



**TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNOLOJİK ARAŞTIRMA
KURUMU**

**THE SCIENTIFIC AND
TECHNOLOGICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY**

**FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN
OKSİJEN İNDİRGENMESİNDEKİ
ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTLERİNİN
YAKIT PİLLERİNDE UYGULANABİLİRLİK
YÖNÜNDEN İNCELENMESİ**

PROJE NO: TBAG–107T834

**TEMEL BİLİMLER ARAŞTIRMA GRUBU
THE BASIC SCIENCES RESEARCH GROUP**

**FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN OKSİJEN
İNDİRGENMESİNDEKİ ELEKTROKATALİTİK
AKTİVİTELERİNİN YAKIT PİLLERİNDE
UYGULANABİLİRLİK YÖNÜNDEN İNCELENMESİ**

TÜBÜTAK Proje No: 107T834

Prof.Dr. Ali Rıza ÖZKAYA
Prof.Dr. Mustafa BULUT
Yrd.Doç.Dr. Metin ÖZER
Dr. Zafer ODABAŞ

MART 2010
İSTANBUL

ÖNSÖZ

Günümüzde sürdürülebilir enerji için yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının kullanıldığı alternative sistemlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar hız kazanmıştır. Yakıt Pilleri, hem çalışma prensibi açısından hem de uygulamaları açısından alternatif yakıt sistemi olarak ilk akla gelen seçenekler arasındadır. Oksijenin katalizör kullanılarak indirgenmesi yakıt pillerinde gerçekleşen katot reaksiyonu için bir model teşkil etmektedir. Konu bu yönüyle büyük bir önem taşıdığından çeşitli maddelerin oksijen indirgenme reaksiyonu üzerindeki elektrokatalitik etkisi bilim çevrelerinin büyük ilgisini çekmektedir. Bu bağlamda, teknolojik kullanım amaçlı uygun elektrotların ve elektrokatalitik sistemlerin geliştirilmesi için değişik inorganik ve organometalik kompleksler kullanılmaktadır. Çalışmalar, ftalosiyanın türevlerinin sahip oldukları çoklu ve tersinir elektron aktarım özellikleri sebebiyle değişik sistemlerde ve yakıt pillerinde elektrokatalizör olarak kullanım için uygun olduğunu göstermektedir.

Bu proje kapsamında, çeşitli ftalosiyanın komplekslerinin oksijenin indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiflikleri değişik elektrokimyasal tekniklerle incelenmiş ve söz konusu komplekslerin yakıt pillerinde kararlı, ucuz ve aktifliği yüksek katalitik sistemlerin geliştirilmesi amacıyla kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Proje ekibinde yer almamalarına rağmen bu projeye konu olan bazı ftalosiyanın bileşiklerinin sentezlenmesinde danışmanlık yapan Sayın Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU başta olmak üzere, söz konusu bileşikleri bizzat sentezleyerek temin eden Sayın Yarbay Doç. Dr. Tanju CEYHAN, Dr. Meryem ÇAMUR, Dr. A. Aslı ESENPINAR, Arş. Gör. Selçuk ALTUN ve Aydın ALEMDAR'a teşekkürü bir borç biliriz. Ayrıca, bu projenin teklifinden itibaren devam eden tüm proje işlemleri sırasında emeği geçen TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Grubu ve Marmara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi çalışanlarına teşekkür ederiz.

Bu alışma TÜRKİYE BİLİMSEL VE TEKNİK ARAşTIRMA KURUMU
(TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir.

PROJE NO: TBAG-107T834

İÇİNDEKİLER:

	SAYFA NO
Şekil Listesi	IX
Tablo Listesi	XVII
Özet	XVIII
Abstract	XX
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. Projenin Vizyonu	1
1.2. Projenin Amacı	2
1.3. Projenin Konusu ve Kapsamı	3
BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Yakıt Pilleri	6
2.1.1. Proton Değişim Zarlı Yakıt Pilleri (PEMFC)	7
2.1.2. Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri (DMFC)	8
2.2. Elektrokimyasal Oksijen İndirgenmesi ve Yakıt Pilleri	10
2.3. Ftalosiyaninler	13
2.3.1. Ftalosiyaninler Hakkında Genel Bilgi	13
2.3.2. Ftalosiyaninlerin Özellikleri	14
2.3.3. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	17
2.4. Çalışmada Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler	17
2.4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)	17
2.4.2. Kronoamperometri (CA)	23
2.4.3. Kronolulometri (CC)	25
2.4.4. Potansiyel Kontrollü Kulometri (CPC)	26
2.4.5. Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)	26

2.4.6. Spektroelektrokimya	29
2.4.7. Dinamik Elektrot Voltametrisi	29
BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM	33
3.1. Materyal	33
3.1.1. Kullanılan Reaktifler ve Kimyasal Maddeler	33
3.1.2. Kullanılan Elektrotlar ve Malzemeler	35
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler	35
3.2.1. Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler	35
3.2.2. Kullanılan Yöntemler	38
3.2.3. Elektrokatalitik Ölçümlerde Elektrotların Hazırlanması	39
3.2.4. Elektrokimyasal, Spektroelektrokimyasal ve Elektrokatalitik Ölçümler	39
BÖLÜM 4. BULGULAR ve DEĞERLENDİRME	41
4.1. Perfloroalkil Birimleri İçeren Top Tipi (ball-type) Dinükleer Kobalt ve Bakır (Co ₂ Pc ₂ (1a) ve Cu ₂ Pc ₂ (1b)), Heptadeka- floroalkil Sübstitüentleri İçermeyen Pentaeritritol Köprülü Top Tipi Dinükleer Kobalt (Co ₂ Pc ₂ (1c)) ve Heptadekaflorononil- süstitüe Mono Kobalt (CoPc (1d)) Ftalosiyanın Kompleksleri ile Yapılan Çalışmalar	41
4.1.1. Perfloroalkil Birimleri İçeren Top Tipi (ball-type) Dinükleer Kobalt ve Bakır (Co ₂ Pc ₂ (1a) ve Cu ₂ Pc ₂ (1b)), Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Karakterizasyonu	41
4.1.2. Perfloroalkil Birimleri İçeren Top Tipi (ball-type)	

Dinükleer Kobalt ve Bakır (Co_2Pc_2 (1a) ve Cu_2Pc_2 (1b)), Ftalosiyenin Kompleksleri İle Yapılan Elektrokimyasal ve Elektrokatalitik Çalışmalar	43
4.2. Tetra(N-benzil-4-feniloksiasetamit)-süstitüe Metalsiz, Çinko, Nikel, Bakır ve Kobalt (BFOAH_2Pc (2a), BFOAZnPc (2b), BFOANiPc (2c), BFOACuPc (2d) ve BFOACoPc (2e)) ile Süstitüent İçermeyen Kobalt Ftalosiyenin (CoPc (2f)) Kompleksleri ile Yapılan Çalışmalar	61
4.3. Siklopentildisilanoksi-POSS Köprüleri ile Bağlanmış Top Tipi Dinükleer Çinko, Kobalt, Bakır Ftalosiyenin Bileşikleri (Zn_2Pc_2 (3a), Co_2Pc_2 (3b), Cu_2Pc_2 (3c)) ve Oktakis(merkaptopropil- izobutil-POSS) Süstitüentleri İçeren Mononükleer Kobalt Ftalosiyenin Bileşiği (CoPc (3d)) ile Yapılan Çalışmalar	79
4.4. Metilendinaftalen-2-ol Süstitüe Mononükleer Demir(II) Ftalosiyenin (FePc (4a)), Metilendinaftalen-2-ol Köprüleri ile Bağlanmış Top tipi Homo Dinükleer Demir(II) Ftalosiyenin (Fe_2Pc_2 (4b)) ve Hetero Dinükleer Demir(II)-kobalt(II) Ftalosiyenin (FeCoPc_2 (4c)) Kompleksleri ile Yapılan Çalışmalar	88
4.4.1. Metilendinaftalen-2-ol Süstitüe Mononükleer Demir(II) Ftalosiyenin (FePc (4a)), Metilendinaftalen-2-ol Köprüleri ile Bağlanmış Top tipi Homodinükleer Demir(II) Ftalosiyenin (Fe_2Pc_2 (4b)) ve Heterodinükleer Demir(II)-kobalt(II) Ftalosiyenin (FeCoPc_2 (4c))	

Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Karakterizasyonu	88
4.4.2. Metilendinaftalen-2-ol Süstitüe Mononükleer Demir(II) Ftalosiyanin (FePc (4a)), Metilendinaftalen-2-ol Köprüleri ile Bağlanmış Top tipi Homodinükleer Demir(II) Ftalosiyanin (Fe ₂ Pc ₂ (4b)) ve Heterodinükleer Demir(II)-kobalt(II) Ftalosiyanin (FeCoPc ₂ (4c)) Kompleksleri ile Yapılan Elektrokimyasal ve Elektrokatalitik Çalışmalar	93
BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER	103
KAYNAKLAR	107

Şekil Listesi:

	SAYFA NO
Şekil 2.1. PEM Yakıt Pili Temel Yapısı	8
Şekil 2.2. Doğrudan Metanol Yakıt Pili Sistemi	9
Şekil 2.3. MP3 Çalar ve Telsiz Kulaklıklar gibi Elektronik Aletler İçin Geliştirilmiş DMFC	10
Şekil 2.4. O ₂ Molekülünün Temel Haldeki Moleküler Orbital Diyagramı	11
Şekil 2.5. Metal Ftalosiyanin Kompleksinin Yapısı	14
Şekil 2.6. Metalsiz Ftalosiyaninin İki Farklı Çözücüdeki UV/vis Spektrumu ..	16
Şekil 2.7. Dönüşümlü Voltametrde Uygulanan Tipik Bir Potansiyel Uyarı Sinyali.....	18
Şekil 2.8. Dönüşümlü Voltametrde Taranan Potansiyel Boyunca Akım- Potansiyel Değişimi ve Bir Voltamogramın Oluşumu	19
Şekil 2.9. Dönüşümlü Voltametrde Akımın Tarama Hızıyla Değişimi.....	20
Şekil 2.10. Kronoamperometride (A) Potansiyel-Zaman ve (B) Akım-Zaman İlişkisi	24
Şekil 2.11. Kronokulometri de (A) $Q-t$ ve (B) $Q-t^{1/2}$ İlişkisi	25
Şekil 2.12. DPV’de Örnek Bir Uyarı Sinyali	27
Şekil 2.13. Örnek Bir Diferansiyel Puls Voltamogramı	28
Şekil 2.14. Spektroelektrokimyasal Analiz Deney Düzenegi	29
Şekil 2.15. RRDE Voltametri Tekniğiyle OİR İçin Kaydedilmiş Bir Polarizasyon Eğrisi	32
Şekil 3.1. Perfloroalkil Birimleri İçeren Top Tipi (Ball-type) Dinükleer Kobalt ve Bakır Ftalosiyanin Kompleksleri (Co ₂ Pc ₂ (1a) ve Cu ₂ Pc ₂ (1b)), Heptadekafloroalkil Sübstitüentleri İçermeyen Pentaeritritol	

Köprülü Top Tipi Dinükleer Kobalt Ftalosiyanin (Co_2Pc_2 (1c)) ve Heptadekaflorononil-süstitüe Mono Kobalt Ftalosiyanin (CoPc (1d)) Komplekslerinin Yapıları	36
Şekil 3.2. Tetra(N-benzil-4-feniloksiasetamit)-süstitüe Metalsiz, Çinko, Nikel, Bakır ve Kobalt Ftalosiyanin (BFOAH_2Pc (2a), BFOAZnPc (2b), BFOANiPc (2c), BFOACuPc (2d) ve BFOACoPc (2e)) ile Süstitüent İçermeyen Kobalt Ftalosiyanin (CoPc (2f)) Komplekslerinin Yapıları	36
Şekil 3.3. Top Tipi Dinükleer Siklopentildisilanoksi-POSS Köprülü Metal Ftalosiyanin ve Mononükleer Oktakis(merkaptopropilizobutil-POSS) Süstitüe Kobalt Ftalosiyanin Komplekslerinin Yapıları	37
Şekil 3.4. Metilendinaftalen-2-ol Süstitüe Mononükleer Demir(II) Ftalosiyanin (FePc (4a)), Metilendinaftalen-2-ol Köprüleri ile Bağlanmış Top Tipi Homodinükleer Demir(II) Ftalosiyanin (Fe_2Pc_2 (4b)) ve Heterodinükleer Demir(II)-kobalt(II) Ftalosiyanin (FeCoPc_2 (4c)) Komplekslerinin Sentezi	38
Şekil 4.1. 1a ve 1b komplekslerinin DMF çözücü ortamında UV-vis spektrumu	43
Şekil 4.2. 1a kompleksinin (2.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı: 0.050 Vs^{-1} , çalışma elektrodu: Pt). İç çerçeve A: GCE/VC-Nf elektrodu üzerinde adsorplanmış 1a ve 1b komplekslerinin O_2 ile doymuş $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sulu çözeltisindeki lineer tarama voltamogramları (potansiyel tarama hızı: 0.005 Vs^{-1} , elektrot dönüş hızı: 2500 devir/dakika). İç	

çerçeve B: GCE/VC-Nf-1a elektrodunun O ₂ ile doygun 0.5 M H ₂ SO ₄ veya O ₂ yokluğunda 1 mM H ₂ O ₂ içeren 0.5 M H ₂ SO ₄ sulu çözeltilerindeki lineer tarama voltamogramları (potansiyel tarama hızı: 0.005 Vs ⁻¹ , elektrot dönüş hızı: 2500 devir/dakika)	46
Şekil 4.3. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye camsı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri	48
Şekil 4.4. 1a, 1c ve 1d komplekslerinin VC/Nf modifiye elektrotlar üzerinde adsorblanmış haldeki dönüşümlü voltamogramları. Voltamogramlar N ₂ veya O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde kaydedilmiştir	50
Şekil 4.5. (A) 1a ile hazırlanmış katalizör için Koutecky-Levich grafiği ve (B) VC/Nf/Pc modifiye camsı karbon disk elektrotlar ile OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde ve 2500 devir/dak. dönme hızında kaydedilmiş polarizasyon eğrilerine ait Tafel grafikleri	57
Şekil 4.6. (A) Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/1a modifiye dönen (2500 devir/dak) camsı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (iç grafik, halka elektrodun polarizasyon eğrisini daha geniş bir akım skalasında göstermektedir) (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹). (B) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi. (C) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H ₂ O ₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye göre)	

.....	58
Şekil 4.7. O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elektrokatalitik oksijen indirgenmesi ve 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde oksijen yokluğunda H ₂ O ₂ (1 mM) indirgenmesi için VC/Nf/ 1a ve VC/Nf/ 1c modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹)	59
Şekil 4.8. 1c ve 1a katalizörlerinin 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisindeki OİR süresince kronoamperometrik kararlılık eğrileri	59
Şekil 4.9. (A) VC/Nf/Pc ve (B) VC/Nf/Pt-Pc modifiye camısı karbon elektrotlar ile OİR için 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde kaydedilen DDE polarizasyon eğrileri (çözeltide 1 M metanol varlığında veya yokluğunda ve VC/Nf/Pt ile karşılaştırmalı olarak) (C) Pt katalizörü ve Pt-Pc ikili katalizörleri ile OİR için oluşan hidrojen peroksit yüzdesinin ve aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye göre)	60
Şekil 4.10. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/BFOAMPc modifiye camısı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı: 2500 devir/dakika)	62
Şekil 4.11. (A) DMSO/TBAP çözelti ortamında 5.00x10 ⁻⁴ M 2e bileşiğinin farklı potansiyel tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları ve (B) 2e bileşiğinin diferansiyel puls voltamogramı. DPV parametreleri: puls süresi, 50 ms; puls büyüklüğü, 0.100 V;	

basamak büyüklüğü, 0.005 V; örnek periyodu, 100 ms	64
Şekil 4.12. DMSO/TBAP çözelti ortamında 5.00×10^{-4} M sübstitüent içermeyen 2f bileşiğinin dönüşümlü voltamogramı	65
Şekil 4.13. BFOA-CoPc (2e) bileşiğinin (A) DKE'ye göre -0.75 V ve (B) DKE'a göre +0.75 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen UV-vis spektral değişimleri	66
Şekil 4.14. Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde, modifiye edilen camsı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı : 2500 devir/dakika)	68
Şekil 4.15. (A) 2e -esaslı katalizör için Koutecky-Levich grafiği ve (B) VC/Nf/ 2e ile modifiye edilmiş dönen camsı karbon disk elektrotlarla elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde ve 2500 devir/dak. dönme hızında kaydedilmiş polarizasyon eğrilerine ait Tafel grafikleri (Potansiyel tarama hızı 0.005 V s ⁻¹)	70
Şekil 4.16. (A) Elektrokatalitik OİR için O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/ 2e modifiye dönen (2500 devir/dak) camsı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (iç grafik, halka elektrodun polarizasyon eğrisini daha geniş bir akım skalasında göstermektedir) (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹). (B) VC/Nf/ 2e modifiye elektrodu için aktarılan toplam elektron sayısının ve oluşan % H ₂ O ₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi (iç grafik) (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye	

göre)	72
Şekil 4.17. O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde elektrokatalitik oksijen indirgenmesi ve 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde oksijen yokluğunda H ₂ O ₂ (1 mM) indirgenmesi için VC/Nf/2e modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrot ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹)	74
Şekil 4.18. Elektrokatalitik OİR için; metanol varlığında ve metanolsüz ortamda O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/Pt, VC/Nf/2e ve VC/Nf/2e-Pt modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹)	77
Şekil 4.19. Elektrokatalitik OİR için; O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ çözeltisinde VC/Nf/Pt ve VC/Nf/Pt-2e modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısı (iç grafik) ve oluşan % H ₂ O ₂ miktarı (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s ⁻¹)	78
Şekil 4.20. A) VC/Nf/Pc and VC/Nf/Pt modifiye camısı karbon çalışma elektrotlarına ait DDE polarizasyon eğrisi (B) 3b-esaslı katalizör için DHDE polarizasyon eğrisi (C) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H ₂ O ₂ miktarının ve aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi (E _{halka} = 0.95 V DKE'ye göre)	82
Şekil 4.21. 3a-3d esaslı katalizörler ile oksijenin varlığında ve yokluğunda kaydedilmiş yüzey dönüşümlü voltamogram çiftleri	84

Şekil 4.22. (A) 3b -esaslı katalizöre ait polarizasyon eğrisi için değişik potansiyellerde $1/J$ nin $1/\Omega^{1/2}$ ile lineer değişimi (B) 2500 devir/dakika da tipik bir Tafel grafiği	86
Şekil 4.23. 0.5 M H_2SO_4 çözeltisindeki OİR için 3b -esaslı ve Pt-esaslı katalizörlere ait kronoamperometrik kararlılık eğrileri	87
Şekil 4.24. 4a , 4b ve 4c komplekslerinin DMSO çözücü ortamındaki UV/vis spektrumları	91
Şekil 4.25. Kompleks 4a 'nın α -siyano-4-hidroksisinamik asit matriksi kullanılarak reflektromodunda alınmış MALDI-MS spektrumu (Azot lazer: 337 nm, 50 lazer atışı, moleküler kütle bölgesi genişletilmiştir)	91
Şekil 4.26. Kompleks 4b 'nin α -siyano-4-hidroksisinamik asit matriksi kullanılarak lineer moda alınmış MALDI-MS spektrumu (Azot lazer: 337 nm, 50 lazer atışı, moleküler kütle bölgesi genişletilmiştir)	92
Şekil 4.27. Kompleks 4c 'nin α -siyano-4-hidroksisinamik asit matriksi kullanılarak reflektromodunda alınmış MALDI-MS spektrumu (Azot lazer: 337 nm, 50 lazer atışı, moleküler kütle bölgesi genişletilmiştir)	92
Şekil 4.28. (A) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için DHDE polarizasyon eğrileri ve (B) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H_2O_2 miktarının ve aktarılan toplam elektron sayısının (iç grafik) disk potansiyeli ile değişimi ($E_{halke} = 0.95$ V DKE'ye göre)	95
Şekil 4.29. VC/Nf/Pc modifiye camı karbon disk elektrotlar ile elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde ve 2500	

devir/dak. dönme hızında kaydedilmiş polarizasyon eğrilerine ait Tafel grafikleri	96
Şekil 4.30. (A) 4a , (B) 4b ve (C) 4c komplekslerinin VC/Nf modifiye elektrotlar üzerinde adsorblanmış haldeki yüzey dönüşümlü voltamogramları. (Voltamogramlar N ₂ veya O ₂ ile doyurulmuş 0.5 M H ₂ SO ₄ sulu çözeltisinde kaydedilmiştir)	98
Şekil 4.31. 4a- ve 4b -esaslı katalizörler ile 4.1'deki pentaeritritol köprülü dinükleer kobalt ftalosiyanın kompleksleri (1a ve 1c) için (A) RDE polarizasyon eğrileri ve (B) Oluşan % H ₂ O ₂ miktarı ve aktarılan toplam elektron sayılarının karşılaştırılması (iç grafik)	102

Tablo Listesi:**SAYFA NO**

Tablo 2.1.	Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin Bölümleri	9
Tablo 4.1.	Dinükleer top tipi 1a ve 1b komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler	45
Tablo 4.2.	Başlama potansiyeli (E_o) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) parametrelerine göre 1a , 1c ve 1d komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri .	47
Tablo 4.3.	Başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre BFOA süstitüenti içeren Pc komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri .	63
Tablo 4.4.	BFOA süstitüenti içeren CoPc (2e) ve substituent içermeyen CoPc (2f) nin redoks olayları için yarı-pik potansiyelleri	65
Tablo 4.5.	3a-3d komplekslerinin yüzey redoks özellikleri, elektrokatalitik özellikleri ve 4.1.2'deki pentaeritritol köprülü dinükleer kobalt ftalosiyanin kompleksleri (1a ve 1c) ve Pt ile karşılaştırma	81
Tablo 4.6.	4a-4c nolu komplekslerin yüzey redoks özellikleri, elektrokatalitik özellikleri ve 4.1.2'deki pentaeritritol köprülü dinükleer kobalt ftalosiyanin kompleksleri (1a ve 1c) ile karşılaştırma	99

Ftalosiyenin Komplekslerinin Oksijen İndirgenmesindeki Elektrokatalitik Aktivitelerinin Yakıt Pillerinde Uygulanabilirlik Yönünden İncelenmesi

ÖZET

Oksijenin indirgenmesi hem biyolojik olarak hem de endüstriyel olarak çok önemli bir reaksiyondur. Katalizör kullanarak oksijenin indirgenmesi yakıt pillerindeki katodik reaksiyon için bir model olarak ele alınmaktadır. Etkin enerji üretimi için, reaksiyon düşük potansiyelde gerçekleşmelidir. Reaksiyonun tamamlanması ve 4 elektronlu bir aktarım mekanizması üzerinden doğrudan suyun oluşması arzu edilmektedir. Ancak bir çok durumda, oksijen önce iki elektronlu bir olay üzerinden hidrojen peroksit indirgenir, daha sonra peroksit iki elektronlu diğer bir olay ile suya indirgenir.

Yakıt pillerinde platin oksijenin suya indirgenmesini elektrokimyasal olarak katalizler. Ancak, platin çok pahalı bir metal olduğundan alternatifleri bulunmalıdır. Bu nedenle, katalizör olarak çeşitli makrosiklik bileşikler ve elektrot materyallerini kullanmak suretiyle oksijenin indirgenmesi büyük ilgi çekmektedir. Metal ftalosiyenler (MPc) ve metal porfirazinler (MPz) gibi N_4 metal şelatları, ikili donör π -akseptör fonksiyonları nedeniyle çok değerli alternatif yakıt pili elektrokatalizörleri olarak değerlendirilmektedir. Metal ftalosiyenler, termal ve kimyasal olarak metal porfirazinselere nazaran daha kararlı olduklarından daha fazla ilgi görmektedir. Metal ftalosiyenlerin katalitik verimliliği; merkezi metal, ligandlar ve destek elektrot materyali gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

Bu projede, farklı metal merkezleri içeren çeşitli ftalosiyen komplekslerinin oksijene karşı elektrokatalitik aktiflikleri detaylı bir şekilde araştırıldı. Bu maddelerin elektrokatalitik aktifliklerini araştırmak amacıyla, ilk aşamada dönüşümlü voltametri ve destekleyici tekniklerle çözeltideki temel elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri belirlendi. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara bağlı olarak ikinci aşamada, komplekslerin yüzey-adsorpsiyon elektrokimyasal davranışları ve kompleksler tarafından katalizlenen oksijen indirgenme reaksiyonları ftalosiyen-modifiye elektrotlar ile dönüşümlü, dönen halka elektrot ve dönen halka-disk elektrot voltametri tekniklerini kullanarak sırasıyla oksijensiz ve oksijenli ortamlarda araştırıldı. Son aşamada, katalitik oksijen indirgenmesinde ve dolayısıyla yakıt pili uygulamalarında etkin olarak kullanılabilecek uygun elektrokatalitik sistemleri ve

elektrot materyallerini belirlemek amacıyla, farklı ölçümlerden elde edilen tüm sonuçlar birlikte değerlendirildi.

Temel elektrokimyasal ve elektrokatalitik ölçümler, kobalt ve demir gibi redoks aktif metal merkezi içeren ftalosyanin komplekslerinin ve özellikle yüzyüze iki redoks aktif metal merkezi içeren dinükleer top tipi ftalosiyenin komplekslerinin oksijen indirgenmesinde yüksek katalitik aktifliğe sahip olduklarını ve yakıt pillerinde muhtemel katot katalizörü olarak kullanılabilirliklerini göstermiştir. Komplekslerin substituent çevresi de, elektrokatalitik aktifliklerini önemli derecede değiştirmektedir. Ayrıca, bazı kompleksler için metanol varlığında gerçekleştirilen çalışmalar, sözkonusu katalizörlerin platine kıyasla yüksek metanol toleransına sahip olduklarını ve bu nedenle doğrudan metanol yakıt pillerinde de platine alternatif olarak kullanılabilirliklerini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyenin, Elektrokataliz, Oksijen, Yakıt Pili

Investigation of Electrocatalytic Activity of Phthalocyanine Complexes in Oxygen Reduction in Terms of Applicability in Fuel Cells

ABSTRACT

Oxygen reduction is a very important reaction, both biologically and industrially. Electrochemical reduction of oxygen using catalysts has been regarded as a model for the cathode reaction in fuel cells. The reaction should occur at a low potential for efficient energy production. It is desirable that the reaction goes to completion and forms water directly via a four electron transfer mechanism. However, in most cases, oxygen gets reduced to hydrogen peroxide via a two electron process at first, and then the peroxide is further reduced to water via another two electron process.

Platinum catalyses the reduction of oxygen to water electrochemically in fuel cells. It is however an expensive metal hence substitutes have to be found. So, there has been a great interest in the electrocatalytic reduction of oxygen using various macrocycles and electrode materials. N_4 metal chelates such as metallophthalocyanines (MPcs) and metalloporphyrines (MPzs) have been evaluated as precious fuel cell alternative electrocatalysts, owing to their dual donor π -acceptor function. Since Mpcs are more thermally and chemically stable compared to MPzs, they have attracted greater attention as alternative electrocatalyst for oxygen reduction. The catalytic performance of MPc complexes depends on various factors i.e., the central metal, ligands and supporting electrode material.

In this project, the catalytic activities of various phthalocyanine complexes, carrying different metal centers, towards oxygen reduction were studied in detail. With the aim of investigating their electrocatalytic activities, at the first stage, electrochemical and spectroelectrochemical properties of the complexes in solution were determined by cyclic voltammetry and supporting techniques. With the view of these data, at the second stage, surface-adsorbed electrochemical behaviours of the complexes and oxygen reduction reactions catalyzed by the complexes were examined with phthalocyanine-modified electrodes by cyclic voltammetry, rotating ring electrode voltammetry and rotating ring-disk electrode voltammetry, in the absence and in the presence of oxygen respectively. At the last stage, with the aim of determining suitable electrocatalytic systems and electrode materials that can be

used effectively for catalytic oxygen reduction, and thus in fuel cell applications, all the results obtained from different measurements will be evaluated together.

Basic electrochemical and electrocatalytic measurements indicated that phthalocyanine complexes involving redox-active metal centers such as cobalt and iron, especially dinuclear ball-type ones involving two cofacial redox-active metal centers, have high catalytic activity towards oxygen reduction, and thus they can be used as possible cathode catalyst in fuel cells. Substituent environment of the complexes also varied their electrocatalytic activities considerably. In addition, the studies performed in the presence of methanol for some complexes suggested that they have high methanol tolerance compared to platinum, and thus can be used as alternative to platinum in direct methanol fuel cells.

Keywords: Phthalocyanine, Electrocatalysis, Oxygen, Fuel cell

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Projenin Vizyonu

Günümüzde sürdürülebilir enerji için alternatif, yenilenebilir ve temiz enerji kaynaklarının kullanımına yönelik çalışmalar hız kazanmıştır (Kaygusuz, 2002; Veziroğlu, 2000). Türkiye, güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidroenerji ve jeotermal enerji gibi alternatif enerji kaynaklarına sahip bir ülkedir. Bu kaynaklardan elde edilen enerji, elektrik enerjisine veya depolanabilme olanağına sahip hidrojen enerjisine çevrilerek kullanılabilir (Kaygusuz, 2002; Oğulata, 2003). Son yıllarda hidrojen üretimi, depolanması, taşınması ve sanayide ve günlük hayatta kullanımı hızla gelişmektedir. Hidrojen enerjisi üstün özellikleri sebebiyle bir enerji sisteminin sahip olması gereken bütün kriterleri sağlamaktadır. Hidrojen çok verimli ve temiz bir yakıttır. Fosil yakıtların sebep olduğu çevresel sorunlara neden olmaz. Hidrojen dünyada en çok bulunan element olmasına rağmen elementel halde bulunmamaktadır. Bu nedenle hidrojen su, biyokütle veya fosil yakıtlardan üretilmelidir. Günümüzde sanayide kullanılan hidrojen fosil yakıtlardan veya elektrik enerjisi kullanılarak suyun elektrolizinden elde edilmektedir. Hidrojen su ve güneş enerjisi kullanılarak üretildiğinde, temiz ve yenilenebilir olan birincil ve ikincil enerji kaynakları kullanılmış olur. Bu yöntemle elde edilen hidrojen enerji sistemi, alternatif enerji kriterlerine sahip olur. Böyle bir sistemde güneş enerjisi uygun sistemlerle elektrik enerjisine çevrilerek elektrolizde kullanılabilir veya doğrudan kimyasal enerjiye yani hidrojene çevrilebilir. (Kaygusuz, 2002; Momirlan, 1999; Oğulata, 2003). Hidrojenden elektrik ise yakıt pilleri sayesinde elde edilmektedir.

Katalizör kullanılarak oksijenin indirgenmesi, yakıt pillerindeki katot reaksiyonu için bir model teşkil etmektedir. Bu nedenle, yakıt pilleriyle bağlantılı bilimsel çalışmaların önemli bir bölümü, oksijenin katodik indirgenmesinde platin ile birlikte veya platine alternatif olarak kullanılabilecek verimli, aktif ve ucuz elektrot sistemlerinin ve elektrokatalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Uygun sistemlerin geliştirilmesi amacıyla değişik inorganik ve organometalik komplekslerin elektrokatalizör olarak kullanılabilirliği yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalar ftalosiyanın bileşiklerinin de sahip oldukları çoklu ve tersinir elektron aktarım özellikleri sebebiyle bu amaç için uygun olabileceğini işaret etmektedir. Ftalosiyanın yakıt pillerinde elektrokatalizör olarak kullanılabilirliğinin değerlendirilmesine yönelik çalışmalar oldukça yenidir. Konu ile ilgili çalışmalar yurtdışı kaynaklı olup, bu proje çalışmasının başladığı 2008 yılı dikkate

alındığında, belirtilen tarihe kadar ülkemizde bu konuda yapılmış kapsamlı ve uluslar arası yayın olmuş bir çalışma da mevcut değildir. Bu nedenle sözkonusu komplekslerin katalitik özelliklerinin incelenmesi ve teknolojik kullanım açısından yakıt pillerinde uygulanabilirliğine yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesi ülkemiz açısından büyük önem taşımaktadır. Bu projenin en önemli vizyonu bu boşluğu doldurmak, ftalosiyaninlerle ve yakıt pilleriyle ilgili olarak ülkemizde bu konuda çalışabilecek kişilerin dikkatini konu üzerine çekmektir. Ülkemizde TÜBİTAK başta olmak üzere çeşitli kurumların işbirliğiyle genel olarak yakıt pilleriyle ilgili çalışmalar bir süre önce başlatılmış ve devam etmektedir. Konuyla ilgili çalışmaların büyük bir hızla değişik açılardan ele alınması ve bu konuda ülkemizde sahip olunan bilgi ve tecrübe birikiminin artırılması gerekmektedir.

1.2. Projenin Amacı

Ftalosiyanin bileşikleri ülkemizde değişik üniversitelerde grubumuz da dahil olmak üzere bir çok grup tarafından yoğun bir şekilde sentezlenen ve sentezinde önemli derecede araştırma bütçesi kullanılan bir madde grubudur. Grubumuz ftalosiyanin türü komplekslerin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaya yönelik çeşitli (elektrokimyasal, elektrokromik, elektriksel ve gaz sensör) özelliklerinin belirlenmesi üzerine çalışmaktadır. Bu projenin amacı, grubumuzca sentezlenen ve teknolojik alanda kullanılabilme özelliği yüksek olan ftalosiyanin bileşiklerini uygulamaya yönelik çalışmalarda kullanmak suretiyle araştırma kaynaklarımızı uygulamaya da yönelik olarak daha verimli bir şekilde kullanmak ve bu şekilde özellikle ülkemizin bilimsel ve teknolojik araştırma gücüne katkı sağlamaktır. Projeye konu olan ftalosiyanin bileşiklerinin yakıt pilleri ile ilgili teknolojik alanda kullanılabilme potansiyeline sahip oldukları ve buna rağmen ülkemizde bu konuda ftalosiyaninleri içine alan kapsamlı bir araştırma veya projenin henüz gerçekleştirilmediği göz önünde bulundurulduğunda; oksijenin indirgenmesi üzerine uygun ftalosiyanin kompleksleriyle değerlendirilebilir olumlu bir katalitik etki yapmak başarılabildiği takdir de, özellikle ülkemizde konu ile ilgili olarak ileride yapılacak yakıt pillerinde kullanılabilir verimli, kararlı ve ucuz elektrot materyallerinin ve elektrokatalitik sistemlerin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalara da katkı sağlanacağı öngörülmüştür.

1.3. Projenin Konusu ve Kapsamı

Günümüzde yüksek verimli, ucuz ve çevre dostu olan, alternatif enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç göz önünde bulundurulduğunda; yakıt pilleri, hem çalışma prensibi açısından hem de uygulamaları açısından alternatif yakıt sistemi olarak ilk akla gelen seçenekler arasındadır (Barbir, 2005; Blomen, 1993; Kordesch, 1996). Ancak, bünyesinde kullanılan elektrolitin cinsine bağlı olarak çok çeşitli yakıt pilleri mevcuttur. Son yıllarda Polimer Elektrolit Zarlı Yakıt Pilleri (PEMFC), kimyasal enerjiyi verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürürken kullanımları esnasında çevreye zararlı gaz atığı (azot oksitleri ve karbonmonoksit gibi) bırakmadıkları için, yakın gelecekte petrol eksikliğinden ve çevre kirliliğinden kaynaklanabilecek problemlere en makul çözüm olarak öne çıkmaktadırlar. PEMFC'ler yakıt olarak genellikle nemlendirilmiş gazları, hidrojen ve oksijeni (ya da havayı) kullanırlar. Ancak, hidrojenin depolanması basınçlı tankların veya metal hidrürlerin kullanımını gerektirmektedir. Bu durum spesifik ve hacimsel enerji yoğunluğunu önemli derecede azaltmaktadır. Halbuki yakıt pillerinin boyutlarının küçültülmesi de oldukça önemlidir. Bu nedenle, yakıt olarak sıvı alkoller de önplana çıkmış ve verimlilikleri hidrojen/hava yakıt pillerine göre daha düşük olmasına rağmen doğrudan metanol yakıt pilleri (DMFC) de alternatif bir seçenek olarak önem kazanmaya başlamıştır (Barbir, 2005; Blomen, 1993; Kordesch, 1996). Ayrıca, yüksek güç yoğunluğu ve kolay şarj edilebilmesi nedeniyle, DMFC üzerine çalışmalar hız kazanmıştır. DMFC'lerde temel sorunlar katalizörlerin metanol tarafından zehirlenmesi, yavaş reaksiyon kinetiği ve anotta karbondioksit oluşumudur. Oksijenin katalizör kullanılarak indirgenmesi bu tür yakıt pillerinde yakıt pillerinde gerçekleşen katot reaksiyonu için bir model teşkil etmektedir. Konu bu yönüyle büyük bir önem taşıdığından, çeşitli maddelerin oksijen indirgenme reaksiyonu üzerindeki elektrokatalitik etkisi bilim çevrelerinin büyük ilgisini çekmektedir ve yakıt pilleriyle bağlantılı bilimsel çalışmaların önemli bir bölümü, PEMFC ve DMFC'lere yönelik olarak oksijenin katodik indirgenmesinde platin ile birlikte veya veya platine alternatif olarak onun yerine kullanılabilecek verimli, aktif ve ucuz elektrot sistemlerinin ve elektrokatalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Yapılan çalışmalar ftalosiyanın türevlerinin sahip oldukları çoklu ve tersinir elektron aktarım özellikleri sebebiyle bu amaç için uygun olabileceğini göstermektedir (Baranton, 2005; Jiang, 2000; Keizer, 2003; Lu, 2007; Sehletho, 2006). Ftalosiyanın komplekslerinin, 4 elektronun aktarıldığı bir redoks işlemiyle oksijeni doğrudan suya indirgeme kapasitesine sahip olabilmeleri bu maddelere oksijenin

elektrokatalitik indirgenmesi konusunda çok büyük bir önem kazandırmaktadır. Özellikle çok elektronlu redoks reaksiyonu verebilen elektroaktif metal merkezleri içeren ve elektron çekici süstitüentler taşıyan ftalosiyanın komplekslerinin ve dimerik türlerin oksijenin indirgenmesinde olumlu elektrokatalitik etki gösterebilecekleri öngörülmektedir. Mevcut durumda, ftalosiyanın komplekslerini de katalizör olarak içine alan ve oksijenin indirgenme reaksiyonunun incelendiği yurt dışı çalışmalar iki alana yoğunlaşmış durumdadır. İlk olarak, platin temelli soy metal katalizörler ısı aktivasyona ve kimyasal işlemlere maruz bırakılarak alaşım haline getirilip kullanılmıştır (Baranton, 2006; Bouwkamp-Wijnoltz, 1998; Contamin, 1999; Paulus, 2001). Bu yaklaşımda birçok geçiş metali platine ilave edilerek kullanılmış ve bu yolla elektrokatalitik aktiflik ile kimyasal kararlılık arttırılmaya çalışılırken, aynı zamanda kullanılan platin miktarı azaltıldığı için maliyetin düşürülmesi amaçlanmıştır. Diğer bir yaklaşımda ise makrosiklik bileşiklerin soy olmayan metal kompleksleri (TMMC) (daha çok ftalosiyanın ve porfirazin metal kompleksleri) aktif karbon ile karıştırılarak katalizör olarak kullanılmış ve olumlu sonuçlara ulaşılmaya çalışılmıştır. İkinci yaklaşım kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar göstermiştir ki, TMMC'lerin elektrokatalitik aktiflikleri ftalosiyanın ligandının yapısına, liganda bağlı süstitüent grupların elektron itici veya çekici özelliklerine ve özellikle merkezde yer alan metal iyonuna bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir (Agboola, 2006; Hesse, 1999; Matlaba, 2002; Obirai, 2005). Son zamanlarda yapılan bazı çalışmalarda, özellikle ftalosiyanın metal komplekslerinin metanole karşı tolerans gösteren (yani anot bölgesinde yakıt olarak kullanılmasına rağmen katot bölgesine geçişi kaçınılmaz olan metanolden etkilenmeyen) katodik katalizörlerin geliştirilmesinde çok olumlu sonuçlar verdiği bilinmektedir Baranton, 2005; Jiang, 2000; Sehletho, 2006; Van der Putten, 1987).

Bu proje kapsamındaki çalışmalar planlanırken, daha önce konu ile ilgili olarak yapılan çalışmalar ve söz konusu çalışmaların odaklandığı alanlar dikkatle incelenmiş ve proje çalışmaları daha çok PEMFC ve DMFC uygulamalarıyla ilgili pratik sonuçlar elde edebilmeye yönelik olarak gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Literatürde konu ile ilgili olarak yer alan çalışmalar incelendiğinde, oksijenin elektrokatalitik indirgenmesiyle ilişkili olarak; özellikle redoks aktif özellik gösteren Fe(II) ve Co(II) gibi metal merkezleri içeren bileşiklerle, monomerik türlere nazaran dimerik türlerle ve periferik pozisyonda elektron çekici gruplar taşıyan bileşiklerle daha olumlu sonuçlara ulaşılacağı ve kullanılan değişik katalizör gruplarının (Pt, C, Pt-C, Pt-Pc, C-Pc, Pt-C-Pc ve benzeri) belli avantaj ve dezavantajlarının söz konusu olabileceği öngörülmüştür. Örneğin Pt temelli katalizörler metanol ve karbondioksit tarafından zehirlenerek deaktivasyona uğratılmaktadır. Soy olmayan metal-

makrosiklik kompleks esaslı katalizörler ise maliyeti düşürmekle birlikte daha düşük elektrokatalitik aktiflik göstermektedirler. Yakıt pillerinde genellikle zarın her iki tarafında katalizör olarak platin kullanıldığından bu maliyeti arttırmaktadır. Yakıt pillerindeki maliyetin düşürülmesi ve dolayısıyla kullanılabilirliklerinin yaygınlaştırılması önündeki en büyük engel (özellikle DMFC için), her iki elektrot için de geçerli olan katalitik problemlerdir. Hem anottaki oksidasyon hem de katottaki oksijen indirgenme reaksiyonları yüksek aşırı gerilimler gerektirmektedir. Bu nedenle, oksijenin katalizör kullanılarak elektrokimyasal indirgenmesinde, platin esaslı pahalı katalizörleri nispeten daha ucuz olan karbon ve elektrokatalitik etkiyi artırma potansiyeli yüksek olan uygun ftalosiyanın kompleksleri gibi malzemelerle modifiye etmek suretiyle, maliyeti düşürebilecek katalizör sistemlerinin kapsamlı bir şekilde araştırılması gereği öngörülmüştür. Bu bağlamda, ilk olarak literatür bilgisi dahilinde amaca yönelik sonuçlar vereceği öngörülen ve grubumuzca daha önce sentezlenmiş çeşitli ftalosiyanın kompleksleri ile çalışmalara başlanmış ve bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara dayanarak proje süresince daha etkin sonuçlar elde edilebilecek hedefe yönelik yeni ftalosiyanın kompleksleri de sentezlenmiş ve spektroskopik karakterizasyonları gerçekleştirildikten sonra elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir. Katalizör olarak etkin bir şekilde kullanılabilecek kompleksleri belirlemek amacıyla, ilk olarak komplekslerin temel elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiş ve daha sonra da uygun özellik göstereceği düşünülen komplekslerin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiflikleri ve metanol toleransları nasyon ve aktif karbon gibi elektrot destek maddeleri de kullanmak suretiyle modifiye edilmiş dönen disk ve dönen halka-disk elektrotlar kullanmak suretiyle ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Kullanılan modifiye elektrotlar ve elektrolit ortamı, PEMFC ve DMFC uygulamalarıyla ilgili pratik sonuçlar elde edebilmek amacıyla söz konusu yakıt pili çalışma ortamlarına benzeyecek şekilde tasarlanmıştır.

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Yakıt Pilleri

Bütün dünyada, güç üretimi, ısınma ve ulaşım amaçları için kullanılan fosil yakıtlar, çevreye verdiği zararlar bilindiği halde halen enerji üretiminin önemli bir bölümünü teşkil etmektedir. Daha verimli çalışan santraller ve daha az karbondioksit üreten otomobillere rağmen atmosferdeki CO₂ oranı, diğer zararlı sera gazları ve partiküler madde oranı giderek artmakta ve dünyanın sıcaklık ortalamasının yükselmesine neden olmaktadır. Temiz, çevreye zarar vermeyen ve yüksek verimle enerji üreten teknolojilere acil ihtiyaç duyulmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, gerek bilinen fosil yakıtların yerini bir ölçüde tutabilmesi, gerekse üretim ve kullanım esnasında çevre dostu olmasından dolayı önem kazanmıştır. Bu konuda üzerinde en çok durulan kaynak hidrojen enerjisidir. Hidrojeni etkin şekilde kullanarak enerji üretmeyi sağlayacak olan teknoloji de yakıt pili teknolojisidir.

Yakıt pilleri; yakıtın (hidrojen, LPG, doğalgaz, metanol vb.) kimyasal enerjisini % 80'lere kadar ulaşabilen yüksek verimle elektrik enerjisine dönüştüren temiz, sessiz ve çevreye zarar vermeyen enerji dönüşüm teknolojileri veya elektrokimyasal makinalardır (Kordes, 1996). Düşük çevresel kirlilik oranı, yüksek enerji üretim verimi, farklı yakıtlarla çalışabilme (hidrojen, doğal gaz, LPG, metanol, nafta vb.) özelliği, modüler yapısı, montaj süresinin kısalığı, çok yüksek miktarda soğutma suyu gerektirmemesi, gürültü problemi yaratmaması ve geleceğe yönelik gelişme potansiyeli nedeniyle konvansiyonel güç üretim sistemlerine alternatif oluşturmaktadır.

1839 yılında Sir William Grove tarafından bulunan ve yaklaşık olarak 120 yıl ilgi görmeden kalan yakıt pilleri ilk olarak NASA' nın uzay programında Apollo, Gemini ve Space Shuttle uzay gemilerinde kullanılmıştır. Uzay mekiklerinde elektrik ve su ihtiyacını karşılamak üzere günümüzde de halen kullanılmaktadır. Gün geçtikçe de artan kullanım alanlarına sahiptir (Kordes, 1996).

Kullanılan elektrolit tipleri, çalışma sıcaklığı, doğrudan veya dolaylı sistem kullanma ve özellikle kullanılan yakıt türü gibi değişkenler nedeniyle Proton Değişim Zarlı Yakıt Pili (Proton Exchange Membrane Fuel Cell - PEMFC), Alkali Yakıt Pili (Alkaline Fuel Cell - AFC), Fosforik Asit Yakıt Pili (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC), Erimiş Karbonat Yakıt Pili (Molten Carbonate Fuel Cell - MCFC), Katı Oksit Yakıt Pili (Solid Oxide Fuel Cell -

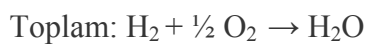
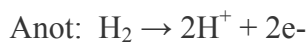
SOFC) ve Doğrudan Metanol Yakıt Pili (Direct Metanol Fuel Cell - DMFC) gibi değişik yakıt pili sistemleri mevcuttur.

PEM yakıt pillerinin otomotiv sektöründe kullanımını sağlayan önemli avantajları vardır. Bu avantajlar; küçük boyutta uygulanabilirlikleri, düşük sıcaklıklarda çalışmalarına rağmen bu sıcaklıklardan kolayca yüksek güç üretimine geçebilmeleridir. Bunların yanında, yüksek verimde çalışmaları, % 40-50 seviyesinde maksimum teorik voltaj üretebilmeleri ve güç ihtiyacındaki değişikliklere hızlı cevap verebilmeleri de PEM yakıt pillerini tercih edilir konuma getirmektedir. Yenilenebilir temiz enerji kaynakları arasında hidrojen; içten yanmalı motorlarda kullanım kolaylığı, hem doğrudan hem de dolaylı yoldan enerji üretiminde kullanılabilmesi nedeniyle ve birçok farklı enerji kaynağından üretilmesi gibi avantajları nedeniyle en tercih edilir yakıt durumunda görülmektedir. PEM yakıt pillerinde hidrojen kullanımı da bu yakıt pilini öne çıkaran sebepler arasındadır.

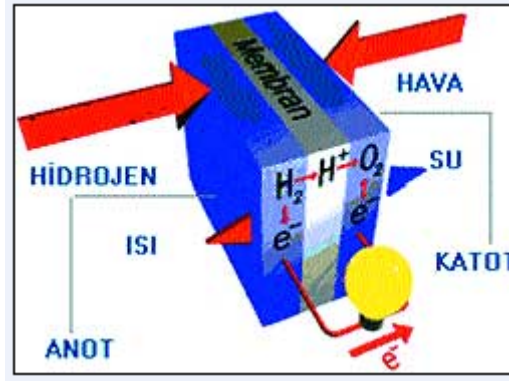
Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri (DMFC) metanolü yakıt ve oksijeni ise oksitleyici olarak kullanarak çalışan bir yakıt pilidir. Metanol oda sıcaklığında ve ortam basıncında sıvı olması ve kükürt içermemesi nedeniyle yakıt pilleri için ideal bir yakıttır. Metanolün yapısında bulundurduğu hacimsel hidrojen yoğunluğu bu yakıt pili çeşidini taşınabilir elektronik cihazlar ve taşıt uygulamaları için çekici hale getirmektedir.

2.1.1. Proton Değişim Zarlı Yakıt Pilleri (PEMFC)

Proton değişim zarlı veya polimer elektrolit zarlı yakıt pilleri olarak adlandırılan PEM yakıt pillerinin temel yapısı Şekil 2.1 de gösterilmektedir. PEM yakıt pillerinde elektrotlar karbon yapılı olup, kullanılan elektrolit ise ince bir polimer zardır. Bu zar, poliperflorosulfonik asit veya Nafion dur. Bu ince polimer tabakadan protonlar kolayca diğer tarafa geçebilirken, elektronların geçişi mümkün değildir. Hidrojen anot üzerine akarken, elektrot yüzeyinde hidrojen proton ve elektronlarına ayrılır. Oluşan hidrojen iyonları ince zardan katoda doğru ilerlerken, geçişi engellenen elektronlar dış devrede elektrik akımı oluştururlar. Havadan sağlanan oksijen, katot üzerinde hidrojen iyonları ve dış devreden gelen elektronlar ile birleşerek suyun oluşmasını sağlar (Barbir, 2005).



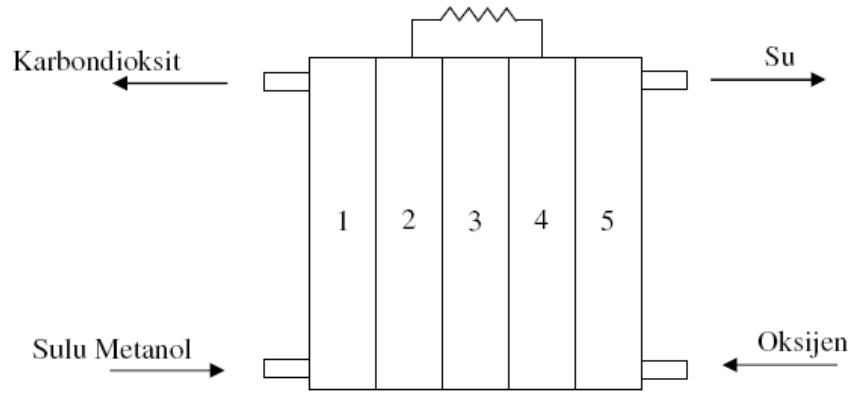
Günümüzde 50 kW'lık güç üreten PEM yakıt pilleri piyasada satılmakta olup, 250 kW'a kadar güç üretimi yapan yakıt pilleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Evsel yakıt pilleri enerji üretim cihazları içerisinde de en yaygın pil tipi, yüksek güç yoğunluğu nedeni ile PEM yakıt pilidir. Sessiz çalışan yakıt pilleri, evlerde veya apartmanlarda ısıtma ve elektrik ihtiyacını sağlamak için kullanılabilecek bir alternatiftir. Bu tipte kullanılabilecek yakıt pilleri, propan ve doğal gazdan üretimi sağlayarak elektrik üretmekte ve oluşan ısı geri kazanılarak ısıtma sistemlerinde kullanılmaktadır. 3-5 kW'lık yakıt pilleri evsel tüketim için uygundur. Amerikan hükümeti hidrojenli yakıt pili uygulamaları için konutlarda 1000\$/kW vergi indirimi uygulamaktadır. Bu teknolojinin geniş bir kullanım alanına sahip olabilmesi için, birkaç engelleyici özelliği üzerinde çalışmalar sürmektedir. Bu özelliklerin başında katalizör ve zar malzemelerinin pahalılığından kaynaklanan yüksek maliyet gelmektedir.



Şekil 2.1. PEM Yakıt Pili Temel Yapısı

2.1.2. Doğrudan Metanol Yakıt Pilleri (DMFC)

DMFC'de anot tarafında doğrudan beslenen metanol-su karışımı ile katot tarafından beslenen oksijen, anot üzerinde elektrokimyasal bir reaksiyon meydana getirmekte ve ürün olarak metanolün parçalanması sonucunda protonlar, elektronlar ve karbondioksit meydana gelmektedir. Oluşan protonlar diğer ürünlerden ayrılarak, seçiciliğe sahip polimer elektrolit zardan geçerek katoda geçmekte ve katot üzerinde beslenen oksijen ile reaksiyona girerek su oluşumunu sağlamaktadır. Bu reaksiyonlar sonucu meydana gelen elektronlar, iletken tel ile oluşturulan dış devre geriliminin oluşmasını sağlar ve elektrik üretimine imkan verir. DMFC'ler oldukça basit yapıli sistemlerdir. Şekil 2.2'de bu basit sistem şematik olarak gösterilmektedir. Tablo 2.1' de ise bu bölümlerin fonksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Doğrudan Metanol Yakıt Pili Sistemi

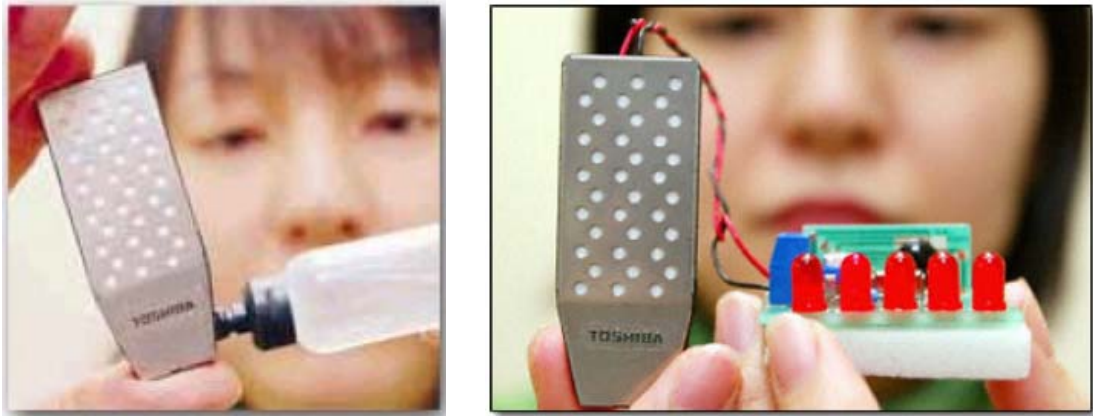
Tablo 2.1. Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin Bölümleri

Doğrudan Metanol Yakıt Pilinin Bölümleri					
	1	2	3	4	5
BÖLÜM	Anot Hücresel Duvarı	Anot Akım Dağıtıcısı	Mebran Elektrot Grubu (MEG)	Katot Akım Dağıtıcısı	Katot Hücresel Duvarı
GÖREVİ	Yakıtın MEG üzerinde iyi bir şekilde	Hidrojen elektronlarını aktarmak	Hidrojen protonlarının katot tarafına geçişini sağlamak	Hidrojen elektronlarını aktarmak	Oksitleyicinin MEG üzerinde iyi bir şekilde dağılması

DMFC için çalışma sıcaklığı 50-120 °C'dir. Bu düşük sıcaklık aralığı, metanolün depolanma kolaylığı ve sıvı yakıt beslemesinin doğrudan uygulanması DMFC'yi düşük ve orta dereceli güç uygulamalarında avantajlı kılmaktadır. Dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve el kameralarının çalışma özellikleri dikkate alındığında; çalışma sıcaklığı, yakıt imkanı ve hızlı cevap verme özellikleri önemli değişkenlerdir. Bugün bu kriterleri taşıyan yakıt pili, DMFC'dir. Bu teknoloji oldukça yeni olduğundan yüksek güç sistemleri olan taşıt, jeneratör, sabit güç üretim sistemi gibi uygulama alanlarındaki çalışmalar büyük bir hızla devam etmektedir (Kordesch, 1996). Japon elektrolit devi Toshiba dünyanın ilk en küçük Doğrudan Metanol Yakıt Pilini geliştirdi. MP3 çalar ve telsiz kulaklıklar gibi elektronik aletler için geliştirilen 5

cm boyundaki pil, metanol yakıt kartuşu ile birlikte şirketin Tokyo'daki merkezinde basına tanıtılmıştır. Şekil 2.3'te gösterilen, eni 2.2 cm, kalınlığı 4.5 mm boyutlarında olan 8.5 gram ağırlığındaki DMFC, 2 santilitre metanol ile 20 saat süreyle 100 mW güç sağlamaktadır.

İlk olarak dizüstü bilgisayarlar için tasarlanan yakıt hücreleri günümüzde cep telefonlarının da yakıt ihtiyacını karşılayacak kadar minimize edilmiş durumdadır. Günümüz pilleriyle en fazla 4-5 gün dayanan cep telefonu, yakıt pilleri teknolojisinin piyasaya çıkmasıyla beraber 1 ay şarj edilmeden kullanılabilecek hale gelecektir. Ayrıca şu anda ortalama 3-4 saatlik batarya süreleri ile kullanılabilen dizüstü bilgisayarlar da 2-3 gün kesintisiz olarak hizmet sunabilecek duruma gelecektir. Cep telefonu ve dizüstü bilgisayarlar için düşünülen yakıt hücreleri tipleri metanol yakıt pilleri ile tasarlanmaktadır (Kordesch, 1996). Yakıt pilleri otobüs, kamyon, otomobil ve her türlü taşıt için yakıt görevi yapabilecek özelliklere sahiptir. Günümüzde taşıt emisyonlarının çevre kirliliği üzerindeki etkileri düşünüldüğünde, yakıt pili ile çalışan araçlar çok yakın bir gelecekte çevre dostu ve karlı bir seçim olacaktır.

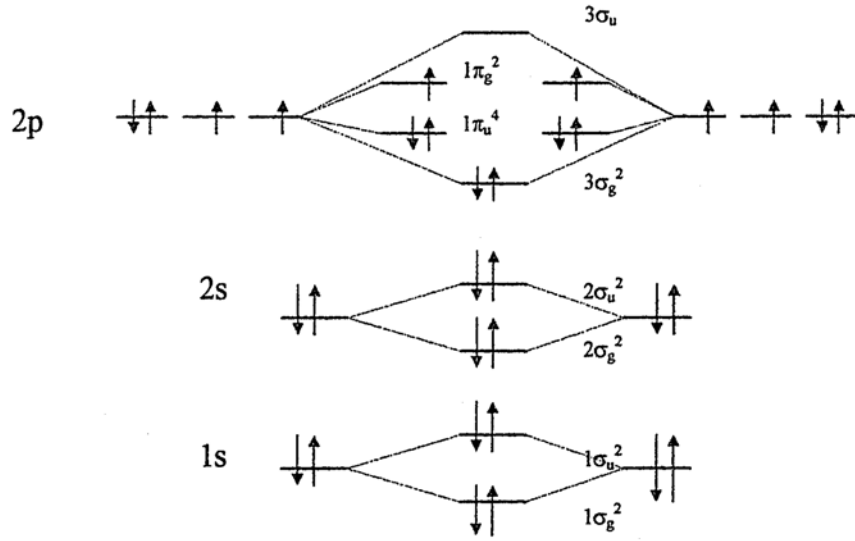


Şekil 2.3. MP3 Çalar ve Telsiz Kulaklıklar gibi Elektronik Aletler İçin Geliştirilmiş DMFC

2.2. Elektrokimyasal Oksijen İndirgenmesi ve Yakıt Pilleri

Oksijen (O_2), her biri $1s^2 2s^2 2p^4$ elektronik konfigürasyonuna sahip olan iki oksijen atomunun bir araya gelmesiyle oluşmuş iki atomlu bir moleküldür. Moleküler Orbital Teorisine göre, sözkonusu iki oksijen atomunun etkileşimi sonucu $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$ moleküler orbital konfigürasyonuna sahip olan oksijen molekülü oluşur. Şekil 2.4'te O_2 molekülünün temel haldeki moleküler orbital diyagramı gösterilmektedir. Temel halde O_2 ,

$1\pi_g$ antibağ orbitalinde çiftleşmemiş 2 elektrona, $3\sigma_g$ ve $1\pi_u$ orbitallerinde de 6 elektrona sahiptir ve bağ derecesi de 2 dir. Oksijen molekülü 2 elektron alarak indirgendiğinde bu elektronlar $1\pi_g$ antibağ orbitaline girerler ve bağ derecesi 1'e düşer. İki'den fazla sayıda elektron kazanıldığında ise bağ kırılması gerçekleşir. Termodinamik açıdan oksijenin 4 elektronlu indirgenmesi ekzotermik bir olaydır ve standart indirgenme potansiyeli normal hidrojen elektroda göre +0.40 V tur. Ancak oksijenin 1 elektron alma eğilimi oldukça düşüktür ve bu nedenle ilk elektron aktarım adımı yavaş olarak gerçekleşir, yani hız belirleyen basamaktır.

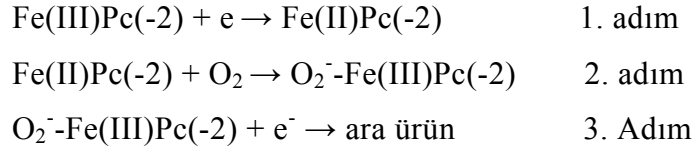


Şekil 2.4. O₂ Molekülünün Temel Haldeki Moleküler Orbital Diyagramı.

Oksijenin elektrokimyasal olarak indirgenmesi PEM yakıt pillerindeki katodik reaksiyon için bir model teşkil ettiğinden literatürde çok büyük ilgiyle araştırılan bir konudur (Baranton; 2005; Baranton, Contamin; 1999; 2006; Paulus, 2001; Zagal, 1980; Zagal, 1992). Yakıt pillerinde yaşanan en önemli problem, oksijen indirgenmesinde platin yerine kullanılabilecek etkinliği yüksek ve ucuz bir elektrokatalizörün bulunamamasıdır. Bu nedenle, oksijeni yeterince pozitif bir potansiyelde düşük aşırı gerilimle indirgeyebilecek platine alternatif bir katalizörün geliştirilmesi amacıyla yoğun araştırmalar gerçekleştirilmektedir.

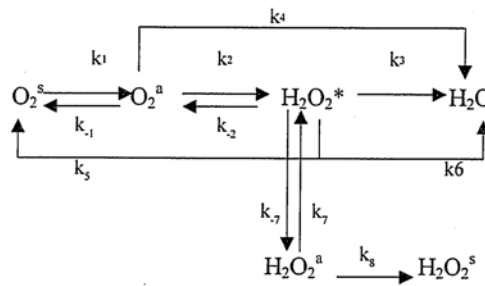
Oksijen indirgenmesinde yavaş basamak ilk elektron aktarımıdır. Organik çözücülerde geçiş metali komplekslerinin varlığında, $M-O_2^-$ ara ürününün oluşumu nedeniyle oksijen indirgenmesinin birden fazla elektronun aktarımıyla ve dikkate değer derecede düşük negatif potansiyellerde gerçekleştiği fark edilmiştir (Tsang, 1990; Tung, 1991). Zagal ve çalışma arkadaşları demir ftalosiyanın katalizörlüğünde oksijenin sulu ortamdaki indirgenme

mekanizmasını incelemişler ve başlangıç adımı için Fe(III)Pc(-2)/Fe(II)Pc(-2) redoks reaksiyonunu önermişlerdir (Zagal, 1980) :

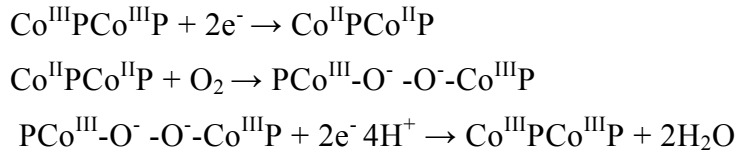


Oksijen indirgenmesine ait polarizasyon eğrisinin düşük ve yüksek aşırı gerilim bölgelerinde gözlenen sırasıyla -40 ve -120 mV değerindeki Tafel eğimleri 2. ve 3. adımların hız belirleyen yavaş basamaklar olduğunu göstermiştir (Zagal, 1980).

Van Den Brink ve arkadaşları da, grafit elektrot üzerinde adsorblanmış demir ve kobalt ftalosiyanın bileşikler katalizörlüğünde oksijen indirgenme mekanizmasını RDE ve RRDE tekniklerini kullanarak incelemişler ve aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir (Van Den Brink, 1983; Van Den Brink, 1984) :



Collman ve grubu, dimerik yapıda ve iki porfirin halkasının yüz yüze pozisyon aldığı metal porfirin komplekslerinin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktifliklerini ilk defa araştırmışlardır. İki porfirin (P) halkasının 4 atomlu köprüler ile yüz yüze getirildiği, grafit elektrot yüzeyine adsorplanmış haldeki dimerik kobalt porfirinlerin oksijen indirgenmesini 4 elektronun aktarıldığı bir mekanizma üzerinden katalizlediği bildirilmiştir. Kobalt metali nikel, paladyum veya bakır ile değiştirildiğinde 2 elektronlu bir mekanizma üzerinden oksijenin hidrojen peroksit indirgenmesi ifade edilmiştir. İki porfirin halkası arasındaki mesafe köprüler değiştirilerek artırıldığında da benzer bir sonuç elde edilmiştir. DeneySEL sonuçları dikkate alan Collman ve arkadaşları, oksijen indirgenmesinde ilk adım olarak kobalt metal merkezlerin indirgenmesi ve ardından μ -superokso kompleksinin ($\text{PCo}^{\text{III}}\text{-O}^-\text{-O}^-\text{-Co}^{\text{III}}\text{P}$) oluştuğu bir mekanizma önermişlerdir (Collmann, 1979; Collmann, 1980; Collmann, 1983; Liu, 1983; Liu, 1985) :



Bu proje çalışmasının başlangıç tarihi itibarıyla, literatürde, dimerik kofesyal porfirinlerin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiflikleri ile ilgili çalışmalar bulunmasına rağmen, benzer yapıda ftalosiyanin kompleksleriyle yapılmış çalışma mevcut değildir. Ftalosiyaninlerle yapılan çalışmalar, istisnaları bulunmakla birlikte oksijen indirgenmesinin genel olarak demir ftalosiyanin katalizörlüğünde 4 elektronlu suya indirgenme, kobalt ftalosiyanin katalizörlüğünde ise 2 elektronlu hidrojen peroksit indirgenme şeklinde gerçekleştiğini ifade etmektedir.

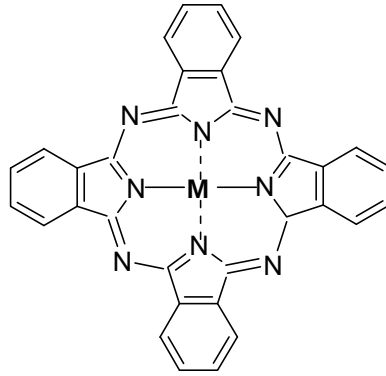
Katodik OİR yakıt pilleri, çinko-hava pilleri ve birçok endüstriyel işlemde teknolojik öneme sahiptir. OİR'nin yavaş kinetiği bu tür aygıtların verimliliklerinde bozulmaya neden olmaktadır. OİR'nin kinetiğini hızlandırmak ve bu tür cihazların verimliliklerini arttırmak için daha etkin katalizörlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Çeşitli bileşimde ve konfigürasyonda elektrokatalizörler geliştirilmiş olmakla birlikte, bu konudaki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Şu anda, karbon destekli platin nano partikülleri ve çeşitli platin alaşımları özellikle PEM yakıt pillerinde en etkin sonuç veren katalizörlerdir. Ancak, platinin az bulunan ve çok pahalı bir metal olması ve platin katalizörlüğündeki OİR'nin yavaş kinetiği ve 300-400 mV değerindeki yüksek aşırı gerilim nedeniyle, soy olmayan değişik metaller ve alaşımları ile makrohalkalı metal kompleksleri temelli katalizörler üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

2.3. Ftalosiyaninler

2.3.1. Ftalosiyaninler Hakkında Genel Bilgi

Ftalosiyanin ilk kez Londra'da Braun ve Tcherniac isimli iki araştırmacı tarafından ftalimid ve asetik anhidritten, o-siyanobenzamid sentezi sırasında yan ürün olarak tesadüfen elde edilmiştir. Ftalosiyaninler, doğada meydana gelmeyen fakat yapısal olarak B₁₂ vitamini, hemoglobin ve klorofil gibi doğal porfirinlere benzeyen bileşiklerdir ve bu nedenle tetrabenzotetraazaporfirin olarak da isimlendirilmektedir (Şekil 2.5). Porfirin makrohalkası gibi ftalosiyan halkası da birçok metal iyonunu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu

olan dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makro halkadır. Yapısal esnekliklerinden dolayı kavitelerinde 70’ten fazla elemente konaklık yapabilirler. İçerdikleri 18 π -elektron sistemlerinden dolayı olağanüstü spektral özellikler gösterirler ve bu eşsiz özellikleri sayesinde tıp, sanayi ve ileri teknoloji uygulamalarında oldukça fazla kullanım alanına sahiptirler. Bu sayede ftalosiyanimler günümüz teknolojisine damgasını vuran bileşikler arasında yerini almıştır. Simetrik veya asimetrik yapıda hem metalli hemde metalsiz birçok türev yapıları mevcuttur. Periyodik cetveldeki metallerin çoğu ile kompleksleri yapılmış, bunların fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir (Garcia, 1998; Leznoff, 1996; McKeown, 1998; Thomas, 1990).



Şekil 2.5. Metal Ftalosiyanim Kompleksinin Yapısı

2.3.2. Ftalosiyanimlerin Özellikleri

Ftalosiyanim molekülü oldukça gergin bir yapıda olup dört isoindol biriminden oluşmuştur. Ftalosiyanim molekülünün merkezini oluşturan, isoindolin hidrojen atomları metal iyonları ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanimlerin oluşumunu sağlar. Ftalosiyanimler genel olarak suda çözünmezler; ancak, çeşitli sübtitüe grupların eklenmesiyle organik çözücülerdeki ve sudaki çözünürlükleri artırılabilir. Ftalosiyanimler kolayca sülfolanabilir, ancak nitrik asitte bozunduklarından nitrolanamazlar. Ftalosiyanimler kolayca kristallenebildiğinden ve süblimleşebildiğinden çok saf ürünler elde edilir. Kimyasal ve termik karalığa sahiptirler. Kuvvetli asitler ve bazlara karşı dayanıklıdırlar. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat veya seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit veya flamide parçalanarak makrohalka bozunur. Havada 400-500°C ‘ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900°C’den önce dekompoze olmaz. Makrosiklik halkadaki 18 π -elektronundan oluşan π -sistemi UV’de 300-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur. Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle

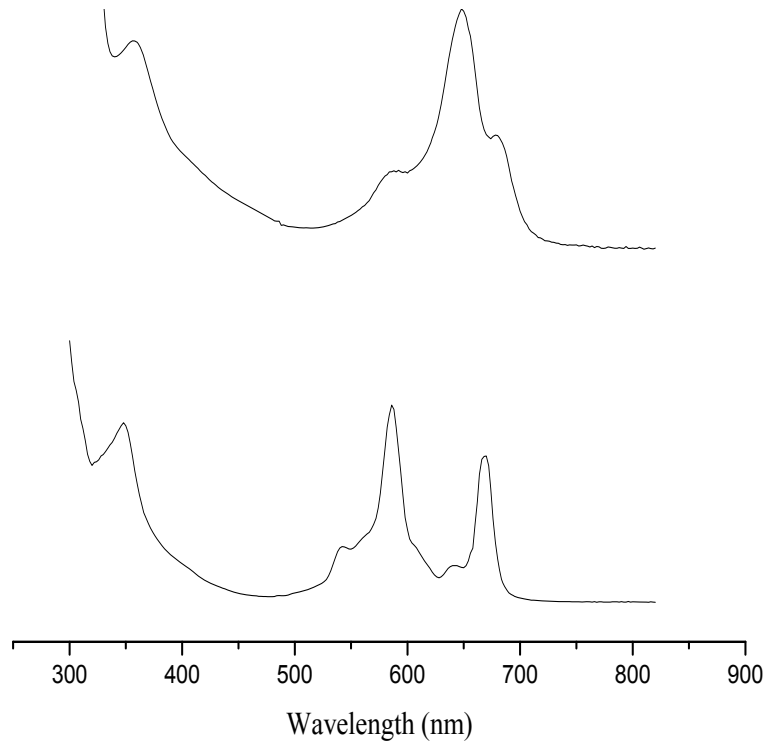
sentezlenebilen metallo ftalosiyeninlerde, metal iyonu türünün fiziko kimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrosiklik yapının oksido-redüksiyon veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri, kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır.

Ftalosiyeninlerin elektrokimyasal özellikleri temelde merkez metal ile 18 π -elektron sistemi arasındaki etkileşimlere ve farklı süstitüentlerin bu etkileşimlere etkilerinden kaynaklanmaktadır. Söz konusu kompleksler birçok elektrokimyasal sistemde, halka ve/veya merkez metal merkezli ve genellikle tersinir indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları vermektedir (Çamur, 2009; Esenpınar, 2009; Kobayashi, 1999; Koç, 2010; Lever, 1993). Ayrıca, redoks aktif süstitüentlerle komplekslerin redoks tepkimeleri daha da zenginleştirilebilmekte, değişik metal ve süstitüentler kullanılarak redoks reaksiyonlarının özellikleri de değiştirilebilmektedir. Komplekslerin fonksiyonel olarak teknolojik kullanım özelliklerinin çoğu ilginç elektrokimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ftalosiyeninlerin sahip oldukları zengin elektrokimyasal özellikleri, özellikle elektrokatalitik ve fotokatalitik sistemlerle elektrokromik görüntü sistemleri gaz sensörü uygulamalarında kullanılabilirliklerini sağlamaktadır (Abe, 2003; Baranton, 2006; Ceyhan, 2006; Dinçer, 2008; Koç, 2009; Odabaş 2010, Özer, 2009).

Çok keskin renkli ve π elektronlarıncaca zengin ftalosiyeninler görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Ftalosiyeninlerin bilinen organik çözücülerde 10^{-4} – 10^{-5} M konsantrasyonlarda yapılan UV/vis ölçümlerinde, Q-bandları olarak adlandırılan şiddetli $\pi \rightarrow \pi^0$ geçişleri 600-700 nm aralığında görülmektedir. Bu aralık aynı zamanda metalsiz ve metalli ftalosiyeninleri ayırt etmek için de karakteristik bir bölgedir. Metalsiz ftalosiyeninler 600-700 nm aralığında eşit iki band verirler. Çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak spektrum üzerinde farklılıklar meydana gelmektedir (Şekil 2.6). Metal ftalosiyeninler ise; aynı bölgede şiddetli tek bir bandı verirler. Metallo ftalosiyeninlerde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri; çözücü derişimi ve polaritesine ilaveten metal iyonuna bağlı olarak da değişmektedir. Genelde metal ftalosiyeninlerin kloroform içinde alınan UV/vis spektrumlarında 675 nm'da şiddetli bir band, 640 nm'da bir omuz ve 610 nm'da zayıf bir band gözlenir. Bu bandlar monomerik ftalosiyeninden kaynaklanmaktadır. Metanol gibi polar çözücülerde spektrum aralığında 675 nm'deki Q bandının şiddetinin oldukça azaldığı, 630 nm'da yeni bir band meydana geldiği görülür. Bu da bize agregat oluşumunu göstermektedir. Ftalosiyeninlerin UV/vis spektrumlarında 300 nm civarında

görülen karakteristik Soret bandları (B bandı) ise, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşı gelmektedir (Leznoff, 1996).

Çözünebilen ftalosiyinin türevlerinin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metalsiz ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda göze çarpan en karakteristik özellik, düzlemsel yapıdaki 18 π -elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyanın çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alana kaymasıdır. Ayrıca çözücü derişimine ve agregasyona bağlı olarak ftalosiyaninlerin ^1H -NMR spektrumunda piklerin genişlemesi söz konusu olmaktadır.



Şekil 2.6. Metalsiz Ftalosiyaninin İki Farklı Çözücüdeki UV/vis Spektrumu: Üst) Kloroform, Alt) DCM

Ftalosiyaninlerin kütle spektrumlarından, moleküler iyonların kararlılığı ve moleküler parçalanma hakkında fikir sahibi olunabilmektedir. Genelde metal ftalosiyaninlerin spektrumları başlıca $[\text{M}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{M}(\text{Pc})]^{2+}$ moleküler iyonlarını gösterirler. $\text{M} = \text{Pt}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ ve $\text{Ni}(\text{II})$ olduğunda metalin ayrılması ve ftalosiyanın molekülünün parçalanması temel işlem değildir. Buna karşılık $\text{M}=\text{Mn}(\text{II})$ olduğunda parçalanma

sözkonusudur ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^+$ ve $[\text{Mn}(\text{Pc})]^{2+}$ iyonlarının kararlı olmadığı da görülmektedir (Leznoff, 1996; Thomas, 1990; McKeown, 1998; Garcia, 1998;).

2.3.3. Ftalosiyanın Uygulama Alanları

1930 yıllarından günümüze kadar ftalosiyanınlar sadece sadece boya ve pigment sanayisinde kullanılmalarına rağmen, ilerleyen zaman içerisinde mürekkeplerde, plastik ve metal yüzeylerin renklendirilmesinde, giysilerin boyanmasında, tükenmez kalem mürekkeplerinde, toksik olmaması nedeniyle gıda boyalarında, tekstilde ve fotoğrafçılıkta da kullanım alanı bulmuştur. Son yıllarda; yarı iletkenler, fotoiletkenler, katalizörler, elektrokatalizörler, bilgisayarlarda optik veri depolama, fotovoltaiik materyaller ve güneş ekranları, moleküler algılayıcılar, non-lineer optik ve moleküler metaller gibi daha pek çok ileri teknoloji alanlarında kullanıldığı görülmektedir (Leznoff, 1996; Thomas, 1990; McKeown, 1998; Garcia, 1998).

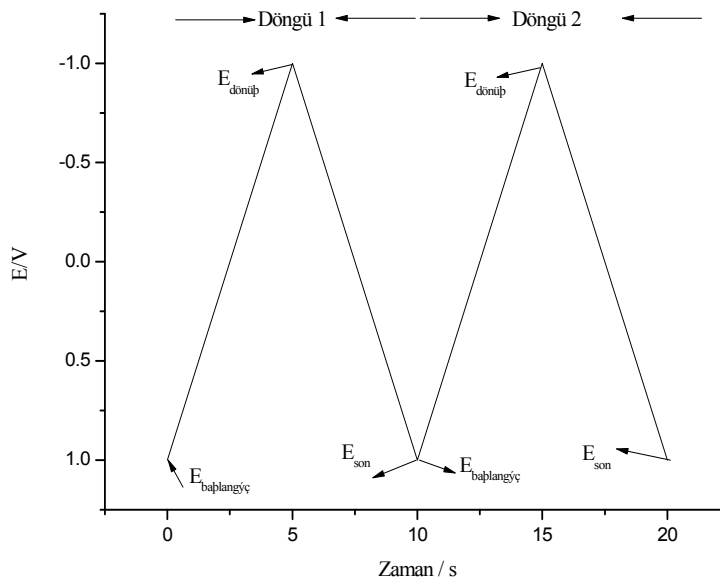
Ftalosiyanınlar diğer önemli uygulama alanları arasında görüntü panolarında ve akıllı malzeme yapımında kullanımına yönelik olarak elektrokromizm, fotodinamik kanser terapisi başta olmak üzere diğer tıbbi uygulamalar ve sensörler de önemli bir yer tutmaktadır. Elektrokromizm bir elektrik alan uygulandığında malzemenin renginin değiştiği çift yönlü işlemler için kullanılan bir terimdir. Söz konusu uygulamalarda, iki ftalosiyanın halkasındaki π -elektron sistemleri arasındaki düzlemler arası etkileşimler nedeniyle sandviç yapısındaki ftalosiyanınlar ön plana çıkmıştır. Fotodinamik kanser terapisine yönelik uygulamalarda da, foto hissedici ftalosiyanın bileşiklerinin tümörlü doku üzerine yerleşmesi ve oksijenli ortamda lazer ışınıyla aktif hale getirilmesi sonucu oluşan singlet oksijen tümörlü dokuyu yok etmektedir. Ftalosiyanınlar ve metal kompleksleri tek ya da çoklu kristal tabakalar şeklinde sensör cihazlarında kullanıldıklarında, azot oksitleri (NO_x) gibi gazları ve organik çözücü buharlarını hissetmektedirler. Bu konularda, ftalosiyanın bileşiklerini de içine alan yoğun bilimsel araştırmalar yapılmaktadır (Leznoff, 1996; Thomas, 1990; McKeown, 1998; Garcia, 1998).

2.4. Çalışmada Kullanılan Elektrokimyasal Yöntemler

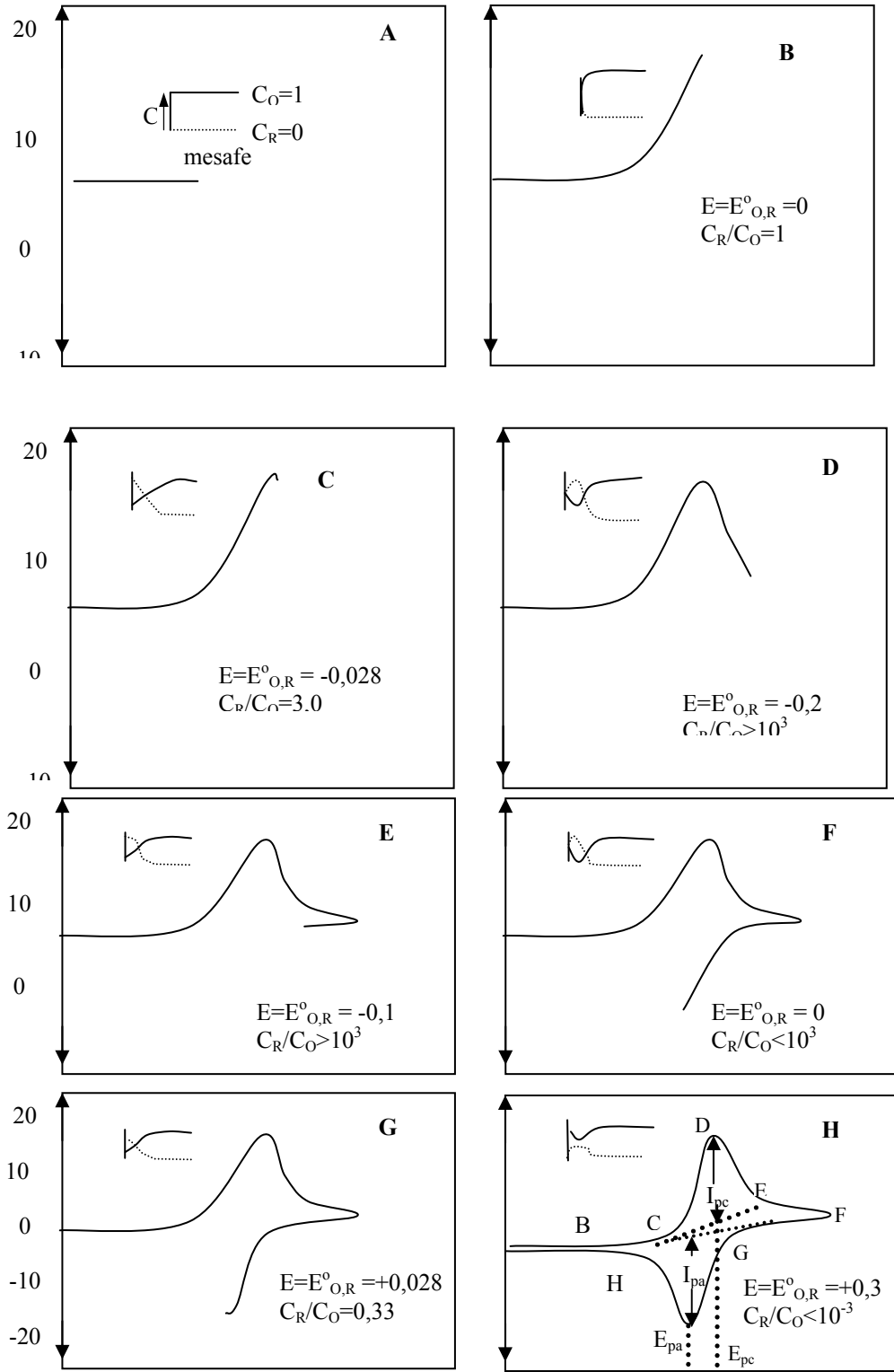
2.4.1. Dönüşümlü Voltametri (CV)

Dönüşümlü voltametri redoks sistemlerin incelenmesinde kullanılan en etkili ve çok yönlü elektroanalitik bir tekniktir. Karıştırılmayan bir çözelti içine batırılmış bir elektrotun potansiyelini, çevrimsel olarak değiştirmek suretiyle bu elektrottan geçen akımın ölçülmesi esasına dayanır. Tekniğinin üstünlüğü, hem redüksiyon hem de oksidasyon olaylarının geniş bir potansiyel aralığında ve çok hızlı bir şekilde incelenmesine imkân vermesinden kaynaklanmaktadır. Bu yöntemle elde edilen akım-voltaj eğrileri dönüşümlü voltamogram olarak isimlendirilir. Dönüşümlü voltamogramlardaki pik potansiyelleri, pik akımları ve bunların tarama hızıyla, elektroaktif türlerin konsantrasyonuyla ve çözücü sistemiyle değişimlerinden redoks çiftlerinin karakteri belirlenir. Bu voltamogramlar spektroskopik ölçümlerde olduğu gibi incelenen maddenin bir kimliği durumundadır.

Bir dönüşümlü voltamogram elde etmek için elektrot-çözelti ara yüzeyine uygulanan potansiyelin zamanla değişimi Şekil 2.7’de verilmiştir. Genellikle tarama birinci döngü sonunda bitmesine rağmen, dönüşümlü voltametri teriminden de anlaşıldığı gibi istenildiği kadar döngü devam ettirilebilir. Dönüşümlü voltametrenin en önemli parametreleri pik akımları (I_{pc} , I_{pa}) ve pik potansiyelleri (E_{pc} , E_{pa}) dir. Bu parametreler Şekil 2.8-H’de verilmiştir. Pik akımları şekilde görüldüğü gibi artık akımların ekstrapolasyonundan faydalanılarak tespit edilir. Pik akımının ölçümü her zaman bu kadar kolay değildir. Özellikle çok karmaşık sistemlerde bahsedilen ekstrapolasyon daha da zordur. Doğru pik akımının ölçülmesi CV kullanımındaki en büyük zorluktur.



Şekil 2.7. Dönüşümlü Voltametrizde Uygulanan Tipik Bir Potansiyel Uyarı Sinyali.

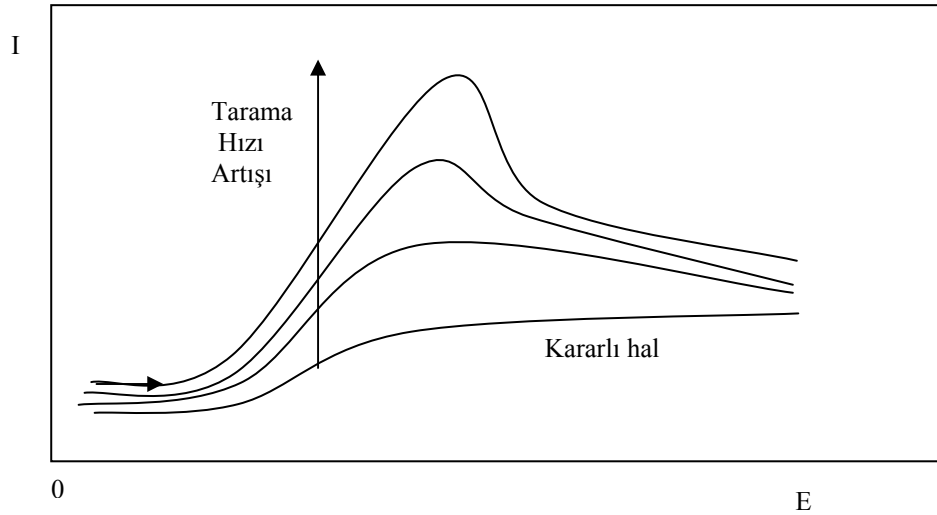


Şekil 2.8. Dönüşümlü Voltametri de Taranan Potansiyel Boyunca Akım-potansiyel Değişimi ve Bir Voltamogramın Oluşumu.

Bir redoks çiftinde indirgenmiş ve yükseltgenmiş her iki türde çalışma elektrotuyla hızlı bir elektron alış veriş gerçekleştiyorsa böyle bir redoks çifti elektrokimyasal olarak tersinir bir redoks çiftidir. Elektrot reaksiyonunun;



şeklinde tersinir bir reaksiyon olduğunu ve başlangıçta çözeltide sadece O türünün bulunduğunu kabul edelim. Potansiyel tarama hızının çok yavaş olduğu durumda $I-E$ grafiği kararlı hal şeklinde davranır. Yani belli bir potansiyelden sonra sınır akımına ulaşılır ve akım potansiyelden bağımsız hale geçer. Tarama hızı artırılınca $I-E$ grafiği pik şeklinde gözlenir ve Şekil 2.9'da görüldüğü gibi tarama hızı arttıkça pik yüksekliğide artar.



Şekil 2.9. Dönüşümlü Voltametrizde Akımın Tarama Hızıyla Değişimi.

Kararlı hal durumunda tarama hızı yavaş ise herhangi bir potansiyelde elektrot yüzeyinden belli uzaklıktaki elektroaktif tür konsantrasyonu sabittir. Diğer taraftan Nernst difüzyon tabakasında konsantrasyon gradienti doğrusaldır. Bu tabakada, tersinir bir reaksiyon için C_O^σ/C_R^σ oranı Nernst eşitliği ile potansiyele bağlıdır. Potansiyel negatifleştikçe reaktifin elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu (C_O^σ) azalır, yani konsantrasyon gradienti artar ve buna bağlı olarak akım da artar. Bu durum Eşitlik 2.2 ile ifade edilmiştir.

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_R^\sigma}{C_O^\sigma} \quad (2.2)$$

Bu potansiyelden sonra artık konsantrasyon gradienti değişmez ve buna bağlı olarak akımda sabit kalır. Tarama hızı yüksek ise difüzyon hızı denge durumuna ulaşacak kadar yüksek değildir. Dolayısıyla konsantrasyon profili doğrusal olmaz ve E ile C_O^s/C_R^s ilişkisi Nernst eşitliği ile ifade edilemez. O 'nun indirgeneceği potansiyele ulaşıldığı zaman yüzey konsantrasyonu çözelti konsantrasyonuna eşittir. O indirgenmeye başladığı potansiyelde elektrot yüzeyi ile bulk çözeltideki O nun konsantrasyonu arasında bir fark oluşacaktır. Bu fark sebebiyle elektrot yüzeyi ile bulk çözelti arasında bir konsantrasyon gradienti oluşur. Bu konsantrasyon gradientinin etkisi ile elektroaktif madde elektrot yüzeyine difüzlenir ve böylelikle difüzyon akımına sebep olur. Şekil 2.7 de görüldüğü gibi potansiyel negatifleştikçe elektroaktif türün elektrot yüzeyi ile bulk çözeltideki konsantrasyonları arasındaki fark büyüyecek ve nihayet belli bir potansiyelde O nun elektrot yüzeyindeki konsantrasyonu sıfır olacaktır. Hızlı taramalarda herhangi bir potansiyeldeki elektroaktif türün konsantrasyon gradienti kararlı hal gradientinden daha büyüktür. Bu nedenle akım da kararlı hal akımından daha fazladır. Elektrot yüzeyinde O konsantrasyonu sıfır olunca konsantrasyon gradienti azalacak ve akım da buna bağlı olarak azalacaktır. Bütün bu etkilerin sonucunda I - E grafiği pik şeklinde olacaktır. Tarama hızı arttıkça da pik yüksekliği artacaktır. Potansiyelin geri taranmasında da bütün bu kriterler geçerlidir. Böylelikle tam bir döngü sonucunda bir voltamogram elde edilir.

Pik akımının değeri (I_p) için sınır durumları ve tarama hızı kullanılarak ve $D_O = D_R = D$ kabul edilerek Fick'in ikinci kanunundan Eşitlik 2.3 çıkarılmıştır:

$$I_p = -0.4463nF\left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.3)$$

Bu eşitlik Randle-Sevcik eşitliği olarak bilinir. 25°C de Randle-Sevcik eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür.

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_o D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte; I_p akım yoğunluğu ($A \text{ cm}^{-2}$), D difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C_o O nun bulk konsantrasyonu (mol cm^{-3}) ve ν tarama hızı ($V \text{ s}^{-1}$) dır. Eşitlik 2.4'te görüldüğü gibi pik akımı elektroaktif türün konsantrasyonu ve tarama hızının karekökü ile doğru orantılıdır.

CV verileri ile bir elektrokimyasal reaksiyonun tersinirlik testi yapılabilir. Bir redoks çiftinin tersinirliği anodik ve katodik pik potansiyellerinin ayrımından faydalanılarak tespit edilebilir. tersinir bir sistem için;

$$\Delta E_p = E_{pc} - E_{pa} = 0.059/n \text{ Volt (25 } ^\circ\text{C de)} \quad (2.6)$$

eşitliği geçerlidir. Bu eşitlikte; n aktarılan elektron sayısı, E_{pc} ve E_{pa} de sırasıyla katodik ve anodik pik potansiyelleridir. ΔE_p 'nin $0.059/n$ değeri tersinir bir sistem için tarama hızıyla değişmez. Fakat tarama potansiyeli ve döngü sayısı ile çok az değişebilir. Bu redoks çiftinin yarım dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) redoks çiftinin formal indirgenme veya yükseltgenme potansiyelidir ve Eşitlik 2.6'dan hesaplanır.

$$E_{1/2} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (2.6)$$

Ayrıca tersinir bir elektron aktarım reaksiyonunda tarama hızı arttığında katodik ve anodik pik akımları (I_{pc} ve I_{pa}) tarama hızının karekökü ($v^{1/2}$) ile doğru orantılı olarak artar. I_{pc} veya I_{pa} 'ın $v^{1/2}$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde tersinir sistemler için orijinden geçen bir doğru verir. Kimyasal reaksiyonların eşlik etmediği tersinir bir sisteme ait pik akımları oranı için Eşitlik 2.7 geçerlidir.

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7'de verilen I_{pa}/I_{pc} oranı elektrot olayına eşlik eden kimyasal reaksiyonlar tarafından önemli ölçüde etkilenir. Tersinir sistemlerde bütün potansiyellerde elektron aktarım hızı kütle aktarım hızından büyüktür. Tersinmez sistemlerde ise elektron aktarım hızı yeterince büyük olmadığından, redoks türlerin çalışma elektrotuyla yavaş elektron alış verişi sonucu elektrokimyasal tersinmezlik meydana gelir. Bu durumda Nernst eşitliği geçerli değildir. Fick'in ikinci kanunu sınır değerlerde tersinmez sistemler için 25 °C de Eşitlik 2.8 ile ifade edilir:

$$I_p = -(2.99 \times 10^5) n (\alpha_c n_a)^{1/2} C_o^\infty D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (2.8)$$

Burada; n aktarılan toplam elektron sayısı, n_a hız belirleyen basamakta aktarılan elektron sayısı ve α_c elektron aktarım katsayısıdır. Tersinir sistemlerde olduğu gibi pik akımı konsantrasyonun ve tarama hızının kareköküyle doğru orantılıdır. Farklı olarak tersinmez sistemlerde pik akımı elektron aktarım katsayısının da kareköküyle doğru orantılıdır.

Tamamen tersinmez bir sistemin en önemli belirtisi dönüş pikinin gözlenmemesidir. Ancak unutmamak gerekirkı bunun tersi her zaman doğru değildir. Çünkü elektron tranfer reaksiyonunu takip eden hızlı kimyasal reaksiyonlar sistemin tersinirliğinin tesbitini zorlaştırırlar. Tersinir durumda E_p^c , tarama hızının bir fonksiyonu değilken, tersinmez sistemlerde, E_p^c tarama hızıyla Eşitlik 2.9'a göre değişir.

$$E_p^c = K - \frac{2.3RT}{2\alpha_c n_a F} \log v \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte K sabiti Eşitlik 2.10'a göre,

$$K = E^o - \frac{RT}{2\alpha_c n_a F} \left(0.78 - \frac{2.3}{2} \log \frac{\alpha_c n_a F D}{k_s^2 RT} \right) \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. Yani tersinmez bir elektron aktarım reaksiyonunun pik potansiyeli tarama hızıyla değişir. Bu değişme miktarı tarama hızındaki her 10 katlık artışa karşı 25 °C de $30/\alpha_c n_a$ mV tur (Bard, 2001; Kissinger, 1996; Scholz, 2002; Wang, 2006; Zoski, 2007).

2.4.2. Kronoamperometri (CA)

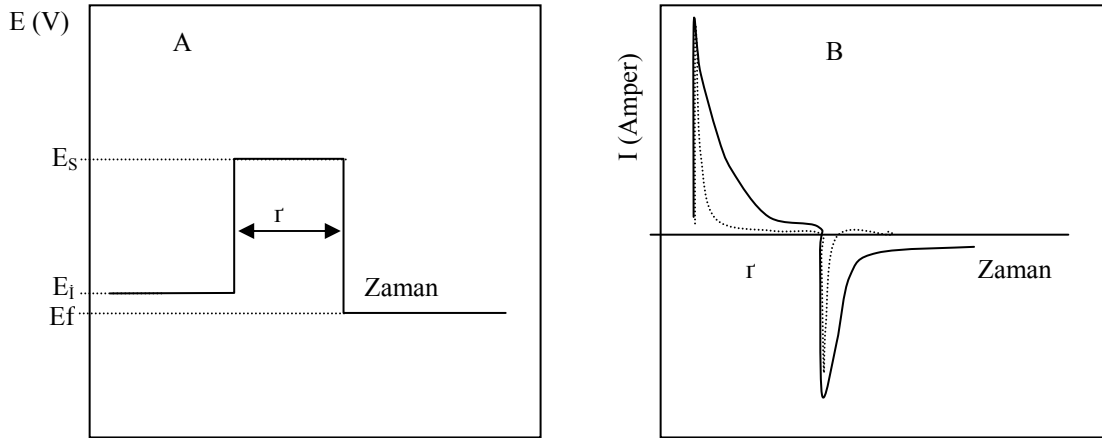
Kronoamperometri, durgun bir çözeltide çalışma elektroduna uygulanan sabit bir potansiyelde, sistemin akım-zaman ilişkisini inceleyen bir tekniktir. Kronoamperometride çözeltiye daldırılan çalışma elektrotuna uygulanan patansiyelin zamana göre değişimi ve bu uygulama sonucunda elde edilen akım-zaman grafikleri Şekil 2.10 da verilmiştir.

Kronoamperometri tekniğinde önce çalışma elektrotuna herhangi bir elektrokimyasal reaksiyonun olmadığı bir potansiyel uygulanır. Sonra potansiyel ani olarak E_s ye değiştirilir. E_s potansiyeli elektrokimyasal olayın difüzyon kontrollü olarak gerçekleştiği potansiyeldir. Belirli bir zamandan (t) sonra potansiyel E_f potansiyeline yine ani olarak değiştirilir. Tipik bir kronoamperomogram Şekil 2.10B'de verilmiştir. Şekilde kesik çizgilerle verilen akım-zaman

grafiği taşıyıcı elektrolite ait olan I - t grafiğidir. Şekilden de görüldüğü gibi ilk potansiyel verildiğinde O türlerinin R türlerine indirgenmelerinden kaynaklanan ani bir akım yükselmesi gözlenir ve olay normal bir elektroliz akım-zaman eğrisi gibi devam eder. İkinci potansiyel adımında R türlerinin O türlerine oksidasyonu sonucu ani bir akım düşmesi gözlenir. Kronoamperometride akım-zaman ilişkisi aşağıda gösterilen Cottrell eşitliğiyle incelenmektedir;

$$I_t = \frac{nFAC_O D_O^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} = K t^{-1/2} \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte; I_t t anındaki akım (amper), n elektron sayısı, F Faraday sabiti (96485 C/mol e), A Elektrot alanı (cm^2), D_O O türlerinin difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1}), C_O O türlerinin konsantrasyonu (mol.cm^{-3}) ve t de zaman, (s) dır.



Şekil 2.10. Kronoamperometride (A) Potansiyel-Zaman ve (B) Akım-Zaman ilişkisi.

Cottrell denkleminde anlaşıldığı gibi düzlemsel bir elektrotta gerçekleşen difüzyon kontrollü reaksiyonlar için $It^{1/2}$ çarpımı K sabitini verir. Bu sabitten yararlanarak elektron sayısı bilinen bir reaksiyon için difüzyon katsayısı hesaplanır. $It^{1/2}$ çarpımının sabit K değerinden sapması düzlemsel olmayan difüzyon, kimyasal reaksiyonların eşlik etmesi elektrotun yavaş yüklenmesi gibi nedenlerden kaynaklanır. $It^{1/2} - t$ grafiği her durum için spesifik karakterler gösterir (Bard, 2001; Kissinger, 1996; Scholz, 2002; Wang, 2006; Zoski, 2007).

2.4.3. Kronokulometri (CC)

Kronokulometride kronoamperometri gibi bir potansiyel basamak tekniğidir. Çalışma elektrotuna uygulanan potansiyel-zaman grafiği kronoamperometride olduğu gibidir. Deney süresince oluşan akımın zamana göre integrasyonu sonucu toplam yük bulunur. Toplam yükün zamana karşı grafiği $Q-t$ grafiğini verir. Kronokulometride hesaplanan toplam yük, difüzyon sonucu elektroaktif türlerin elektrolizi, adsorplanan elektroaktif türlerin elektrolizi ve elektrot-elektrolit ara yüzeyinin yüklenmesi sonucu ortaya çıkabilir. Bu ifade matematiksel olarak Eşitlik 2.12 ve 2.13 ile gösterilir:

$$Q_t = Q_{\text{dif.}} + Q_{\text{ads.}} + Q_{\text{dl.}} \quad (2.12)$$

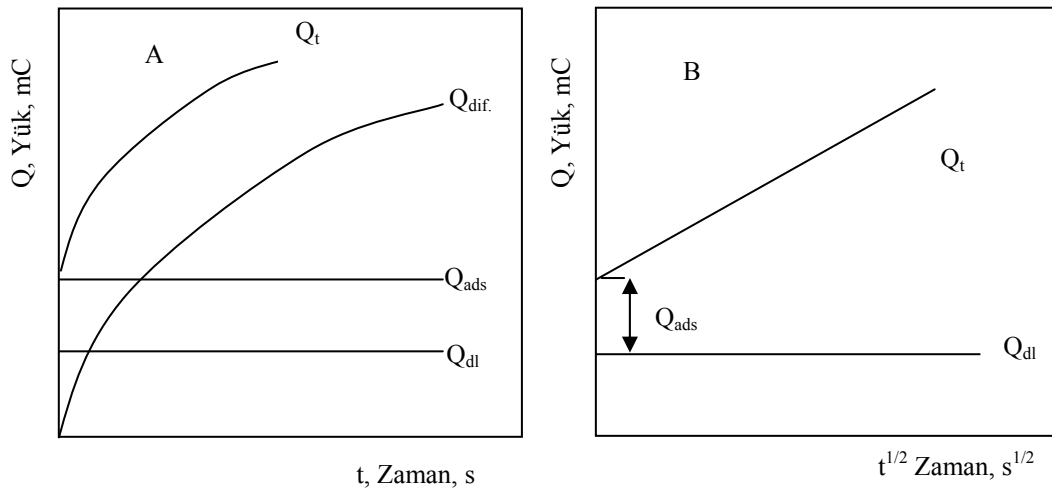
$$Q_t = \int_0^t i dt = \frac{2nFAC_oD_o^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + nFA\Gamma_o + Q_{\text{dl}} \quad (2.13)$$

Q_t = toplam yük

$Q_{\text{dl.}}$ = elektriksel çift tabakanın yüklenmesi için gerekli olan yük.

Γ_o = adsorblanan madde miktarı.

Görüldüğü gibi bu denklemdeki difüzyon akımı ile ilgili kısım Cottrell denkleminin zamana karşı integralidir. Şekil 2.11’de tipik kronokulometrik $Q-t$ ve $Q-t^{1/2}$ grafikleri gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Kronokulometri de (A) $Q-t$ ve (B) $Q-t^{1/2}$ ilişkisi.

Şekil 2.11 de de görüldüğü gibi $Q-t^{1/2}$ grafiği bir doğru verir. Doğrunun y eksenini kestiği nokta ($Q_{ads} + Q_{dl}$) yi verir. Q_{ads} ve Q_{dl} birbirinden kolayca ayrılabilir. Q_{dl} sadece taşıyıcı elektrolit içeren çözelti ile yapılan kronokulometrik ölçümle tesbit edilerek Q_{ads} değerinden ayrılabilir. Elektroaktif maddenin varlığı ya da yokluğu Q_{dl} değerini değiştirmez. Böylelikle Q_{ads} kolaylıkla tesbit edilebilir. Q_{ads} değerinden de Γ_o değeri hesaplanır.

2.4.4. Potansiyel Kontrollü Kulometri (CPC)

Potansiyel kontrollü kulometri, bir reaksiyonda aktarılan elektron sayısının doğrudan bulunabildiği önemli bir elektroanalitik metottur. Potansiyel kontrollü kulometride çözelti tamamen elektroliz edilerek elektroliz için gerekli olan toplam yük hesaplanır. Bu yük kullanılarak Faraday eşitliğiyle elektroliz edilen madde miktarı veya elektrokimyasal olaya eşlik eden elektron sayısı Eşitlik 2.14 kullanılarak tesbit edilir.

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (2.14)$$

Bu eşitlikte; N elektroliz olan maddenin mol sayısı, Q elektroliz sırasında devreden geçen toplam yük miktarı, n aktarılan edilen elektron sayısı ve F Faraday sabitidir. Potansiyel kontrollü kulometri de çalışma elektrotunun potansiyeli indirgenme veya yükseltgenmenin gerçekleştiği potansiyeli geçecek şekilde tesbit edilerek, belirli bir zaman aralığında bu sabit potansiyel uygulanır ve akım kaydedilir. Devreden geçen toplam yük akımın integrasyonu ile bulunur. Elektroliz sırasında akım sabit kalmış artık değişmiyor ise elektroliz bitmiş demektir. Elektrot reaksiyonu için devreden geçen faradik yükün bulunması için artık akımdan kaynaklanan yük hesaplanıp toplam yükten çıkarılır. Artık akımdan kaynaklanan yükün hesaplanması için sadece taşıyıcı elektrolit içeren çözeltiye aynı potansiyel uygulanır ve kaydedilen akım, elektroaktif türün varlığında kaydedilen akımdan çıkarılır. (Bard, 2001; Kissinger, 1996; Scholz, 2002; Wang, 2006; Zoski, 2007).

2.4.5. Diferansiyel Puls Voltametri

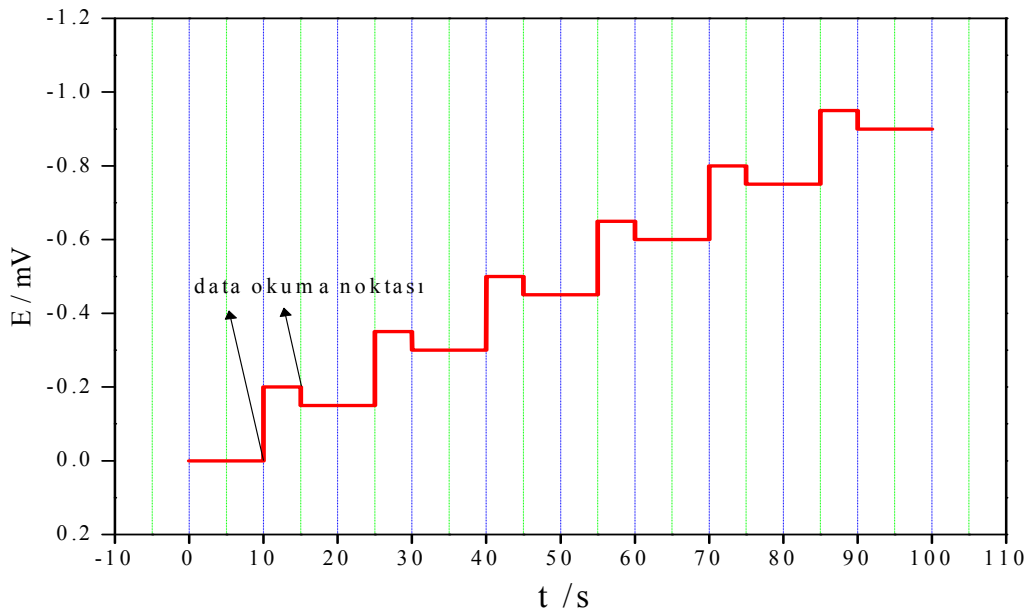
Barker ve Jenkin tarafından geliştirilen puls voltametri, voltametrik ölçümlerin hassasiyetini arttırmak için kullanılmaktadır. Faradik ve faradik olmayan akımların oranını büyük ölçüde arttırarak 10^{-8} M altındaki konsantrasyonlarda bile algılama imkanı

sağlamaktadır. Farklı puls tekniklerinin hepsi genelde akım veya potansiyeldeki kademeli değişimlere dayanmaktadır. Çalışma elektroduna, belirli sürede ardışık olarak kademeli potansiyel değişimi uygulanmaktadır. Potansiyel anlık olarak belli bir adım arttırıldığında, faradik akım yavaş azalırken, faradik olmayan çalışma elektrodu yükleme akımı (charging current) aniden üssel olarak azalmaktadır. Böylelikle, puls süresince kaydedilen faradik akım faradik olmayan akımdan önemli miktarda ayrılmış olacaktır. Farklı puls teknikleri arasındaki en önemli fark uygulanan uyarı sinyallerinin ve akım kaydetme yöntemlerinin farklı oluşudur.

Diferansiyel Puls voltametri (DPV), organik veya inorganik türlerin iz miktarlarının tayininde kullanılan oldukça kullanışlı bir puls tekniğidir. Bu teknikte, Şekil 2.12’de görüldüğü gibi sabit değerdeki potansiyel puls lineer potansiyel artışı üzerine eklenerek çalışma elektroduna belirli bir sürede uygulanır. Çalışma elektrodu üzerinden geçen akım puls dan önce ve sonra kaydedilerek birinci akım ikinciden çıkarılır ve uygulanan potansiyele karşı grafiği çizilir. Bir DPV voltamogramdaki piklerin pik akımı analiz edilen maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Bu orantı Eşitlik 2.15’te verilmiştir. Pik potansiyellerinden ise türlerin $E_{1/2}$ değeri tayin edilir.

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad (2.15)$$

Eşitlikte ΔE puls genişliği olmak üzere σ , $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)]$ şeklinde yer alır.

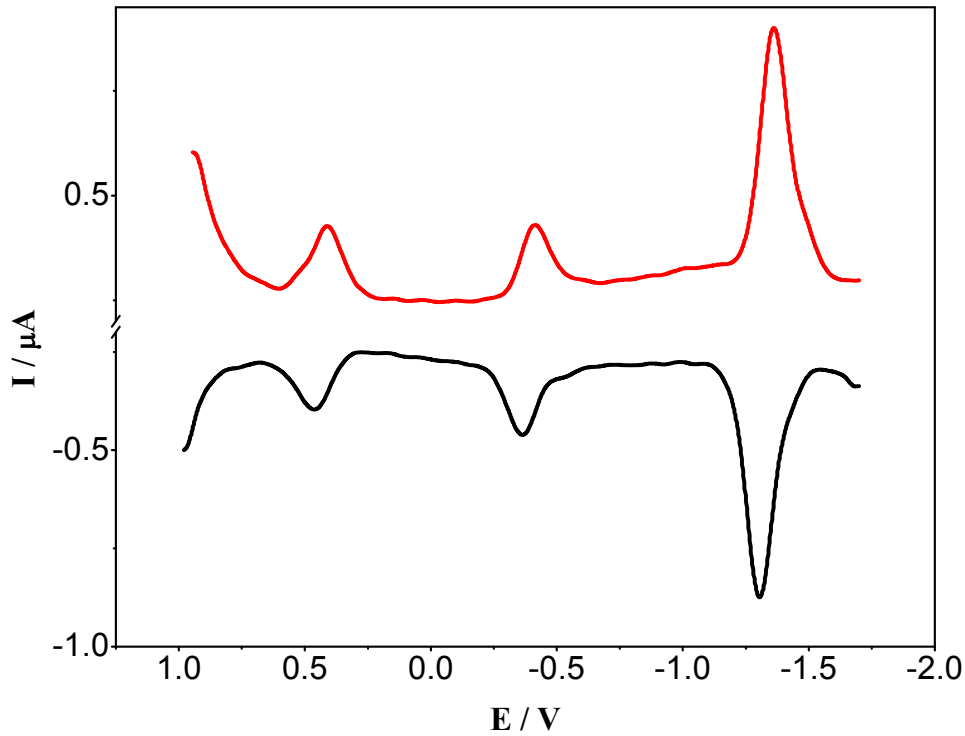


Şekil 2.12. DPV’de Örnek Bir Uyarı Sinyali.

DPV tekniğinde, faradik olmayan akımın faradik akıma katkısı asgariye indirildiğinden artık akımın etkileri oldukça azdır. Böylelikle bu tekniğin algılama limiti 10^{-8} M (yaklaşık $1\mu\text{g/L}$) değrinin bile altındadır. Bu teknikle redoks potansiyelleri birbirine çok yakın olan türlerin dahi ayırt edilmesi mümkündür. Çünkü puls genişliği değiştirilerek tekniğin çözünürlüğünü artırmak mümkündür. Küçük puls genişliklerinde daha keskin ve birbirinden ayrılmış pikler kolaylıkla elde edilebilmektedir. DPV’de pik genişliklerinin analizinden Eşitlik 2.16 ile aktarılan elektron sayılarının tespit edilmesi de mümkündür:

$$W_{1/2} = \frac{3.52RT}{nF} \quad (2.16)$$

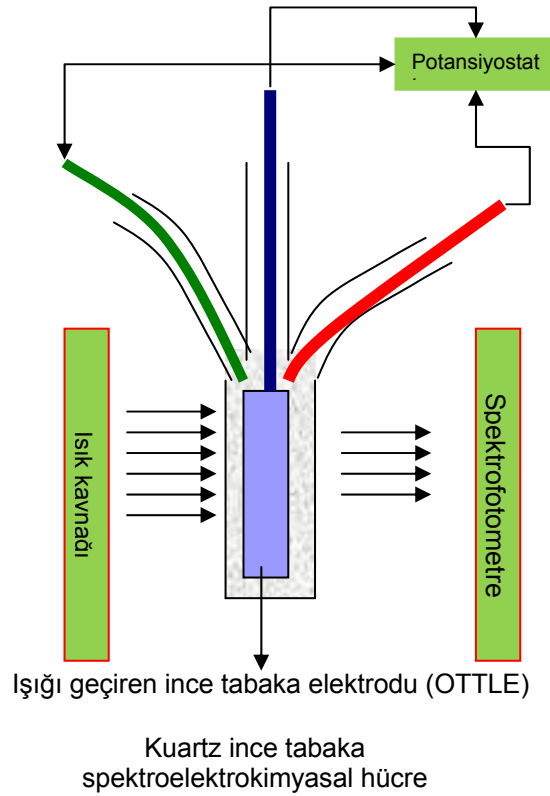
Bir elektron aktarımı için $W_{1/2} = 30.1$ mV (25°C) değerini alır. Örnek bir diferansiyel puls voltamogramı Şekil 2.13’te gösterilmiştir. Puls genişliği ve tarama hızı seçimi istenen hassasiyete, çözünürlüğe ve hıza bağlıdır. Örneğin geniş puls genliklerinde pikler geniş kaydedilir. En ideal parametreler 25–50 mV puls genliği ve 5mV/s tarama hızıdır. Tersinmez pikler tersinir olanlara nazarak küçük ve yayvan kaydedilirler. Hassasiyeti artırarak ortamdaki kimyasal türleri bile tahmin etmek mümkündür (Bard, 2001; Kissinger, 1996; Scholz, 2002; Wang, 2006; Zoski, 2007).



Şekil 2.13. Örnek Bir Diferansiyel Puls Voltamogramı.

2.4.6. Spektroelektrokimya

Spektroelektrokimyasal tekniklerde spektroskopik ölçümler elektrokimyasal kontrol altında gerçekleştirilir ve her iki teknikte ilgilenen sistemle ilgili kendi verilerini birbirini tamamlayıcı olarak toplarlar. Bu teknik in situ veya ex situ olarak soğurma, geçirgenlik veya reflektans ölçümüne dayanır. Şekil 2.14'te spektroelektrokimyasal analizde kullanılan bir düzenek gösterilmiştir. Bu teknik te içerisine üçlü elektrot sistemi yerleştirilmiş ince tabaka quartz bir hücre elektrokimyasal hücre olarak kullanılır. Çalışma elektrodu ve çözelti ışık geçişini sağlayacak şekilde geçirgen olmalıdır. (Bard, 2001; Kissinger, 1996; Scholz, 2002; Wang, 2006; Zoski, 2007).



Şekil 2.14. Spektroelektrokimyasal Analiz Deney Düzenği

2.4.7. Dinamik Elektrot Voltametrisi

Dönen disk elektrot (rotating disk electrode-RDE) üç elektrotlu sistemde kullanılan hidrodinamik bir çalışma elektrodudur. Bu elektrot elektrokimyasal ölçümler sırasında elektrolit çözeltisi içinde döndürülür ve bu şekilde çözeltideki elektroaktif türün elektrot

yüzeyine akışını sağlar. RDE redoks kimyasıyla ilgili reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında kullanılır. Söz konusu elektrot, iletken olmayan ve döndürme işlemini gerçekleştiren bir elektrik motoru ile bağlantılı inert bir polimer veya reçine içine yerleştirilir. Disk, genellikle diğer elektrot materyalleri gibi soy bir metal veya camı karbon malzemeden yapılmaktadır. Elektrodun döndürülmesiyle elektroaktif türün elektrot yüzeyine akışı sağlanmakta ve akış hızı elektrodun dönme hızı tarafından kontrol edilmektedir. RDE tekniğinde, çeşitli elektrot dönme hızlarında doğrusal tarama voltametrisi ve diğer teknikler uygulanarak multi-elektron aktarımı, yavaş elektron aktarım kinetiği, adsorpsiyon/desorpsiyon basamakları ve elektrokimyasal reaksiyon mekanizmaları gibi çeşitli olaylar incelenebilmektedir (Bard, 2001).

Bir oksidan türün (O) redoks reaksiyonu için RDE akım yoğunluğu,

$$J = n F c_o^m [(J_L - J)/J_L]^m \quad (2.17)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte; n redoks tepkimesinde aktarılan elektron sayısı, c_o (mol/cm^3) elektroaktif türün derişimi, m reaksiyonun O türüne göre mertebesi ve J_L de limit akım yoğunluğudur. Bu eşitliğin düzenlenmesiyle elde edilen eşdeğeri,

$$1/J^{1/m} = 1/J_K^{1/m} + 1/J^{1/m} / J_L \quad (2.18)$$

şeklinde olup burada J_K kinetik kontrollü akım yoğunluğudur ve aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$J_K = n F c_o k^0 \exp[-\alpha n_\alpha F (E - E^0)/RT] \quad (2.19)$$

Yukarıdaki eşitlikte; k^0 (cm/s) heterojen standart hız sabiti, F Faraday sabiti, α elektron aktarım katsayısı, n_α hız tayin eden basamakta aktarılan elektron sayısı ve E ile E^0 da sırasıyla elektrot potansiyeli ve standart redoks potansiyelidir. Reaksiyon mertebesinin bilinmesi durumunda; kinetik akım yoğunluğu J_K , $1/J^{1/m} - 1/J^{1/m}$ değişim grafiğinden hesaplanabilir. Limit akım yoğunluğu J_L ,

$$J_L = 0.201 n F D^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} c_o \quad (2.20)$$

şeklinde ifade edilir. Bu eşitlikte; ν (cm^2/s) çözeltilinin kinematik vizkozitesi, Ω elektrodun dönme hızı ve D elektroaktif türlerin difüzyon katsayısıdır. Eşitlik 2.17 birinci mertebeden bir reaksiyon için daha basit bir hale dönüşür ve Koutecky-Levich eşitliği olarak bilinir:

$$1/J = 1/J_K + 1/J_L \quad (2.21)$$

Koutecky-Levich eşitliği önce J_L ve daha sonra da aktarılan elektron sayısının belirlenmesinde sıklıkla kullanılan faydalı bir eşitliktir. Birinci mertebeden bir reaksiyon difüzyon etkileri açısından düzeltilirse J_K için,

$$J_K = (J J_L) / (J_L - J) \quad (2.22)$$

eşitliği elde edilir. Bu durumda, dönen disk elektroda uygulanan E potansiyeli ile kinetik akım yoğunluğu arasında aşağıda verilen Tafel denklemi ile belirlenen bir ilişki söz konusudur:

$$E = E_{eq} - (2.3 RT/\alpha n F) \log J_K \quad (2.23)$$

Bu eşitlik yardımıyla kinetik akım yoğunluğunun uygulanan elektrot potansiyeli ile değişiminden faydalanarak Tafel eğimi ve buradan da αn kinetik parametresi belirlenebilir.

Dönen halka-disk elektrot (rotating ring-disk electrode, RRDE) hidrodinamik voltametri kullanılarak ve iki çalışma elektrodundan oluşmuş bir elektrottur. RDE için yukarıda açıklanan tüm özellikler RRDE'nin disk elektrodu için de geçerlidir. RRDE voltametri yönteminde, dönme işlemi sırasında elektrot yüzeyine ulaşan elektroaktif türlerin indirgenme veya yükseltgenmesi sonucu oluşan ürün veya ara ürünler, halka elektroda ulaşarak burada uygulanan potansiyele bağlı olarak indirgenir veya yükseltgenirler. Bu nedenle bu teknik, elektrokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılmasında önemli avantajlar sağlar. Bu teknik çeşitli şekillerde uygulanabilir. Genelde, disk elektrotta doğrusal tarama voltametrisi uygulanırken, halka elektrodun potansiyeli oluşan ara ürün veya ürünün indirgenebileceği veya yükseltgenebileceği bir değerde sabit tutulur (Albery, 1971; Bard, 2001). RRDE voltametri tekniğiyle OİR için kaydedilmiş bir polarizasyon eğrisi örnek olarak Şekil 2.15' te gösterilmiştir.

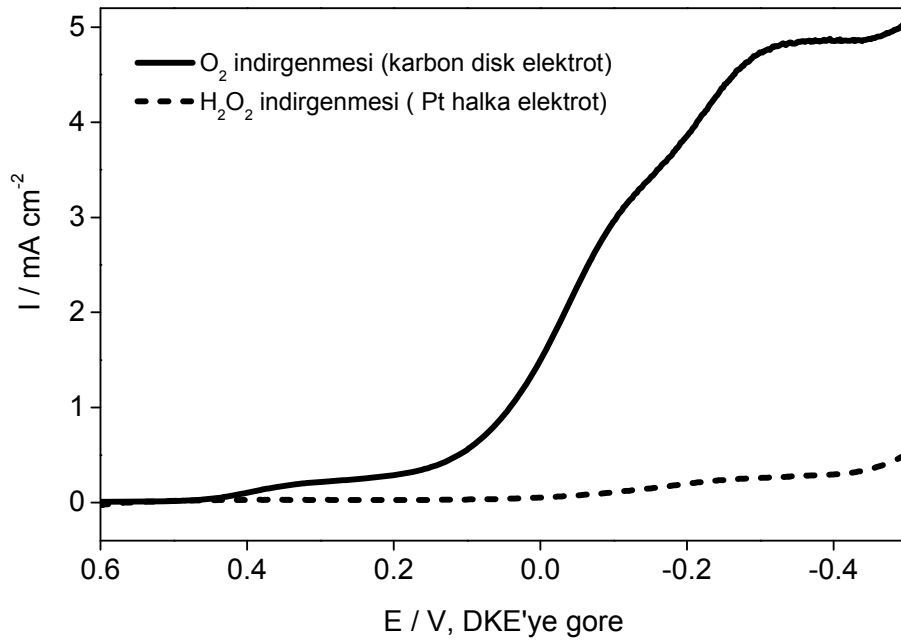
RRDE voltametrisi, yakıt pillerinde kullanılan elektrokatalizörlerin temel özelliklerinin belirlenmesinde çok faydalı ve kullanışlı bir yöntemdir. Örneğin, PEMFC'in katodunda elektrokimyasal olarak katalizlenerek gerçekleşen OİR sırasında istenmeyen bir ara ürün veya yan ürün olarak hidrojen peroksit oluşabilmekte ve PEMFC'nin iç bileşenlerine zarar vermektedir. Bu nedenle OİR elektrokatalizörlerinin mümkün oldukça az miktarda hidrojen peroksit oluşturmaları arzu edilmektedir. Bir elektrokimyasal OİR katalizörünün hidrojen peroksit oluşturma eğilimi RRDE voltametri yöntemiyle belirlenebilmektedir. Bu

amaçla, camı karbon disk ince bir tabaka şeklinde elektrokatalizör ile kaplanmakta ve OİR'yi gerçekleştirecek şekilde polarize edilmektedir. Elektrodun döndürülmesi sayesinde oluşan ara ürün platin halka elektroda ulaşacağı için, bu elektrodun potansiyeli de oluşabilecek hidrojen peroksidi tespit edebilecek bir değerde, örneğin hidrojen peroksitin yükseltgenebileceği bir değerde sabit tutulmaktadır. Bu şekilde bir uygulama ile, oluşan hidrojen peroksit yüzdesi belirlenebildiği gibi, ÖİR'de aktarılan toplam elektron sayısı ve OİR mekanizması da aydınlatılabilmektedir. Belirli bir potansiyelde aktarılan toplam elektron sayısı ve oluşan hidrojen peroksit yüzdesi,

$$n_t = 4I_D/[I_D + (I_R/N)] \quad (2.24)$$

$$H_2O_2\% = 100(4 - n_t)/2 \quad (2.25)$$

eşitlikleriyle hesaplanmaktadır (Jakobs, 1985; Marcotte, 2004; Lefe`vre, 2003).



Şekil 2.15. RRDE Voltametri Tekniğiyle OİR İçin Kaydedilmiş Bir Polarizasyon Eğrisi

BÖLÜM 3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Reaktifler ve Kimyasal Maddeler

Taşıyıcı elektrolit olarak elektrokimyasal saflıkta Fluka marka tetrabütilamonyumperklorat (TBAP), çözücü olarak extra saflıkta Fluka ve/veya Merck marka dimetilsülfoksit (DMSO), diklorometan (DCM), ve tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. Elektrokatalitik çalışmalarda, kullanılan 5% Nafion (Nf) çözeltisi Aldrich firmasından, aktif karbon Vulcan XC-72 (VC) ise Cabot Co. şirketinden temin edilmiştir. Aktif karbon ile karışım halindeki ticari Pt katalizörü, ElectroChem firmasından satın alınmıştır.

Çalışmada kullanılan bütün cam malzemelerin temizliği kromik asit ve üç kez destile edilmiş su kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca üç kez destile edilmiş su ve extra saflıkta Merck marka H_2SO_4 elektrokatalitik çalışmalarda elektrolit çözelti ortamını hazırlamak için kullanılmıştır. Metanol tolerans ölçümlerinde extra saflıkta Merck marka metanol kullanılmıştır. Ayrıca, bazı ölçümlerde elektrolit ortamına hidrojen peroksit (ekstra saflıkta Merck) ilave edilmiştir.

Bu projeye konu olan kompleksler, birlikte ortak çalışmalar yürüttüğümüz sentez çalışma grupları tarafından hazırlanmış ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Bu proje kapsamında dört ayrı grup ftalosiyanın bileşiği incelenmiştir:

1) Perfloroalkil birimleri içeren top tipi (ball-type) dinükleer kobalt ve bakır ftalosiyanın kompleksleri (Co_2Pc_2 (**1a**) ve Cu_2Pc_2 (**1b**)), heptadekafloroalkil sübstitüentleri içermeyen pentaeritritol köprülü top tipi dinükleer Co(II) ftalosiyanın (Co_2Pc_2 (**1c**)) ve heptadekaflorononil-sübstitüe mono Co(II) ftalosiyanın ($CoPc$ (**1d**)) (Şekil 3.1).

1a ve **1b** bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonu proje ekibinde yer alan Yrd.Doç.Dr. Metin Özer tarafından gerçekleştirilmiştir. Söz konusu bileşiklerin bu proje kapsamında elektrokimyasal ve elektrokatalitik incelemelerinden elde edilen ilk sonuçlar sentez, karakterizasyon, elektriksel ve gaz algılama özellikleri ile birlikte uluslararası makale halinde yayınlanmıştır (Özer ve Altındal, 2009).

1c ve **1d** bileşiklerinin sentezi proje ekibinde yer alan Yrd.Doç.Dr. Metin Özer tarafından gerçekleştirilmiştir (Özer, 2007; Özer ve Yılmaz, 2009). **1a** ve **1b** bileşiklerinin katalitik özelliklerinin daha iyi bir şekilde değerlendirilebilmesi amacıyla bu bileşiklerin de katalitik özellikleri incelenmiş ve bu proje kapsamında dört bileşiğin sadece katalitik

özelliklerinin karşılaştırılmasından elde edilen sonuçlar uluslararası makale halinde yayınlanmıştır (Koç ve Özer, 2009).

2) Tetra(N-benzil-4-feniloksiasetamit)-süstitüe metalsiz, çinko, nikel, bakır ve kobalt (BFOAH₂Pc (**2a**), BFOAZnPc (**2b**), BFOANiPc (**2c**), BFOACuPc (**2d**) ve BFOACoPc (**2e**)) ile süstitüent içermeyen kobalt (CoPc (**2f**)) ftalosiyanin kompleksleri (Şekil 3.2).

2a-2e bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu proje ekibinde yer alan Prof.Dr. Mustafa Bulut ve grubu tarafından daha önceden ayrı olarak yayınlanmış (Çamur, 2007), bu proje kapsamındaki elektrokatalitik incelemelerden çıkan sonuçlar ise uluslararası makale halinde ayrıca yayınlanmıştır (Koç ve Çamur, 2009).

3) Siklopentildisilanoksi-POSS köprüleri ile bağlanmış top tipi dinükleer çinko, kobalt, bakır ftalosiyanin bileşikleri (Zn₂Pc₂ (**3a**), Co₂Pc₂ (**3b**), Cu₂Pc₂ (**3c**)) ve oktakis(merkaptopropilizobutil-POSS) süstitüentleri içeren mononükleer kobalt ftalosiyanin bileşiği (CoPc (**3d**)) (Şekil 3.3).

3a-3d bileşikleri proje ekibinde yer almayan fakat proje yürütücüsünün grup çalışmaları gerçekleştirdiği Doç. Dr. Tanju Ceyhan tarafından sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. **3d** bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu Doç. Dr. Tanju Ceyhan tarafından daha önceden yayınlanmıştır (Ceyhan, 2008). **3a-3d** bileşiklerinin bu proje kapsamındaki elektrokatalitik incelemelerinden çıkan sonuçlar ise **3a-3c** bileşiklerinin sentez, karakterizasyon ve iletkenlik özellikleriyle birlikte uluslararası makale olarak yayınlanmıştır (Ceyhan, 2009). Söz konusu yayında, **3a-3d** bileşiklerinin elektrokatalitik özellikleri **1a** ve **1c** bileşikleriyle de karşılaştırılmıştır.

4) Metilendinaftalen-2-ol süstitüe mononükleer demir(II) ftalosiyanin (FePc (**4a**)), metilendinaftalen-2-ol köprüleri ile bağlanmış top tipi homo dinükleer demir(II) ftalosiyanin (Fe₂Pc₂ (**4b**)) ve hetero dinükleer demir(II)-kobalt(II) ftalosiyanin (FeCoPc₂ (**4c**)) kompleksleri (Şekil 3.4).

4a-4c bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonu proje ekibinde yer alan Dr. Zafer Odabaş tarafından gerçekleştirilmiştir. Söz konusu bileşiklerin bu proje kapsamında elektrokimyasal ve elektrokatalitik incelemelerinden elde edilen sonuçlar sentez, karakterizasyon, elektriksel ve gaz algılama özellikleri ile birlikte uluslararası makale halinde yayınlanmıştır (Odabaş ve Altındal, 2009). Söz konusu yayında, **4a-4c** bileşiklerinin elektrokatalitik özellikleri **1a** ve **1c** bileşikleriyle de karşılaştırılmıştır.

Ayrıca, çalışma grubumuz tarafından sentezlenen ve yukarıda belirtilenlerden farklı birçok ftalosiyanin kompleksinin de elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve

elektrokatalitik incelemeleri bu proje desteğiyle gerçekleştirilmiş, fakat sözkonusu komplekslerin bir kısmı dikkate değer bir katalitik aktiflik göstermemiş ve bir kısmının da elektrokatalitik özellikleri halen incelenmektedir. Söz konusu bileşiklerden, ayrıntılı olarak incelenmeğe değer elektrokatalitik aktiflik göstermeyenlerin temel elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar da uluslararası dergilerde makale olarak yayınlanmış, fakat bu rapora dahil edilmemiştir (Alemdar, 2009; Altun, 2008; Çamur, 2009; Esenpınar, 2009 (polyhedron); Esenpınar, 2009 (jpp); Koç, 2010; Odabaş ve Koç, 2010).

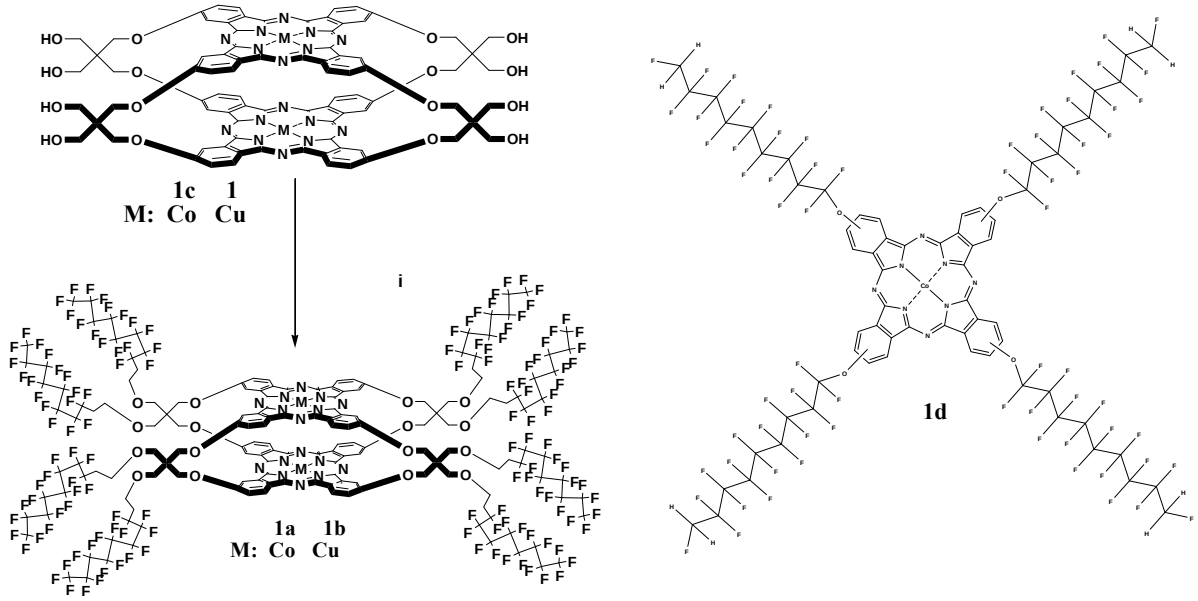
3.1.2. Kullanılan Elektrotlar ve Malzemeler

Analizlerde çalışma elektrodu olarak platin disk elektrot, camı karbon elektrot (GCE), dönen karbon disk elektrot (RDE), dönen halka-disk elektrot (RRDE) ve platin kafes elektrot kullanılmıştır. Yardımcı elektrot olarak spiral platin tel ve referans elektrot olarak ta doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. Katalitik ölçümlerde, dönen disk elektrot (rotating disk electrode-RDE) ve dönen halka-disk elektrot (rotating ring-disk electrode-RRDE) ftalosiyanın kompleksleriyle ve destek maddeleriyle (Nf ve VC) modifiye edilerek kullanılmıştır. Değişik tipte elektrotlar Pine ve Bioanalytical Systems firmalarından temin edilmiştir.

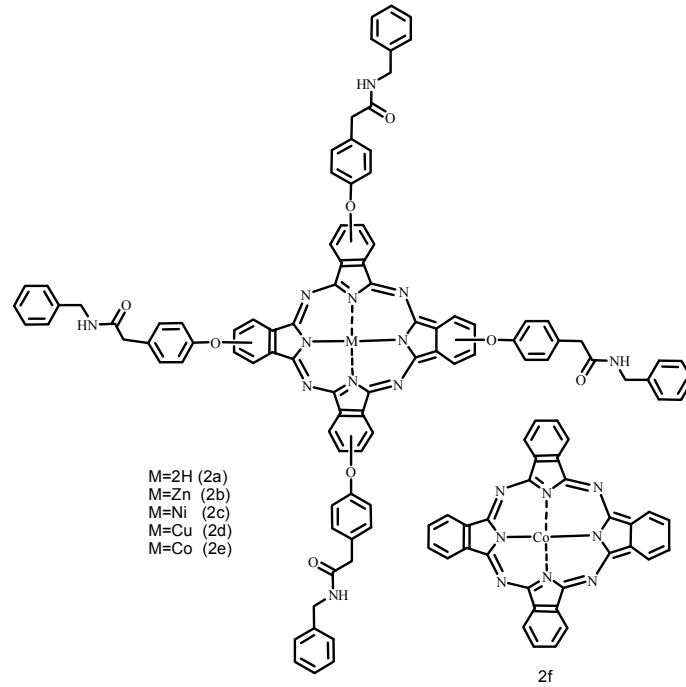
3.2. Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

3.2.1. Kullanılan Cihazlar ve Düzenekler

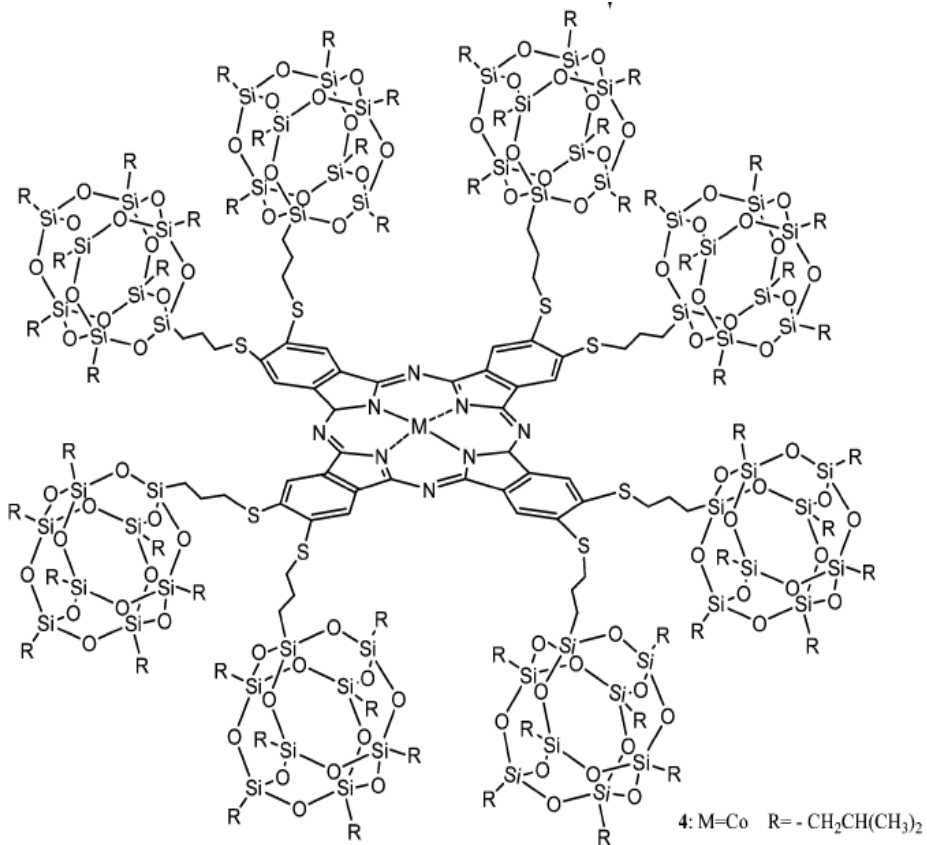
Bu proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda Gamry Reference 600 Galvanostat/Potansiyostat ve Agilent 8453 diode array spektrofotometre cihazları kullanılmıştır. RRDE voltametri tekniği uygulamak için iki adet Gamry Reference 600 Potansiyostat cihazı birbirine bağlanarak bipotansiyostat şeklinde kullanılmıştır. Katalizörlerin hazırlanması aşamasında homojenleştirme için Bandelin Marka ultrasonik banyo kullanılmıştır. Dinamik RDE ve RRDE voltametri tekniklerinin uygulanması sırasında Pine marka MSRCE model elektrot ve elektrotların modifiye edilmesi aşamasında mikropipet kullanılmıştır.



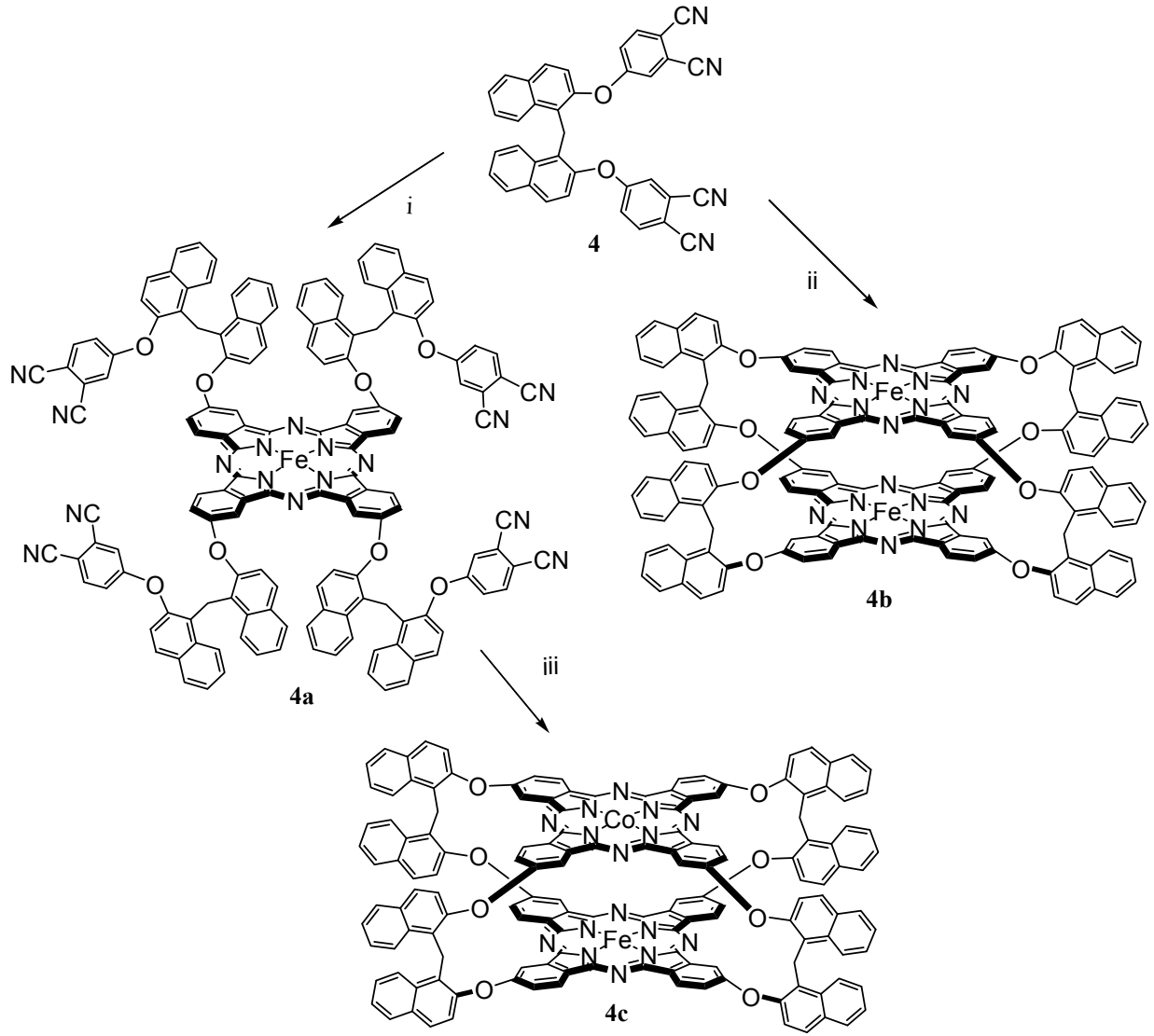
Şekil 3.1. Perfloroalkil Birimleri İçeren Top Tipi (Ball-type) Dinükleer Kobalt ve Bakır Ftalosiyanın Kompleksleri (Co_2Pc_2 (**1a**) ve Cu_2Pc_2 (**1b**)), Heptadekafloroalkil Sübstitüentleri İçermeyen Pentaeritritol Köprülü top tipi Dinükleer Kobalt Ftalosiyanın (Co_2Pc_2 (**1c**)) ve Heptadekaflorononil-sübstitüe Mono Kobalt Ftalosiyanın (CoPc (**1d**)) Komplekslerinin Yapıları.



Şekil 3.2. Tetra(N-benzil-4-feniloksiasetamit)-sübstitüe Metalsız, Çinko, Nikel, Bakır ve Kobalt Ftalosiyanın (BFOAH_2Pc (**2a**), BFOAZnPc (**2b**), BFOANiPc (**2c**), BFOACuPc (**2d**) ve BFOACoPc (**2e**)) ile Sübstitüent İçermeyen Kobalt Ftalosiyanın (CoPc (**2f**)) Komplekslerinin Yapıları.



37



Şekil 3.4. Metilendinaftalen-2-ol Sübstüüe Mononükleer Demir(II) Ftalosiyanin (FePc (**4a**)), Metilendinaftalen-2-ol Köprüleri ile Bağlanmış Top Tipi Homodinükleer Demir(II) Ftalosiyanin (Fe_2Pc_2 (**4b**)) ve Heterodinükleer Demir(II)-kobalt(II) Ftalosiyanin (FeCoPc_2 (**4c**)) Komplekslerinin Sentezi. (i) mol oranı **4**/ $\text{Fe}(\text{OAc})_2$: 4/1 DMF’de 400°C , (ii) mol oranı **4**/ $\text{Fe}(\text{OAc})_2$: 1/2 DMF’de 400°C , (iii) mol oranı **4a**/ $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: 1/3 DMF 200°C .

3.2.2. Kullanılan Yöntemler

Bu çalışmada dönüşümlü voltametri (CV), kronoamperometri (CA), kronoklometri (CC), diferansiyel puls voltametri (DPV), potansiyel kontrollü kulometri (CPC), RDE voltametrisi, RRDE voltametrisi ve in situ spektroeletrokimya (SE) teknikleri kullanılmıştır.

3.2.3. Elektrokatalitik Ölçümlerde Elektrotların Hazırlanması

Oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiflikleri belirlenecek olan ftalosiyanın komplekslerinden katalizör hazırlamak için, destek maddesi olarak olarak % 5 lik Nf çözeltisi ve VC, çözücü olarak ta etil alkol kullanıldı. Söz konusu dört maddenin uygun karışımları hazırlandı ve elde edilen katalizör karışımı ultrasonik banyoda 30 dakika süreyle homojenleştirildikten sonra bir mikro pipet yardımıyla RDE ve RRDE elektrotlar üzerine uygun miktarda ($106 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ftalosiyanın bileşiği) yerleştirildi. Elektrot üzerine yerleştirilen katalizör karışımı hava akımına tabi tutularak hızlı bir şekilde çözücüsünün uçurulması ve çatlama gerçekleşmeksizin elektrot yüzeyine yapışması sağlandı. Karşılaştırma amacıyla karbon destekli platin katalizörü ile modifiye edilmiş elektrotlar ($106 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt) ve hem ftalosiyanın bileşiği hem de karbon destekli platin katalizörü içeren ikili katalizörler ile modifiye edilmiş elektrotlar ($53 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ftalosiyanın + $53 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt ve/veya $53 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ftalosiyanın + $106 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt) da hazırlandı. Bu elektrotların hazırlanmasında da yukarıda açıklanan yol izlendi. Çalışmaya konu olan ftalosiyanın bileşiklerinin katalitik aktifliklerini belirlemek amacıyla kullanılacak olan uygun modifiye elektrotların hazırlanması için destek maddeleri kullanmaksızın da çeşitli ön denemeler gerçekleştirildi ve bu denemeler sonucunda yukarıda açıklanan şekilde hazırlanan modifiye elektrotlarla tekrarlanabilirliği en yüksek sonuçlar elde edildi. Her bir katalitik ölçüm için yeni bir elektrot hazırlanarak çalışıldı.

3.2.4. Elektrokimyasal, Spektroelektrokimyasal ve Elektrokatalitik ölçümler

Elektrokimyasal ve elektrokatalitik ölçümlerin tümünde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde çalışma elektrodu olarak Pt tel veya disk, yardımcı elektrot olarak spiral Pt tel ve referans elektrot olarak da doymuş kalomel elektrot (DKE) kullanılmıştır. Kalomel elektrot bir köprü yardımıyla çözeltiden ayrılmıştır. CPC deneylerinde çalışma elektrodu olarak Pt kafes elektrot kullanılmıştır. Pt tel yardımcı elektrodu da DKE gibi bir köprü yardımıyla çalışma çözeltisinden ayrılmıştır. Çözelti karıştırıcı yardımıyla elektroliz süresince karıştırılmıştır. Bütün deneylerden önce çözeltiden 30 dakika süreyle saf N_2 geçirilmiş ve deneyler süresinde de çözelti N_2 atmosferinde tutulmuştur.

Spektroelektrokimyasal ölçümler kuartz küvet kullanılarak imal edilmiş bir ince tabaka spektrokimyasal hücrede gerçekleştirilmiştir. Bu sistemde ışığı geçiren bir Pt kafes şeklinde levha çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Bu ölçümler, Gamry Reference

600 potentiostat/galvanostat ile kombine çalışan Agilent 8453 diode array spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaya konu olan ftalosiyanin bileşiklerinin elektrokatalitik aktifliklerinin incelenmesi için uygun modifiye elektrotlar hazırlandıktan sonra üçlü elektrot sistemi ile CV, RDE voltametri ve RRDE voltametri teknikleri kullanılmıştır. Bu ölçümlerde elektrolit olarak 0.5 M sulu sülfürik asit çözeltisi kullanılmıştır. Ticari olarak hazırlanmış karbon destekli platin katalizörler ile de aynı ölçümler gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Ayrıca, ftalosiyanin bileşiği ve ticari olarak hazırlanmış karbon destekli platin karıştırılarak ikili katalizörler de hazırlanmış ve katalitik aktiflikleri incelenmiştir. Hazırlanan katalizörlerin veya modifiye elektrotların metanol toleranslarını belirlemek için, elektrokatalitik RDE ve RRDE ölçümleri 1.0 M metanol içeren sülfürik asit sulu çözeltisinde tekrarlanmıştır. Katalizörlerin kararlılıklarını belirlemek için uygun sabit potansiyellerde kronoamperometrik ölçümler gerçekleştirilmiştir.

RDE voltametri ölçümleri 25 °C sıcaklıkta ve 0.005 Vs⁻¹ potansiyel tarama hızı ile oksijen gazı ile doyurulmuş 0.5 M sülfürik asit sulu çözeltisinde modifiye GCE (5 mm çapında) ile 2500 devir/dakika dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca değişik elektrot dönüş hızlarıyla da (100-2500 devir/dakika) ölçümler alınmıştır.

RRDE ölçümlerinde 5.61 mm çapında camsı karbon disk elektrot ile toplama etkinliği %37 olan platin halka elektrottan oluşan bir elektrot çalışma elektrodu olarak kullanılmıştır. Söz konusu ölçümler, 25 °C sıcaklıkta ve oksijen gazı ile doyurulmuş 0.5 M sülfürik asit sulu çözeltisinde modifiye GCE (5 mm çapında) ile 2500 devir/dakika dönüş hızında gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sırasında karbon disk elektrot 0.005 Vs⁻¹ potansiyel tarama hızı ile polarize edilirken, platin halka elektrodun potansiyeli ise DKE'ye karşı 0.95 V değerinde sabit tutuldu. Disk ve halka elektroda ait ölçülen akım yoğunluklarından faydalanılarak aktarılan toplam elektron sayısı ve oluşan hidrojen peroksit veya su yüzdesi belirlendi.

BÖLÜM 4. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

4.1. Perfloroalkil Birimleri İçeren Top Tipi (ball-type) Dinükleer Kobalt ve Bakır (Co_2Pc_2 (1a) ve Cu_2Pc_2 (1b)), Heptadekafloroalkil Sübstitüentleri İçermeyen Pentaeritritol Köprülü Top Tipi Dinükleer Kobalt (Co_2Pc_2 (1c)) ve Heptadekaflorononil-sübstitüe Mono Kobalt (CoPc (1d)) Ftalosiyanın Kompleksleri ile Yapılan Çalışmalar

Şekil 3.1’de moleküler yapıları gösterilen **1a** ve **1b** bileşiklerinin sentezi, spektroskopik karakterizasyonu ve elektrokatalitik analizleri bu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. **1c** ve **1d** bileşiklerinin sentez ve karakterizasyon çalışmaları ise bu proje çalışmasının kapsamı dışında gerçekleştirilmiş (Özer, 2007; Özer ve Yılmaz, 2009), proje kapsamında sadece elektrokimyasal ve elektrokatalitik özellikleri incelenmiştir.

4.1.1. Perfloroalkil Birimleri İçeren Top Tipi (ball-type) Dinükleer Kobalt ve Bakır (Co_2Pc_2 (1a) ve Cu_2Pc_2 (1b)), Ftalosiyanın Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Karakterizasyonu

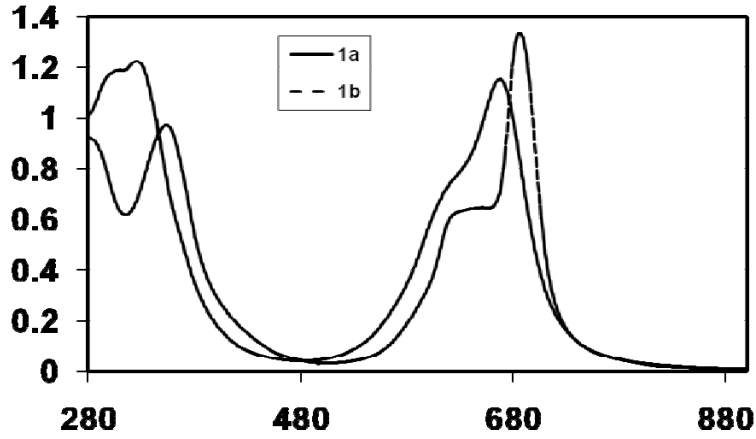
Şekil 3.1’deki **1c** ve **1** komplekslerinin her biri [0.142 g, 0.085 mmol (**1c**) ve 0.127 g, 0.075 mmol (**2**)] ve NaH’ün [0.016g, 0.68 mmol (**1c** için) ve 0.014 g, 0.60 mmol (**1** için)] DMF (30 ml) içindeki süspansiyonu azot atmosferinde 100 °C’de 2 saat boyunca magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulup, karışım içine heptadekafluoro-10-iododekan (HDFID) (0.390g, 0.68 mmol veya 0.344g, 0.60 mmol) küçük parçalar halinde karıştırarak ilave edildi. Reaksiyon karışımı ilave bir 6 saat daha azot atmosferinde 120°C’ de karıştırmaya devam edildi. Soğutulan reaksiyon karışımına 50 ml etanol eklenip oluşan çökelti santrifüjlenerek ayrıldı. Ham ürün vakumda kurutuldu. Kompleks **1a**, THF/DMF [(2.0:0.1 – 2.0:1.0) (v/v)] eluent sistemi kullanılarak silikagel dolgu kolonda izole edildi. **1b** kompleksi DMF’de ısıtarak çözülüp sırasıyla kaynayan asetik asit, su, metanol ve asetonda çöktürüldü ve vakumda kurutuldu. Bu kompleksler DMF ve DMSO’da çözünmesine rağmen MeOH, EtOH, ve THF’de çözünmemektedir (Şekil 3.1).

(**1a**) Verim: 0.292g, 65%. Mp >300 °C. UV-vis (DMF) λ , nm (log ϵ): 671 (4.42), 625 (4.25), 331 (4.45) (Şekil 1). IR (KBr pellet) m, cm^{-1} : 3061 (arom-CH), 2937–2880 (aliph-CH), 1767–1713 (C=N), 1605(Ar-C=C), 1466, 1260(Aliph-O-Ar), 1230-1120(C-F). MS (MALDI-TOF), m/z : 5243[M+H]⁺. C₁₆₄H₉₂N₁₆F₁₃₆O₁₆Co₂: Elementel Analiz (Teorik): C, 37.56; H, 1.77; N, 4.27 %. (Deneysel): C, 37.42; H, 1.73; N, 4.18 %.

(**1b**) Verim: 0.243g, 61%. Mp >300 °C. UV-vis (DMF) λ , nm (log ϵ): 687 (4.77), 645 (4.38), 357 (4.55) (Şekil 1). IR (KBr pellet) m, cm^{-1} : 3061(arom-CH), 2925–2853 (aliph-CH), 1766–1707 (C=N), 1601 (Ar-C=C), 1463, 1261(Aliph-O-Ar), 1226-1116(C-F). MS (MALDI-TOF), m/z : 5251[M+H]⁺. Elementel Analiz (Teorik): C₁₆₄H₉₂N₁₆F₁₃₆O₁₆Cu₂: C, 38.04; H, 1.77; N, 4.27 %. (Deneysel): C, 37.93; H, 1.75; N, 4.31 %.

Heptadekafluorodesil süstitüe **1a** ve **1b**'nin sentezi, ftalosiyenin halkasına bağlı dört adet pentaeritritol üzerinde sekiz tane OH grubu bulunduran başlangıç maddeleri **1c** ve **1**'in heptadekafluoro-10-iododekan (HDFID) ile nükleofilik süstitüsyonu sonucunda elde edildi (Şekil 3.1). Süstitüsyon reaksiyonu, baz olarak NaH varlığında 120°C'de DMF'de gerçekleştirildi. Kompleks **1a**, %5-50 aralığında değişen THF/DMF sistemi ile silikajel dolgulu kolonda ayrılmasına rağmen, bileşik **1b**, DMF ve DMSO gibi polar aprotik çözücülerde sınırlı çözünürlüğü nedeniyle, çözülen kompleksi sırasıyla kaynar asetik asit, su, metanol ve asetonda çöktürerek temizlenmiştir. Komplekslerin yapıları; elemental analiz, FT-IR, UV-vis ve MALDI-TOF-mass spektroskopik yöntemleri ile belirlenmiştir.

Kompleks **1a** ve **1b**'nin FT-IR spektrumları, Pc yapısında bulunan eritritole atfedilen 2937–2880 cm^{-1} ve 2925–2853 cm^{-1} 'de tipik alifatik-CH titreşim bandları göstermiştir. Başlangıç maddelerinde yaklaşık 3402 cm^{-1} 'de görülen geniş OH titreşim bandı, **1a** ve **1b**'nin FT-IR spektrumlarında görünmemektedir. Ayrıca, C-F bandları, sırasıyla 1230-1120 ve 1226-1116 cm^{-1} 'de ortaya çıkmıştır. Diğer taraftan, **1a** ve **1b**'nin (sırasıyla 4.3×10^{-5} ve 2.7×10^{-5} mol L⁻¹) DMF içindeki UV-vis spektroskopik ölçümleri, bu komplekslerin karakteristik $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atfedilen kuvvetli Q ve B absorpsiyon bandlarını gösterdi. Komplekslerin Q bandları, 675 nm civarında gözlenmektedir (Şekil 4.1).



Şekil. 4.1. 1a ve 1b komplekslerinin DMF çözücü ortamında UV-vis spektrumu.

4.1.2. Perfloroalkil Birimleri İçeren Top Tipi (ball-type) Dinükleer Kobalt ve Bakır (Co_2Pc_2 (1a) ve Cu_2Pc_2 (1b)), Heptadekafloroalkil Sübstitüentleri İçermeyen Pentaeritritol Köprülü Top Tipi Dinükleer Kobalt (Co_2Pc_2 (1c)) ve Heptadekaflorononil-sübstittüe Mono Kobalt (CoPc (1d)) Ftalosiyanın Kompleksleri ile Yapılan Elektrokimyasal ve Elektrokatalitik Çalışmalar

1a-1d kobalt komplekslerinin oksijen indirgenme reaksiyonundaki (OİR) elektrokatalitik aktiflikleri dönen disk elektrot (RDE) tekniği ile 2500 devir/dakika dönme hızında doğrusal tarama voltamogramlarını (LSV) kaydetmek suretiyle, destek maddesi olarak Nafyon (Nf) içeren aktif karbon (Vulcan XC-72 (VC)) ve Pc kompleksi ile modifiye edilmiş camı karbon çalışma elektrotları (VC/Nf/Pc) ile 0.5 M H_2SO_4 sulu çözeltisinde test edilmiştir. Katalizörlerin OİR'deki aktifliklerinin belirlenmesinde çözelti 30 dakika süreyle oksijen ile doyurulmuş, katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler ise azot gazı ile doyurulmuş çözeltide gerçekleştirilmiştir. Potansiyel tarama hızı 5 mV/s olarak ayarlanmıştır. Her bir katalizör için 0.100 mA/cm² değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E_0) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmıştır.

İlk olarak **1a** ve **1b** komplekslerinin temel elektrokimyasal özellikleri DMSO-TBAP çözelti ortamında CV ve CPC teknikleri ile belirlendi. **1a** ve **1b** komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait sonuçlar Tablo 4.1 de, **1a** kompleksine ait dönüşümlü voltamogram ile iki maddenin elektrokatalitik aktifliklerinin karşılaştırılması ise Şekil 4.2'de

örnek olarak gösterilmektedir. Yüzyüze (cofacial) iki ftalosiyanın birimi içeren kompleksler genel olarak bir elektron aktarımıyla gerçekleşen ve karışık değerlikli (mixed-valence) kararlı türlerin oluşumuna karşılık gelmek üzere difüzyon kontrollü metal ve/veya ligand kaynaklı indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları gözlemlenmiştir. Çeşitli top tipi dinükleer komplekslerin bu tür redoks davranışları gösterdikleri grubumuz tarafından daha önceki çalışmalarımızda da belirlenmiştir (Altun, 2008; Canlıca, 2008; Ceyhan, 2006; Odabaş, 2007 (polyhedron); Özer, 2007). Bu çalışmalar da göstermiştir ki, DMSO ve DMF gibi koordinasyon özelliği yüksek çözücü ortamlarında top tipi kobalt ftalosiyanınların ilk iki indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonları metal kaynaklı iken diğerleri ligand kaynaklıdır. Bu nedenle, **1a** kompleksine ait yükseltgenme ve ilk iki indirgenmenin sırasıyla $[\text{Co(II)Pc(-2).Co(III)Pc(-2)}]^+ / [\text{Co(II)Pc(-2)}]_2$, $[\text{Co(II)Pc(-2)}]_2 / [\text{Co(II)Pc(-2).Co(I)Pc(-2)}]^-$ ve $[\text{Co(II)Pc(-2).Co(I)Pc(-2)}]^- / [\text{Co(I)Pc(-2)}]_2^{2-}$ redoks reaksiyonlarına karşılık geldiği sonucuna varılabilir. Üçüncü ve dördüncü indirgenmeler Pc(-2)/Pc(-3) redoks çiftinin yarılmasına karşılık gelmek üzere ligand kaynaklı olup sırasıyla $[\text{Co(I)Pc(-2)}]_2^{2-} / [\text{Co(I)Pc(-2).Co(I)Pc(-3)}]^{3-}$ ve $[\text{Co(I)Pc(-2).Co(I)Pc(-3)}]^{3-} / [\text{Co(I)Pc(-3)}]_2^{4-}$ redoks reaksiyonlarına karşılık gelmektedir. Diğer taraftan, ftalosiyanın komplekslerinde Cu(II) metal merkezi redoks-inaktif olduğundan, **1b** kompleksine ait tüm redoks reaksiyonları ligand kaynaklıdır. Top tipi **1a** ve **1b** kompleksleri için, ilk yükseltgenme ve ilk indirgenme yarı pik potansiyelleri arasındaki fark ($\Delta E_{1/2}$) **1a** için 0.80 V ve **1b** için 0.86 V olmak üzere mononükleer ftalosiyaninlere kıyasla (1.30–1.80 V) oldukça küçüktür. Söz konusu voltametrik davranış yüzyüze iki ftalosiyanın halkası/metal merkezi arasındaki kuvvetli molekül içi etkileşimlerden kaynaklanmaktadır ve top tipi dinükleer komplekslerin sert yapısı ile uyumludur.

Bilgimiz dahilinde, porfirinlerin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktifliklerinin top tipi yapılar ile arttığına dair çalışmalar bulunmakla birlikte, top tipi ftalosiyanın komplekslerinin elektrokatalitik aktifliklerini inceleyen çalışmalar mevcut değildir (Chang, 1984; Collman, 1979; Collman, 1988; Duran, 1983; Karaman, 1992; Liu, 1983; Liu, 1985). Şekil 4.2’de iç grafik A, VC ve Nf ile desteklenmiş ve **1a** veya **1b** ile modifiye edilmiş GCE ile 2500 devir/dakika dönme hızında ve O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 sulu çözeltisinde kaydedilmiş LSV’leri göstermektedir. OİR, VC-Nf-**1a** modifiye GCE üzerinde VC-Nf-**1b** modifiye GCE üzerindeki kıyasla çok daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmektedir. Açıkça anlaşılmaktadır ki, **1a**’nın katalitik aktifliği **1b**’ye nazaran daha yüksektir. **1a** için difüzyon düzlüğünde ölçülen maksimum akım yoğunluğu yaklaşık olarak 5.0 mA cm^{-2} dir (Şekil 4.2’de iç grafik A). Bu değer daha önce literatürde ifade edilmiş ve

Pt/C, polianilin/FePc ve FePc/C elektrotlar ile belirlenmiş değerlerle karşılaştırıldığında, VC-Nf-**1a** modifiye GCE üzerinde gerçekleşen OİR'nin su ana ürün olmak üzere 4 elektronlu bir mekanizma üzerinden gerçekleştiğine işaret etmektedir (Baranton, 2005). OİR' de hidrojen peroksit genellikle ara ürün olduğundan, aynı elektrot üzerinde bu maddenin indirgenmesinin de incelenmesi reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından önem taşımaktadır. Şekil 4.2'de iç grafik B oksijen içermeyen ve 1 mM H₂O₂ içeren 0.5 M H₂SO₄ sulu çözeltisinde VC-Nf-**1a** modifiye GCE ile kaydedilmiş LSV'yi göstermektedir. O₂ içeren ve içermeyen çözelti ortamlarında kaydedilmiş hidrojen peroksit için LSV'ler karşılaştırıldığında; **1a**-esaslı elektrodun OİR'ye ait polarizasyon eğrisinin düşük aşırı gerilim bölgesinde H₂O₂ indirgenmesini katalizlemediği sonucuna varıldı. Ayrıca, söz konusu elektrot yüksek aşırı gerilim bölgesinde de çok düşük bir katalitik aktiflik göstermektedir.

Tablo 4.1. Dinükleer top tipi **1a** ve **1b** komplekslerinin elektrokimyasal karakterizasyonuna ait veriler

Kompleks	^a Redoks Olayı	^b E _{1/2} (V, DKE'ye göre)	^c ΔE _p (V)	^d I _{pa} /I _{pc}	^e ΔE _{1/2} (V)
Co ₂ Pc ₂ 1a	O1	0.47	0.13	I _{fpa} >>I _{pc}	0.80
	R1	-0.33	0.13	0.95	
	R2	-0.76	^f 0.53	^f 0.62	
	R3	-1.30	0.12	0.98	
	R4	-1.55	0.07	I _{pc} ≈I _{pa}	
Cu ₂ Pc ₂ 1b	O1	0.29	0.15	0.92	0.86
	R1	-0.57	0.08	1.00	
	R2	-0.99	0.10	0.96	

^a Tüm redoks olayları için molekül başına aktarılan elektron sayısı potansiyel kontrollü elektroliz işlemleri sonucunda 1 olarak bulunmuştur.

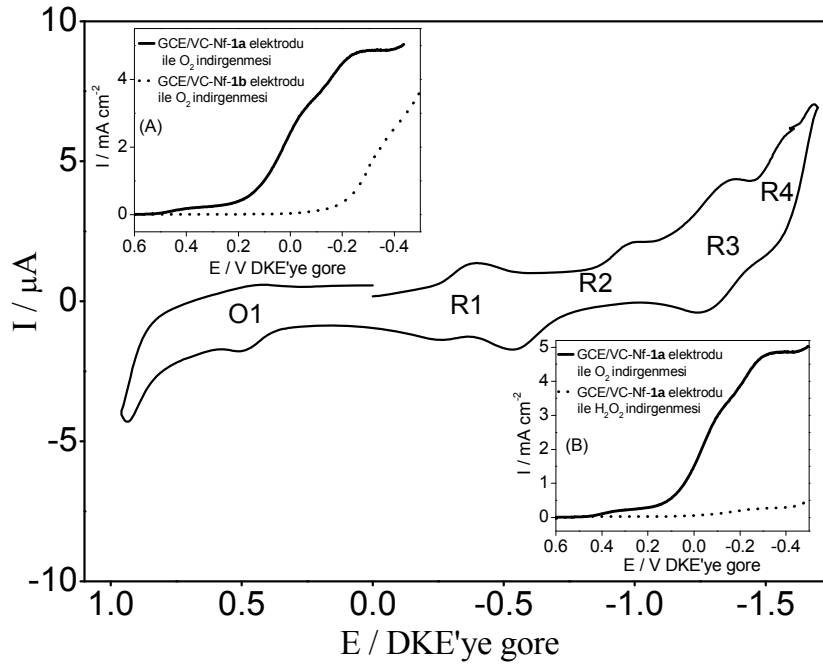
^b E_{1/2} değerleri (yarı pik potansiyeli) dönüşümlü voltametri yöntemiyle ölçülmüştür [E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2]. DKE: Doymuş Kalomel Elektrot.

^c ΔE_p = E_{pa} - E_{pc}, potansiyel tarama hızı : 0.050 Vs⁻¹

^d İndirgenme için I_{pa}/I_{pc}, yükseltgenme için I_{pc}/I_{pa}, potansiyel tarama hızı 0.050 Vs⁻¹.

^e ΔE_{1/2} = E_{1/2} (ilk yükseltgenme) - E_{1/2} (ilk indirgenme).

^f **1a** nolu komplekse ait O1 ve R1 redoks olayları için pik akımları oranı birim değerden önemli ölçüde sapmaktadır. Ayrıca R2 redoks olayı için de pik potansiyel ayırımı değeri oldukça yüksektir. Söz konusu redoks olaylarına bazı kimyasal reaksiyonların eşlik ettiği düşünülmektedir.



Şekil 4.2. **1a** kompleksinin (2.00×10^{-4} M) DMSO/TBAP çözelti ortamındaki dönüşümlü voltamogramı (tarama hızı: 0.050 Vs^{-1} , çalışma elektrodu: Pt). İç çerçeve A: GCE/VC-Nf elektrodu üzerinde adsorplanmış **1a** ve **1b** komplekslerinin O_2 ile doymuş $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sulu çözeltisindeki lineer tarama voltamogramları (potansiyel tarama hızı: 0.005 Vs^{-1} , elektrot dönüş hızı: 2500 devir/dakika). İç çerçeve B: GCE/VC-Nf-**1a** elektrodunun O_2 ile doymuş $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ veya O_2 yokluğunda $1 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ içeren $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ sulu çözeltilerindeki lineer tarama voltamogramları (potansiyel tarama hızı: 0.005 Vs^{-1} , elektrot dönüş hızı: 2500 devir/dakika).

Mononükleer kobalt ftalosiyanın komplekslerinin ÖİR'yi genellikle 2 elektronlu bir reaksiyon üzerinden sadece hidrojen peroksit oluşturmak suretiyle katalizledikleri bilinmektedir (Zhang, 2006). **1a** kompleksinin ümit verici katalitik aktifliği PEM yakıt pillerindeki ÖİR açısından çok önemlidir. Söz konusu kompleksin yüksek katalitik aktifliği iki redoks-aktif metal merkezi arasında yüz yüze yapıdan kaynaklanan kuvvetli etkileşimlerle ilişkili olmalıdır. Bu yapı muhtemelen O–O bağının kırılmasını ve suya indirgenmeyi mononükleer ftalosiyaninlere kıyasla kolaylaştırmaktadır. Bu tip yüksek katalitik aktiflik daha önce çeşitli kobalt porfirin dimerleri için de ifade edilmiştir (Chang, 1984; Collman, 1979; Collman, 1988; Duran, 1983; Karaman, 1992; Liu, 1983; Liu, 1985).

1a kompleksinin ÖİR için dikkate değer bir katalitik aktiflik göstermesi üzerine, sebeplerinin daha iyi anlaşılabilmesi için yakıt pili çalışma şartlarına benzer ortamda daha

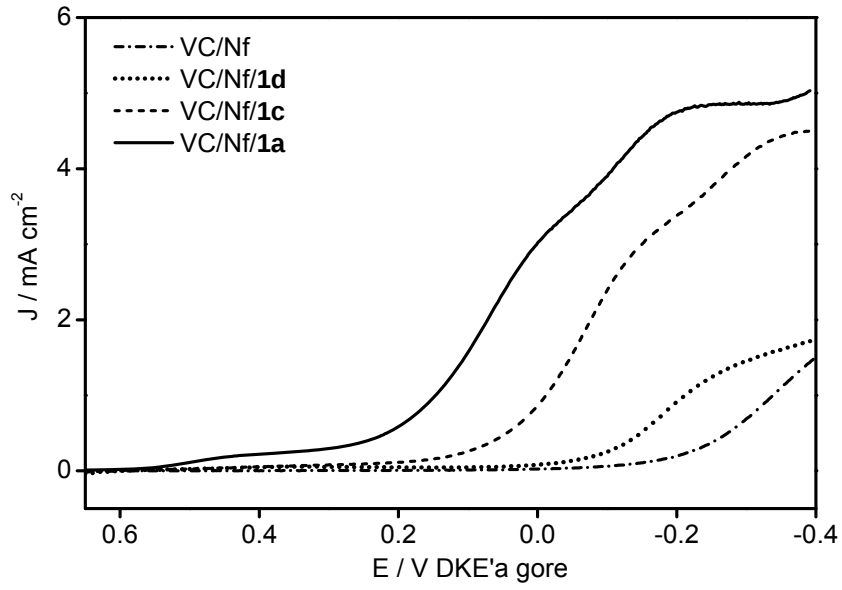
ayrıntılı elektrokimyasal ve elektrokatalitik ölçümler gerçekleştirilmiştir. Söz konusu çalışmalar hazırlanan ftalosiyanın esaslı bazı katalizörlerin kararlılık ve metanol toleransının belirlenmesini de içermiştir. Ayrıca, karşılaştırma amacıyla özel olarak Şekil 3.1’de gösterilen iki kobalt kompleksi daha seçilmiş (heptadekaflorononil-sübstitüe mono CoPc **1d**, ve heptadekaflorodesil sübstitüentleri içermeyen pentaeritritol köprülü top tipi dinükleer Co₂Pc₂ **1c**) ve aynı ayrıntılı elektrokatalitik ölçümler bu komplekslerle ve Pt katalizörüyle de yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

1a, **1c** ve **1d** kompleksleri ile modifiye edilmiş VC/Nf/Pc elektrotların RDE polarizasyon eğrileri Şekil 4.3’te karşılaştırılmaktadır. Her bir katalizör için 0.100 mA/cm² değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E_o) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) katalitik aktifliği belirleyen parametreler olarak alınmış ve Tablo 4.2’ de özetlenmiştir. Tabloda **1a** ve **1c** komplekslerine ait daha büyük olan limit akım yoğunluklarından açıkça anlaşılmaktadır ki; top tipi dinükleer komplekslerin OİR için katalitik aktiflikleri, mononükleer **1d** kompleksine nazaran belirgin bir şekilde daha iyidir. Ayrıca, **1a** ve **1c** komplekslerine ait başlama potansiyelleri, **1d** kompleksine kıyasla daha pozitif değerlere sahiptir. Bu gözlemler, ftalosiyanın komplekslerine ait moleküler yapının OİR kinetiği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Top tipi dinükleer komplekslerin daha yüksek katalitik aktifliğe sahip olmasının, söz konusu komplekslerde kofesyal (yüzyüze) yapılanma şeklinde iki adet redoks aktif metal merkezinin varlığından kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Bu şekildeki metal merkezlerin varlığı, büyük bir olasılıkla oksijen molekülü ile olan etkileşimi arttırmakta ve daha önce de öngörüldüğü üzere O-O bağının kırılmasını ve böylece suya indirgenmeyi kolaylaştırmaktadır.

Tablo 4.2. Başlama potansiyeli (E_o) ve limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) parametrelerine göre **1a**, **1c** ve **1d** komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Kompleks	^a E _o / V (DKE’a göre)	J _L / mA cm ⁻²
1d	-0.030	1.29
1c	0.250	4.50
1a	0.510	4.84

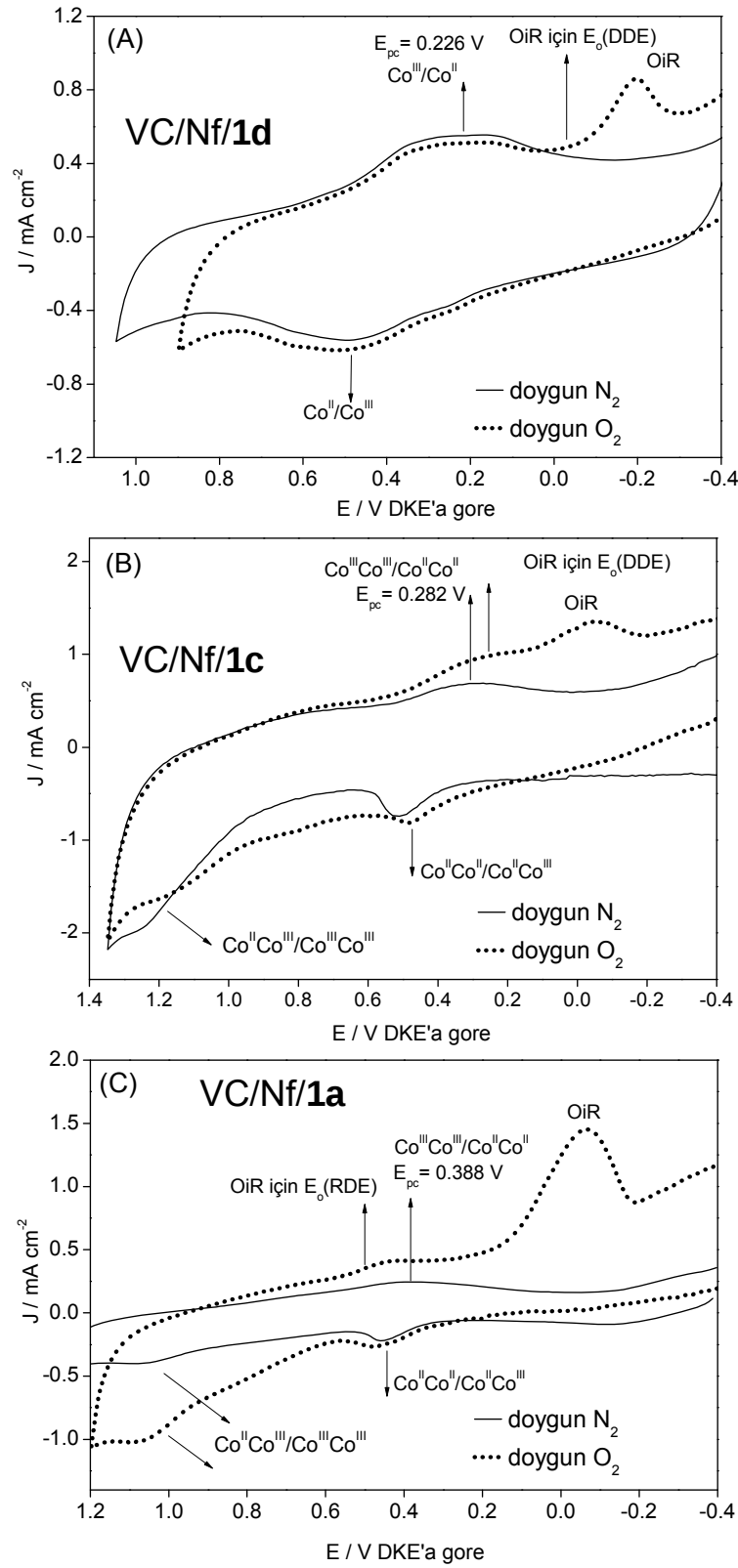
^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.



Şekil 4.3. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde VC/Nf/Pc modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş RDE polarizasyon eğrileri (Komplekslerin yapıları Şekil 3.1’de gösterilmiştir).

Top tipi dinükleer **1a** ve **1c** komplekslerinin elektrokatalitik aktiflikleri arasında da dikkate değer bir farklılık söz konusudur; **1a** nolu heptadekaflorodesil-süstitüe kompleksin başlama potansiyeli daha pozitifdir. Bu kompleksin daha iyi olan elektrokatalitik aktifliği elektronegatif heptadekaflorodesil süstitüentlerinin varlığından kaynaklanıyor olabilir. Elektron çekici grupların OİR için elektrokatalitik aktifliği artırıcı etkisinin olabileceği literatürde Zagal tarafından da teklif edilmiştir (Zagal, 2000). Zagal’a göre; komplekste elektron çekici grupların varlığı metal üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmakla birlikte, metal ve oksijene ait etkileşen orbitaller arasındaki enerji farkını da azaltmakta ve bu da merkezdeki metal ile oksijen arasındaki etkileşimi kolaylaştırmaktadır. Madem ki yüzey redoks potansiyelleri ile katalitik verimlilik arasında kuvvetli bir ilişki söz konusudur, bu açıklamayı desteklemek için modifiye elektrotlar ile O₂ nin varlığında ve yokluğunda yüzey dönüşümlü voltamogramların kaydedilerek komplekslere ve kompleksler tarafından katalizlenmiş OİR’ye ait redoks potansiyellerinin belirlenmesi ve bu potansiyellerin RDE tekniği ile tespit edilmiş başlama potansiyelleri ile karşılaştırılması gerekmektedir. **1a**, **1c** ve **1d** esaslı katalizörler ile kaydedilmiş dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.4’te gösterilmektedir. Ayrıca, redoks potansiyelleri ile katalitik aktiflik arasındaki ilişkiyi daha kolay bir şekilde ortaya koymak açısından RDE tekniği ile kaydedilen polarizasyon

eğrileriyle belirlenen başlama potansiyelleri de bu voltamogramlar üzerinde oklar ile gösterilmiştir. Şekil 4.4B ve C’de görüldüğü gibi, çözeltide oksijen mevcut değil iken, **1c** ve **1a** nolu top tipi dinükleer kompleksler anodik yöndeki tarama sırasında 2’şer yükseltgenme piki, ters yöndeki katodik tarama sırasında ise tek bir indirgenme piki oluşturmaktadır. Bu kompleksler için iki anodik pik varlığı, iki metal merkezin ardı ardına yükseltgenmesine ($\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{III}}$ ve $\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}$), indirgenme piki ise $\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{II}}$ olayına karşılık gelmektedir. Her bir top tipi kompleks için iki anodik pik altındaki toplam alanın yaklaşık olarak tek katodik pik altındaki alana eşit olması bu yorumu desteklemektedir. Diğer taraftan, Şekil 4.4A’da görüldüğü üzere mononükleer **1d** kompleksi beklendiği gibi $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ redoks olayına karşılık gelen tek bir redoks dalgası oluşturmaktadır. **1a** nolu kompleks halinde, OİR için RDE tekniğiyle belirlenen başlama potansiyeli $\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{II}}$ olayına ait katodik pik potansiyelinden daha pozitifdir. **1c** kompleksi halinde, başlama potansiyeli, $\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{II}}$ olayına ait katodik pik potansiyelinden daha pozitif olmamakla birlikte, potansiyeller birbirine oldukça yakındır. Bu arada, **1c** kompleksi tarafından katalizlenmiş OİR, $\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{II}}$ olayına ait indirgenme akımı tam olarak etkisiz bir duruma gelmeden önce başlamaktadır. Böylece, **1a** veya **1c** esaslı katalizörler üzerinde gerçekleşen OİR sırasında ve/veya OİR’ nin başlangıcında $\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}$ ve $\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{II}}$ türlerinin termodinamik olarak kararlı oldukları sonucuna varmak mümkündür. Öyle anlaşılmaktadır ki; **1a** ve **1c** kompleksleri tarafından katalizlenen OİR’ye $\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{III}}$, $\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}$, ve $\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}$ redoks çiftleri eşlik etmektedir. Muhtemelen önce $\text{Co}^{\text{III}}\text{-O-O-Co}^{\text{III}}$ şeklinde bir öncü perokso ve/veya $\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{III}}\text{O}_2^-$ şeklinde bir superokso kompleksi hızlı bir şekilde oluşmakta ve bunu $\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{II}}$ veya $\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{II}}$ redoks olaylarını ve katalizörün yeniden oluşumuyla ilgili bazı diğer basamakları içeren hız belirleyici elektron aktarım basamağı izlemektedir. Madem ki elektron çekici gruplar merkezdeki metal iyonunun Co^{II} haline geri dönmesini desteklemektedir, bu grupların etkisi muhtemelen hız belirleyen basamak (hbb) ta etkisini göstermektedir. Bu nedenle, yüksek elektron çekici gruplar içeren katalizörlerin daha pozitif $\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{II}}$ pik potansiyeline sahip olması ve böylece OİR’yi daha etkin bir şekilde katalizlemesi beklenir. Şekil 4.4’te görüldüğü gibi, heptadekaflorodesil sübstitüentleri içeren **1a** kompleksi, **1c** kompleksine nazaran daha pozitif $\text{Co}^{\text{III}}.\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}.\text{Co}^{\text{II}}$ pik potansiyeline sahiptir; bu, **1a** nolu kompleksin yüksek katalitik aktifliğe sahip olmasını açıklamaktadır. Top tipi dinükleer komplekslerin (**1a** ve **1c**) aksine; **1d** nolu mononükleer kompleks için OİR başlama potansiyeli $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ redoks olayının katodik pik potansiyelinden çok daha negatif bir değere sahiptir. Ayrıca, OİR $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$



Şekil 4.4. 1a, 1c ve 1d komplekslerinin VC/Nf modifiye elektrotlar üzerinde adsorblanmış haldeki dönüşümlü voltamogramları. Voltamogramlar N_2 veya O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 sulu çözeltisinde kaydedilmiştir.

indirgenmesinin tamamlanmasından sonra başlamaktadır. Bu durum, OİR'nin başlangıcında Co^{III} türlerinin termodinamik olarak kararsız olduğunu ve katalitik OİR'nin bu türleri içermediğini, fakat sadece oksijenin $\text{Co}(\text{II})$ türleriyle etkileşimi üzerinden yürüdüğünü göstermektedir.

OİR için elektrot olayının reaktanta göre 1. mertebeden olduğu varsayılırsa, bir RDE'nin voltametrik tepkisi aşağıda verilen Koutecky-Levich denklemi ile tanımlanır:

$$(1/J) = (1/J_K) + (1/J_L) \quad (4.1)$$

Bu denklemde

$$J_L = 0.20 n_t F (D_o)^{2/3} v^{-1/6} c_o \Omega^{1/2} = B \Omega^{1/2}$$

matematiksel açılımı söz konusu olup J_K kinetik akım yoğunluğu, J belli bir potansiyeldeki ölçülen akım yoğunluğu, n_t oksijen molekülü başına aktarılan toplam elektron sayısı, D_o moleküler oksijenin difüzyon katsayısı, v elektrolit çözeltisinin kinematik vizkozitesi, c_o elektrolit çözelti içindeki oksijen derişimi ve F Faraday sabitidir. Ω elektrodun dakikadaki dönme sayısı olarak ifade edildiğinde denklemde 0.2 katsayısı kullanılmaktadır (Zagal, 1980; Jakobs, 1985). **1a** esaslı katalizörün 100-2500 devir/dakika dönme aralığında değişik dönme hızlarında kaydedilmiş polarizasyon eğrileri için $1/J$ nin $1/\Omega^{1/2}$ ile lineer değişimi katalizlenmiş OİR'nun 1. mertebeden olduğunu göstermektedir. Bu durum **1a** ile hazırlanmış katalizör için Şekil 4.5A'da gösterilmiştir. Her bir katalizör için Levich sabiti B 'nin potansiyele bağıllığı aktarılan elektron sayısının ve aktif yüzey alanının potansiyele değiştiğini göstermektedir. Bu değişim oksijenin farklı modlarda adsorbsiyonundan veya katalizör mürekkebinin hacminin ölçülmesindeki ya da elektrot alanının belirlenmesindeki muhtemel hatalar nedeniyle polarizasyon eğrilerinin tekrarlanabilirliğindeki hatalardan kaynaklanıyor olabilir. Bu nedenle, halka ve disk akımlarının oranı katalizör tabakasının yüzey alanına veya elektrot üzerindeki katalizörün miktarına bağılı olmadığı için aktarılan toplam elektron sayısının doğru veya az hata ile belirlenebilmesi için RRDE tekniği kullanılmıştır.

Birinci mertebe bir reaksiyon için polarizasyon eğrisi difüzyon etkileri açısından düzeltilirse,

$$J_K = (J_L J) / (J_L - J) \quad (4.2)$$

bağıntısı elde edilir. Bu durumda Tafel denklemi:

$$E = E_{eq} - (2.3RT/\alpha nF) \log J_K \quad (4.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada; E uygulanan potansiyel, E_{eq} denge potansiyeli, αn elektrot olayına ait kinetik parametre, ve $-2.3RT/\alpha nF$ de Tafel eğimi (TE) dir. Her bir katalizör için 2500 devir/dakika dönme hızında ve oksijen ile doyurulmuş asit elektrolit çözeltisinde kaydedilen polarizasyon eğrisinin ayağındaki veriler kullanılarak $\log J_K$ nın E ile değişimi yani Tafel grafiği elde edilmiştir (Şekil 4.5B). **1a**, **1c** ve **1d** katalizörleri için TE değerleri (-110)- (-150) mV arasında değişen değerlerde bulunmuştur. Bu değerler, hbb'de bir elektron aktarımının yer aldığını göstermektedir ve katalitik OİR'ye ait mekanizmanın başlangıç adımıyla ilgili daha önceki yorumlar ile uygunluk göstermektedir.

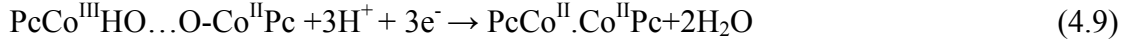
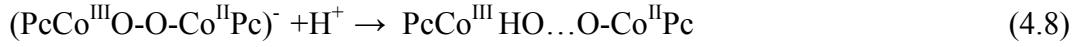
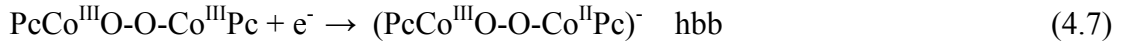
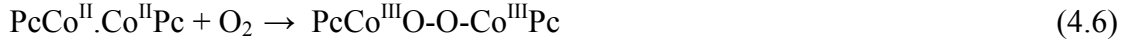
OİR, asidik ortamda 4 elektronlu bir olay üzerinden su veya 2 elektronlu bir olay üzerinden hidrojen peroksit oluşturmak üzere gerçekleşebilir. Arzu edilen 4 elektronlu bir olay üzerinden suyun oluşmasıdır. Yine de, düşük katalitik aktiflik halinde, hidrojen peroksit oluşur, fakat peroksit ilave 2 elektron aktarımı ile su oluşturabilir. Bu nedenle, aktarılan toplam elektron sayısı n_t 'nin ve böylece hidrojen peroksit katkısının belirlenmesi gereklidir. Her bir katalizör için, bu durumu aydınlatmak üzere VC/Nf/Pc modifiye camsı karbon disk elektrot ve DKE'a göre 0.95 V'de polarize edilen platin halka elektrot ile RRDE ölçümleri gerçekleştirilmiştir. VC/Nf/**1a** modifiye elektrot ile gerçekleştirilmiş RRDE ölçümü örnek olarak Şekil 4.6A'da gösterilmiştir. Potansiyele bağlı olarak n_t ve oluşan %H₂O₂ değerleri aşağıdaki denklemler kullanılarak belirlenmiştir (Jakobs, 1985; Lefe`vre, 2003; Marcotte, 2004):

$$n_t = 4 I_D / [I_D + (I_R / N)] \quad (4.4)$$

$$\%H_2O_2 = 100 (4 - n_t) / 2 \quad (4.5)$$

4.4 ve 4.5 nolu eşitliklerde; N , I_D , ve I_R sırasıyla toplama etkinliği, disk akımı ve halka akımıdır. Şekil 4.6B ve C sırasıyla her bir katalizör için değişik potansiyellerde aktarılan elektron sayısını ve oluşan H₂O₂ yüzdesini göstermektedir. En iyi katalitik aktiflik, **1a** esaslı katalizör ile elde edilmiştir. Bu katalizör için aktarılan toplam elektron sayısı tüm potansiyellerde H₂O₂ den daha fazla su oluştuğunu göstermek üzere 2'den daha büyüktür. n_t değeri artan potansiyel ile büyümekte ve difüzyon akımı düzlüğünde ana ürün su olmak üzere

3.84 değerini (%92 H₂O and %8 H₂O₂) almaktadır. Şekil 4.6B ve C'den açıkça anlaşılmaktadır ki, **1c** nolu kompleksin katalitik aktifliği **1a** nolu kompleksten daha düşüktür. **1c** kompleksi ile hazırlanan katalizör hemen hemen aynı miktarda hidrojen peroksit ve su oluşturmakla birlikte ($n_t = 3$), artan potansiyel ile H₂O₂ miktarı dikkate değer şekilde azalmakta ve limit difüzyon akımı düzlüğünde %25 değerine ulaşmaktadır. n_t nin potansiyel ile değişimi daha önce elde edilen Levich sabitleri ile uyum içindedir. Hidrojen peroksit oluşumunun tespit edilmesi, oksijenin bu maddeye kesinlikle dönüştüğünü yani seri mekanizmada (2 + 2 elektron) ilk adımın kesinlikle çalıştığını göstermektedir. Ancak, bununla birlikte oksijenin 4 elektronlu bir olay ile doğrudan olarak suya indirgenmesi şeklinde bir reaksiyonunda aynı anda gerçekleşiyor olması mümkündür. Bazı katalitik yüzeylerde 2+2 elektron şeklinde seri ve 4 elektronlu doğrudan mekanizmaların birlikte oluşması karşılaşılan bir durumdur. Artan potansiyel ile oluşan hidrojen peroksit miktarında azalma, seri mekanizmanın ilk adımıyla oluşan hidrojen peroksitin yüksek aşırı gerilimlerde daha etkin bir şekilde suya indirgenmesinden kaynaklanıyor olabilir. Hidrojen peroksit, OİR'de genellikle bir ara ürün olduğundan, ayrıca bu maddenin indirgenmesinin araştırılması reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasında yardımcı olabilir. Şekil 4.7, **1a** ve **1c** esaslı katalizörler için 0.5 M H₂SO₄ elektrolit çözeltisinde oksijenin (doymuş) polarizasyon eğrisi ile oksijen yokluğunda kaydedilmiş olan hidrojen peroksitin (1mM) polarizasyon eğrilerini karşılaştırmaktadır. Bu eğrilerden açıkça anlaşıldığı üzere, kompleksler polarizasyon eğrisinin düşük aşırı gerilimler bölgesinde hidrojen peroksit indirgenmesini katalizlememektedirler. Yine de, bu bölgede aktarılan elektron sayısı, özellikle **1a** nolu kompleks için dikkate değer miktarda suyun da oluştuğunu göstermek üzere 2'den büyüktür. Öyle görünmektedir ki, OİR hem 4 elektronlu su oluşturan doğrudan mekanizma hem de 2 elektronlu hidrojen peroksit oluşturan mekanizma üzerinden yürümektedir. Yüksek aşırı gerilim bölgesinde, **1a** veya **1c** nolu katalizörler ile oksijen indirgenmesinin katalizi hidrojen peroksit indirgenmesinin katalizine nazaran daha hızlıdır. Yine de, bu bölgede hidrojen peroksit indirgenmesinin yavaş bir şekilde katalizi su oluşumuna katkıda bulunuyor sonucuna varılabilir. Bu açıklama, doymuş kalomel elektrod (DKE)'ye göre 0.55 and -0.04 V değerleri arasında mutlak akımın artışı ve -0.04 V'tan daha negatif potansiyellerde ise azalması ile (Şekil 4.7A'da iç grafiğe bakınız) uyumludur. Yüzey dönüşümlü voltametri, RDE ve RRDE teknileri ile elde edilen tüm sonuçların bir arada karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi sonucunda; OİR'nin, **1a** veya **1c** ile hazırlanmış katalizörler üzerinde aşağıda gösterilen ve eş zamanlı olarak gerçekleşen iki farklı mekanizma üzerinden yürüdüğü sonucuna varmak mümkündür.



4.6-4.9 reaksiyon basamaklarından oluşan mekanizma muhtemelen perokso türleri üzerinden ürün olarak sadece su oluşturmaktadır. Madem ki hem su hem de hidrojen peroksit oluşumu söz konusudur, süperokso türleri üzerinden ürün olarak hidrojen peroksit oluşturacak başka bir mekanizma da gerçekleşiyor olmalıdır:



Şekil 4.6C’de görüldüğü üzere, OİR sırasında **1d** nolu katalizör üzerinde oluşan hidrojen peroksit miktarı, **1a** ve **1c** nolu katalizörler üzerinde oluşandan çok daha fazladır. Bu sonuca uygun olarak, **1d** nolu katalizör üzerindeki OİR diğer katalizörlere kıyasla daha negatif potansiyellerde ve daha yüksek aşırı gerilim ile gerçekleşmektedir. Bu katalizör eşliğindeki OİR için aşağıdaki mekanizma önerilebilir:



veya

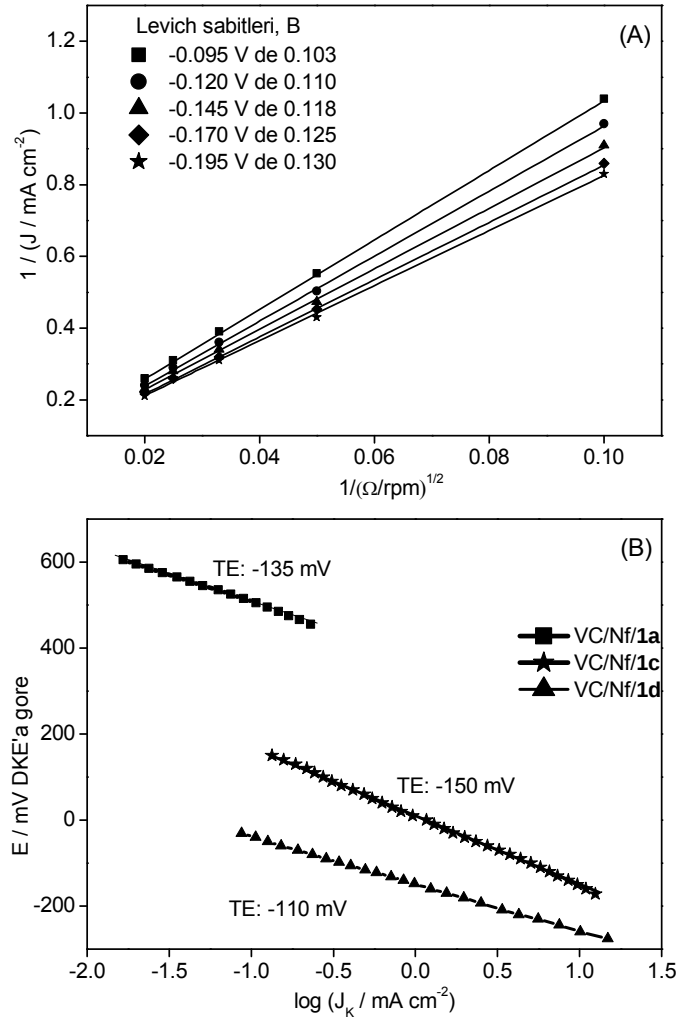


1a ve **1c** nolu kompleksler ile hazırlanan katalizörlerin RDE ölçümleri ile eşdeğer şartlardaki kararlılıkları, OİR’nin maksimum değerinde elektronun aktarıldığı sabit potansiyel değerlerinde 6 saat süreyle kronoamperometrik ölçümlerle belirlenmiştir. Her bir katalizör için, oksijen indirgenme akım yoğunluğunun zamanla değişiminin gösterildiği Şekil 4.8 açıkça ifade etmektedir ki, **1a** kompleksi ile hazırlanan katalizör **1c** ile hazırlanana göre çok daha stabildir. **1a**’nın bu kararlılığı yapısındaki elektron çekici heptadekaflorodesil sübstitüentlerinden kaynaklanıyor olabilir. Literatürde, periferel pozisyonundaki çoklu sayıda

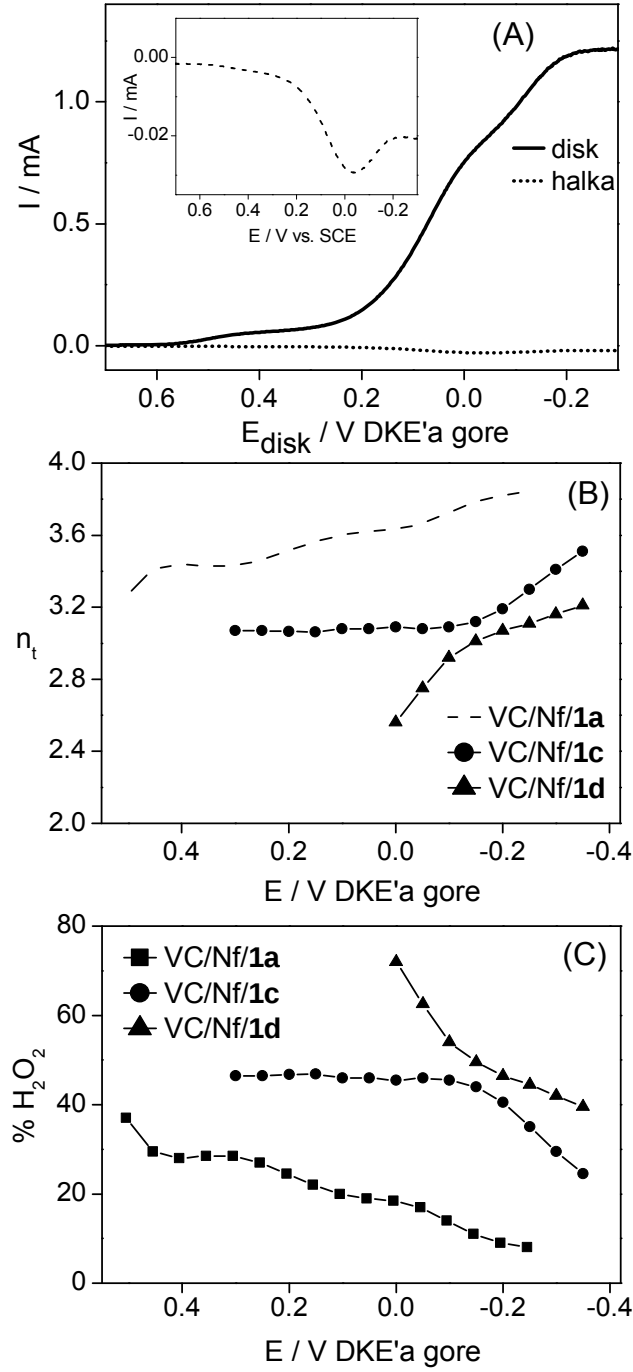
elektron çekici sübstitüentlerin katalitik aktifliği ve kararlılığı arttırıcı etki yaptığını gösteren bazı çalışmalar mevcuttur (Keizer, 2003).

Doğrudan metanol yakıt pili (DMFC)'nde, katotta platin mevcut olduğunda metanol anot bölmesinden katota difüzlenerak pilin verimliliğini düşürebilir. Metal N4 şelatları OİR sırasında metanole karşı tolerans oluşturan kompleksler olarak bilinirler (Baranton, 2005; Bouwkamp-Wijnoltz, 1998; Contamin, 1999; Jiang, 2000; Lu, 2007; Sehlotho, 2006). Bu nedenle, **1a** ve **1c** kompleksleri ile hazırlanan katalizörlerin metanole karşı toleransları da belirlenmiş ve Pt ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.9A, oksijen ile doyurulmuş elektrolit çözeltisinde metanol yok iken ve metanol mevcut iken (1.0 M), **1a** ve **1c** nolu kompleksler ile hazırlanan katalizörlerin RDE polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Gerçekten, söz konusu katalizörler, potansiyel limit difüzyon akımı bölgesine yaklaşıncaya dek metanole karşı tam bir duyarsızlık göstermektedirler. Yüksek aşırı gerilim bölgesinde de metanole karşı çok küçük bir hassasiyet söz konusu olmakla birlikte, limit akım değerleri hemen hemen metanolden bağımsızdır. **1a** ve **1c** nolu komplekslerin aksine, Pt ile hazırlanan katalizör üzerindeki OİR'ye ait polarizasyon eğrisi, elektrolit çözeltisinde 1.0 M metanol varlığından önemli bir şekilde etkilenmiştir. Metanol varlığı, Pt tarafından katalizlenen oksijen indirgenmesine ait potansiyel değerlerinin 260 mV kadar daha negatif değerlere kaymasına neden olmaktadır. Geniş bir potansiyel aralığında, dikkate değer bir metanol oksidasyon akımı gözlenmekte ve böylece Pt katalizörün OİR'deki katalitik aktifliği DKE'ye göre 0.36-0.70 V potansiyel aralığında metanol tarafından tamamen bloke edilmektedir. **1a** ve **1c** nolu komplekslerin metanole karşı toleransları platine nazaran çok daha iyi olmakla birlikte, maalesef, metanol mevcut iken bu katalizörler eşliğinde OİR, platin eşliğindekine nazaran daha negatif potansiyellerde gerçekleşmektedir. Bu nedenle, VC/Nf/**1c**-Pt ve VC/Nf/**1a**-Pt ikili katalizörlerinin de OİR'deki verimlilikleri ve metanol toleransları belirlenmiştir ve VC/Nf/Pt ile karşılaştırılmıştır. Bu testlerde Pt yüklemeleri VC/Nf/Pt katalizörü için 106 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt, VC/Nf/**1c**-Pt katalizörü için 53 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt + 53 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ **1c** ve VC/Nf/**1a**-Pt katalizörü için 53 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt + 53 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ **1a** şeklinde alınmıştır. Şekil 4.9B'de görüldüğü gibi, metanol mevcut iken, **1c**/Pt ve **1a**/Pt şeklindeki ikili katalizörlerin OİR'deki katalitik verimliliklerinin Pt katalizörüne göre çok daha iyi olduğu gözlenmiştir. İkili katalizörler kullanıldığında, 1 M metanol mevcut iken, oksijen indirgenmesindeki aşırı gerilim yaklaşık olarak Pt katalizörüne nazaran 160 mV daha düşüktür. Ayrıca, limit difüzyon akımları da ikili katalizörler kullanıldığında dikkate değer ölçüde daha yüksektir. Bu gözleme dayanarak, DMFC uygulamalarında, oksijen indirgenmesi için **1c**/Pt ve **1a**/Pt ikili katalizörlerin Pt

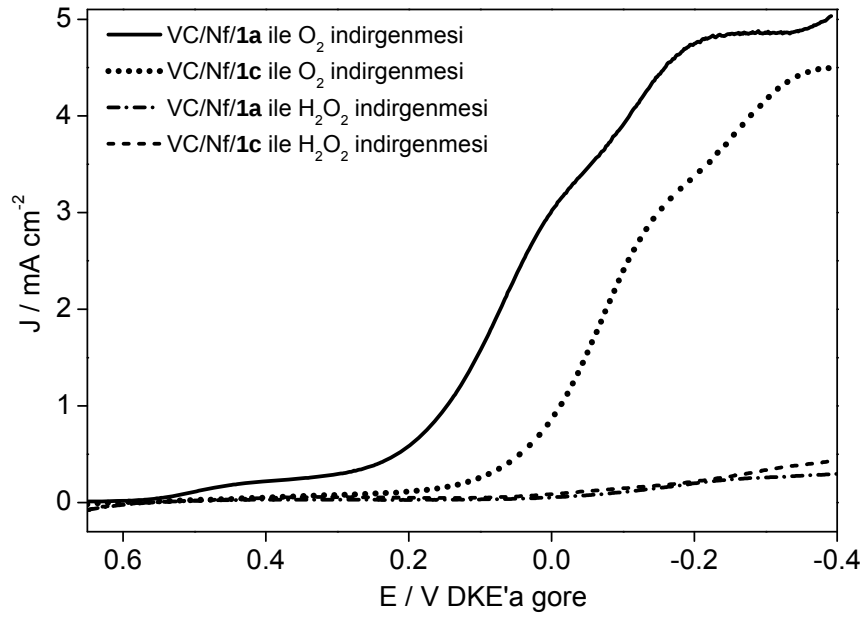
katalizörüne göre iyi birer alternatif olabileceği sonucuna varılabilir. Bunun yanında, metanol varlığında, **1a** kompleksinin platine ilave edilmesi onun katalitik aktifliğini azaltmamaktadır. Bu da ilginç bir gözlem olmuştur (Şekil 4.9B). Tam tersine, bu ilave işlemi, yüksek aşırı gerilim bölgesinde DKE'ye göre 0.47 V'tan daha negatif potansiyellerde onun verimliliğini arttırmaktadır. Böylece, **1a** kompleksinin karbon destekli platin katalizörüne ilave edilmesi katalizör fiyatı açısından sadece maliyeti düşürmekle kalmayıp, H₂/O₂ yakıt pili uygulamalarında yüksek aşırı gerilim bölgesinde katalitik verimliliği de arttırabilir. RRDE ölçümleri ile, **1c**/Pt ve **1a**/Pt ikili katalizörlerin su seçicilikleri de belirlenmiş ve Pt ile karşılaştırılmıştır. Şekil 4.9C, potansiyelin bir fonksiyonu olarak oluşan hidrojen peroksit yüzdesini ve aktarılan toplam elektron sayısını göstermektedir. Oluşan H₂O₂ miktarı; DKE'a göre 0.47-0.00 V potansiyel aralığında, VC/Nf/Pt katalizörü için %0.5 ($n_t=3.99$, %99.50 H₂O) ve %3.5 ($n_t=3.93$, %96.5 H₂O) arasında değişmekte, VC/Nf/**1a**-Pt ikili katalizörü için ise %0.50 ($n_t=3.99$, %99.5 H₂O) değerini almaktadır. H₂/O₂ yakıt pillerinde katotta oluşan hidrojen peroksit polimer elektrolit zarların kararlılığı üzerinde zararlı bir etki oluşturduğundan, katottaki kataliz işlemi sırasında oluşan hidrojen peroksit miktarının belirlenmesi özel bir öneme sahiptir (Paulus, 2001).



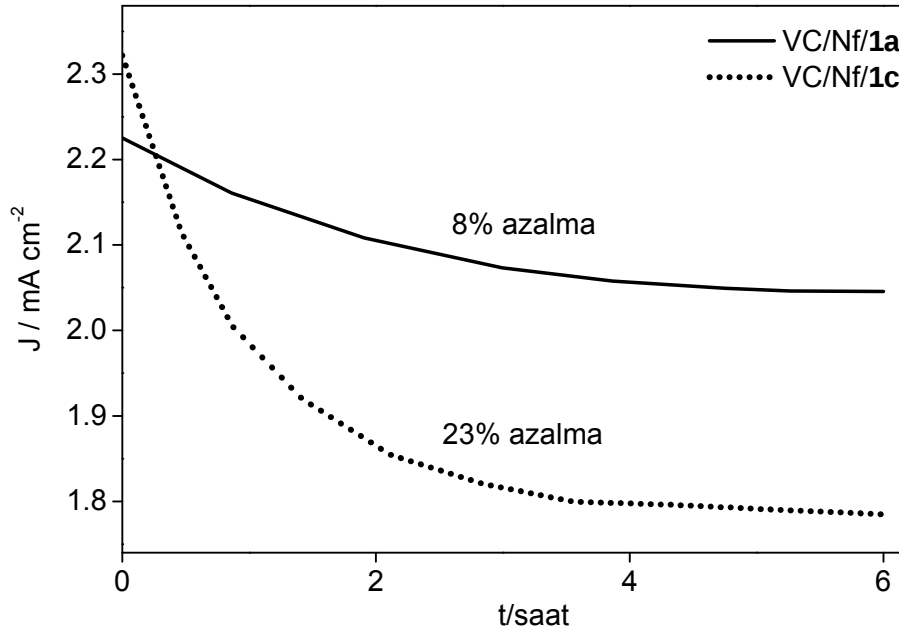
Şekil 4.5. (A) **1a** ile hazırlanmış katalizör için Koutecky-Levich grafiği ve (B) VC/Nf/Pc modifiye camı karbon disk elektrotlar ile OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde ve 2500 devir/dak. dönme hızında kaydedilmiş polarizasyon eğrilerine ait Tafel grafikleri.



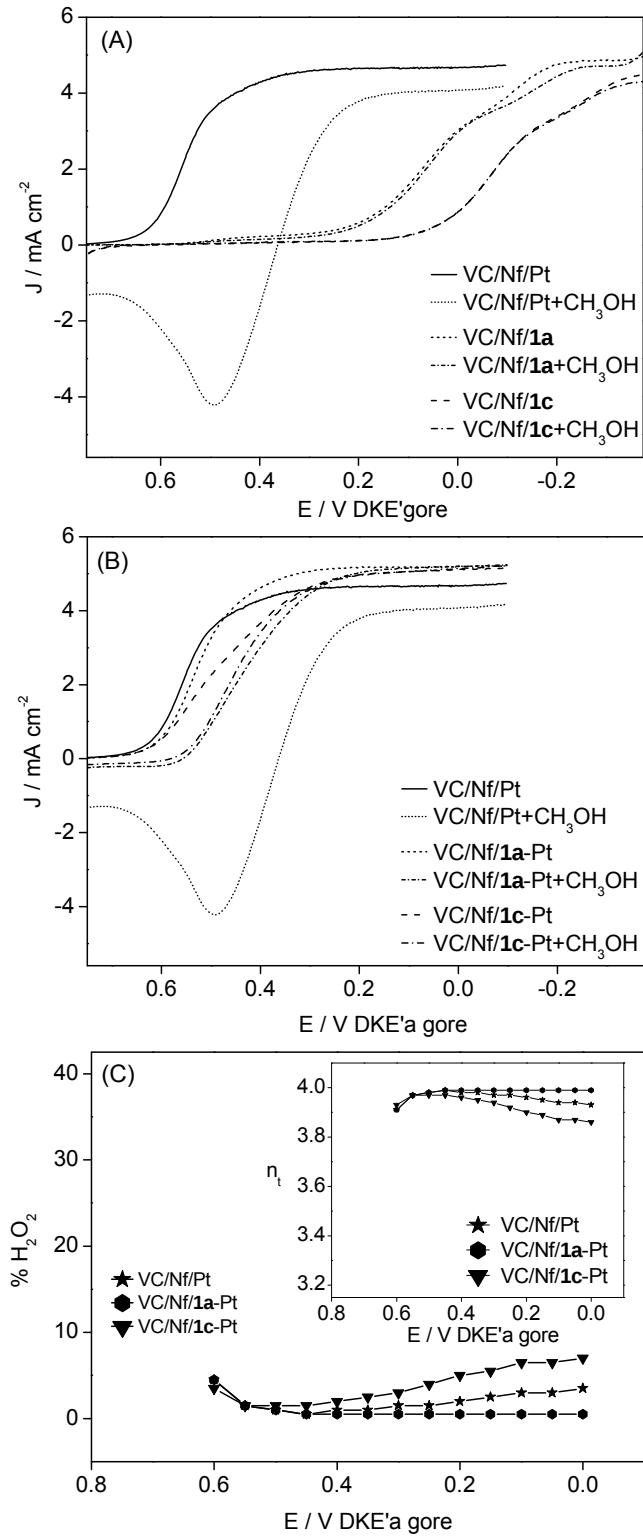
Şekil 4.6. (A) Elektrokatalitik OİR için O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde VC/Nf/1a modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (iç grafik, halka elektrodun polarizasyon eğrisini daha geniş bir akım skalasında göstermektedir) (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s^{-1}). (B) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi. (C) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan $\% \text{H}_2\text{O}_2$ miktarının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{\text{halka}} = 0.95 \text{ V DKE'ye göre}$).



Şekil 4.7. O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde elektrokatalitik oksijen indirgenmesi ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde oksijen yokluğunda H₂O₂ (1 mM) indirgenmesi için VC/Nf/1a ve VC/Nf/1c modifiye dönen (2500 devir/dak) camı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s⁻¹).



Şekil 4.8. 1c ve 1a katalizörlerinin 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki OİR süresince kronoamperometrik kararlılık eğrileri.



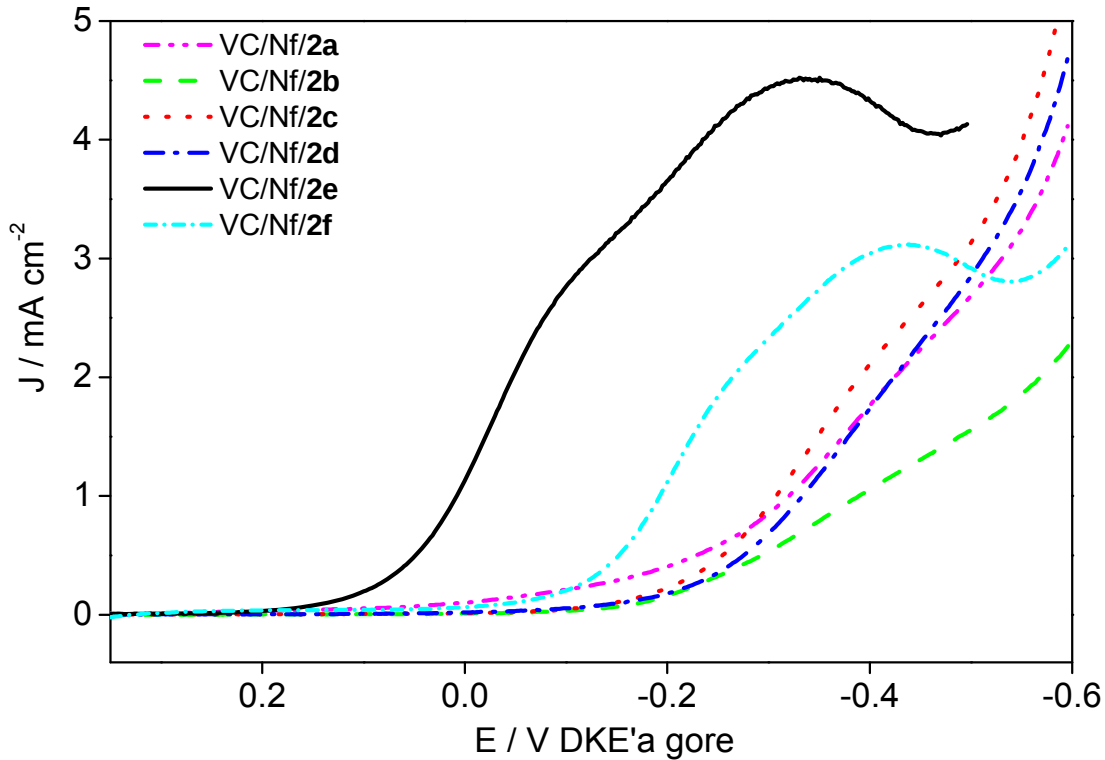
Şekil 4.9. (A) VC/Nf/Pc ve (B) VC/Nf/Pt-Pc modifiye camı karbon elektrotlar ile OİR için 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen DDE polarizasyon eğrileri (çözeltide 1 M metanol varlığında veya yokluğunda ve VC/Nf/Pt ile karşılaştırmalı olarak) (C) Pt katalizörü ve Pt-Pc ikili katalizörleri ile OİR için oluşan hidrojen peroksit yüzdesinin ve aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{\text{halka}} = 0.95 \text{ V DKE'ye göre}$).

4.2. Tetra(N-benzil-4-feniloksiasetamit)-süstitüe Metalsiz, Çinko, Nikel, Bakır ve Kobalt (BFOAH₂Pc (2a), BFOAZnPc (2b), BFOANiPc (2c), BFOACuPc (2d) ve BFOACoPc (2e)) ile Süstitüent İçermeyen Kobalt Ftalosiyanin (CoPc (2f)) Kompleksleri ile Yapılan Çalışmalar

Süstitüent olarak N-benzil-4-feniloksiasetamit (BFOA) birimleri içeren ftalosiyanin bileşiklerinin (Şekil 3.2) OİR için elektrokatalitik aktiflikleri RDE tekniği ile test edilmiş ve polarizasyon eğrileri kaydedilmiştir. Bu eğriler; potansiyel tarama hızı 0.005 V s⁻¹ ve elektrot dönme hızı 2500 devir/dakika olarak ayarlanıp, O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilmiş ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. OİR için, akımın artmaya başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E_o) ile limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) katalitik aktifliğin ölçüsü olarak alınmış ve katalizörlerin OİR'deki elektrokatalitik verimlilikleri Tablo 4.3'te özetlenmiştir. **2e**-esaslı katalizör için OİR limit akım yoğunluğu 4.60 mA cm⁻² olarak belirlenmiştir (elektrot dönme hızı 2500 devir/dk). Mononükleer bir CoPc kompleksi için, bu limit difüzyon akım yoğunluğu değeri, OİR için dikkate değer bir katalitik verimliliğe karşılık gelmektedir (Lu, 2007). 5.00 mA cm⁻² değerinde bir OİR akım yoğunluğu genellikle Pt- ve FePc-esaslı katalizörler ile sağlanabilmekte ve bu değer oksijen indirgenmesinin temelde 4-elektronlu bir olay yoluyla gerçekleştiği şeklinde yorumlanmaktadır (Baranton, 2005 and 2006). Diğer taraftan, Pc(**2a-2d**)-esaslı katalizörler için limit difüzyon akım yoğunlukları oldukça küçüktür. Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel başlama potansiyeli, E_o olarak alınmıştır. **2e**-esaslı katalizörün başlama potansiyeli DKE'ye göre 0.14 V olup diğer Pc(**2a-2d**)-esaslı katalizörlerinkinden çok daha pozitifdir (Şekil 4.10, Tablo 4.3). Bu nedenle, hem başlama potansiyelleri hem de limit akım yoğunlukları göz önüne alındığında kompleks **2e**, **2a-2d** komplekslerine kıyasla oksijen indirgenmesinde çok daha iyi bir katalitik verimlilik göstermektedir. Şekil 4.10'da görüldüğü gibi, **2a-2d**'ye kıyasla, süstitüent içermeyen CoPc kompleksi **2f** de daha iyi bir elektrokatalitik aktiflik göstermektedir.

Bazı araştırmacılara göre, metal ftalosiyaninler eşliğinde oksijenin elektrokatalitik indirgenmesi bir tür redoks-kataliz işlemi şeklinde gerçekleşir ve bu sırada merkez metal iyonlarının redoks potansiyeli ve oksijen bağlama kabiliyeti kritik bir rol oynar (Randin, 1974; Beck, 1977). Pc halkasının merkezindeki metal iyonu, oksijenin adsorpsiyonu sırasında oksijen molekülü tarafından yükseltgenir, bu sırada oksijen de indirgenir. Kompleks **2a** merkezinde metal içermeyen bir ftalosiyanindir. Diğer taraftan, **2b**, **2c** ve **2d** (sırasıyla

BFOAZnPc, BFOANiPc ve BFOACuPc) komplekslerindeki metal merkezler redoks-aktif değildirler ve böylece bu bileşiklerin iyi bilinen elektrokimyasal davranışlarına dayanarak, elektrokatalitik ölçüm şartları altında bizzat kendilerinin ve özellikle metal merkezlerinin indirgenme ve yükseltgenmeye uğramayacağı tahmin edilebilir (Lever, 1993). Böylece, diğer komplekslerle kıyaslandığında, **2e** ve **2f** nin yüksek katalitik aktiflik göstermesi, redoks-aktif metal merkeze sahip olmalarına ve kendine özgü koordinasyon özelliklerinden dolayı dioksijen bağlama kabiliyetlerinden kaynaklanıyor olmalıdır. Şekil 4.11 ve 4.12, platin çalışma elektrodu kullanılarak DMSO/TBAP çözelti ortamında, sırasıyla sübstütient olarak BFOA içeren CoPc (**2e**) ve sübstütient içermeyen CoPc (**2f**)'ye ait dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Bu kompleksler anyon ve katyon radikalleri veren bir elektronlu yükseltgenme ve indirgenme olaylarına uğrarlar. Tablo 4.4'te bu komplekslerin yarı pik potansiyelleri ($E_{1/2}$) verilmiştir.



Şekil 4.10. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde VC/Nf/BFOAMPc modifiye camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı : 2500 devir/dakika) (Komplekslerin yapıları Şekil 3.2'de gösterilmiştir).

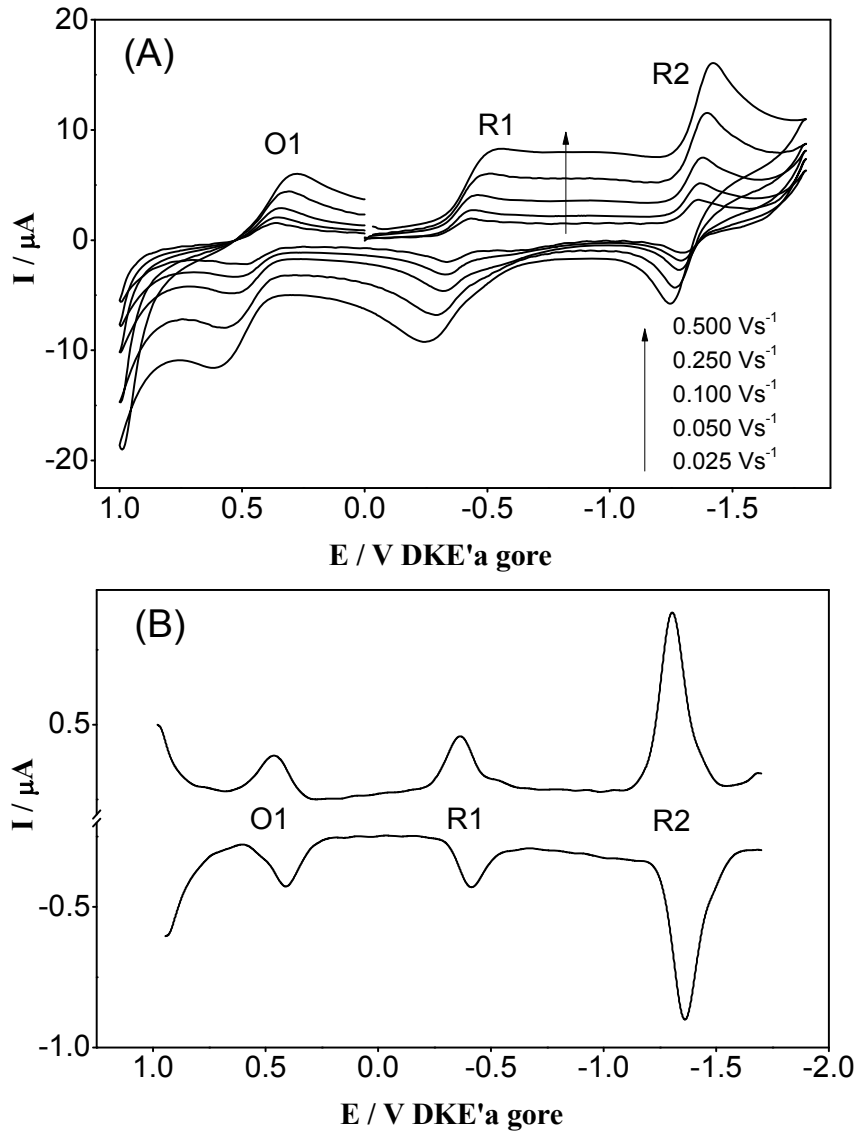
Tablo 4.3. Başlama potansiyeli (E_o), limit difüzyon akım yoğunluğu (J_L) ve yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) parametrelerine göre BFOA süstitüenti içeren Pc komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktiflikleri.

Kompleks	^a E_o / V (DKE'a göre)	J_L / mA cm ⁻²	$E_{1/2}$ / V (DKE'a göre)
BFOA-H ₂ Pc 2a	-0.17	1.68	-0.36
BFOA-ZnPc 2b	-0.11	1.04	-0.34
BFOA-NiPc 2c	-0.12	1.96	-0.33
BFOA-CuPc 2d	-0.13	1.24	-0.35
BFOA-CoPc 2e	+0.14	4.60	-0.06
Süstitüentsiz CoPc 2f	-0.06	3.10	-0.23

^a Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, başlama potansiyeli (E_o) olarak alınmıştır.

2e ve **2f**'de bulunan Co(II) merkezi, Pc türlerinin en düşük enerjili boş moleküler orbitali (LUMO) ile en yüksek enerjili dolu moleküler orbitali (HOMO) arasındaki enerji düzeylerinde d orbital seviyelerine sahiptir, böylece metal merkez Pc halkasının redoks olaylarından önce yükseltgenebilir ve indirgenebilir. DMSO/TBAP çözelti ortamındaki **2e** bileşiği için, potansiyel kontrollü elektroliz işlemi sırasında in-situ spektroeletrokimyasal (UV-vis) ölçümler gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümlerde, **2e**'nin ilk indirgenme ve ilk yükseltgenme olaylarına karşılık gelen uygun potansiyellerde elektroliz gerçekleştirilmiş ve bu sırada kaydedilen spektral değişimler Şekil 4.13'te gösterilmiştir. **2e** bileşiğinin DKE'ye göre -0.75 V'deki ilk indirgenmesi sırasında, Q bandı 661 nm'den 705 nm'ye kayarken, 473 nm'de 431 nm civarındaki omuzla birlikte yeni bir band ortaya çıkmıştır (Şekil 4.14A). Aynı zamanda, B bandı 331 nm'den 316 nm'ye kaymıştır. Söz konusu spektral değişimler sırasında, 321, 386, 555 ve 687 nm dalgaboyu değerlerinde net izobestik noktalar gözlemlenmiştir. 473 nm'deki yeni band ve Q bandındaki kayma [Co(I)Pc(-2)]⁻ türlerinin oluşumunu göstermekte ve dönüşümlü voltametri ile belirlenen ilk indirgenme çiftinin (R1), Co(II)Pc(-2)/[Co(I)Pc(-2)]⁻ olayından kaynaklandığını desteklemektedir (Agboola, 2006; Hesse, 1999; Koca, 2007; Matlaba, 2002; Obirai, 2005). Şekil 4.14B'de ilk yükseltgenme olayı sırasındaki UV-vis spektral değişimler gösterilmektedir. 661 nm'deki Q bandı 676 nm'ye kadar kırmızıya kayarken şiddeti de artmaktadır. Aynı zamanda, B bandının absorpsiyonu kırmızıya kayarak azalırken, 295 nm'de yeni bir band gözlemlenmektedir. Bu spektral değişimlerin net izobestik noktaları, 308, 354, 503 ve 665 nm'de oluşmuştur. Kırmızıya kayma ile sonuçlanan Q bandındaki artış, **2e** kompleksinde metalden kaynaklanan yükseltgenmenin gerçekleştiğini gösteren karakterisik bir özelliktir ve böylece söz konusu

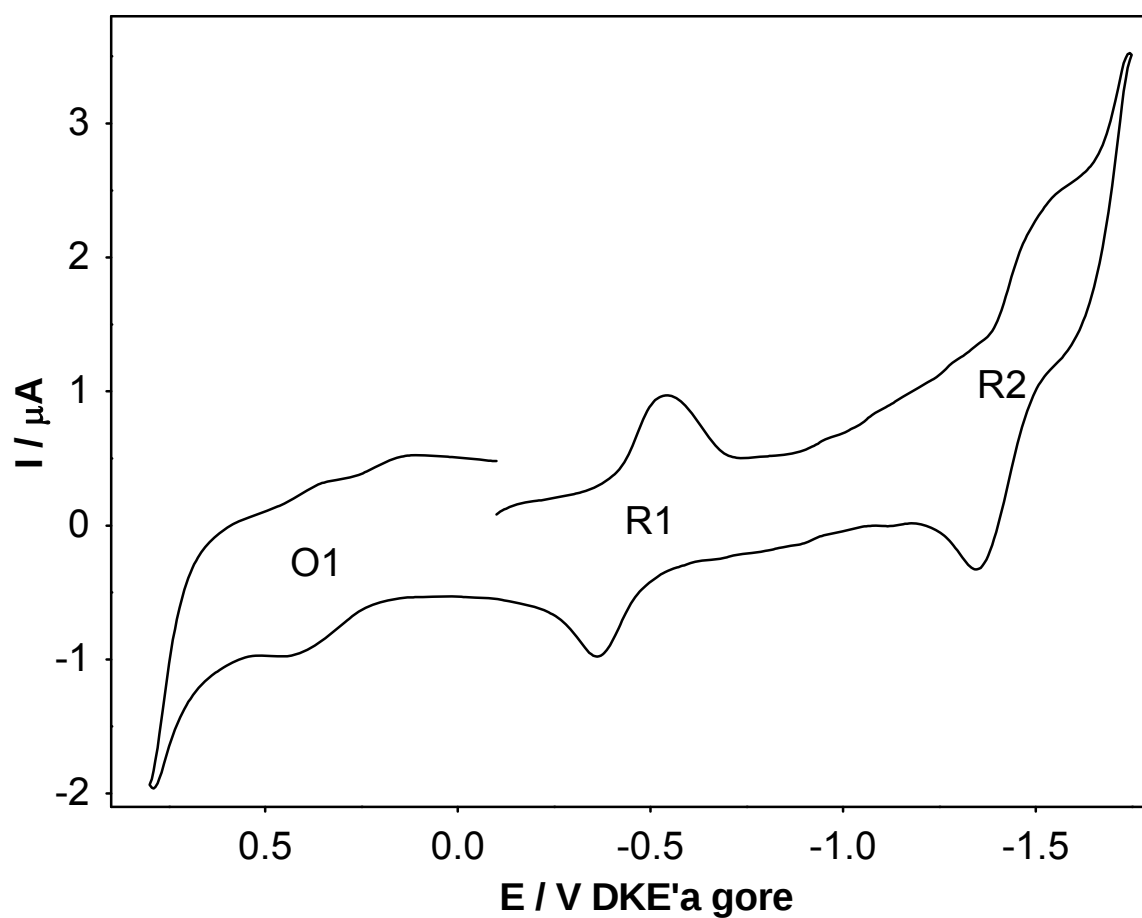
bileşiğin CV ile belirlenen ilk yükseltgenme çiftinin (O1), $[\text{Co(II)Pc(-2)}]/[\text{Co(III)Pc(-2)}]^+$ olayından kaynaklandığını desteklemektedir (Agboola, 2006; Hesse, 1999; Koca, 2007; Matlaba, 2002; Obirai, 2005). Metal ftalosiyeninlerin (MPc) iyi bilinen elektrokimyasal davranışlarına dayanarak, **2e**'nin ikinci indirgenme reaksiyonu, bir elektronlu ve halka merkezli bir elektrokimyasal olaydır (Lever, 1993).



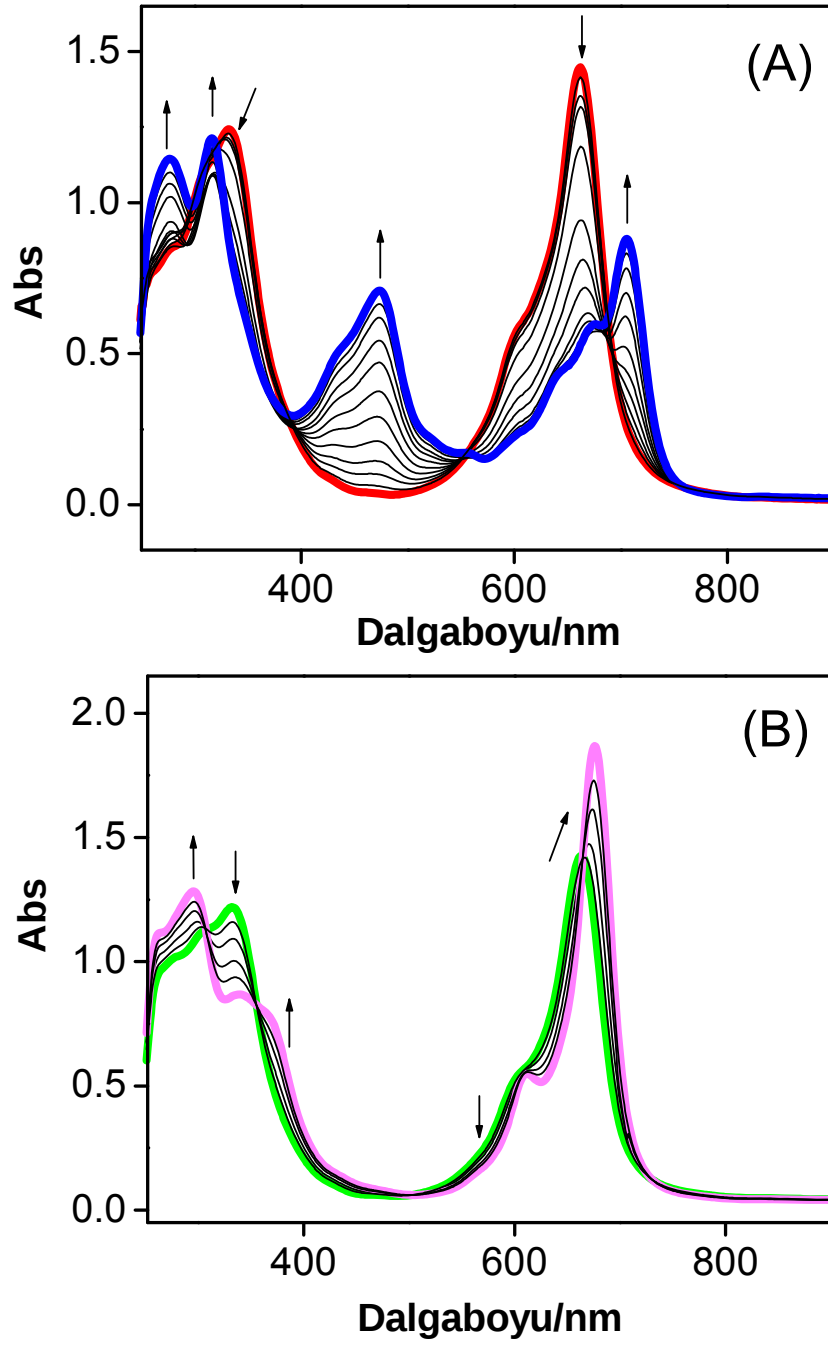
Şekil 4.11. (A) DMSO/TBAP çözelti ortamında 5.00×10^{-4} M **2e** bileşiğinin farklı potansiyel tarama hızlarındaki dönüşümlü voltamogramları ve (B) **2e** bileşiğinin diferansiyel puls voltamogramı. DPV parametreleri: puls süresi, 50 ms; puls büyüklüğü, 0.100 V; basamak büyüklüğü, 0.005 V; örnek periyodu, 100 ms.

Tablo 4.4. BFOA sübstitüenti içeren CoPc (**2e**) ve substituent içermeyen CoPc (**2f**) nin redoks olayları için yarı-pik potansiyelleri.

Kompleks	^a E _{1/2} / V (DKE'ye göre)		
	Co ^{II} /Co ^{III}	Co ^{II} /Co ^I	Halkanın İndirgenmesi
BFOA-CoPc 2e	0.43	-0.37	-1.33
Sübstitüentsiz CoPc 2f	^b 0.39	-0.44	-1.42



Şekil 4.12. DMSO/TBAP çözelti ortamında 5.00×10^{-4} M sübstitüent içermeyen **2f** bileşiğinin dönüşümlü voltamogramı.

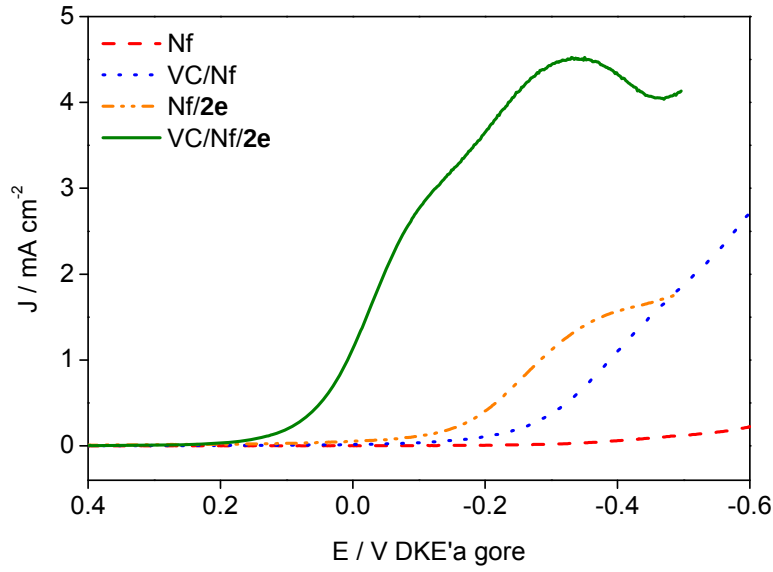


Şekil 4.13. BFOA-CoPc (**2e**) bileşiğinin (A) DKE'ye göre -0.75 V ve (B) DKE'a göre +0.75 V sabit potansiyel uygulanarak kaydedilen UV-vis spektral değişimleri.

BFOA sübstütenti içeren **2e**, sübstütient içermeyen **2f** ile kıyaslandığında daha iyi bir elektrokatalitik verimlilik göstermektedir (Şekil 4.10). Bu sonuca bağlı olarak, yüzey redoks potansiyelleri ile elektrokatalitik özellikler arasındaki ilişkiyi incelemek faydalı olacaktır,

fakat tam tanımlanamamış yüzey voltamogramları nedeniyle elektrotta adsorplanmış **2e** ve **2f**'nin yarı-pik potansiyellerini belirlemek mümkün olmamıştır. Bu nedenle, çalışmamızda bu komplekslerin redoks davranışlarının karakterizasyonu onların çözeltideki voltametrik davranışlarıyla sınırlandırılmıştır. **2e** ve **2f**'nin voltametrik davranışlarının karşılaştırılması, **2e** kompleksine ait redoks olaylarının daha pozitif potansiyellerde gerçekleştiğini göstermektedir (Tablo 4.4). Bu fark, çevredeki dört BFOA sübstüentinin elektron çekici etkilerinden kaynaklanıyor olabilir. Bu birimler, muhtemelen dioksijen molekülü ile metal merkez arasındaki etkileşimi arttırmakta ve böylece OİR için **2e**'nin elektrokatalitik verimliliğini de arttırmaktadır. İlk görünüşte, bu fikir bazı düşünceler nedeniyle termodinamik temellere karşıt gibi görünmektedir. Bu düşünceleri şöyle ifade edebiliriz: N-4 biriminde dioksijen molekülü metale bağlandığı zaman oksijenin 2p elektronları metalin yarı dolu d orbitalleriyle etkileşir. Bu etkileşimin metal merkezden dioksijen molekülüne molekül içi elektron geçişi eşliğinde olduğuna inanılır. Elektron geçişini, elektron verici grupların kolaylaştırdığı fakat elektron çekici grupların kolaylaştırmadığı düşünülmektedir. Bununla birlikte, elektron çekici grupların katalitik aktifliği arttırabileceğine dair alternatif bir açıklama Zagal ve bazı yazarlar tarafından önerilmiştir (Van der Putten, 1987). Söz konusu araştırmacıların fikirlerine göre; elektron çekici gruplar metal üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmakla birlikte, metal ve oksijene ait etkileşen orbitaller arasındaki enerji farkını da azaltmakta ve bu da metal merkez ile oksijen arasındaki etkileşimi arttırmaktadır.

Literatürdeki bir çok çalışma, mononükleer kobalt ftalosiyanınların OİR'yi genellikle iki elektronlu indirgenme olayı yoluyla hidrojen peroksit oluşturarak katalizlediğini kanıtlamaktadır (Kobayashi 1996; Zagal, 1992; Zhang, 2006). Bu çalışmaların çoğunda, bir karbon esaslı elektrot üzerine ve genellikle bir camsı karbon elektrot üzerine sadece CoPc kompleksi uygulanmıştır (Baker, 2008; Kobayashi 1996; Sehlotho, 2006; Van der Putten, 1987; Zagal, 1992; Zagal, 2000). Bu çalışmada, **2e**'nin literatürde yer alan CoPc komplekslerine kıyasla daha yüksek olan katalitik aktifliği, muhtemelen **2e**'nin katalizör karışımındaki VC içerisinde dağılmış olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durum Nf, VC/Nf, Nf/**2e** ve VC/Nf/**2e** ile modifiye edilmiş camsı karbon elektrotların katalitik verimliliklerini karşılaştıran Şekil 4.14'te açıkça görülmektedir. Ayrıca, söz konusu şekil, katalizör tabaka yapısının katalizör verimliliği üzerinde dikkate değer bir etkisi olduğunu da açıkça göstermektedir.



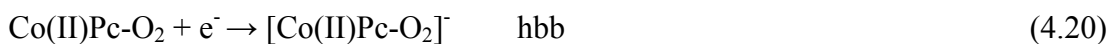
Şekil 4.14. Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde, modifiye edilen camı karbon elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (Dönme hızı : 2500 devir/dakika).

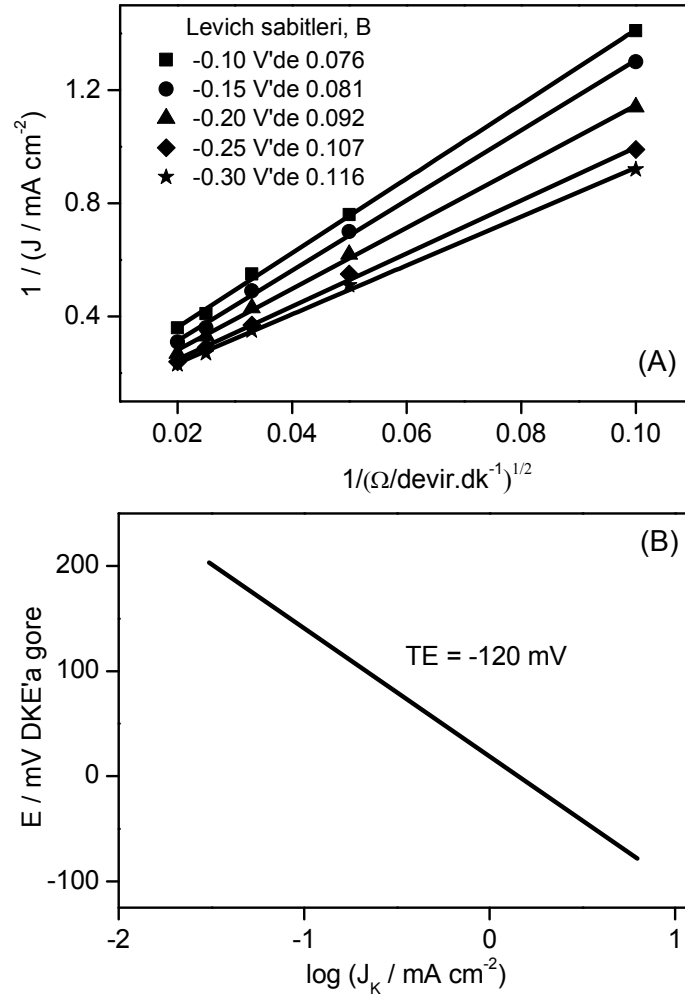
2e-esash katalizör verimliliğinin; diğer Pc(**2a-2d**)-esash ve **2f**-esash katalizörlerin katalitik verimlilikleriyle karşılaştırılması, OİR açısından kompleks **2e**'nin daha ayrıntılı bir kinetik incelemeyi hak ettiğini göstermektedir. OİR için elektrot olayının reaktanta göre 1. mertebeden olduğu ve film difüzyon direncinin ölçülen akım yoğunluğuna ihmal edilebilir bir katkı yaptığı varsayılırsa, bir RDE'nin voltametrik tepkisi (4.1) nolu Koutecky-Levich denklemleriyle açıklanmaktadır (Bard, 2001). **2e**-esash katalizörün, 100-2500 devir/dakika aralığındaki farklı dönme hızlarında kaydedilen polarizasyon eğrilerine yönelik farklı potansiyellerde $1/J$ nin $1/\Omega^{1/2}$ ile doğrusal değişimi, OİR'nin 1. mertebeden olduğunu göstermektedir (Şekil 4.15A). B nin potansiyelle değişimi, olası farklı oksijen adsorpsiyon modlarından, oksijen indirgeme mekanizmalarından veya katalizör mürekkebinin hacmindeki olası hatalar ve/veya geometrik yüzey alanındaki değişim sonucu oluşabilecek polarizasyon eğrilerindeki sınırlı tekrarlanabilirlikten kaynaklanabilir. Bu nedenle, n_t 'yi belirlemek için RRDE tekniği kullanılmıştır. Bu teknikte halka ve disk akımları arasındaki oran kullanıldığından n_t değerini tam olarak belirleme imkanı olmuştur; söz konusu teknik elektrot tabakasının yüzey alanına veya elektrot üzerindeki katalizör miktarına bağlı değildir. Birinci mertebe bir reaksiyona ait polarizasyon eğrisi için (2) denklemi ve (3) ile gösterilmiş olan Tafel denklemi geçerlidir. Log J_K 'nin E ile değişimi yani Tafel grafiği, **2e**-esash katalizörle 2500 devir/dakika dönme hızında O₂ ile doyurulmuş asit elektrolit çözeltisinde kaydedilen

polarizasyon eğrisindeki veriler kullanılarak çizilmiştir (Şekil 4.15B). DKE'ye göre +200 ile -70 mV potansiyel aralığındaki TE değeri -120 mV olup, karşılık gelen αn değeri yaklaşık 0.50 dir. Bu değer, dioksijen molekülünün adsorpsiyonunun Langmuir izotermiyle kontrol edildiğini göstermektedir. Langmuir izotermiyle kontrol edilen kinetik bir olayda TE'den belirlenen αn aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir (Damjanovic, 1966; Gnanamuthu, 1967):

$$\alpha n = (n^*/v) + \beta n_{hbb} \quad (4.18)$$

Burada; v stokiyometrik katsayı, n^* limit adımdan önce her bir bölge için aktarılan elektron sayısı, n_{hbb} hbb'deki aktarılan elektron sayısı ve β genellikle 0.5 olarak alınan simetri faktörüdür. Reaksiyonun monomer **2e** türleriyle yürüdüğü farzedilirse, Eşitlik 4.18 yalnızca bir çözüme izin vermektedir; $n^* = 0$ ve $n_{hbb} = 1$ olmalıdır. Diğer taraftan, OİR için RDE yarı dalga potansiyeli (-0.06 V, Tablo 4.3) ile **2e**'ye ait Co(II)/Co(III) redoks olayı için CV yarı pik potansiyelinin (0.43 V, Tablo 4.4) karşılaştırılması, OİR başlamadan önce katalizörün Co(II)Pc formunda olduğunu açıkça göstermektedir. Co(II)Pc nin dioksijen molekülü ile etkileşerek bir kompleks oluşturma eğilimi düşük olmasına rağmen ikisi arasında bu şekilde bir kompleksin oluşumu, OİR'ye ilişkin potansiyellerden daha pozitif olan potansiyellerde, çözelti fazda ve kompleks Pt, Au ve grafit gibi çeşitli elektrot yüzeylerinde adsorbe edildiğinde mümkündür (Nikolic, 1979; Zecevic, 1985). Ancak, OİR' nin **2e**-esaslı elektrot üzerindeki RDE yarı dalga potansiyeli (-0.06 V, Tablo 4.3), **2e** için Co(II)/Co(III) redoks çiftine ait CV yarı pik potansiyelinden (0.43 V, Tablo 4.4) çok daha negatiftir. Bu nedenle, OİR sırasında söz konusu negatif potansiyellerde $[\text{Co(III)Pc}]^+$ türlerinin oluşumu termodinamiksel olarak mümkün değildir. Bu çalışmanın ve literatürde yer alan önceki çalışmaların sonuçlarından yola çıkıldığında asidik ortamdaki OİR mekanizmasının başlangıcında gerçekleşen ilk iki basamak için aşağıdaki reaksiyonlar yazılabilir; burada, oksijenin elektron aktarımıyla indirgenmesinden önce, Co(II) ile dioksijen molekülü arasında bir reaksiyon gerçekleşmektedir (Baranton, 2005; Baranton, 2006; Kobayashi, 1996; Zagal, 1992; Zagal, 2000; Zecevic, 1985) :

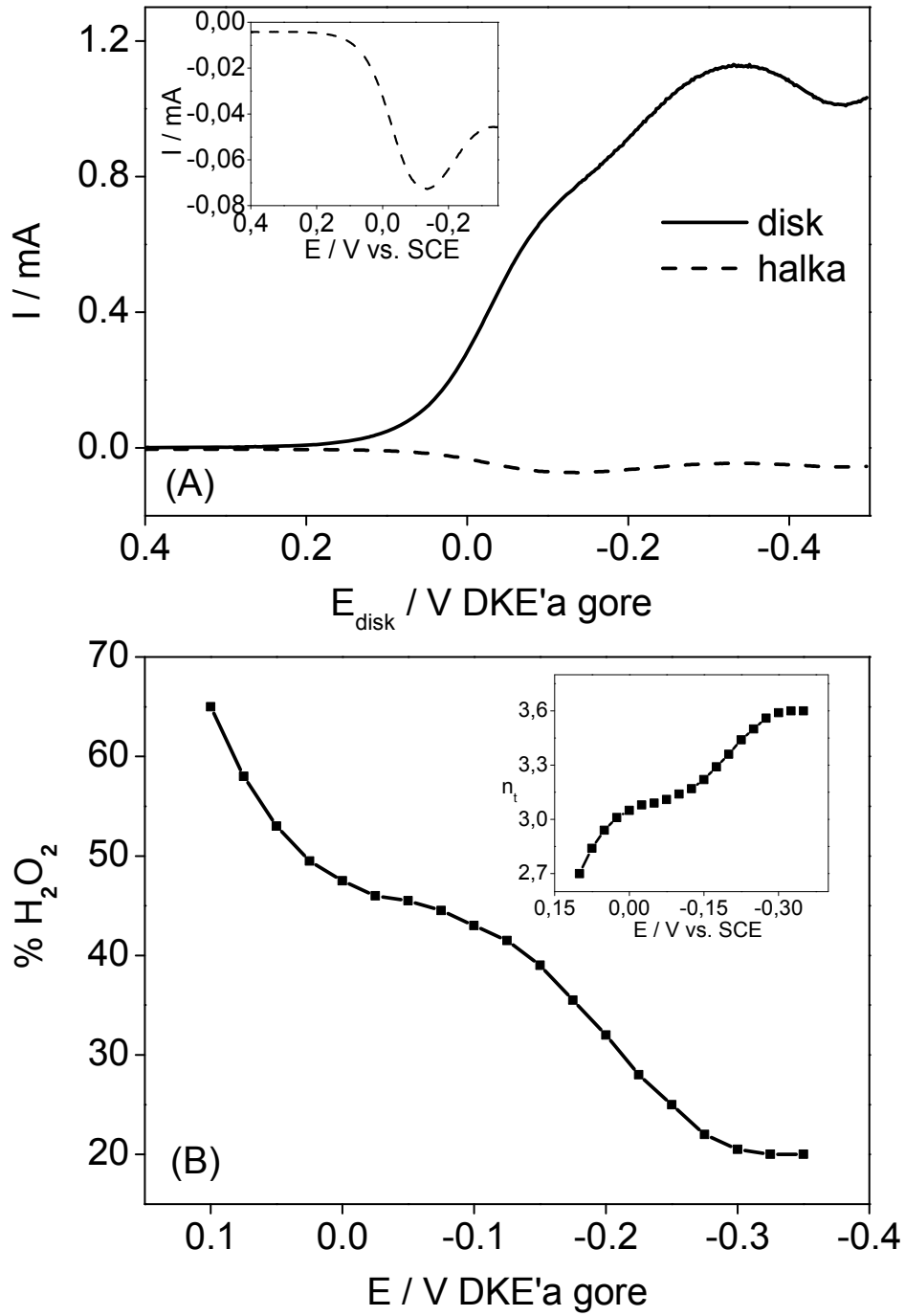




Şekil 4.15. (A) 2e-esaslı katalizör için Koutecky-Levich grafiği ve (B) VC/Nf/2e ile modifiye edilmiş dönen camı karbon disk elektrotlarla elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde ve 2500 devir/dak. dönme hızında kaydedilmiş polarizasyon eğrilerine ait Tafel grafikleri (Potansiyel tarama hızı 0.005 V s⁻¹).

Muhtemelen, Co(II)Pc'nin oksijen ile etkileşerek bir kompleks oluşturma eğilimi düşük olduğundan denge (19)'un sola kayma eğilimi oldukça büyüktür. Bu nedenle, 4.20 reaksiyonunun sağa yani [Co(II)Pc-O₂]⁻ türlerine doğru ilerleyebilmesi için önemli derecede bir aşırı gerilim gerekmektedir. Bu reaksiyon adımları, n_t değerine bağlı olarak sonraki adımlar ile su veya hidrojen peroksit üretebilir. Asidik ortamdaki OİR, su oluşturmak üzere 4-elektronlu bir olay veya hidrojen peroksit oluşturmak üzere 2-elektronlu bir indirgenme şeklinde gerçekleşebilir. OİR'nin tamamlanmaya gitmesi ve 4-elektronlu bir aktarım mekanizmasıyla su oluşturması istenilen bir durumdur. Ancak, düşük katalitik aktive söz konusu olduğunda, oksijen 2-elektronlu bir olay aracılığıyla hidrojen peroksit

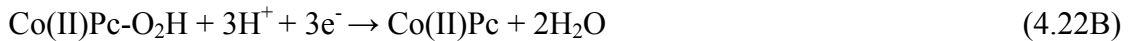
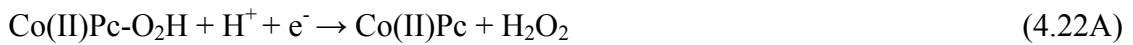
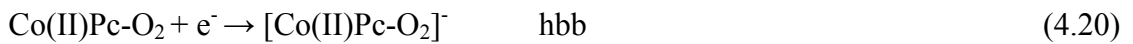
indirgenmektedir; yine de su oluşturmak üzere başka bir 2-elektronlu olay aracılığıyla peroksit ayrıca indirgenebilir. Bu nedenle n_t değerini ve böylece hidrojen peroksit katkısını belirlemek gereklidir. Çalışmamızda, OİR sırasında hidrojen peroksit oluşumunun katkısını değerlendirmek için RRDE ölçümleri, VC/Nf/2e modifiye camı karbon disk ve DKE'ye göre 0.95 V sabit potansiyelde polarize edilen platin halka elektrotlar ile yapıldı (Şekil 4.16A). Oluşan hidrojen peroksit miktarını hesaplamak için halka akımları ölçüldü. Mutlak halka akımındaki artış, başlama potansiyeliyle birlikte diskteki OİR ile aynı zamanda gerçekleşmektedir; bu durum hidrojen peroksit oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.16A'daki iç grafik). Halka akımının çan şeklindeki eğrisi, soy olmayan metal katalizörler ve aktif karbon üzerinde hidrojen peroksit oluşumu için karakteristik bir durumdur. n_t ve belirli bir potansiyelde üretilen hidrojen peroksit yüzdesi 4.4 ve 4.5 eşitlikleriyle belirlenebilir (Jakobs, 1985; Lefe`vre, 2003; Marcotte, 2004). Şekil 4.16B farklı potansiyellerde oluşan hidrojen peroksit yüzdesini ve farklı potansiyellerde aktarılan toplam elektron sayılarını göstermektedir. Elde edilen değerlere göre, CoPc (2e)-esaslı elektrot üzerinde gerçekleşen OİR için düşük aşırı gerilim bölgesinde yaklaşık olarak aynı miktarlarda hidrojen peroksit ve su oluşumu söz konusudur; yani aktarılan toplam elektron sayıları 3'e yakındır. n_t değeri artan aşırı gerilimle birlikte yükselmekte ve limit difüzyon akım düzlüğünde 3.60 (%80 H₂O ve %20 H₂O₂) değerini almaktadır ve bu durum ana ürün olarak su üretimi ile sonuçlanmaktadır. n_t değerinin potansiyelle değişimi, daha önce elde edilen ve ayrıca potansiyelle değişmiş olan Levich sabitleriyle tutarlıdır. Hidrojen peroksit ilişkisi belirleme, seri yolun ilk adımının yani hidrojen peroksit kadar olan oksijen indirgenmesinin kesinlikle etkin olduğunu göstermektedir. Ancak doğrudan bir yol yani bir ara ürün olarak hidrojen peroksit oluşumu olmaksızın 4-elektronlu bir olay aracılığıyla oksijenin suya kadar olan indirgenmesi de aynı zamanda oluşabilir. Yüksek aşırı gerilim bölgesindeki artan potansiyelle birlikte hidrojen peroksit miktarındaki göze çarpan düşüş, hidrojen peroksitin (seri yolların ilk aşamasıyla üretilen) suya kadar olan katalitik indirgenmesinden kaynaklanmalıdır. Bu durum, DKE'ye göre 0.15 ve -0.15 V arasındaki potansiyellerde mutlak halka akımında meydana gelen artışla ve DKE'ye göre -0.15 V 'nin altındaki potansiyellerdeki düşüşle doğrulanmaktadır (Şekil 4.16A'daki iç grafik). Peroksit oluşumu, O=O bağının kırılmasını gerektirmemektedir; ancak söz konusu bağ bir O-O tek bağa kadar zayıflatılmaktadır. Suya kadar olan başka bir indirgenme, bağın kırılmasını ve böylece yüksek aşırı gerilim gerektirmektedir.



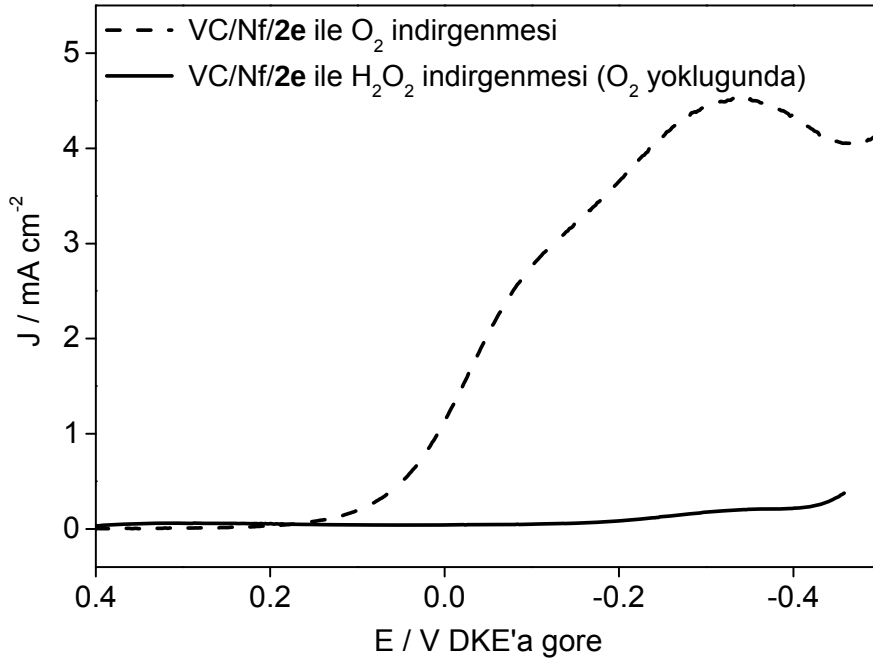
Şekil 4.16. (A) Elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde VC/Nf/2e modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk ve platin halka elektrotlar ile kaydedilmiş DHDE polarizasyon eğrileri (iç grafik, halka elektrodun polarizasyon eğrisini daha geniş bir akım skalasında göstermektedir) (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s⁻¹). (B) VC/Nf/2e modifiye elektrodu için aktarılan toplam elektron sayısının ve oluşan % H₂O₂ miktarının disk potansiyeli ile değişimi (iç grafik) (E_{halka} = 0.95 V DKE'ye göre).

Hidrojen peroksit genellikle OİR'nin bir ara ürünü olduğundan, ona ilişkin indirgenmenin incelenmesi oksijen indirgenme mekanizmanın daha iyi bir şekilde anlaşılmasına yardım edebilir. Şekil 4.17, O₂'ni uzaklaştırılmış 1mM H₂O₂ içeren 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilen polarizasyon eğrisini göstermektedir. O₂ ve H₂O₂'nin (O₂ bulunmaması durumunda) polarizasyon eğrileri karşılaştırıldığında, **2e**-esaslı elektrodun düşük aşırı gerilim bölgesinde hidrojen peroksit indirgenmesini katalizlemediği açıktır. Ancak, n_t değeri bu bölgede 3'e yakındır ve bu durum yaklaşık olarak %50 su oluşumunu göstermektedir. OİR'nin bazı katalitik merkezlerde su oluşturmak üzere 4-elektronlu yol ile, diğer katalitik merkezlerde ise hidrojen peroksit oluşturmak üzere 2-elektronlu bir olay ile oluştuğu anlaşılmaktadır. Çözeltiden katalizör filminin içine difüze olan hidrojen peroksitin indirgenmesi, OİR polarizasyon eğrisinin yüksek aşırı gerilim bölgesine karşılık gelen potansiyellerde çok yavaş olmasına rağmen, bu bölgede OİR sırasında peroksit oluşumundaki düşüş dikkate değer miktardadır. Bu durum, hidrojen peroksidin çözeltiden katalizör film içine difüzyonunun ve/veya katalitik merkezlere bağlanma oranının yavaş olmasından kaynaklanabilir.

Bu çalışma ve mevcut literatür temel alındığında, asidik ortamdaki OİR mekanizmasını tamamlamak için reaksiyon (21) den sonra gerçekleşmek üzere aşağıdaki reaksiyonları önermek mümkündür (Baranton, 2005; Baranton, 2006; Beck, 1977; Kobayashi, 1996; Zagal, 1980; Zagal, 1992; Zagal, 2000; Zecevic, 1985):



Bu mekanizmada, reaksiyon 4.21 sonrasında iki reaksiyon mümkündür. 4.22A ve 4.22B adımları hidrojen peroksit ve su oluşturmak üzere sırasıyla bir elektronlu ve üç elektronlu ek olaylardır. Elde ettiğimiz sonuçlara göre bu reaksiyonların eş zamanlı olarak oluştuğu anlaşılmaktadır. Üç elektronun ve üç protonun tek bir adımda etkileşmesi oldukça zor bir durum olduğundan, reaksiyon 4.22B basit bir reaksiyon olamaz, büyük bir olasılıkla birkaç hızlı basit reaksiyonu içermektedir.



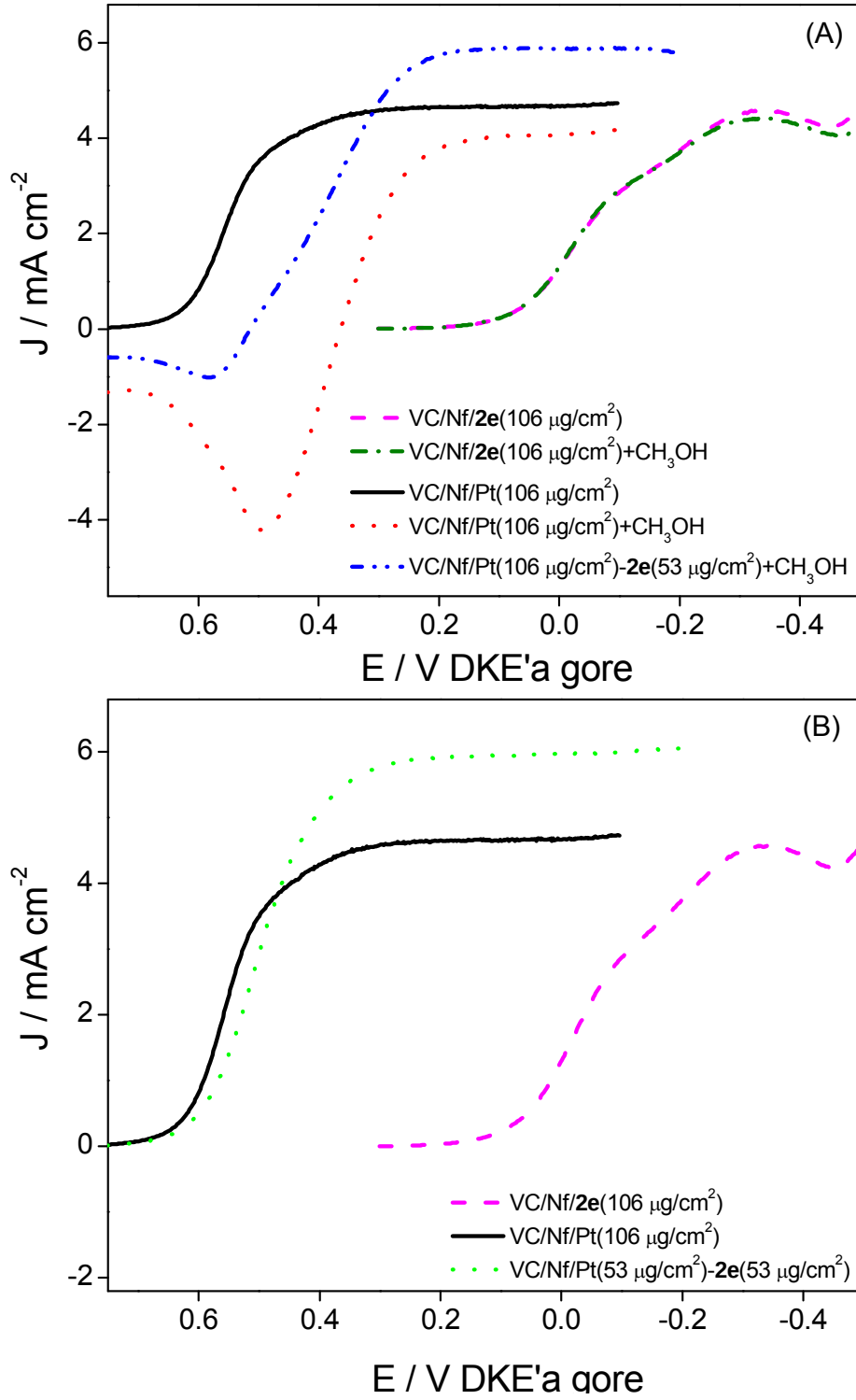
Şekil 4.17. O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde elektrokatalitik oksijen indirgenmesi ve 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde oksijen yokluğunda H₂O₂ (1 mM) indirgenmesi için VC/Nf/2e modifiye dönen (2500 devir/dak) camısı karbon disk elektrot ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s⁻¹).

2e-esalı katalizörün metanol toleransı da belirlenmiş ve Pt-esalı katalizörünkiyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.18A'da Pt-, **2e**- ve Pt/**2e**-esalı katalizörlerin metanol varlığında ve metanolsüz ortamda O₂ ile doymuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde kaydedilmiş polarizasyon eğrileri gösterilmektedir. **2e**-esalı elektrotta OİR nin polarizasyon eğrisi elektrolitteki 1.0 M metanol varlığından etkilenmemiştir. Platin-esalı elektrotta ise elektrolitteki 1.0 M metanol varlığı, oksijen indirgenme potansiyelinin negatif değerlere doğru kaymasına yol açmıştır. Geniş bir potansiyel aralığı boyunca dikkate değer bir metanol yükseltgenme akımı gözlenmiş, böylece OİR için Pt-esalı katalizörün katalitik aktifliği, DKE'a göre 0.42-0.70 V potansiyel aralığı boyunca metanol tarafından tamamiyle bloke edilmiştir. **2e**-esalı katalizörün metanol toleransı Pt- esaslıninkinden çok daha iyi olmasına rağmen, maalesef **2e**-esalı katalizör üzerindeki OİR Pt- esaslıyla karşılaştırıldığında, metanol varlığında hala daha negatif potansiyelde meydana gelmektedir. Ayrıca, VC/Nf/**2e** ile modifiye edilmiş elektrot, yüksek aşırı gerilimlerde OİR'yi temelde 4-elektronlu bir mekanizma yoluyla katalizlemesine rağmen dikkate değer miktarda H₂O₂ de üretmektedir. Bu yüzden, Pt/**2e**-esalı ikili katalizörün OİR sırasındaki metanol toleransı tespit edilmiş ve Pt-esalı katalizörünkiyle

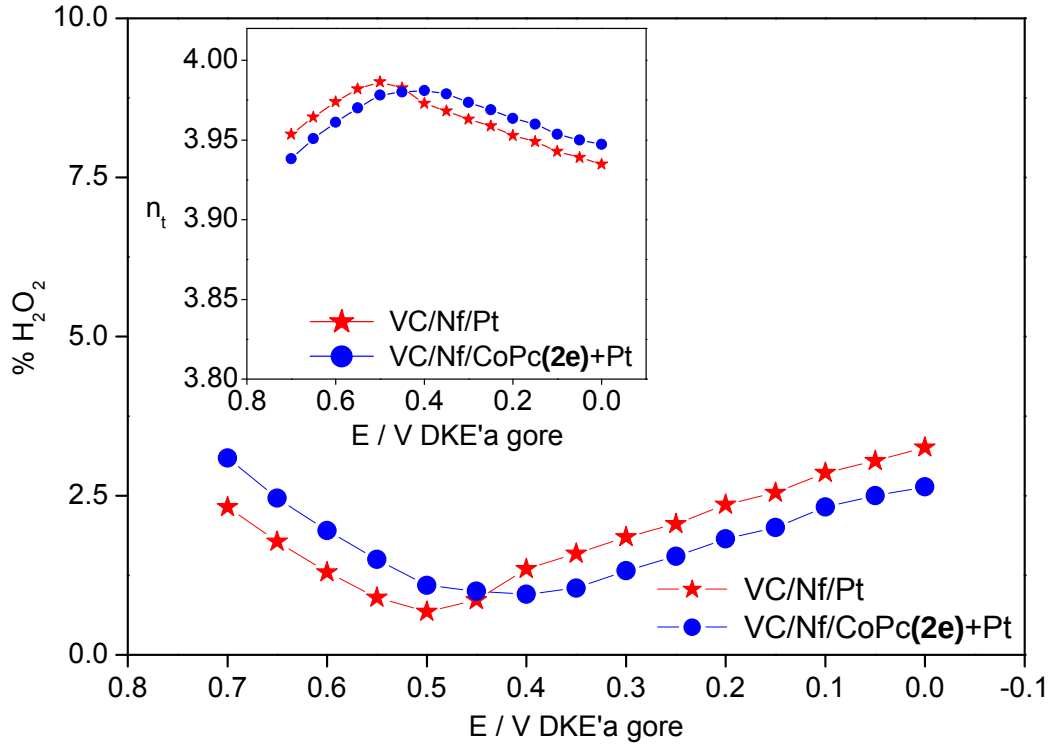
karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada Pt yüklemesi, VC/Nf/Pt ile modifiye edilmiş elektrot için $106 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt ve VC/Nf/Pt-2e modifiye edilmiş çiftli elektrot için $106 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt + $53 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 2e dir. Şekil 4.18A, metanol varlığında Pt/2e-esaslı ikili katalizörün elektrokatalitik aktifliğinin bütün potansiyellerde Pt- esaslıninkinden çok daha iyi olduğunu göstermektedir. 1 M metanol varlığında ikili katalizör Pt-esaslı katalizör ile karşılaştırıldığında, ikili katalizör için OİR aşırı gerilimi potansiyele bağlı olarak yaklaşık 100-150 mV daha düşüktür. Ayrıca, ikili katalizörün limit difüzyon akımı dikkate değer bir şekilde daha yüksektir. DMFC uygulamalarındaki önemli sorunlardan birisi, OİR için yüksek katalitik aktifliğe ve polimer elektrolit zar aracılığıyla anottan katoda geçerek potansiyel kaybına ve verimde azalmaya neden olan metanolün yükseltgenme reaksiyonu için ise daha düşük bir aktifliğe sahip yeni bir katot katalizörünün geliştirilmesidir (Contamin, 1999; Jiang, 2000; Sehlotho, 2006). Bu sorunun üstesinden gelmek için, DMFC katodu için yeterince seçici ve aktif bir elektrokatalizörün geliştirilebilmesi amacıyla pek çok araştırma yapılmıştır. Bir yaklaşım; Cr, Fe, Co ve Ni gibi çeşitli geçiş metalleri ile Pt-metal alaşımlarını kullanmak olmuştur. Bu metallerin OİR üzerinde iyi yönde bir etki yaptığı ifade edilmiştir (Yuan, 2006). Bununla birlikte, asidik sulu bir çözeltide alaşım katalizörlerindeki geçiş metalleri elektrokimyasal olarak kolayca etkisiz hale gelmektedir; çünkü, bu alaşım katalizörlerinin hazırlanması sırasında Pt'nin yüzeyinde geçiş metalinin yükseltgenmesi ve ayrışması gerçekleşmektedir (Shukla, 2001; Park, 2002). Diğer bir yaklaşımda, makro halkalı geçiş metali komplekslerine dayanan ve soy olmayan metal esaslı elektrokatalizörler kullanmak olmuştur. Katottaki metanol yükseltgenmesi, bu katalizörlerle büyük ölçüde önlenmesine rağmen bu çalışmada da incelendiği gibi bu materyaller Pt'nin katalitik aktifliğe ulaşmaktan çok uzaktadırlar (Cao, 2006; Charreteur, 2008). Çok yakın bir zamanda Cho ve çalışma grubu, DMFC katodunda platin katalizörün karbon ile desteklenmesinin onun metanol toleransını arttırdığını bildirmişlerdir (Cho, 2008). Bu nedenle, geliştirilmiş karbon destekleri kullanılarak oluşturulacak yeni katalizörler, DMFC uygulamalarında metanolün geçişini azaltabilecek en olası adaylar arasındadır (Joo, 2006; Lee, 2008). Diğer bir çalışmada MPc türleri, bazı yüzey aktif maddelerin kullanıldığı sentez teknikleri ile mezogözenekli silikaya katılmaktadır (Barreca, 2008). Yakıt pili uygulamalarında OİR için bu tür katalizörlerin verimlilikleri de test edilebilir. Bu proje çalışmasının sonuçları göstermiştir ki, karbon destekli platin ve Nf karışımına uygun bir CoPc kompleksinin basit bir şekilde ilave edilmesi, OİR için platinin metanol toleransını dikkat çekici bir şekilde iyileştirmektedir; bu DMFC uygulamaları için iyi ve ucuz bir alternatif katalizör önerisi ortaya koymaktadır.

Çalışmamızda, Pt/2e-esaslı ($53 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 2e + $53 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt) ve Pt-esaslı ($106 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ Pt) katalizörlerin metanolsüz ortamda OİR için aktiflikleri de karşılaştırılmıştır (Şekil 4.18B). Çok ilginç olarak, Pt/2e-esaslı katalizörün oksijen indirgenme akımları başlangıçta Pt-esaslı ya kıyasla biraz daha küçük potansiyelerde gözlenmesine rağmen, DKE'ye göre 0.47 ile 0.67 arasında Pt-esaslı katalizörle kıyaslanabilir bir şekilde yüksek aktiflik gözlemlenmiştir. Bu durum, farklı Pc kompleksleri kullanılarak hazırlanmış Pt/Pc katalizörleriyle gerçekleştirilmiş olan elektrokatalitik ölçümlerimizin tümünde gözlenmemiştir. Bundan dolayı, VC/Nf/Pt katalizör karışımındaki Pt miktarının yarısının aynı miktardaki 2e kompleksiyle değiştirilmesi muhtemelen H_2/O_2 yakıt pili uygulamalarındaki materyal maliyetini azaltacaktır. Ayrıca, difüzyon limit akım yoğunluğu Pt/2e-esaslı ikili katalizör için Pt-esaslıya kıyasla fark edilir şekilde daha yüksektir.

Pt- ve Pt/2e-esaslı katalizörlerin su seçiciliği, RRDE ölçümleriyle karşılaştırılmıştır. Şekil 4.19, ÖİR sırasında potansiyele bağlı olarak hidrojen peroksit oluşumu yüzdesini ve aktarılan elektronların sayısını (iç grafik) göstermektedir. Geniş bir potansiyel aralığında, VC/Nf/Pt-2e ve VC/Nf/Pt elektrotlarının her ikisi de ÖİR'yi 4-elektronlu yolla katalizlemektedir ve hidrojen peroksit oluşumu % 3.5 den daha azdır. Katot katalizöründeki hidrojen peroksit oluşumunun büyüklüğü, özellikle H_2/O_2 yakıt pillerinin çalıştığı potansiyelerde (DKE'a göre 0.45-0.65 V) bilhassa önemlidir. Çünkü, hidrojen peroksit, polimer elektrolit zarların kararlılığı üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir (Paulus, 2001). Bu potansiyel aralığında, VC/Nf/Pt-2e ikili katalizörü için hidrojen peroksit oluşumu % 2.5 değerinden daha düşüktür ve VC/Nf/Pt katalizörünkiyle kıyaslanabilir durumdadır.



Şekil 4.18. Elektrokatalitik OİR için; metanol varlığında ve metanolsüz ortamda O_2 ile doyurulmuş $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ çözeltisinde VC/Nf/Pt, VC/Nf/2e ve VC/Nf/2e-Pt modifiye dönen (2500 devir/dak) camı karbon disk elektrotlar ile kaydedilmiş DDE polarizasyon eğrileri (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s^{-1}).



Şekil 4.19. Elektrokatalitik OİR için; O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde VC/Nf/Pt ve VC/Nf/Pt-2e modifiye dönen (2500 devir/dak) camı karbon disk elektrotlar için aktarılan toplam elektron sayısı (iç grafik) ve oluşan $\% \text{H}_2\text{O}_2$ miktarı (potansiyel tarama hızı: 0.005 V s^{-1}).

4.3. Siklopentildisilanoksi-POSS Köprüleri ile Bağlanmış Top Tipi Dinükleer Çinko, Kobalt, Bakır Ftalosiyanin Bileşikleri (Zn_2Pc_2 (**3a**), Co_2Pc_2 (**3b**), Cu_2Pc_2 (**3c**)) ve Oktakis(merkaptopropilizobutil-POSS) Süstitüentleri İçeren Mononükleer Kobalt Ftalosiyanin Bileşiği ($CoPc$ (**3d**)) ile Yapılan Çalışmalar

Şekil 3.3'te moleküler yapıları gösterilen **3a-3c** nolu top tipi dinükleer ftalosiyanin komplekslerinin (Zn_2Pc_2 **3a**, Co_2Pc_2 **3b** ve Cu_2Pc_2 **3c**) ve **3b** ile karşılaştırma amacıyla seçilen mononükleer oktakis-(merkaptopropilizobutil-POSS süstitüentleri içeren kobalt ftalosiyanin (**3d**) kompleksinin OİR'deki elektrokatalitik aktiflikleri, RDE tekniği ile 2500 devir/dakika lık dönme hızında, destek maddesi olarak Nf içeren aktif karbon (Vulcan XC-72) ve Pc kompleksiyle modifiye edilmiş camı karbon çalışma elektrotları (VC/Nf/Pc) kullanarak 0.5 M H_2SO_4 sulu çözeltisinde test edilmiştir. Katalizörlerin OİR'deki aktifliklerinin belirlenmesinde çözelti 30 dakika süreyle oksijen ile doyurulmuş, katalizörlerin elektrokimyasal karakterizasyonu ile ilgili ölçümler ise azot gazı ile doyurulmuş çözeltide gerçekleştirilmiştir. Potansiyel tarama hızı 5 mV/s olarak ayarlanmıştır. Değişik kompleksler ile modifiye edilmiş VC/Nf/Pc elektrotların RDE polarizasyon eğrileri Şekil 4.20A'da gösterilmiştir. Her bir katalizör için 0.100 mA/cm² değeri temel alınarak akımın artış göstermeye başladığı potansiyel (başlama potansiyeli, E_0) olarak alınmıştır. Tablo 4.5, Pc(**3a-3c**) esaslı ve Pt esaslı katalizörlerin OİR için elektrokatalitik aktifliklerini özetlemekte ve aynı zamanda karşılaştırma amacıyla 4.1.2'de ifade edilen heptadekaflorodesil-süstitüe top tipi Co_2Pc_2 kompleksi **1a** ile pentaeritritol köprüleri içeren fakat heptadekaflorodesil süstitüentleri içermeyen top tipi Co_2Pc_2 kompleksi **1c**'ye ait elektrokatalitik verileri de içermektedir. **3b** esaslı katalizör, OİR için en yüksek akım yoğunluğuna ve en pozitif potansiyel değerlerine sahip olmak suretiyle Pt esaslı katalizör hariç en iyi katalitik aktifliği göstermiştir. Diğer katalizörlerin aksine, bu katalizör ilk dalgadan tam olarak ayrılmış ilave bir indirgenme dalgası göstermiştir. İlk indirgenme dalgasına ait limit akım değeri, OİR'nin ana ürün olarak su ve yan ürün olarak da bir miktar hidrojen peroksit oluşturmak üzere muhtemelen perokso türleri üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. İkinci dalga, oldukça negatif potansiyel değerlerinde gözlenmekte ve muhtemelen hidrojen peroksitin suya indirgenmesine karşılık gelmektedir. Bu dalganın özellikleri takip eden bölümlerde RRDE ölçümlerine dayanarak tartışılacaktır. Benzer süstitüentler içeren mononükleer $CoPc$ kompleksi **3d** ile top tipi dinükleer Co_2Pc_2 kompleksi **3b**'nin elektrokatalitik verimliliklerinin karşılaştırılması, makrosiklik yapının OİR kinetiği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu

göstermektedir. Top tipi **3b** kompleksinin göstermiş olduğu yüksek katalitik verimlilik, oksijen molekülü ile etkileşmeyi, O-O bağının kırılmasını ve böylece suya indirgenmeyi kolaylaştıran yüz yüze iki redoks aktif metal merkezin varlığıyla ilişkili olmalıdır. Redoks aktif Co(II) merkezleri içeren top tipi **3b** kompleksinin elektrokatalitik verimliliğinin, redoks inaktif Zn(II) and Cu(II) metal merkezleri içeren **3a** ve **3c** komplekslerine nazaran çok daha iyi olması bu değerlendirmeyi kuvvetli bir şekilde desteklemektedir. Diğer taraftan, siklopentildisilanoksi-POSS köprülü **3b** kompleksinin, daha önce 4.1.2’de ifade edilen heptadekaflorodesil-süstitüe top tipi Co₂Pc₂ kompleksi **1a** ve pentaeritritol köprüleri içeren fakat heptadekaflorodesil süstitüentleri içermeyen top tipi Co₂Pc₂ kompleksi **1c**’ye nazaran çok daha iyi olan elektrokatalitik verimliliği, köprü gruplarının top tipi ftalosiyanın komplekslerinin katalitik aktifliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Muhtemelen, iki Pc halkası ve/veya metal merkezi arasındaki mesafe, köprü süstitüentlerine bağlı olarak değişim göstermektedir.

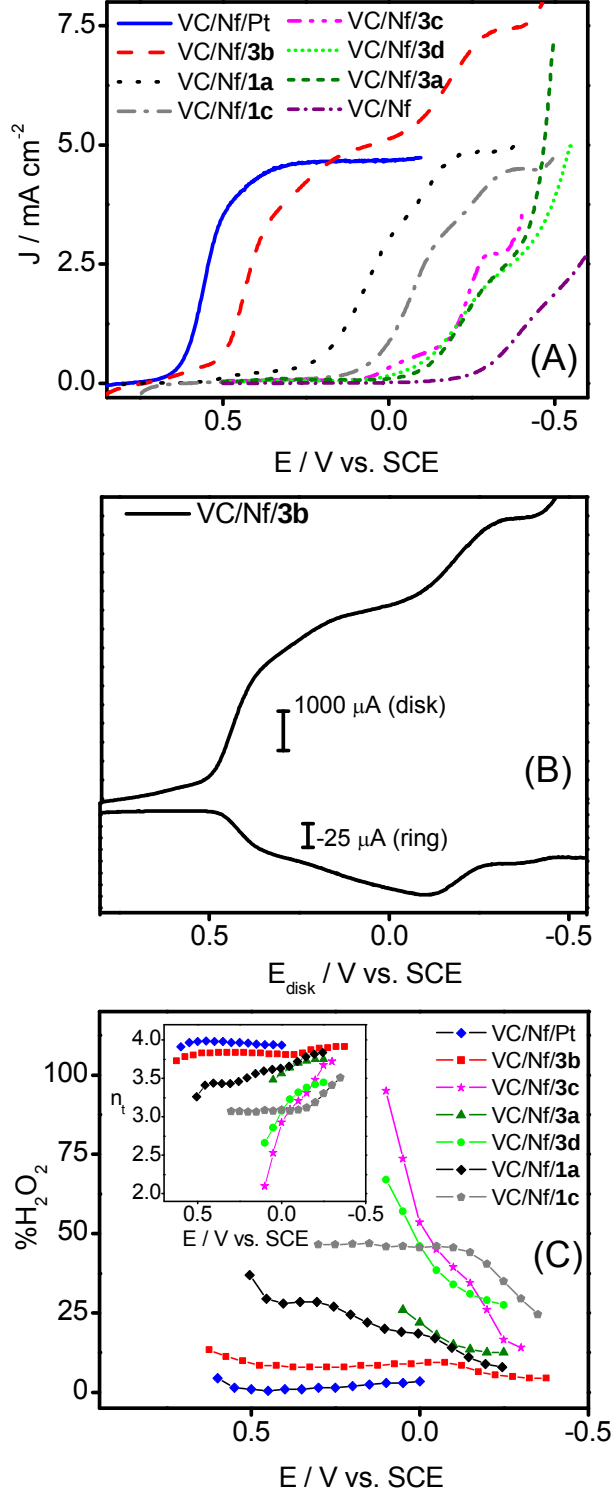
OİR’ye ait mekanizmayı aydınlatmak amacıyla, daha önce 4.1.2’de açıklandığı gibi RRDE ölçümlerine dayanarak 4.4 ve 4.5 eşitliklerini kullanmak suretiyle, potansiyele bağlı olarak n_t ve oluşan %H₂O₂ değerleri belirlenmiştir. Örnek olarak, **3b**-esaslı katalizöre ait RRDE polarizasyon eğrileri Şekil 4.20B’de verilmiştir. Şekil 4.20 C ise, her bir katalizör için değişik potansiyelerde oluşan H₂O₂ yüzdesini ve aktarılan elektron sayısını (iç grafik) göstermektedir. Elde edilen değerler, DKE’ye göre 0.00 V’tan daha pozitif potansiyelerde, **3c** ve **3d** esaslı katalizörlerin sudan daha fazla hidrojen peroksit oluşturduğunu göstermektedir (n_t 3’ten küçüktür). Diğer taraftan, bu katalizörler ve **3a**-esaslı katalizör, DKE’ye göre 0.00 V’tan daha negatif potansiyelerde, hidrojen peroksitten daha fazla su oluşturmaktadırlar. Maalesef, oluşan hidrojen peroksit miktarı ve özellikle OİR için aşırı gerilim pratik yakıt pili uygulamaları için oldukça yüksektir. Şekil 4.20C dikkatli bir şekilde incelendiğinde açıkça görülmektedir ki, siklopentildisilanoksi-POSS köprülü **3b** kompleksinin su seçimliliği diğer Pc komplekslerinden çok daha iyidir. Daha önce 4.1.2’de açıklandığı gibi, heptadekaflorodesil-süstitüe top tipi Co₂Pc₂ kompleksi (**1a**) ve pentaeritritol köprüleri içeren fakat heptadekaflorodesil süstitüentleri içermeyen top tipi Co₂Pc₂ kompleksi (**1c**) için elektrokatalitik aktiflik ve suya karşı seçimlilik, yalnızca bu komplekslerin platin ile eşit miktarda karıştırılması durumunda yakıt pili uygulamaları açısından ümit verici idi. Bu durumun aksine, **3b**-esaslı katalizör platin ile karıştırmaksızın yüksek katalitik verimlilik göstermektedir. Bu noktada, **3b**-esaslı katalizörün, laboratuvarımızda hazırlanan ve denenen tüm katalizörler içinde en yüksek katalitik aktiflik ve su seçimliliğine sahip olan katalizör

olduğunu belirtmek gerekir. Bu katalizörün OİR'deki verimliliği platin katalizörün verimliliğine önemli derecede yaklaşmaktadır. DKE'ye göre 0.62-(-0.08 V) aralığındaki potansiyellerde; n_t , 3.74-3.80 aralığında (%13-%10 H_2O_2 oluşumu) değerlere sahip olmak suretiyle 4 değerine yaklaşmaktadır. 0.62-(-0.08 V) potansiyel aralığı **3b**-esaslı katalizörün ilk indirgenme dalgasına karşılık gelmektedir. İkinci indirgenme dalgası boyunca n_t değeri aşırı gerilimin arttırılmasıyla hafif artış göstermekte ve ikinci limit difüzyon akımı bölgesinde 3.92 (%4 H_2O_2 ve %96 H_2O) değerine ulaşmaktadır. Ayrıca, disk akımı ikinci dalganın ortaya çıkışı sırasında artış gösterirken, mutlak halka akımı da eş zamanlı olarak azalmaktadır (Şekil 4.20B). Bu gözlemler, yan ürün olarak birinci basamakta oluşan hidrojen peroksitin ikinci dalga sırasında suya indirgendiğini doğrulamaktadır. **3b**-esaslı katalizörün suya karşı çok yüksek olan seçiciliği, büyük bir olasılıkla, ilgili kompleksin μ -peroxo türleri oluşturma eğiliminin yüksekliğinden kaynaklanmaktadır.

Tablo 4.5. **3a-3d** komplekslerinin yüzey redoks özellikleri, elektrokatalitik özellikleri ve 4.1.2'deki pentaeritritol köprülü dinükleer kobalt ftalosiyanın kompleksleri (**1a** ve **1c**) ve Pt ile karşılaştırma.

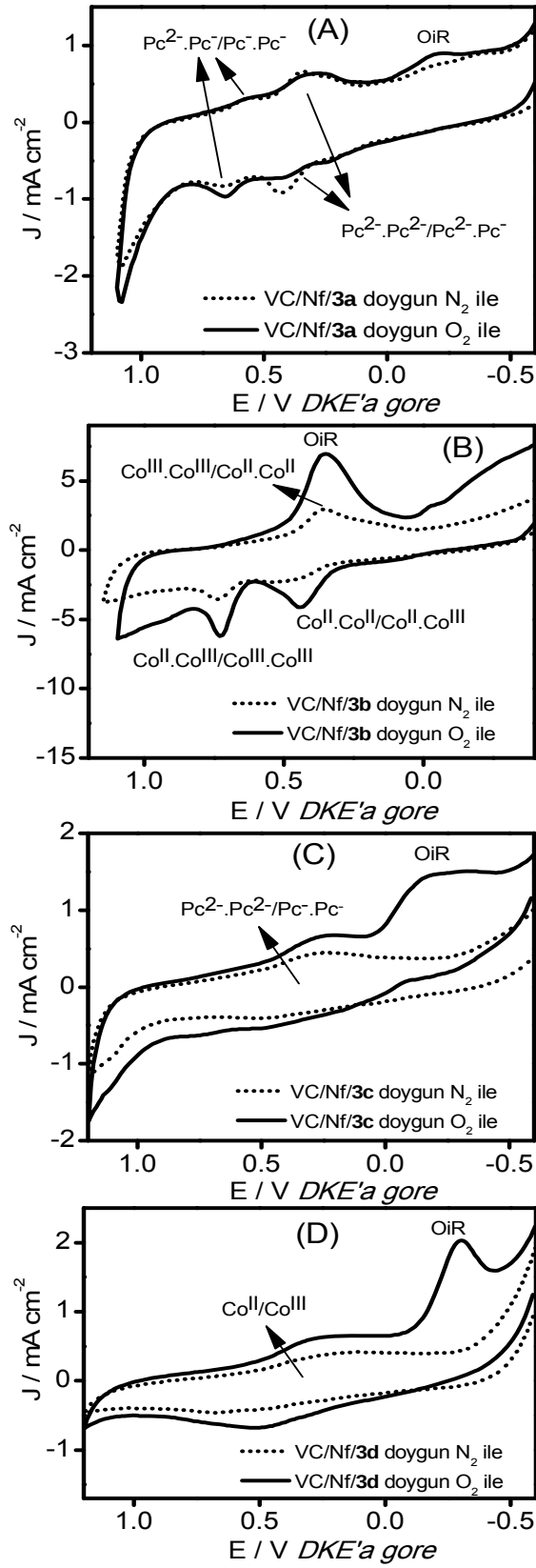
Kompleks	^a RDE voltametri		^b Yüzey Dönüşümlü Voltametri			
	^c OİR için E_o / V	^d OİR için J_L / mA cm ⁻²	^e OİR için $E_{1/2}$ / V	^e $E_{1/2}$ or E_p / V (doygun N ₂ ile)	^e OİR için E_{pc} / V	^f OİR için J_c / mA cm ⁻²
Zn ₂ Pc ₂ 3a	-0.01	2.07	-0.21	0.39 0.61	-0.19	
Co ₂ Pc ₂ 3b	0.68	4.27 2.17	0.41 -0.19	0.46 0.74	0.35	
Cu ₂ Pc ₂ 3c	0.09	2.60	-0.23	0.38	-0.17	
CoPc 3d	0.02	2.05	-0.20	0.39	-0.30	
Co ₂ Pc ₂ 1c	0.25	4.50	-0.09	^g 0.28	-0.05	0.28
Co ₂ Pc ₂ 1a	0.51	4.84	0.05	^g 0.39	-0.06	0.72
Pt	0.69	4.64	0.55			

^a Dönen disk elektrot voltametri. ^b Yüzey Dönüşümlü Voltametri. ^c Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel başlama potansiyeli, E_o olarak alınmıştır. ^d 2500 devir/dk'da limit difüzyon akım yoğunluğu. ^e İlgili redoks olaylarına ait RDE voltametri için yarı dalga veya Yüzey Dönüşümlü Voltametri için yarı pik potansiyeli. ^f Katodik pik akım yoğunluğu. ^g Co(II).Co(II)/Co(III).Co(III) olayı için anodik pik potansiyeli.



Şekil 4.20. (A) VC/Nf/Pc and VC/Nf/Pt modifiye camı karbon çalışma elektrotlarına ait DDE polarizasyon eğrisi (B) **3b**-esash katalizör için DHDE polarizasyon eğrisi (C) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H₂O₂ miktarının ve aktarılan toplam elektron sayısının disk potansiyeli ile değişimi ($E_{\text{halka}} = 0.95$ V DKE'ye göre).

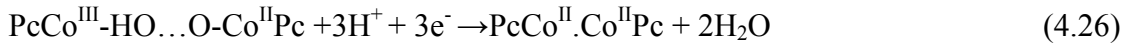
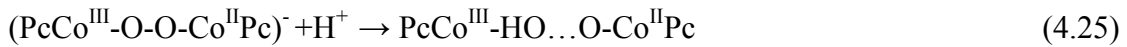
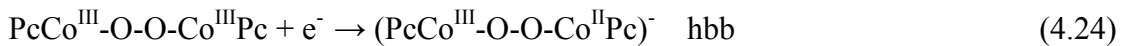
Madem ki yüzey redoks potansiyelleri ile katalitik verimlilik arasında kuvvetli bir ilişki söz konusudur, OİR'ye ait mekanizmayı açıklayabilmek için, modifiye elektrotlar ile O₂ varlığında ve yokluğunda yüzey dönüşümlü voltamogramların kaydedilerek komplekslere ve kompleksler tarafından katalizlenmiş OİR'ye ait redoks potansiyellerinin belirlenmesi ve karşılaştırılması gerekmektedir. Yüksek katalitik aktiflik söz konusu olduğunda, katalizöre ait indirgenme potansiyeli ile OİR'ye ait potansiyel veya indirgenme dalgaları birbiriyle çakışır. Şekil 4.21, **3a-3d** esaslı katalizörler için çözeltide oksijenin varlığında ve yokluğunda kaydedilmiş yüzey dönüşümlü voltamogramları göstermektedir. Katalizörlere ve oksijen indirgenme reaksiyonuna ait karakteristik potansiyel değerleri Tablo 4.5'de gösterilmiştir. Çözeltide oksijen mevcut değil iken, **3b**-esaslı katalizör, iki metal merkezi arasındaki itme kuvvetleri nedeniyle anodik potansiyel taraması sırasında iki ayrı anodik pik oluşturmaktadır; geriye doğru olan katodik tarama sırasında ise tek bir katodik pik gözlenmektedir (Şekil 4.21B). Top tipi ftalosiyanın iyi bilinen redoks davranışlarına dayanarak, söz konusu iki anodik pikin Co^{II}.Co^{II}/Co^{II}.Co^{III} ve Co^{II}.Co^{III}/Co^{III}.Co^{III} şeklinde metal merkezlerin ardarda indirgenmesinden kaynaklandığı sonucuna varmak mümkündür. Geriye doğru olan katodik tarama sırasında gözlenen tek pik ise Co^{III}.Co^{III}/Co^{II}.Co^{II} redoks olayına atfedilebilir. Oksijen varlığında ve yokluğunda ve **3b**-esaslı katalizör ile kaydedilen voltamogramların karşılaştırılmasından açıkça anlaşılmaktadır ki, azot gazı ile doyurulmuş çözeltide kaydedilen katodik Co^{III}.Co^{III}/Co^{II}.Co^{II} dalgası oksijen indirgenmesine ait dalga ile tam olarak çakışmaktadır. Bu gözlem, OİR sırasında kararlı Co^{III}-O-O-Co^{III} türlerinin oluştuğunu göstermekte ve böylece yüksek katalitik aktifliği açıklamaktadır. Ayrıca, oksijen varlığında ve **3b**-esaslı katalizör ile kaydedilen voltamogramda, anodik pik akımındaki artış **3b** molekülleri ile dioksijen molekülleri arasında kuvvetli bir etkileşimin söz konusu olduğu ve kararlı Co^{III}-O-O-Co^{III} perokso türlerinin oluşumu hususunda kuvvetli bir kanıt sağlamaktadır. Diğer taraftan, **3a** ve **3c**-esaslı katalizörler ile yapılan ölçümlerde; OİR, katalizöre ait dalgalara göre çok daha negatif potansiyellerde gerçekleşmektedir (Şekil 4.21A, Şekil 4.21C ve Tablo 4.5). Böylece, bu katalizörler ile μ -perokso M^{III}-O-O-M^{III} türlerinin oluşumu desteklenmemekte ve OİR dikkate değer miktarda hidrojen peroksit oluşumuyla sonuçlanmaktadır. **3d**-esaslı katalizör ile OİR de, Co^{II}/Co^{III} redoks çiftine ait potansiyele göre çok daha negatif potansiyellerde gerçekleşmektedir (Şekil 4.21D ve Tablo 4.5). Bu yüzden, mononükleer bir CoPc kompleksi için beklendiği üzere μ -perokso M^{III}-O-O-M^{III} türlerinin oluşumu termodinamik olarak mümkün değildir ve OİR, muhtemelen süperokso türleri üzerinden ana ürün olarak hidrojen peroksitin oluşumuyla sonuçlanmaktadır.



Şekil 4.21. 3a-3d esaslı katalizörler ile oksijenin varlığında ve yokluğunda kaydedilmiş yüzey dönüşümlü voltamogram çiftleri.

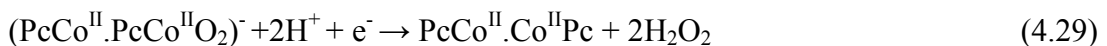
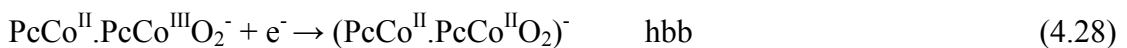
3b-esaslı katalizörün katalitik verimliliğinin diğer tüm Pc esaslı katalizörlerin verimlilikleriyle karşılaştırılması, kompleks **3b** ile ilgili değerlendirmenin çok daha ayrıntılı bir şekilde yapılması gereğini ortaya koymaktadır. Elektrot olayının 1. mertebeden olduğu ve katalitik filme ait difüzyon direncinin ölçülen akım yoğunluğu üzerine ihmal edilebilir ölçüde bir katkı yaptığı varsayılırsa, bir RDE'nin voltametrik davranışı 4.1 nolu Koutecky-Levich eşitliğiyle tanımlanmaktadır. **3b**-esaslı katalizör ile değişik dönme hızlarında (400-2500 devir/dakika dönme aralığında) kaydedilmiş polarizasyon eğrileri için $1/J$ nin $1/\Omega^{1/2}$ ile lineer değişimi katalizlenmiş OİR'nin 1. mertebeden olduğunu doğrulamaktadır (Şekil 4.22A). Bir RDE polarizasyon eğrisinin ayak kısmında akımın tamamen kinetik olarak kontrol edildiği kabul edilir. 2500 devir/dakika ile kaydedilen polarizasyon eğrisinin bu bölgesindeki veriler Tafel eğimini hesaplamak için kullanılmıştır. Tipik bir Tafel grafiği Şekil 4.22B'de gösterilmektedir. Sırasıyla -100 mV ve 0.61 olarak hesaplanan Tafel eğimi ve karşılık gelen α_{hbb} kinetik parametre değerleri, **3b**-esaslı katalizör eşliğinde gerçekleşen OİR için hbb'de aktarılan elektron sayısının 1 olduğunu göstermektedir. Yüzey dönüşümlü voltametri, RDE ve RRDE teknikleri ile elde edilen tüm sonuçların bir arada karşılaştırmalı olarak değerlendirilmesi sonucunda, **3b**-esaslı katalizör üzerinde yürüyen OİR'nin aşağıda gösterilen ve eş zamanlı olarak gerçekleşen iki farklı mekanizma üzerinden yürüdüğü sonucuna varmak mümkündür: Ana ürün olarak suyun oluşumunu gösteren Mekanizma A ve yan ürün olarak hidrojen peroksitin oluştuğunu gösteren Mekanizma B.

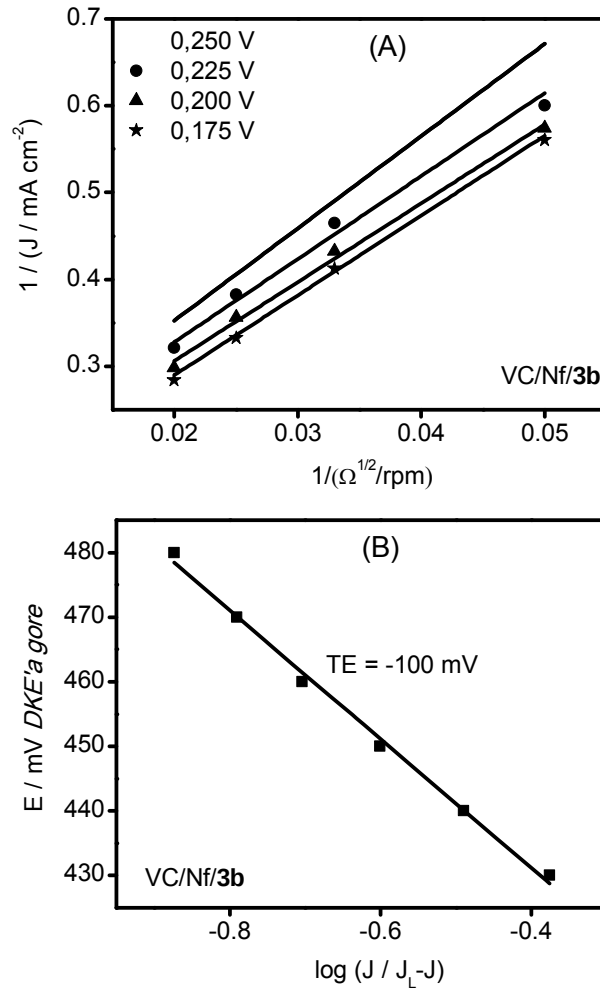
Mekanizma A



Mekanizma A, muhtemelen perokso türleri üzerinden sadece su oluşturmaktadır. Madem ki suyun yanında yan ürün olarak hidrojen peroksit de oluşmaktadır, muhtemelen süperokso türleri üzerinden hidrojen peroksit oluşturabilecek başka bir mekanizma da yürüyor olmalıdır:

Mekanizma B



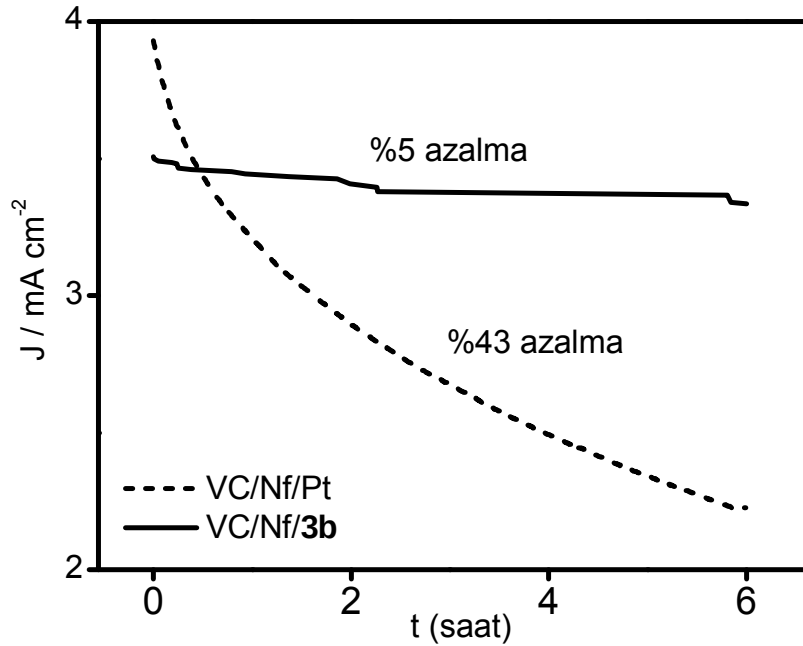


Şekil 4.22. (A) **3b**-esaslı katalizöre ait polarizasyon eğrisi için değişik potansiyellerde $1/J$ nin $1/\Omega^{1/2}$ ile lineer değişimi (B) 2500 devir/dakika da tipik bir Tafel grafiği.

Mekanizma A da, 3 elektron ve 3 protonun tek bir adımda etkileşme ihtimali çok düşük olduğundan, basamak 4.26 elementer (basit) bir reaksiyon olamaz; bu adım birkaç basit reaksiyonun toplamından oluşmalıdır. Burada önerilen mekanizmalar, daha önce 4.1.2’de ele alınan heptadekaflorodesil-süstitüe top tipi Co_2Pc_2 kompleksi (**1a**) ve pentaeritritol köprüleri içeren fakat heptadekaflorodesil süstitüentleri içermeyen top tipi Co_2Pc_2 kompleksi (**1c**) için önerilen mekanizmalara çok benzerdir; fakat, bazı mekanizma adımları modifiye edilmiştir. Burada, Mekanizma A’nın 4.23 nolu adımında oksijen molekülleri ile katalizör molekülleri arasında bir dengenin kurulmuş olması gerektiği gözönüne alınmıştır. Bu şekilde bir değerlendirme, **1a** ve **1c** esaslı katalizörler ile **3b**-esaslı katalizör arasındaki önemli katalitik verimlilik farkını açıklayabilir. Oksijen molekülleri ile katalizör moleküllerinin biraraya gelerek bir ara ürün oluşturma eğilimi düşük olduğunda, muhtemelen 4.23 nolu dengenin de

sola veya geriye doğru gitme eğilimi yüksektir. Bu, daha önce **1a** ve **1c** esaslı katalizörler için geçerli bir durum olmalıdır. Diğer taraftan, **3b**-esaslı katalizör ile gözlemlendiği gibi bu eğilim yüksek olduğunda, 4.24 nolu reaksiyon adımının sağa doğru çalışması için gerekli aşırı gerilim de oldukça düşük olacaktır. Bu da, yüksek bir katalitik verimlilik ile sonuçlanmaktadır. Hidrojen peroksit oluşumunu gösteren Mekanizma B’de de, top tipi bir katalizör molekülünün oksijen bağlayabilecek iki uzay yönünden birisinin, katalizör karışımındaki karbon desteği üzerine adsorpsiyon sırasında, oksijen bağlayamayacak şekilde devre dışı kalması gerektiği göz önünde bulundurulmuştur. Bu nedenle, hidrojen peroksit oluşumu için daha önce 4.1.2’de önerilen mekanizma burada modifiye edilmiştir.

3b-esaslı ve Pt-esaslı katalizörlerin kararlılıkları, RDE testleriyle aynı deneysel şartlarda ve OİR’nin maksimum aktarılan elektron sayısı ile gerçekleştiği sabit bir potansiyelde 6 saat boyunca kronoamperometrik ölçümlerle belirlenmiştir. Oksijen indirgenme akım yoğunluğunun zamanla değişimi Şekil 4.23’te gösterilmektedir. Sonuçlar, **3b**-esaslı katalizörün kararlılığının Pt-esaslı katalizöre göre çok daha yüksek olduğunu göstermiştir. 6 saat sonunda, başlangıçtaki akım değeri referans alınarak **3b**-esaslı katalizör için akım sadece %5 azalma göstermiş iken, bu azalma Pt-esaslı katalizör için % 43 olmuştur. Bu derece yüksek kararlılık, dört tane siklopentildisilanoksi-POSS köprüsü içeren **3b** nolu molekülün sert kofesyal yapısıyla ilgili olabilir.



Şekil 4.23. 0.5 M H₂SO₄ çözeltisindeki OİR için **3b**-esaslı ve Pt-esaslı katalizörlere ait kronoamperometrik kararlılık eğrileri.

4.4. Metilendinaftalen-2-ol Sübstitüe Mononükleer Demir(II) Ftalosiyanin (FePc (4a)), Metilendinaftalen-2-ol Köprüleri ile Bağlanmış Top tipi Homodinükleer Demir(II) Ftalosiyanin (Fe₂Pc₂ (4b)) ve Heterodinükleer Demir(II)-kobalt(II) Ftalosiyanin (FeCoPc₂ (4c)) Kompleksleri ile Yapılan Çalışmalar

Şekil 3.4'te yapıları gösterilen **4a**, **4b** ve **4c** komplekslerinin sentezi ve spektroskopik karakterizasyonu da bu proje kapsamında gerçekleştirilmiş ve daha sonra OİR'deki katalitik aktiflikleri incelenmiştir.

4.4.1. Metilendinaftalen-2-ol Sübstitüe Mononükleer Demir(II) Ftalosiyanin (FePc (4a)), Metilendinaftalen-2-ol Köprüleri ile Bağlanmış Top tipi Homodinükleer Demir(II) Ftalosiyanin (Fe₂Pc₂ (4b)) ve Heterodinükleer Demir(II)-kobalt(II) Ftalosiyanin (FeCoPc₂ (4c)) Komplekslerinin Sentezi ve Spektroskopik Karakterizasyonu

2,10,16,24-tetrakis(3,4-disiyanobenzilmetilendioksinaftalenil) demir(II) ftalosiyanin kompleksinin (4a) sentezi

Şekil 3.4'teki 4 nolu başlangıç bileşiği literatürde açıklanan metoda göre sentezlenmiştir (Odabaş, 2007 (polyhedron, 695-707)). Bu bileşik (0.2 g, 0.365 x10⁻³ mol) ve Fe(OAc)₂ (0.016 g, 0.091 x10⁻³ mol) havanda toz hale getirilerek reaksiyon tüpüne alındı. Daha sonra 0.3 ml DMF ilave edilerek reaksiyon karışımı 400 °C kuru azot atmosferi altında 10 dakika ısıtıldı. Oda sıcaklığına soğutulan reaksiyon karışımına, 3 ml DMF ilave edilerek yeşil renkli reaksiyon ürünü tamamen çözüldü. Karışıma glacial asetik asit ilave edilerek çöktürüldü. Çöken katılar süzildükten sonra sokselet aparatına yerleştirildi ve 12'şer saat süreyle sırasıyla sıcak asetik asit, etanol ve asetonitril ile yıkandı. Ham ürün silika jel ile kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı. Kolonda yürütücü faz olarak kloroform ile başladıktan sonra hacimce % 5 lik oluncaya kadar adım adım THF ile polarlık arttırıldı. Bu bileşik kloroformda az, THF, DMF ve DMSO da ise iyi çözünmektedir (E.n >350 °C).

Verim: 75 mg (%36). IR (KBr pellet) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 523, 749, 816, 995, 1086, 1120, 1232, 1335, 1394, 1402, 1452, 1510, 1592, 1722, 2231, 2815, 2830, 3066. Hesaplanan elementel analiz sonuçları C₁₄₈H₈₀FeN₁₆O₈: C % 78.44, H % 3.56, N % 9.89, bulunan elementel analiz sonuçları, C %78.32, H %3.67, N % 9.71. Kütle spektrumu (MALDI-TOF): m/z 2265(M+H).

8,8'-tetrakisbis-(2',10',16',24'-ftalosiyanindidemir(II))-metilendioksinaftalen bileşiğinin sentezi (4b)

Şekil 3.4'teki **4** nolu bileşik (0.2 g, 0.365×10^{-3} mol), Fe(OAc)₂ (0.128 g, 0.728×10^{-3} mol) ve 0.5 ml DMF kalın cidarlı bir reaksiyon tüpüne konuldu. Reaksiyon karışımı 400 °C kuru azot atmosferi altında 10 dakika ısıtıldı. Koyu yeşil renkli ürün, yukarıda **4a** bileşiğinin sentez prosedüründe anlatıldığı gibi elde edildi ve saflaştırıldı. Bileşik; THF, DMF ve DMSO da iyi çözünmektedir (E.n >350 °C).

Verim: 82 mg (39%). Mp>350°C. IR (KBr pellet) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 524, 748, 815, 965, 994, 1085, 1120, 1232, 1308, 1334, 1401, 1462, 1510, 1592, 1604, 1721, 2955, 3059. Hesaplanan elementel analiz sonuçları, C₁₄₈H₈₀Fe₂N₁₆O₈: C % 76.55, H % 3.47, N % 9.65, bulunan elementel analiz sonuçları, C %76.37, H %3.77, N % 9.69. Kütle spektrumu (MALDI-TOF): m/z 2321 (M+H).

8,8'-tetrakisbis-(2',10',16',24'-ftalosiyanindemir(II)kobalt(II))-metilendioksinaftalen bileşiğinin sentezi (4c)

4a numaralı bileşik (0.04 g, 1.76×10^{-5} mol), Co(OAc)₂.4H₂O (0.013 g, 5.22×10^{-5} mol) ve 1 ml DMF kalın cidarlı reaksiyon tüpüne alındı. Reaksiyon karışımı 12 saat süreyle kuru azot atmosferi altında 200 °C sıcaklıkta ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan reaksiyon karışımı glasial asetik asit katılarak çöktürüldü. Çökelti süzöldükten sonra süzülen katılar sokselet aparatına yerleştirilerek 12'şer saat süreyle sırasıyla sıcak asetik asit, etanol ve asetronitril ile yıkandı. Ham ürün silika jel ile kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı. Kolonda yürütücü faz olarak kloroform ile başlandıktan sonra hacimce % 5 lik oluncaya kadar adım adım THF ile polarlık artırıldı. Bu bileşik THF, DMF ve DMSO da iyi çözünmektedir (E.n >350 °C).

Verim: 25 mg (63%). IR (KBr pellet) $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 748, 814, 995, 1061, 1095, 1232, 1335, 1408, 1461, 1511, 1593, 1607, 1720, 2953, 3057. Hesaplanan elementel analiz sonuçları, C₁₄₈H₈₀CoFeN₁₆O₈: C % 76.45, H % 3.47, N % 9.64, bulunan elementel analiz sonuçları, C %76.32, H %3.56, N % 9.55. Kütle spektrumu (MALDI-TOF): m/z 2332 (M+H).

4a-4c komplekslerinin Elementel analiz, IR, kütle ve UV/vis spektroskopi sonuçları önerilen yapıları desteklemiştir. **4c** bileşiğinin atomik absorpsiyon cihazında

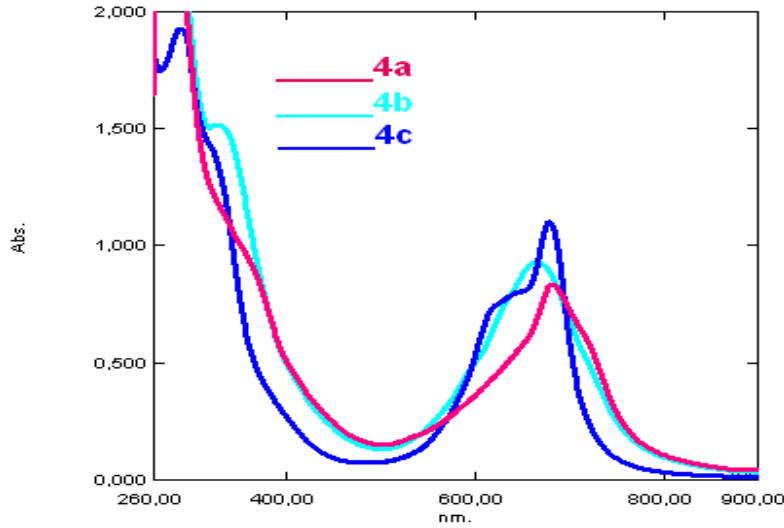
(GF-AAS, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry) yapılan ölçümlerde kompleksteki inorganik içeriklerin (Fe/Co) oranı teorik sonuçla karşılaştırıldığında birebir örtüşmüş ve bu söz konusu bileşiğin saf ve diğer yan ürünlerden tamamıyla ayrıldığını göstermiştir. **4a** numaralı bileşiğin IRf spektrumunda diğer ftalosiyanin bileşiklerinden farklı olarak 2231 cm⁻¹ de keskin CN titreşim bandı görülmüştür. Bileşiklerin tamamına ait IR spektrumlarında 1230-1234 cm⁻¹ de Ar-O-Ar bantları, 1590-1650 cm⁻¹ de C=C (benzen ve naftalen halkalarında) bantları, 1715-1725 cm⁻¹ de ftalosiyanin halkasındaki C=N bantları, 3060-3070 cm⁻¹ de aromatik CH pikleri ve 2900-2955 cm⁻¹ de alifatik CH pikleri gözlenmiştir.

4a, **4b** ve **4c** numaralı bileşiklerin DMSO ile hazırlanan çözeltilerinin UV-vis spektrumları 665-685 nm bölgesinde de karakteristik Q bandını, 300-350 nm bölgesinde ise karakteristik B bandını vermiştir. Spektrumlardaki Q bandı ftalosiyanin halkasındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO-LUMO) geçişinden kaynaklanmaktadır, UV bölgesindeki B bandı ise daha düşük enerjili π seviyelerinden LUMO geçişlerine karşılık gelmektedir. Bileşiklerin UV/Vis spektrumları karşılaştırıldığında **4b** ve **4c** bileşiklerinin Q bantları **4a** bileşiğinin Q bandından daha geniştir. Bu da **4b** ve **4c** top tipi ftalosiyanin moleküllerinin ftalosiyanin merkezlerindeki metal atomlarının yüzyüze etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 4.24).

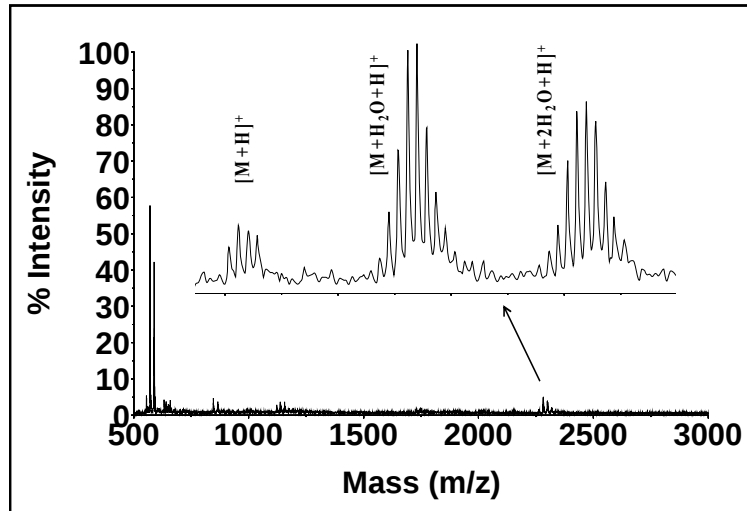
Şekil 4.25'te **4a** bileşiğinin reflektan modunda alınmış MALDI-MS spektrumu verilmiştir. Moleküler iyon pikinin yakalanabilmesi ve daha düşük parçalanma ile spektrum alınabilmesi için çeşitli MALDI matriksleri denenmiş, en iyi spektrum yalnız α -siyano-4-hidroksisinamik asit ile elde edilmiştir. Spektrumda protonlanmış moleküler iyon pikinin yanında kristal su içeren iyon pikleri de gözlenmiştir. Bu da bize bu ftalosiyanin moleküllerinin su hassiyetlerinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Molekül için yapılan moleküler izotropik dağılım teorik değerler ile birebir eşleşmiştir.

Kompleks **4b**'nin α -siyano-4-hidroksisinamik asit matriksi kullanılarak lineer moda alınmış MALDI-MS spektrumu Şekil 4.26'da verilmiştir. Bu kompleksin MALDI-MS spektrumu incelendiğinde 16 Da'a karşılık gelen fragmentasyonlara ait pikler görülmektedir. Bu kütle farkları iyonlaşma esnasında yapıdan oksijen atomlarının ayrıldığını göstermektedir. Ayrıca, bu molekülün, protonlanmış moleküler iyon pikinden daha düşük yoğunlukta bir mol kristal su içeren türü de gözlenmektedir. Bu piklerin haricinde bu bölgede başka pik gözlenmemiştir, bu da bu molekülün MALDI-MS şartlarında oldukça kararlı olduğunu göstermektedir.

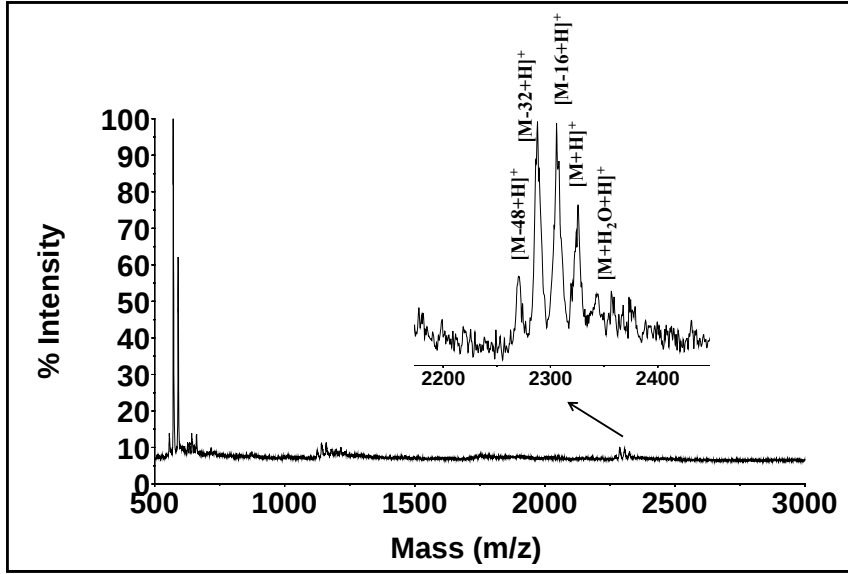
4c kompleksi için reflektrom modunda alınmış MALDI-MS spektrumu Şekil 4.27’de verilmiştir. Spektrumda su içeren moleküler iyon pikleri ve oksijenin ayrıldığı piklere ait bantlar gözlenmektedir. Bu bileşik içinde teorik ve pratik moleküler dağılım birbirleriyle tam olarak örtüşmektedir. Söz konusu kompleks, top tipi ftalosiyanilerde farklı metal (Fe ve Co) içeren hetero dinükleer ilk ftalosiyanın örneğidir.



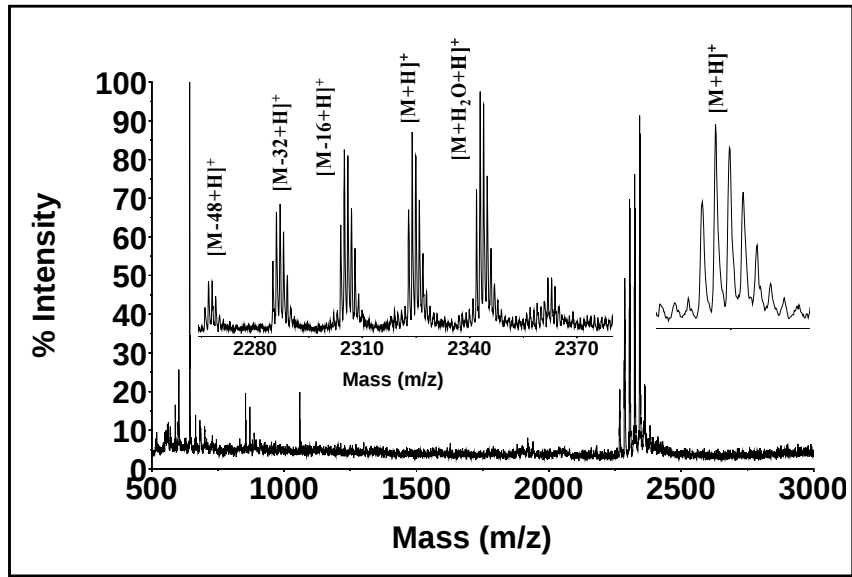
Şekil 4.24. 4a, 4b ve 4c komplekslerinin DMSO çözücü ortamındaki UV/vis spektrumları



Şekil 4.25. Kompleks 4a’nın α -siyano-4-hidroksisiamik asit matriksi kullanılarak reflektrom modunda alınmış MALDI-MS spektrumu (Azot lazer: 337 nm, 50 lazer atışı, moleküler kütle bölgesi genişletilmiştir).



Şekil 4.26. Kompleks **4b**'nin α -siyano-4-hidroksisinamik asit matriksi kullanılarak lineer modta alınmış MALDI-MS spektrumu (Azot lazer: 337 nm, 50 lazer atışı, moleküler kütle bölgesi genişletilmiştir).



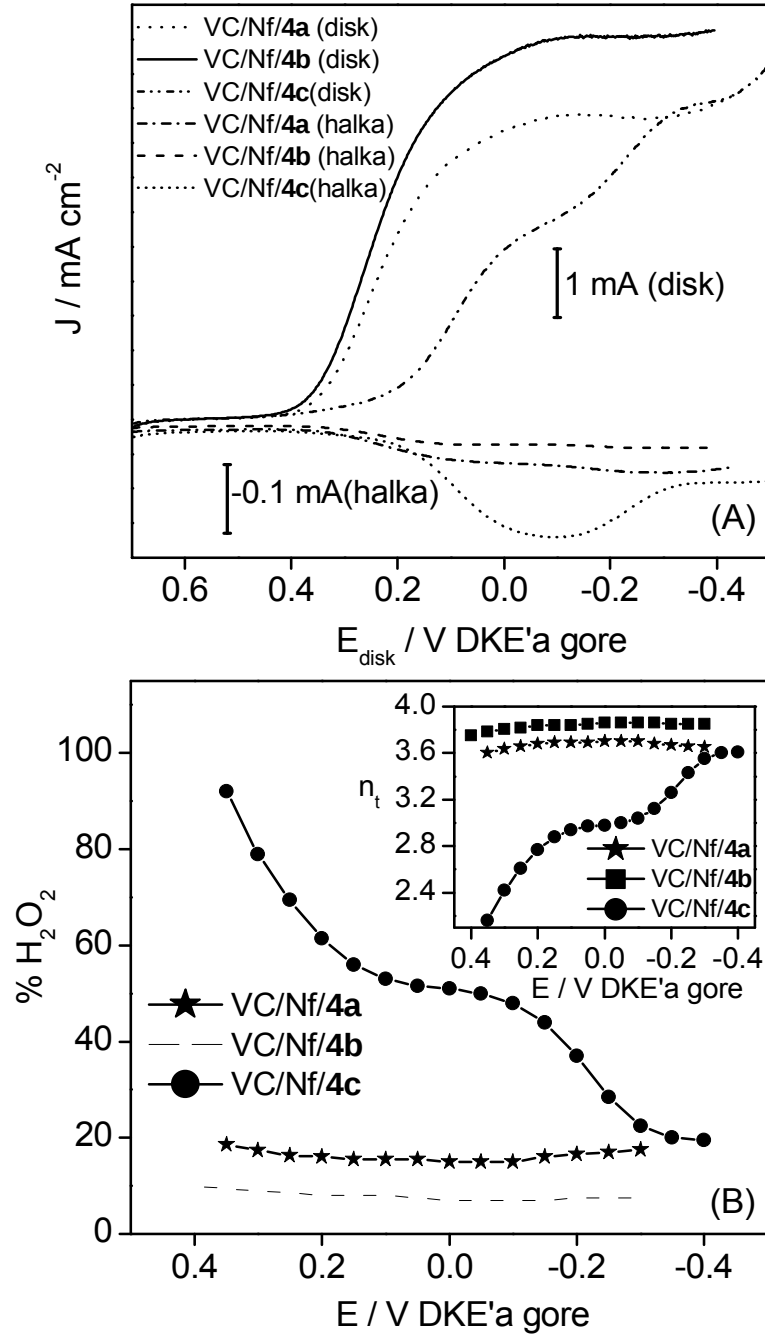
Şekil 4.27. Kompleks **4c**'nin α -siyano-4-hidroksisinamik asit matriksi kullanılarak reflektör modunda alınmış MALDI-MS spektrumu (Azot lazer: 337 nm, 50 lazer atışı, moleküler kütle bölgesi genişletilmiştir).

4.4.2. Metilendinaftalen-2-ol Sübstitüe Mononükleer Demir(II) Ftalosiyanin (FePc (4a)), Metilendinaftalen-2-ol Köprüleri ile Bağlanmış Top tipi Homodinükleer Demir(II) Ftalosiyanin (Fe₂Pc₂ (4b)) ve Heterodinükleer Demir(II)-kobalt(II) Ftalosiyanin (FeCoPc₂ (4c)) Kompleksleri ile Yapılan Elektrokimyasal ve Elektrokatalitik Çalışmalar

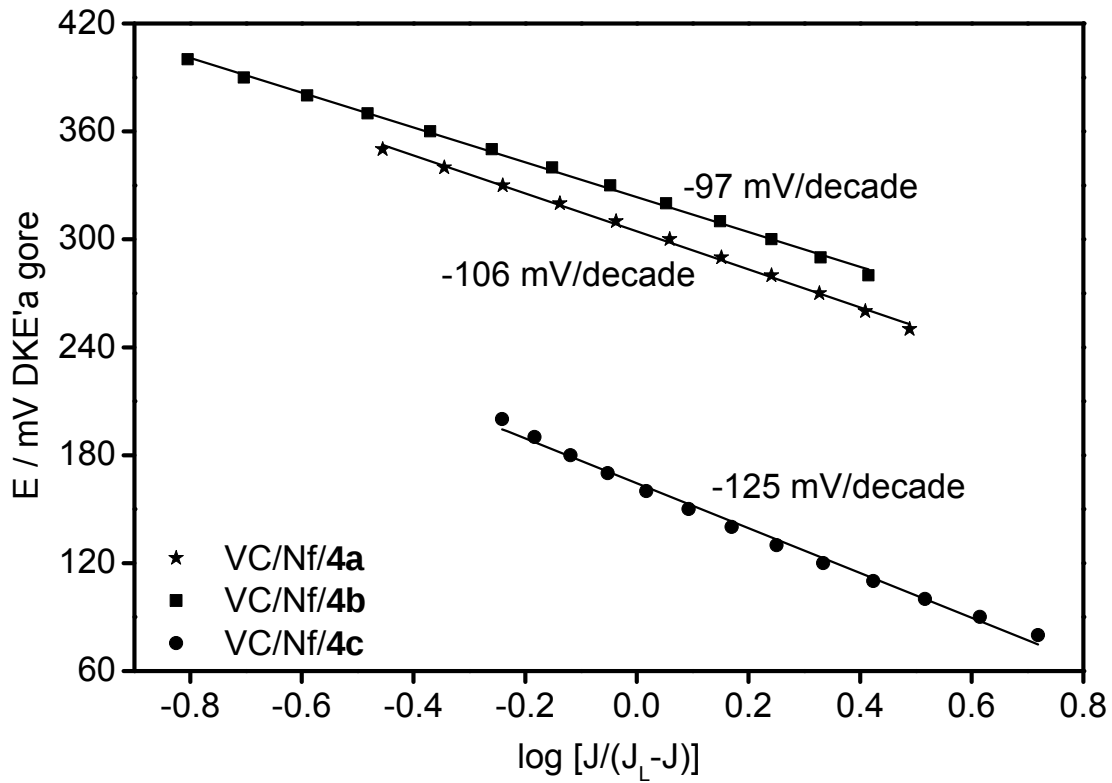
Şekil 3.4'te yapıları gösterilen ftalosiyanin komplekslerinin OİR için elektrokatalitik aktifliği; Nf, VC ve incelenen ftalosiyanin kompleksinin karışımı ile modifiye edilmiş RRDE kullanılarak 0.5 M H₂SO₄ sulu elektrolit çözeltisinde test edilmiş ve kaydedilen polarizasyon eğrileri Şekil 4.28A'da gösterilmiştir. OİR için, akımın artmaya başladığı başlama potansiyeli (E_0), limit difüzyon disk akım yoğunluğu (J_L) ve yarı-dalga potansiyeli ($E_{1/2}$) katalitik verimliliğin ölçüleridir. Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel, E_0 olarak alınmıştır. Tablo 4.6 Pc-esaslı katalizörlerin elektrokatalitik verimliliklerini özetlemektedir. En yüksek J_L değerine (2500 devir/dk' da 5.54 mA cm⁻²) ve OİR için en pozitif $E_{1/2}$ değerine sahip olan **4b**-esaslı katalizör en iyi katalitik aktifliği göstermektedir. Bu katalizörün yüksek katalitik aktifliği, μ -perokso türler (Fe-O-O-Fe) oluşturarak dioksijen molekülünü bağlama kabiliyetinden kaynaklanıyor olabilir; bu şekilde bağlama kabiliyeti **4b**-esaslı katalizörde iki tane yüz yüze redoks-aktif metal merkezin bulunmasının bir sonucudur. Bu kabiliyet, muhtemelen iki demir merkeziyle O₂ molekülünün etkileşimini, O-O bağının kırılmasını ve böylece indirgenmenin 4-elektronlu yolla doğrudan suya gitmesini desteklemektedir. **4a**-esaslı katalizörün J_L değeri biraz daha küçük ve $E_{1/2}$ değeri biraz daha az pozitif olduğu halde, elektrokatalitik aktifliği **4b**-esaslıninkine kıyaslanabilir değerdedir. Bu nedenle, mononükleer kompleks olan **4a**'nın dimerizasyon yoluyla μ -perokso türler oluşturmaya muhtemeldir. Mevcut literatürden bilindiği üzere, monomerik demir ftalosiyaninler adsorplanmış katalizörler olarak dimerik türler oluşturma eğilimine sahiptirler (Baranton, 2006; Elzing, 1987). Diğer taraftan, **4c**-esaslı katalizörün katalitik aktifliği, J_L ve OİR için $E_{1/2}$ değerleri açısından **4a**- ve **4b**-esaslı katalizörlerle karşılaştırıldığında fark edilir derece azdır. Ayrıca, **4c**-esaslı katalizör, diğer katalizörlerin aksine OİR'yi katalizlerken iki dalga göstermektedir. İlk dalga için limit akım, OİR'nin muhtemelen süperokso türler aracılığıyla ve ana ürün olarak hidrojen peroksit oluşturarak gerçekleştiğini göstermektedir. Oldukça negatif potansiyelde görünen ikinci dalga ise, büyük ihtimalle hidrojen peroksidin suya indirgenmesine karşılık gelmektedir.

OİR sırasında hidrojen peroksit oluşumunun katkısını belirlemek için, RRDE ölçümleri her bir kompleks ile modifiye edilmiş camı karbon disk elektrot ve DKE'ye göre 0.95 V'da polarize edilmiş olan platin halka elektrot ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.28A). Üretilen hidrojen peroksit miktarını belirlemek için ölçülen halka ve disk akımları kullanılmıştır. Daha önce 4.1.2'de açıklandığı gibi RRDE ölçümlerine dayanarak 4.4 ve 4.5 nolu eşitlikleri kullanmak suretiyle, potansiyele bağlı olarak n_t ve oluşan % H_2O_2 değerleri belirlenmiştir. Şekil 4.28B, her bir katalizör için farklı potansiyellerde oluşan % H_2O_2 ve n_t değerlerini göstermektedir. Elde edilen değerler, **4a**- ve **4b**-esaslı katalizörler eşliğinde gerçekleştirilen OİR sırasında, ilgili polarizasyon eğrisindeki bütün potansiyellerde ana ürün olarak su üretildiğini, başka bir ifadeyle aktarılan toplam elektron sayılarının 4'e yakın olduğunu göstermektedir (DKE'ye göre 0.40 ile -0.30 V potansiyel aralığındaki n_t değerleri; **4a**-esaslı katalizör için 3.60-3.70 ve **4b**-esaslı katalizör için 3.80-3.90 dır). Bununla birlikte, bazı katalitik merkezlerde hidrojen peroksit de oluşmaktadır (potansiyele bağlı olarak; **4a**-esaslı katalizör için %15-18.5 H_2O_2 ve **4b**-esaslı katalizör için %7-10 H_2O_2). **4a**- ve **4b**-esaslı katalizörlerin OİR'deki yüksek su seçimlilikleri, muhtemelen bu katalizörlerin μ -perokso türler oluşturma eğilimlerinden kaynaklanmaktadır. Diğer bir taraftan, **4c**-esaslı katalizörün su seçimliliği, **4a**- ve **4b**-esaslı katalizörlerinkinden dikkate değer bir şekilde düşüktür ve ilk indirgenme olayı boyunca, potansiyele bağlı olarak sudan daha çok hidrojen peroksit veya eşit miktarlarda su ve hidrojen peroksit oluşmaktadır, yani aktarılan toplam elektron sayısı üç değerine eşit veya üç değerinden küçüktür. n_t değeri, ikinci dalga boyunca artan aşırı gerilimle birlikte artmış ve ikinci limit difüzyon akım düzlüğünde 3.60 (% 20 H_2O_2 ve % 80 H_2O) olmuştur. Ayrıca, ikinci dalganın oluşumu süresince disk akımı artarken mutlak halka akımı azalmıştır. Bu incelemeler, birinci basamakta oluşan hidrojen peroksidin ikinci dalga boyunca suya indirgendiğini doğrulamaktadır, yani **4c** kompleksinin OİR'yi katalizlemesi sırasında seri mekanizma etkilidir. 100-2500 devir/dakika aralığındaki farklı dönme hızlarında kaydedilen her bir katalizörün polarizasyon eğrisi için farklı potansiyellerdeki $(1/J)$ ile $(1/\Omega^{1/2})$ nin doğrusal değişimi, OİR'nin 1. mertebeden olduğunu göstermektedir. RDE polarizasyon eğrisinin ayağındaki veriler için elektrot olayının tamamen kinetik kontrollü olduğu kabul edilebilir. Her bir kompleks için, tüm elektrot dönme hızlarında bu bölgedeki veriler kullanılarak Tafel eğimi hesaplanmıştır. Her bir katalizör için farklı dönme hızlarındaki polarizasyon eğrileri kullanılarak çizilen E'ye karşı $\log [J/(J_L - J)]$ grafikleri tamamen üst üste olmamalarına rağmen birbirlerine paralel oldukları görülmüştür. Her bir kompleks için 2500 devir/dakika'daki tipik Tafel grafiği Şekil 4.29'da örnek olarak gösterilmiştir. Katalizörler

için Tafel eğimleri (TE) ve ilgili α_{hbb} kinetik parametreleri Tablo 4.6'da verilmiştir. 97-125 mV aralığındaki TE değerleri ve 0.47-0.61 aralığındaki α_{hbb} değerleri, katalizörlerin hepsi için OİR mekanizmasının hız belirleyen basamağında bir elektron aktarımının gerçekleştiğini göstermektedir.



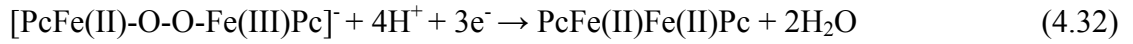
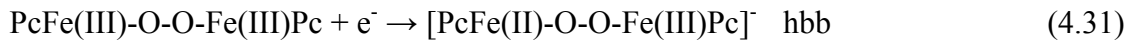
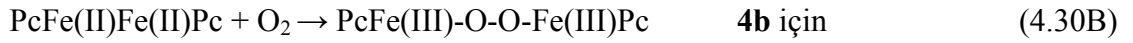
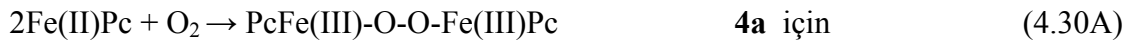
Şekil 4.28. (A) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için DHDE polarizasyon eğrileri ve (B) VC/Nf/Pc modifiye elektrotlar için oluşan % H_2O_2 miktarının ve aktarılan toplam elektron sayısının (iç grafik) disk potansiyeli ile değişimi ($E_{\text{halka}} = 0.95 \text{ V DKE'ye göre}$).



Şekil 4.29. VC/Nf/Pc modifiye camısı karbon disk elektrotlar ile elektrokatalitik OİR için O₂ ile doyurulmuş 0.5 M H₂SO₄ çözeltisinde ve 2500 devir/dak. dönme hızında kaydedilmiş polarizasyon eğrilerine ait Tafel grafikleri.

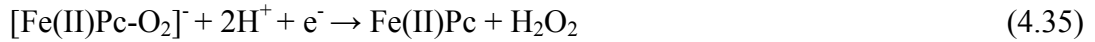
Elektrokatalitik olayları daha iyi anlayabilmek için; komplekslerin O₂ varlığında ve yokluğunda yüzey dönüşümlü voltametri (SCV) ile incelenerek, OİR'ye ve komplekslere ait yüzey redoks potansiyellerinin belirlenmesi ve yüzey redoks potansiyelleri ile katalitik verimlilik arasında kuvvetli bir ilişki olduğuna inanıldığından bu potansiyellerin karşılaştırılması gerekmektedir. Katalitik aktifliğin yüksek olması durumunda, katalizörün ve OİR'nin redoks dalgaları birbiriyle çakışmaktadır. Şekil 4.29, her bir Pc-esaslı katalizör için dioksijen varlığında ve yokluğundaki yüzey dönüşümlü voltamogram çiftlerini göstermektedir. Katalizör ve OİR olayları için karakteristik potansiyeller Tablo 4.6'da verilmiştir. İki metal merkez arasındaki itme etkileşimlerinden dolayı dinükleer kofesyal komplekslerden **4b** ve **4c** ile iki redoks çifti beklenmesine rağmen, her bir katalizör bir redoks çifti göstermektedir. Demir ftalosiyanın bilinen redoks davranışlarına dayanarak, her bir katalizör için gözlenen redoks çifti, M²⁺ ve M³⁺ türlerini içeren bir olayla ilgili olmalıdır. **4b** ve **4c** için, iki metal merkeze özgü redoks olayları geniş bir potansiyel aralığında gerçekleşmektedir ve bu sebeple söz konusu kompleksler birleşik tek bir redoks çifti

oluşturmaktadır. **4a** ve **4b** için dioksijen varlığında ve yokluğundaki yüzey dönüşümlü voltamogramların karşılaştırılmasından, N₂ ile doymuş ortamda kaydedilen demir-esaslı katalizör dalgaları (**4a** için Fe³⁺/Fe²⁺ ve **4b** için muhtemelen Fe³⁺.Fe³⁺/Fe³⁺.Fe²⁺ ve Fe³⁺.Fe²⁺/Fe²⁺.Fe²⁺) ile OİR dalgasının kısmen çakıştığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.30A ve B). Bu, muhtemelen, OİR sırasında kararlı Fe³⁺-O-O-Fe³⁺ türlerinin oluşumundan kaynaklanmaktadır ve böylece bu komplekslerin yüksek katalitik aktifliklerini açıklamaktadır. Bu çalışmadaki RRDE ve SCV ölçümlerinin bir arada değerlendirilmesine dayanarak, **4a** ve **4b** esaslı katalizörler eşliğinde gerçekleşen OİR için aşağıdaki mekanizmalar önerilebilir:

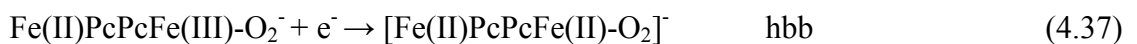
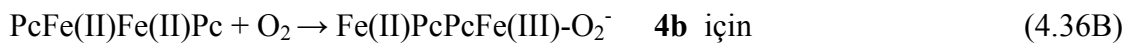


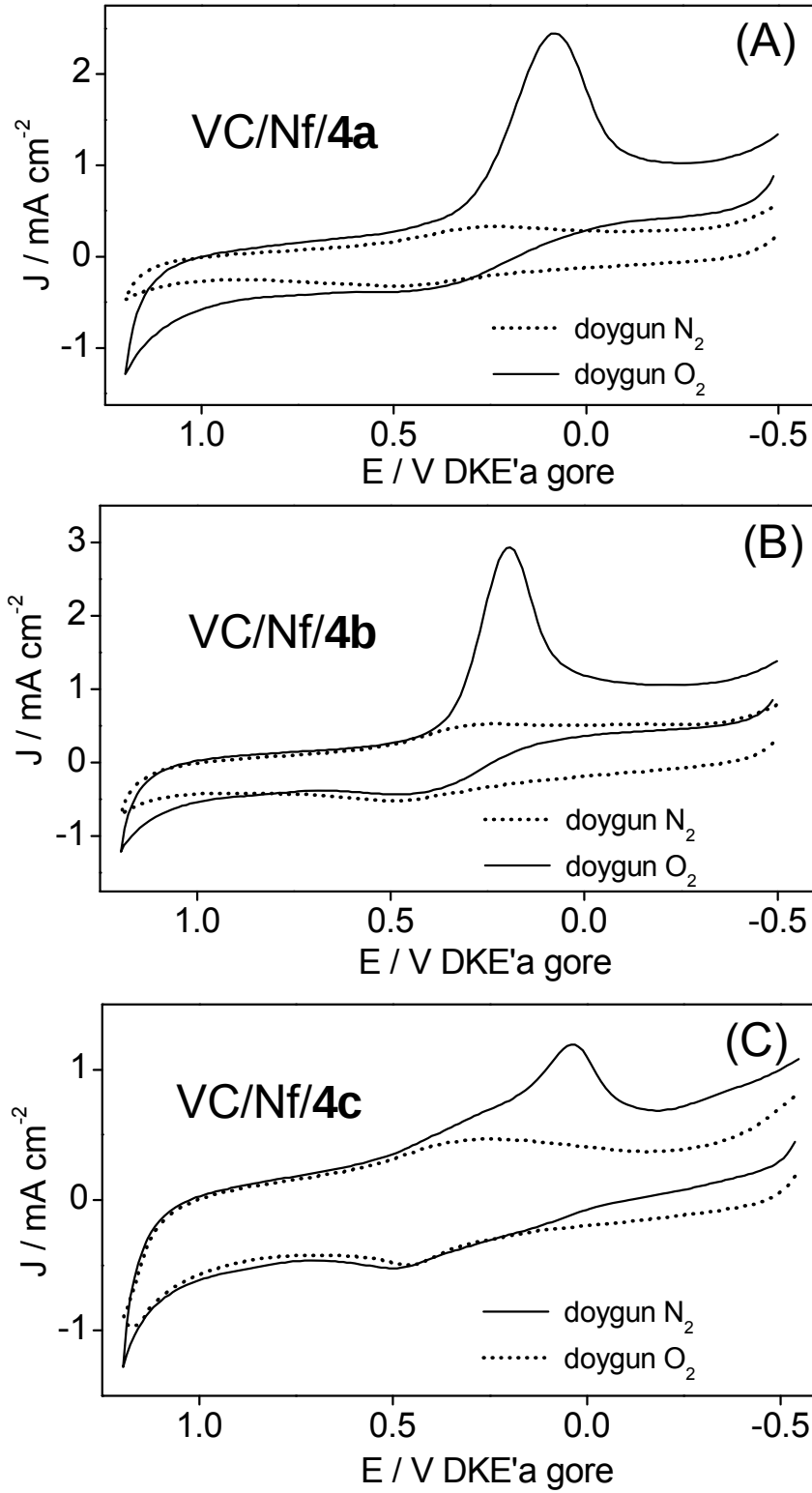
Üç elektronun ve üç protonun karşılaşması oldukça zor bir durum olduğundan, 4.32 basit bir reaksiyon değildir ve hızlı birkaç basit reaksiyonu içerebilir. Yukarıda 4.30-4.32 reaksiyon basamaklarıyla verilen mekanizmada, perokso türleri aracılığıyla sadece su üretilir. Oysa, ana ürün olarak su ve bir miktar da hidrojen peroksit üretildiğinden, bazı katalitik merkezlerde muhtemelen süperokso türler aracılığıyla hidrojen peroksit üreten başka yollar aşağıdaki gibi işleyebilir:

4a için



4a ve 4b için





Şekil 4.30. (A) **4a**, (B) **4b** ve (C) **4c** komplekslerinin VC/Nf modifiye elektrotlar üzerinde adsorblanmış haldeki yüzey dönüşümlü voltamogramları. (Voltamogramlar N_2 veya O_2 ile doyurulmuş 0.5 M H_2SO_4 sulu çözeltisinde kaydedilmiştir).

Tablo 4.6. **4a-4c** nolu komplekslerin yüzey redoks özellikleri, elektrokatalitik özellikleri ve 4.1.2'deki pentaeritritol köprülü dinükleer kobalt ftalosiyanın kompleksleri (**1a** ve **1c**) ile karşılaştırma.

Kompleks	^a RDE voltametri					^b SCV		
	OİR için E_0 / V	OİR için J_L / mA cm ⁻²	OİR için $E_{1/2}$ / V	^f TE / mV	^g α_{hbb}	^e $E_{1/2}$ / V (N ₂ atmosferi altında)	OİR için $E_{1/2}$ veya E_{pc} / V	OİR için J_k / mA cm ⁻²
FePc 4a	0.39	4.41	0.23	-106	0.56	0.34	0.21	1.80
Fe ₂ Pc ₂ 4b	0.42	5.54	0.26	-97	0.61	0.36	0.29	2.42
FeCoPc ₂ 4c	0.37	2.42, 1.32	0.11, -0.24	-125	0.47	0.38	0.04	0.62
Co ₂ Pc ₂ 1c	0.25	4.50	-0.09	-150	0.39	ⁱ 0.28	-0.05	0.28
Co ₂ Pc ₂ 1a	0.51	4.84	0.05	-135	0.44	ⁱ 0.39	-0.06	0.72

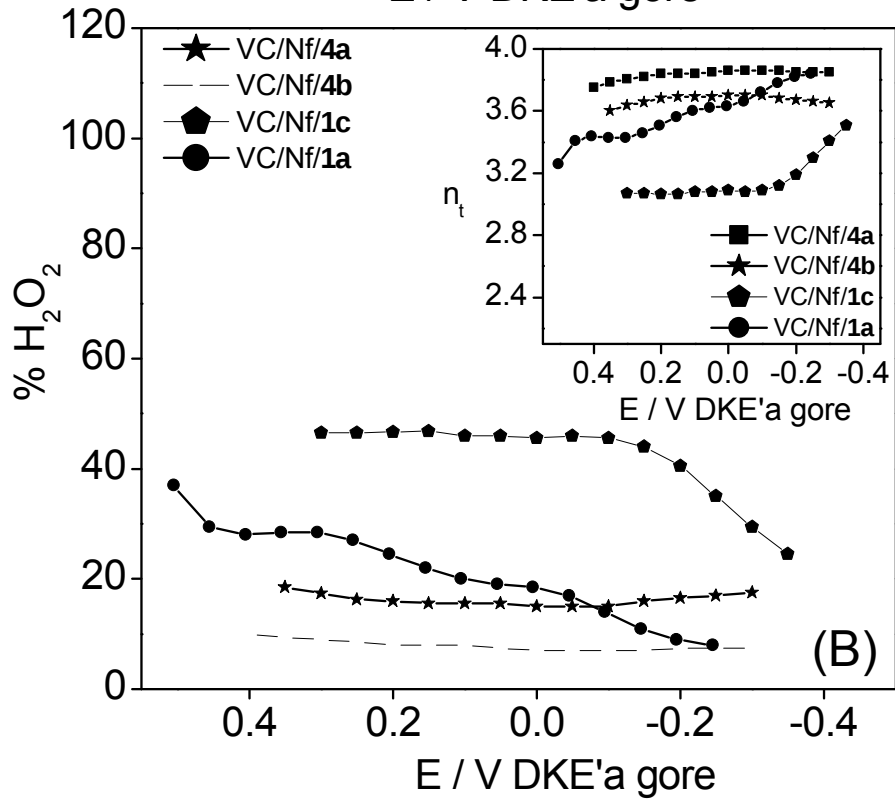
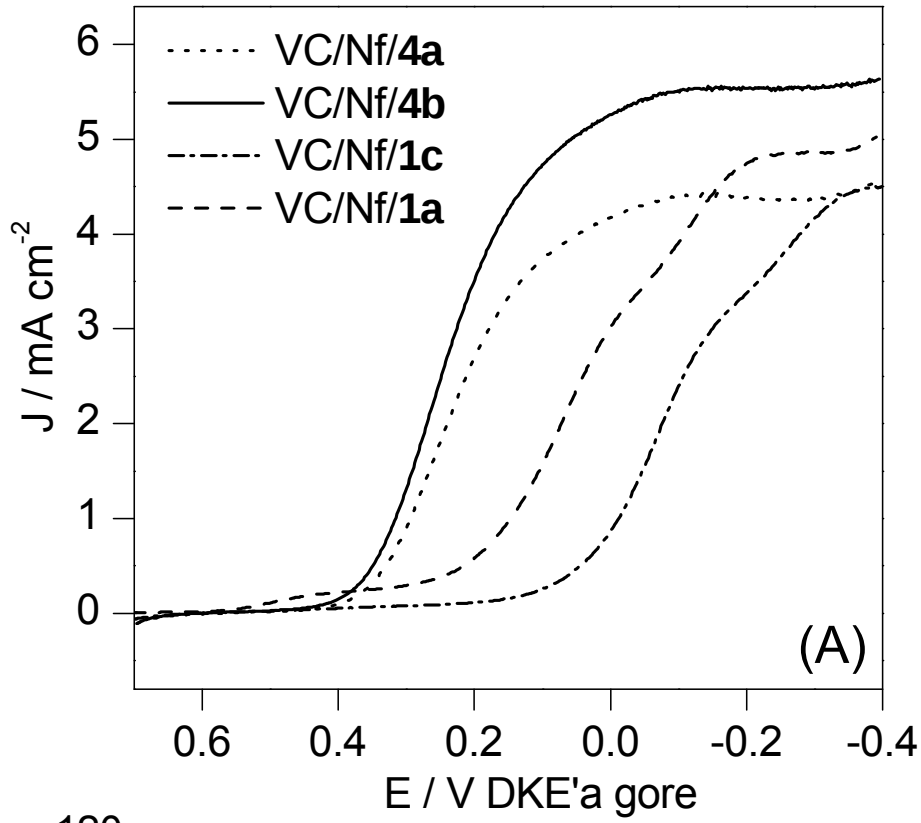
^a Dönen disk elektrot voltametri. ^b Yüzey dönüşümlü voltametri. ^c Akım yoğunluğunun 0.100 mA cm⁻² değerine ulaştığı potansiyel olan başlama potansiyeli (E_0). ^d 2500 devir/dk'da limit difüzyon akım yoğunluğu. ^e İlgili redoks olaylarına ait DDE voltametri için yarı dalga veya Yüzey dönüşümlü voltametri için yarı pik potansiyeli. ^f Tafel eğimi. ^g Oİ için kinetik bir parametre: elektron aktarım katsayısı ile hız belirleyen basamaktaki aktarılan elektron sayısının çarpımı. ^h Katodik pik akım yoğunluğu. ⁱ Co(II).Co(II)/Co(III).Co(III) olayı için anodik pik potansiyeli.

4c-esaslı katalizör ile OİR'nin, muhtemelen $Fe^{3+}.Co^{3+}/Fe^{3+}.Co^{2+}$ ve $Fe^{3+}.Co^{2+}/Fe^{2+}.Co^{2+}$ redoks çiftlerine karşılık gelen metal-esaslı katalizörün birleşik dalgasına ait potansiyel değerlerinden çok daha negatif potansiyelerde gerçekleştiği açıktır (Şekil 4.30C ve Tablo 4.6). Bu nedenle, μ -perokso türlerinin ($Fe^{3+}-O-O-Co^{3+}$) oluşumu termodinamiksel olarak mümkün değildir ve **4c**-esaslı katalizör eşliğindeki OİR, muhtemelen süperokso türler üzerinden ana ürün olarak hidrojen peroksit oluşumu ile sonuçlanmaktadır. $Fe^{3+}.Co^{2+}/Fe^{2+}.Co^{2+}$ redoks olayının, $Fe^{3+}.Co^{3+}/Fe^{3+}.Co^{2+}$ olayına göre daha az pozitif bir potansiyelde gerçekleşeceği beklenir. Bundan dolayı, **4c**-esaslı katalizörün RDE polarizasyon eğrisindeki ilk dalganın, Fe(III) metal merkezi katalizörlüğünde OİR'nin ana ürün olarak hidrojen peroksit ve bir miktarda su oluşturmaya karşılık geldiği sonucuna varılabilir. Diğer taraftan, ikinci dalga muhtemelen Co^{2+} metal merkezi aracılığıyla hidrojen peroksidin suya indirgenmesine karşılık gelmektedir. Peroksit oluşumu, O=O bağının kırılmasını gerektirmemektedir; ancak söz konusu bağ bir O-O tek bağa kadar zayıflatmaktadır. Suyu

kadar gidecek bir indirgenmenin, bu bağı kırılmasını ve böylece yüksek aşırı gerilim gerektirdiği düşünülebilir.

4.1.2’de, pentaeritritol köprülü top tipi dinükleer kobalt ftalosiyanınların OİR için elektrokatalitik verimlilikleri açıklanmıştı. Bu ftalosiyanınlar, OİR için dikkate değer bir elektrokatalitik aktiflik ve metanole karşı tolerans göstermektedirler. Bununla birlikte, oldukça yüksek olan aşırı gerilim bunların yakıt pili uygulamalarında tek başlarına kullanılabilirliğini sınırlandırmaktadır. Bu maddeler eşit miktardaki platinle karıştırıldığında oluşan ikili katalizörün elektrokatalitik verimliliği ve metanol toleransı yakıt pillerinde uygulanabilirliği açısından ümit vericidir. Şekil 4.31’de **4a-** ve **4b-**esaslı katalizörlerin elektrokatalitik verimlilikleri daha önce 4.1.2’de açıklanan pentaeritritol köprülü top tipi dinükleer kobalt ftalosiyanınların (**1a** ve **1c**) elektrokatalitik verimlilikleri ile karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmadan açıkça görüleceği gibi, bu çalışmada incelenen demir-esaslı katalizörler, özellikle **4b**(Fe₂Pc₂)-esaslı olanı çok daha düşük aşırı gerilimle oldukça yüksek katalitik aktiflik göstermektedir (Şekil 4.31A). Ayrıca, bu katalizörlerin su seçimlilikleri de daha yüksektir yani daha az hidrojen peroksit üretmektedirler (Şekil 4.31B). Bu çalışmanın tersine, Collman ve Anson’un grubu çalışmalarının birinde, iki tane dört atomlu amit köprüsüyle sıkı bir şekilde bağlanmış bir dinükleer demir(II) porfirin kompleksinin OİR sırasında dikkate değer bir katalitik aktiflik göstermediğini, oysa bunun dikobalt benzerinin katalizlediği OİR’de hemen hemen sadece su üretildiğini yani yüksek katalitik aktiflik gözlemlendiğini belirtmişlerdir (Collman, 1980). Literatürden bildiğimiz kadarıyla, bu çalışmada kullanılan top tipi dinükleer demir ftalosiyanın kompleksi **4b**, oldukça pozitif potansiyellerde oksijenin dört elektron aktarımıyla suya indirgenmesini etkin bir şekilde katalizleyen ilk MPC dimer sistemidir. Monomerik demir porfirin ve ftalosiyanınların, dioksijenin toplam 4-elektronlu indirgenmesine aracılık ettiği, fakat bu reaksiyonların genellikle hidrojen peroksidin oluşumu ve indirgenmesi ya da parçalanması yoluyla meydana geldiği bilinmektedir. Collman ve Anson, antrasen destekli dikobalt porfirin ve iki amit zinciri tarafından bağlanmış dikobalt porfirin gibi bazı esnek porfirin dimerlerinin oksijen indirgenmesini, hidrojen peroksit aracılığı olmaksızın 4-elektronlu bir yol vasıtasıyla doğrudan suya katalizleyebileceğini ileri sürmektedirler (Collman, 1979; Collman, 1980; Collman, 1988). Merkezden merkeze uygun olmayan uzaklıkların da var olduğu esnemez sistemler söz konusu olduğunda ise, bu durumun porfirin çekirdeğindeki merkeze yerleşmiş kobalt ile O₂ molekülünün düzenli koordinasyonunu engellediğini, böylece yüksek katalitik verimlilik gösteremediklerini ifade etmektedirler. Bruice ve arkadaşları da dimerlerde iki

porfirin çekirdeği arasındaki merkezden merkeze uzaklık ve geometrinin katalitik OİR için kritik olduğunu bildirmişlerdir (Karaman, 1992). Merkezden merkeze uzaklıkların 5 Å den daha az olduğu dikobalt dimerlerinin OİR'yi temelde 4-elektronlu yolla katalizlediği, halbuki merkezden merkeze uzaklıkları 5.35 Å den daha fazla olanların ise 2-elektronlu yolla katalizlediği sonucuna varmışlardır. Bununla birlikte, bahsedilen çalışmaya konu olan porfirin dimerlerinin su seçimlilikleri bu çalışmadaki **4a** ve **4b** katalizörlerinkinden dikkate değer şekilde düşüktür. Ayrıca, porfirin dimerleri aktifliklerini zamanla kaybetmeye eğilimlidirler. Mevcut literatüre dayanarak, **4a** ve **4b** komplekslerinin katalitik verimliliği ile **1a** ve **1c**'nin katalitik verimlilikleri arasındaki büyük farklılığı açıklayan makul bir neden, bağlanmış birimler ile belirlenen merkezden merkeze uzaklıklar arasındaki farklar olabilir. Başka bir alternatif ya da ilave neden ise farklı metal merkezlerin bağlanmasıdır. Şu anda biz, farklı metal merkezlerin bağlanmasının ana neden, merkezden merkeze uzaklık farkının da ilave bir neden olduğunu düşünmekteyiz. Collman ve Anson'un gözlemlerinin aksine (Collman, 1979; Collman, 1988; Duran, 1983; Liu, 1985), Bruice ve arkadaşları (Karaman, 1992), çeşitli dikobalt porfirin dimerleri vasıtasıyla dioksijenin 4-elektronlu indirgenmesi için pik potansiyellerinin monokobalt porfirinler vasıtasıyla 2-elektronlu indirgenmenin pik potansiyelleriyle kıyaslanabilir olduğunu bulmuşlardır, yani katalizlenmiş OİR potansiyeli, indirgenmenin oluş yolundan bağımsızdır. Bu çalışmanın sonuçları Collman and Anson'unkilerle uyumludur. **4a**- ve **4b**-esaslı katalizörlerin, hbb olan 4.37 den önceki sırasıyla 4.36A ve 4.36B reaksiyon basamaklarında perokso türündeki oksijen ürünlerini oluşturma eğilimlerinin, **1a** ve **1c**'ye göre daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Perokso türündeki oksijen ürününün oluşum eğilimi muhtemelen oksijen indirgenme potansiyellerini etkilemektedir ve eğer bu eğilim yeterince yüksekse, oksijen indirgenme potansiyellerini düşük aşırı gerilim ile birlikte daha pozitif değerlere götürmektedir.



Şekil 4.31. **4a-** ve **4b-**esaslı katalizörler ile 4.1.2'deki pentaeritritol köprülü dinükleer kobalt ftalosiyanın kompleksleri (**1a** ve **1c**) için (A) RDE polarizasyon eğrileri ve (B) Oluşan % H_2O_2 miktarı ve aktarılan toplam elektron sayılarının karşılaştırılması (iç grafik).

BÖLÜM 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüzde yüksek verimli, ucuz ve çevre dostu olan, alternatif enerji kaynaklarına duyulan ihtiyaç göz önünde bulundurulduğunda; yakıt pilleri, hem çalışma prensibi açısından hem de uygulamaları açısından alternatif yakıt sistemi olarak ilk akla gelen seçenekler arasındadır (Barbir, 2005; Blomen, 1993; Kordesch, 1996). Katalizör kullanılarak oksijenin indirgenmesi, yakıt pillerindeki katot reaksiyonu için bir model teşkil etmektedir. Bu nedenle, yakıt pilleriyle bağlantılı bilimsel çalışmaların önemli bir bölümü, oksijenin katodik indirgenmesinde platin ile birlikte veya platine alternatif olarak kullanılabilecek verimli, aktif ve ucuz elektrot sistemlerinin ve elektrokatalitik sistemlerin geliştirilmesi üzerinde yoğunlaşmıştır. Uygun sistemlerin geliştirilmesi amacıyla değişik inorganik ve organometalik komplekslerin elektrokatalizör olarak kullanılabilirliği yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Yapılan çalışmalar ftalosiyanın bileşiklerinin de sahip oldukları çoklu ve tersinir elektron aktarım özellikleri sebebiyle bu amaç için uygun olabileceğine işaret etmiştir (Baranton, 2005; Jiang, 2000; Keizer, 2003; Lu, 2007; Sehletho, 2006). Bu nedenle bu projede, grubumuzca sentezlenen değişik ftalosiyanın bileşiklerinin yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılabilirliklerini belirlemek amacıyla oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiflikleri incelenmiştir. PEMFC ve DMFC'lerin gittikçe artan önemi ve öne çıkan özellikleri dikkate alınarak, proje çalışmaları daha çok bahsedilen yakıt pili uygulamalarıyla ilgili pratik sonuçlar elde edebilmeye yönelik olarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen komplekslerin elektrokatalizör olarak kullanılabilirliği redoks özelliklerine bağlı olduğundan ilk aşamada CV, DPV, CPC ve SE yöntemleriyle elektrokimyasal davranışları belirlenmiş ve ikinci aşamada ise ilk aşamada elde edilen veriler ışığında SCV, RDE, RRDE ve CA teknikleriyle elektrokatalitik özellikleri araştırılmıştır. İkinci aşamadaki çalışmalarda, kullanılan modifiye elektrotlar ve elektrolit ortamı, PEMFC ve DMFC çalışma ortamlarına benzeyecek şekilde tasarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Kullanılan elektrodun, katyonik polimerik Nafion ve aktif karbon (VC XC-72) karışımı ile kaplanarak desteklenmesi, komplekslerin elektrokatalitik aktifliklerini ve kararlılıklarını arttırmaktadır. Nf, VC/Nf, Nf/Pc ve VC/Nf/Pc ile modifiye edilmiş camı karbon elektrotların katalitik verimlilikleri karşılaştırılığında (Şekil 4.14) katalizör film veya tabaka yapısının katalizör verimliliği üzerinde dikkate değer bir etkisi olduğunu açıkça göstermiştir.

- Komplekslerde yer alan metal merkezlerinin türü elektrokatalitik aktifliklerinde önemli rol oynamaktadır. Fe(II) ve Co(II) gibi redoks aktif metal merkeze sahip komplekslerin elektrokatalitik aktiflikleri, Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) gibi redoks inaktif metal merkeze sahip komplekslerinkinden dikkate değer ölçüde daha yüksektir. Redoks aktif metal merkezleri içeren ftalosiyeninler, yüksek oksijen bağlama eğilimleri nedeniyle diğer ftalosiyeninlere nazaran oksijeni çok daha etkin ve verimli bir şekilde suya indirgeyebilmektedirler. Kobalt merkezli **2e** ve **2f**'nin **2a-2d**'ye kıyasla yüksek katalitik aktiflik göstermesi ve redoks aktif Co(II) merkezleri içeren top tipi **3b** kompleksinin elektrokatalitik verimliliğinin, redoks inaktif Zn(II) and Cu(II) metal merkezleri içeren **3a** ve **3c** komplekslerinkine nazaran çok daha iyi olması bu değerlendirmeyi kuvvetli bir şekilde desteklemektedir
- Yüzyüze (kofesyal) iki redoks aktif metal merkez içeren top tipi dinükleer ftalosiyenin komplekslerinin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktiflikleri, tek redoks aktif metal merkezi içeren mononükleer ftalosiyenin komplekslerine nazaran genellikle çok daha yüksektir. Kofesyal metal merkezlerin varlığı, oksijen molekülü ile olan etkileşimi arttırmakta ve O-O bağının kırılmasını ve böylece suya indirgenmeyi kolaylaştırmaktadır. Benzer süstitüentler içeren mononükleer CoPc kompleksi **3d** ile top tipi dinükleer Co₂Pc₂ kompleksi **3b**'nin elektrokatalitik verimliliklerinin karşılaştırılması bu değerlendirmeyi kuvvetli bir şekilde desteklemektedir.
- Top tipi dinükleer **1a** ve **1c** komplekslerinin elektokatalitik aktifliklerinin karşılaştırılması, elektronegativitesi yüksek süstitüentler taşıyan komplekslerin daha yüksek katalitik aktiflik gösterdiğine işaret etmiştir. Komplekste elektron çekici grupların varlığının metal üzerindeki elektron yoğunluğunu azaltmakla birlikte, metal ve oksijene ait etkileşen orbitaller arasındaki enerji farkını da azalttığı ve bunun da merkezdeki metal ile oksijen arasındaki etkileşimi kolaylaştırdığı düşünülmektedir. Ayrıca, **1a** kompleksi ile hazırlanan katalizörün **1c** ile hazırlanana göre çok daha stabil olduğu gözlemlenmiştir. **1a**'nın bu kararlılığı da yapısındaki elektron çekici heptadekaflorodesil süstitüentlerinden kaynaklanıyor olabilir. Literatürde, periferel pozisyonundaki çoklu sayıda elektron çekici süstitüentlerin katalitik aktifliği ve kararlılığı arttırıcı etki yaptığını gösteren bazı çalışmalar mevcuttur

- Siklopentildisilanoksi-POSS köprülü **3b** kompleksinin, heptadekaflorodesil-sübstitüe top tipi Co_2Pc_2 kompleksi **1a** ve pentaeritritol köprüleri içeren fakat heptadekaflorodesil sübstitüentleri içermeyen top tipi Co_2Pc_2 kompleksi **1c**'ye nazaran çok daha iyi olan elektrokatalitik verimliliği; köprü gruplarının top tipi ftalosiyanin komplekslerinin katalitik aktifliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Muhtemelen, iki Pc halkası ve/veya metal merkezi arasındaki mesafe, köprü sübstitüentlerine bağlı olarak değişim göstermektedir. Söz konusu mesafe yeteri kadar küçük ve uygun olduğunda, perokso tipi komplekslerin oluşumu üzerinden oksijenin doğrudan 4 elektron aktarımıyla suya daha kolay bir şekilde indirgendiği ve yüksek bir katalitik aktifliğin gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.
- Heptadekaflorodesil-sübstitüe top tipi Co_2Pc_2 kompleksi (**1a**) ve pentaeritritol köprüleri içeren fakat heptadekaflorodesil sübstitüentleri içermeyen top tipi Co_2Pc_2 kompleksi (**1c**) için elektrokatalitik aktiflik ve suya karşı seçimlilik, bu komplekslerin platin ile eşit miktarda karıştırılması durumunda yakıt pili uygulamaları açısından ümit vericidir. Siklopentildisilanoksi-POSS köprülü **3b** kompleksinin elektrokatalitik aktifliği ve su seçimliliği diğer Pc komplekslerinden çok daha iyidir. **3b**-esaslı katalizör ise platin ile karıştırmaksızın yüksek katalitik verimlilik göstermektedir ve laboratuvarımızda hazırlanan ve denenen tüm katalizörler içinde en yüksek katalitik aktiflik ve su seçimliliğine sahip olan katalizördür. Bu katalizörün OİR'deki verimliliği platin katalizörün verimliliğine önemli derecede yaklaşmaktadır. Söz konusu katalizörün yüksek elektrokatalitik aktifliği ve suya karşı çok yüksek olan seçimliliği, büyük bir olasılıkla, ilgili kompleksin μ -peroxo türleri oluşturma eğiliminin yüksekliğinden kaynaklanmaktadır. Sonuçlar, **3b**-esaslı katalizörün kararlılığının Pt-esaslı katalizöre göre çok daha yüksek olduğunu da göstermiştir. 6 saatlik kronoamperometrik kararlılık ölçümlerinde, başlangıçtaki akım değeri referans alındığında, **3b**-esaslı katalizör için akım sadece %5 azalma göstermiş iken, bu azalma Pt-esaslı katalizör için % 43 olmuştur. Bu derece yüksek kararlılık, dört tane siklopentildisilanoksi-POSS köprüsü içeren **3b** nolu molekülün sert kofesyal yapısıyla ilgili olabilir.
- Ftalosiyanin komplekslerinin platinle karıştırılması sonucunda elde edilen ikili katalizörler ile platin katalizörün metanol içeren asit elektrolit çözeltisindeki katalitik aktifliklerinin karşılaştırılmasıyla; **1c**/Pt ve **1a**/Pt ikili katalizörlerin DMFC uygulamalarında Pt katalizörüne göre iyi birer alternatif olabileceği sonucuna varılmıştır.

Bunun yanında, **1a** kompleksinin karbon destekli platin katalizörüne ilave edilmesi sonucunda katalizör maliyetinin düşürülebileceği ve H_2/O_2 yakıt pili uygulamalarında yüksek aşırı gerilim bölgesinde katalitik verimliliği de arttırılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Bu ftalosiyeninler, OİR için dikkate değer bir elektrokatalitik aktiflik ve metanole karşı tolerans göstermekle birlikte, yüksek olan aşırı gerilim bunların yakıt pili uygulamalarında tek başlarına kullanılabilirliğini sınırlandırmaktadır. Bu maddeler eşit miktardaki platinle karıştırıldığında oluşan ikili katalizörün elektrokatalitik verimliliği ve metanol toleransı yakıt pillerinde uygulanabilirliği açısından ümit vericidir. Demir metal merkezli **4a**- ve **4b**-esaslı katalizörlerin elektrokatalitik verimlilikleri ise, özellikle **4b**(Fe_2Pc_2)-esaslı olanı çok daha düşük aşırı gerilimle oldukça yüksek katalitik aktiflik göstermektedir. Ayrıca, bu katalizörlerin su seçimlilikleri de daha yüksektir yani daha az hidrojen peroksit üretmektedirler. Literatürden bildiğimiz kadarıyla, bu çalışmada kullanılan top tipi dinükleer demir ftalosiyenin kompleksi **4b**, oldukça pozitif potansiyellerde oksijenin dört elektron aktarımıyla suya indirgenmesini etkin bir şekilde katalizleyen ilk MPc dimer sistemidir.

Bu proje çalışmasının başladığı 2008 yılı dikkate alındığında, belirtilen tarihe kadar ülkemizde, ftalosiyenin komplekslerinin oksijen indirgenmesindeki elektrokatalitik aktifliklerinin incelenmesi ve yakıt pillerinde katalizör olarak kullanılabilirliklerinin belirlenmesine yönelik olarak gerçekleştirilmiş ve uluslararası yayın olmuş bir çalışma mevcut değildir. Bu proje çalışması, sözkonusu boşluğu doldurmuş ve hangi tip ftalosiyenin komplekslerinin hangi şartlarda yakıt pillerinde katalizör olarak kullanım potansiyeli olduğunu ortaya koymuştur. Konuyla ilgili çalışmaların bu proje çalışmasında ortaya konulan sonuçlar da dikkate alınarak farklı redoks aktif metal merkezlere ve değişik süstitüentlere sahip ftalosiyenin kompleksleriyle sürdürülmesi ve özellikle yüksek katalitik aktiflik gösteren komplekslerin yakıt pillerinde katalizör olarak denenmesi gerekmektedir. Bu nedenle, bu projenin bir sonraki adımında yüksek katalitik aktiflik gösteren ftalosiyenin komplekslerinin yakıt pillerinde katalizör olarak denenmesine yönelik ve bu projenin bir devamı olarak yeni bir proje çalışması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR:

- ABE, T.; Fujita, T.; Sekimoto, K.; Tajiri, A.; Kaneko, M.: “Electrochemical hydrogen evolution by catalyst membrane composed of platinum, alkyl viologen and Nafion: consideration of the kinetically dominant factor based on understanding of electron-mediating ability of the viologen molecule”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 201 (2003) 55–62.
- AGBOOLA, B.; Ozoemena, K.I.; Nyokong, T.: “Electrochemical properties of benzylmercapto and dodecylmercapto tetra substituted nickel phthalocyanine complexes: Electrocatalytic oxidation of nitrite”, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 6470-6478.
- ALBERY W.J.; Hitchman M.L.: “*Ring-Disc electrodes*”, Clarendon Press, Oxford, (1971).
- ALEMDAR, A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: “Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines”, *Polyhedron*, 28 (2009) 3788-3796.
- ALTUN, S.; Altındal, A.; Özkaya, A. R.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units”, *Tetrahedron Letters*, 49 (2008) 4483–4486.
- BAKER, R.; Wilkinson, D. P.; Zhang, J.: “Electrocatalytic activity and stability of substituted iron phthalocyanines towards oxygen reduction evaluated at different temperatures”, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 6906-6919.
- BARANTON, S.; Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.-M. Leger, “Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: tolerance to methanol, stability and kinetics”, *J. Electroanal. Chem.*, 577 (2005) 223-224.
- BARANTON, S.; Coutanceau, C.; Garnier, E.; Leger, J.-M.: “How does α -FePc catalysts dispersed onto high specific surface carbon support work towards oxygen reduction reaction”, *J. Electroanal. Chem.*, 590 (2006) 100-110.
- BARBIR, F.: “*PEM fuel cells: Theory and practice*”, Academic Press, (2005).

- BARD, A.J.; Faulkner, L.R.: *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, **(2001)** 1-430.
- BARRECA, D.; Blau, W.J.; Dillon, F.C.; Holmes, J.D.; Kufazvinei, C.; Morris, M.A.; Spalding, T.R.; Tondello, E.: "Mesoporous silicas impregnated with cobalt and nickel oxide nanoparticles and the growth of carbon nanotubes there from ", *J. Nanoscience and Nanotech.*, 8 **(2008)** 3333-3342.
- BECK, F.: "The redox mechanism of the chelate-catalysed oxygen cathode", *J. Appl. Electrochem.*, 7 **(1977)** 239-245
- BLOMEN Leo J.M.J.; Mugerwa, M.N.: "*Fuel cell systems*", Plenum Pres, New york, **(1993)**.
- CANLICA, M.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical measurements of novel 4,4'-isopropylidendioxydiphenyl bridged bis and cofacial bis-metallophthalocyanines (Zn,Co) ", *Polyhedron*, 27 **(2008)** 1883–1890.
- CAO, D.; Wieckowski, A.; Inukai, J.; Alonso-Vante, N.: "Oxygen reduction reaction on ruthenium and rhodium nanoparticles modified with selenium and sulfur", *J. Electrochem. Soc.*, 153 **(2006)** 869-874.
- CEYHAN, T.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Erbil, M. K.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis, characterization, and electrical, electrochemical and gas sensing properties of a novel ball-type four t-butylcalix[4]arene bridged binuclear zinc(II) phthalocyanine", *Chemical Communications*, **(2006)** 320-322.
- CEYHAN, T.; Yüksek, M.; Yağlıoğlu, H.G.; Salih, B.; Erbil, M.K.; Elmalı, A.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis, characterization and nonlinear absorption of novel octakis-POSS substituted metallophthalocyanines and strong optical limiting property of CuPc", *Dalton Transactions*, **(2008)** 2407-2413.
- CEYHAN, T.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.: "Synthesis, characterization, and electrocatalytic and electrical properties of novel ball-type four cyclopentyl-disilanoxy-POSS bridged metallophthalocyanines", *Dalton Transactions*, **(2009)** 10318-10329.
- CHANG, C. K.; Liu, H. Y.; Abdalmuhdi, I.: "Electroreduction of oxygen by pillared cobalt(II) cofacial diporphyrin catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 106 **(1984)** 2725-2726.
- CHARRETEUR, F.; Ruggeri, S.; Jaouen, F.; Dodelet, J.P.: "Increasing the activity of Fe/N/C catalysts in PEM fuel cell cathodes using carbon blacks with a high-disordered carbon content", *Electrochim. Acta* , 53 **(2008)** 6881-6881.

- CHO, Y.-H.; Park, H.-S.; Cho, Y.-H.; Park, I.-S.; Sung, Y.-E.: "The improved methanol tolerance using Pt/C in cathode of direct methanol fuel cell", *Electrochim. Acta*, 58 (2008) 5909-5912.
- COLLMAN, J. P.; Marrocco, M.; Denisevich, P.; Koval, C.; Anson, F. C.: "Potent catalysis of the electroreduction of oxygen to water by dicobalt porphyrin dimers adsorbed on graphite electrodes", *Journal of Electroanal. Chem.*, 101 (1979) 117-122.
- COLLMAN, J. P.; Denisevich, P.; Konai, Y.; Marrocco, M.; Koval, C.; Anson, F. C.: "Electrode catalysis of the four-electron reduction of oxygen to water by dicobalt face-to-face porphyrins", *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 6027-6036.
- COLLMAN, J. P.; Hendricks, N. H.; Leidner, C. R.; Ngameni, E.; L'Her, M.: "Multilayer activity and implications of hydrogen peroxide in the catalytic reduction of dioxygen by a dicobalt cofacial bis(porphyrin) (Co2FTF4)", *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 387-393.
- CONTAMIN, O.; Debiemme-Chouvy, C.; Savy, M.; Scarbeck, G.: "Oxygen electroreduction catalysis: effect of sulfur addition on cobalt tetraazaannulene precursors", *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 721-729.
- ÇAMUR, M.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: "Novel phthalocyanines bearing four 4-phenyloxyacetic acid functionalities", *Polyhedron*, 26 (2007) 2638-2646.
- ÇAMUR, M.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: "Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new fluorescent 7,8-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin substituted phthalocyanines", *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13 (2009) 691-701.
- DAMJANOVII, A.; Bockris, J. O'M.: "The rate constants for oxygen dissolution on bare and oxide-covered platinum", *Electrochim. Acta*, 11 (1966) 376-377.
- DİNÇER, H.A.; Şener, M.K.; Koca, A.; Gül, A.; Koçak, M.B.: "Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of soluble lead phthalocyanines", *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 3459.
- DURAN, R. R.; Bencosme, C. S.; Collman, J. P.; Anson, F. C.: "Mechanistic aspects of the catalytic reduction of dioxygen by cofacial metalloporphyrins", *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2710-2718.
- ELZING, A.; Van der Putten, A.; Vissher, W.; Barendrecht, E.: "The cathodic reduction of oxygen at metal tetrasulfonato-phthalocyanines: influence of adsorption conditions on electrocatalysis", *J. Electroanal. Chem.*, 233 (1987) 99-112.

- ESENPINAR, A.A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: “Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives”, *Polyhedron*, 28 (2009) 33-42.
- ESENPINAR, A.A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: “A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2-phenoxy acrylate functionalities”, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 13 (2009) 739-746.
- GARCIA, J.; Gonzales, A.; Torres, T. : “Phthalocyanines and related compounds: Subunits for the preparation of molecular materials”, *Journal of Chemistry*, 22, (1998), 23-31.
- GNANAMUTHU, D. S.; Petrocelli J. V.: “A generalized expression for the Tafel slope and the kinetics of oxygen reduction on noble metals and alloys”, *J. Electrochem. Soc.*, 114 (1967) 1036-1041.
- HESSE, K.; Schlettwein, D.; “Spectroelectrochemical investigations on the reduction of thin films of hexadecafluorophthalocyaninatozinc (F16PcZn)”, *J. Electroanal. Chem.*, 476 (1999) 148-158.
- JAKOBS, R. C. M.; Janssen, L. J. J.; Barendrecht, E.: “Oxygen reduction at polypyrrole electrodes—I. Theory and evaluation of the rrde experiments”, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1085-1091.
- JIANG, R.; Chu, D.: “Remarkably active catalysts for the electroreduction of O₂ to H₂O for use in an acidic electrolyte containing concentrated methanol”, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 4605-4609.
- JOO, S.H.; Pak, C.; You, D.J.; Lee, S.-A.; Lee, H.I.; Kim, J.M.; Chang, H.; Seung, D.: “Ordered mesoporous carbons (OMC) as supports of electrocatalysts for direct methanol fuel cells (DMFC): Effect of carbon precursors of OMC on DMFC performances”, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1618-1626.
- KARAMAN, R.; Jeon, S.; Almarsson, Ö.; Bruce, T. C.: “Symmetrical and unsymmetrical quadruply aza-bridged, closely interspaced, cofacial bis(5,10,15,20-tetraphenylporphyrin)s. 2. Synthesis, characterization, and conformational effects of solvents”, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 4899-4905.
- KAYGUSUZ K., Renewable and sustainable energy use in Turkey: a review, *Renew Sust Energ Rev* 6 (4), (2002), 339-366.
- KEIZER, S. P.; Mack, J.; Bench, B. A.; Gorun, S. M.; Stillman, M.J.: “Spectroscopy and electronic structure of electron deficient zinc phthalocyanines”, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 7067-7085.

- KISSINGER, P.T.; Heineman, W.R.: *Laboratory techniques in electroanalytical chemistry*, 2nd Edition, Revised and expanded, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, (1996) 11-438.
- KOBAYASHI, N.; Nevin, W.A.: "Electrocatalytic reduction of oxygen using water-soluble iron and cobalt phthalocyanines and porphyrins", *App. Organomet. Chem.*, 10 (1996) 579-590.
- KOBAYASHI, N.; Lam, H.; Nevin, W.A.; Janda, P.; Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.: "Electrochemistry and spectroelectrochemistry of 1,8-naphthalene-linked and 1,8-anthracene-linked cofacial binuclear metallophthalocyanines -new mixed- valence metallophthalocyanines", *Inorganic Chemistry*, 29 (1999) 3415-3425.
- KOCA, A.; Özkaya, A.R.; Arslanoğlu, Y.; Hamuryudan, E.: "Electrochemistry, spectroelectrochemistry and electrochemical polymerization of titanylphthalocyanines", *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3216-3221.
- KOÇ, İ.; Özer, M.; Özkaya, A.R.; Bekaroğlu, Ö.: "Electrocatalytic activity, methanol tolerance and stability of perfluoroalkyl-substituted mononuclear and ball-type dinuclear cobalt phthalocyanines for oxygen reduction in acidic medium", *Dalton Transactions*, (2009) 6368-6376.
- KOÇ, İ.; Çamur, M.; Özkaya, A.R.; Bulut, Ö.: "Electrocatalytic performances of carbon supported metallophthalocyanine and Pt/Metallophthalocyanine catalysts towards dioxygen reduction in acidic medium", *Catalysis Letters*, 131 (2009) 370-380.
- KOÇ, İ.; Çamur, M.; Bulut, M.; ÖZKAYA, A.R.: "Electrochemical and *in situ* spectroelectrochemical investigations into the redox and aggregation behaviours of phthalocyanines bearing octyl 4-phenyloxyacetate moieties", *Canadian Journal of Chemistry*, 88 (2010) 375-382.
- KORDESCH, K.; Simader, G.R.: "*Fuel Cells and Their Applications*", Wiley-VCH, 1st edition, New York, (1996).
- LEE, H.I.; Kim, J.H.; You, D.J.; Lee, J.E.; Kim, J.M.; Ahn, W.-S.; Pak, C.; Joo, S.H.; Chang, H.; Seung, D.; "Rational synthesis pathway for ordered mesoporous carbon with controllable 30- to 100-angstrom pores *Adv. Mater.*,", 20 (2008) 757-762.
- LEFEVRE, M.; Dodelet J. -P.: "Fe-based catalysts for the reduction of oxygen in polymer electrolyte membrane fuel cell conditions: Determination of the amount of peroxide released during electroreduction and its influence on the stability of the catalysts", *Electrochim. Acta*, 48 (2003) 2749-2760.

- LEVER, A.B.P.; Milaeva, E.R.; Speier, G.: "The redox chemistry of metallophthalocyanines in solution", Phthalocyanines: Properties and applications, Vol. 3 by C.C. Leznoff (Editor), A.B.P. Lever (Editor), VCH Publishers Inc., New York, USA (1993) 5-57.
- LEZNOFF, C.C.; Lever, A.B.P.: Phthalocyanines: Properties and applications, Vol.1-4, VCH Publishers Inc., New York, USA, (1996).
- LIU, H. Y.; Weaver, M. J.; Wang, C. B.; Chang, C. K.: "Dependence of electrocatalysis for oxygen reduction by adsorbed dicobalt cofacial porphyrins upon catalyst structure", *J. Electroanal. Chem.*, 145 (1983) 439-447.
- LIU, H. Y.; Abdalmuhdi, I.; Chang, C. K.; Anson, F. C.: "Catalysis of the electroreduction of dioxygen and hydrogen peroxide by an anthracene-linked dimeric cobalt porphyrin", *J. Phys. Chem.*, 89 (1985) 665-674.
- LU, Y.; Reddy, R. G.: "The electrochemical behavior of cobalt phthalocyanine/platinum as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for DMFC", *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 2562-2569.
- MATLABA, P.; Nyokong, T.: "Synthesis, electrochemical and photochemical properties of unsymmetrically substituted zinc phthalocyanine complexes", *Polyhedron*, 21 (2002) 2463-2472.
- MARCOTTE, S.; Villers, D.; Guillet, N.; Roue', L.; Dodelet, J.-P.: "Electroreduction of oxygen on Co-based catalysts: determination of the parameters affecting the two-electron transfer reaction in an acid medium", *Electrochim. Acta*, 50 (2004) 179-188.
- MCKEOWN, N.B.: "*Phthalocyanine materials synthesis, structure and function*", Cambridge University Press, Cambridge, (1998).
- MOMIRLAN, M.; Veziroğlu, T.N.: "Recent directions of world hydrogen production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3 (1999) 219-221.
- NIKOLIC, B. Z.; Adzic R. R.; Yeager, E.: "Reflectance spectra of monolayers of tetrasulfonated transition metal phthalocyanines adsorbed on electrode surfaces", *J. Electroanal. Chem.*, 103 (1979) 281-287.
- OBIRAI, J.; Nyokong, T.: "Synthesis, spectral and electrochemical characterization of mercaptopyrimidine-substituted cobalt, manganese and Zn (II) phthalocyanine complexes", *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 3296-3304.
- ODABAŞ, Z.; Altındal, Özkaya, A.R.; Bulut, M.; Salih, B.; Bekaroglu, Ö.: "Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1,1'-methylenediphenylene-2-ol bridged metal-

- free, zinc(II) and cobalt(II), and metal-free clamshell phthalocyanines”, *Polyhedron*, 26 (2007) 695-707.
- ODABAŞ, Z.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mononuclear and binuclear ball-type Zn(II) and Co(II) phthalocyanines substituted with 1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro-[3,2-d]furan-7,10-diyl”, *Polyhedron*, 26 (2007) 3505–3512.
- ODABAŞ, Z.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.: “Novel ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four 1,1-methylenediphenyl-2-ol bridges: Synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties and electrocatalytic performance towards oxygen reduction”, *Sensors and Actuators B*, 145 (2010) 355-366.
- ODABAŞ, Z.; Koç, İ.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis and electrochemical, in situ spectroelectrochemical, electrical and gas sensing properties of ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] bridges”, *Synthetic Metals*, 160 (2010) 967-977.
- OGULATA, R.T.: Energy sector and wind energy potential in Turkey, *Renew Sust Energ Rev* 7 (6), (2003), 469-484.
- ÖZER, M.; Altındal, A.; Özkaya, A. R.; Salih, B.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel pentaerythritol bridged cofacial bismetallophthalocyanines and their water Soluble derivatives”, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 22 (2007) 3519-3526.
- ÖZER, M.; Altındal, A.; Özkaya, A. R.; Bekaroğlu, Ö.: “Ball-type supramolecular metallophthalocyanines with eight perfluorodecyl units: Chemosensor for SO₂ and electrocatalyst for oxygen reduction”, *Dalton Transactions*, (2009) 3175-3181.
- ÖZER, M.; Yılmaz, F.; Erer, H.; Kani, İ.; Bekaroğlu, Ö.: “Synthesis, characterization and catalytic activity of novel Co(II) and Pd(II)-perfluoroalkylphthalocyanine in fluorous biphasic system; benzylalcohol oxidation”, *Applied Organometallic Chemistry*, 23 (2009) 55-61.
- PARK, K.; Choi, J.; Kwon, B.; Lee, S.; Sung, Y.; Ha, H.; Hong, S.; Kim, H.; Wieckowski, A.: “Chemical and electronic effects of Ni in Pt/Ni and Pt/Ru/Ni alloy nanoparticles in methanol electrooxidation”, *J. Phys. Chem.*, B106 (2002) 1869-1877.

- PAULUS, U.A.; Schmidt, T. J.; Gasteiger, H. A.; Behm, R. J.: "Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study", *J. Electroanal. Chem.*, 495 (2001) 134-145.
- RANDIN, J. P.: "Interpretation of the relative electrochemical activity of various metal phthalocyanines for the oxygen reduction reaction", *Electrochim. Acta*, 19 (1974) 83-85.
- SCHOLZ, F.: *Electroanalytical methods*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, GERMANY, (2002) 245-293.
- SEHLOTHO, N.; Nyokong, T.: "Effects of ring substituents on electrocatalytic activity of manganese phthalocyanines towards the reduction of molecular oxygen", *J. Electroanal. Chem.*, 595 (2006) 161-167.
- SHUKLA, A.K.; Neergat, M.; Bera, P.; Jayaram, V.; Hegde, M.S.: "An XPS study on binary and ternary alloys of transition metals with platinized carbon and its bearing upon oxygen electroreduction in direct methanol fuel cells", *J. Electroanal. Chem.*, 504 (2001) 111-119.
- THOMAS, A.L.: *Phthalocyanine research and application*, CRC Press, Florida, USA (1990) 43-131.
- TSANG, P.K.S.; Sawyer, D.T.: "Electron transfer thermodynamics and bonding for the superoxide, dioxygen, and hydroxyl adducts of (tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphinato)iron, manganese, and cobalt in dimethylformamide", *Inorganic Chemistry*, 29 (1990) 2848-2855.
- TUNG, H.C.; Chooto, P.; Sawyer, D.T.: "Electron transfer thermodynamics, valence-electron hybridization, and bonding of the meso-tetrakis(2,6-dichlorophenyl)porphinato complexes of manganese, iron, cobalt, nickel, copper, silver and of the P+Fe(O) oxene adducts", *Langmuir*, 7 (1991) 1635-1641.
- VAN DEN BRINK, F.; Visscher, W.; Barendrecht, E.: "Electrocatalysis of cathodic oxygen reduction by metal phthalocyanines 1: Introduction, cobalt phthalocyanine as electrocatalyst-Experimental part" *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 157 (1983) 283.
- VAN DEN BRINK, F.; Visscher, W.; Barendrecht, E.: "Electrocatalysis of cathodic oxygen reduction by metal phthalocyanines 3: Iron phthalocyanine as electrocatalyst-Experimental part", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 172 (1984) 301.

- VAN DER PUTTEN, A.; Elzing, A.; Visscher, W.; Barendrecht, E.: "Redox potential and electrocatalysis of O₂ reduction on transition metal chelates", *J. Electroanal. Chem.*, 221 (1987) 95-104.
- VEZIROĞLU, T.N.: Quarter century of hydrogen movement 1974-2000, *Int J Hydrogen Energy* 25 (12), (2000), 1143-1150.
- VISSER, W.; Van Veen J. A. R.; Bouwkamp-Wijnoltz, A. L.: "The selectivity of oxygen reduction by pyrolysed iron porphyrin supported on carbon ", *Electrochim. Acta*, 43 (1998) 3141-3152.
- WANG, J.: *Analytical Electrochemistry*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA, (2006) 29-141.
- YUAN, W.; Scott, K.; Cheng, H.: "Fabrication and evaluation of Pt-Fe alloys as methanol tolerant cathode materials for direct methanol fuel cells", *J. Power Sources*, 163 (2006) 323-329.
- ZAGAL, J.; Bindra, P.; Yeager, E.: "A mechanistic study of O₂ reduction on water soluble phthalocyanines adsorbed on graphite electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 1506-1517.
- ZAGAL, J. H.: "Metallophthalocyanines as catalysts in electrochemical reactions", *Coord. Chem. Rev.*, 119 (1992) 89-136.
- ZAGAL, J. H.; Cardenas-Jiron, G. I.: "Reactivity of immobilized cobalt phthalocyanines for the electroreduction of molecular oxygen in terms of molecular hardness reactivity of immobilized cobalt phthalocyanines for the electroreduction of molecular oxygen in terms of molecular hardness", *J. Electroanal. Chem.*, 489 (2000) 96-100.
- ZECEVIC, S.; Simic Glavaski, B.; Yeager, E.; Lever, A. B. P.; Minor, P. C.: "Spectroscopic and electrochemical studies of transition metal tetrasulfonated phthalocyanines: Part V. Voltammetric studies of adsorbed tetrasulfonated phthalocyanines (MTsPc) in aqueous solutions", *J. Electroanal. Chem.*, 196 (1985) 339-358.
- ZHANG, L.; Zhang, J.; Wilkinson, D.P.; Wang, H.: "Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions", *J. Power Sources*, 156 (2006) 171-182.
- ZOSKI, C.G.: *Handbook of electrochemistry*, Elsevier B.V., Amsterdam, the Netherlands, (2007) 33-633.

**TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje No: TBAG-107T834
Proje Başlığı: FTALOSİYANİN KOMPLEKSLERİNİN OKSİJEN İNDİRGENMESİNDEKİ ELEKTROKATALİTİK AKTİVİTELERİNİN YAKIT PİLLERİNDE UYGULANABİLİRLİK YÖNÜNDEN İNCELENMESİ
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof.Dr. Ali Rıza ÖZKAYA Prof.Dr. Mustafa BULUT Yrd.Doç.Dr. Metin ÖZER Dr. Zafer ODABAŞ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34722 Göztepe-İstanbul
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01-03-2008 / 01-03-2010
Öz (en çok 70 kelime) Katalizör kullanarak oksijenin indirgenmesi yakıt pillerindeki katodik reaksiyon için bir model olarak ele alınmaktadır. Reaksiyonun tamamlanması ve 4 elektronlu bir aktarım mekanizması üzerinden doğrudan suyun oluşması arzu edilmektedir. Ancak bir çok durumda, oksijen önce iki elektronlu bir olay üzerinden hidrojen peroksit indirgenir, daha sonra peroksit iki elektronlu diğer bir olay ile suya indirgenir. Yakıt pillerinde oksijenin suya indirgenmesini elektrokimyasal olarak katalizlemek için kullanılan en etkin katalizör karbon destekli platindir. Ancak, platin çok pahalı bir metal olduğundan alternatifleri bulunmalıdır. Bu nedenle, katalizör olarak çeşitli makrosiklik bileşikler ve elektrot materyallerini kullanmak suretiyle oksijenin indirgenmesi büyük ilgi çekmektedir. Metal ftalosiyaninler (MPc) ve metal porfirazinler (MPz) gibi N ₄ metal şelatları, ikili donör π -akseptör fonksiyonları nedeniyle çok değerli alternatif yakıt pili elektrokatalizörleri olarak değerlendirilmektedir. Bu projede, farklı metal merkezleri içeren çeşitli ftalosiyanin komplekslerinin oksijene karşı elektrokatalitik aktiflikleri detaylı bir şekilde araştırıldı. Temel

elektrokimyasal ve elektrokatalitik ölçümler, kobalt veya demir gibi redoks aktif metal merkezi içeren ftalosyanin komplekslerinin ve özellikle yüzyüze iki redoks aktif metal merkezi içeren dinükleer top tipi ftalosiyenin komplekslerinin oksijen indirgenmesinde yüksek katalitik aktifliğe sahip olduklarını ve yakıt pillerinde muhtemel katot katalizörü olarak kullanılabilirliklerini göstermiştir. Komplekslerin substituent çevresi de, elektrokatalitik aktifliklerini önemli derecede değiştirmektedir. Ayrıca, bazı kompleksler için metanol varlığında gerçekleştirilen çalışmalar, sözkonusu katalizörlerin platine kıyasla yüksek metanol toleransına sahip olduklarını ve bu nedenle doğrudan metanol yakıt pillerinde de platine alternatif olarak kullanılabilirliklerini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ftalosiyenin, Elektrokataliz, Oksijen, Yakıt Pili

Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet ☐ Gerekli Değil ☒
Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

1. ÖZER, M.; Altındal, A.; Özkaya, A. R.; Bekaroğlu, Ö.: Ball-type supramolecular metallophthalocyanines with eight perfluorodecyl units: Chemosensor for SO₂ and electrocatalyst for oxygen reduction, DALTON TRANSACTIONS, (2009) 3175-3181.
2. KOÇ, İ.; Özer, M.; Özkaya, A.R.; Bekaroğlu, Ö.: Electrocatalytic activity, methanol tolerance and stability of perfluoroalkyl-substituted mononuclear and ball-type dinuclear cobalt phthalocyanines for oxygen reduction in acidic medium, DALTON TRANSACTIONS, (2009) 6368-6376.
3. KOÇ, İ.; Çamur, M.; Özkaya, A.R.; Bulut, Ö.: Electrocatalytic performances of carbon supported metallophthalocyanine and Pt/Metallophthalocyanine catalysts towards dioxygen reduction in acidic medium, CATALYSIS LETTERS, 131 (2009) 370-380.
4. CEYHAN, T.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.: Synthesis, characterization, and electrocatalytic and electrical properties of novel ball-type four cyclopentyl-disilanoxy-POSS bridged metallophthalocyanines, DALTON TRANSACTIONS, (2009) 10318-10329.
5. ODABAŞ, Z.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.: Novel ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four 1,1-methylenediphenylene-2-ol bridges: Synthesis and characterization, electrical and

- gas sensing properties and electrocatalytic performance towards oxygen reduction, SENSORS AND ACTUATORS B, 145 (2010) 355-366.
6. ALTUN, S.; Altındal, A.; Özkaya, A. R.; Bulut, M.; Bekaroğlu, Ö.: Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units, TETRAHEDRON LETTERS, 49 (2008) 4483–4486.
 7. ESENPINAR, A.A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: Synthesis and electrochemistry of tetrakis(7-coumarinthio-4-methyl)-phthalocyanines, and preparation of their cinnamic acid and sodium cinnamate derivatives, POLYHEDRON, 28 (2009) 33-42.
 8. ÇAMUR, M.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: Synthesis, characterization and spectroscopic properties of new fluorescent 7,8-dihexyloxy-3-(4-oxyphenyl)coumarin substituted phthalocyanines, JOURNAL OF PORPHYRINS AND PHTHALOCYANINES, 13 (2009) 691-701.
 9. ESENPINAR, A.A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: A convenient synthesis of phthalocyanines bearing four methyl 4-hexyloxyphenyl-2-phenoxy acrylate functionalities, JOURNAL OF PORPHYRINS AND PHTHALOCYANINES, 13 (2009) 739-746.
 10. ALEMDAR, A.; Özkaya, A.R.; Bulut, M.: Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of partly halogenated coumarin phthalonitrile and corresponding metal-free, cobalt and zinc phthalocyanines, POLYHEDRON, 28 (2009) 3788-3796.
 11. KOÇ, İ.; Çamur, M.; Bulut, M.; Özkaya, A.R.: Electrochemical and *in situ* spectroelectrochemical investigations into the redox and aggregation behaviours of phthalocyanines bearing octyl 4-phenyloxyacetate moieties, CANADIAN JOURNAL OF CHEMISTRY, 88 (2010) 375-382.
 12. ODABAŞ, Z.; Koç, İ.; Altındal, A.; Özkaya, A.R.; Salih, B.; Bekaroğlu, Ö.: Synthesis and electrochemical, in situ spectroelectrochemical, electrical and gas sensing properties of ball-type homo- and hetero-dinuclear phthalocyanines with four [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] bridges, SYNTHETIC METALS, 160 (2010) 967-977.