV'luk *a* değeri, bu tez kapsamında gerçekleştirilen elektrotlara nazaran çok daha elektropozitif bölgede kalmaktadır. Dolayısı ile araştırmacıların, oksit oluşum aşamalarını da kapsayacak şekilde $j - E$ eğrisi gerçekleştirdikleri ve dolayısı ile düşük *b* değerleri elde ettikleri aşikardır.

Değişen kaplama sayısına bağlı olarak elde edilen yüzeylerin elektrokimyasal karakterizasyonunda kullanılan diğer bir yöntem olan çevrimsel voltametri yönteminde sabit koşullarda sistemden geçen yük miktarı ölçülerek, 5.6 eşitliği yardımıyla yüzey aktif noktacık miktarına bağlı efektif yüzey alanını belirlemede yaklaşım yapılabilmektedir.

$$S = \left(q_F \times N\right) / F \qquad \textbf{(5.6)}$$

S = aktif noktacık sayısı, q_F = anodik pik yük yoğunluğu (C/cm^2), N = Avogadro sayısı, F = Faraday sabiti (96485 A.sn)

Farklı kaplama uygulanmış elektrotların (10 ve 50 kat) çevrimsel voltametri eğrileri Şekil 5.8'de, 200 – 1200 mV potansiyel aralığında, ν = 10 mV/s tarama hızında, N_2 ile oksijeni giderilmiş 1 M H_2SO_4 elektrolit içerisinde ve 50 çevrim olarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8'den görüldüğü üzere yüksek q_A^* değeri 50 katlı anoda ait olup bu değer 764.8 μC/cm^2 iken 10 katlı anot için bu değer 753.7 μC/cm^2 dir.



Şekil 5.8 : Farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti elektrotların Çevrimsel Voltametri eğrileri.
[400 °C, ν = 10 mV/s, N_2 kontollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 50.çevrim]

Çevrimsel voltamogramlardan elde edilen yük değerleri diğer araştırmacılar tarafından da incelenmiş ve değişimlerin çift tabaka ve redoks reaksiyon geçişleriyle ilgili olduğunu ileri sürmüşlerdir [6,128]. Potansiyel taraması boyunca oksit yüzey, oksitlenip redüklenirken, çözelti ile proton alışverişi yapmakta ve aşağıda verilen denklem uyarınca oksit tabakanın hidrate olan kısmında proton giriş/çıkışı gerçekleşmektedir [21,66].

$$RuO_x(OH)_y + \delta H^+ + \delta e^- \leftrightarrow RuO_{x-\delta}(OH)_{y+\delta} \qquad \textbf{(5.7)}$$

Bu reaksiyona göre, elektrot yüzeyinde yük transferi non-stokiyometrik oksihidroksit bileşikler üzerinden gerçekleşmektedir. Bu yapıların elektrokimyasal reaksiyona katılmaları yüksek iletkenlik ve selektif aktiviteleri sonucu oluşmaktadır. Buna göre elektroaktif noktacıkların (soy metal oksihidroksit esaslı non-stokiyometrik bileşiklerin) konsantrasyonu, belirli bir potansiyel tarama aralığında depolanan yük miktarını belirlemektedir. Voltametrik yük ise efektif yüzey alanını belirlemektedir. Elde edilen bu sonuçlar ışığında 50 kat kaplamanın, 10 kat kaplamaya oranla reel yüzey alanının geniş olduğunu ve yüzeyde mevcut nano partiküllerin yapısına bağlı olarak da aktif yapıların daha fazla olduğunu söylemek mümkündür. Bulgular morfolojik incelemelerde elde edilen bulgularla örtüşmektedir. Ancak yüksek sayıda

kaplama uygulanmış elektrotların aktivasyon sürecine ihtiyaç duydukları ve kullanım sürecinde bu dönüşümün tamamlandığı göz ardı edilmemelidir. Bu özellik dikkate alındığında, kesikli çalışma periyodu uygulanan kaplama işlemlerinde (örneğin, altın veya rodyum kaplama) çok katmanlı elektrot kullanımı tercih edilmemelidir. Buna karşın elektroliz sisteminin sürekli çalıştırıldığı, klor alkali elektrolizi veya diğer elektrolizlerde çok kaplamalı elektrotlar tercih edilmelidir.

Elde edilen bu veriler ışığında ise titanyum üzerinde termal dekompozisyon yöntemi uygulanarak yüzeyde elektroliz koşullarında pasive olmayan RuO_2/Ti tabakası oluşturmanın mümkün olduğu ve oluşan bu elektrotun boyutsal kararlı anot (DSA®) özellikleri taşıdığını söylemek olasıdır.

5.1.2 Dekompozisyon sıcaklığının elektrokimyasal özelliklere etkisi

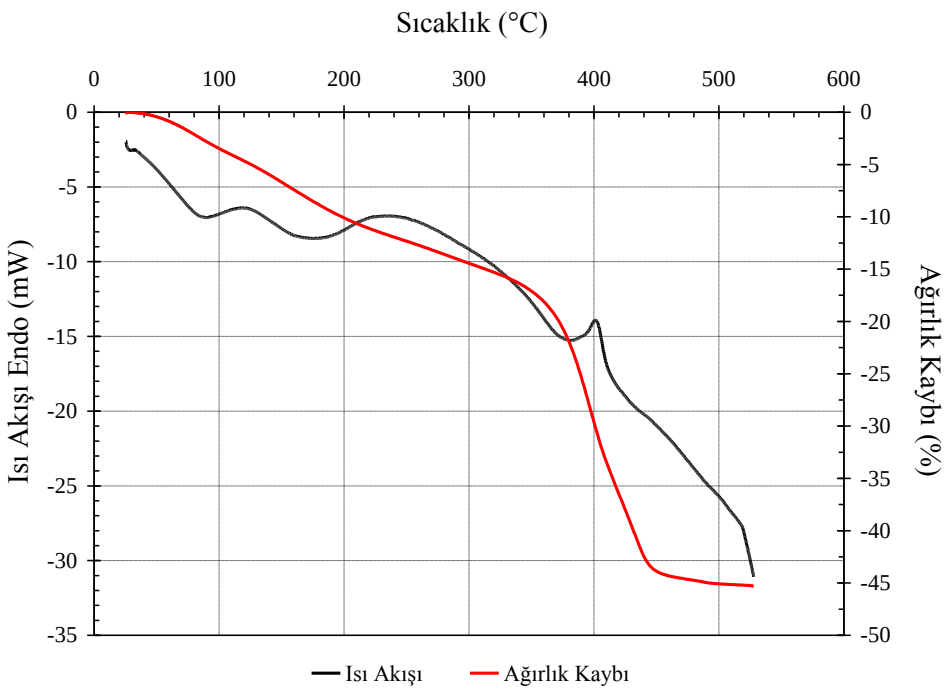
Elektroaktif elektrot üretiminde, tercih edilecek dekompozisyon sıcaklığının, oluşturulacak olan aktif tabakanın fiziksel ve elektrokimyasal gereksinimleri karşılayacak seviyede olması gerekmektedir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda, 350 °C ve aşağısında hazırlanan elektrotlarda zayıf kaplanma özelliği [6] ve yetersiz dekompozisyon sonucu yetersiz elektroaktif reel yüzey [10] olduğu, buna karşın 550 °C ve üzerinde ise yapının aşırı sinterlenmesine bağlı pürüzlülüğünün ve reel yüzeyin azalması sonucu elektroaktivitenin zayıfladığı bildirilmiştir [6,10,125].

Fachinotti ve arkadaşları [10], 330–350 ºC aralığında klorürlü çözeltilerden elde edilen elektrot yüzeyinin homojen ve camsı bir yapı sergilediğini, 500–550 ºC aralığında hazırlanan elektrotların ise uniform ancak kristalin yapılar içerdiğini belirtmişlerdir. Dekompozisyon sıcaklığının artışıyla yüzeyde iri kristalitlerin büyüdüğünü bulan araştırmacılar aynı zamanda yüzey voltametrik yük geçişinin de azaldığını tespit etmişlerdir. 300–330 ºC aralığında $RuCl_3$'ün tamamiyle dekompoze olamadığını ve dolayısıyla mekanik olarak kararlı olmadığını belirtmişlerdir. Dolayısıyla 350 ºC altındaki sıcaklıklarda dekompoze edilen malzemelerde de yük geçişinin azaldığını belirten araştırmacılar optimum sıcaklığı 400 ºC olarak belirlemişlerdir. Hine ve arkadaşları [6], rutenyum klorür çözeltilerinden termal dekompozisyon metoduyla hazırlanan oksit kaplı titanyum elektrotların, 350 ºC'den düşük sıcaklıklarda hazırlandığında zayıf kaplama özelliği gösterdiği, 550 ºC üzerindeki sıcaklıklarda hazırlandığında ise elektroliz sürecinde elektrotların aktivitesini kaybettiğini bulmuşlardır. Bunun yanı sıra elektrotların kullanım

ömürlerinin 350–550 ºC arasında dekompozisyon sıcaklığından bağımsız olduğunu tespit etmişlerdir. $RuCl_3.nH_2O$ tuzunun 350–550 ºC arasında kalsine edilmesiyle elde edilen RuO_2 tozunun fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini inceleyen Ma ve arkadaşları [125], artan dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak RuO_2 katalizörün yüzey alanının azaldığını, çünkü RuO_2 tanelerinin sinterlendiğini, kristalizasyonun arttığını ve tanelerin aglomere olduğunu belirtmişlerdir. Dolayısıyla düşük sıcaklıklarda kalsine edilen malzemenin yüksek sıcaklığa oranla daha pürüzlü bir yapıda olduğunu çünkü daha küçük partikül boyutu ve yüksek yüzey alanına sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Bu değerlendirmelerden de açıkça görüldüğü üzere rutenyum klorür tuzunun okside dekompoze olmasındaki sıcaklık aşamaları elektrokimyasal ve fiziksel kararlılık açısından önem arz etmektedir. Bu amaçla, deneylerde kullanılan rutenyum klorür tuzunun termogravimetrik analizi yapılmış ve Şekil 5.9'da rutenyum klorür tuzunun DTA-TG eğrisi verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, dekompozisyon 2 ana aşamada gerçekleşmektedir: su kaybı ve ardından tuzun, okside dönüşümü. Rutenyum klorür tuzunun termogravimetrik analizinde dehidratasyon adımının hızlı olmasının sebebi, tuzun suyunu tamamen kaybetmeden dekompozisyonun başlamasıdır ve bu bulgu diğer araştırmacılar [157] tarafından da teyit edilmiştir.

Şekil 5.9'da iki endotermik pik (80 °C ve 175 °C) görülmektedir. Bu bölgede adsorbe suyun desorpsiyonu ve buharlaşması adımları yer almaktadır. Yaklaşık 250 °C de gözlenen egzotermik pik, klorür dekompozisyonunun başladığını gösterirken, ~400 °C de gözlenen diğer egzotermik pik, dekompozisyonun tamamlandığını ve okside dönüşümün gerçekleştiğini işaret etmektedir. İlk ekzotermik pik oksidasyon mekanizmasına bağlı olarak gerçekleşmekte ve bu etki yaklaşık 300 ºC ye kadar devam etmektedir.

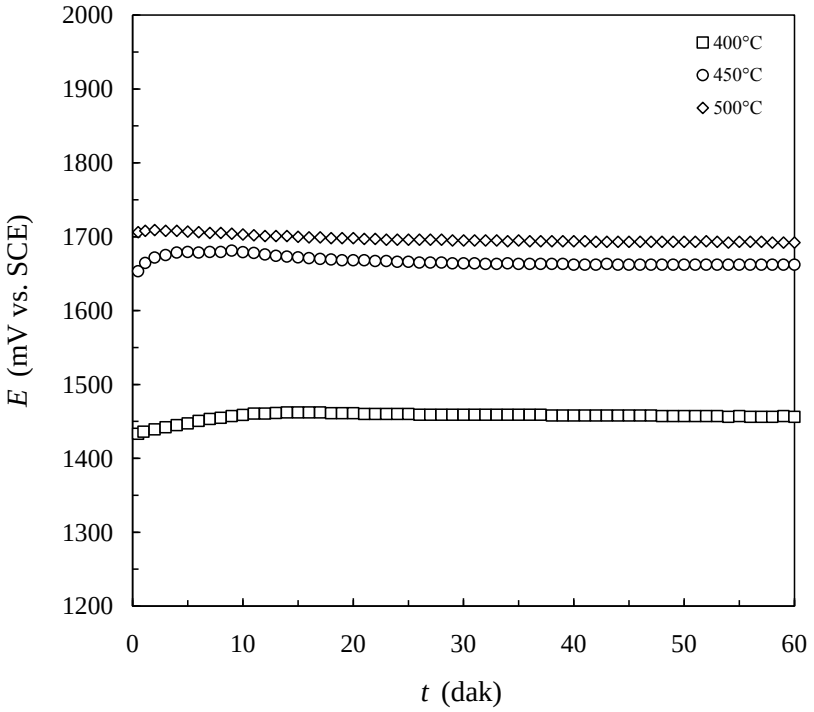


Şekil 5.9 : $RuCl_3.xH_2O$ tuzunun DTA-TG grafiği.

Elde edilen eğrilerden görüldüğü üzere, $RuCl_3.xH_2O$ tuzunun RuO_2'e dekompozisyonu yaklaşık 350 ºC den önce başlamakta ve 400 ºC civarında tamamlanmaktadır. Oda sıcaklığından 420 °C ye kadar gerçekleşen toplam ağırlık kaybı % 27.78 olarak bulunmuştur. Ancak ~450 °C ye kadar yapıda kalan empürite seviyesindeki yabancı komponentlerin uzaklaşmasına bağlı kütle kaybı görülmüş, bu sıcaklığın üzerinde ise önemli bir ağırlık kaybı olmamıştır. Elde edilen bulgular literatürde [10,76,79,91-92,154,157] verilen klorürlü rutenyum tuzlarının termogravimetrik analiz sonuçlarıyla örtüşmektedir. Makgae ve arkadaşları [92], $RuCl_3$ içeren etanollü kaplama çözeltilerinin termogravimetrik analizlerinde, oksit oluşumunun 3 aşamadan oluştuğunu; ilk aşamanın 0–200 ºC arasında su ve solvetin buharlaşmasına bağlı kütle kaybı, 200–400 ºC arasında klorür iyonlarının dekompozisyonu ve oksit oluşumuna bağlı kütle kaybı, 400 ºC den sonra ise tüm klorür ve organik kalıntılarının eliminasyonu sonucu düşük miktarda kütle kaybı olduğunu bildirmişlerdir.

Soymetal klorürlerin termal koşullarda parçalanmaları ile oksit formuna dönüştükleri bilinmektedir. DSA® elektrotların üretiminde, bu nedenle, farklı sıcaklıklara bağlı olarak elde edilebilen yapıların ve morfolojilerin özelliklerini incelemek adına, bu bölümde 400–450–500 °C de üretilen RuO_2 elektrotların dekompozisyon sıcaklığıyla elektrokimyasal özellikleri arasındaki bağıntı irdelenmiştir.

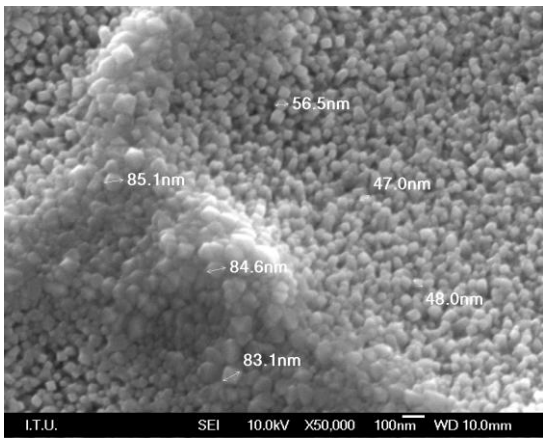
Şekil 5.10'da termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti anotların zamana bağlı potansiyel değişimleri verilmiştir. Genel bulguların aksine bu elektrotlarda ilk birkaç dakika içinde hızlı bir artış ve daha sonra düşüş gözlenmiştir. İlk 10 dakikadan sonra elektrot potansiyelleri kararlı bir davranış sergilemiştir. Bu durum elektrotların belirli bir ön polarizasyon sürecinden sonra aktifleşmeye başladığını işaret etmiştir. Şekil 5.10'dan açıkça görüldüğü üzere artan dekompozisyon sıcaklığı anot potansiyellerinde yükselmeye sebep olmaktadır.



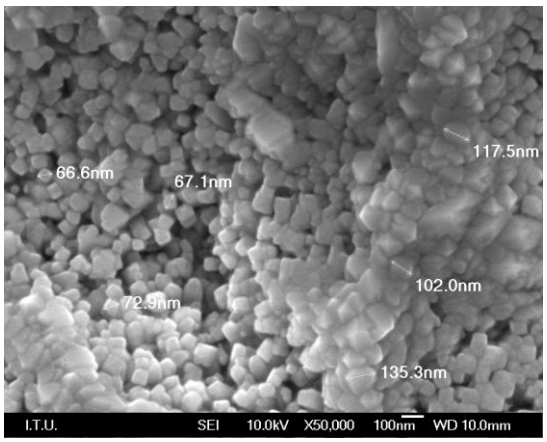
Şekil 5.10 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı sıcaklıklarda üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Zaman-Potansiyel değişimleri.
[20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 1 saat, 240 dev/dak]

Dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak elektrokimyasal özelliklerdeki değişim, elektrotların yüzey morfolojileri (Şekil 5.11) incelenerek aşağıda açıklanmıştır. Tüm yüzeyin nano boyutta RuO_2 kristalitlerinden oluştuğu görülmektedir. Yüzeyin düz ve tepe bölgelerinde kolonsal yapıda büyüyen bu kristalitlerin farklı boyutlara sahip oldukları ve dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak da tane boyutunun ~50 nm'den ~150 nm'ye kadar büyüdüğü görülmektedir (yüksek dekompozisyon sıcaklığında tepe bölgesinde görülen sinterlenme sonucu tanelerin birbirine yapışması, tane boyutu ölçümlerinde göz ardı edilmiştir). Dolayısıyla tane büyümesine bağlı olarak reel yüzey alanı ve bunun doğal sonucu olarak da efektif noktacık oranı küçülmüş ve

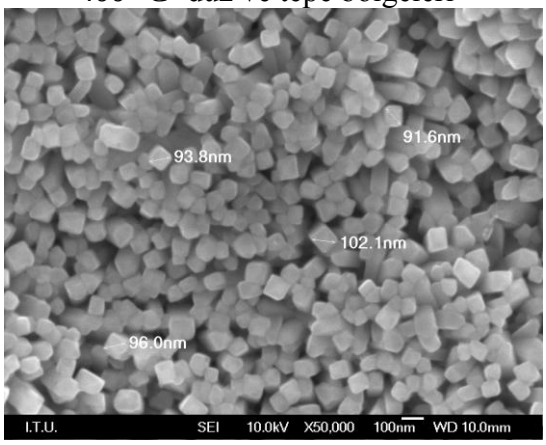
geometrik yüzey alanına uygulanan akım yoğunluğu arttığından dolayı da (Şekil 5.10), tane büyümesine bağlı olarak elektrot potansiyel değerleri artmıştır.



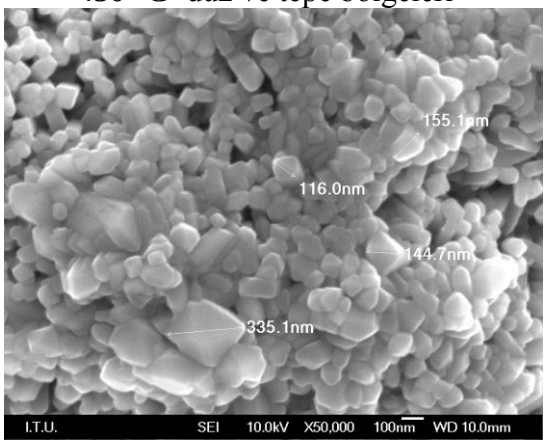
400 °C- düz ve tepe bölgeleri



450 °C- düz ve tepe bölgeleri



500 °C- düz bölge



500 °C- tepe bölgesi

Şekil 5.11 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı RuO_2/Ti anotların yüzey morfolojileri (× 50000).

Dekompozisyon sıcaklığına bağlı tane irileşmesi ince film X-ışınları difraksiyon paternlrinde de gözlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda termal dekompozisyon yöntemiyle elde edilen RuO_2 kaplamaların ince film X-ışınları analizi Şekil 5.12'de verilmiştir.

Şekil 5.12'de verilen X-ışınları difraksiyon paternleri incelendiğinde, yapıda RuO_2 ve TiO_2 oksit yapılarının oluştuğu ve taban malzemeden gelen titanyum pikleri olduğu açıkça görülmektedir. Termal dekompozisyon esnasında, dönüşmeden kalma olasılığı bulunan çok düşük miktardaki Ru-oksiklorür fazları gerek miktar olarak çok düşük olduklarından, gerek ise amorf karakterli oksihidroksitlere dönüşmüş olabileceklerinden dolayı XRD analizinde tespit edilememiştir. Artan dekompozisyon sıcaklığıyla RuO_2'e ait olan piklerde kısmi belirginleşme ve daralma gözlenmiştir. Ancak genel anlamda büyük bir değişim söz konusu değildir. Piklerde

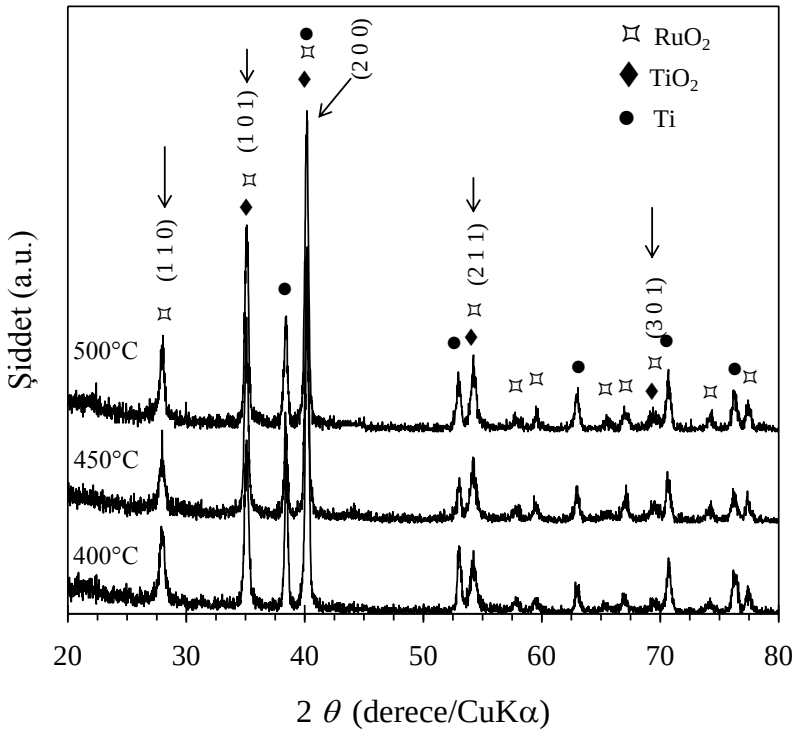
gözlenen daralma, kaplamada yer alan nano boyuttaki partiküllerin irileştiğini ve aynı zamanda kristalinitenin arttığını göstermektedir.

Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2 elektrotların, (110) düzlemine denk gelen 2 θ = ~28° de görülen geniş pik aralığı kullanılarak aşağıda verilen Scherrer formülü (Eşitlik 5.8) yardımıyla, tane boyutları hesaplanmıştır.

$$\tau = \frac{K\lambda}{B \cdot Cos\theta_B} \qquad \textbf{(5.8)}$$

τ = Kristalit boyutu (Å), K = Sabit (0.9), λ = X-ışınları dalga boyu (1.54 Å), B = Pik şiddetinin yarısındaki genişlik ($B = \frac{(\theta_1 - \theta_2) \times \pi}{180}$), θ_B = Bragg açısı.

400, 450 ve 500 °C de üretilen elektrotların ortalama tane boyutları (τ) yukarda verilen eşitlik kullanılarak, sırasıyla; 20.47 nm, 29.22 nm ve 51.17 nm olarak bulunmuştur.

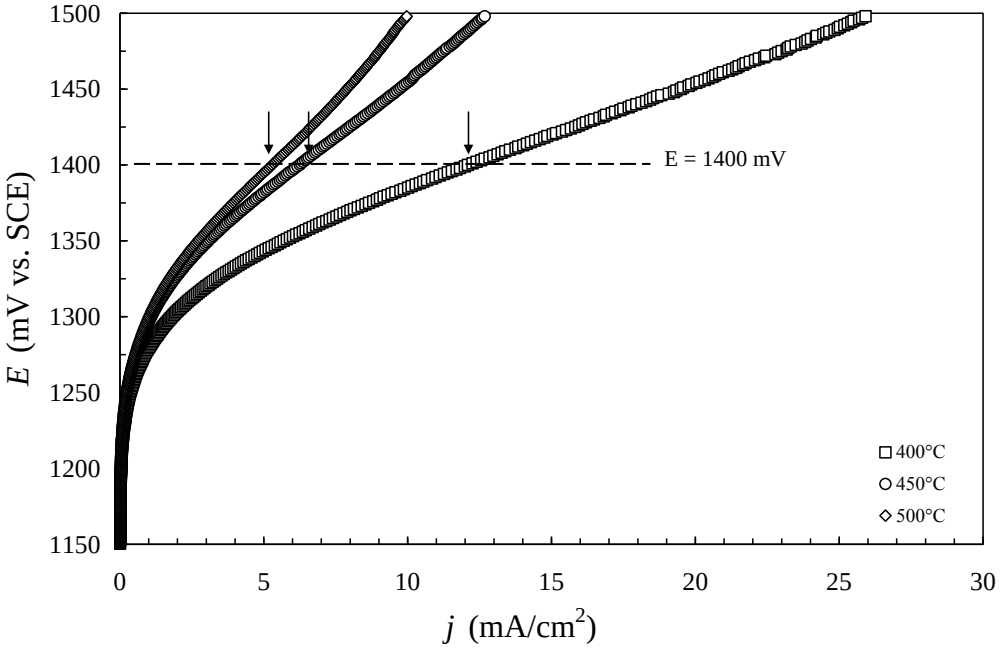


Şekil 5.12 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı RuO_2/Ti anotların yüzey faz analizleri.

Chabanier ve Guay [15], 0.1 M $RuCl_3$ çözeltilerinden titanyum üzerine 400 ve 450 ºC sıcaklıklarda termal dekompozisyon yöntemiyle elektrotlar üretmişler ve elde ettikleri elektrotların yüzey faz analizlerinde benzer sonuçları bulmuşlardır.

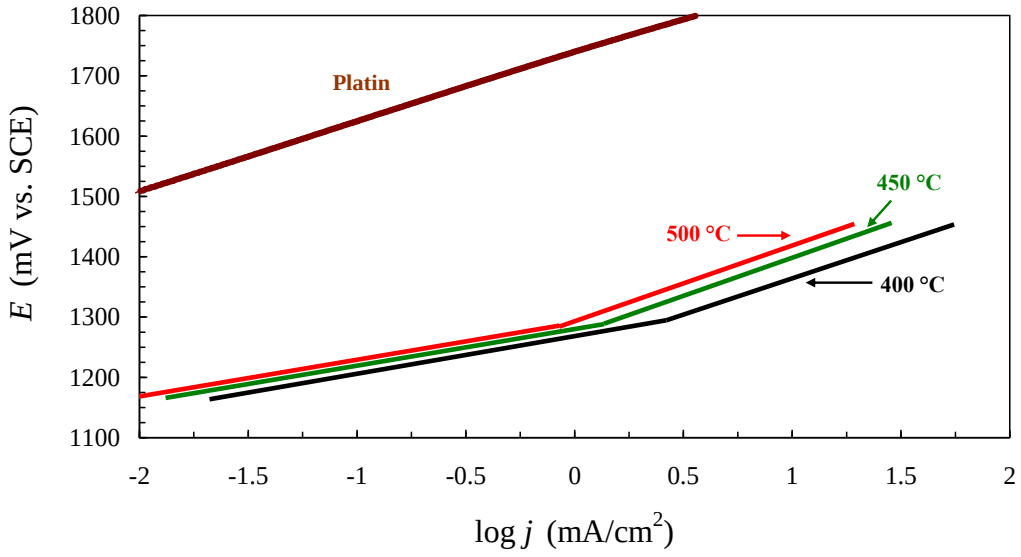
Bilindiği üzere çatlaklı yapı sergileyen DSA® anotların elektrokimyasal proseslerdeki en büyük avantajlarından bir tanesi küçük geometrik yüzey alanda yüksek spesifik yüzey alanına sahip olmalarıdır. Yüksek dekompozisyon sıcaklıklarda çatlaklı yapıdan kompakt yapıya geçiş sebebiyle pürüzlülüğün azalması aktivitedeki düşüşün sebeplerinden biridir [64].

Dekompozisyon sıcaklığına bağlı elektrot yüzeyinde meydana gelen morfolojik değişimlerin elektrotların elektrokatalitik aktivitelerine etkileri doğrusal tarama voltametrisi ile incelenmiş ve elde edilen polarizasyon eğrileri Şekil 5.13'de verilmiştir. Düşük dekompozisyon sıcaklığında üretilen elektrodun sabit bir potansiyel değeri için taşıdığı yükün daha yüksek olduğu, başka bir deyişle, iletkenliğinin yüksek olduğu görülmüştür. Örneğin 1400 mV gibi sabit bir potansiyel değerinde, 400, 450 ve 500 °C lerde üretilen elektrotlar üzerinde sırasıyla; 12.1, 6.254 ve 5.282 mA/cm^2 değerleri elde edilmiştir.

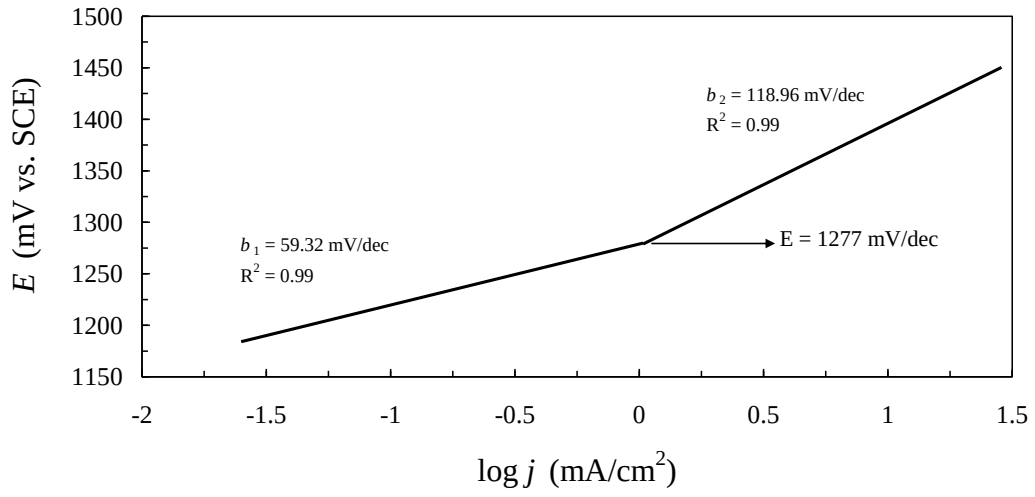


Şekil 5.13 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti elektrotların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri.
[ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Sabit potansiyel değeri için düşük dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen elektrotların yüksek akım yoğunluğu değerlerine ulaşabildikleri (iletkenliklerinin yüksek olduğu) görülmüştür. Benzer şekilde sabit akım yoğunluğu değeri için ise düşük polarizasyona sahip oldukları, başka bir ifadeyle, elektrokimyasal reaksiyona girebilmeleri için gerekli aktivasyon enerjisinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.13'de verilen polarizasyon eğrilerinden elde edilen Tafel eğrileri Şekil 5.14'de gösterilmiştir. Tafel eğrileri incelendiğinde eğrilerin birbirlerine paralel oldukları ve düşük akım yoğunluğu bölgesinde Tafel eğimlerinin ~59 mV/dec olduğu görülmüştür (bknz. Şekil 5.15). Yüksek akım yoğunluğu bölgesine geçildiğinde (~1280 mV) tüm eğrilerde kırılma gözlenmiştir. Bu durum reaksiyon mekanizmasını değişmesinden kaynaklanmaktadır: 1 mol oksijen deşarjı için düşük akım yoğunluğu bölgesinde sistem 2 elektrona ihtiyaç duyarken, yüksek akım yoğunluğu bölgesinde 4 elektrona ihtiyaç duymaktadır. Dolayısıyla elektrotların elektrokatalitik aktiviteleri düşmektedir.



Şekil 5.14 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti anotların Tafel eğrileri.
[ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]



Şekil 5.15 : 450 °C de üretilen RuO_2/Ti anoda ait Tafel doğrusu.
[ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Termal dekompozisyon yöntemiyle üretilen elektrotların elektrokimyasal özellikleri ve elektrokatalitik aktivitelerinde rol oynayan parametrelere ait elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1 de özetlenmiştir.

Çizelge 5.1 : Termal dekompozisyon (TD) yöntemi ile farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2 elektrotlara ait temel büyüklükler.

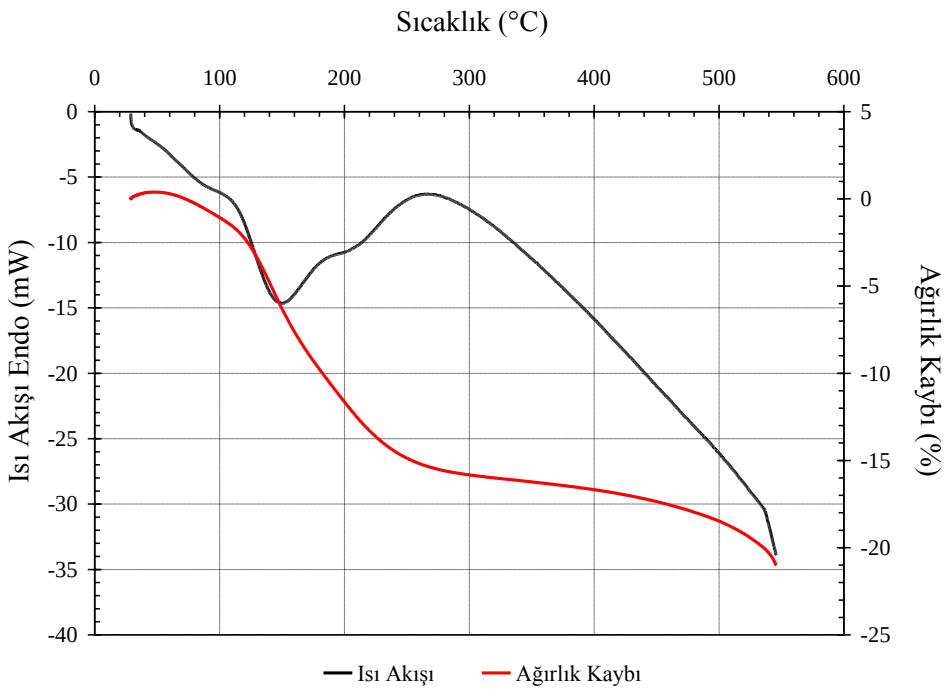
T (°C)	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* (μC/cm^2)	$^{\&}E_{1\ saat}$ (mV)
400	1268	58.77	120.38	753.7	1456
450	1277	59.32	118.96	445.9	1602
500	1288	59.13	120.20	342.1	1664

Çizelge 5.1'de toplu olarak verilen elektrokimyasal büyüklükler, termal dekompozisyonda artan sıcaklığın, yapıda gerek *a* gerek ise *b* değerinin daha yüksek enerji tüketimine yol açacak şekilde elektropozitif alana kaymasına neden olmaktadır. Bu değişim çevrimsel voltametri çalışmaları sonucu elde edilen yük (q_A^*) ve 1 saat sonucunda ölçülen polarizasyon değerlerinde de açıkça görülmektedir. Artan dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak elektrot üzerinden birim zamanda geçen yük miktarı azalmaktadır. Benzer şekilde elektrotların 1 saatlik polarizasyon sonucunda (200 A/m^2 sabit akım yoğ.) ulaştıkları polarizasyon değeri 1456 mV'tan 1664 mV değerine yükselmektedir.

5.2 IrO_2 Kaplamalar

5.2.1 Dekompozisyon sıcaklığının elektrokimyasal özelliklere etkisi

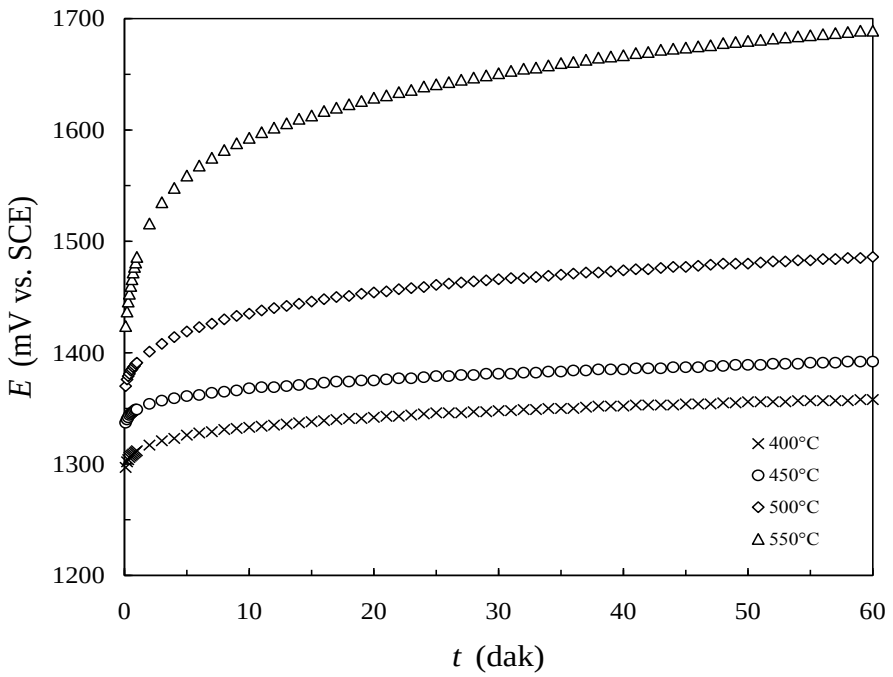
Rutenyum dışında DSA® elektrot üretiminde denenen diğer bir malzeme ise iridyum oksittir. Termal dekompozisyon yöntemi kullanılarak $IrCl_4.yH_2O$ başlangıç tuzundan hazırlanan çözeltilerin titanyum üzerine daldırma yöntemi ile uygulanması ardından termal dekompozisyon yöntemi ile elektrot üzerinde iletken ve elektroaktif özelliklere sahip IrO_2+TiO_2 tabakası oluşturulmuştur. Bu elektrotların dekompozisyon sıcaklığı, önceki bölümde oluşturulan RuO_2 esaslı elektrotlara yakın koşullarda olması hedeflenmekle beraber, reel durumu ortaya koymak adına öncelikle soy metal oksit bazlı DSA® elektrotlarda özellikle kararlı yapısıyla ön plana çıkan iridyum oksit bileşeninin, iridyum klorür tuzundan ($IrCl_4.yH_2O$) sıcaklığa bağlı oluşumu DTA-TG analizleriyle incelenmiş ve Şekil 5.16'de gösterilmiştir. 80–100 °C arasında gözlenen zayıf endotermik pik, yapıdaki suyun buharlaşmaya başladığını ve 140 °C civarında gözlenen belirgin endotermik pik ise suyun buharlaşmasıyla birlikte yer alan hidroklorik asidin serbestleşmesine bağlı klor gazının oluşumunu göstermekte ve bu etki 260 °C ye kadar devam etmektedir. 260–550 °C arasında önemli bir kütle kaybı yaşanmamış ve yapıdan klor gazı serbestleşmesi devam etmiştir. Literatürde [70] suyun buharlaşmasının 250 °C ye kadar devam ettitiği ve yaklaşık 120 °C civarında ise hidroklorik asit serbestleşmesine bağlı klor gazının oluşumun gerçekleştiği ve oluşan bu klorür gazının 450–600 °C arasında serbestleşmesine bağlı dekompozisyon gerçekleştiği bildirilmiştir.



Şekil 5.16 : $IrCl_4.yH_2O$ tuzunun DTA-TG grafiği.

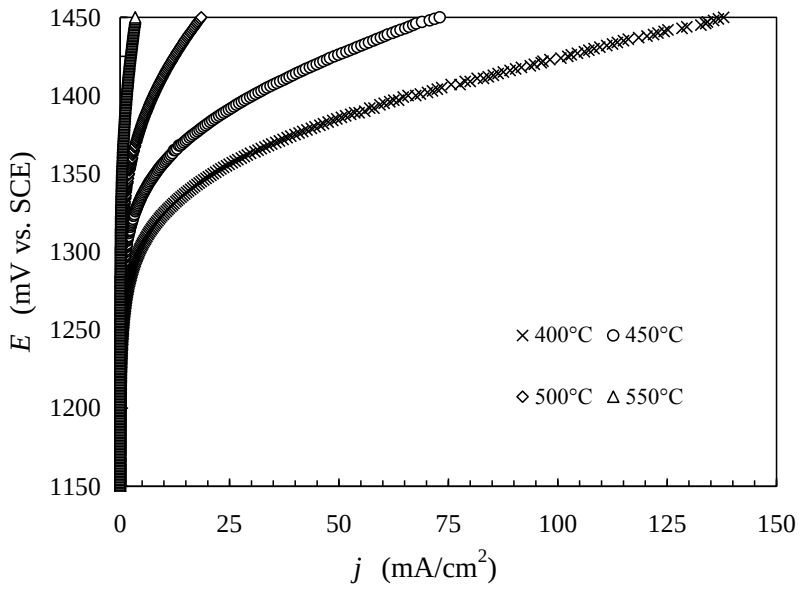
Şekilde görüldüğü üzere 500°C sıcaklıkta kütle kaybının ve dolayısıyla buna bağlı okside dönüşümün devam ettiği görülmektedir. Dolayısıyla $IrCl_4.yH_2O$ tuzunun dekompozisyonu için rutenyum tuzlarına kıyasla daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır. İridyum klorür tuzunun verimli bir şekilde tamamen okside dekompozisyonu için 600°C üzerindeki sıcaklıklara ihtiyaç duyduğu bildirilmiştir [46,54]. TG analizde tespit edilen tam dekompozisyon sıcaklığı ve literatür verilerine karşın, dekomposizyon esnasında organik komponentlerin yanmasına bağlı olarak fırın sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklara lokal olarak çıkıldığı dikkate alınarak bu doğrultuda, farklı dekompozisyon sıcaklıklarında IrO_2 kaplamalar gerçekleştirilmiş ve dekompozisyon sıcaklığının elektrokimyasal ve fiziksel özelliklere etkisi incelenmiştir. Diğer taraftan nihai dekompozisyon sıcaklığına çıkılmayarak empürite seviyesinde yapıda oksiklorürlerin kalması sağlanarak malzemenin adsorpsiyon ve aktif bölge oluşturma yeteneğinin yüksek olması hedeflenmiştir.

Titanyum üzerinde dekompozisyon ile 400–450–500–550 °C sıcaklıklarda üretilen IrO_2 kaplı elektrotların elektrokimyasal özellikleri ve elektrokatalitik aktiviteleri aşağıda detaylı olarak ele alınmıştır.



Şekil 5.17 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Zaman–Potansiyel değişimleri.
[ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

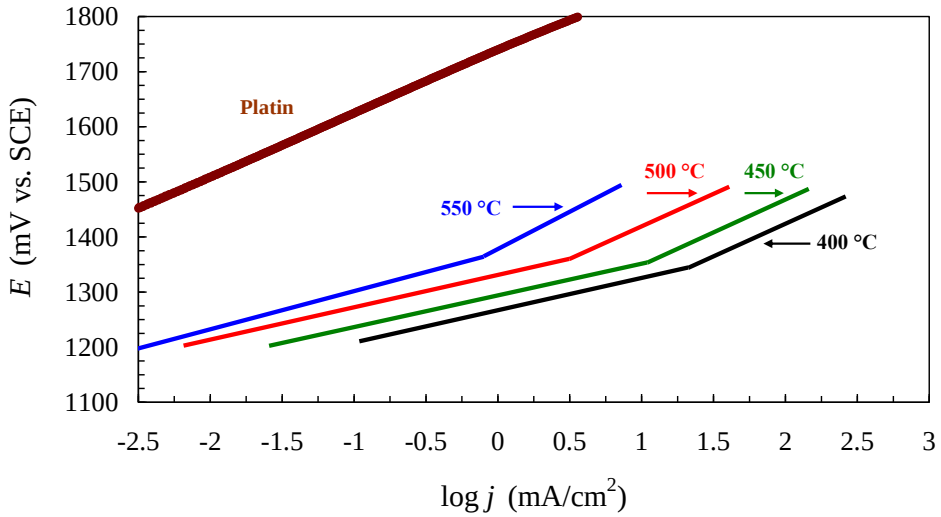
Şekil 5.17'den görüldüğü gibi dekompozisyon sıcaklığının artışıyla anot üzerinde 1 saatlik galvanostatik yükleme (200 A/m^2) sonucunda elektrotların potansiyel değerlerinde artış gerçekleşmektedir. Zamana bağlı potansiyel artışı, 400–450–500–550 °C dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen elektrotlar için ilk 1 saatlik evrede sırasıyla; 60, 55, 116, 265 mV olarak bulunmuştur. Buradan hareketle, bu elektrotların üretiminde 400–450 °C dekompozisyon sıcaklıkları, tüketilen enerji göz önünde bulundurulduğunda, optimum değerlerdir. Bu elektrotların performans değerlendirmeleri ise akım yoğunluğu – potansiyel eğrileri ile irdelenmiştir.



Şekil 5.18 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2 anotların Akım yoğunluğu–Potansiyel eğrileri.
[ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Şekil 5.18'de üretilen IrO_2 anotların potansiyodinamik koşullarda test edilen polarizasyon eğrileri verilmiştir. Diğer elektrotlarda görülen dekompozisyon sıcaklığının etkisi burada da görülmektedir. Özellikle yüksek akım yoğunluğu bölgesinde, 400 °C de üretilen elektrodun anot polarizasyon değeri diğerlerine oranla düşüktür. Sabit potansiyel değeri için ise bu elektrot en yüksek akım taşıma kapasitesine sahiptir.

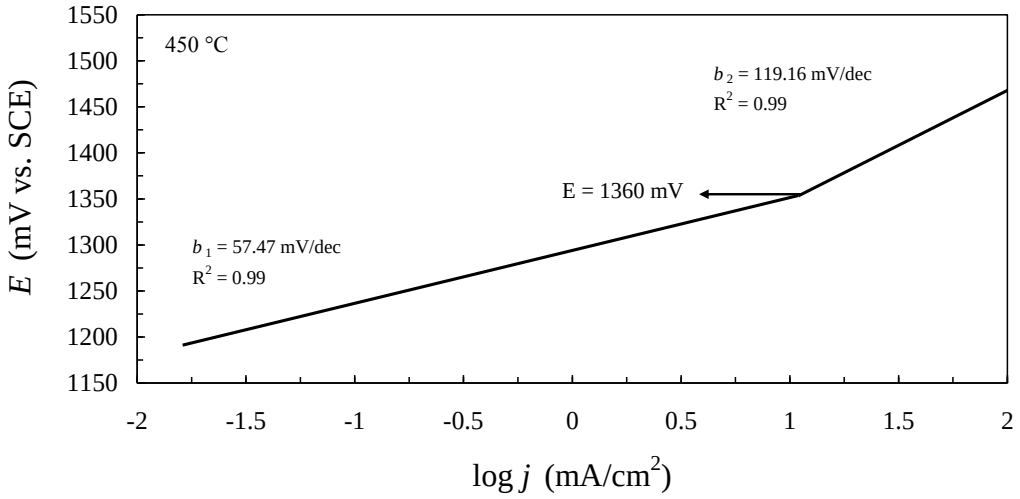
Üretilen elektrotların elektrokatalitik aktivitesi Tafel eğrileri yardımıyla belirlenmiş ve Şekil 5.19'da gösterilmiştir.



Şekil 5.19 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Tafel eğrileri.
[ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

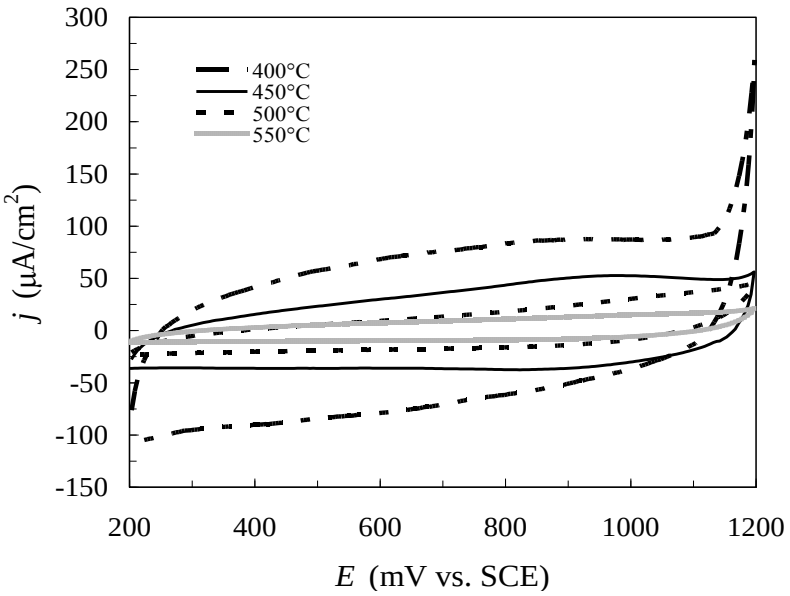
Şekilde 550 °C sıcaklıkta üretilen elektrot haricinde diğer elektrotların Tafel doğruları birbirine paralel ve bölgesel Tafel eğimleri ise birbirine yakındır. Bu durumda oksijen depolarizasyonunda, elektrotlar benzer elektrokatalitik aktivite göstermektedirler. Ancak malzeme sabiti (*a*) açısından kıyaslandığında 400 °C de üretilen elektrodun *a* değeri, diğer elektrotlardan ~40 – 120 mV düşük bulunmuştur.

Elektrotlara ait örnek normalize Tafel doğrusu, 450 °C için aşağıda verilmiştir (Şekil 5.20). Düşük akım yoğunluğu bölgesinde, elektrotların Tafel eğimleri ~ 59 mV/dec olarak bulunmuştur.



Şekil 5.20 : 450 °C de üretilen IrO_2 anotların Tafel doğruları.
[ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Düşük akım yoğunluğu bölgesinde 550 °C de üretilen elektrodun Tafel eğimi 65.84 mV/dec iken diğer elektrotlarda bu değer ~59 mV/dec arasında değişmektedir. Dekompozisyon sıcaklığının artışıyla elektrokimyasal özellikler değişmiştir. Bu durum, yüzey morfolojisiyle doğrudan bağıntılı olmakla birlikte fiziksel karakterizasyon bölümünde açıklanmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyonla yüzey özelliklerinin incelenmesine, çevrimsel voltametri testleriyle devam edilmiş ve elektrotlara ait voltamogramlar Şekil 5.21'de gösterilmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon sonucu elde edilen veriler Çizelge 5.2 de özetlenmiştir.

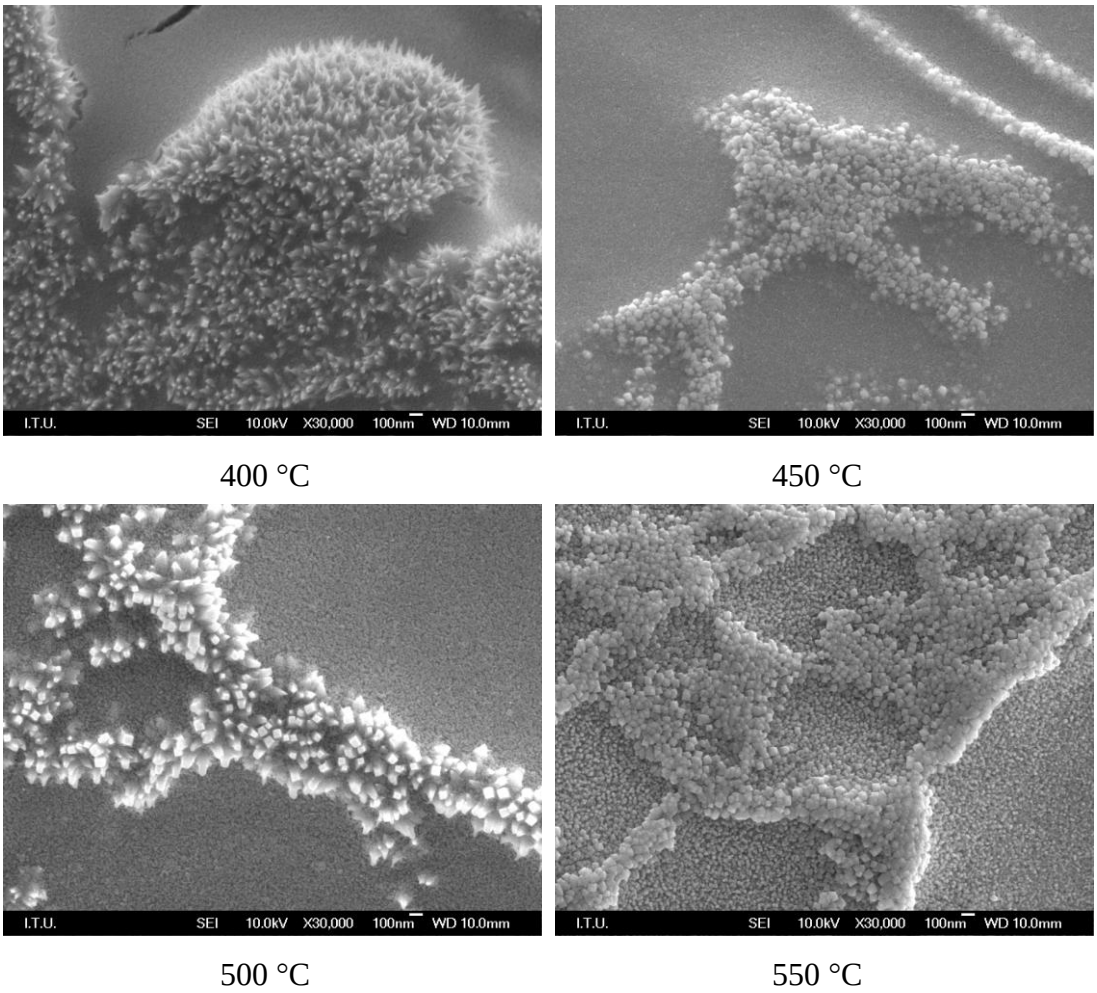


Şekil 5.21 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2 anotların Çevrimsel Voltametri eğrileri.
[ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 50. çevrim]

Çizelge 5.2 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı sıcaklıklarında üretilen IrO_2 anotlara ait temel büyüklükler.

T (°C)	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* (μC/cm^2)	$^{\&}E_{1\ saat}$ (mV)
400	1267	58.66	117.98	7398	1358
450	1294	57.47	119.16	3358	1392
500	1331	58.74	120.83	1758	1486
550	1371	65.84	135.29	955	1689

Termal dekompozisyon yöntemiyle üretilen IrO_2 kaplı titanyum elektrotların yüzey morfolojileri Şekil 5.22'de verilmiştir. Yüzey morfolojileri incelendiğinde özellikle tepe bölgelerinin nano boyutta IrO_2 kristalitlerinden oluştuğu görülmektedir. Düz olarak adlandırılan bölgelerin yüksek dekompozisyon sıcaklığında ve yüksek büyütmelerde nano kristallerden oluştuğu ve dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak tane boyutunun arttığı gözlenmiştir.

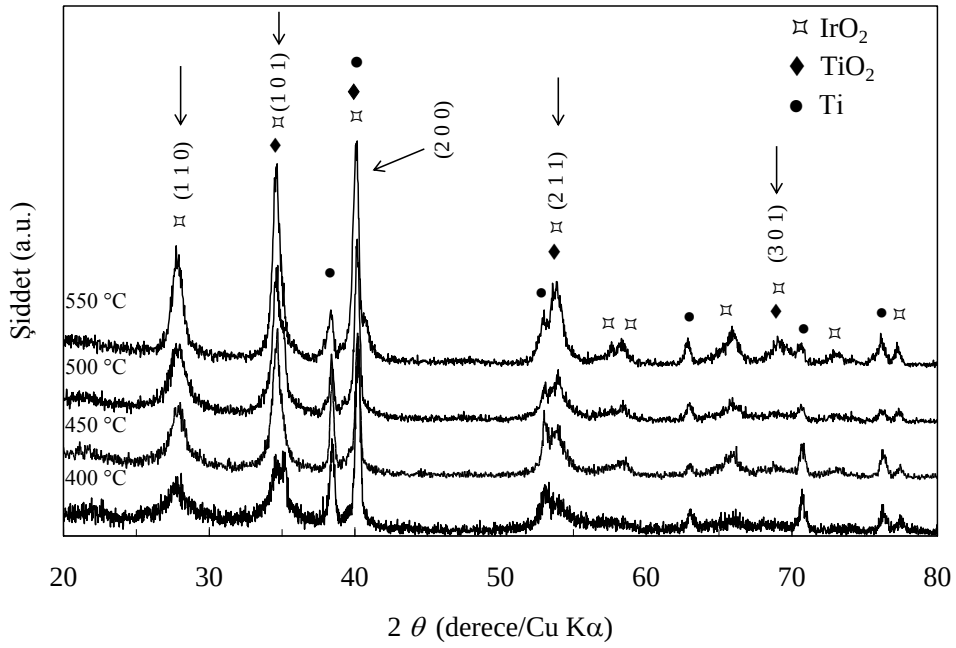


400 °C 450 °C

500 °C 550 °C

Şekil 5.22 : 400–450–500–550 °C de üretilen 10 katlı IrO_2/Ti kaplamaların yüzey morfolojileri (× 30000).

Farklı sıcaklıklarda termal dekompozisyon yöntemiyle elde edilen IrO_2 kaplamaların ince film X-ışınları analizi Şekil 5.23'de verilmiştir.



Şekil 5.23 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı IrO_2/Ti anotların yüzey faz analizleri.

Şekilde verilen X-ışınları paternlerinde, IrO_2 fazının en yüksek pik pozisyonu olan ~28° deki (110) düzlemi kullanılarak Scherrer formülüyle (5.3) yapıların ortalama tane boyutları hesaplanmıştır: 400 °C de üretilen elektrot için ortalama tane boyutu 8.02 nm iken bu değer 450 °C de üretilen elektrot için 9.41 nm olarak bulunmuştur.

Artan dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak, değişen morfolojinin (artan tane boyutu), zaman-potansiyel eğrilerinde de görülen elektrokimyasal davranışlarda tespit edilen farklılıkları teyit edecek şekilde değiştiği açıkça görülmektedir.

6. SOL-JEL YÖNTEMİYLE TEK BİLEŞENLİ DSA® ANOTLARIN ÜRETİMİ

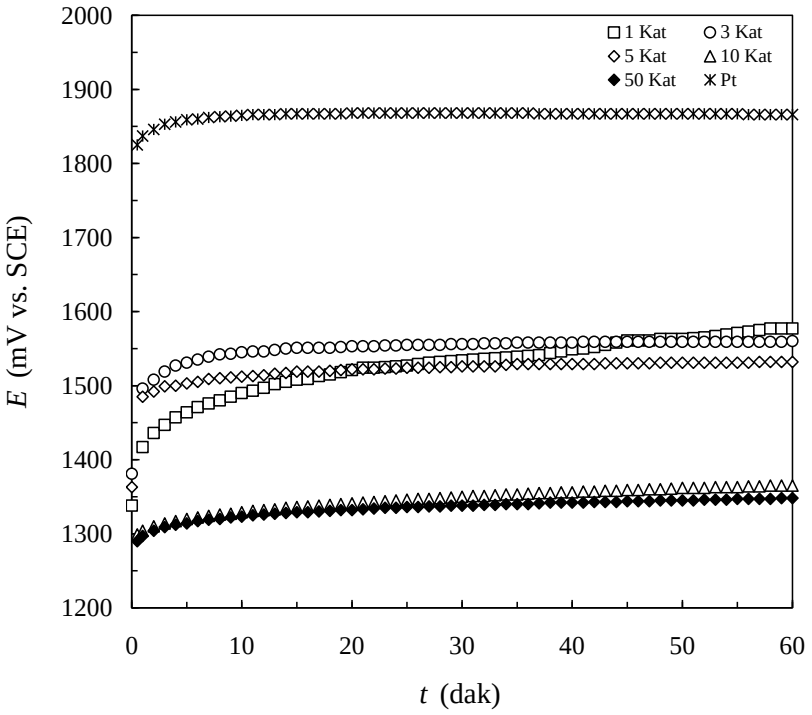
6.1 RuO_2 Kaplamalar

6.1.1 Kaplama sayısının elektrokimyasal özelliklere etkisi

Elektroaktif anotların hazırlanmasında yüzeyde metaloksit tabakası oluşturmak için uygulanan temel prensip, düşük sıcaklıkta dekompoze olarak metaloksit oluşturan bir metal klorür tuzunun titanyum yüzeyine homojen ve taban malzeme ile elektroaktif oksit tabakası arasında direnc ($I \times R$) neden olmadan uygulamaktır. Bu tez kapsamında soy metal oksitleri titanyum yüzeyine uygulamada tercih edilen yöntemlerden bir tanesi sol-jel yöntemidir. Yukarıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak hazırlanma prosedürü ele alınan sol-jel çözeltileri, titanyum yüzeyine düşük hızlı (20 mm/dak) daldırma yöntemi ile uygulanmış ve elde edilen elektrotların öncelikle galvanostatik koşullarda zamana bağlı olarak potansiyel değişimleri ve sabit elektroliz koşullarında (1 M H_2SO_4, j = 20 mA/cm^2, T = 25ºC, N_2 kontrollü, U = 240 dev/dak) davranışları incelenmiştir.

Şekil 6.1'de farklı kaplama sayısına bağlı olarak elektrotların zamana bağlı potansiyel değişimleri verilmiştir.

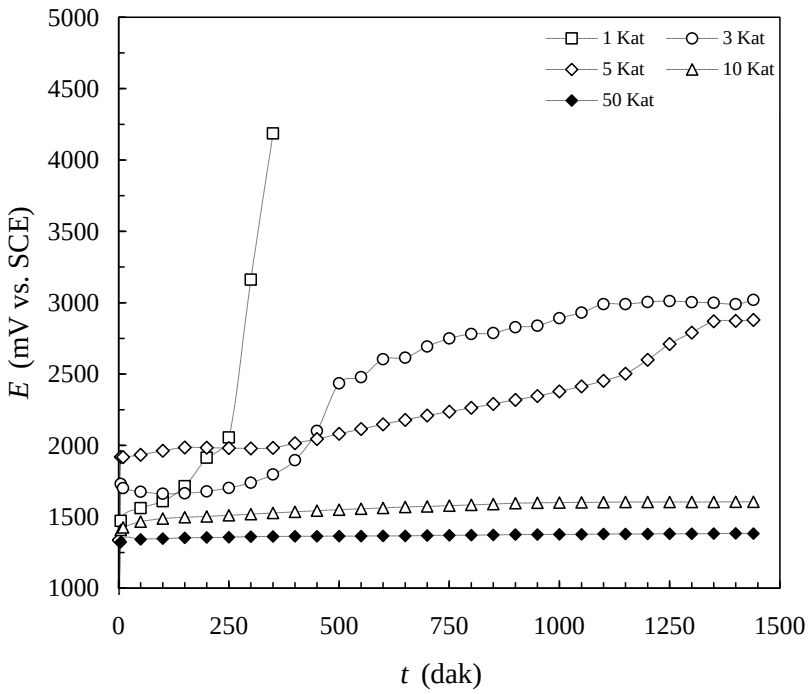
Farklı kaplama sayılarında hazırlanmış anotların zamana bağlı olarak sabit akım yoğunluğunda polarizasyon değerlerinde oluşan değişim incelendiğinde, genel olarak artan kaplama sayısına bağlı olarak anotların anodik polarizasyon koşullarında daha düşük polarizasyon değerleri gösterdikleri ve özellikle 5 katlı kaplamadan sonra elektrot davranışının stabilite kazandığı görülmüştür.



Şekil 6.1 : Sol-jel yöntemi (SJM) ile 400 °C de farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Zaman – Potansiyel değişimleri.
[20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 1 saat, 240 dev/dak]

Titanyum elektrot yüzeyine uygulanan 1 kat kaplamada dahi, elektroaktif RuO_2/Ti tabakası oluşturulabildiği diğer bir ifade ile sol-jel yöntemiyle elde edilen anotların, titanyumun anodik oksidasyon koşullarında gösterdiği pasif stokiyometrik TiO_2 oksit tabakası oluşumunu engellediği tespit edilmiştir. Elde edilen bu deneysel veri, titanyum ve rutenyumun karışık oksit oluşturabildiklerini ve yüzeyde oluşan bu karışık oksit yapısının da iletken özellikli olduğunu ortaya koymaktadır.

Galvanostatik çalışma koşullarında (20 mA/cm^2) zamana bağlı elektrot performansını değerlendirmede 1 saatlik sürenin pratik anlamda fikir verdiği ve yüzeyde oluşan tabakanın pasifleşme davranışını belirlemede yeterli olmasına karşın, performans değerlendirmede uzun süreli elektroliz koşullarının elektrot stabilitesini ortaya koyduğu bilinen bir gerçektir. Yüzeyde biriktirilen aktif metal oksit tabaka sayısının uzun süreli elektroliz koşullarında elektrot potansiyelinde oluşturduğu olumlu etki Şekil 6.2'de görülmektedir.

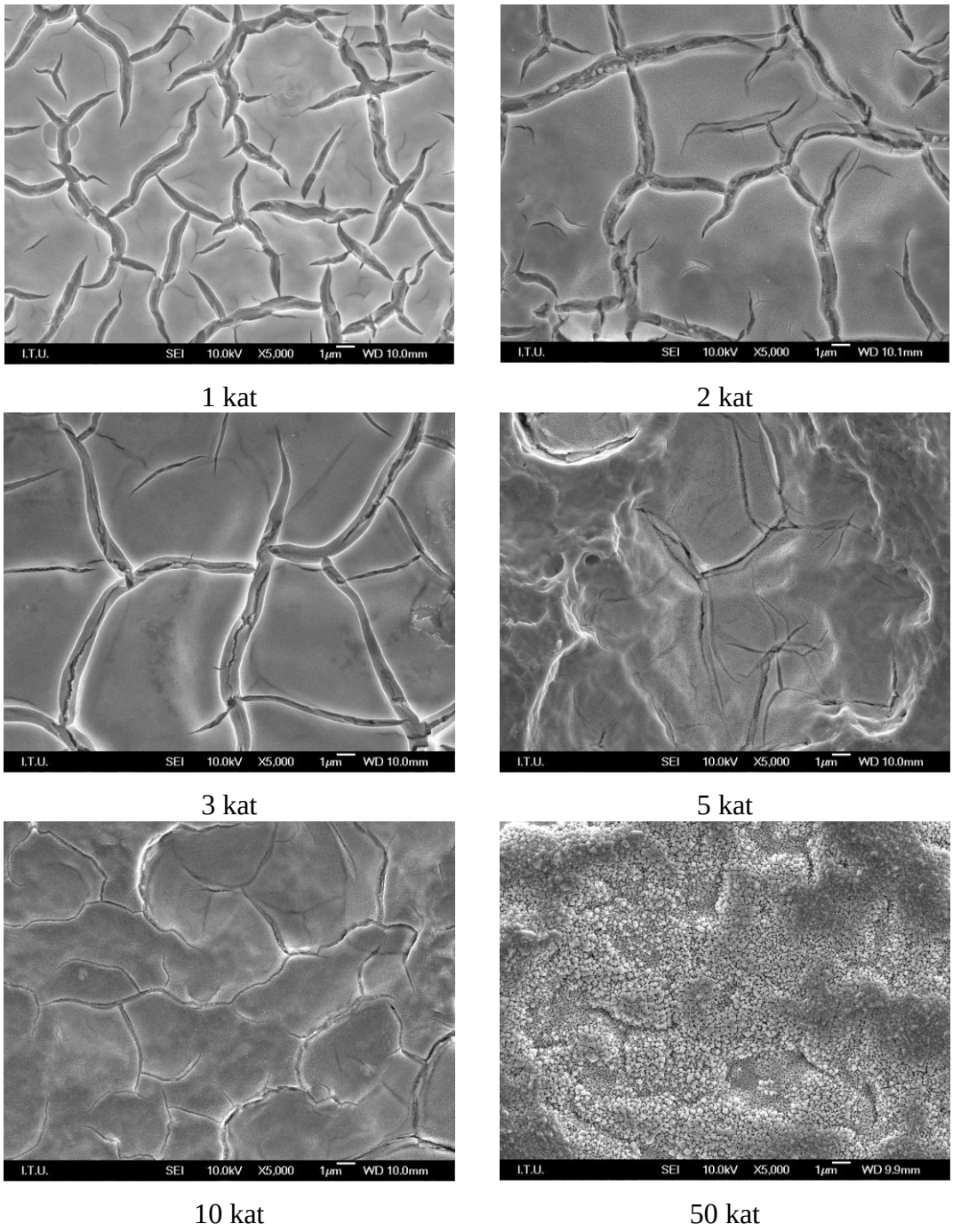


Şekil 6.2 : 400 °C de farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Zaman – Potansiyel değişimleri.
[SJM, 20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 24 saat, 240 dev/dak]

Şekilden de görüldüğü gibi düşük kaplama sayısındaki (kaplama sayısı < 5) anotların üzerindeki potansiyel değeri zamana bağlı olarak ve kaplama sayısına bağlı olarak belirli bir anodik polarizasyondan sonra sıçrama göstererek artmaktadır. Elektrot potansiyellerinde gözlemlenen bu artış, yüzeyin pasivasyonuna bağlıdır. Diğer bir ifade ile yüzeyde oluşturulan karışık oksit tabakası yeterli kalınlığa ulaşmadığı sürece, uygulanan anodik polarizasyona bağlı olarak yüzeyde akım iletmeyen TiO_2 oranı artmaktadır. Yüzeyde oluşan TiO_2 taneciklerinin genele yayılmasına bağlı olarak kaybedilen elektroaktivite, RuO_2/TiO_2 oranının küçülmesine bağlıdır ve bu oranın azalması, yüzeyde oksijen depolarizasyonuna katılan aktif bölgelerin azalması ile sonuçlandığından, anot polarizasyon değerinde artış ile ölçülebilmektedir. Bu durum çok katlı anotlarda (10 ve 50 Kat) söz konusu olmamakta ve bu elektrotların stabil polarizasyon platosu gösterdikleri açıkça görülmektedir. Çok katlı kaplamalarda yüzeyde oluşturulan RuO_2 tabaka kalınlığı, taban malzemeye elektrolitin ulaşarak TiO_2 oluşturmasına izin vermemektedir. Bu verilerden hareketle bu tez kapsamında anotların elektrokimyasal özelliklerinin belirlenmesinde 10 kat kaplamanın standart olarak uygulanmasına karar verilmiştir. 50 kat uygulanan kaplamalar, gerek ön hazırlama aşamalarının fazla olması gerek ise endüstriyel uygulamalarda oluşacak maliyet nedeni ile bu tez kapsamında tercih edilmemiştir.

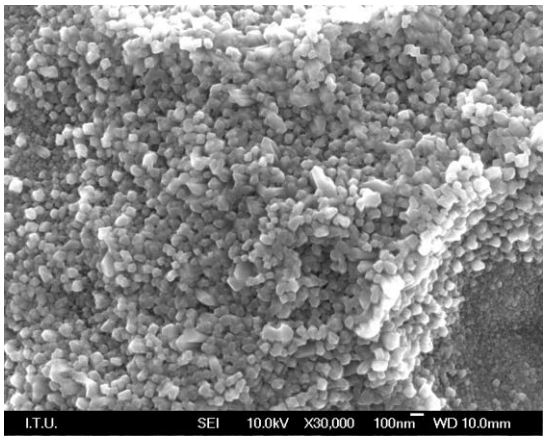
Kaplama sayısına bağlı sabit akım yoğunluğunda elektrot potansiyelleri üzerinde meydana gelen bu değişimler, kaplamaların yapısal özellikleri incelenerek irdelenmiştir. Şekil 6.3'de farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti elektrotların yüzey morfolojileri verilmiştir. Elektrotların genel yüzey morfolojileri incelendiğinde yapıların, literatürde tanımlanan tipik "çamur-çatlağı" (örneğin; [51,83-85,101]) morfolojisine sahip oldukları gözlenmiştir. Taban malzeme ile kaplama arasında yeterli yapışmanın gerçekleşebilmesi için titanyum ile kaplama ara yüzeyinde RuO_2 ile birlikte termal olarak oluşan TiO_2 oluşumu ile farklı genleşme katsayılarına sahip Ti/TiO_2/RuO_2 ara yüzeyleri meydana gelerek kuruma ve termal dekompozisyon aşamalarında farklı gerilimlere bağlı mikroçatlaklar oluşturmuştur. Bunun yanısıra, yüksek adhezyon (yapışma/tutunma) sağlamak amacıyla kumlanarak yüzeyi pürüzlendirilmiş titanyum üzerine biriktirilen aktif metal oksitlerin, kaplama yüzeyinin tepe bölgelerinde kristalleşme eğiliminin arttığı, dolayısıyla morfolojinin "düz bölge" ve "tepe bölge" olmak üzere heterojen yapıda iki bölgeden oluştuğu görülmüştür.

Elde edilen mikroyapı fotoğrafları, artan kaplama sayısına bağlı olarak mikroçatlaklar arası boşlukların daraldığını ve yüzeyde metaloksit miktarının artışıyla nano boyutlu kristallerin oluştuğunu göstermiştir. Bu durum elektrokimyasal açıdan irdelendiğinde, çatlaklar arası mesafenin daralması, elektroliz koşullarında elektrolitin bu bölgelerden geçerek taban malzemeye ulaşmasını zorlaştırmış ve olası taban malzeme pasivasyonuna engel oluşturmuştur (bknz. Şekil 6.2). Diğer yandan nano boyutlu partikül oluşumu ile efektif yüzey alanı artmış ve birim alana uygulanan sabit akım yoğunluğunda düşük polarizasyon değerleri elde edilmiştir. Başka bir ifadeyle, nano boyutlu partikül oluşumuna bağlı olarak yüzeyde elektrokimyasal reaksiyona iştirak eden ve elektrot üzerinde gerçekleşen anodik su parçalanmasının düşük enerji tüketerek gerçekleşmesi için olmazsa olmaz koşul olan aktif noktacık (S) konsantrasyonu ve buna bağlı reel yüzey alanı artmış ve elektrot potansiyelleri düşmüştür. Aktif noktacık (S) konsantrasyonuna bağlı olarak suyun anodik oksidasyon reaksiyonun değişimi ilerleyen bölümlerde ele alınmıştır.

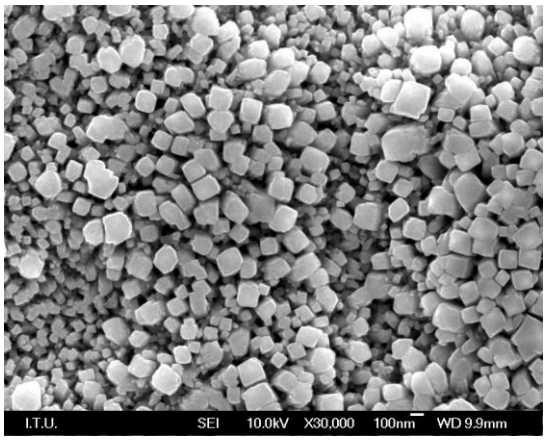


Şekil 6.3 : 400°C de üretilen RuO_2/Ti kaplamaların yüzey morfolojilerinin tabaka sayısına bağlı olarak değişimi (× 5000, düz bölge).

Mikroyapı fotoğraflarından tespit edilen diğer önemli bir bulgu ise düz olarak tabir edilen bölgelerin gerçekte nano kristalitlerden oluşmasıdır. Stabil polarizasyon süreci gösteren (bknz. Şekil 6.2) 10 ve 50 kat uygulamalı elektrotların tüm yüzeyinin (tepe ve düz bölgelerde değişen boyutta olmak suretiyle) nano boyutlu kristalitlerden oluştuğu (Şekil 6.4) ve bu yapıların ancak yüksek büyütmelerde belirgin olarak tespit edilebildiği görülmüştür.



10 kat



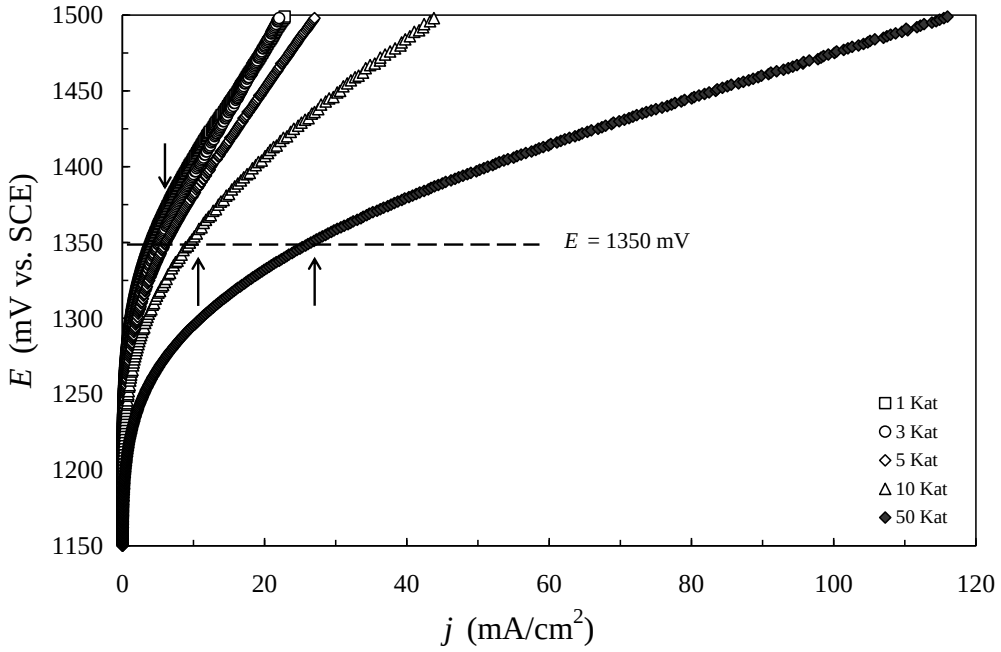
50 kat

Şekil 6.4 : 400 °C de üretilen 10 ve 50 katlı RuO_2/Ti elektrotların yüzey morfolojileri (tepe bölgeler).

Şekil 6.4'de verilen mikroyapı fotoğrafları incelendiğinde 10 katlı elektrotta tepe noktalarında büyüyen partiküllerin ortalama 80 nm boyutunda ve 50 katlı da ise ~180 nm boyutunda oldukları gözlenmiştir.

Sol-jel yöntemiyle farklı kaplama sayılarında üretilen elektrotların morfolojiye bağlı değişen elektrokimyasal özellikleri, çeşitli elektroanalitik yöntemler kullanılarak test edilmiştir. Uzun süreli (24 saat) anodik polarizasyon altında düşük kaplama sayılı anotlar üzerinde potansiyel artışının devam ettiği görüldüğünden ve düşük kaplama sayılı elektrotların potansiyellerindeki artışın kaçınılmaz olduğu dikkate alınarak, elektroanalitik tekniklere (Doğrusal Tarama Voltametrisi–LSV) 1 saatlik ön-polarizasyon (20 mA/cm^2) sonrasında başlanmıştır. Diğer anotların hepsi bu doğrultuda testlere tabi tutulmuştur.

Farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti elektrotların elektrokatalitik aktiviteleri Şekil 6.5 ve Şekil 6.6 de sırasıyla verilen j – E eğrileri, Tafel doğruları ve Denklem 2.1 kullanılarak aşağıda yorumlanmıştır.



Şekil 6.5 : RuO_2/Ti elektrotların farklı kaplama sayılarında Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri.
[SJM–400 °C, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Farklı kaplama sayılarında oluşturulan elektrotların polarizasyon eğrilerinden de görüldüğü üzere, yüksek kaplama sayılarındaki elektrotların sabit bir potansiyel değeri için yüksek akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Örneğin, 1350 mV sabit potansiyel değeri için 1, 10 ve 50 kat RuO_2 kaplamalı elektrotlar üzerinde ulaşılan akım yoğunluğu değerleri sırasıyla; 4.131, 9.487 ve 26.52 mA/cm^2'dir. Bu sonuçlardan hareketle, çok katlı kaplamaların yüksek akım geçişine olanak tanıdıkları söylenebilir. Diğer taraftan sabit akım yoğunluğunda yüksek katlı kaplamalar düşük katlı kaplamalara kıyasla düşük potansiyel değerleri göstermiştir (bknz. Şekil 6.5).

Bir elektrodun elektrokatalitik aktivitesinin tanımlanmasında kullanılan Tafel denklemi (2.1) ve açık haliyle Buttler-Volmer denklemi (6.1), potansiyodinamik polarizasyon testleri sonucu elde edilen j – E grafiklerini yorumlamada kullanılan amprik denklemlerdir:

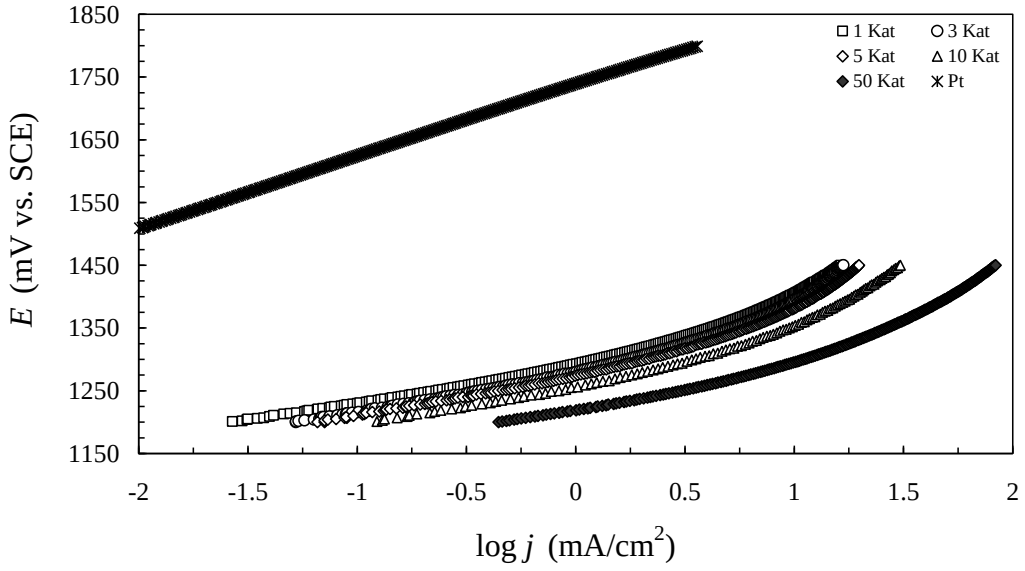
$$\eta = a + b \log j \qquad \textbf{(2.1)}$$

$$j = j_0 \left\{ e^{-\alpha \frac{F}{RT}\eta} - e^{(1-\alpha)\frac{F}{RT}\eta} \right\} \qquad \textbf{(6.1)}$$

α = Transfer katsayısı, R = Gaz sabiti, T = Sıcaklık, F = Faraday sabiti

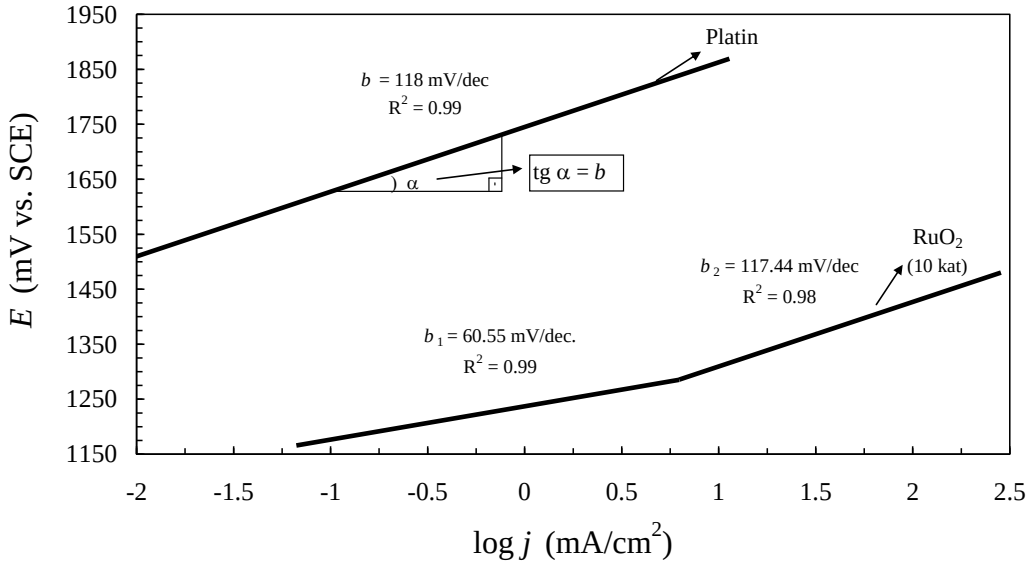
Denklem 2.1 de verilen ampirik bağıntı, akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinden türetilen log $j - E$ eğrileri (Tafel eğrisi) için tanımlanmış doğru denklemidir. Düşük aşırı-voltaj bölgesinde denklem (6.1) sadeleşerek Tafel denklemini verir. Tafel doğrularının eğimi, denklemde verilen "*b* değeri" (Tafel eğimi) ile ifade edilmektedir ve bu değer elektrokimyasal bir reaksiyonda transfer edilen elektron sayısıyla ters orantılıdır. Dolayısıyla yüksek *b* değerleri, elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştiği bölgenin, (muhtemel) düşük elektrokatalitik aktivitesi sebebiyle, suyun anodik oksidasyon reaksiyonun tek temel reaksiyon (Reaksiyon 5.5) üzerinden gerçekleştiğini; buna karşın düşük *b* değerleri ise, yüzeyin yüksek elektrokatalitik aktivitesi sebebiyle, suyun anodik oksidasyon reaksiyonlarının birbirlerine paralel olarak ilerleyen farklı adımlarda ve özellikle yüzeye adsorbe olan ve labil özellik gösteren yapılar üzerinden gerçekleştiğini gösterir. Bu yapısı ile elektronların farklı reaksiyonlarda transfer olmasını sağlayarak ve birim zamanda maksimum elektron transferini yapabilen özellik kazandırarak düşük *b* değerleri eldesi mümkün olur. Diğer bir ifade ile yüzeyde elektroaktif bölgelerin bulunduğunu ve suyun anodik oksidasyonunun, paralel reaksiyon zinciri olarak sonsuz *S* içeren minimum enerji seviyeli çoklu noktalarda eş zamanlı gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Bu durum elektrokatalitik aktivite açısından yorumlandığında, yüksek *b* değerleri ($\eta = a + b \log j$) elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği potansiyellerde aşırı-voltaj (η) değerlerini yükseltmektedir. Elektroaktif bir yüzeyden beklenilen ise, elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için maximum elektron transferinin minimum fazla voltaj (η) değerlerinde yer bulmasıdır.

Üretilen elektrotların oksijen gelişim reaksiyonundaki elektrokatalitik aktiviteleri $j - E$ eğrilerinden elde edilen Tafel eğrileri yardımı ile belirlenmiştir. Şekil 6.6'da bu elektrotlara ait Tafel eğrileri verilmiştir.



Şekil 6.6 : Farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Tafel eğrileri. [SJM– 400 °C, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak].

Şekil 6.6'da verilen Tafel doğruları üzerinde doğrusal denklemleri ve elektrotların elektroaktivite yorumları açısından platin ve 10 katlı kaplama ile elde edilen Tafel doğrularının, uygulanan potansiyel değerine bağlı olarak değişimi, Şekil 6.7'de verilmiştir.



Şekil 6.7 : Platin ve 10 kat RuO_2/Ti kaplamalı elektrotlara ait Tafel doğruları. [SJM– 400 °C, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Şekil 6.6'da verilen Tafel doğruları birbirlerine paralel olup bu doğrulardan elde edilen *b* değerleri, düşük akım yoğunluklarında 1 mol oksijen için yaklaşık 58–61 mV/dec aralığında değişirken, sisteme uygulanan polarizasyon arttığı zaman,

sistemden geçen akım yoğunluğunun artmasına paralel olarak *b* değeri 117–128 mV/dec aralığına yükselmektedir. Platine ait Tafel doğrusunun eğimi (Şekil 6.7) ise tüm polarizasyon değerlerinde (akım yoğunluğu aralığında) sabit olarak ~118 mV/dec'dir. Bilindiği üzere platin üzerinde oksijen deşarjı, oksit mekanizma uyarınca gerçekleşmekte ve anot üzerinde, hız belirleyici adım olan, suyun parçalanması reaksiyonu (Reaksiyon 5.5) uyarınca olmaktadır. Bu nedenle tüm polarizasyon aralıklarında suyun parçalanma reaksiyonu, standart olarak gerçekleşmekte ve Tafel doğrusunun tg α değeri sabit (~118 mV/dec) kalmaktadır. RuO_2 kaplanarak elde edilen elektroaktif elektrotların *b* değerlerinde ise artan akım yoğunluğuna bağlı olarak yaşanılan bu değişim reaksiyon kinetiği açısından irdelendiğinde, düşük akım yoğunluklarında sistemin daha elektroaktif özellik gösterdiği ancak artan akım yoğunluğuna paralel olarak sistemin elektroaktivitesinin azaldığını ve platin elektrotlara benzer davranış sergiledikleri görülmektedir. Bu *b* değerleri dikkate alındığında, düşük akım yoğunluklarında oksijen depolarizasyonunun 1 mol O_2 için 2 elektron ve yüksek akım yoğunluklarında ise yine 1 mol O_2 için 4 elektron transferi ile gerçekleştiği görülmektedir. Tafel denklemi (2.1) ve Tafel eğimi ($b = 2.303 \times RT/\alpha nF$) göz önünde bulundurulduğunda, artan *b* değerinin, elektrot üzerinde gerçekleşen oksijen depolarizasyonunda daha yüksek enerji tüketimine yol açtığı yani oksijen fazla voltajının yüksek akım yoğunluklarında yükseldiği görülmektedir. Suyun parçalanmasında tüketilen elektron sayısına bağlı olarak *b* değerinin değişimi aşağıda gösterilmiştir.

$$b = \frac{0.059}{\alpha n} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} n = 1 & b = 0.0118 V/dec \\ \\ n = 2 & b = 0.059 V/dec \end{array} \right\} \qquad \textbf{(6.2)}$$

b değerlerinde değişen elektron sayısına bağlı olarak olması gereken teorik değerlerin her ikisi de RuO_2 kaplı titanyum elektrotlar üzerinde ölçülebilmektedir. Elde edilen bu sonuçlar bu elektrotların elektroaktivitelerinin kaplama sayısından bağımsız olarak yüzeyde oluşan karışım oksidin (RuO_2 + TiO_2) doğasına bağlı olarak değişim gösterdiğini ortaya koymaktadır.

Diğer taraftan farklı kaplama sayılarında elde edilen tipik Tafel doğrularının sadece *a* değerinin değiştiği, *b* katsayılarının ise tekrarlılık gösterdiği tespit edilmiştir. Elde edilen bu verilerden hareketle Sol-jel yöntemi ile hazırlanan elektrotların, artan

kaplama sayısına bağlı olarak anodik polarizasyon koşullarında sadece dayanımlarının yükseldiği ancak oksijen deşarjında etkin mekanizmalar açısından kinetiksel faktörlere bağlı çok tipik değişimler göstermediği tespit edilmiştir.

Bu elektrotlarda düşük akım yoğunlukları ile yüksek akım yoğunlukları arasında ölçülen tg α değerleri dikkate alındığında, oksijen depolarizasyon mekanizması açısından önemli farklılıklar söz konusudur. Düşük akım yoğunluklarında metalperoksit mekanizma (Reaksiyon 5.1-5.4) üzerinden oksijen depolarizasyonu gerçekleşirken artan akım yoğunluğu ile bu elektroaktif özellik kaybolmakta ve klasik metal oksit mekanizması (Reaksiyon 5.5) ile oksijen deşarjı gerçekleşmektedir. Bu mekanizmalarda gerçekleşen ara reaksiyonlar nedeniyle de düşük akım yoğunluklarında ~59 mV/dec civarında *b* değerleri oluşurken, artan akım yoğunluklarında 1 mol O_2 deşarjı için 4 elektron transferine denk gelen 118 mV/dec değerleri ölçülmektedir.

Kaplama sayıları ile elektrokimyasal davranış ve elektrokatalitik özellikler arasındaki bağıntı dikkate alındığında, kaplama sayısının artışı anotların elektrokimyasal özelliklerini güçlendirirken elektrokatalitik aktivitelerini etkilemediği, zira, tüm anotlar üzerinde düşük akım yoğunluklarında aynı *b* değeri (~59 mV/dec) elde edildiği görülmüştür. Farklı *b* değerleri ölçülmesinin temel nedeni bilinmemekle birlikte, bu alanda diğer araştırmacıların gerçekleştirdikleri çalışmalarda elektrot mekanizmasının hız belirleyici adımı, ara ürünlerin adsorpsiyon kuvvetine ve oksit tabaka bileşimine doğrudan bağlantılı olduğu ileri sürülmektedir [18]. Tafel eğiminin 60 mV/dec olarak bulunduğu rutenyum oksit bazlı elektrotlarda hız belirleyici adımın Hu [38] tarafından önerilen mekanizma uyarınca;

$$S + H_2O \rightarrow S - OH^*_{ads} + H^+ + e^- \qquad \textbf{(3.2')}$$

$$S - OH^*_{ads} \rightarrow S - OH_{ads} \qquad \textbf{(3.2'')}$$

paralel reaksiyonları çerçevesinde geliştiği kabul edilmektedir.

Benzer Tafel eğim değerleri elektroaktif elektrot ile çalışılan çalışmalarda da bulunmuştur [12,15,18,87,114,139]. Benzer çalışmaları gerçekleştiren araştırmacılar yüksek akım yoğunluklarında *S–OH* bağ kuvvetinin farklılaşması sonucunda hız belirleyici adımın film bileşimine bağlı olarak değiştiğini ileri sürmektedirler (Reaksiyon 3.2) [18].

$$S + H_2O \rightarrow S - OH_{ads} + H^+ + e^- \quad \textbf{(3.2)}$$

Bu durumda elde edilen Tafel eğimi ~118 mV/dec olmakta, yani 1 mol O_2 deşarjı için sistemden transfer edilen elektron sayısı 4 e^-'a çıkmaktadır.

Elde edilen bu veriler ışığında titanyum üzerinde sol-jel yöntemi uygulanarak yüzeyde elektroliz koşullarında pasive olmayan RuO_2/Ti tabakası oluşturmanın mümkün olduğu ve oluşan bu elektrotun boyutsal kararlı anot (DSA®- dimensionally stable anode) özellikleri taşıdığını söylemek olasıdır. Sol-jel yöntemi uygulanarak oluşturulan boyutsal kararlı elektrotların malzeme sabiti olan *a* değerleri incelendiğinde ise bu elektrotların, artan kaplama sayısına dolayısı ile RuO_2/Ti tabakası içinde artan RuO_2/TiO_x oranına bağlı olarak önemli azalmalar gösterdiği tespit edilmiştir. Örneğin 1 kat kaplamanın *a* değeri 1289 mV iken 10 katlıda bu değer 1237 mV ve 50 katlıda 1222 mV seviyelerine düşmektedir. Malzeme sabiti olarak adlandırılan *a* değerindeki bu azalmanın, artan kaplama sayısına bağlı olarak artan mikro çatlak ve artan reel elektrot yüzey alanına bağlı değişim gösterdiği de göz ardı edilmemelidir. Diğer taraftan malzeme sabiti olarak tanımlanan ve termodinamiksel büyüklükleri içeren "*a* değeri" nin elektron transferine de bağlı olması neticesinde belirli bir oranda azalma, temel reaksiyon mekanizmasında gerçekleşen *b* katsayısı değişimine bağlı olarak gerçekleşmektedir.

Farklı kaplama sayılarında üretilen elektrotların, morfolojik incelemelerinde, kaplama sayısına bağlı reel yüzey alanın (aktif noktacık) artışıyla anotların malzeme sabiti özelliklerin değiştiği deneysel olarak tespit edilmiştir. Yüzey morfolojisinde gerçekleşen değişimlerin tanımlamak için kullanılabilecek diğer bir yöntem bilindiği üzere, çevrimsel voltametridir. Bu yöntemi kullanarak sabit koşullarda sistemden geçen yük miktarının efektif yüzey alanına bağlı olduğu bilinmektedir. Elektrokimyasal olarak efektif yüzey alanını belirlemede kullanılan çevrimsel voltametri yönteminde, elde edilen çevrimlerin, anodik reaksiyonların gerçekleştiği bölgede kapladığı alan, anodik yük transferini (q_A^*) vermektedir. Bilindiği üzere, elektrokimyasal aktif yüzey alanına orantılı olarak tanımlanan voltametrik yük (q_A^*) [146], yüzey aktif noktacık (*S*) sayısıyla orantılıdır [139]. Voltametrik yük ile yüzey aktif noktacık arasındaki lineer bağıntı Denklem 6.3'de gösterilmiştir [38]:

$$q = A_r S_c F / N \quad \textbf{(6.3)}$$

A_r = reel aktif yüzey ($A_r = C_{dl} / C_{dl}^0$), S_c = birim alan başına oksijen gelişim bölgesinin sayısı (1.1 × 10^{15} noktacık/cm^2), N = Avogadro sayısı, F = Faraday sabiti (96485 A.sn)

Denklem 6.3'e alternatif olarak önerilen basitleştirilmiş diğer bir lineer bağıntı ise Denklem 5.6'da verilmiştir [66]:

$$S = \left(q_F \times N\right) / F \qquad \textbf{(5.6)}$$

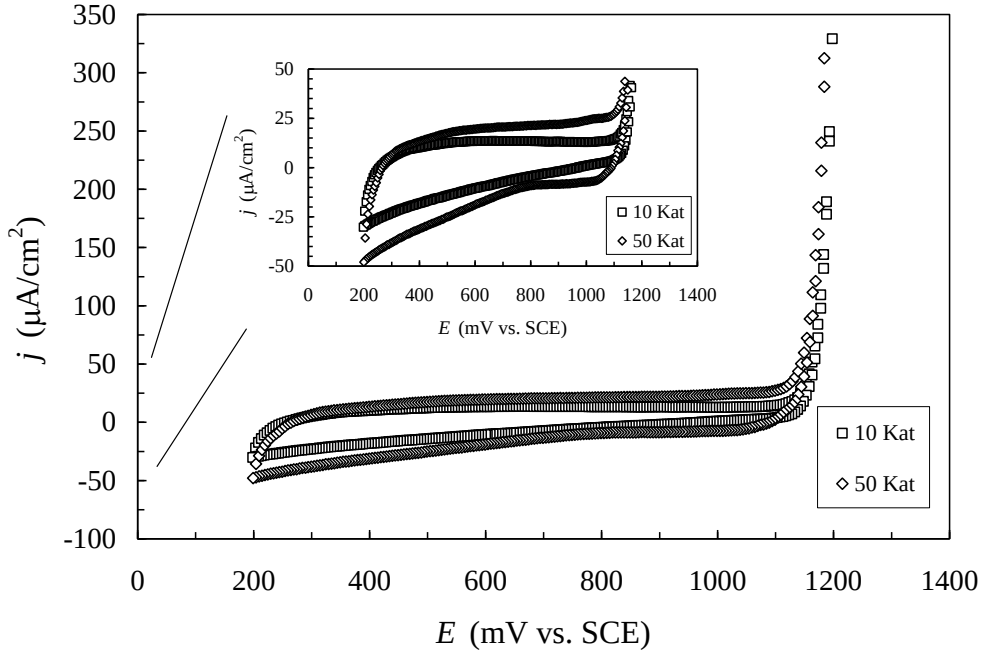
Dolayısıyla voltametrik yük değeri, yüzeyde mevcut aktif noktacık miktarına bağlı olarak efektif yüzey alanını belirlemede önemli bir rol oynamaktadır. Zira, q_A^* değerinin artışının, morfolojik incelemelerde de görülen (bknz. Şekil 6.3 ve Şekil 6.4), yüzey alanın artışıyla anlamlandırılması, bu elektrotların fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri arasında bir köprü görevi görmektedir. Bu amaç doğrultusunda, 10 ve 50 kat uygulamalı kaplamaların çevrimsel voltametri eğrileri, 200 – 1200 mV potansiyel aralığında, ν = 10 mV/s tarama hızında, N_2 ile oksijeni giderilmiş 1 M H_2SO_4 elektrolit içerisinde ve 50 çevrim olarak gerçekleştirilmiş ve Şekil 6.8'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere yüksek q_A^* değeri 50 katlı anoda ait olup bu değer 4174 μC/cm^2 iken 10 katlı anot için bu değer 2248 μC/cm^2 dir.

Anodik oksidasyon reaksiyonlarında temel tartışma noktası, özellikle düşük *b* değerlerini sağlayan etkenin ve gerçekleşen ara reaksiyonların tanımlanması üzerinedir. Çevrimsel voltamogramlardan elde edilen yük değerleri diğer araştırmacılar tarafından da incelenmiş ve değişimlerin çift tabaka ve redoks reaksiyon geçişleriyle ilgili olduğunu ileri sürmüşlerdir [6,128]. Reaksiyon 3.12 rutenyum oksit için uyarlandığında ve düşük akım yoğunluğu değerlerinde ölçülen *b* değerinin 59 mV/dec olduğu dikkate alındığında: potansiyel taraması boyunca oksit yüzey, oksitlenip redüklenirken çözelti ile proton alışverişi yapmakta ve aşağıda verilen reaksiyon uyarınca oksit tabakanın hidrate olan kısmında proton giriş/çıkışı gerçekleşmektedir [21,66].

$$RuO_x(OH)_y + \delta H^+ + \delta e^- \leftrightarrow RuO_{x-\delta}(OH)_{y+\delta} \qquad \textbf{(5.7)}$$

Bu reaksiyona göre, elektrot yüzeyinde yük transferi non-stokiyometrik oksihidroksit bileşikler üzerinden gerçekleşmektedir. Bu yapıların elektrokimyasal reaksiyona katılmaları yüksek iletkenlik ve selektif aktiviteleri sonucu oluşmaktadır. Buna göre

elektroaktif noktacıkların (soy metal oksihidroksit esaslı non-stokiyometrik bileşiklerin) konsantrasyonu, belirli bir potansiyel tarama aralığında depolanan yük miktarını belirlemektedir [21]. Bu yük miktarı, anodik reaksiyonlar silsilesinde aktive oksi-hidroksit yapıların oluşumuna bağlı olarak suyun parçalanmasının farklı reaksiyon adımlarında gerçekleşmesine olanak tanımaktadır. Bu etkinin oluşumu ölçülememekle birlikte çevrimsel voltametride ölçülebilen voltametrik yük, efektif yüzey alanın varlığını belirtmektedir. Elde edilen bu sonuçlar ışığında 50 kat kaplamanın, 10 kat kaplamaya oranla reel yüzey alanının geniş olduğunu ve yüzeyde mevcut nano partiküllerin yapısına bağlı olarak da aktif yapıların daha fazla olduğunu ve nano tanecikler üzerinde oksihidroksi yapıların daha kolay oluşabildiği ve buna bağlı olarak da anodik reaksiyonun aktifleştiğini söylemek mümkündür.

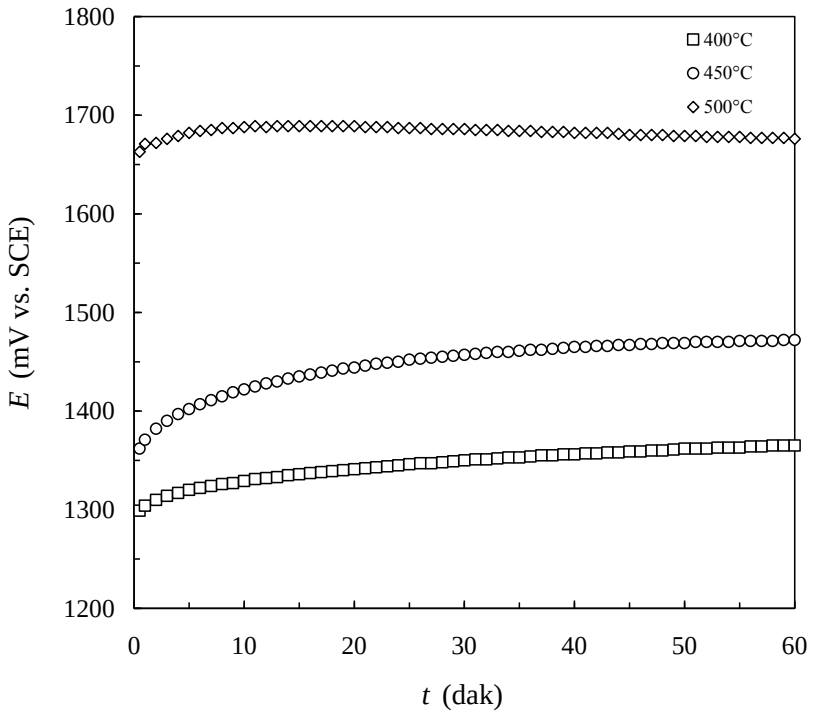


Şekil 6.8 : Farklı kaplama sayılarında üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Çevrimsel Voltametri eğrileri.
[SJM–400 °C, ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 50. çevrim]

Endüstriyel olarak üretilen elektrotlarda 50 kata kadar uygulamalar mevcuttur. Ancak oksijen depolarizasyon mekanizması ve dolayısıyla elektrokatalitik aktivite çalışmalarında 10 katlı elektrot, beklenen gereksinimleri karşıladığından ve uzun süreli anodik polarizasyonda stabilitesini koruduğundan, bu tez çalışmasının devamında kaplama sayısı yani yüzeyde biriktirilen aktif metal oksit miktarı parametre olarak alınmamış ve tüm deneylerde sabit 10 kat kaplama uygulaması yapılmıştır.

6.1.2 Dekompozisyon sıcaklığının elektrokimyasal özelliklere etkisi

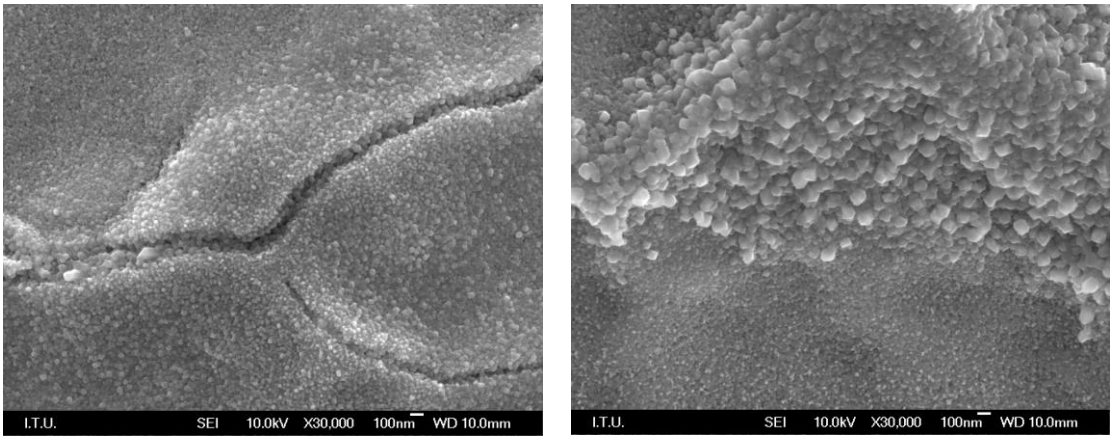
DTA-TG analizlerinden elde edilen sonuçlar dikkate alınarak (bknz. Şekil 5.9), titanyum üzerine sol-jel yöntemiyle RuO_2 kaplı elektrot üretimi farklı dekompozisyon sıcaklıklarında (400–450–500 °C) gerçekleştirilmiştir. Üretilen anotların galvanostatik koşullarda zamana bağlı değişimleri krono-potansiyometri yöntemiyle belirlenmiş ve tipik eğriler Şekil 6.9'da zaman-potansiyel değişim grafiği olarak verilmiştir.



Şekil 6.9 : Sol-jel yöntemi (SJM) ile farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti kaplamaların Zaman –Potansiyel değişimleri.
[20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 1 saat, 240 dev/dak]

Farklı sıcaklıklarda hazırlanmış anotların zamana bağlı olarak sabit akım yoğunluğunda polarizasyon değerlerinde oluşan değişim incelendiğinde, genel olarak artan dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak anotların, anodik polarizasyon koşullarında daha yüksek polarizasyon değerleri gösterdikleri görülmektedir. Tüm sıcaklıklarda sol-jel yöntemiyle elde edilen anotların, pasifleşmediği ve yüzeyde elektroaktif RuO_2/Ti tabakası oluşumunun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi elektrotlar, yaklaşık 20. dakikadan sonra stabil bir plato oluşturmaktadırlar. Farklı dekompozisyon sıcaklıklarının galvanostatik yüklemede ilk 20 dakikalık zaman diliminde artan bir potansiyel eğilimi sergilemeleri, oksit yüzeyin morfolojisinin sıcaklığa bağlı muhtemel değişimlerinden kaynaklanmaktadır.

Önceki bölümlerde yapılan incelemelerde elektrokimyasal performanslarda meydana gelen değişimin, kaplamanın morfolojisindeki değişim ile paralel olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığa bağlı olası morfoloji değişimleri, alan taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ile yüksek büyütmelerde (× 30000) çalışılmış ve farklı dekompozisyon sıcaklıklarının üretilen 10 katlı RuO_2/Ti elektrotların morfolojileri üzerine etkileri Şekil 6.10'da verilmiştir.



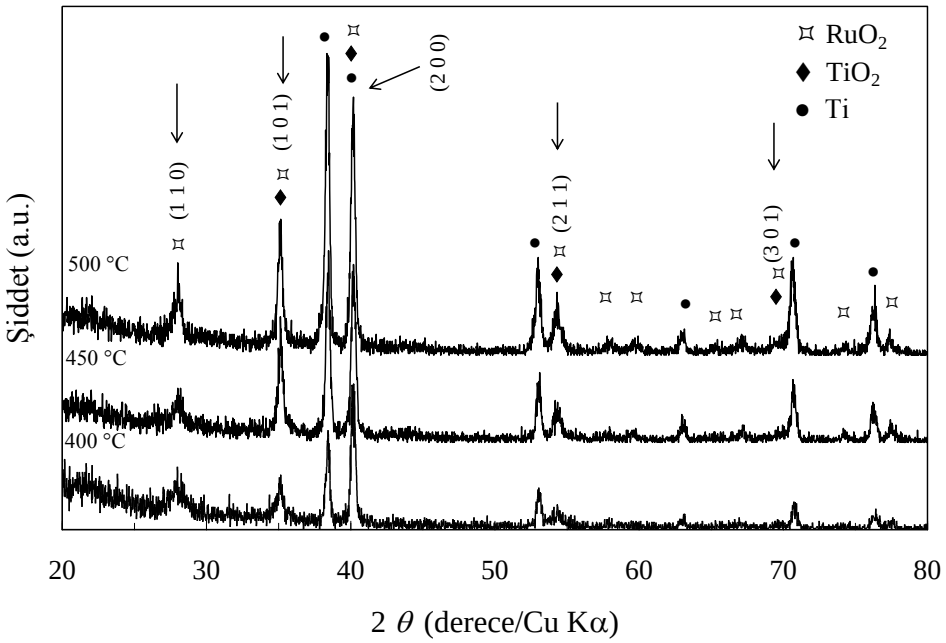
400 °C 450 °C

Şekil 6.10 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı RuO_2/Ti anotların yüzey morfolojileri (× 30000).

Şekilde verilen yapılar incelendiğinde, 400 °C de elde edilen anot yüzeyinin henüz çekirdeklenmiş ve büyümekte olan RuO_2 kristalitlerden oluştuğu gözlenirken, 450 °C de elde edilen yapının belirgin kristallere sahip olduğu görülmektedir. Bu durumda, artan dekompozisyon sıcaklığıyla tane büyümesinin gerçekleştiği ve buna bağlı olarak da efektif yüzey alanının küçülmeye başladığı görülmektedir. Spesifik yüzey alanının küçülmesine bağlı olarak, birim alandan geçen sabit akım miktarı için elektrot polarizasyon değeri (bknz. Şekil 6.9) doğal olarak artmaktadır. Artan efektif yüzey alanı elektroaktif davranan noktacık sayısınında artmasını kapsamaktadır. Bu etki, ilerleyen kısımlarda ele alınmış olan polarizasyon çalışmalarında ve ölçülen *b* değerlerinde rahatlıkla görülmektedir. Efektif yüzey alanın değişimi aynı zamanda malzeme sabiti olan a değerinde de gözlemlenebilmektedir.

Morfolojik incelemelerde elde edilen yapıların temelde hangi fazlar olduğunu belirlemeye yönelik yapılan karakterizasyon çalışmalarında, X-ışınları difraksiyon analiz yöntemi kullanılmıştır. Elektrot yüzeyinde farklı sıcaklıklarda elde edilen RuO_2 kaplamalarda mevcut faz yapıları Şekil 6.11'de verilmiştir. Elde edilen X-

ışınları paternleri, RuO_2 referans paterniyle (JCPDS kart # 88-0322) örtüşen değerler göstermektedir.



Şekil 6.11 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı RuO_2/Ti anotların faz analizleri.

Bilindiği üzere X-ışınları paternleri kullanılarak, aşağıda verilen Scherrer formülü yardımıyla, 0.1 μm'nin altındaki tanelerin boyutları hesaplanabilmektedir [28]. Şekil 6.11'de, 2 θ = ~28° de görülen geniş pikler, yapının ince taneli ve/veya amorf yapıda olduğuna işaret etmektedirler. X-ışınları paternlerinde Bragg açısının ve *B* değerinin tayini, temelde, en yüksek pik şiddetinin yarı boyundaki genişliğin radyan cinsinden değeri ve pik pozisyonu ($2\theta_B$) belirlenerek elde edilmekte ve Scherrer formülü (5.8) yardımıyla tane boyutu hesaplanabilmektedir.

$$\tau = \frac{K\lambda}{B \cdot Cos\theta_B} \qquad \textbf{(5.8)}$$

Denklem 5.3'de verilen eşitlik yardımıyla farklı sıcaklıklarda üretilen elektrotların yüzeyinde büyüyen tanelerin ortalama tane boyutları hesaplanmıştır: 400 °C için τ = 12.79 nm, 450 °C için τ = 17.99 nm, 500 °C için τ = 21.55 nm. Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere dekompozisyon sıcaklığının artışına paralel olarak tane boyutu büyümesi gerçekleşmektedir. Bu tane büyümesi SEM fotoğraflarında tespit edilebilmektedir. Literatürde benzer koşullarda birbirinden çok farklı tane boyutları bildirilmiştir: 400°C de üretilen RuO_2 kaplamalar için 17 nm [13] ve 300

nm [64]; 450°C de üretilen RuO_2 kaplamalar için 7.39 nm [76], 15-18 nm [43], 30-80 nm [56], ve 43 nm [125].

X-ışınları paternleri yardımıyla pik pozisyonu ve kristal düzlemi kullanılarak aşağıda verilen denklemler yardımıyla kafes parametreleri ve buna bağlı kafes hacmi hesaplarsak:

$$a_0 = \frac{\lambda}{\sqrt{2}\sin\theta} \tag{6.4}$$

$$\frac{1}{c_0^2} = \frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2} - \frac{5}{a_0^2} \tag{6.5}$$

Şekil 6.11'de verilen X-ışınları paterninde, RuO_2 piklerinin, Ti ve TiO_2 piklerinden belirgin olarak ayrı olduğu (110) pik pozisyonu ve RuO_2'in de tetragonal yapıda olduğu göz önünde bulundurularak a_0 (Denklem 6.4) ve c_0 (Denklem 6.5) değerleri hesaplanmış ve genel sonuçlar Çizelge 6.1'de özet olarak verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Sıcaklığa bağlı kafes parametrelerinin değişimi.

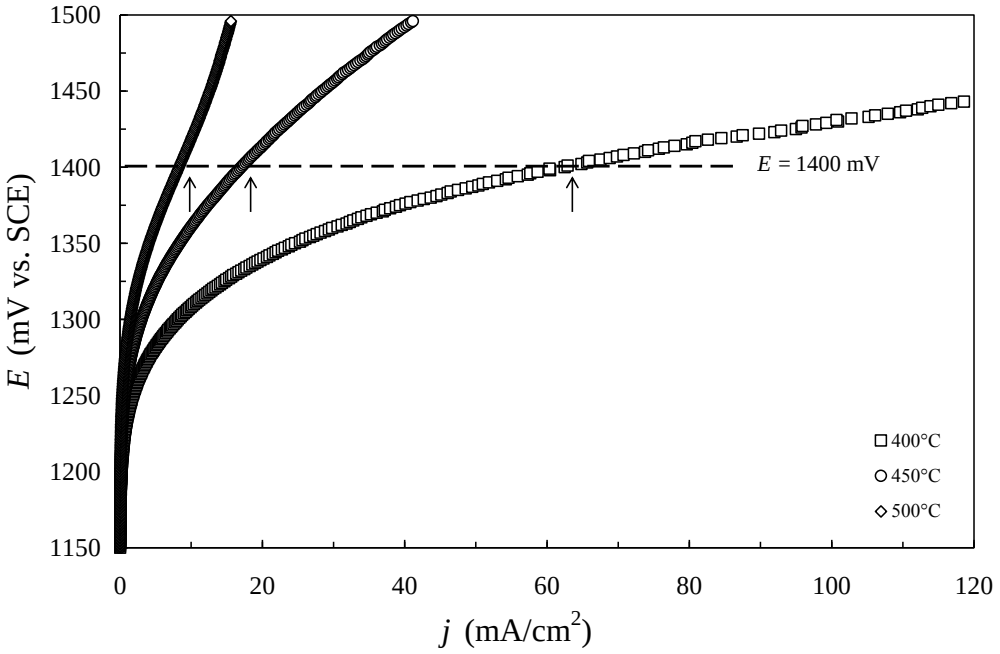
	JCPDS 88-0322	400 °C	450 °C	500 °C	Literatür [16]
2θ (110)	28.063	27.99	28.01	28.01	27.79
2θ (211)	54.332	54.33	54.35	54.31	53.914
a_0, Å	4.493	4.504	4.501	4.501	4.536
c_0, Å	3.106	3.089	3.090	3.097	3.119
V, Å^3	62.71	62.66	62.62	62.74	64.17
τ , nm	-	12.79	21.55	31.49	-

Elde edilen veriler incelendiğinde, dekompozisyon sıcaklığının kafes parametreleri üzerinde ciddi bir etkisi olmadığı ve ölçülen değerlerin, referans (JCPDS # 88-0322) değerlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür. Ancak dekompozisyon sıcaklığına bağlı tane boyutu artışı, % 46-68 oranında gerçekleşmiştir.

Sıcaklığa bağlı piklerde gözlenen daralma, yapının kristalinitesinin arttığını ve SEM mikrograflarında (bknz. Şekil 6.10) da görülen tane büyümesinin gerçekleştiğini ifade etmektedir. Tane büyümesine bağlı olarak da aktif noktacık olarak çalışan efektif yüzey alanı küçülmektedir. Difraksiyon paternlerinde görülen ve titanyuma

ait olan pikler, kaplama yapısının makroporozite (çatlaklı yapı) ve mikroporozitelerden (nano partikül) oluşmasından dolayı ve aynı zamanda tabaka kalınlığının ince olmasından ötürü, X-ışınlarının içeriye penetre olarak tabana ulaşmasından kaynaklanmaktadır.

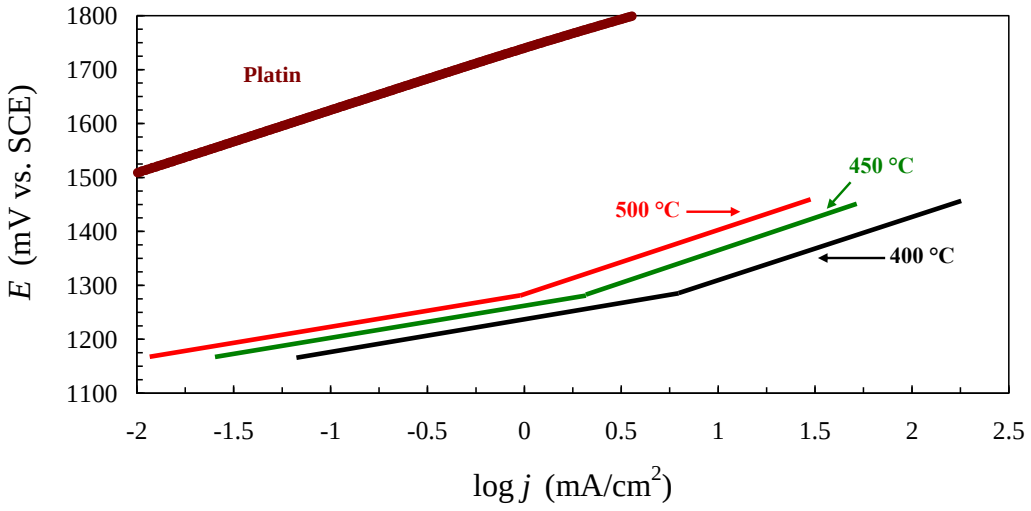
Morfolojik değişimlerin elektrotlar, doğrusal tarama voltametrisi ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar *j* – *E* polarizasyon eğrileri olarak, Şekil 6.12'de verilmiştir. Düşük dekompozisyon sıcaklığında üretilen elektrodun sabit bir potansiyel değeri için taşıdığı yükün daha yüksek olduğu, başka bir deyişle, elektron transferini daha kolaylıkla gerçekleştirdiği (yüksek akım yoğunluğu değeri) görülmüştür. Örneğin, 1400 mV gibi sabit bir potansiyel değerinde, 400, 450 ve 500 °C lerde üretilen elektrotlar üzerinde sırasıyla; 62.51, 17.05 ve 8.283 mA/cm^2 değerleri elde edilmiştir.



Şekil 6.12 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti anotların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri.
[SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

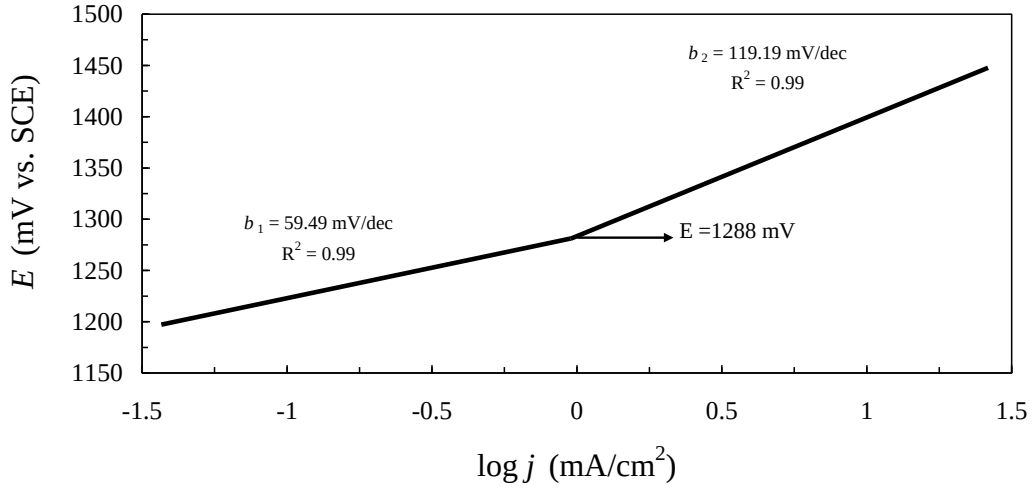
Şekil 6.12'de verilen polarizasyon eğrilerinden elde edilen Tafel eğrileri Şekil 6.13'de verilmiştir. Genel olarak düşük akım yoğunluklarında, paralel eğrilerin lineerliği söz konusuyken yüksek akım yoğunluklarına çıkıldığında eğriler, lineerlikten sapmalar göstermiştir. Düşük akım yoğunluklarında, elektrokimyasal reaksiyonun en yavaş olduğu adım reaksiyon mekanizmasını belirlemektedir. Düşük akım yoğunluklarında tüm elektrotlar için aynı *b* değeri (~59 mV/dec) bulunması bu elektrotların aynı elektrokatalitik aktiviteye sahip olduğunu, yani dekompozisyon

sıcaklığının elektrokatalitik aktiviteyi etkilemediğini ifade etmektedir. Ancak elektrokatalitik aktiviteyi dolaylı yollardan etkileyen diğer bir parametre olan malzeme sabiti (*a* değeri) ise dekompozisyon sıcaklığına doğrudan bağlı olup, dekompozisyon sıcaklığının artışıyla artmaktadır.



Şekil 6.13 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti anotların Tafel eğrileri.
[SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]

Yüksek akım yoğunluklarında, Tafel eğiminin ~59 mV/dec değerinden 118 mV/dec değerine çıktığı ve belirli bir potansiyel değerinde, Tafel eğrilerinde kırılma gerçekleştiği görülmüştür. Şekil 6.14'de, 500°C de üretilen elektroda ait, düşük ve yüksek akım yoğunluğu bölgesinde elde edilen Tafel doğruları ve kırılma potansiyeli gösterilmiştir. İki bölge arasında geçiş (kırılma potansiyeli) ~1288 mV'da gözlenmektedir. İkinci bölgede (yüksek akım yoğunluğu bölgesi) gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyon adımı değişerek, ana reaksiyon (hız belirleyici adım) suyun parçalanma reaksiyonu (Reaksiyon 5.5) olmuş ve dolayısıyla reaksiyon mekanizması, oksit mekanizma olarak değişmiştir.

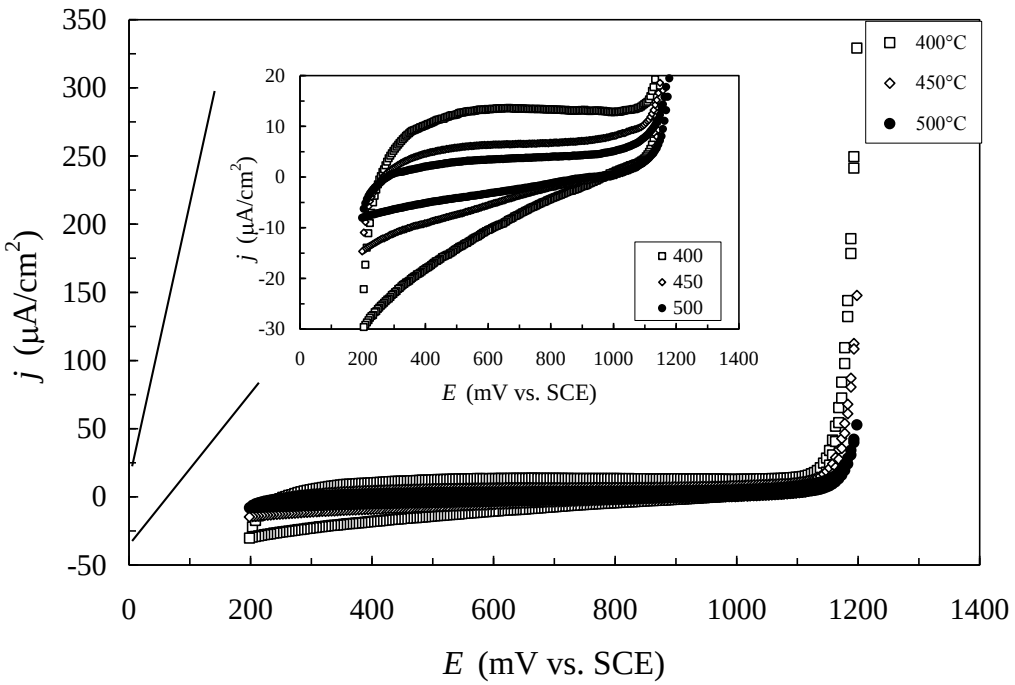


Şekil 6.14 : 500 °C de üretilen RuO_2/Ti elektroda ait Tafel doğrusu.
[SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]

Elektrokatalitik aktivite incelemelerinde sıklıkla kullanılan diğer bir metot olan çevrimsel voltametri eğrileri (Şekil 6.15) yardımıyla, üretilen anotlar yüzeyindeki anodik yük transfer miktarları hesaplanmış ve değerler Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Şekil 6.15'da verilen voltamogramlar literatürde (örneğin, [100,101]) verilen voltamogramlarla benzer karakteristiğe sahiptir. Dekompozisyon sıcaklığının artışıyla anodik yük miktarını belirleyen çevrim altında kalan alan daralmaktadır ve dolayısıyla yük miktarı düşmektedir. Bunun sebebi, morfolojik incelemelerde de görülen tane büyümesine bağlı (bknz. Şekil 6.10) reel yüzey alanının küçülmesi ve buna paralel, birim alandan yük transfer miktarının, Denklem 5.1'de verilen eşitlik uyarınca, düşmesidir.

Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti elektrotların elektrokimyasal karakteristikleri ve davranışları Çizelge 6.2'de verilmiştir. Dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak düşük ve yüksek akım yoğunluğu bölgesinde Tafel eğrilerinden (bknz. Şekil 6.13) elde edilen Tafel eğimleri (b_1 ve b_2), malzeme sabiti (a; log j = 0 koşulunda), anodik yük miktarı (q_A^*) (bknz. Şekil 6.15) ve sabit akım yoğunluğu değerinde (20 mA/cm^2), 1 saat süre sonunda elde edilen potansiyel değerleri ($E_{1\ saat}$) (bknz. Şekil 6.9) karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.15 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2/Ti elektrotların Çevrimsel Voltametri eğrileri.
[SJM, ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 50. çevrim]

Çizelge 6.2 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler.

T (°C)	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* (μC/cm^2)	$^{\&}E_{1\ saat}$ (mV)
400	1237	60.55	117.44	2248	1365
450	1262	59.30	120.62	1144	1472
500	1283	59.49	119.19	600	1676

Elde edilen sonuçlar ışığında, dekompozisyon sıcaklığının artışından bağımsız olarak düşük akım yoğunluğu bölgesinde elektro oksit mekanizma üzerinden oksijen deşarjı gerçekleşmektedir. Buna karşın dekompozisyon sıcaklığı artışına bağlı olarak malzeme sabiti ve voltametrik yük değerlerinde düşüşler görülmektedir.

6.2 IrO_2 Kaplamalar

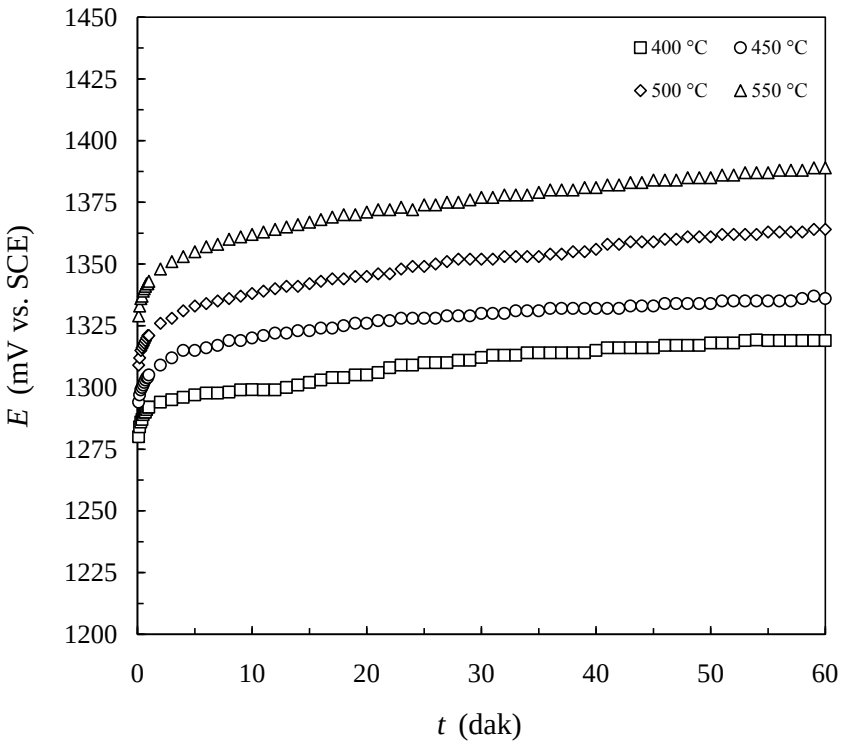
DSA® elektrotlarda sıklıkla kullanılan diğer bir aktif bileşen de IrO_2'dir. Bu bölümde titanyum üzerine sol-jel yöntemiyle IrO_2 kaplamaların oluşturulması önceki bölümde RuO_2 için izlenen standart prosedürler takip edilerek gerçekleştirilmiştir. Elde edilen

IrO_2 kaplı elektrotların elektrokimyasal ve deneysel koşullara bağlı olarak morfolojik değişimler aşağıda detaylı olarak ele alınmıştır.

6.2.1 Dekompozisyon sıcaklığının elektrokimyasal özelliklere etkisi

Boyutsal kararlı elektrotlardan en önemli beklentilerden birisi elektroliz süresince hücre potansiyelinin artmamasıdır. Bilindiği üzere, sabit akım yoğunluğunda zamana bağlı elektroliz süreçlerinde anot potansiyelinin operasyon süresiyle artması, DSA® elektrotlarda taban metalinin olası pasivasyonundan kaynaklanan bir sorundur. Pasive olabilen altlık metalin üzerinde oluşması sağlanacak karışık bir oksit tabakası ile sadece yüzeyin iletkenliği değil aynı zamanda kaplama tabakasının korozyona direnci, kaplama porozitesi ve kaplama kalınlığı gibi parametrele de kontrol edilebilir. IrO_2, DSA® elektrotlarda korozyon direnci en yüksek olan elektroaktif bileşendir [4,156]. Ancak uzun süreli elektrolizlerde bu kaplama ile üretilmiş elektrotlar üzerinde de zamana bağlı bir potansiyel artışı söz konusudur. Şekil 6.16'da, sabit akım yoğunluğu (j = 20 mA/cm^2) değerinde zamana bağlı anot potansiyel değişimleri gösterilmiştir.

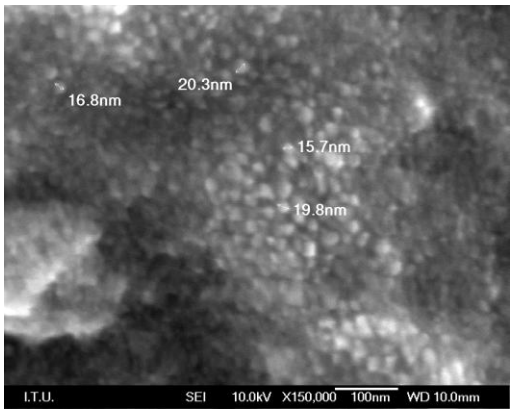
IrO_2 ile kaplı elektrotların oluşturulmasında, RuO_2 kaplamalara nazaran dekompozisyon sıcaklığı, başlangıç tuzunun tam aktif dönüşümü ~610 °C de [9] gerçekleştirmesi nedeni ile bir kademe daha arttırılmış ve 550 °C sıcaklıkta da dekompozisyon gerçekleştirilmiştir. Zamana bağlı olarak IrO_2 kaplı elektrotların anot potansiyellerindeki değişim incelendiğinde 400–450–500–550 °C dekompozisyon sıcaklıkları için başlangıç ve 1 saat süre sonunda elde edilen potansiyel farkı (ΔE) sırasıyla, 39 mV, 42 mV, 55 mV ve 60 mV olarak bulunmuştur (bknz Şekil 6.16). Bu durumda düşük dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen elektrotların, elektroliz koşullarında nispeten stabil özellikler gösterdiklerini söylemek mümkündür.



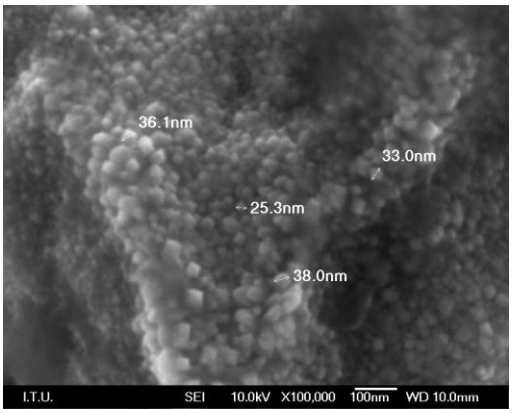
Şekil 6.16 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Zaman-Potansiyel değişimleri.
[SJM, 20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 1 saat, 240 dev/dak]

Elektrot potansiyellerinin birbirlerine oldukça yakın olmaları, sol-jel yöntemiyle hazırlama koşullarında kullanılan polimerik sol'un dekompozisyon aşamasında, deneysel koşullarda da gözlenen, bölgesel noktalarda (özellikle tepe noktalarında) yanmasına bağlı olarak kontrol edilemeyen bir sıcaklık oluşmasından kaynaklanmaktadır. Terezo ve Pereira [76], sol-jel (Pechini) yöntemi kullanarak titanyum üzerinde biriktirdikleri elektroaktif oksit filmde, organiğin yanmasına bağlı çıkan yüksek ısı nedeniyle bölgesel olarak sıcaklığın kontrol edilemediğini belirtmişlerdir. Tüm dekompozisyon sıcaklığı uygulamalarında meydana gelen bu yanmalara bağlı dekompozisyon oranı bölgesel olarak artmakta ve tepe bölgelerinde kristalinite eğiliminin artmasıyla tane çekirdeklenmesi ve buna bağlı kristalit boyutu artmaktadır (Şekil 6.17). Ancak düz olarak tabir edilen bölgelerde oluşan tane boyutunda dekompozisyon sıcaklığıyla önemli değişimler gözlenmiştir (400 °C için <10 nm ve 550°C için ~30 nm). Dekompozisyon sıcaklığı tepe bölgelerinde kontrol edilemediğinden dolayı, yapılan morfolojik incelemelerde tane boyutlarının bu bölgelerde birbirlerine yakın oldukları görülmüştür.

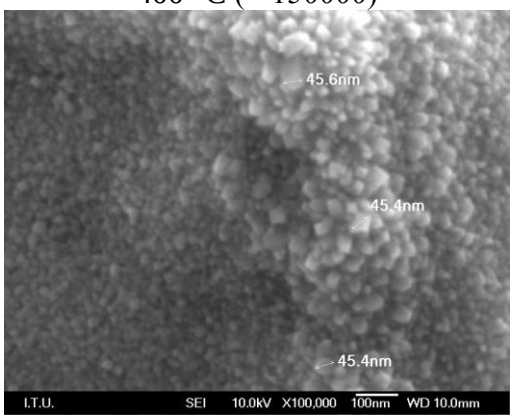
Elektrokimyasal özelliklerde gözlenen farklılıklar, titanyum yüzeyinde biriktirilen IrO_2 filmin, dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak yapısal değişimler göstermesinden dolayı, elektrot yüzeylerinin taramalı elektron mikroskobu yardımıyla, morfolojileri incelenmiştir. IrO_2 kaplı titanyum elektrotların yüzey morfolojileri Şekil 6.17'de verilmiştir. Kaplama morfolojisi incelendiğinde, rutenyum oksit elektrotlarda tespit edilen heterojen kaplama yüzeyi (düz ve tepe bölgeleri) iridyum oksit elektrotlarda da gözlenmiş, ancak yapıların literatürde bildirilen (örneğin; [26-27,29,32,36,40-41,58]) çamur-çatlağı görüntüsü içermediği ve tüm yüzeyin nano boyutlu kristalitlerden oluştuğu görülmüştür. Tepe bölgelerinde belirgin olan yapıların, ~20 ile ~60 nm boyutlarında IrO_2 nano kristalitlerinden oluştuğu, düşük sıcaklıklarda elde edilen anotların yüzeyinde nispeten küçük partiküller olduğu ve taneciklerin ancak yüksek büyütmelerde gözlenebildiği tespit edilmiştir. Dekompozisyon sıcaklığı, 400 °C den 450 °C ye çıkarken tepe bölgelerinde bulunan tanelerin % 75 oranında kalınlaştığı ancak dekompozisyon sıcaklığının artışıyla, tane büyüme hızının yavaşladığı bulunmuştur (450–500°C arasında % 29 ve 500–550°C arasında % 14). Bu durum yukarda bahsedilen, etilen glikol türevli organiğin yanmasına bağlı olarak yüksek sıcaklıkta kontrol edilemeyen ısı ile ilişkilendirilebilir. Tüm sıcaklıklarda bahsi geçen lokal yanmaların olduğu göz önünde bulundurulduğunda, sabit deneysel etken olarak lokal yanmaların, elektrot potansiyellerini üzerinde etken olacak bir etki yaratmadıkları ve diğer elektrotlardaki gibi aktif soy metal oksitin tane boyutunun, ana parametre olduğu kabullenilmiştir. Lokal yanma morfolojide pürüzlülüğün artışına sebep olmakta, ancak bu durum sadece makro skalada yüzey alanının büyümesine neden olmaktadır.



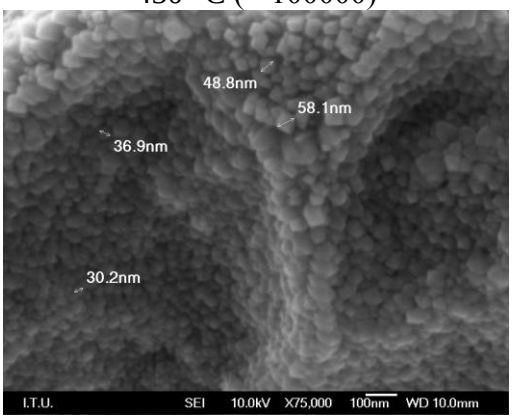
400 °C (× 150000)



450 °C (× 100000)



500 °C (× 100000)

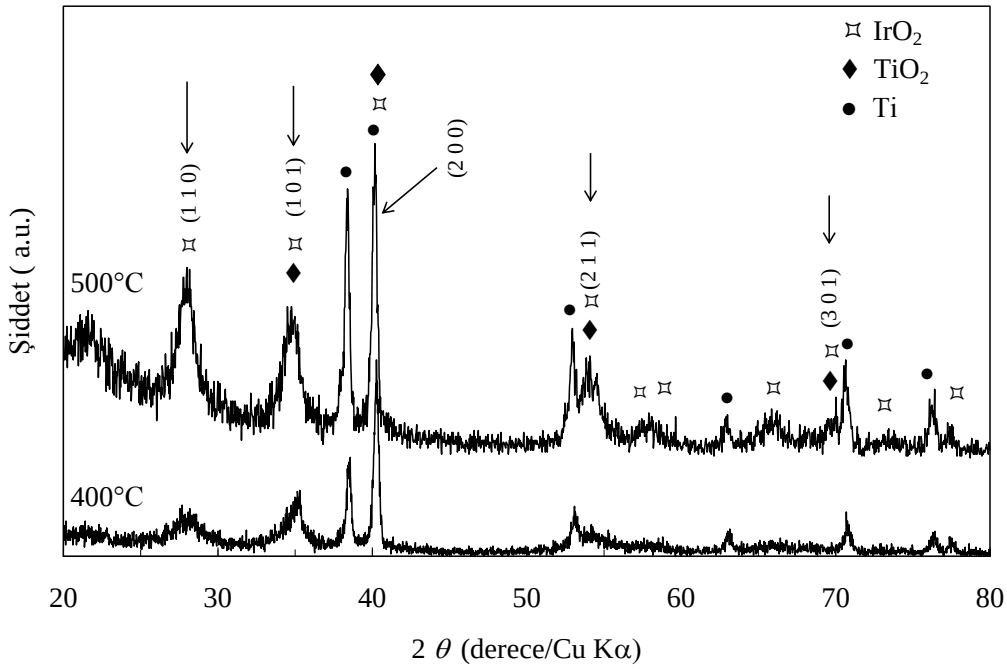


550 °C (×75000)

Şekil 6.17 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı IrO_2/Ti anotların yüzey morfolojileri (tepe bölgeleri).

Oluşan morfolojik yapıların, faz yapıları, ince film X-ışınları analizi ile incelenmiş ve Şekil 6.18'de verilmiştir. Dekompozisyon sıcaklığına bağlı pik şiddetlerindeki artış kristalinitenin arttığını, ancak piklerdeki genişlik yapının halen nano kristalitler içerdiğini göstermektedir.

Elde edilen X-ışınları difrakisyon paternleri incelendiğinde, genel olarak artan dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak piklerde daralma ve aynı zamanda pik şiddetlerinde artış gözlenmektedir. Burada da RuO_2 de olduğu gibi (bknz. Şekil 6.10) sıcaklıkla kristalinitenin artması ve belirgin piklerin oluşumu söz konusudur. Şekil 6.18'de, (110) düzlemine denk gelen 2 θ = ~28° de görülen geniş pik aralığı kullanılarak Scherrer formülü (5.8) yardımıyla, tane boyutları hesaplanmıştır.

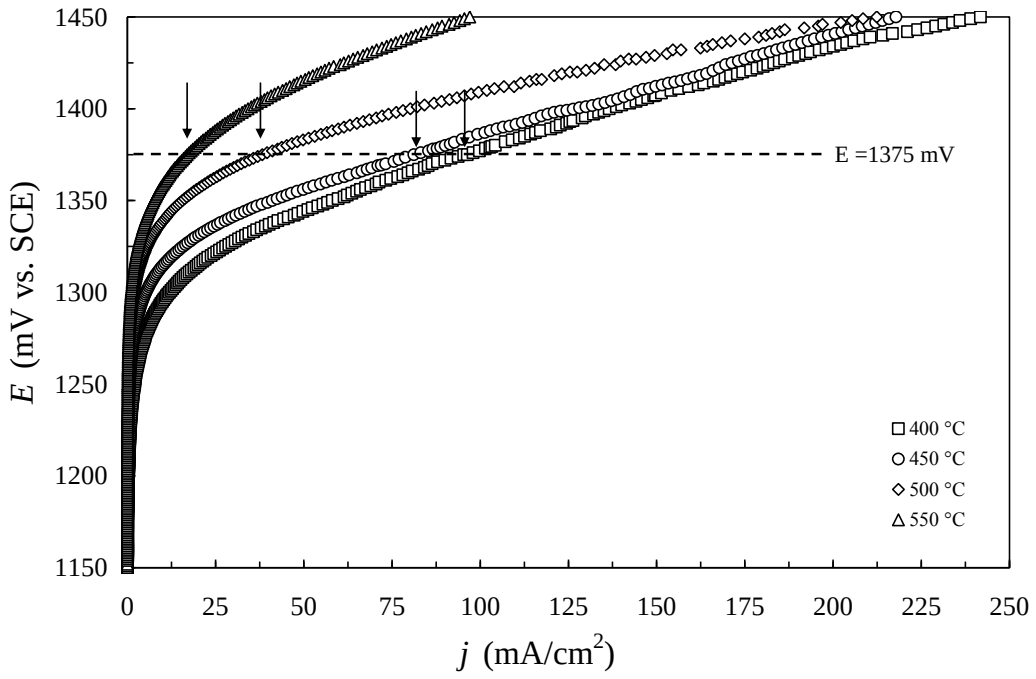


Şekil 6.18 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen 10 katlı IrO_2/Ti anotların yüzey faz analizleri.

Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen elektrotların yüzeyinde büyüyen tanelerin ortalama tane boyutları hesaplanmıştır: 400 °C için τ = 7.72 nm, ve 500 °C için τ = 9.097 nm. Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere dekompozisyon sıcaklığının artışına paralel olarak tane boyutu büyümüş ancak etkili bir değişim görülmemiştir. Literatürde bildirilen tane boyutları oldukça farklılıklar göstermektedir: 450 °C de üretilen IrO_2 kaplamalar için tane boyutu değerleri, 200-300 nm [26] ve 3-8 nm [59]; 500 °C de üretilen IrO_2 kaplamalar için tane boyutu değerleri 100-150 nm [32], 2 nm [42] ve 30-100 nm [58] olarak bildirilmiştir.

Yapılan fiziksel karakterizasyon incelemeleri sonucu IrO_2 kaplamaların 400–550 °C aralıklarında yapılarında nano boyutlu kristalitler içerdiği, dekompozisyon sıcaklığının ise özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında (500–550 °C) tane büyümesinde nano skalada etkili olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla farklı sıcaklıklarda oluşturulan elektrotların sabit akım yoğunluğu uygulanarak zamana bağlı potansiyel değişimlerinin belirlendiği koşullarda birbirlerine yakın değerler tespit edilmiştir. Bu benzerliğin nedeni farklı dekompozisyon sıcaklığında elde edilen yüzey alanlarında önemli farklılıklar olmamasındandır. Diğer bir ifadeyle, yüzeyde oluşturulan aktif noktacık (*S*) oranı dekompozisyon sıcaklığıyla önemli oranda artmamıştır. Kronopotansiyometrik analizlerde elde edilen ve morfolojik

değişimlerden (pürüzlülük) kaynaklanan elektrokimyasal farklılıklardan yola çıkarak, elektrotların potansiyodinamik koşullarda polarizasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların potansiyodinamik koşullarda elde edilen j – E eğrileri Şekil 6.19'da verilmiştir. Zamana bağlı anot potansiyellerinden farklı olarak polarizasyon eğrilerinde artan dekompozisyon sıcaklığının etkisi şekilde açıkça görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi düşük dekompozisyon sıcaklıklarında elde edilen elektrotların sabit potansiyel değeri için sergiledikleri akım değeri daha yüksektir: Örneğin, 1375 mV değeri için, 400–550°C arasında ulaşılan akım yoğunlukları değerleri sırasıyla 96.36, 81.2, 38.22 ve 16.98 mA/cm^2 olarak bulunmuştur. Benzer şekilde sabit bir akım yoğunluğu değeri için düşük dekompozisyon sıcaklığında üretilen elektrotlar üzerindeki polarizasyon değeri de daha düşüktür.



Şekil 6.19 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri.
[SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Şekil 6.19'da elde edilen polarizasyon eğrilerinden hareketle Şekil 6.20'de bu eğrilerden türetilen Tafel doğruları verilmiştir. Tafel doğruları incelendiğinde, elektrotların geniş bir akım yoğunluğu bölgesinde lineer oldukları ve artan akım yoğunluğuyla birlikte eğrilerde kırılmalar olduğu görülmektedir. Yüksek dekompozisyon sıcaklıklarında elde edilen elektrotlar üzerinde bu kırılmalar yüksek polarizasyon değerlerinde (~1400 mV) gözlenirken, düşük dekompozisyon

sıcaklıklarında elde edilen kaplamalarda bu değer ~1340 mV civarında gerçekleşmektedir.

Düşük akım yoğunluğu bölgesinde tüm elektrotlar, elektroaktif özellik göstermiştir. Yüksek akım yoğunluğu bölgesinde ise elektroaktivite zayıflamış ve Tafel eğimi artmıştır. Başka bir ifadeyle oksijen gelişim reaksiyon mekanizması değişmiştir. Düşük akım yoğunluklarında, "elektrokimyasal oksit yolu" mekanizması uyarınca Reaksiyon 5.1-5.2'de verilen paralel reaksiyonlar sonucu sistemden, birbirine paralel reaksiyon adımları için 2 elektron transfer edilmiştir. Elektron transferi paralel reaksiyonlar üzerinden geliştiğinden dolayı Tafel doğrusunun eğimi 1 elektron transferine denk gelen ~59 mV/dec olarak bulunmuştur. Yüksek akım yoğunluklarında ise hız belirleyici adım Reaksiyon 5.5 olmuş ve Tafel eğimi 1 mol suyun anodik oksidasyonu için 2 elektron transferine denk gelen ~118 mV/dec olarak bulunmuştur. Bu ölçülen değerler baz alınarak yüzeyde oluşması muhtemel reaksiyon serisi aşağıdaki sıralamaya uygun olmalıdır.

$$-MO_{2-\delta} + H_2O \rightarrow -MO_{2-\delta} \cdot OH^{\bullet}_{ads} + H^+ + e^- \quad \textbf{(5.1)}$$

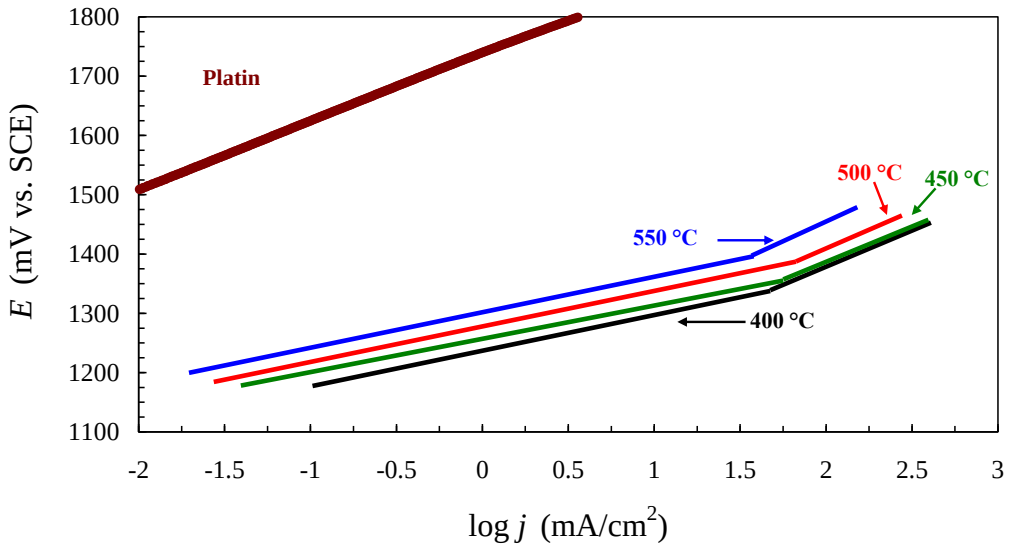
$$-MO_{2-\delta} \cdot OH^{\bullet}_{ads} \rightarrow -MO_{2-\delta} \cdot O^{\bullet} + H^+ + e^- \quad \textbf{(5.2)}$$

$$-\left(MO_{2-\delta} \cdot O^{\bullet}\right)_2 \longrightarrow -\left(MO_{2-\delta}\right)_2 + 2O_{ads} \qquad (E \geq E^0_{O_2}) \quad \textbf{(5.3)}$$

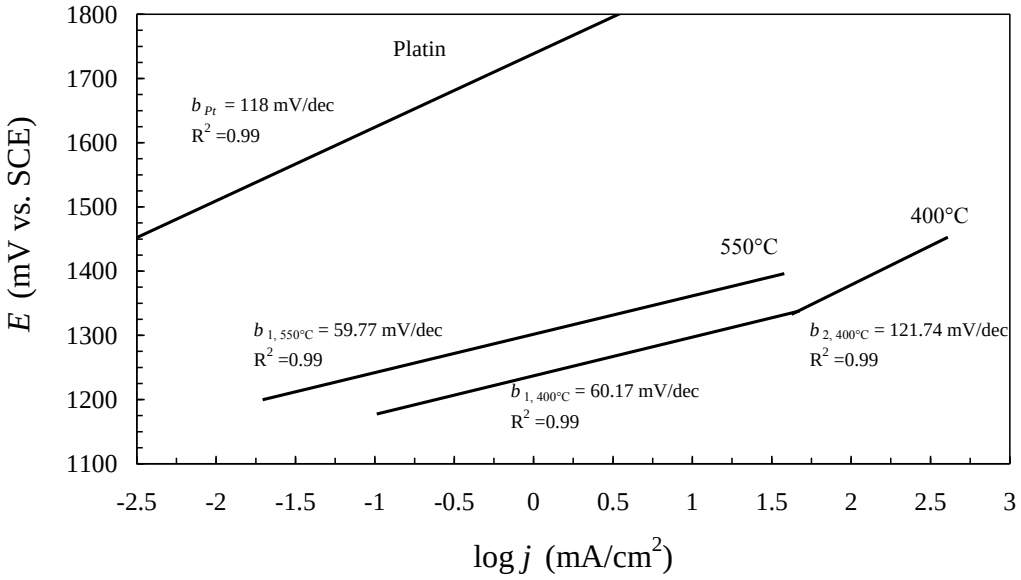
$$2O_{ads} \longrightarrow O_{2ads} \longrightarrow O_{2(g)} \uparrow \quad \textbf{(5.4)}$$

$$-MO_2 + H_2O \rightarrow -MO_2 + 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \quad \textbf{(5.5)}$$

Yüksek akım yoğunluğu bölgesinde yüksek dekompozisyon sıcaklığında hazırlanan elektrotların nispeten düşük Tafel eğimine sahip olmaları, kaplama yapısının kompakt olmasına ve buna bağlı artan akım yoğunluklarına karşı direncinin yüksek olmasına dayanmaktadır. Şekil 6.20'de verilen Tafel eğrileri normalize edilerek, kırılmanın gerçekleştiği potansiyel ve platine ait Tafel doğruları Şekil 6.21'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 6.20 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Tafel eğrileri.
[SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]



Şekil 6.21 : 400 ve 550 °C de üretilen IrO_2/Ti elektrotlara ait Tafel doğruları.
[SJM, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]

Platine ait Tafel doğrusunun eğimi (Şekil 6.21) tüm polarizasyon değerlerinde sabit olarak ~118 mV/dec olup oksijen deşarjı, Reaksiyon 5.5 uyarınca olmaktadır. Bu nedenle tüm polarizasyon aralıklarında suyun parçalanma reaksiyonu platin üzerinde, standart olarak gerçekleşmekte ve Tafel eğimi hep sabit (~118 mV/dec) kalmaktadır. IrO_2 kaplanarak elde edilen elektroaktif elektrotların *b* değerlerinde ise artan akım yoğunluğuna bağlı olarak yaşanılan bu değişim reaksiyon kinetiği açısından

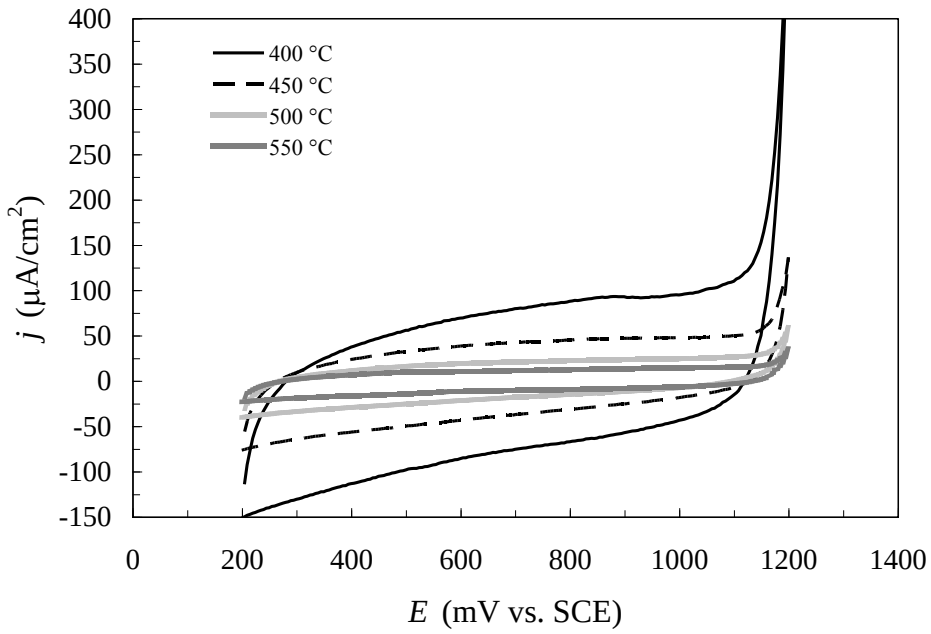
irdelendiğinde, RuO_2 elektrotlarda da görülen, düşük akım yoğunluklarında sistemin daha elektroaktif özellik gösterdiği ancak artan akım yoğunluğuna paralel olarak sistemin adsorpsiyon yeteneğini kaybederek standart metaloksit özelliği sergilediği diğer bir ifade ile platin elektrotlara benzediğini söylemek mümkündür. Bu değerler dikkate alındığında, düşük akım yoğunluklarında oksijen depolarizasyonunun 1 mol O_2 için 2 elektron ve yüksek akım yoğunluklarında ise yine 1 mol O_2 için 4 elektron transferi ile gerçekleştiği görülmektedir. Artan *b* değerinin, elektrot üzerinde gerçekleşen oksijen depolarizasyonunda gösterdiği η değerlerini ve dolayısıyla belirli bir akım yoğunluğu değeri için elektrot potansiyel değerlerini yükselttiği, görülmektedir.

Elektrot mekanizmasının hız belirleyici adımı, IrO_2'in anot üzerinde oluşturduğu labil özellikli ara ürünlerin adsorpsiyon kuvvetine ve oksit tabaka bileşimine doğrudan bağlıdır [18]. Oluşan oksihidroksitler yüzeye adsorplanarak elektrokimyasal adımların yanı sıra kimyasal deşarj redüksiyonlarının oluşmasını sağlayarak elektrodun aktifliğini belirlerler. Tafel eğiminin 60 mV/dec olarak bulunduğu rutenyum oksit bazlı elektrotlara benzer şekilde iridyum oksit elektrotlarda, yüzeyde bulunan kompleks yapının disosiasyonu yer almakta [15] ve hız belirleyici adım, Reaksiyon 5.1 ve Reaksiyon 5.5 arasında önerilen mekanizma uyarınca gerçekleşmektedir. Bundan önceki bölümlerde ele alındığı üzere, farklı akım yoğunluklarında *S*–OH bağ kuvvetinin farklılaşması sonucunda hız belirleyici adım film bileşimine bağlı olarak değişmekte ve elektrokimyasal reaksiyonlardan hangisinin gerçekleşeceğini belirlenmektedir [18].

Farklı *b* değerleri veya yük geçişi ölçülüyor olmasına karşın, kesin olan bir gerçek, titanyum üzerinde sol-jel yöntemi uygulanarak yüzeyde elektroliz koşullarında pasive olmayan IrO_2/Ti tabakası oluşturmanın mümkün olduğu ve oluşan bu elektrotun boyutsal kararlı anot özellikleri taşıdığıdır. Oluşturulan boyutsal kararlı elektrotların malzeme sabiti incelendiğinde ise bu elektrotların, artan dekompozisyon sıcaklığıyla tane büyümesi sonucu reel yüzey alanın azalmasına bağlı olarak *a* değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Örneğin, 400 °C de üretilen kaplamanın *a* değeri 1237 mV iken 550 °C de üretilen için bu değer 1302 mV'a çıkmaktadır. Artan dekompozisyon sıcaklığı ile Şekil 5.16 de verilen termogravimetrik ölçümler beraber değerlendirildiğinde, dekompozisyon sıcaklığında yüzeyde ulaşılan sıcaklığa bağlı olarak oluşan oksiklorür esaslı dekompozisyon yapısının, stokiyometrik IrO_2'e

yakınsaması ile ilgilidir. Stokiyometrik IrO_2 yapısına yaklaşıldığı sürece, muhtemelen yapıda elektroliz koşullarında oluşan oksihidroksit yapılar ve aktif noktacıkların sayıları azalmaktadır. Bu değişim standart oksit elektrotlarda hiç görülmeyen bir özelliktir ve her zaman oksijen depolarizasyonun aynı mekanizma üzerinden geliştiği anlamını taşır.

Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen elektrotların, morfolojik incelemelerinde, dekompozisyon sıcaklığına bağlı reel yüzey alanın (aktif noktacık) artışıyla anotların malzeme sabiti özelliklerinin değiştiği yukarıda ele alınmıştır. Değişen morfolojiye bağlı olarak elde edilen yüzeylerin incelenmesinde, kullanılabilecek diğer bir yöntem bilindiği üzere, çevrimsel voltametri yöntemiyle sabit koşullarda sistemden geçen yük miktarının ölçülmesidir. Voltametrik yük ile yüzey aktif noktacık konsantrasyonu arasındaki lineer bağıntı (Denklem 5.1) uyarınca, yüzey aktif noktacık miktarı belirlenebilir. Bu doğrultuda, kaplamaların çevrimsel voltametri eğrileri, 200 – 1200 mV potansiyel aralığında, ν = 10 mV/s tarama hızında, N_2 ile oksijeni giderilmiş 1 M H_2SO_4 elektrolit içerisinde ve 50 çevrim olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen eğriler Şekil 6.22'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere yüksek q_A^* değeri 400 °C de üretilen anoda ait olup bu değer 9009 μC/cm^2 iken 550 °C de üretilen anot için bu değer 1165 μC/cm^2 dir. Birim yüzeydeki yük miktarının dekompozisyon sıcaklığıyla düşmesi, geometrik birim alandaki stokiyometrik IrO_2 oranının artması ve diğer taraftan SEM fotoğraflarından da görüldüğü üzere nano skalada da olsa gerçekleşen tane büyümesi ve büyümenin tanelerin uzun kenarları doğrultusunda olması sonucu elektrokimyasal reaksiyonda aktif yer alan bölgelerin azaldığını ispatlamaktadır. Diğer bir ifade ile yüksek dekompozisyon sıcaklıklarında, kristalizasyona ve/veya sinterlenmeye bağlı, tane boyutunun büyümesiyle efektif yüzey alanın düşmesi sonucu, birim elektrot alanından birim zamanda geçen yük miktarı da düşmektedir.



Şekil 6.22 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2/Ti elektrotların Çevrimsel Voltamogramları.
[SJM, ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 50. çevrim]

IrO_2 kaplı titanyum elektrotlar, diğer araştırmacılar tarafından da çevrimsel voltametri yöntemi kullanılarak incelenmiş ve araştırmacılar yüzeyde gerçekleşen değişimlerin çift tabaka ve redoks reaksiyon geçişleriyle ilgili olduğunu ileri sürmüşlerdir [42]. Gerçekleşen aktivasyon prosesi, oksihidroksit yüzey noktacıklarının redoks reaksiyonu olarak Reaksiyon 3.12'in iridyum oksit için modifiye edilmesiyle Reaksiyon 6.6'da özetlenmiştir:

$$IrO_x(OH)_y + \delta H^+ + \delta e^- \leftrightarrow IrO_{x-\delta}(OH)_{y+\delta} \qquad \textbf{(6.6)}$$

Bu reaksiyona göre, elektrot yüzeyinde anodik yük transferi nonstokiyometrik oksihidroksit yapılar üzerinden gerçekleşmektedir. Buna göre elektroaktif noktacıkların konsantrasyonu, belirli bir potansiyel tarama aralığında depolanan yük miktarını belirlemektedir [21]. Şekil 6.22'de dekompozisyon sıcaklığının etkisi bu eğrilerde açıkça görülmektedir. Dekompozisyon sıcaklığının artışına bağlı olarak çevrimsel voltamogramların kapladığı alan küçülmüş, buna bağlı olarak yük transferi azalmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, literatür ile örtüşmektedir (örneğin; [27,30]). Şekil 6.22'de verilen voltamogramlar önceki bölümde ele alınan RuO_2 elektrotlara ait voltamogramlarla benzer karakteristiğe sahip olup, RuO_2 elektrotlara kıyasla IrO_2 elektrotlarda, aynı potansiyel aralığında yüksek akım yoğunluk değerlerine ulaşılmıştır.

IrO_2 elektrotlara ait elektrokimyasal karakterizasyon çalışmaları sonucu elde edilen temel büyüklükler Çizelge 6.3'de özetlenmiştir.

Çizelge 6.3 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2 anotlara ait temel büyüklükler.

T (°C)	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* (μC/cm^2)	$^{\&}E_{1\ saat}$ (mV)
400	1237	60.17	121.74	9009	1319
450	1257	56.14	119.10	4051	1336
500	1278	59.86	125.81	2035	1364
550	1302	59.77	132.94	1165	1389

7. KARIŞIK (RuO_2+IrO_2+TiO_2) OKSİT KAPLAMALAR

DSA® elektrotların geliştirilmesinde temel yaklaşım sadece elektrodun elektroaktifliğinin artırılması değil aynı zamanda oluşturulan yüzeyin kullanım koşullarında ömrünün artırılmasıdır. Bir elektrodun ömrünün arttırılmasında tercih edilen temel uygulama, elektroliz koşullarında çözünürlük göstermeyen metaloksit kullanarak anodik reaksiyona etkin olarak katılan soymetal oksitlerin, polarizasyon koşullarında gerek mekaniksel olarak gerek ise elektrokimyasal olarak stabilitesinin sağlanmaya çalışılmasıdır. Bu bölümde öncelikle, elektrokimyasal özellikleri belirlenmiş IrO_2 ve RuO_2, titanyum altlık üzerinde ortak kullanılarak, ortaya çıkacak birleşik etki incelenmiştir. Bu karışık oksit oluşturulmasında rutenyum ve iridyumdan beklenti; elektroaktiflik görevini IrO_2'in sağlaması buna karşılık kendi aralarında daha stabil olan RuO_2'in ise oksit tabakada stabiliteyi saptayan oksit görevi üstlenmesidir. Bu amaca ulaşmak için farklı molar oranlarda hazırlanan çözeltilerden termal dekompozisyon ve sol-jel yöntemiyle üretilen çeşitli oranlarda IrO_2-RuO_2 içeren kaplamalara ait elektrokimyasal ve fiziksel özellikler belirlenmiştir. Bilindiği üzere rutenyum klorür, iridyum klorürden daha düşük sıcaklıkta dekompoze olmaktadır [54-55,69,91-92]. Bu noktadan hareketle deneysel çalışmalarda farklı soy metal tuzu kullanımı koşulunda özellikle $RuCl_3$ ile $IrCl_4$' ün birbirinden farklı termal dekompozisyon özelliği göstermeleri nedeni ile dekompozisyon sıcaklığı ve Ir/Ru oranı değiştirilerek ortak etkiler saptanmıştır. Kaplamalar Ir:Ru = 1:3 – 1:1 – 3:1 (molar oran) olacak şekilde hazırlanmış ve diğer elektrotlarla aynı koşullarda üretilmiştir. Özellikle tek metal oksitlerin etkileri ile karşılaştırma yapabilmek adına başlangıç çözeltilerinde toplam molar konsantrasyon sabit (0.25 M) tutulmuştur.

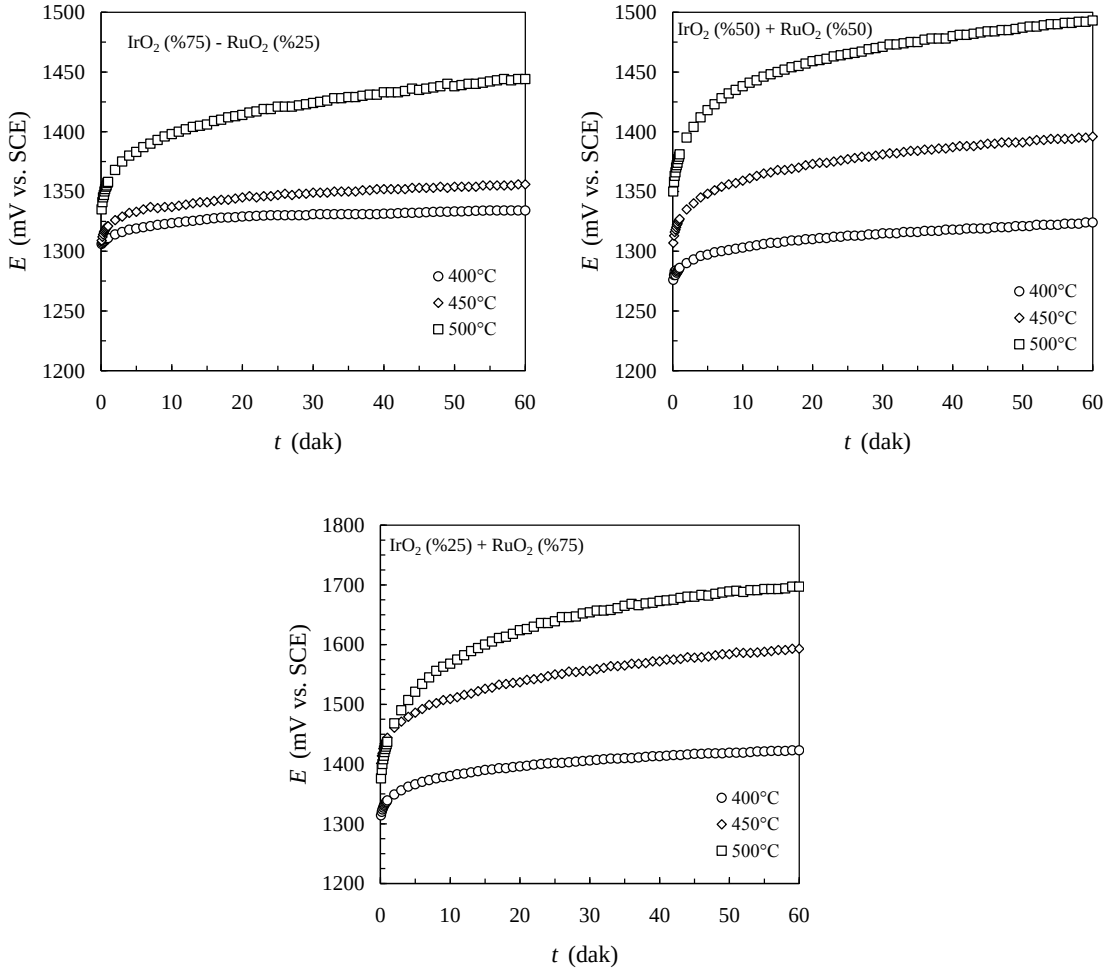
7.1 Karışık Oksit Kaplamaların Termal Dekompozisyonu Yöntemi ile Üretimi

Bu bölümde termal dekompozisyon yöntemiyle farklı molar oranlarda hazırlanan IrO_2-RuO_2 kaplamalara ait elektrokimyasal ve fiziksel özellikler belirlenmeye

çalışılmıştır. Kaplamalar, sol-jel yönteminde kullanılan tüm parametreler sabit tutularak, sadece başlangıç çözeltisi farklılığı ile uygulanmıştır.

7.1.1 Dekompozisyon sıcaklığına bağlı elektrokimyasal özellikler

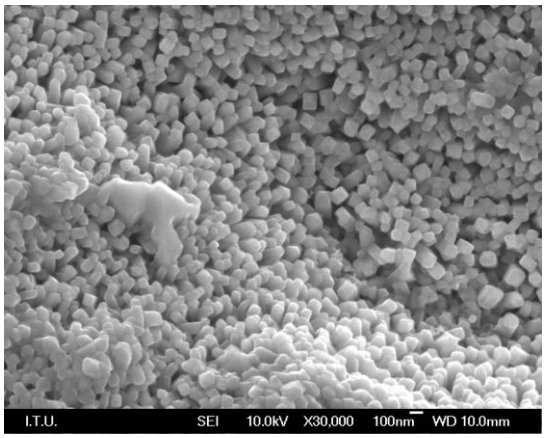
Farklı bileşimlerde hazırlanan IrO_2-RuO_2 kaplamaların dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak gösterdikleri potansiyel değişimleri incelenmiştir. Şekil 7.1'de farklı dekompozisyon sıcaklıklarında ve farklı bileşimlerde üretilen elektrotlara ait zaman-potansiyel eğrileri gösterilmiştir.



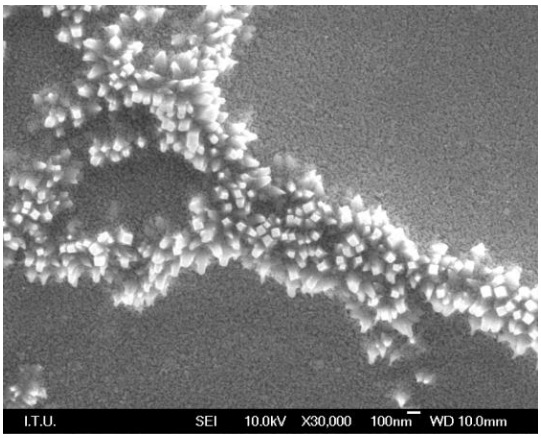
Şekil 7.1 : Farklı sıcaklıklarda üretilen IrO_2-RuO_2/Ti elektrotların Zaman – Potansiyel değişimleri.
[TDM, 20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 1 saat, 240 dev/dak]

Şekil 7.1'de verilen zaman-potansiyel eğrileri incelendiğinde, artan RuO_2 miktarına bağlı olarak anot potansiyellerinde bir artış gözlenmektedir. Dekompozisyon sıcaklığının artışı da önceki tek metal oksitli sistemlerde olduğu gibi anot üzerinde potansiyel artışı ile sonuçlanmaktadır.

Karışık oksitlerin elektrokimyasal davranışlarında meydana gelen farklılıkların, diğer elektrotlarda da gözlenen morfolojik değişimlere bağlı olması oluşan yapıların fiziksel olarak karakterize edilmesi ile belirlenmiştir. Karışık metal oksit elektrotların kendisini oluşturan metal oksitlerle karşılaştırılmasını gerçekleştirmek adına, karışık oksitlerin morfolojileri Şekil 7.2'de verilmiştir. Şekilde aynı dekompozisyon sıcaklıklarında hazırlanan RuO_2 elektrotların yüzeyinde (tepe bölgesi) oluşan kristalit boyutunun (~100 nm), IrO_2 kaplama yüzeyinde oluşan kristalit boyutundan (~50 nm) büyük olduğu görülmektedir.



RuO_2



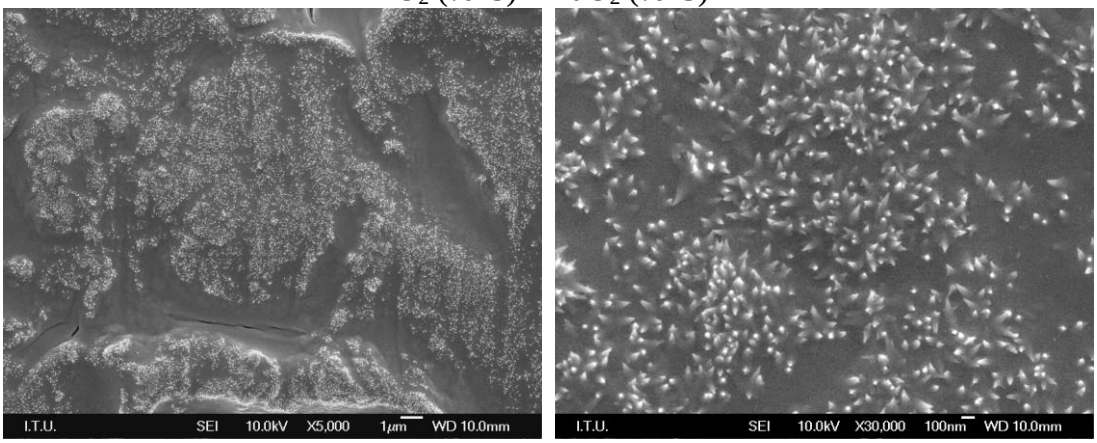
IrO_2

Şekil 7.2 : Termal dekompozisyon yöntemiyle 500 °C de üretilen IrO_2 ve RuO_2 elektrotların yüzey morfolojileri (×30000).

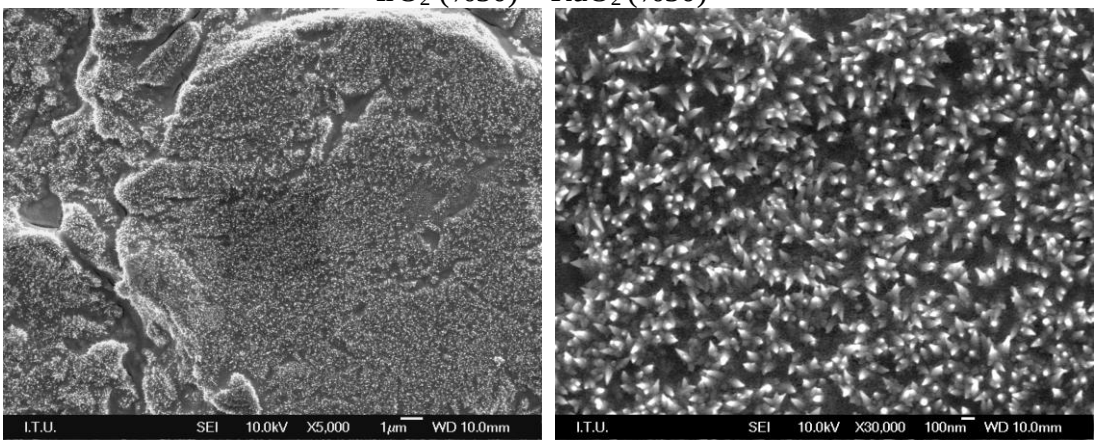
Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı molar oranlarında hazırlanan IrO_2-RuO_2 kaplı titanyum elektrotların düşük ve yüksek büyütmelerdeki (× 5000 ve × 30000) yüzey morfolojileri Şekil 7.3'de verilmiştir.

Oksit bileşiminin yüzey morfolojisi üzerindeki etkisi, tipik değişimlere neden olmaktadır. Artan RuO_2 miktarına bağlı olarak tane boyutu artarken tipik kristalleşme eğilimi kolonsal olan tanelerin, özellikle tepe noktalarında iğneselleştiği ve tane uzunluğunun ortalama 150 nm'den 270 nm'ye büyüdüğü görülmektedir. Oluşan taneciklerin iğnesel formda oldukları ve genelleştirilmesi durumunda daha çok IrO_2'in iğnesel yapısına benzemeye çalıştıkları görülmektedir. RuO_2 yapısında görülen tam tanımlı dikdörtgen kesitli tanelenmeden karışık oksitlerde bahsetmek mümkün değildir.

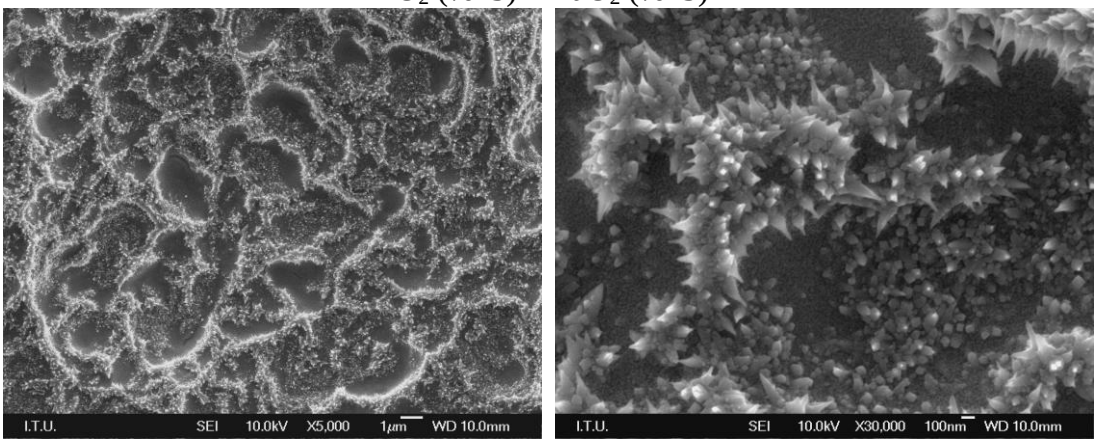
IrO_2 (%75) – RuO_2 (%25)



IrO_2 (%50) – RuO_2 (%50)



IrO_2 (%25) – RuO_2 (%75)

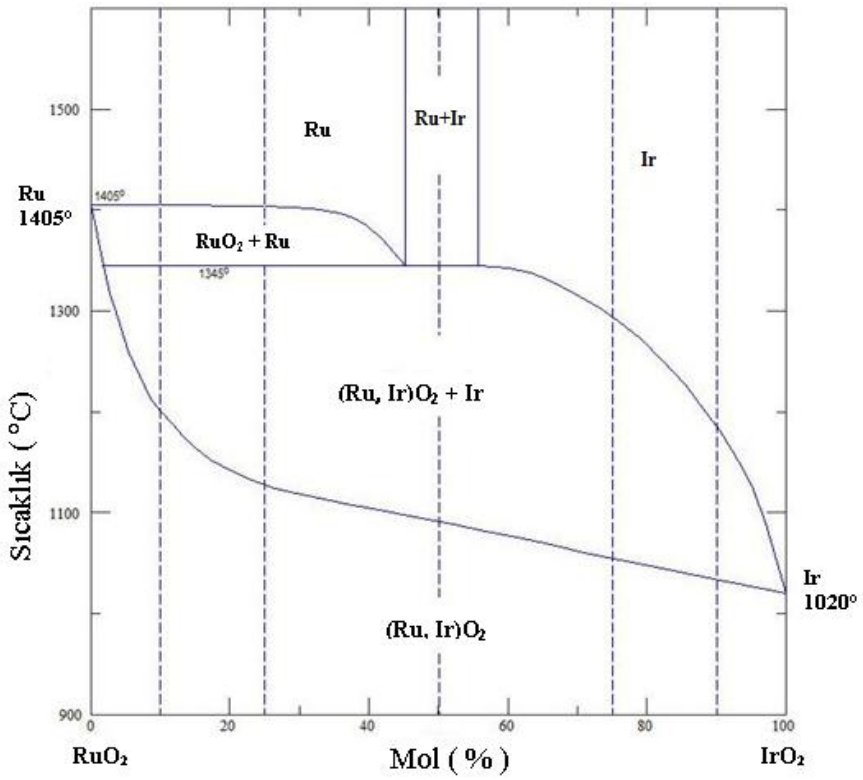


× 5000 × 30000

Şekil 7.3 : Termal dekompozisyon yöntemiyle 400 °C de farklı bileşimlerde üretilen 10 katlı IrO_2/Ti elektrotların yüzey morfolojileri.

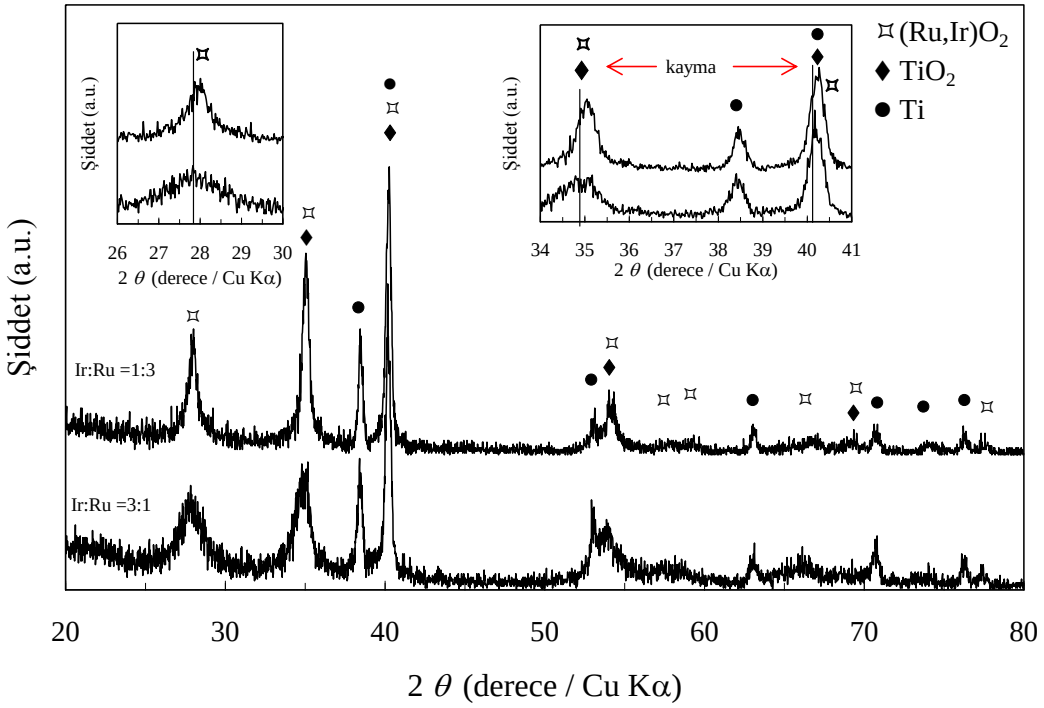
Morfolojik yapıda tespit edilen bu değişimlerin yanı sıra yüzeyde oluşan oksit yapısının bileşimini belirlemek adına XRD yöntemi kullanılmıştır. Termal dekompozisyon yöntemiyle 400 °C de farklı bileşimlerde elde edilen karışık oksitlerin ince film X-ışınları analizi Şekil 7.5'de verilmiştir. Yapılan ölçümler

sonucunda yapıda $(Ru,Ir)O_2$ karışık oksitin yanı sıra TiO_2 ve Ti fazları tespit edilmiştir. Ancak kesinlikle belirtilmesi gereken $(Ru,Ir)O_2$ fazının aslında ölçümlerde RuO_2 ve IrO_2 olarak ayrı ayrı tespit edilebildiğidir. Ancak bu iki okside ait pik değerleri birbirine çok yakın olduğundan ve zaten piklerde de distorsiyon görüldüğünden ve literatürde bu yapının her zaman $(Ru,Ir)O_2$ olarak tanımlanmasından hareketle, ölçülen fazlar bu yönde adlandırılmıştır. Bu yaklaşım özellikle Şekil 7.4'de verilen RuO_2-IrO_2 faz denge diyagramında da kullanıldığı için tercih edilmiştir.



Şekil 7.4 : RuO_2–IrO_2 ikili faz diyagramı.

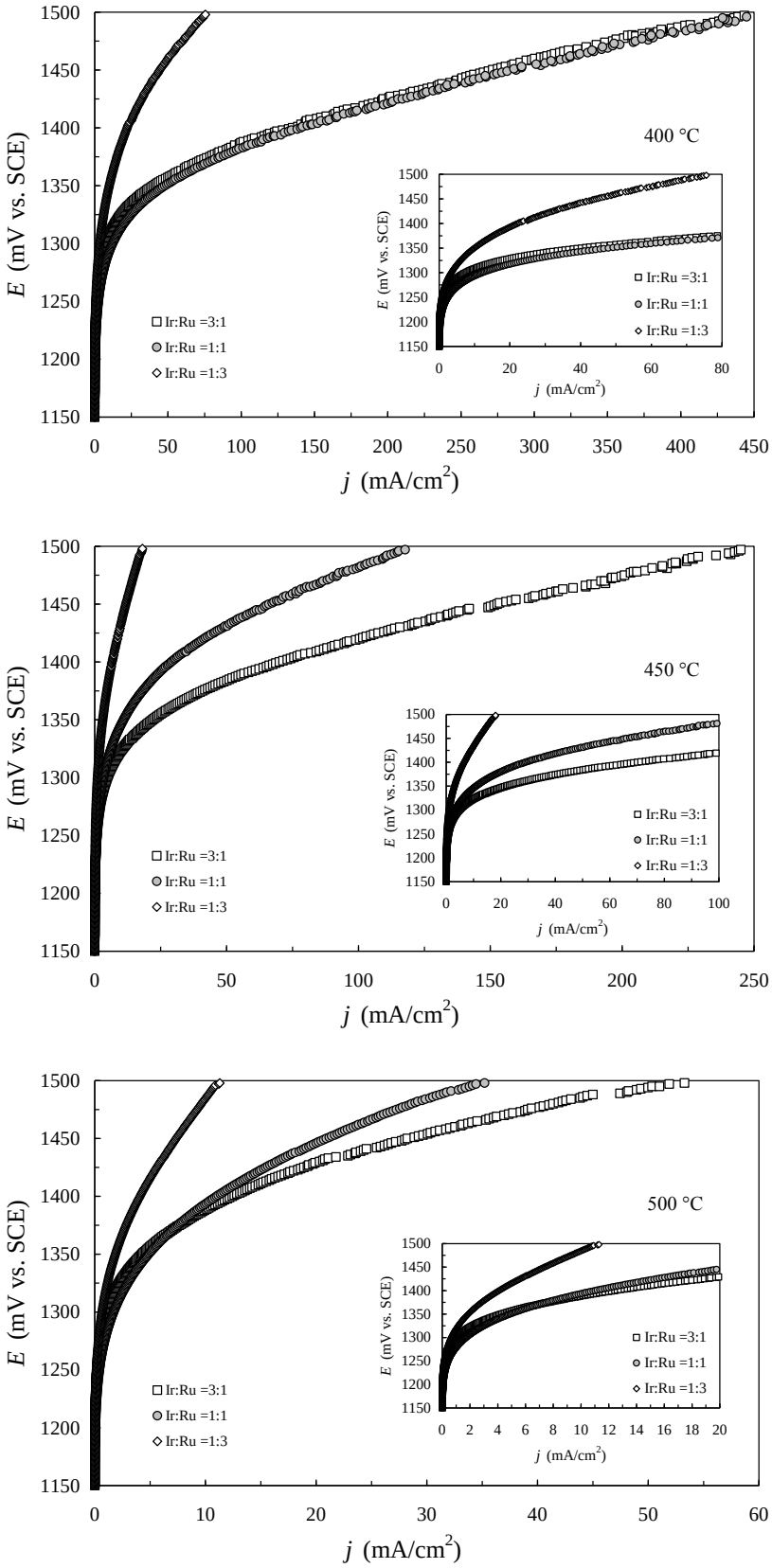
RuO_2–IrO_2 ikili faz diyagramı incelendiğinde, rutenyum oksit ve iridyum oksitin katı çözelti oluşturduğu görülmektedir. Bu tür yapılardan alınan X-ışınları paternlerinde karışık oksit oluşumu, pik kaymaları olarak yansımaktadır. Karışık oksitlerde olası pik kaymalarını gözleyebilmek adına 400 °C dekompozisyon sıcaklığında elde edilen kaplamaların ince film X-ışınları analizi Şekil 7.5'de verilmiştir.



Şekil 7.5 : Termal dekompozisyon yöntemiyle 400 °C de ve farklı bileşimlerde üretilen 10 katlı IrO_2-RuO_2/Ti elektrotların yüzey faz analizleri.

Şekil 7.5'de elde edilen piklerde karışık oksidin bulunduğu alanlarda kaymalar mevcuttur. Termal dekompozisyon yöntemiyle üretilen farklı bileşimlerdeki karışık oksitlerin, X-ışınları difraksiyon paternlerinde, (110) düzlemine denk gelen 2 θ = ~28° de görülen geniş pik aralığı kullanılarak Scherrer formülü (Eşitlik 5.3) yardımıyla, tane boyutları da hesaplanmıştır. 400 °C de üretilen IrO_2(%75)-RuO_2(%25) ve IrO_2(%25)-RuO_2(%75) elektrotların ortalama tane boyutları sırasıyla; 9.09 nm, ve 11.81 nm olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere oksit tabakada artan RuO_2 miktarına paralel olarak, tane boyutu büyümüştür. Literatürde karışık oksitler için bildirilen tane boyutları oldukça farklılıklar göstermektedir; 400 °C için, 6-100 nm [69,88] aralığında ölçümler mevcuttur.

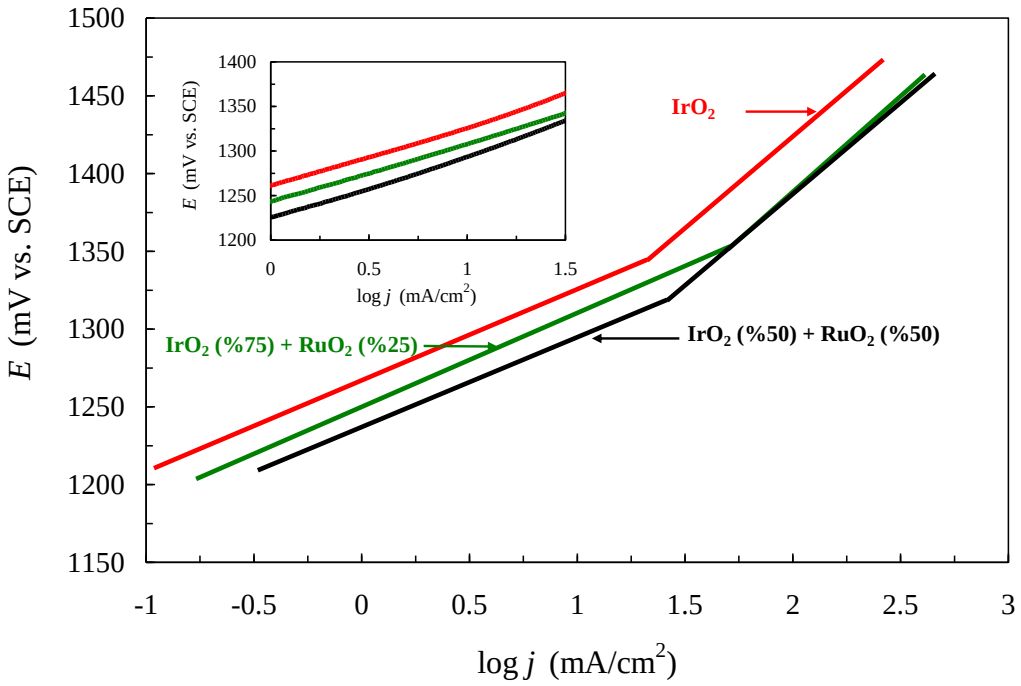
Şekil 7.6'de karışık oksit anotlarda gerçekleştirlen potansiyodinamik polarizasyon sonucu elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 7.6 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların Akım yoğunluğu –Potansiyel eğrileri. [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]

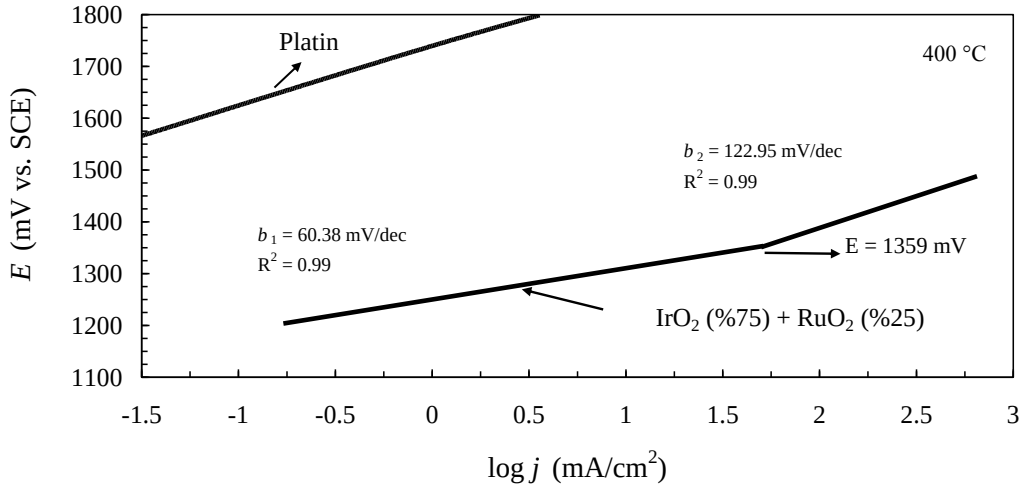
Şekilde görüldüğü üzere aynı dekompozisyon sıcaklıkları için artan IrO_2 miktarlarında elektrotların yüksek akım yoğunluğu bölgelerine ulaşabildikleri, bunun yanı sıra düşük dekompozisyon sıcaklıklarının da artan IrO_2 oranına bağlı olarak elektropozitif yönde etkilendikleri görülmüştür (bknz. Şekil A.1, syf. 140). Sabit potansiyel değeri için en yüksek akım yoğunluğu değeri, 400°C de üretilen IrO_2(%75)-RuO_2(%25) bileşimindeki kaplamada elde edilmiştir. Şekil 7.6 ve Şekil A.1'de elde edilen veriler gerek bileşim gerek ise dekompozisyon sıcaklığı açısından irdelendiğinde düşük dekompozisyon sıcaklığı ve yüksek iridyum oksit içeriğinin elektrokatalitik aktivitenin artmasında etken rol oynadığı söylenebilmektedir.

Şekil 7.6 ve Şekil A.1' de verilen akım yoğunluğu–potansiyel eğrilerinin logaritmik değerlendirmesiyle elde edilen karışık oksitlerin Tafel eğrileri Şekil A.2 (syf. 141) de verilmiştir. İdeal koşulları en yakın anlamda simüle eden elektrotların elektroaktiviteleri Tafel eğrileri yardımıyla karşılaştırmalı olarak Şekil 7.7'de verilmiştir. Şekilde verilen elektrotlara ait Tafel eğrileri incelendiğinde, eğrilerin birbirine paralel olduğu görülmektedir. Bu verilerden hareketle oksijen depolarizasyonunda farklı bileşimli olmakla beraber karışık oksitlerin, benzer elektrokatalitik aktivite gösterdiklerini ancak farklı *a* değerlerine sahip olduklarını söylemek mümkündür.



Şekil 7.7 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı bileşimlerde 400 °C de üretilen elektrotların Tafel eğrileri.
[ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]

Normalize edilmiş Tafel doğrusu Şekil 7.8'de verilmiştir. Bu şekilden de açıkça görüldüğü üzere karışık oksit elektrotlar düşük polarizasyon koşullarında elektroaktif özelliği temsil eden düşük *b* değerine sahip iken artan polarizasyon ve dolayısı ile sistemden geçen akım miktarının artışı ile standart oksit elektrotlarda görülen yüksek *b* değerlerine sahip olmaktadırlar.



Şekil 7.8 : Termal dekompozisyon yöntemi ile 400 °C de üretilen IrO_2-RuO_2/Ti anoda ait Tafel doğrusu.
[1150-1500 mV, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC, 240 dev/dak]

Termal dekompozisyon yöntemiyle üretilen karışık oksitlerin çevrimsel voltametri eğrileri ve genel elektrokimyasal özellikleri Şekil A.3 (syf.142-143) ve Çizelge A.1 (syf.143) de özetlenmiştir.

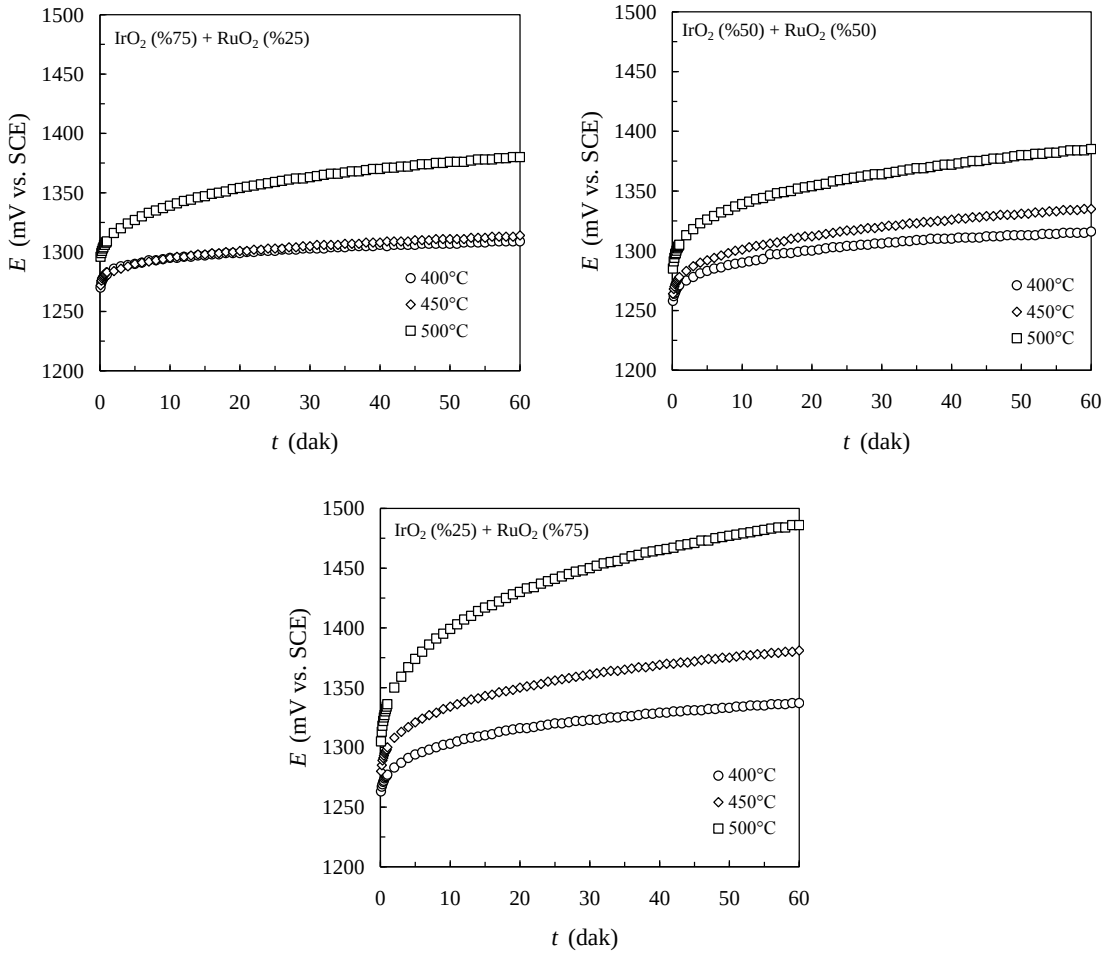
Sonuç olarak karışık oksitlerin oluşturulması hem maliyet açısından tek bileşenli IrO_2 elektrotlara iyi bir alternatif yaratırken, hem de elektroaktif oksit davranışı dışında stabilite artırıcı oksit olarak davranan RuO_2 sayesinde, daha uzun kullanım ömürlü elektrotların üretilmesine olanak tanımaktadır.

7.2 Karışık Oksit Kaplamaların Sol-Jel Yöntemi ile Üretimi

7.2.1 Dekompozisyon sıcaklığına bağlı elektrokimyasal özellikler

Bu bölümde farklı bileşimlerde hazırlanan IrO_2-RuO_2 kaplamaların zamana bağlı potansiyel değişimleri, elektrokatalitik aktivite çalışmaları ve yük transfer özellikleri test edilmiş ve gözlenen farklılıklar, morfolojik incelemeler de göz önünde bulundurularak, irdelenmiştir. Deneysel çalışmalarda taban malzeme olarak kullanılan titanyumun önceki çalışmalarda tespit edilen etkilerini koruyabilmek adına

yüzeye uygulanan çözelti konsantrasyonu sabit tutulmak koşulu ile çözelti içinde Ir/Ru oranları değiştirilmiştir. Bu uygulama ile TiO_2/MeO_2 oranına bağlı olarak elektrot özelliklerinde değişim olmaması sağlanmıştır. Şekil 7.9'da farklı dekompozisyon sıcaklıklarında ve farklı bileşimlerde üretilen elektrotlara ait zaman-potansiyel eğrileri verilmiştir.



Şekil 7.9 : Sol-Jel yöntemiyle farklı sıcaklıklarda üretilen IrO_2-RuO_2/Ti elektrotların Zaman - Potansiyel eğrileri.
[20 mA/cm^2, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 1 saat, 240 dev/dak]

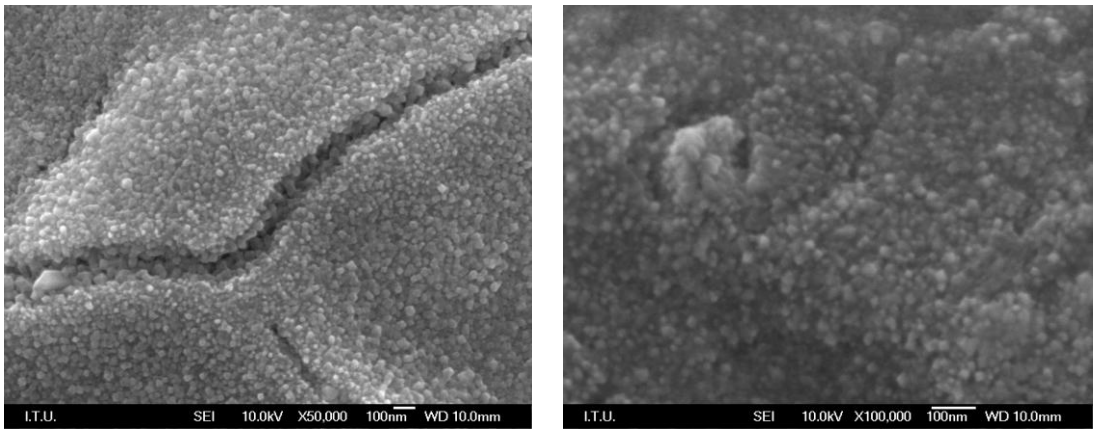
Şekilde verilen zaman-potansiyel eğrileri incelendiğinde, artan RuO_2 miktarına bağlı olarak tüm dekompozisyon sıcaklıklarında anot potansiyellerinde bir artış gözlenmiştir. Aynı koşullarda üretilen ve önceki bölümlerde ele alınan RuO_2/Ti ve IrO_2/Ti elektrotların $t - E$ eğrileri göz önünde bulundurulduğunda (bknz. Şekil 6.9 ve Şekil 6.16), karışım oksitlerin elektrot potansiyelleri IrO_2/Ti elektrotlara yakın değerler sergilemektedirler. Kodintsev ve arkadaşları [69], karışım oksitlerde, aktif tabakanın kimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin IrO_2 tarafından kontrol

edildiğini buna karşın morfolojik değişimin RuO_2 bileşen ile yönetildiğini belirtmişlerdir. Timur [121], suyun anodik oksidasyonun gerçekleştirildiği bir elektrokimyasal sistemde, oksijen fazla voltajınının sistemde bulunan farklı metallerin ortak etkisi ile değil tam aksine sistemde mevcut en elektroaktif metal tarafından belirlendiğini deneysel olarak ortaya koymuştur. Yapılan deneysel çalışmalar bu araştırmacıların sonuçlarını teyit etmektedir. İster dekompozisyon sıcaklığı değiştirilsin isterse Ir/Ru oranı değiştirilsin, anodik polarizasyon değeri sistemde mevcut iridyumun trendi doğrultusunda belirlenmektedir. Önceki bölümlerde ele alınan dekompozisyon sıcaklığının artışıyla anot üzerinde potansiyel artışı bu elektrotlarda da görülmektedir.

Karışık oksitlerin elektrokimyasal davranışlarında meydana gelen farklılıkların, diğer elektrotlarda da gözlenen morfolojik değişimlere bağlı olması kuvvetle muhtemeldir. Bu doğrultuda oluşan yapılar fiziksel olarak karakterize edilmiştir.

Bilindiği üzere rutenyum klorür, iridyum klorürden daha düşük sıcaklıkta dekompoze olmaktadır [54-55,69]. Rutenyum klorür ve iridyum klorür karışımları için literatürde bulunan buharlaşma/dekompozisyon sıcaklıkları daha düşüktür [91,92]. Karışık bileşimlerde, suyun buharlaşmasının 190 °C' ye kadar devam ettiği, 230-310 °C arasında yapıda bulunan organik dekompozisyonu ve 310-480 °C arasında ise klor gazının serbestleşerek dekompozisyonun tamamlandığı dikkate alınarak 400 °C civarında dekompoze olan rutenyum klorür ve 600 °C civarında dekompoze olan iridyum klorür tuzları karışım halinde kullanıldıklarında ortak dekompozisyon sıcaklığının karışım oranına bağlı olarak düşmesi beklenmektedir. Sıcaklığa bağlı dekompozisyon oranının belirlenmesinde, gerçekleştirilen morfolojik incelemeler kaplama yapısındaki kristalleşme eğilimi üzerinden yorumlanmıştır.

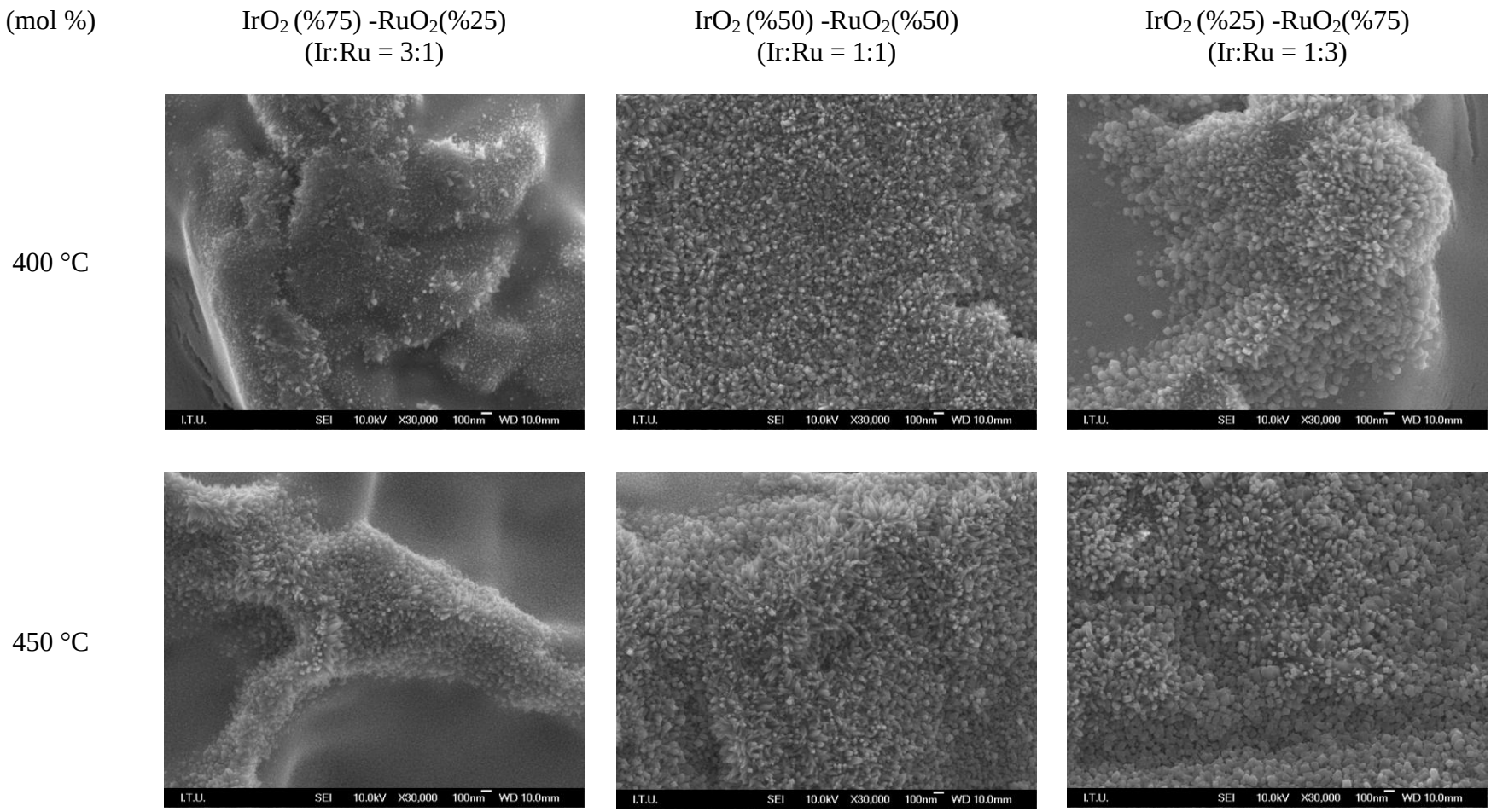
Karışık oksitlerin morfolojileri incelenmeden önce tekli oksitlerin morfolojik yapılanması karşılaştırılmış ve Şekil 7.10'da verilmiştir. Şekilde aynı dekompozisyon sıcaklıklarında hazırlanan RuO_2 elektrotların yüzeyinde (tepe bölgesi) oluşan kristalit boyutunun (~80 nm), IrO_2 kaplama yüzeyinde oluşan kristalit boyutundan (~20 nm) büyük olduğu ve benzer karakterli küresel şekilli taneleşmeler görülmektedir.



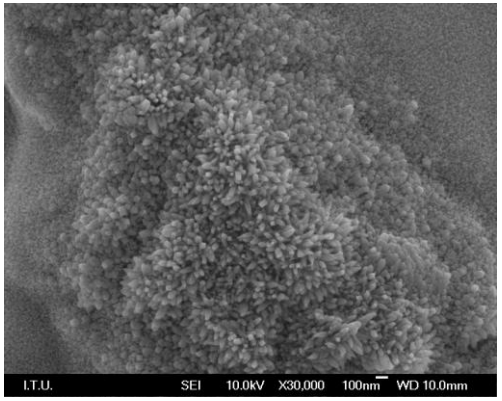
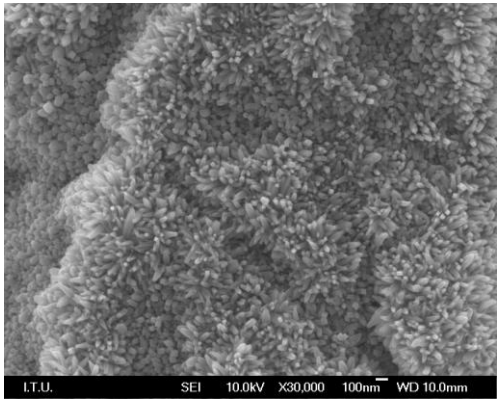
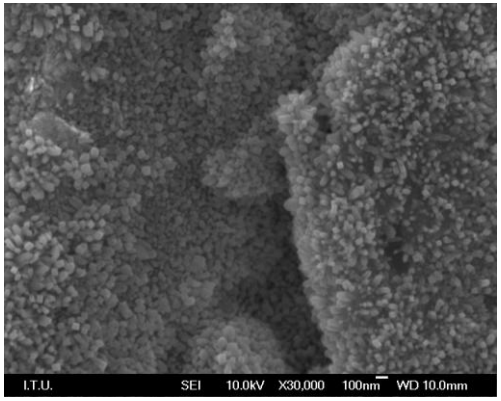
RuO_2 (× 50000) IrO_2 (× 100000)

Şekil 7.10 : Sol-jel yöntemiyle 400 °C de üretilen RuO_2 ve IrO_2 elektrotların yüzey morfolojileri.

Bu verilerden hareketle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında ve bileşimlerde üretilen karışık oksitlerin morfolojileri yüksek büyütmelerde incelenmiş ve Şekil 7.11'de verilmiştir. Şekildeki kaplama morfolojileri incelendiğinde, yapıların heterojen pürüzlülüğe sahip düz alanlar ve nano kristalitlerinden oluştuğu görülmektedir. Artan dekompozisyon sıcaklığına bağlı özellikle tepe noktalarında tane büyümesi gerçekleşirken, kompozisyona bağlı tane boyutunda da farklılıklar meydana gelmiştir. Karışık oksit uygulamalarında kaplama içeriğindeki RuO_2 kristalizasyon davranışını kontrol ederken, IrO_2 miktarının artışı, kristalinite oranını (ve tane büyümesini) düşürmekte ve çoğunlukla düz bölgelerin oluşumunu kuvvetlendirmektedir. Bu arada düz olarak adlandırılan bölgelerin henüz çekirdeklenmiş nano boyutlu partiküllerden oluştuğunu söylemekte fayda vardır.

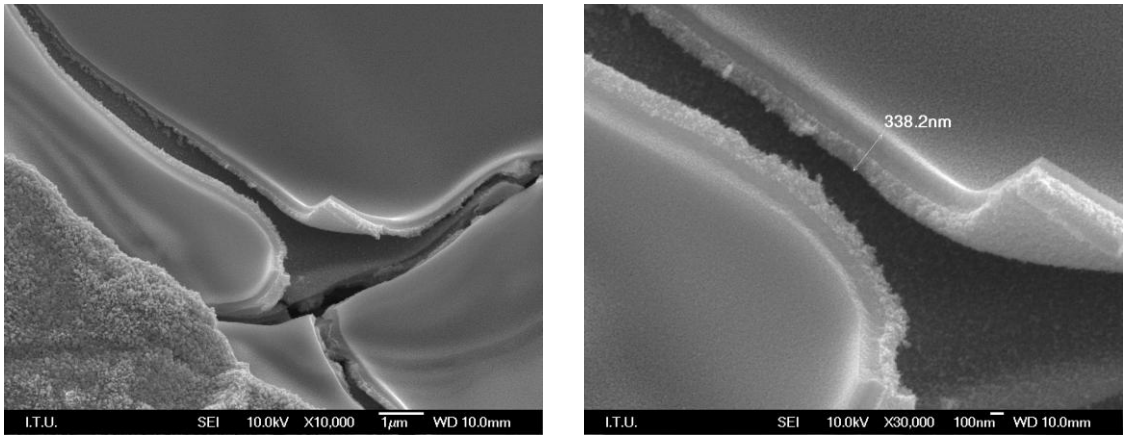


Şekil 7.11 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların yüzey morfolojileri.

(mol %)	IrO_2 (%75) -RuO_2(%25) (Ir:Ru = 3:1)	IrO_2 (%50) -RuO_2(%50) (Ir:Ru = 1:1)	IrO_2 (%25) -RuO_2(%75) (Ir:Ru = 1:3)
500 °C			

Şekil 7.11 : (devam) Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamalanın yüzey morfolojileri.

Morfolojik incelemelerde tespit edilen diğer bir bulgu ise elde edilen kaplama kalınlığıdır. DSA® tipi elektrotların kaplama kalınlıkları çoğunlukla biriktirilen metal oksit miktarına bağlı hesaplamalarla ölçülmektedir. Kesit alanından yapılan ölçümlerde, taban malzeme, oksit kaplama ve de epoksi reçinenin sertlik değerlerindeki yüksek farklardan ve aynı zamanda oksit kaplamanın taban malzemeye kuvvetli bağlarla kaplanmamasından ötürü mekanik işlemlerde yüzeyden kalkma, reçine üzerine dağılmalar görülmekte ve gerçek tabaka kalınlığı ölçülememektedir. Bu çalışmada, ilk kez kaplama kalınlığı değeri ölçülmüş ve Şekil 7.12'de gösterilmiştir.



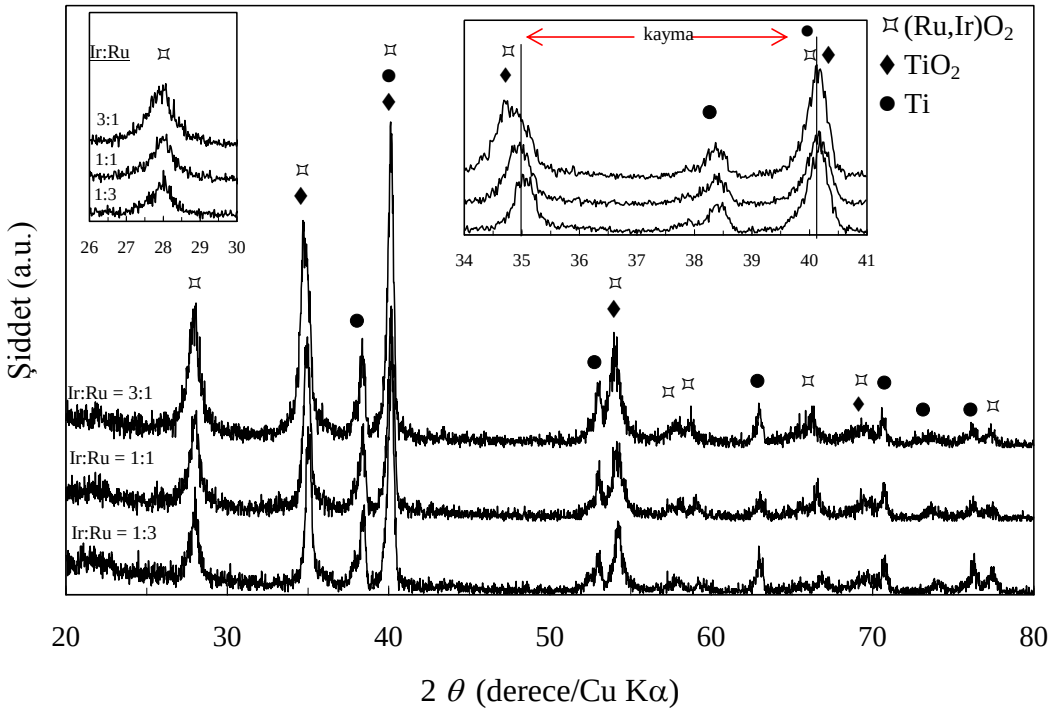
× 10000 ×30000

Şekil 7.12 : Sol-jel yöntemiyle 450 °C de üretilen karışık oksit (Ir: Ru = 1:3, molar oran) kaplamaya ait tabaka kalınlığı görüntüsü.

Şekil 7.4'de görülen ve 450 °C de üretilen IrO_2(%25)–RuO_2(%75) kaplı titanyum elektroda ait tabaka kalınlığı 338 nm (2 kat için toplam kalınlık değeri) olarak bulunmuştur. Bu değer, üstte yer alan iki tabaka için ölçülen toplam kalınlık değeri olup, bu tip kaplamaların gerçek kalınlığını ölçmede fikir verebilecektir. Dolayısıyla 10 kat kaplamalı bir elektrot için öngörülen kaplama kalınlığı ortalama 1.69 μm' dir. Literatürde [92], benzer bir çalışma sonucu elde edilen kaplama kalınlığı ~1.60 μm olarak bulunmuştur.

Bilindiği gibi IrO_2 ve RuO_2, 1024 °C nin altında her oranda katı-çözelti yapabilmektedir (Şekil 7.4). Deneylerde dekompozisyon sıcaklığı uygulamaları 400–550 °C arasında gerçekleştirildiğinden ötürü oluşan karışık oksitlerin katı çözelti oluşturup oluşturmadıkları, X-ışınları difraksiyon paternleri yardımıyla belirlenmiştir.

Her iki oksit, rutil tipi tetragonal simetriye sahip ve de aynı uzay grubunda ($P4_2/mnm$) yer almaktadırlar. Aynı kristal kafes yapısına sahip ve kafes parametreleri (a_{RuO_2} = 4.493 Å, c_{RuO_2} = 3.106 Å ve a_{IrO_2} = 4.505 Å, c_{IrO_2} = 3.158 Å (RuO_2, JCPDS kart # 88-0322 ve IrO_2, JCPDS kart # 88-0288)) birbirine yakın olan IrO_2 ve RuO_2 katı-çözelti oluşturduklarından, X-ışınları paterninde pik pozisyonlarında kaymaların oluşması kaçınılmazdır. RuO_2 ve IrO_2 fazlarının en yüksek pik poziyonuna denk gelen ve 2 θ = ~28° oluşan pik genleşmesi tüm elektrotlarda gözlenmiştir. Pik genleşmesi yapının, morfoloji incelemelerinde de görülen, oldukça küçük kristalitlerden oluştuğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 7.13 : Sol-jel yöntemiyle farklı bileşimlerde ve 500 °C de üretilen karışık oksit kaplamaların yüzey faz analizleri.

Morfolojik incelemelerde görülen (bknz. Şekil 7.11), makro skalada anizotropik davranış, taban malzeme (titanyum) üzerinde ince rutil tipi titanyum oksit filminin tane çekirdeklenmesine uygun model oluşturması ve farklı yönlenmelerdeki *c*-yönlü büyüme mekanizmasındaki farklılıklar sebebiyle meydana gelmiştir. Sol-jel yöntemiyle üretilen farklı bileşimlerdeki karışık oksitlerin, X-ışınları difraksiyon paternlerinde, (110) düzlemine denk gelen 2 θ = ~28° de görülen geniş pik aralığı kullanılarak Scherrer formülü (5.3) yardımıyla, tane boyutları hesaplanmıştır. 400 °C de üretilen IrO_2(%75)–RuO_2(%25), IrO_2(%50)–RuO_2(%50) ve IrO_2(%25)–

RuO_2(%75) elektrotların ortalama tane boyutları sırasıyla; 7.93 nm, 9.09 nm ve 9.90 nm olarak bulunmuştur. 500 °C için bu değerler sırasıyla; 11.37 nm, 12.79 nm ve 20.47 nm'dir. Literatürde karışık oksitler için bildirilen tane boyutları oldukça farklılıklar göstermektedir; tane boyutu değerleri; 400 °C için, 10-100 nm [69] ve 6-7 nm [88]; 450 °C için 5-20 nm [89] ve 500 °C için, 8-15 nm [20] ve 3-4 nm [21] olarak bildirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü üzere, oksit tabakada artan RuO_2 miktarının artışına paralel olarak tane boyutu büyümektedir ancak, tane büyümesinde etken parametrenin dekompozisyon sıcaklığı olduğu da kesindir.

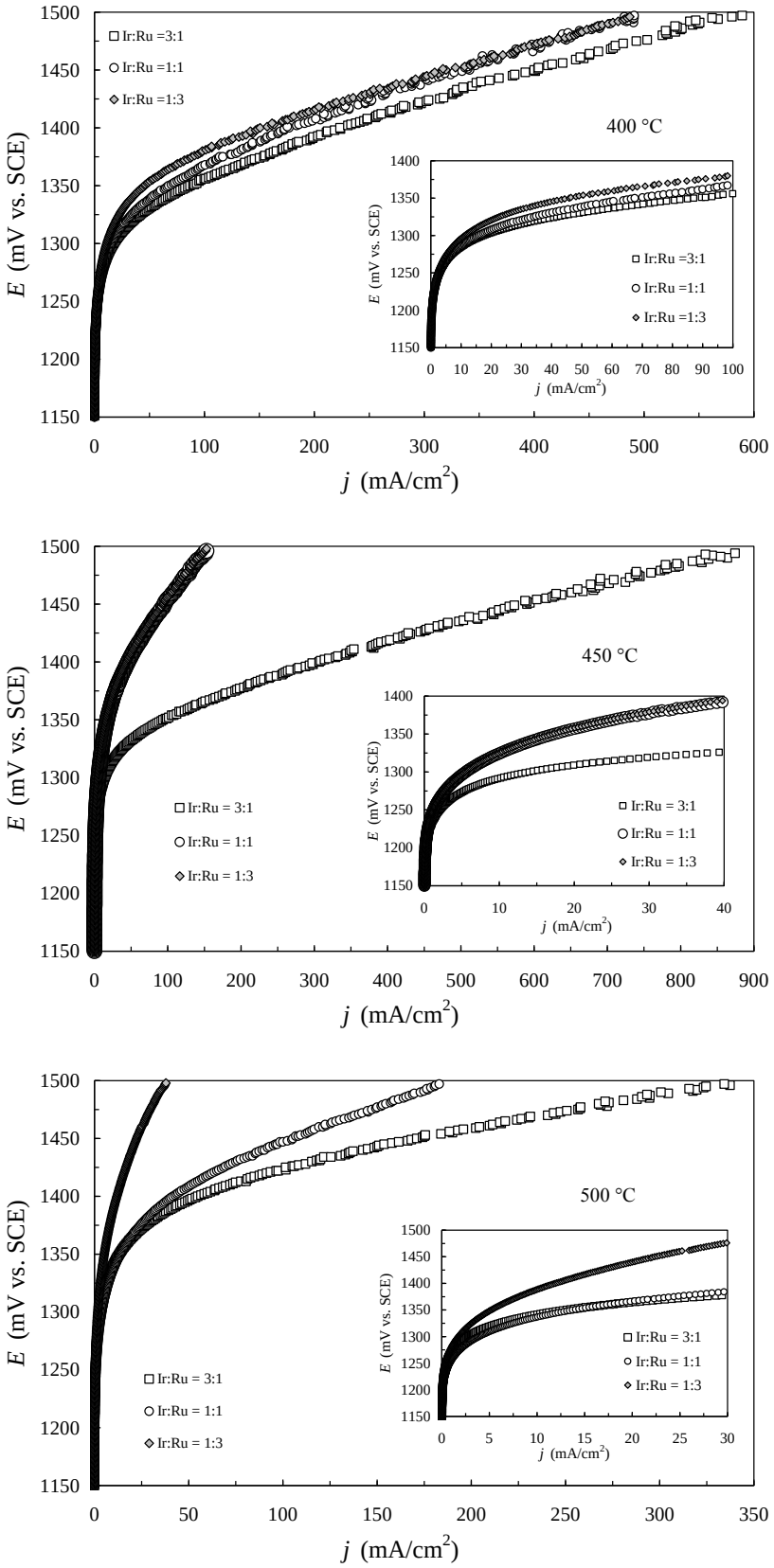
Rutil fazlı yapılar için, kafes parametrelerinin (*a* ve *c*) kaplama bileşimine bağıntısının katı-çözeltilerde Vegard Kanunu'na uygun olduğu bildirilmiştir [43]. Bu noktadan hareketle Şekil 7.13'de verilen X-ışınları difraksiyon paternlerinden elde edilen pik pozisyonları kullanılarak oluşan fazların gerçek bileşimleri belirlenmiş ve Çizelge 7.1'de gösterilmiştir. (110) yönlenmesi RuO_2 ve IrO_2'in en yüksek pik pozisyonuna (2 θ = ~28°) denk gelmektedir. Ancak 2θ açıları arasındaki fark ise çok düşük (0.015°) olup pik pozisyonundaki kaymaların tespiti zor olmaktadır. Diğer taraftan (101) yönlemesinde (2. en yüksek pik pozisyonu, 2 θ = ~35°) her iki oksidin 2θ açıları arasındaki fark 0.47° dir. Dolayısıyla, bileşimler 2. pik pozisyonu göz önünde bulundurularak hesaplanmıştır.

Çizelge 7.1 : Karışık oksitlerin teorik ve gerçek bileşimleri.

Uygulanan bileşim	Teorik bileşim	Gerçek bileşim*
IrO_2	IrO_2	-
Ir : Ru (mol %) = 3:1	$Ir_{0.75}Ru_{0.25}O_2$	$Ir_{0.756}Ru_{0.244}O_2$
Ir : Ru (mol %) = 1:1	$Ir_{0.50}Ru_{0.50}O_2$	$Ir_{0.504}Ru_{0.496}O_2$
Ir : Ru (mol %) = 1:3	$Ir_{0.25}Ru_{0.75}O_2$	$Ir_{0.223}Ru_{0.777}O_2$
RuO_2	RuO_2	-

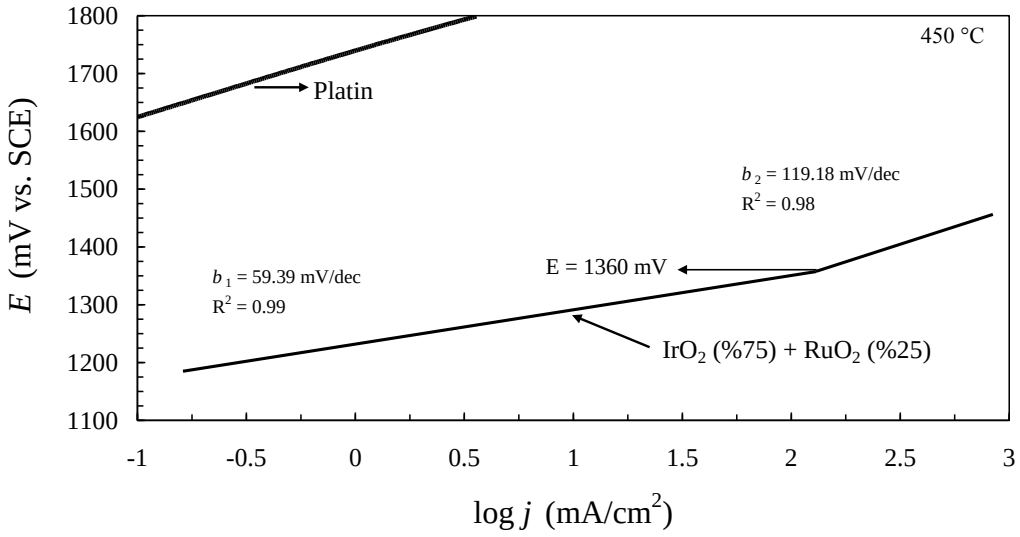
Çizelgede verilen bileşimler incelendiğinde teorik bileşimden sapmaların düşük olduğu ve bu yöntemle teorik değere yakın bileşimler elde edilebileceği görülmüştür.

Katı-çözelti oluşturan karışık oksit kaplamalı elektrotların zamana bağlı anot üzerindeki potansiyel incelemelerinden sonra doğrusal tarama voltametrisi testleri yapılmıştır. Şekil 7.14'de potansiyodinamik polarizasyon sonucu elde edilen akım yoğunluğu-potansiyel eğrileri gösterilmiştir.



Şekil 7.14 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2 – RuO_2/Ti elektrotların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri. [ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]

Şekilde görüldüğü üzere aynı dekompozisyon sıcaklıkları için artan IrO_2 miktarlarında elektrotların yüksek akım yoğunluğu bölgelerine ulaşabildikleri, bunun yanısıra düşük dekompozisyon sıcaklıklarının da bu durumu pozitif yönde etkiledikleri görülmüştür. Sol-jel yöntemiyle üretilen rutenyum oksit ve iridyum oksit elektrotlarda gözlenen, dekompozisyon sıcaklığına bağlı elektrokatalitik aktivitede düşüş, bu elektrotlarda da görülmüştür (bknz. Şekil B.1, syf.144). Sabit potansiyel değeri için en yüksek akım yoğunluğu değeri, 400°C de üretilen IrO_2(%75)–RuO_2(%25) bileşimindeki kaplamada elde edilmiştir. Buradan hareketle, düşük dekompozisyon sıcaklığı ve yüksek iridyum oksit içeriğinin elektrokatalitik aktivitenin artmasında etken rol oynadığı sonucuna ulaşmak olasıdır.



Şekil 7.15 : Sol-jel yöntemiyle 450 °C de üretilen IrO_2–RuO_2/Ti elektroda ait Tafel doğrusu.
[1150-1500 mV, ν = 0.5 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25ºC, 240 dev/dak]

Şekil 7.14'de verilen akım yoğunluğu–potansiyel eğrileri kullanılarak, karışık oksitlerin Tafel eğrileri elde edilmiş ve tüm elektrot bileşimleri ve kullanılan dekompozisyon sıcaklıkları için elde edilen Tafel eğrileri, ekte Şekil B.2 (syf.145) de verilmiştir. Genel olarak düşük akım yoğunluklarında, rutenyum oksit ve iridyum oksit elektrotlarda elde edilen eğrilere benzer Tafel eğrileri bulunmuş ve geneli yansıtan örnek Tafel doğrusu Şekil 7.15'de gösterilmiştir. Tafel eğiminin ~59 mV/dec değerinden 118 mV/dec değerine çıktığı ve belirli bir potansiyel (~1360 mV) değerinde, Tafel eğrilerinde kırılma gerçekleştiği görülmüştür. Sol-jel ile üretilen karışık oksitlerin çevrimsel voltametri eğrileri ve genel elektrokimyasal özellikleri Şekil B.3 (syf.146-147) ve Çizelge B.1 (syf.147) de özetlenmiştir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

8.1 Termal Dekompozisyon ve Sol-Jel Yöntemleriyle Üretilen RuO_2, IrO_2 ve RuO_2-IrO_2 Kaplamaların Genel Değerlendirmesi

Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ve sonuçlar dikkate alındığında, tez kapsamında ülkemizde ilk kez titanyum bazlı, soymetal oksit kaplı boyutsal kararlı elektrotlatın üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu gelişim özellikle yüksek miktarda DSA® anot kullanılan Petkim, Koruma Tarım gibi klor alkali elektrolizi yapan firmalar ile soy metaller başta olmak üzere redüksiyon elektrolizi yolu ile kaplama yapan ve/veya elektrodiyaliz işlemi gerçekleştiren firmalar açısından maliyetlerin azaltılması bazında çok önemlidir.

Bu tez kapsamında titanyum üzerinde soy metal oksit oluşturmak için basit metal klorür tuzlarından ($IrCl_4.yH_2O$, $RuCl_3.xH_2O$) iki farklı yöntem kullanılarak (sol-jel ve termal dekompozisyon) ısısal parçalanma ve metalokside oksidasyon işlemi ile boyutsal kararlı titanyum üzerinde soy metal oksit kaplı elektrotlar (RuO_2, IrO_2 ve Karışık $(Ru,Ir)O_2$) üretilmiştir.

Üretilen elektrotlar, endüstriyel koşullar simüle edilerek elektrokimyasal olarak karakterize edilmiş ve farklı deneysel parametrelerin (kaplama çözeltisi, kaplama sayısı, dekompozisyon sıcaklığı) elektrotların elektrokimyasal davranışlarına, morfolojisine ve oksijen deşarj reaksiyon mekanizmasına etkileri belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda kaplama sayısına bağlı olarak elektrotların elektrokimyasal karakteristiklerinin değişmediği ancak tabakada artan MeO_x/TiO_x oranına paralel olarak artan aktif bölge konsantrasyonu ile düşük elektrot potansiyelleri elde edildiği bulunmuştur. İdela kaplama kalınlığının ise her iki yöntemde de uzun süreli elektroliz koşullarında dayanımları (stabil anot polarizasyon değeri) baz alındığında 10 katlı tabakalarla elde edilebildiği tespit edilmiştir. Kaplama kalitesi üzerinde temel etkenlerden birisi olan başlangıç çözelti konsantrasyonu ön deneysel çalışmalarla belirlenerek tüm deneylerde 0.25 M Me^{n+} olarak kullanılmıştır. Bu

konsantrasyon değeri ile her kaplamada ortalama 160 nm kaplama kalınlığı elde edilmiştir.

Artan kaplama sayısının (> 10) belirli bir kalınlıktan sonra yüzeyde oluşan tabakanın mekanik özelliklerini negatif yönde etkileyerek uzun süreli kullanımlarda dezavantaj yarattığı görülmüştür. Özellikle ideal pürüzlülükte olmayan elektrot yüzeylerinde kaplama sayısı arttıkça oluşan mikroboyutlu tepe ve düz alanlar, elektrotların dayanımı üzerinde negatif etki yaratmaktadırlar. Bu dezavantaj, sol jel yönteminde bertaraf edilebilmekte ve kaplama sayısı yüzey homojenliğini bozmadan arttırılabilmektedir.

Isısal parçalanma sonucu yüzeyde oluşan metaloksitin yapısının, başlangıç tuzunun karakteristik tam parçalanma sıcaklığı ile doğrudan ilişkili olduğu ve kullanılan çözelti yapısı ve parçalanma sıcaklığına bağlı olarak da çok farklı stokiyometrik olmayan bileşim ve morfolojik özellikler sergilediği tespit edilmiştir. Özellikle standart büyültmelerde düzgün kompakt olarak görülen ve literatürde hep bu şekilde tanımlanmış yapıların aslında nano karakterli olduğu ve taneciklerin ortalama boyutunun 20 – 120 nanometre aralığında değiştiği tespit edilmiştir.

Rutenyum oksitlerin, tüm dekompozisyon sıcaklıklarında nano boyutlu ve homojen dağılımlı tanelerden oluştuğu gözlenirken, iridyum oksitli yapıların ise termal dekompozisyonda artan sıcaklığa bağlı olarak yüzeyin tepe bölgelerinden başlayarak nano karakterli taneciklerden oluştuğu görülmüştür.

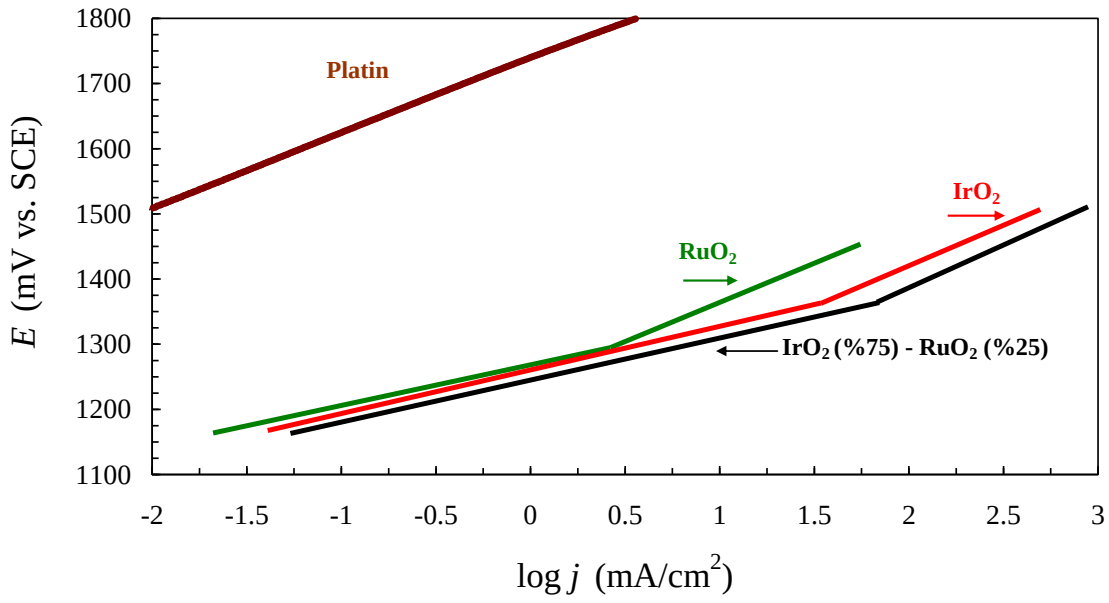
Yüksek dekompozisyon sıcaklığında ortaya çıkan stokiyometrik RuO_2 yapısına yakınsanma nedeni ile ($RuO_{2-\delta}$, $\delta \rightarrow 0$) elektroaktif özellikler negatif yönde etkilenmiş ve Tafel denkleminde elektron transferini gösteren *b* değeri 118 mV/dec seviyesine yükselmiştir.

Dekompozisyon sıcaklığına bağlı kristalit boyutunun artışı ve buna bağlı efektif yüzey alanının azalmasıyla geometrik birim alana uygulanan akım konsantrasyon dağılımı arttığından elektrot polarizasyon değerlerinin düştüğü görülmüştür.

Termal dekompozisyon ile üretilen RuO_2 ve IrO_2 esaslı elektrotların önemli elektrokimyasal büyüklükleri aşağıda Çizelge 8.1'de verilmiştir. Bu elektrotların *b* değerleri 1330 mV (RuO_2 için 1280 mV) değerine kadar ~59 mV/dec bu değerden daha elektropozitif bölgelerde ise 118 mV/dec'dir. Tafel denkleminde yer alan *b* değerindeki bu değişim yüzeyde gerçekleşen suyun oksidasyon reaksiyonlarına

bağlıdır ve endüstriyel uygulamalarda amaç suyun oksidasyonuna dayalı bir proses ise yüksek *b* değerleri istenmez. Buna karşın özellikle klorür içeren elektrolizlerde ise tercih nedenidir.

Elektrot bileşiminde bulunan RuO_2 oranına bağlı olarak elektrodun daha elektropozitif değerlere sahip olduğu ve Tafel doğrularının da daha düşük polarizasyon değerlerinde kırıldığı görülmüştür. Bir başka ifade ile, yapıda RuO_2 oranı arttıkça elektrodun aktiflik özelliği azalmaktadır.



Şekil 8.1 : TDM ile 400 °C de hazırlanmış ideal elektrotlara ait Tafel doğruları.

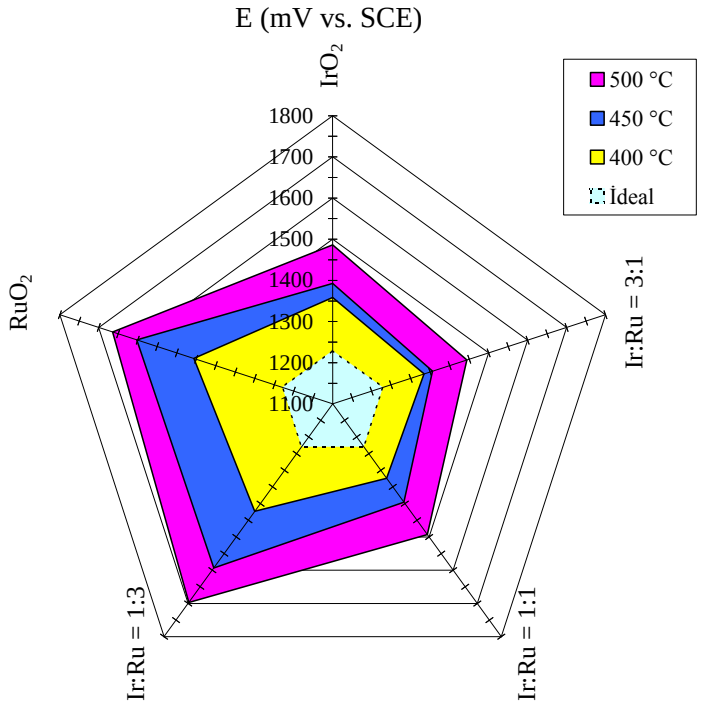
Çizelge 8.1 : Termal dekompozisyon yöntemiyle üretilen en ideal RuO_2, IrO_2 ve IrO_2-RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler (400 °C).

Bileşim	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* (μC/cm^2)	$^{\&}E_{1\ saat}$ (mV)
RuO_2	1268	58.77	120.38	753.7	1456
IrO_2	1267	58.66	117.98	7398	1358
IrO_2/ RuO_2 = 3/1	1250	60.38	122.95	4877	1334

Dekompozisyon sıcaklığına bağlı elektrokimyasal özelliklerde oluşan farklılıklar, her iki yöntemde de yüzeyde biriktirilen oksit bileşenin kristal yapılanmasıyla doğrudan bağıntılı olup düşük sıcaklıklarda tüm yüzeylerin henüz çekirdeklenmiş ve/veya nano kristalitlerden oluştuğu bulunmuştur. SEM fotoğrafları kullanılarak ölçülen en küçük tane boyutu 20 nanometre iken, X-ışınlarından Scherer formülü ile hesaplanan tane boyutları ~8 nanometredir. Tespit edilen bu tane büyüklükleri literatürde verilen en düşük tane boyutlarındandır.

Elektrotların üretiminde kullanılan termal dekompozisyon yönteminde temel parametre olarak belirlenen sıcaklık ve karışık oksitlerde Ir/Ru oranına bağlı değişimler ve RuO_2, IrO_2 ve RuO_2-IrO_2 kaplamaların genel elektrokimyasal davranışları, bileşime bağlı olarak Şekil 8.2'de özetlenmiştir. Elektrot potansiyelinde ideal koşul olarak kabul edilen suyun termodinamiksel parçalanma potansiyel değeri (1229 mV) baz alınmıştır.

Galvanostatik koşullarda (20 mA/cm^2) stabil değere ulaşıldıktan sonra alınan elektrot potansiyelleri incelendiğinde, 400 °C de üretilen elektrotların hemen hemen düzgün platforma sahip oldukları görülse de bu değerler, ideal koşul olan 1229 mV değerinden 100-220 mV kadar sapmalar göstermektedir.



Şekil 8.2 : Dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak farklı elektrotların potansiyel değişimleri.
[TDM,1 saat, j= 20 mA/cm^2,1 M H_2SO_4, N_2-kontrollü, SCE, 240 dev/dak]

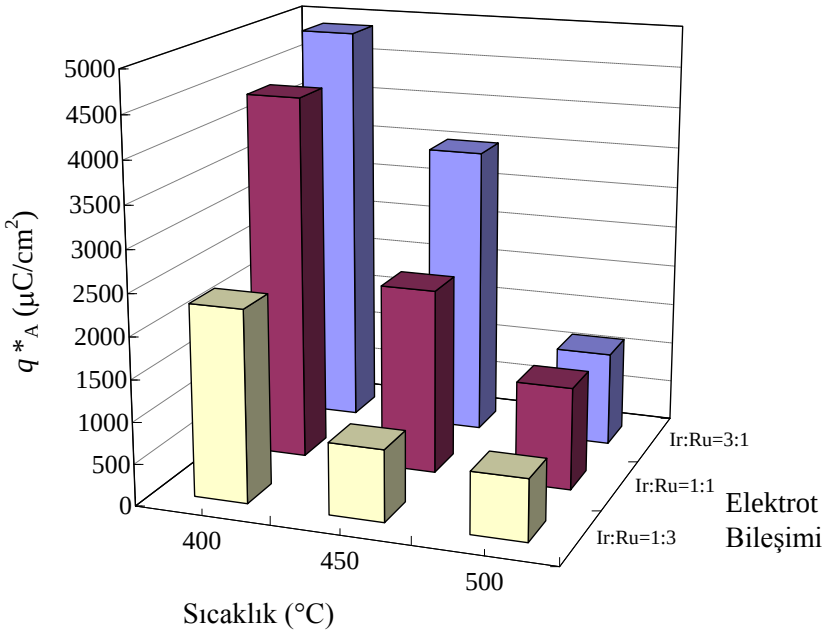
Şekil 8.2'de verilen üçlü ağ diyagramından da görüleceği üzere termal dekompozisyon yönteminde artan dekompozisyon uygulama sıcaklığı ile özellikle RuO_2 ve $(Ir,Ru)O_2$ (Ir:Ru = 1:3) elektrotların anodik polarizasyon değerleri aşırı yükselmiştir.

Elektrot üzerinde IrO_2 oluşumunun elektrokimyasal özellikler ve enerji tüketimi açısından RuO_2 esaslı elektrotlara göre çok daha avantajlı olduğu ve 2 elektrot türü

arasında 20 mA/cm^2 akım yoğunluğu koşulunda yaklaşık 200 mV luk potansiyel fark oluştuğu görülmüştür.

Deneysel çalışmalar sonucu, düşük dekompozisyon sıcaklığı (400 °C) ve yüksek iridyum içeriğinde (% 100 IrO_2 ve % 75 IrO_2 % 25 RuO_2) ideal koşullara en yakın elektrotların oluşturulabildiği saptanmıştır.

Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen karışık oksitlerin yük transfer kabiliyetleri, çevrimsel voltametri testleriyle ölçülmüştür. IrO_2 ve RuO_2 elektrotlara ait voltamogramlarla benzer karakteristiğe sahiptir. Tüm dekompozisyon sıcaklıklarında, farklı bileşimler için elde edilen çevrimsel voltamogramlardan elde edilen yük değişimi aşağıda Şekil 8.3'de verilmiştir. Temelde yüksek IrO_2 içeriğine sahip olan elektrotların yüksek akım yoğunluğu değerlerine çıktığı, bu arada yüksek dekompozisyon sıcaklıklarının ise çevrimsel voltametri eğrilerinde alanın daralmasına sebep olduğu gözlenmiştir



Şekil 8.3 : Karışık oksitlerin dekompozisyon sıcaklığı – yük – bileşim ilişkisi (TDM).

Yapılan incelemeler sonucunda Sol-jel yöntemiyle üretilen RuO_2, IrO_2 ve RuO_2-IrO_2 kaplamaların genel fiziksel ve elektrokimyasal davranışlarının temel olarak soy metal bileşimine ve dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir.

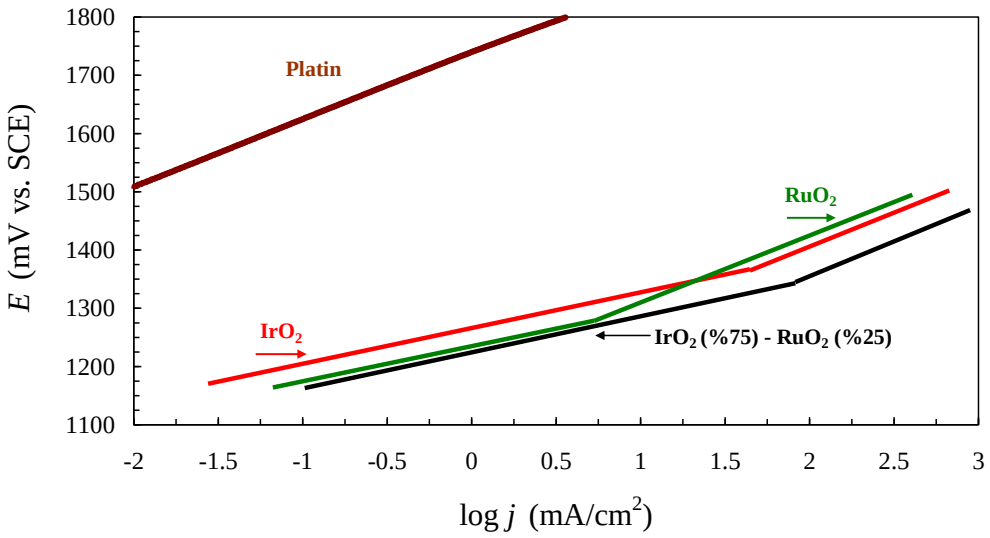
Sol-jel yöntemiyle farklı sıcaklık ve bileşimlerde üretilen elektrotların, termal dekompozisyon yöntemiyle üretilen elektrotlara kıyasla, sabit akım yoğunluğu uygulamalarında düşük elektrot potansiyelleri sergiledikleri tespit edilmiştir. Termal Dekompozisyon yöntemi ile üretilen en ideal RuO_2 kaplı elektrodun 20 mA/cm^2 akım yoğunluğunda ulaştığı değer 1456 mV iken, eşit şartlarda sol-jel yöntemi le üretilen elektrotun potansiyeli 1365 mV tur. Bu elektrodun *a* değeri 1268 mV ve *b* değeri ise 1300 mV değerine kadar ~58.77 mV/dec bu değerden daha elektropozitif bölgelerde ise 120.38 mV/dec'dir.

Termal Dekompozisyon yöntemi ile üretilen en ideal IrO_2 kaplı elektrodun ulaştığı değer 1358 mV iken, eşit şartlarda sol-jel yolu ile üretilen elektrotun potansiyeli 1319 mV'tur. Bu elektrodun *a* değeri 1267 mV ve *b* değeri ise 1350 mV değerine kadar ~58.66 mV/dec bu değerden daha elektropozitif bölgelerde ise 117.98 mV/dec'dir.

Sol-jel ile üretilen RuO_2 ve IrO_2 esaslı elektrotların önemli elektrokimyasal büyüklükleri aşağıda Çizelge 8.2'de ve Tafel doğruları ise Şekil 8.4'te verilmiştir. Bu elektrotların *b* değerleri 1340 mV (RuO_2 için 1290 mV) değerine kadar ~60 mV/dec iken bu değerden daha elektropozitif bölgelerde ise ~118 mV/dec'dir. Bilindiği üzere, *b* değerindeki bu değişim suyun oksidasyon reaksiyonlarına bağlıdır ve endüstriyel uygulamalarda enerji tüketiminin artmasına neden olduğundan dolayı tercih edilmez.

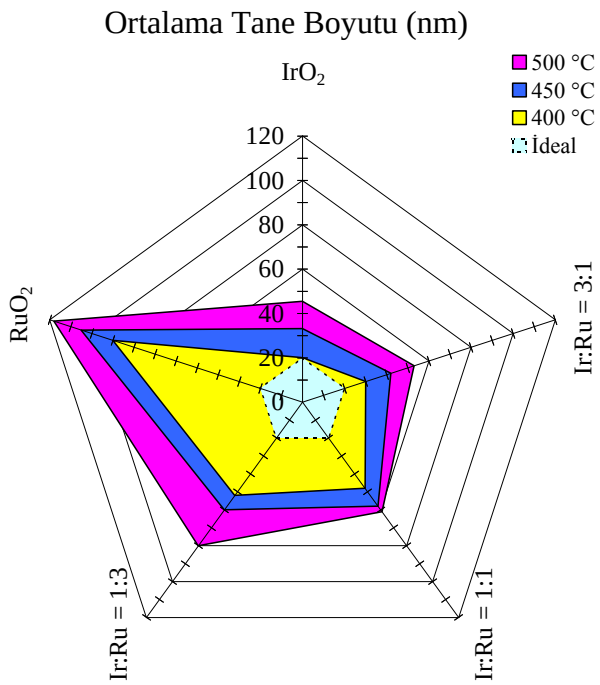
Çizelge 8.2 : Sol-jel yöntemiyle üretilen en ideal RuO_2, IrO_2 ve IrO_2-RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler (400 °C).

Bileşim	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A* (μC/cm^2)	&$E_{1\ saat}$ (mV)
RuO_2	1237	60.55	117.44	2248	1365
IrO_2	1229	60.17	121.74	9009	1319
IrO_2/ RuO_2 = 3/1	1225	61.24	118.14	5631	1309

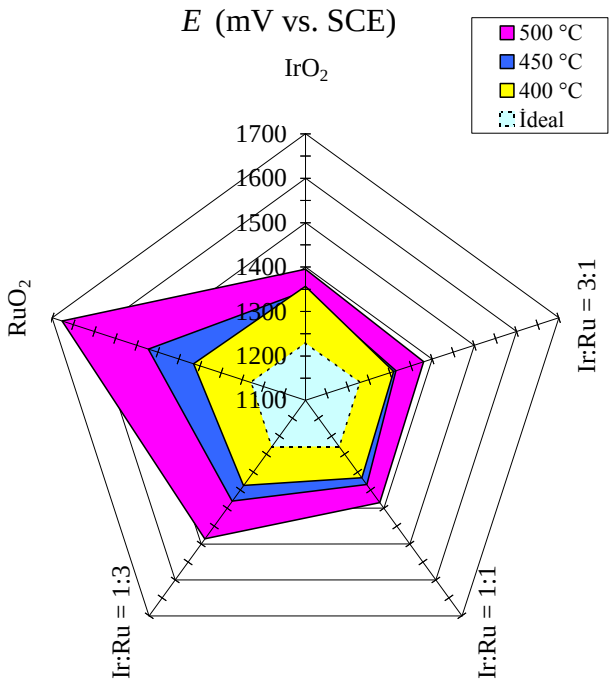


Şekil 8.4 : SJM ile 400 °C de hazırlanmış ideal elektrotlara ait Tafel doğruları.

Sol-jel yöntemi kullanılarak elde edilen DSA® anotların genel özellikleri, Şekil 8.5 ve Şekil 8.6'da ağ diyagramı olarak özetlenmiştir. Tane boyutu skalasında en küçük tane boyutuna sahip (~20 nm) sahip (400°C, IrO_2, 10 kat uygulama) elektrot, referans olarak belirlenmiştir. Tane boyutuna bağlı olarak elektrot potansiyel değerlerinde radikal değişim görülmese de, bu değerler, ideal potansiyelden (1229 mV) ortalama 100 mV daha elektropozitif sapmaya neden olmaktadır.



Şekil 8.5 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında hazırlanan elektrotların ortalama tane boyutu dağılımı (SJM).



Şekil 8.6 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında hazırlanan elektrotların potansiyel değişimleri.
[SJM, 1 saat, j= 20 mA/cm^2,1 M H_2SO_4, N_2-kontrollü, SCE, 240 dev/dak]

İki metal klorür tuzu içeren çözeltilerden hareketle karışık $(Ru,Ir)O_2$ yapısının oluşturulabildiği ve çözelti bileşimlerinde kullanılan oranlara bağlı olarak istenilen farklı % oranına sahip bileşimde nano taneciklerden oluşan metaloksit kaplamalar elde edilebilmiştir. Tez kapsamında % 25 – 75 RuO_2 ve IrO_2 aralıklarında değişen bileşimlerle çalışılmıştır.

Karışık metal oksit halinde üretilen DSA® elektrotların $[(Ru,Ir)O_2]$ özelliklerinin hazırlanma yöntemi ile çok fazla değişim göstermediklerini tespit edilmiştir. Elektrot hazırlama yönteminin, oksit tabakasının morfolojisi dolayısı ile anotların kullanım ömürleri (mekanik özellikleri) üzerinde etkin olduğu görülmüştür.

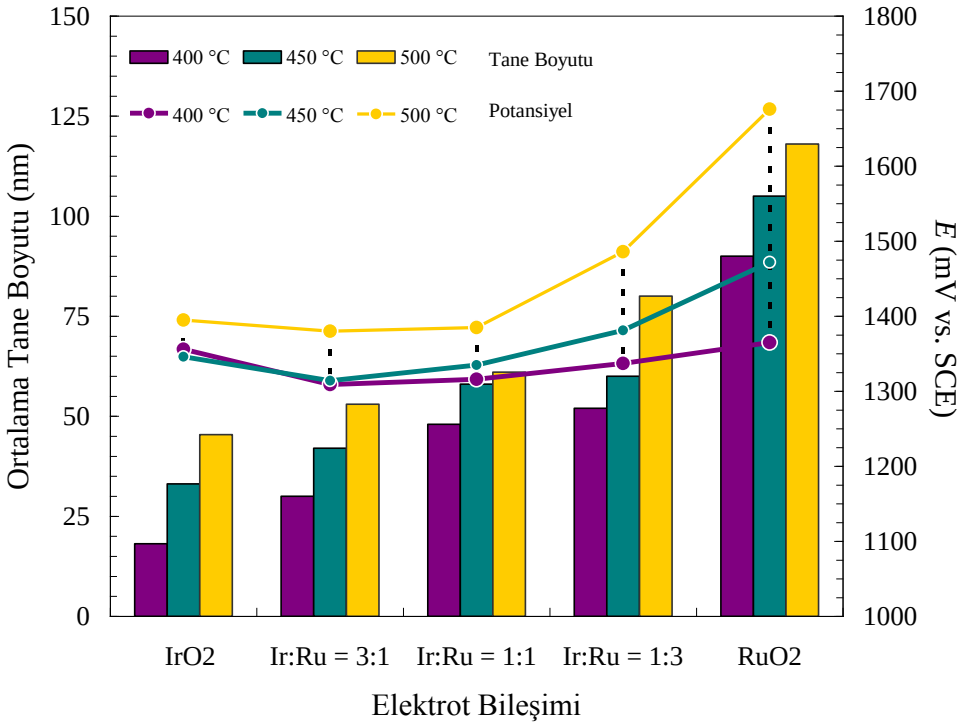
Karışık oksit yapılarda artan RuO_2 oranına ve ısısal parçalanma sıcaklığına bağlı olarak elektrodun daha elektropozitif değerlere sahip olduğu ve Tafel doğrularının da tek bileşenli oksitlere göre daha elektropozitif bölgede kırıldığı görülmüştür.

Karışık oksit elektrotlarda elektroaktif bileşen olarak IrO_2'in davrandığı ve RuO_2'in ise elektrodun stabilitesini artıran metal oksit davranışı sergilediği tespit edilmiştir. Şekil 8.7'de deneysel çalışmalarda elde edilen veriler ortak olarak değerlendirilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere dekompozisyon sıcaklığının tane büyümesine önemli bir etkisinin olduğu açıkça görülmektedir. Artan dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak

tane boyutunda en küçük taneli yapıya oranla % 55-83 seviyelerine sapma görülmektedir. Dekompozisyon sıcaklığının bu etkisine karşın, elektrodun özelliklerini belirleyen en önemli değişkenin soy metal oksit tabakasında mevcut Ir/Ru oranı olduğu görülmektedir.

Deneysel çalışmalar sonucu, düşük dekompozisyon sıcaklığı (örneğin 400 °C) ve yüksek iridyum içeriğinin (%100 ve/veya %75 iridyum oksit içeriği) ideal koşullara en yakın elektrotlar oldukları saptanmıştır. Bu sonuç farklı elektrotların çevrimsel voltamogramlarından elde edilen yük değerlerinde de açıkça tespit edilebilmektedir.

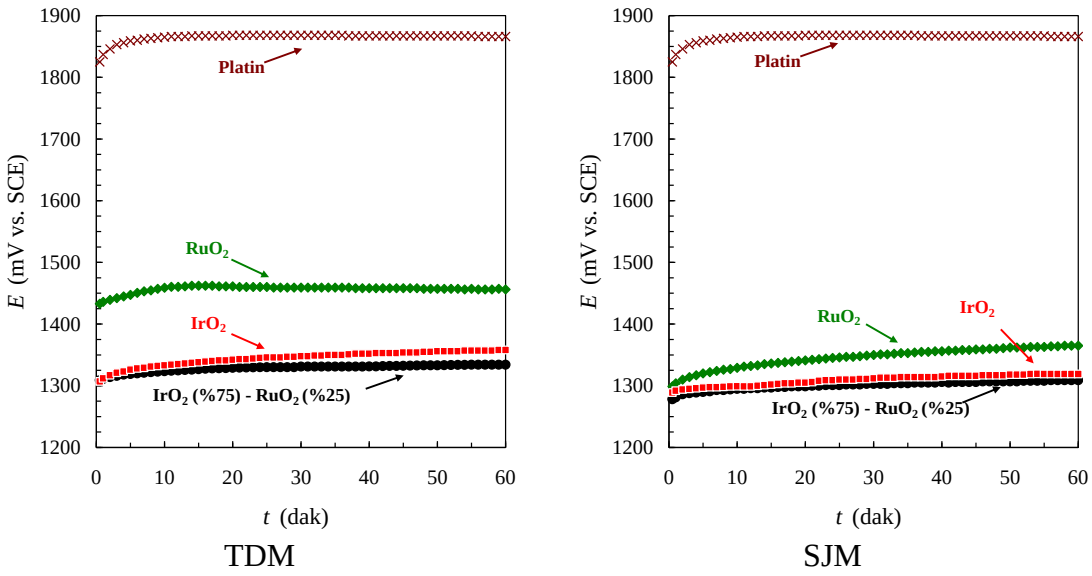
Dekompozisyon sıcaklığı ve farklı Ir/Ru oranına bağlı oluşturulan elektrotların tekil bileşenli elektrotlar ve kendi içlerinde karşılaştırılması durumunda (Şekil 8.7) tüm dekompozisyon sıcaklıklarında, kaplamada yer alan RuO_2 miktarının artışı ile tane büyümesinin gerçekleştiği ve artan RuO_2 oranı ile elektrot potansiyelini doğrusal olarak karşılaştırmanın mümkün olmadığı görülmektedir.



Şekil 8.7 : Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında hazırlanan elektrotların bileşime bağlı ortalama tane boyutu dağılımı ve sabit akım yoğunluğu değerinde (20 mA/cm^2) 1 saat süre sonunda elde edilen potansiyel değerleri (SJM).

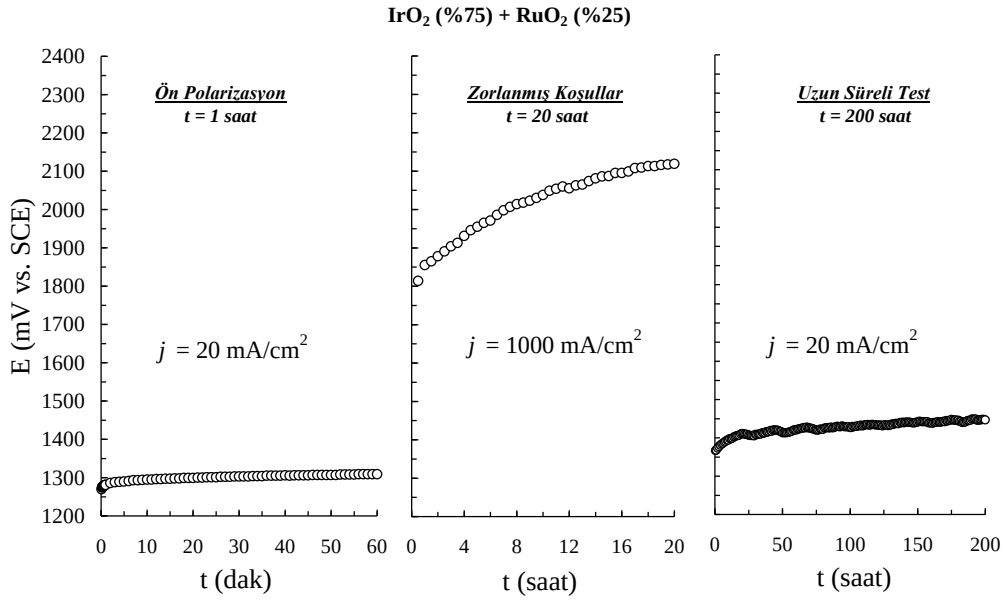
Elektrotların 1 saatlik polarizasyonu (j = 20 mA/cm^2) sonucunda ulaşılan potansiyel değerleri incelendiğinde (Şekil 8.8), 400 °C de üretilen elektrotların hemen hemen düzgün platforma sahip oldukları ve elde edilen elektrot bileşiminde mevcut

soymetal oksidin, anot polarizasyon değerini belirlediği tespit edilmiştir. Artan iridyum oksit içeriğinin, elektrotların gerek elektrtokimyasal gerekse fiziksel özelliklerinde yarattığı olumlu etki, elektrokimyasal reaksiyonun daha aktif olan IrO_2 noktacık üzerinde gerçekleşmesine bağlı olarak ortaya çıkmaktadır. Anodik polarizasyon koşullarında daha stabil olan IrO_2 bu etkisi ile elektrot ömrü uzatmaktadır.



Şekil 8.8 : TDM ve SJM ile 400 °C de hazırlanmış ideal elektrotlara ait Zaman – Potansiyel değişimleri**.**

Karışık $(Ir,Ru)O_2$ oluşturulması durumunda ideal bileşimin % 75 IrO_2 + % 25 RuO_2 bileşimi ile elde edilebildiği görülmüştür. Bu karışık oksit, tez kapsamında üretilen elektrotlar içinde en kararlı yapıyı temsil etmektir. Şekil 8.9'da bu elektroda ait farklı zamanlarda ve farklı galvanostatik koşullarda (j_1 = 20 mA/cm^2, j_2 = 1000 mA/cm^2, j_3 = 20 mA/cm^2, t_1 = 1 saat, t_2 = 20 saat ve t_3 = 200 saat) zamana bağlı potansiyel değişimi verilmiştir.



Şekil 8.9 : Farklı galvanostatik koşullarda % 75 IrO_2+% 25 RuO_2 elektrodun Zaman – Potansiyel değişimi (SJM, 400 °C).

Bilindiği üzere asidik elektrolitler içinde suyun anodik oksidasyon reaksiyonun da oluşan bileşenler bilinmesine rağmen, özellikle anot üzerinde gerçekleşen reaksiyon mekanizması ve ara reaksiyonlar bilinmemektedir. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ve elde edilen bulgular, literatürde mevcut 3 temel suyun deşarj mekanizmasına yönelik hipotez de dikkate alınarak tez kapsamın da elde edilen *b* değerleri bazında elektroaktif özellik gösteren ve göstermeyen anotlar için değerlendirilerek, muhtemel reaksiyonun aşağıda verilen sıralamada gerçekleşme durumunda olduğu görülmüştür.

Tez kapsamın da üretilen elektroaktif elektrotlar üzerinde (düşük polarizasyon bölgesi) ölçülen 59 mV/dec *b* değeri bilindiği üzere 1 mol suyun anodik oksidasyonu için birbirine paralel ilerleyen farklı reaksiyonlardan 2 elektron transferi ile mümkündür. Elektron transferi paralel reaksiyonlar üzerinden geliştiğinden dolayı ölçümlerde sistemden geçen elektron sayısı 1 olarak bulunmaktadır. Bu durumda olası ara reaksiyonlar ;

$$-MO_{2-\delta} + H_2O \rightarrow -MO_{2-\delta} \cdot OH^{\bullet}_{ads} + H^+ + e^- \quad \textbf{(8.1)}$$

$$-MO_{2-\delta} \cdot OH^{\bullet}_{ads} \rightarrow -MO_{2-\delta} \cdot O^{\bullet} + H^+ + e^- \quad \textbf{(8.2)}$$

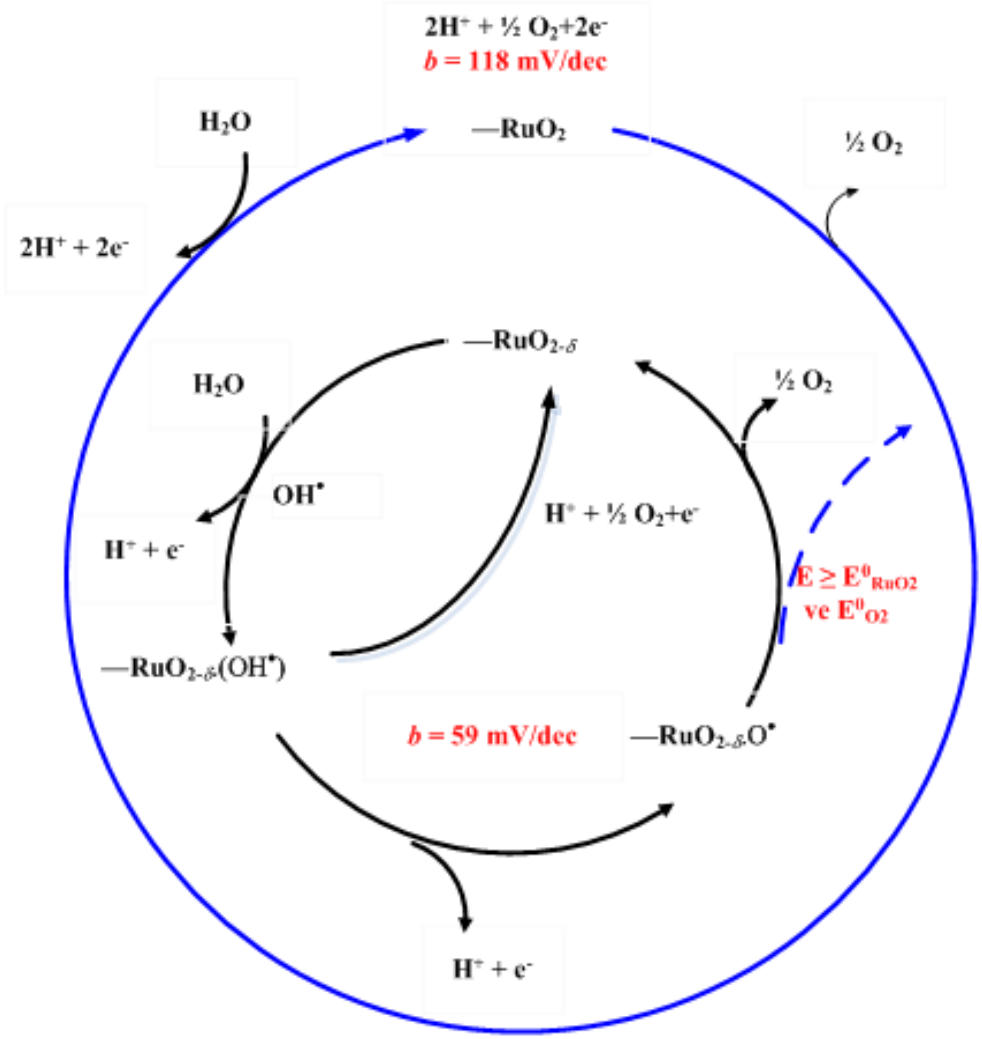
$$-\left(MO_{2-\delta} \cdot O^{\bullet}\right)_2 \longrightarrow -\left(MO_{2-\delta}\right)_2 + 2O_{ads} \qquad (E \geq E^0_{O_2}) \quad \textbf{(8.3)}$$

$$2O_{ads} \longrightarrow O_{2ads} \longrightarrow O_{2(g)} \uparrow \quad \textbf{(8.4)}$$

DSA® anot üzerinde bulunan stokiyometrik olmayan metaloksit ($-MO_{2-\delta}$) yüksek polarizasyon değerlerinde özellikle Reaksiyon 8.3'e denk gelen koşullarda yüzeyde adsorbe aktif oksijenler ile yapısal hatalarını tamamlayarak stokiyometrik okside benzer film tabakası oluşturur. Bu durumda elektrolit/elektrot ara yüzeyinde artık platin elektrotlarda olduğu gibi stokiyometrik bileşime sonsuz yakınsak bir bileşime erişir ($-MO_{2-\delta} \quad \delta \rightarrow 0$). Bu durumda elektroaktivite ortadan kalkarak gelişen oksijen depolarizasyon reaksiyonu için ölçülen *b* değeri 1 mol su için 2 elektrona denk gelen 118 mV/dec seviyesine ulaşır. Yüzeyde gerçekleşen anodik reaksiyon bu durumda 8.5 nolu reaksiyondur.

$$-MO_2 + H_2O \rightarrow -MO_2 + 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \quad \textbf{(8.5)}$$

Bu reaksiyonların gelişimi sıralı olarak değil, koşullara bağlı olarak (elektroaktif tanecik sayısı, çözelti bileşimi, anot potansiyeli yüzey oksidin adsorpsiyon yeteneği, yüzey oksidin stokiyometrik bileşim standart potansiyeli vd.) olarak gerçekleşmektedir. Bu durumda tez kapsamında gerçekleştirilen farklı deneysel çalışmalar, tanımlanan morfolojik değişimler, değişimlere bağlı olarak ölçülen elektrokimyasal büyüklükler dikkate alındığında ve ulaşılabilen tüm kaynaklarda tartışılan mekanizmalar ile ortaklaşa sentezlendiğinde anot yüzeyinde tüm polarizasyon aralıklarında ve yüzeyde oluşan adsorbe fazları da kapsayacak şekilde asidik elektrolitlerde oksijen deşarjını (suyun anodik oksidasyonu) açıklayan reaksiyon mekanizmasının RuO_2 örneğinde şematik tanımlanması (Şekil 8.10) aşağıda verilmiştir.



Şekil 8.10 : DSA® bir anot yüzeyinde tüm polarizasyon aralıklarında ve yüzeyde oluşan adsorbe fazları da kapsayan reaksiyon mekanizmasının şematik gösterimi.

KAYNAKLAR

[1] Beer, H. B., 1972. Electrode and Coating Therefor, *United States Patent*, No: 3632498, Dated 4.1.1972.

[2] Beer, H. B., 1973. Electrode having platinum metal oxide coating thereon, and method of use thereof, *United States Patent*, No: 3711385, Dated 16.1. 1973.

[3] Beer, H. B., 1989. Electrode with platinum metal catalyst in surface film and its use, *United States Patent*, No: 4797182, Dated 10.1.1989.

[4] Trasatti, S., 1980. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides – Part A*, Elsevier Scientific Publishing Company, pp. 301-349, Amsterdam – Oxford – New York.

[5] Nora, O. De, Bianchi, G., Nidola, A. and Trisoglio, G., 1975. Anode for oxygen evolution, *United States Patent*, No: 3878083, Dated 15.4. 1975.

[6] 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), 1440-1445.

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

[8] Zolotarsky, V., Ivanter, I. A. and Geusic, M. J., 2003. Electrode coating and method of use and preparation thereof, *United States Patent*, No: 6572758, Dated 3.6.2003.

[9] Mojana, C., Nevosi, U., Jacobo, R. O. and Rossi, P., 2005. Electrode for gas evolution and method for its production, *United States Patent Application*, No: 2005/0211553 A1, Dated 29.9.2005.

[10] Fachinotti, E., Guerrini, E., Tavares, A. C. and Trasatti, S., 2007. Electrocatalysis of H_2 evolution by thermally prepared ruthenium oxide. Effect of precursors: Nitrate vs. Chloride, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **600**, 103-112.

[11] Malpass, G. R. P., Neves, R. S. and Motheo, A. J., 2006. A comparative study of commercial ad laboratory-made $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ DSA® electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterization and organic oxidation activity, *Electrochimica Acta*, **52**, 936-944.

[12] Aromaa, J. and Forsen, O., 2006. Evaluation of the electrochemical activity of a $Ti\text{-}RuO_2\text{-}TiO_2$ permanent anode, *Electrochimica Acta*, **51**, 6104-6110.

[13] Rochefort, D., Dabo, P., Guay, D. and Sherwood, P. M. A., 2003. XPS investigations of thermally prepared RuO_2 electrodes in reductive conditions, *Electrochimica Acta*, **48**, 4245-4252.

[14] Burke, L. D. and Naser, N. S., 2005. Metastability and electrocatalytical activity of ruthenium dioxide cathodes used in water electrolysis cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**, 931-938.

[15] Da Silva, L. M., Boodts, J. F. C. and De Faria, L. A., 2001. Oxygen evolution at $RuO_2(x)$ + $Co_3O_4(1-x)$ electrodes from acid solution, *Electrochimica Acta*, **46**, 1369-1375.

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

[17] Zanta, C. L. P. S., De Andrade, A. R., Boodts, J. F. C., 1999. Solvent and support electrolyte effects on the catalytic activity of Ti/RuO_2 and Ti/IrO_2 electrodes: Oxidation of isosafrole as a probe model, *Electrochimica Acta*, **44**, 3333-3340.

[18] Cestarolli, D. T. and De Andrade, A.R., 2003. electrochemical and morphological properties of $Ti/Ru_{0.3}Pb_{(0.7-x)}Ti_xO_2$-coated electrodes, *Electrochimica Acta*, **48**, 4137-4142.

[19] Santana, M. H. P. and De Faria, L. A., 2006. Oxygen and Chlorine Evolution on RuO_2+TiO_2+CeO_2+Nb_2O_5 Mixed Oxide Electrodes, *Electrochimica Acta*, **51**, 3578-3585.

[20] Chen, Y., Zhang, T., Wang, X., Shao, Y., Tang, D., 2008. Phase structure and microstructure of a nanoscale TiO_2-RuO_2-IrO_2-Ta_2O_5 anode coating on titanium, *Journal of the American Ceramic Society*, **91** (12), 4154-4157.

[21] Vazquez-Gomez, L., Ferro, S. and De Battisti, A., 2006. preparation and characterization of RuO_2–IrO_2–SnO_2 ternary mixtures for advanced electrochemical technology, *Applied Catalysis B: Environmental*, **67**, 34-40.

[22] Neto, S. A. and De Andrade, A. R., 2009. Electrooxidation of glyphosate herbicide at different DSA® compositions: pH, concentration and supporting electrolyte effect, *Electrochimica Acta*, **54**, 2039-2045.

[23] Santana, M. H. P., De Faria, L. A. and Boodts, J. F. C., 2004. Investigation of the properties of $Ti/[IrO_2–Nb_2O_5]$ electrodes for simultaneous oxygen evolution and electrochemical ozone production, EOP, *Electrochimica Acta*, **49**, 1925-1935.

[24] Zanta, C. L. P. S., De Andrade, A. R., Boodts, J. F. C., 2000. electrochemical behaviour of olefins: Oxidation at ruthenium-titanium dioxide and iridium-titanium dioxide coated electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **30**, 467-474.

[25] Barison, S., Daolio, S., Fabrizio, M. and De Battisti, A., 2004. Surface chemistry study of $RuO_2/IrO_2/TiO_2$ mixed-oxide electrodes, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **18**, 278-284.

[26] Endo, K., Katayama, Y., Miura, T. and Kishi, T., 2002. Composition dependence of the oxygen-evolution reaction rate on $Ir_xTi_{1-x}O_2$ mixed-oxide electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **32**, 173-178.

[27] Hou, Y.-Y., Hu, J.-M., Liu, L., Zhang, J.-Q. and Cao, C.-N., 2006. effect of calcination temperature on eletrocatalytic activities of Ti/IrO_2 electrodes in methanol aqueous solutions, *Electrochimica Acta*, **51**, 6258-6267.

[28] Hu, J.-M., Sun, X.-J., Hou, Y.-Y., Wu, Zhang, J.-Q. and Cao, C.-N., 2008. Degradation characteristics of IrO_2-type DSA® in methanol aqueous solutions, *Electrochimica Acta*, **53**, 3127-3138.

[29] Alves, V. A., Da Silva, L. A. and Boodts, J. F. C., 1998. Electrochemical ımpedance spectroscopic study of dimensionally stable anode corrosion, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, 899-905.

[30] Da Silva, L. A., Alves, V. A., Da Silva, M. A. P., Trasatti, S. and Boodts, J. F. C., 1997. Oxygen evolution in acid solution on IrO_2+TiO_2 ceramic films. A study by impedance, voltammetry and SEM, *Electrochimica Acta*, **42** (2), 271-281.

[31] Vercesi, G. P., Salamin, J.-Y. and Comninellis, Ch., 1991. Morphologic and microstructural study of the Ti/IrO_2-Ta_2O_5 electrode: effect of the preparation temperature, *Electrochimica Acta*, **36**, (5/6), 991-998.

[32] Chen, A. and Miller, B., 2004. Potential oscillations during the electrocatalytic oxidation of sulfide on a microstructured Ti/Ta_2O_5-IrO_2 electrode, *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 2245-2251.

[33] Hu, J.M., Meng, H.M., Zhang, J.Q. and Cao, C.N., 2002. Degradation mechanism of long service life Ti/IrO_2-Ta_2O_5 oxide anodes in sulphuric acid, *Corrosion Science*, **44**, 1655-1668.

[34] Hu, J.-M., Meng, H.-M., Zhang, J.-Q., Wu, J.-X., Yang, D.-J. and Cao, C.-N., 2001. Effect of crystallite orientation of IrO_2 rutile on the corrosion characteristics of IrO_2+Ta_2O_5 oxide coatings, *Journal of Materials Science Letters*, **20**, 1353-1355.

[35] Miller, B. and Chen, A., 2005. Effect of concentration and temperature on electrochemical oscillations during sulfide oxidations on Ti/Ta_2O_5–IrO_2 electrodes, *Electrochimica Acta*, **50**, 2203-2212.

[36] Morimitsu, M., Otogawa, R. and Matsunaga, M., 2000. Effects of cathodizing on the morphology and composition of IrO_2–Ta_2O_5/Ti anodes, *Electrochimica Acta*, **46**, 401-406.

[37] Xu, L. K. and Scantlebury, J. D., 2003. A study on the deactivation of an IrO_2–Ta_2O_5 coated titanium anode, *Corrosion Science*, **45**, 2729-2740.

[38] 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.

[39] Lassali, T. A. F., Boodts, J. F. C. and Bulhoes, L. O. S., 1999. Charging processes and electrocatalytical properties of IrO_2/TiO_2/SnO_2 oxide films investigated by in situ AC impedance measurements, *Electrochimica Acta*, **44**, 4203-4216.

[40] Da Silva, L. A., Alves, V. A., De Castro, S. C. and Boodts, J. F. C., 2000. XPS Study of the state of ırıdium, platinum, titanium and oxygen in thermally formed IrO_2 + TiO_2 + PtO_x films, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical Engineering Aspects*, **170**, 119-126.

[41] Santana, M. H. P., De Faria, L. A. and Boodts, J. F. C., 2005. Effect of preparation procedure of IrO_2–Nb_2O_5 anodes on surface and electrocatalytic properties, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**, 915-924.

[42] Calderon, E. H., 2008. Effectiveness factor of thin-layer IrO_2 electrocatalyst: influence of catalyst loading and electrode kinetics, *Ph.D. Thesis*, Ecole Polytechnique Federale De Lausanne.

[43] Roginskaya, Y. E. and Morozova, O. V., 1995. The role of hydrated oxides in formation and structure of DSA-type oxide electrocatalysts, *Electrochimica Acta*, **40** (7), 817-822.

[44] Ye, Z. H. Meng, H. M., Chen, D., Yu, H. Y., Huan, Z. S., Wang, X. D. and Sun, D. B., 2008. Structure and characteristics of Ti/IrO_2(x) + MnO_2(1-x) anode for oxygen evolution, *Solid State Sciences*, **10**, 346-354.

[45] Pauli, C. P. D. and Trasatti, S., 2002. Composite materials for electrocatalysis of O_2 evolution: IrO_2 + SnO_2 in acid solution, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **538-539**, 145-151.

[46] Hu, J. M., Zhang, J. Q. and Cao, C. N., 2003. Thermolytic formation and microstructure of IrO_2 + Ta_2O_5 mixed oxide anodes from chloride precursors, *Thermochimica Acta*, **403**, 257-266.

[47] Li, B. S., Lin, A. and Gan, F. X., 2006. Preparation and electrocatalytical properties of Ti/IrO_2-Ta_2O_5 anodes for oxygen evolution, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **16**, 1193-1199.

[48] Ye, Z. G., Meng, H. M. and Sun, D. B., 2008. New degradation mechanism of Ti/IrO_2+MnO_2 anode for oxygen evolution in 0.5 M H_2SO_4 solution, *Electrochimica Acta*, **53**, 5639-5643.

[49] Ni, Y., Meng, H., Chen, D., Sun, D. and Yu, H., 2008. Preparation of IrO_2+MnO_2 coating anodes and their application in NaClO production, *Journal of University of Science and Technology Beijing*, **15** (4), 461-467.

[50] Ortiz, U. M., Garcia, A. A. and Lara, V. H. C., 2006. Ruthenium oxide films for selective coatings, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **90**, 832-840.

[51] Kameyama, K., Tsukada, K., Yahikozawa, K. and Takasu, Y., 1993. The Application of scanning auger microscopy to the surface characterization of RuO_2-TiO_2 coated titanium electrodes, *Journal of the Electrochemical Society*, **140** (4), 966-969.

[52] Chang, C.-C. and Wen, T.-C., 1997. Kinetics of oxygen reduction at RuO_2-coated titanium electrode in alkaline solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27**, 355-363.

[53] Arikawa, T., Murakami, Y. and Takasu, Y., 1998. Simultaneous determination of chlorine and oxygen evolving at RuO_2/Ti and RuO_2–TiO_2/Ti anodes by differential electrochemical mass spectroscopy, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, 511-516.

[54] Kim, K.-W., Lee, E.-H, Kim, J.-S., Shin, K.-H. and Jung, B.-I., 2002. A study on performance improvement of Ir oxide-coated titanium electrode for organic destruction, *Electrochimica Acta*, **47**, 2525-2531.

[55] Wen, T.-C. and Hu, C.-C., 1992. Hydrogen and oxygen evolutions on Ru-Ir binary oxides, *Journal of the Electrochemical Society*, **139** (8), 2158-2163.

[56] Arikawa, T., Takasu, Y., Murakami, Y., Asakura, K. and Iwasawa, Y., 1998. Characterization of the structure of RuO_2–IrO_2/Ti electrodes by EXAFS, *Journal of Physical Chemistry B*, **102**, 3736-3741.

[57] Krýsa, J., Maixner, J., Mráz, R. and Roušar, I., 1998. Effect of coating thickness on the properties of IrO_2-Ta_2O_5 anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, 369-372.

[58] Otogawa, R., Morimutsu, M. and Matsunaga, M., 1998. Effects of microstructure of IrO_2-based anodes on electrocatalytical properties, *Electrochimica Acta*, **44**, 1509-1513.

[59] Yoshinaga, N., Sugimoto, W. and Takasu, Y., 2008. Oxygen reduction behavior of rutile-type iridium oxide in sulphuric acid solution, *Electrochimica Acta*, **54**, 566-573.

[60] Murakami, Y., Nakamura, T., Zhang, X.-G. and Takasu, Y., 1997. Preparation of highly porous iridium oxide electrodes by pore initiation with rare earth ions, *Journal of Alloys and Compounds*, **259**, 196-199.

[61] Chang, C. C., Wen, T. C., Yang, C. H. and Juang, Y. D., 2009. Influence of calcination temperature of IrO_2/Ti electrodes on oxygen reduction, *Materials Chemistry and Physics*, **115**, 93-97.

[62] Panic, V. V., Vidakovic, T. R., Dekanski, A. B., Stankovic, V. B. M. and Nikolic, B. Z., 2007. Capacitive properties of RuO_2-coated titanium electrodes prepared by the alkoxide ink procedure, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **609**, 120-128.

[63] Murakami, Y., Ito, M., Kaji, H. and Takasu, Y., 1997. Surface characterization of ruthenium-tin oxide electrodes, *Applied Surface Science*, **121/122**, 314-318.

[64] Melsheimer, J. and Ziegler, D., 1988. The oxygen electrode reaction in acid solutions on RuO_2 electrodes prepared by the thermal decomposition method, *Thin Solid Films*, **163**, 301-308.

[65] Cornell, A. and Simonsson, D., 1993. Ruthenium dioxide as cathode material for hydrogen evolution in hydroxide and chlorate solutions, *Journal of the Electrochemical Society*, **140** (11), 3124-3129.

[66] Riberio, J. and De Andrade, A.R., 2006. Investigation of the electrical properties, charging process, and passivation of RuO_2-Ta_2O_5 oxide films, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **592**, 153-162.

[67] Fang, Q. L., Evans, D. A., Roberson, S. L. and Zheng, J. P., 2001. Ruthenium oxide film electrodes prepared at low temperatures for electrochemical capacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (8), A833-A837.

[68] Kamegaya, Y., Sasaki, K., Oguri, M., Asaki, T., Kobayashi, H. and Mitamura, T., 1995. Improved durability of iridium oxide coated anode with interlayers for oxygen evolution at high current densities, *Electrochimica Acta*, **40** (7), 889-895.

[69] Kodintsev, I. M., Trasatti, S., Rubel, M., Wieckowski, A. and Kaufner, N., 1992. X-Ray photoelectron spectroscopy and electrochemical surface characterization of IrO_2 + RuO_2 electrodes, *Langmuir*, **8**, 283-290.

[70] Vazquez-Gomez, L., Horvath, E., Kristof, J., Redey, A. and De Battisti, A., 2006. Investigaton of IrO_2–SnO_2 thin film evolution from aqueous media, *Applied Surface Science*, **253**, 1178-1184.

[71] Hinden, J., Waeffler, J. P. and Katz, M., 1985. Manufacture of oxygen evolving anodes with film forming metal base and catalytic oxide coating comprising ruthenium, *European Patent Application*, No: 0135475 A1, Dated 27.3.1985.

[72] Fierro, S., Nagel, T., Baltruschat, H. and Comninellis, C., 2007. Investigation of the oxygen evolution reaction on Ti/IrO_2 electrodes using isotope labelling and on-line mass spectrometry, *Electrochemistry Communications*, **9**, 1969-1974.

[73] Lin, S. M. and Wen, T. C., 1994. Electrochemical synthesis and properties of polyaniline on thermally prepared RuO_2 electrodes, *Electrochimica Acta*, **39** (3), 393-400.

[74] Pechini, M. P., 1967. Method of high purity ceramic dielectric materials, *Canadian Patent*, No: 759514, Dated 23.5.1967.

[75] Guglielmi, M., Colombo, P., Rigato, V., Battaglin, G., Boscoletto, A. B. and De Battisti, A., 1992. Compositional and microstructural characterization of RuO_2-TiO_2 catalyst synthesized by the sol-gel method, *Journal of the Electrochemical Society*, **139** (6), 1655-1661.

[76] Terezo, A. J. and Pereira, E. C., 2002. Preparation and characterization of Ti/RuO_2 anodes obtained by sol-gel and conventional routes, *Materials Letters*, **53**, 339-345.

[77] Pocrifka, L. A., Gonçalves, C., Grossi, P., Copla, P. C. and Pereira, E. C., 2006. Development of RuO_2-TiO_2 (70-30) mol% for pH measurements, *Sensors and Actuators*, **B 113**, 1012-1016.

[78] Wang, X., Tang, D. and Zhou, J., 2007. Microstructure, morphology and electrochemical property of $RuO_2$70$SnO_2$30mol% coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, **430**, 60-66.

[79] Forti, J. C., Olivi, P. and Andrade, A. R., 2001. Characterization of DSA®-type coatings with nominal composition Ti/$Ru_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Sn_xO_2$ prepared via a polymeric precursor, *Electrochimica Acta*, **47**, 913-920.

[80] Xu, L., Xin, Y. and Wang, J., 2009. A Comparative study on IrO_2–Ta_2O_5 coated titanium electrodes prepared with different methods, *Electrochimica Acta*, **54** (6), 1820-1825.

[81] Terezo, A. J. and Pereira, E. C., 2000. Fractional factorial design applied to investigate properties of Ti/IrO_2–Nb_2O_5 electrodes, *Electrochimica Acta*, **45**, 4351-4358.

[82] Costa, C. R., Botta, C. M. R., Espinolda, E. L. G. and Olivi, P., 2008. Electrochemical treatment of tannery wastewater using DSA® electrodes, *Journal of Hazardous Materials*, **153**, 616-627.

[83] Rosario, A. V., Bulhoes, L. O. S. and Pereira, E. C., 2006. Investigation of pseudocapacitive properties of RuO_2 film electrodes prepared by polymeric precursor method, *Journal of Power Sources*, **158**, 795-800.

[84] Panic, V. V., Dekanski, A., Milonjic, S. K., Atanasoski, R. T. and Nikolic, B. Z., 1999. RuO_2–TiO_2 coated titanium anodes obtained by the sol-gel procedure and their electrchemical behaviour in the chlorine evolution reaction, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **157**, 269-274.

[85] Aparicio, M. and Klein, L. C., 2004. Thin and thick RuO_2-TiO_2 coatings on titanium substrates by the sol-gel process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **29**, 81-88.

[86] Panic, V. V., Dekanski, A. B., Milonjic, S. K., Miskovic-Stankvic, V. B. and Nikolic B. Z., 2006. Electrocatalytic activity of sol-gel derived RuO_2/Ti anode in chlorine and oxygen evolution reactions, *Russian Journal of Electrochemistry*, **42** (10), 1055-1060.

[87] Panic, V. V. and Nikolic, B. Z., 2008. Electrocatalytical properties and stability of titanium anodes activated by the inorganic sol-gel procedure, *Journal of the Serbian Chemical Society*, **73** (11), 1083-1112.

[88] Mattos-Costa, F. I., Lima-Neto, P.de, Machado, S. A. S. and Avaca, L. A., 1998. Characterization of surfaces modified by sol-gel derived $Ru_xIr_{1-x}O_2$ coatings for oxygen evolution in acid medium, *Electrochimica Acta*, **44**, 1515-1523.

[89] Yi, Z., Kangning, C., Wei, W., Wang, J. and Lee, S., 2007. Effect of IrO_2 Loading on RuO_2-IrO_2-TiO_2 anodes: a study of microstructure and working life for the chlorine evolution reaction, *Ceramics International*, **33**, 1087-1091.

[90] Chae, K.-S., Choi, H.-K., Ahn, J.-H., Song, Y.-S. and Lee, D.-Y., 2002. Effect of organic vehicle addition on service lifetime of Ti/IrO_2–RuO_2 electrodes, *Materials Letters*, **55**, 211-216.

[91] Horvath, E., Kristof, J., Vazquez-Gomez, L., Redey, A. and Vagvölgyi, V., 2006. Investigation of RuO_2-IrO_2-SnO_2 thin film evolution. A thermoanalytical and spectroscopic study, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **86** (1), 141-146.

[92] Makgae, M. E., Theron, C. C., Przybylowicz, W. J. and Crouch, A. M., 2005. Preparation and surface characterization of Ti/SnO_2-RuO_2-IrO_2 thin films as electrode material for the oxidation of phenol, *Materials Chemistry and Phsyics*, **92**, 559-564.

[93] Ardizzone, S., Bianchi, C. L., Cappelletti, G., Ionita, M., Minguzzi, A., Rondinini, S. and Vertova, A., 2006. Composite ternary SnO_2–IrO_2–Ta_2O_5 oxide electrocatalysts, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **589**, 160-166.

[94] Fernandez, J. L., De Chialvo, M. R. G. and Chialvo, A. C., 1997. Ruthenium dioxide films on titanium wire electrodes by spray pyrolysis: preparation and electrochemical characterization, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27**, 1323-1327.

[95] Fernandez, J. L., De Chialvo, M. R. G. and Chialvo, A. C., 2002. Kinetic study of chlorine electrode reaction on Ti/RuO_2 through the polarisation resistance. Part I: Experimental results and analysis of the pH effects, *Electrochimica Acta*, **47**, 1129-1136.

[96] Fernandez, J. L., De Chialvo, M. R. G. and Chialvo, A. C., 2002. Kinetic study of chlorine electrode reaction on Ti/RuO_2 through the polarisation resistance. Part II: Mechanistic analysis, *Electrochimica Acta*, **47**, 1137-1144.

[97] Fernandez, J. L., De Chialvo, M. R. G. and Chialvo, A. C., 2002. Kinetic study of chlorine electrode reaction on Ti/RuO_2 through the polarisation resistance. Part III:Proposal of a reaction mechanism, *Electrochimica Acta*, **47**, 1145-1152.

[98] Fernandez, J. L., De Chialvo, M. R. G. and Chialvo, A. C., 2002. Preparation and electrochemical characterization of Ti/$Ru_xMn_{1-x}O_2$ electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, **32**, 513-520.

[99] Gorodetskii, V. V., Neburchilov, V. A. and Alyab'eva, V. I., 2005. Titanium anodes with an active coating based on iridium oxides: The effect of the coating's thickness, porosity, and morphology on its stability, selectivity, and catalytic activity, *Russian Journal of Electrochemistry*, **41** (10), 1111-1117.

[100] Gorodetskii, V. V., Neburchilov, V. A. and Alyab'eva, V. I., 2005. Titanium anodes with an active coating based on iridium oxides: An attempt to elucidate the possibility of enhancing catalytic activity and corrosion resistance of anodes at the expense of variations in the formation regime of the coatings, *Russian Journal of Electrochemistry*, **41** (9), 964-970.

[101] Pelegrino, R. R. L., Vicnetin L. C., De Andrade, A. R. and Bertazzoli R., 2002. Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA type oxide electrodes, *Electrochemistry Communications*, **4**, 139-142.

[102] El Khakani, M. A. and Chaker, M., 1998. Reactive pulsed laser deposition of iridium oxide thin films, *Thin Solid Films*, **335**, 6-12.

[103] Gong, Y., Wang, C., Shen, Q. and Zhang, L., 2009. Microstructure and properties of annealed IrO_2 thin films prepared by pulsed laser deposition, *Materials Chemistry and Physics*, **116**, 573-577.

[104] Foti, G., Mousty, C., Reid, V. and Comninellis, Ch., 1998. Characterization of DSA type electrodes prepared by rapid thermal decomposition of the metal precursor, *Electrochimica Acta*, **44**, 813-818.

[105] Mousty, C., Foti, G., Comninellis, Ch., and Reid, V., 1999. Electrochemical behavior of DSA type electrodes prepared by induction heating, *Electrochimica Acta*, **45**, 451-456.

[106] Hones, P., Levy, F., Gerfin, T. and Gratzel, M., 2000. MOCVD of thin ruthenium oxide films: Properties and growth kinetics, *Chemical Vapor Deposition*, **6** (4), 193-198.

[107] Green, M. L., Gross, M. E., Papa, L. E., Schnoes, K. J. and Brasen, K., 1985. Chemical vapor deposition of ruthenium and ruthenium dioxide films, *Journal of Electrochemical Society*, **132** (11), 2677-2685.

[108] Sakata, T., Hashimoto, K. and Kawai, T., 1984. Catalytic properties of ruthenium oxide on n-type semiconductors under illumination, *Journal of Physical Chemistry*, **88**, 5214-5221.

[109] Liao, P. C., Korotcov, A., Huang, C. W., Huang, Y. S., Tsai, D. S. and Tiong, K. K., 2007. Synthesis of IrO_2 nanocrystals on sapphire via metal-organic chemical vapor deposition, *Journal of Alloys and Compounds*, **442**, 313-315.

[110] Battaglin, G., Rigato, V., Zandolin, S., Benedetti, A., Ferro, S., Nanni, L. and De Battisti, A., 2004. Microstructural characterization and electrochemical properties of RuO_2 thin film electrodes prepared by reactive radio-frequency magnetron sputtering, *Chemistry of Materials*, **16**, 946-952.

[111] Doubova, L. M., Battisti, A. De, Daolio, S., Pagura, S., Barison, S., Gerbasi, R., Battiston, G., Guerrierro, P. and Trasatti, S., 2004. Effect of surface structure on behaviour of RuO_2 electrodes in sulphuric acid aqueous solution, *Russian Journal of Electrochemistry*, 40 (11), 1115-1122.

[112] Tong, K. Y., Jelenkovic, V., Cheung, W. Y. and Wong, S. P., 2001. Temperature dependence of resistance in reactively sputtered RuO_2 thin films, *Journal of Materials Letters*, **20**, 699-700.

[113] Elbaum, L. K. and Wittmer, M., 1988. Conducting transition metal oxides: possibilities for RuO_2 in VLSI metallization, *Journal of Electrochemical Society*, **135** (10), 2610-2614.

[114] Vante, A. N., Colell, H., Stimming, U. and Tributsch, H., 1993. Anomalous low-temperature kinetic effects for oxygen evolution on RuO_2 and Pt electrodes, *The Journal of Physical Chemistry*, **97** (29), 7381-7384.

[115] Liu, T., Pell, W. G. and Conway, B. E., 1997. Self-discharge and potential recovery phenomena at thermally and electrochemically prepared RuO_2 supercapacitor electrodes, *Electrochimica Acta*, **42** (23-24), 3541-3552.

[116] Thomassen, M., Karlsen, C., Borresen, B. and Tunold, R., 2006. Kinetic investigation of the chlorine reduction reaction on electrochemically oxidised ruthenium, *Electrochimica Acta*, **51**, 2909-2918.

[117] Wen, J. and Zhou, Z., 2006. Pseudocapacitance characterization of hydrous ruthenium oxide prepared via cyclic voltammetric deposition, *Materials Chemistry and Physics*, **98**, 442-446.

[118] Nijjer, S., Thonstad, J. and Haarberg, G. M., 2001. Cyclic and linear voltammetry on $Ti/IrO_2–Ta_2O_5–MnO_x$ electrodes in sulphuric acid containing Mn^{+2} ions, *Electrochimica Acta*, **46**, 3503-3508.

[119] Rojas, M. I., Esplandiu, M. J., Avalle, L. B., Leiva, E. P. M. and Macagno, V. A., 1998. The oxygen and chlorine evolution reactions at titanium oxide electrodes modified with platinum, *Electrochimica Acta*, **43** (12-13), 1785-1794.

[120] Trasatti, S., 1981. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides – Part B*, Elsevier Scientific Publishing Company, pp. 301-349, Amsterdam – Oxford – New York.

[121] Timur, S. İ., 1996: Einfluß von Co, Rh und Pd auf die sauerstoffdepolarisation an elektrochemisch beschichteten bleianoden, *Doktora Tezi*, Technische Universität Bergakademie Freiberg.

[122] Hu, C.-C. and Chen, W.-C., 2004. Effects of substrates on the capacitive performance of $RuO_x.nH_2O$ and activated carbon-RuO_x electrodes for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, **49**, 3469-3477.

[123] Patake, V. D. and Lokhande, C. D., 2008. Chemical synthesis of nano-porous ruthenium oxide (RuO_2) thin films for supercapacitor application, *Applied Surface Science*, **254** (9), 2820-2824.

[124] Ramani, M., Haran, B. S., White, R. E. and Popov, B. N., 2001. Synthesis and characterization of hydrous ruthenium oxide-carbon supercapacitors, *Journal of the Electrochemical Society*, **148** (4), A374-A380.

[125] Ma, H., Liu, C., Liao J., Su, Y., Xue, X. and Xing, W., 2006. Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **247**, 7-13.

[126] Sugimoto, W., Yokoshima, K., Murakami, Y. and Takasu, Y., 2006. Charge storage mechanism of nanostructured anhydrous and hydrous ruthenium-based oxides, *Electrochimica Acta*, **52**, 1742-1748.

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

[128] Bockris, J. O'M., Conway, B. E. and White, R. E., 1982. *Modern aspects of Electrochemistry*, No:14, pp. 204-206, Plenum Press, New York – London.

[129] Cardarelli, F., Taxil, P. and Savall, A., 1996. Tantalum protective thin coating techniques for the chemical process industry: Molten salts electrocoating as a new alternative, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **14**, 365-381.

[130] Besenhard, J. O., 1999. *Handbook of Battery Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, 306.

[131] Sausa A. O. and Neto P. L., 2002. Surface characterization and electrocatalytic properties of the $Ti/Ir_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Pb_xO_2$-coated electrodes for oxygen evolution reaction in acidic media, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **13** (2), 218-225.

[132] Mussy, J. P. G., Macpherson, J. V. and Delplancke, J. L., 2003. Characterization and behavior of Ti/TiO_2/noble metal anodes, *Electrochimica Acta*, **48**, 1131-1141.

[133] Lapa, C. M., Yadava, Y. P., Ferreira, R. A. S., Aguiar, J.A., Silva, C. L. and De Souza D. P. F., 2003. Production, sintering and microstructural characteristics of Ba_2NiWO_6 complex perovskite oxide ceramics, *Acta Microscopica*, **12**, Supplement C, September 2003, *XIX Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis*, 77-78.

[134] Hashimoto, S. and Iwahara, H., 2000. Structural thermal and electrical properties of Ce-doped $SrMnO_3$, *Journal of Electroceramics*, **4** (1), 225-231.

[135] Chang, C. L., Lee, T. C. and Huang, T. J., 1998. Oxygen reduction mechanism and performance of $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ as a cathode material in a high-temperature solid-oxide fuel cell, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **2**, 291-298.

[136] Yamamoto, O., 2000. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects, *Electrochimica Acta*, **45**, 2423-2435.

[137] Singhal, S. C., 2000. Science and technology of solid-oxide fuel cells, *MRS Bulletin*, **25** (3), 16-21.

[138] MINTEK Bulletin, 1995. PGM-oxide coated anodes, ISBN 1012-5299, **85**, 1-4.

[139] Guerrini, E. and Trasatti, S., 2006. Recent developments in understanding factors of electrocatalysis, *Russian Journal of Electrochemistry*, **42** (10), 1017-1025.

[140] Hayfield, P. C. S., 1998. Development of the noble metal/oxide coated titanium electrode, Part II: The move from platinum/iridium to ruthenium oxide electrocatalysts, *Platinum Metals Review*, **42** (2), 46-55.

[141] Hayfield, P. C. S., 1998. Development of the noble metal/oxide coated titanium electrode, Part I: The beginning of the story, *Platinum Metals Review*, **42** (1), 27-33.

[142] Macounova, K., Makarova, M. and Krtil, P., 2009. Oxygen evolution on nanocrystalline RuO_2 and $Ru_{0.9}Ni_{0.1}O_{2-\delta}$ electrodes – DEMS approach to reaction mechanism determination, *Electrochemistry Communications*, **11**, 1865-1868.

[143] Rossmeisl, J., Qu, Z.-W, Zhu, H., Kroes, G.-J. and Norskov, J. K., 2007. Electrolysis of water on oxide surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **67**, 83-89.

[144] Lanza, M. R. V. and Bertazolli, R., 2002. Selection of a commercial anode oxide coating for electro-oxidation of cyanide, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **13** (3), 345-351.

[145] Chen, L., Guay, D. and Lasia, A., 1996. Kinetics of the hydrogen evolution reaction on RuO_2 and IrO_2 oxide electrodes in H_2SO_4 solution. An AC impedance study, , *Journal of the Electrochemical Society*, **143** (11), 3576-3584.

[146] Cornell, A. Hakansson, B. and Lindbergh, G., 2003. Ruthenium based DSA® in chlorate electrolysis–critical anode potential and reaction kinetics, *Electrochimica Acta*, **48**, 473-481.

[147] Pilla, A. S., Cobo, E. O., Duarte, M. M. E and Salinas, **D. R.,** 1997. Evaluation of anode deactivation in chlor-alkali cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27**, 1283-1289.

[148] Juodkazyte, J., Vilkauskaite, R., Stalnionis, G., Sebeka, B. and Juodkazis, K., 2007. EQCM study of Ru and RuO_2 surface electrochemistry, *Electroanalysis*, **19** (10), 109-1099.

[149] Lister, T. E., Chu, Y., Cullen, W., You, H., Yonco, R. M., Mitchell, J. F. and Nagy, Z., 2002. Electrochemical and X-ray scattering study of well defined RuO_2 single crystal surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **524-525**, 201-218.

[150] Patake, V. D., Pawar, S. M., Shinde, V. R., Gujar, T. P. and Lokhande, C. D., 2010. The growth mechanism and supercapacitor study of anodically deposited amorphous ruthenium oxide films, *Current Applied Physics*, **10** (1), 99-103.

[151] Zheng, J. P. and Xin, Y., 2002. Characterization of $RuO_2.xH_2O$ with various water contents, *Journal of Power Sources*, **110**, 86-90.

[152] Burke, L. D., Naser, N. S. and Sharna, R., 2007. The oxide electrochemistry of ruthenium and its relevance to trench liner applications in damascene copper plating, *Journal of Applied Electrochemistry*, Accepted: 8 November 2007.

[153] Blondeel, G., Harrlman, A., Porter, G., Urwin, D. and Kiwi, J., 1983. Design, preparation, and characterization of RuO_2/TiO_2 colloidal catalytic surfaces active in photooxidation of water, *Journal of Physical Chemistry*, **87**, 2629-2636.

[154] Osman, J. R., Crayston, J. A., Pratt, A. and Richens, D. T., 2008. RuO_2–TiO_2 mixed oxides prepared from the hydrolysis of the metal alkoxides, *Materials Chemistry ad Physics*, **110**, 256-262.

[155] Minguzzi, A., Alpuche-Aviles, M. A., Lopez, J. R., Rondinini, S. and Bard, A. J., 2008. Screening of oxygen evolution electrocatalysts by scaning electrochemical microscopy using a shielded tip approach, *Analytical Chemistry*, **80**, 4055-4064.

[156] Comninellis, Ch. and Vercesi, G. P., 1991. Problems in DSA® coating deposition by thermal decomposition, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, 136-142.

[157] Duvigneaud, P. H. and Reinhard-Derie, D., 1981. DTA study of RuO_2 formation from thermal decomposition of Ruthenium(III) Hydrate, *Thermochimica Acta*, **51**, 307-314.

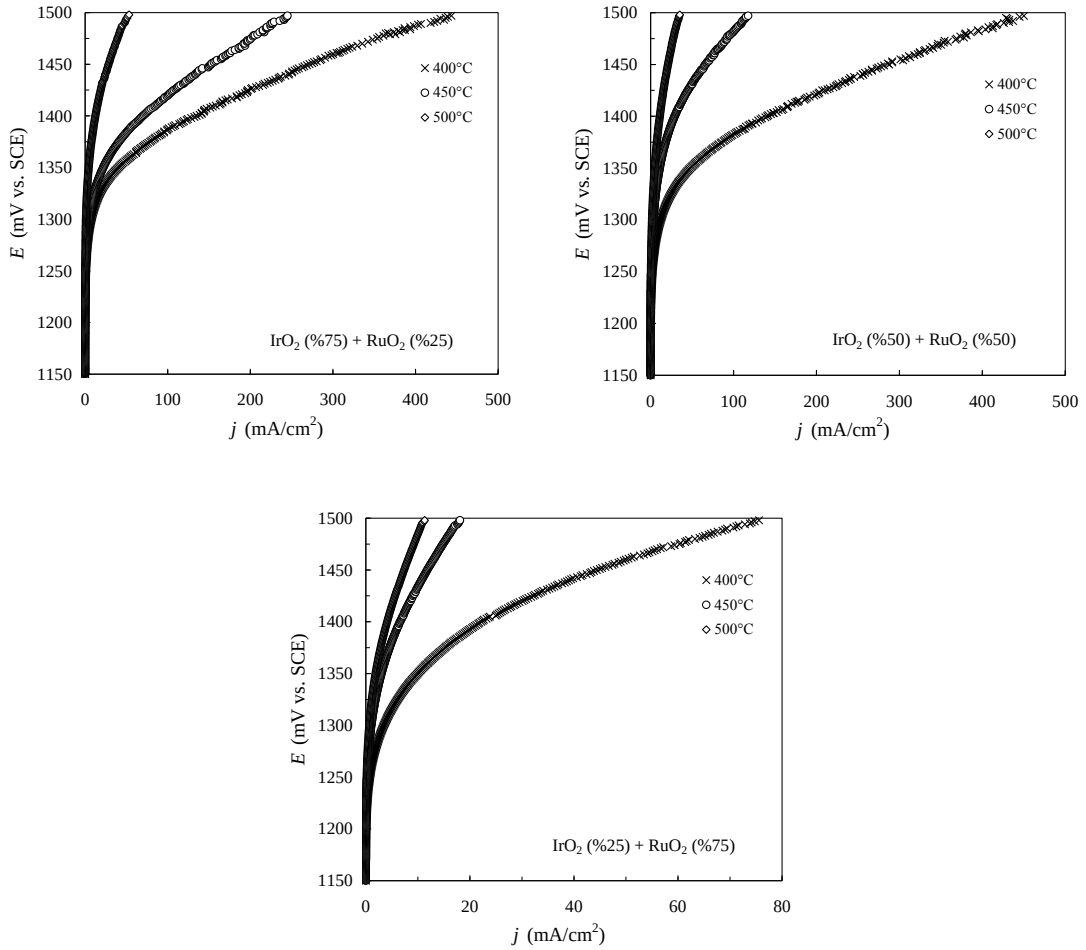
[158] Long, J. W., Swider, K. E., Merzbacher, C. I and Rolison, D. R., 1999. Voltammetric characterization of ruthenium oxide-based aerogels and other RuO_2 solids: The nature of capacitance in nanostructured materials, *Langmuir*, **15**, 780-785.

EKLER

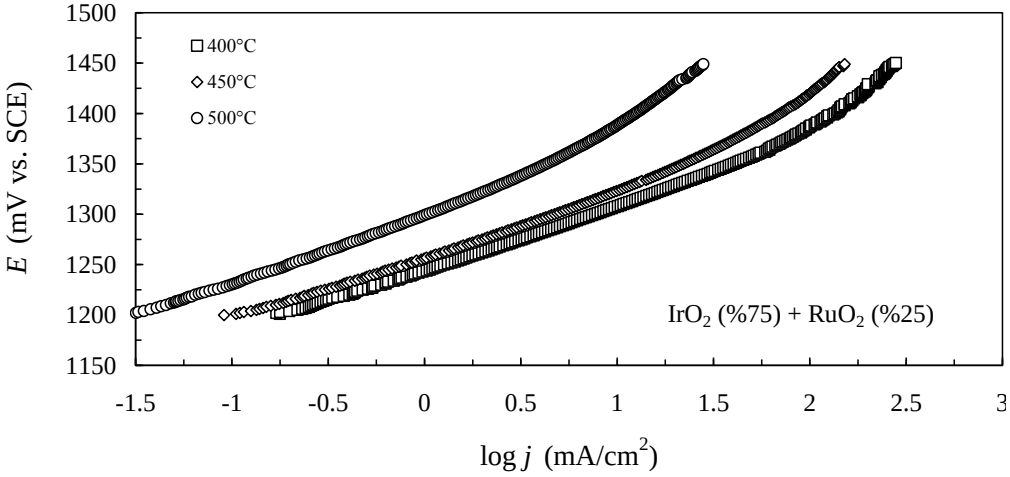
EK A : Termal dekompozisyon yöntemiyle üretilen karışık oksitlerin elektrokimyasal karakterizasyonu.

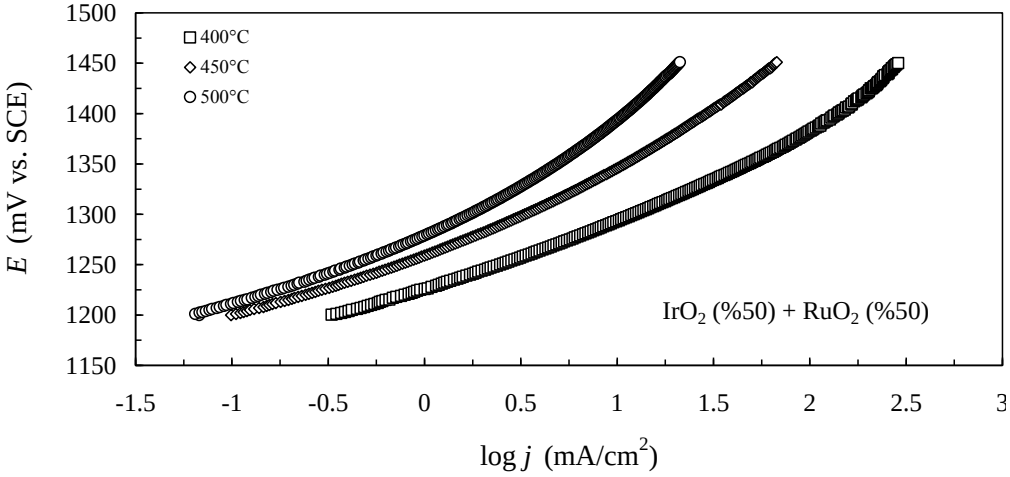
EK B : Sol-Jel yöntemiyle üretilen karışık oksitlerin elektrokimyasal karakterizasyonu.

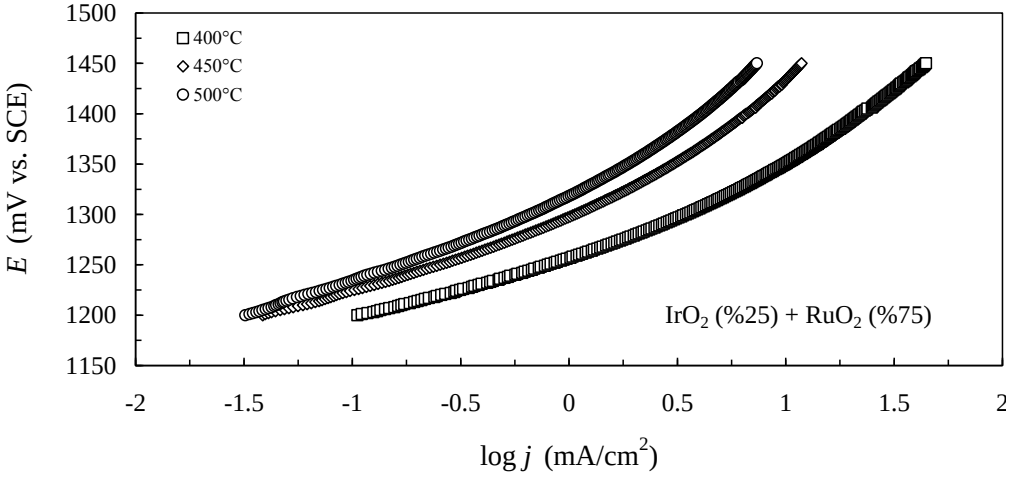
EK A.1 : Termal dekompozisyon yöntemiyle üretilen karışık oksitlerin elektrokimyasal karakterizasyonu



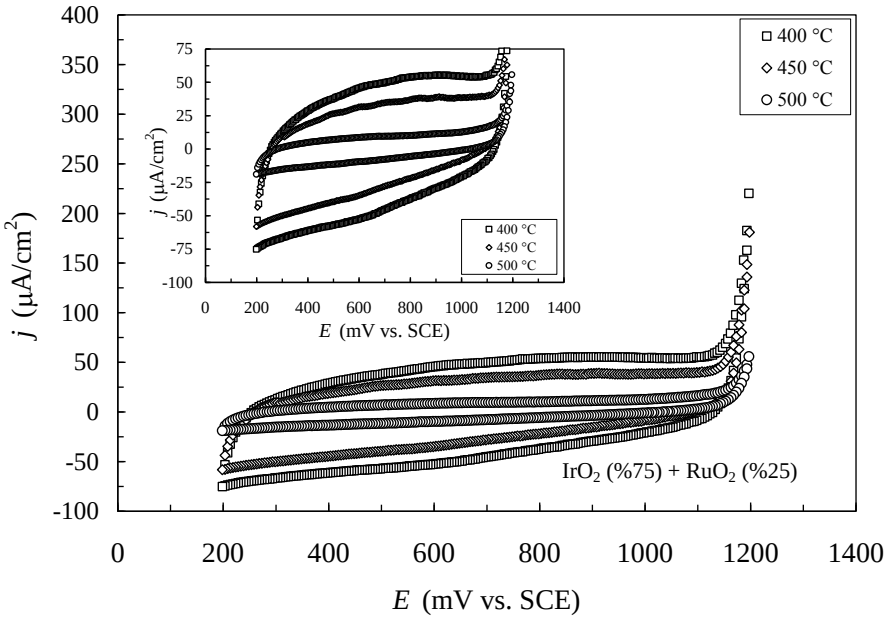
Şekil A.1 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların Akım yoğunluğu – Potansiyel eğrileri.

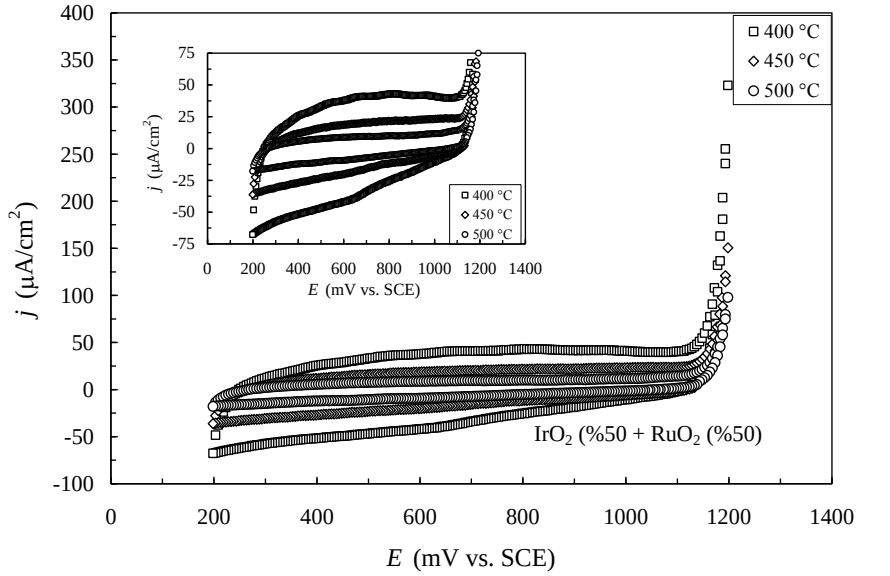




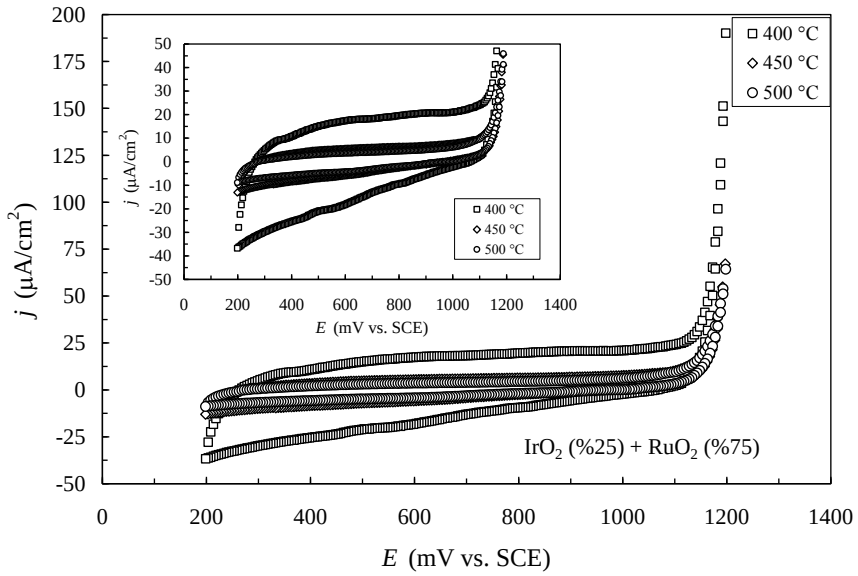


Şekil A.2 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların Tafel eğrileri.





Şekil A.3 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların Çevrimsel Voltametri eğrileri. [ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC]

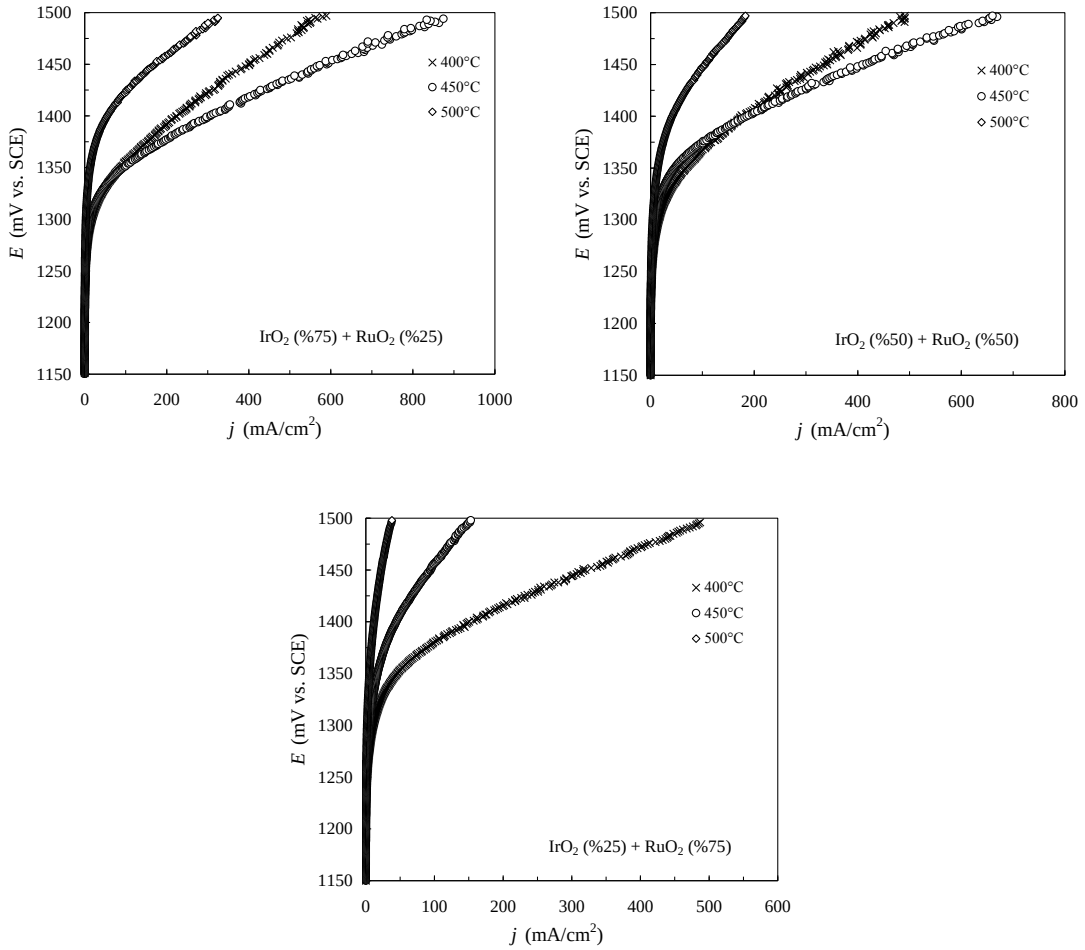


Şekil A.3 : (devam) Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların Çevrimsel Voltametri eğrileri.
[ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC]

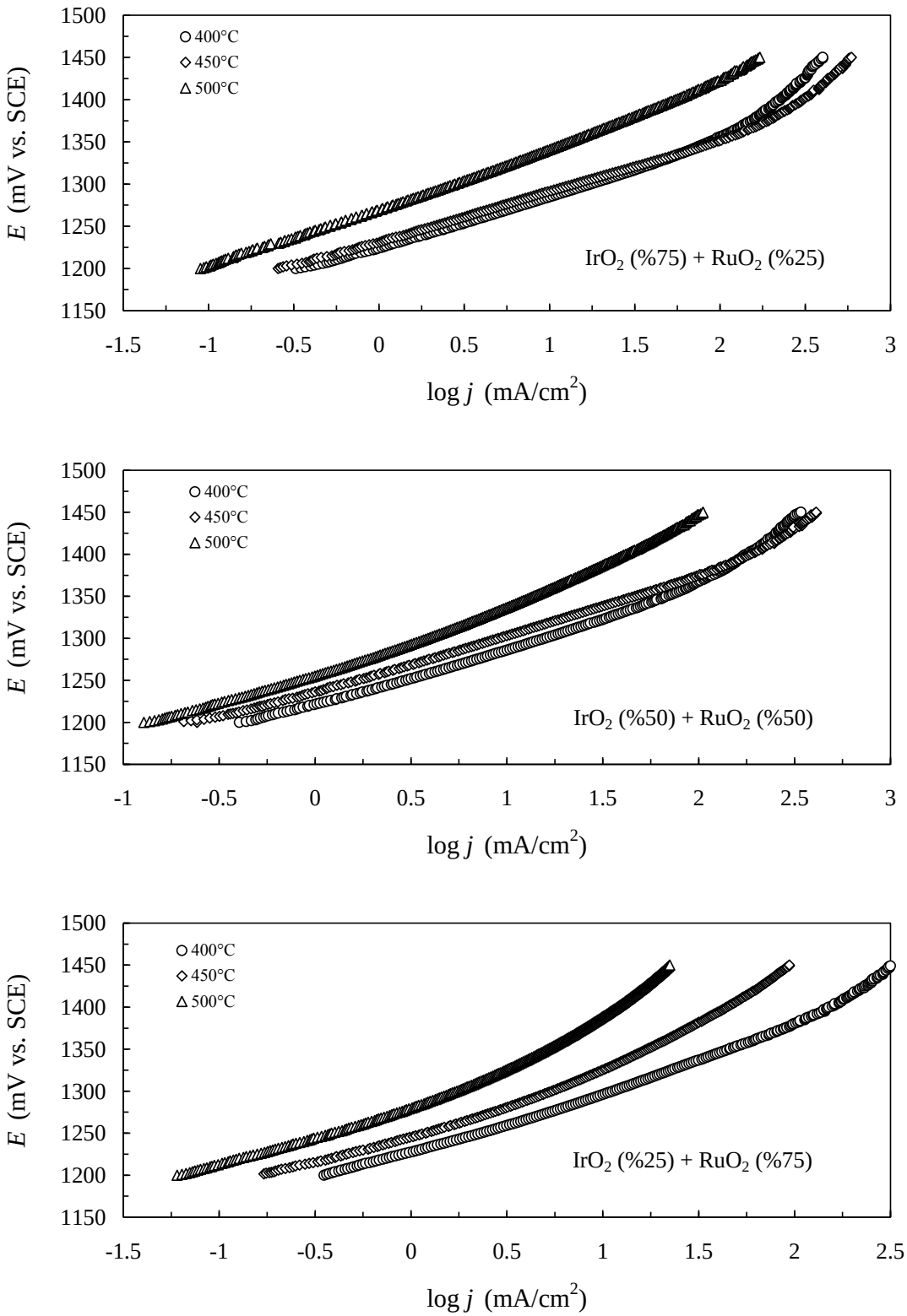
Çizelge A.1 : Termal dekompozisyon yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler.

T (°C)	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* (μC/cm^2)	$^{\&}E_{1\ saat}$ (mV)
		IrO_2 (%75) – RuO_2 (%25)			
400	1250	60.38	122.95	4877	1334
450	1255	59.76	117.93	3505	1356
500	1292	60.35	118.51	1137	1444
		IrO_2 (%50) – RuO_2 (%50)			
400	1237	57.74	117.44	4376	1324
450	1262	64.32	119.18	2221	1396
500	1276	62.72	124.05	1232	1493
		IrO_2 (%25) – RuO_2 (%75)			
400	1259	62.29	120.67	2298	1423
450	1290	63.70	120.39	858.6	1593
500	1295	62.81	121.94	738.7	1697

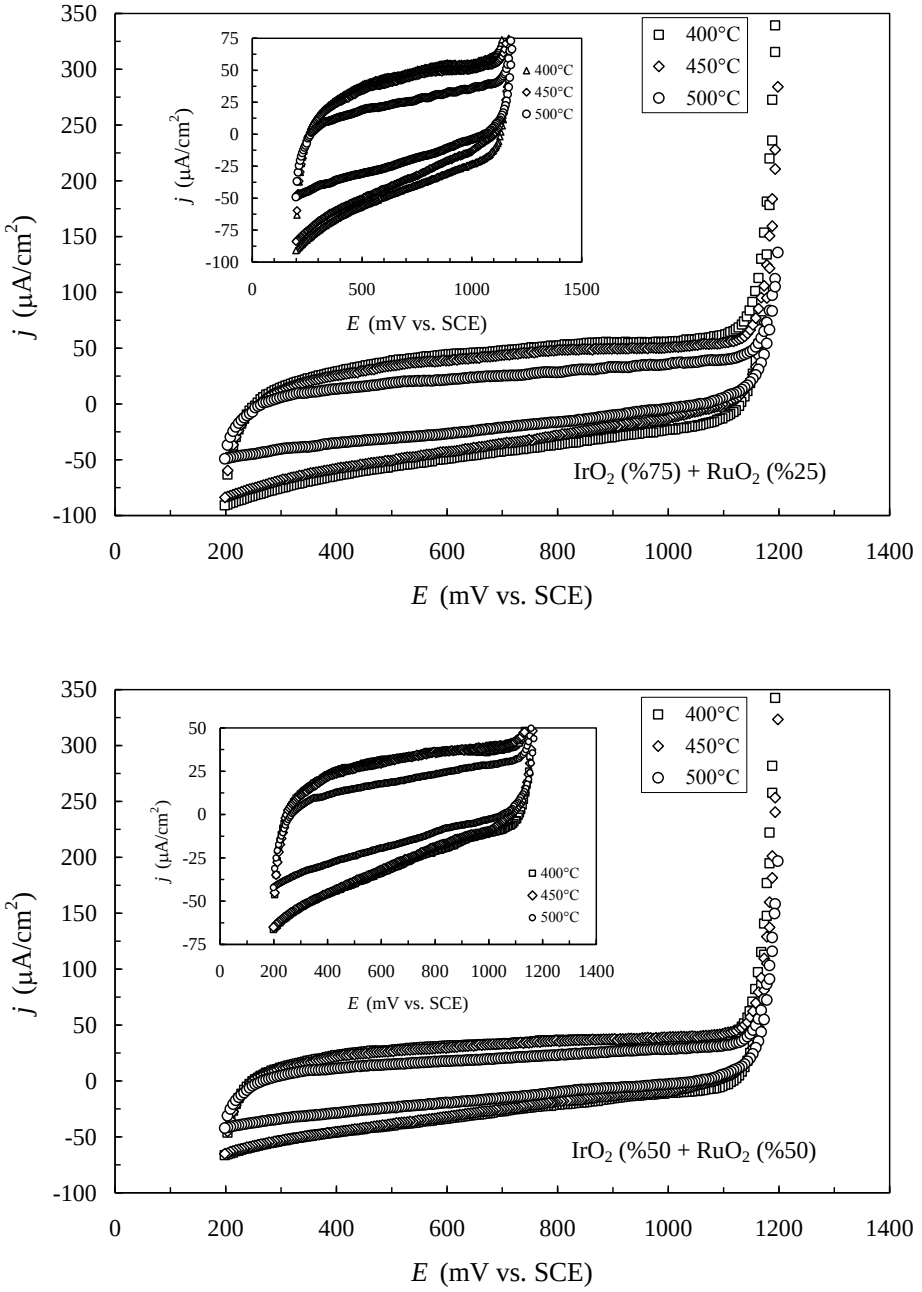
EK B.1 : Sol-jel yöntemiyle üretilen karışık oksitlerin elektrokimyasal karakterizasyonu



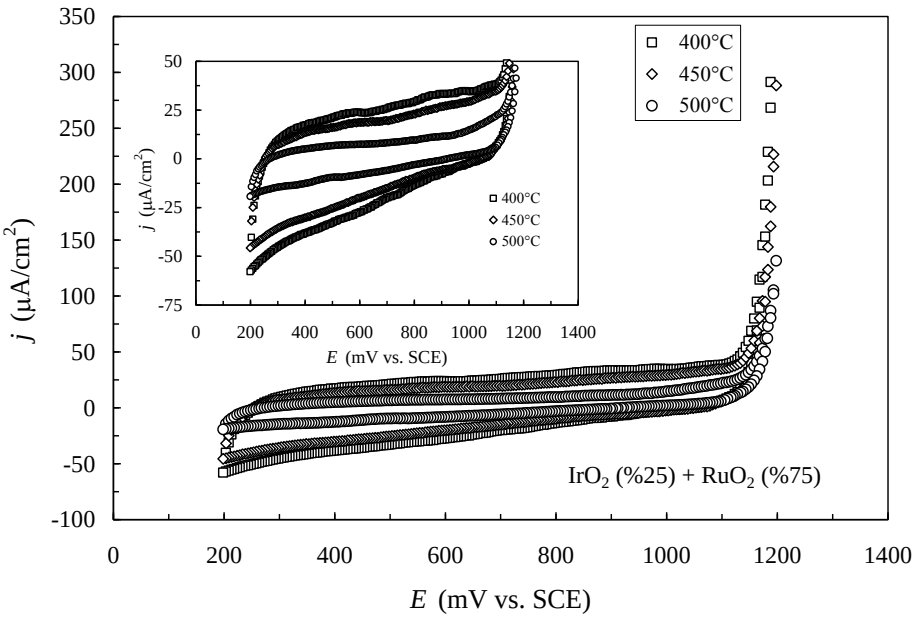
Şekil B.1 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların Akım Yoğunluğu – Potansiyel eğrileri**.**



Şekil B.2 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların Tafel eğrileri**.**



Şekil B.3 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların Çevrimsel Voltametri eğrileri.
[ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC]



Şekil B.3 : (devam) Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2/Ti kaplamaların Çevrimsel Voltametri eğrileri.
[ν = 10 mV/s, N_2 kontrollü 1 M H_2SO_4, 25 ºC]

Çizelge B.1 : Sol-jel yöntemiyle farklı dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen IrO_2-RuO_2 anotlara ait temel büyüklükler.

T (°C)	a (mV)	b_1 (mV/dec)	b_2 (mV/dec)	q_A^* (μC/cm^2)	$^{\&}E_{1\ saat}$ (mV)
			IrO_2 (%75) – RuO_2 (%25)		
400	1225	61.24	118.14	5631	1309
450	1232	59.39	119.18	4739	1314
500	1272	65.16	114.83	2901	1380
			IrO_2 (%50) – RuO_2 (%50)		
400	1225	60.97	118.97	4478	1316
450	1244	61.10	119.09	4097	1335
500	1251	64.03	117.38	2639	1385
			IrO_2 (%25) – RuO_2 (%75)		
400	1234	64.19	119.28	4165	1337
450	1248	61.05	120.27	3054	1381
500	1276	63.29	119.38	1541	1486

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad	**:** Özgenur Kahvecioğlu
Doğum Yeri ve Tarihi	**:** Ankara, 03.03.1978
Adres	**:** İTÜ, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34469, Maslak, İstanbul
Lisans Üniversite	**:** İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 1999.
Yüksek Lisans Üniversite	**:** İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 2002.

Yayın Listesi:

Uluslararası Makaleler

- **Ö. Kahvecioğlu,** B. Derin and O. Yücel, 2003. Carbothermal Reduction of Brass Ashes, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C-Mineral Processing*, **112** (2), 95-101.
- G. Kartal, **Ö. Kahvecioğlu** and S.Timur, 2006. Investigating the Morphology and Corrosion Behavior of Electrochemically Borided Steel, *Surface and Coatings Technology*, **200**, 3590-3593.
- **Ö. Kahvecioğlu** and S. Timur, 2009. Preparation of Electrocatalytically Active RuO_2/Ti Electrodes by Pechini Method, *Advances in Energy Materials, Ceramics Transactions*, **205**, 77-86. (Presented, *MS&T'08* October 5-9, 2008, Pittsburgh, PA).

Ulusal Makaleler

- **Ö. Kahvecioğlu,** G.Kartal, A. Güven ve S. Timur, 2003. Metallerin Çevresel Etkileri-I, *TMMOB Metalurji Dergisi*, **136**, 47-53.
- G.Kartal, A. Güven, **Ö. Kahvecioğlu** ve S. Timur, 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-II, *TMMOB Metalurji Dergisi*, **137**, 46-51.
- A. Güven, **Ö. Kahvecioğlu,** G.Kartal ve S. Timur, 2004. Metallerin Çevresel Etkileri-III, *TMMOB Metalurji Dergisi*, **138**, 64-71.
- **Ö. Kahvecioğlu** ve S. Timur, 2004. Elektroaktif Elektrotlar, Genel Üretim Yöntemleri ve Metalurjik Uygulamalardaki Önemi, *Metal Makine Dergisi*, **17** (148), 238-242.

Uluslararası Bildiriler

▪ **Ö. Kahvecioğlu,** B. Derin ve O. Yücel, 2002. Pirinç Küllerinin Pirometalurjik Değerlendirilmesi. *11th International Metallurgy-Materials Congress and Fair*, 3-6 Haziran 2002, İstanbul, Sözlü Sunu (CD-ROM).

▪ **Ö. Kahvecioğlu,** B. Derin and O. Yücel, 2002. The Recovery of Zinc from Brass Melting Residues. TMS Fall 2002 Extraction and Processing Division on Recycling and Waste Treatment in Mineral and Metal Processing: Technical and Economical Aspects, June 16-20, 2002, Lulea, Sweeden, **Vol. 1**, 901-908, Sözlü sunu.

▪ G. Kartal, **Ö. Kahvecioğlu** ve S. Timur, 2004. Ergimiş Tuz Elektrolizi Yöntemiyle Borlanan Çeliklerin Korozyon Dayanımları. *International Corrosion Symposium and Exhibition*, 22-25 Eylül 2004, Ankara, **Vol. 2**, 532-539, Sözlü Sunu.

▪ **Ö. Kahvecioğlu** and S. Timur, 2005. Electroactive Effects of Ions on Oxygen Depolarization. *TMS 2005 Annual Meeting&Exhibition*, February 15-19, 2005, San Francisco, USA, Poster presentation.

▪ M.G. Yılmaz, **Ö. Kahvecioğlu** ve S. Timur, 2005. Atık Çözeltilerden Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Soy Metallerin Kazanımı. *12th International Metallurgy-Materials Congress and Fair*, September 28th-October 2nd, 2005, İstanbul, Turkey, Oral Presentation (CD-ROM).

▪ **Ö. Kahvecioğlu**, S. Ertürk, C. Arslan and S. Timur, 2005. Silver Cementation from Nitrate Solutions onto Copper, Classical and Forced Convection Systems. *EMC 2005 Annual Meeting*, 18-21 September 2005, Dresden, Germany, **Vol. 1**, 245-352, Oral Presentation.

▪ **Ö. Kahvecioğlu** ve S. Timur, 2008. Preparation of RuO_2/Ti Electrodes via Thermal Decomposition Method: Effect of Coating Thickness on the Electrochemical Properties. *14th International Metallurgy-Materials Congress and Fair*, 16-18 October 2008, İstanbul, Turkey, Oral Presentation (CD-ROM).

▪ **Ö. Kahvecioğlu** ve S. Timur, 2008. Preparation of RuO_2/Ti Electrodes via Thermal Decomposition and Pechini Method: Effect of Decomposition Temperature on the Electrochemical Properties. *14th International Metallurgy-Materials Congress and Fair*, 16-18 October 2008, İstanbul, Turkey, Poster Presentation (CD-ROM).

▪ **Ö. Kahvecioğlu** and S. Timur, 2009. Correlation between the Morphological and Electrochemical Properties of IrO_2 Based DSA® Anodes. *TMS 2009 Annual Meeting&Exhibition*, February 15-19, 2009, San Francisco, USA, Oral presentation.

▪ M.İ. Işık**, Ö. Kahvecioğlu** and S. Timur, 2009: Effect of Milling Time on Production of Ultrafine Boric Acid Particles by High Energy Ball Milling Process. *NANOMATS International Conference on Nanomaterials and Nanosystems*, İTÜ, 10-13 August 2009, İstanbul, Poster presentation.

▪ H. Alagöz, N. Çömlek, Ö. Bahar, S. Çelik, M. Öner, **Ö. Kahvecioğlu,** S. Timur and M. Ürgen, 2009. Nano Silver Oxide Based Paint Production and Its Application onto Glass. *NANOMATS International Conference on Nanomaterials and Nanosystems*, İTÜ, 10-13 August 2009, İstanbul, Poster presentation.