

Nano yapılı RuO₂/Ti kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu

Özgenur KAHVECİOĞLU*, Servet TİMUR

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada titanyum altlık malzeme üzerine termal dekompozisyon yöntemi kullanılarak rutenyum klorür tuzlarından yüzeyde okside parçalama işlemi ile DSA® (boyutsal kararlı anot) elektrotlar üretilmiştir. Farklı dekompozisyon sıcaklıkları kullanılarak (400-450-500 °C) elde edilen elektrotların yüzey morfolojileri ve faz bileşimleri FESEM ve X-ışınları difraksiyon analizleri ve elektrotların elektrokimyasal özellikleri ise kronopotansiyometri ve doğrusal tarama voltametri yöntemleriyle incelenmiştir. Elde edilen elektrotların 100 nm'den küçük RuO₂ nano-kristallerden oluştuğu bulunmuştur. Dekompozisyon sıcaklığının artışıyla tane büyümesi ve efektif yüzey alanı küçülmesi tespit edilmiştir. Buna paralel olarak, elektrodun elektrokimyasal özellikleri de (Tafel denkleminin a ve b katsayıları) değişmiştir. Düşük dekompozisyon sıcaklıklarında üretilen elektrotların yüksek elektroaktivite ve düşük anot potansiyel değerine sahip olduğu görülmüştür. Tüm elektrotların düşük akım yoğunluğu bölgesinde elektroaktif reaksiyonu temsil eden düşük Tafel eğimlerine (b ≈ -59 mV/dec) sahip olduğu ancak anodik polarizasyon değerinin artışına bağlı olarak Tafel doğrularının kırılma gösterdiği ve oksijen deşarjının ~118 mV/dec eğimli reaksiyon üzerinden gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu temel büyüklüklerden hareketle, asidik çözeltilerde elektroaktif ve elektroaktif olmayan elektrotlar için geçerli oksijen deşarj reaksiyon mekanizması önerilmiştir. Elektrokatalitik aktiviteyi dolaylı yollardan etkileyen diğer bir parametre olan malzeme sabiti (a) ise artan dekompozisyon sıcaklığı ile artmıştır. Bu durumun, sıcaklığa bağlı morfolojik yapının değişmesiyle orantılı olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: DSA®, RuO₂, oksijen deşarjı, elektroaktivite, titanyum elektrot, termal dekompozisyon.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Özgenur KAHVECİOĞLU. kahveciog3@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 35 45.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Programında tamamlanmış olan "Farklı yöntemlerle rutenyum ve iridyum oksit esaslı elektroaktif titanyum elektrotların üretimi ve oksijen deşarj mekanizmasının incelenmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 05.02.2010 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 15.03.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.08.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Bu makaleye "Kahvecioğlu, Ö., Timur, S., (2011) 'Nano yapılı RuO₂/Ti kaplamaların üretimi ve karakterizasyonu', İTÜ Dergisi/D Mühendislik, 10: 2, 107-114" şeklinde atf yapabilirsiniz.

Production and characterization of nano structured RuO₂/Ti coatings

Extended abstract

Dimensionally stable anodes (DSA[®]) are widely used as electrode materials in several electrochemical applications. In the production of these types of electrodes thermal decomposition method is successfully applied. This method is based on thermal decomposition of precious metal chloride precursor solutions on titanium surface to give metal oxide. Production conditions, namely; substrate treatment, type of precursor solution, application procedure of precursor solution and heat treatment have great influence on the morphological and electrochemical properties of these electrodes. Most of these pretreatment steps have been standardized: titanium substrates are generally sandblasted to obtain high roughness (high surface area); precursor solutions are prepared in aliphatic mono-alcohols to ease the evaporation of the solvents; painting, spraying or dip-withdrawal techniques are generally used. Among these parameters heat treatment is the key parameter affecting the behavior of both physical and electrochemical properties of DSA[®].

In this study, various decomposition temperatures (400-450-500 °C) were used to prepare RuO₂ coated titanium electrodes by utilizing thermal decomposition method. The effect of decomposition temperature on morphology was examined by field emission scanning electron microscope (FESEM) and the phase determination was done by thin film-X ray diffraction analysis (XRD). Electrochemical behavior and characteristics of the coatings prepared at different decomposition temperatures were investigated by chronopotentiometry (CP), and linear sweep voltammetry (LSV). Correlation between the physical and electrochemical properties of the electrodes was scrutinized by means of morphology and electrocatalytical activity.

In the morphological investigations, it was found that the surfaces obtained at all decomposition temperatures were alike with roughened heterogeneous morphology. The surfaces consisted of flat areas (sub-surfaces) and nano-crystals (particularly on the hills of the rough surface). Nano structured RuO₂ crystals (< 100 nm) were formed in the shape of columnar base with a rutile type tetragonal structure. Crystallinity and the size of nano-structures were found to increase with increasing decomposition temperature and agglomeration occurred locally on

the hills of the surface. It was seen that an increment of 50 °C in the decomposition temperature results in ~37% increase in particle size. Although particle coarsening was occurred by the increase of decomposition temperature, it was found that particle growth was also in nano-scale. Moreover, the flat areas were found to form of nano crystals which could only be detected at higher magnifications. Nano-structured crystals indicated that the real surface area of the electrodes was high, nevertheless higher decomposition temperature resulted in smaller real surface area.

The results obtained from morphological investigations made us to examine their influence on the electrochemical properties of the electrodes. Chronopotentiometric tests showed that lower anode potentials could be obtained for the electrodes prepared at lower decomposition temperatures. This was due to the higher real surface area providing excess active sites being involved in the electrochemical reactions. When the decomposition temperature was higher, electrodes were found to possess higher anode potentials. This was caused by the better crystallinity and particle coarsening with increasing temperature that resulted in smaller real surface area. The electrocatalytical activities of the electrodes were investigated by current density – potential ($j - E$) curves. Results showed that higher current flow could be achieved for the electrode prepared at 400 °C. This indicates that surface active sites - being involved in the electrochemical reaction - were much higher than the others. Similarly, for a given current density value, the anode potentials were lower for the electrodes prepared at lower decomposition temperatures. Tafel plots were done in order to define the electrocatalytical activity of the electrodes. Break in the Tafel lines was occurred which indicates that the reaction mechanism was changed. It was observed that at lower current density region, all electrodes have the same Tafel slope (~59 mV/dec) which showed that the same reaction mechanism took place on the electrodes. At higher current densities, Tafel slope for oxygen depolarization was found to be 118 mV/dec. The materials coefficient, a , was found to increase with the increasing decomposition temperature. It is concluded that lower decomposition temperatures in the preparation of DSA[®] electrodes are beneficial.

Keywords: DSA[®], RuO₂, oxygen depolarisation, electroactivity, titanium electrode, thermal decomposition.

Giriş

Redüksiyon elektrolizi esaslı proseslerde özellikle klorürlü çözeltilerden klor gazı eldesi ve diğer inorganik asit içeren redüksiyon elektrolizi uygulamalarında çözünmeyen anot arayışı sonucu Beer tarafından 1960'lı yılların ortalarında geliştirilen ve titanyum üzerinde termal dekompozisyon yolu ile oluşturulan soy metal oksit anotlar (DSA® - Dimensionally stable anode, (Beer, 1972)), ilk üretimlerinden günümüze kadar, son elli yılın çok yönlü araştırma alanlarından biridir. Soy metal oksit bazlı DSA® elektrotlar, son yıllarda elektrokimyasal endüstrinin alternatif yaratamadığı ve bu vazgeçilmezliğe bağlı olarak uygulamada tekelleşmeye giden bir profil çizmektedir.

Boyutsal kararlı anotlar olarak tanımlanan ve genellikle aktif bir veya birkaç bileşenin oksitlerinden üretilen bu elektrotların yarattığı teknolojik etki oldukça başarılı sonuçlar vermiş ve suyun anodik oksidasyon reaksiyonu için gerekli fazla voltaj ve dolayısı ile birim metal üretimi başına tüketilen enerji miktarı yaklaşık % 20-25 azaltılmıştır (Duby, 1993).

DSA esaslı oksit elektrotlardan beklentiler: (i) yüksek iletkenlik, (ii) düşük maliyet, (iii) maliyeti minimumda tutabilecek ince aktif tabaka, (iv) hızlı, kolay ve ucuz bir üretim tekniği, (v) aktif tabakada taban malzemeye iyi yapışma özelliği ve (vi) yüksek mekaniksel kararlılıktır (Trasatti, 1981, Ma vd., 2006, Hu ve Chen, 2004; Wen ve Zhou, 2006, Chang ve Wen, 1997; Arikawa vd., 1998, Chabanier ve Guay, 2004; Aparicio ve Klein, 2004).

Temel reaksiyon mekanizmasının değiştirilmesi ve malzeme sabitinin azaltılmasına bağlı olarak elde edilen bu etki ardından, araştırmalar günümüzde elektrotların elektriksel iletkenliği, kimyasal kararlılıkları ve elektrokatalitik aktiviteleri üzerine yoğunlaşmıştır. Titanyum üzerine oluşturulan RuO₂/Ti kaplamaların, yüksek elektrik iletkenliği, iyi termal kararlılık ve düşük anodik fazla voltajı özellikleri araştırmaların bu alanda yoğunlaşmasının temel nedenidir (Panic ve Nikolic, 2008, Aparicio ve Klein, 2003; Trasatti, 2000; Guerrini ve Trasatti, 2006; Melsheimer ve Ziegler, 1988).

Kullanım yoğunluğu oldukça yüksek olan bu elektrotlar (kaplamacılık, atık su temizleme, klor-alkali üretimi, Petro-Kimya endüstrisi vb.) ülkemizde üretilmemektedir. Özellikle yerli üretimin olmaması, küçük boyutta mekanik hasar gören elektrotların tamir edilerek tekrar kullanımını önünde önemli engel oluşturmaktadır. Bu çalışmada elektroliz uygulamalarında kullanılmak üzere endüstriyel beklentileri karşılayacak, özellikle, artan enerji fiyatları paralelinde düşük fazla voltaj özelliğine sahip RuO₂ kaplı DSA® elektrotların ülkemizde ilk kez üretilmesi hedeflenmiş ve farklı bileşimlerde boyutsal kararlı anotlar termal dekompozisyon yöntemi ile üretilmiştir. Anotlarda endüstriyel gereksinimler dikkate alınarak; aktif bileşen miktarı-performans, yöntem-performans, dekompozisyon sıcaklığı-performans ve bileşim-performans ilişkileri ortaya konmuş ve tüm parametreler kendi içinde sınıflandırılarak karşılaştırmalar yapılmıştır. Titanyum üzerinde ısıl yöntemle RuO₂ oluşturma koşulları, dekompozisyon sıcaklığının RuO₂ morfolojisine etkisi ve üretilen elektrodun asidik çözeltilerdeki elektrokimyasal özelliği yanı sıra RuO₂ üzerinde olası oksijen depolarizasyon mekanizması ele alınmıştır.

Materyal ve yöntem

Elektroaktif RuO₂ kaplamalar ticari saflıkta (Grade 2) titanyum levha (1×0.1×10 cm) üzerine rutenyum klorür tuzunun ısıl dekompozisyonu ile gerçekleştirilmiştir. Elektroaktif kaplamaların uygulanmasından önce titanyum yüzeylere kimyasal ve mekaniksel temizleme işlemi uygulanmıştır. Kaplama çözeltisi aktif metal iyon konsantrasyonu 0.25 mol/dm³ olacak şekilde, izopropil alkol içerisinde RuCl₃·xH₂O tuzunun çözülmesiyle elde edilmiştir. Kaplama çözeltisinin hidrolize olmasını önlemek için çözeltide % 25 HCl (% v/v) serbest asit konsantrasyonu sağlanmıştır. Kaplama çözeltisi, titanyum yüzeyine daldırma yöntemi (20 mm/dak) ile gerçekleştirilmiş ve ön kurutma konveyörlü bir fırında (max. 250 °C, 4.5 mm/sn) yapılmıştır. Ön kurutma işleminden sonra belirlenen sıcaklıkta (400-450-500 °C) 10 dakika süreyle termal dekompozisyon işlemi laboratuvar tipi kül fırında gerçekleştirilmiştir. Bu işlem döngüsü 10 kez tekrarlanmış ve son kat uygulamasından sonra olası dekompozisyon yetersizliğini engellemek

için elektrotlar ilave olarak belirlenen sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Elektrotların yüzey morfolojileri alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu (FESEM) ve yüzey faz bileşimi ise ince film X-ışınları difraksiyon yöntemiyle incelenmiştir. Elektrokimyasal karakterizasyon deneyleri 3 elektrotlu bir sistemde 1 M H₂SO₄ çözeltisinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Anot yüzeyi 0.7 cm² ve katot olarak 4 cm² yüzey alanına sahip platin levha kullanılmıştır. Elektrokimyasal karakterizasyonda kullanılan çalışma koşulları ve aşamaları Tablo 1’de özetlenmiştir.

Tablo 1. Elektrokimyasal karakterizasyon adımları ve uygulanan parametreler

Yöntem	Parametreler
Kronopotansiyometri	$j = 20 \text{ mA/cm}^2$, 25°C, 240 dev/dak
Kronoamperometri	$E = 1150 \text{ mV}$, $t = 2 \text{ dak}$, 240 dev/dak
Doğrusal tarama voltametri	$\Delta E = 1150-1500 \text{ mV}$, $v = 0.5 \text{ mV/sn}$, 240 dev/dak
Kronoamperometri	$E = 200 \text{ mV}$, $t = 2 \text{ dak}$, karıştırmasız
Çevrimsel voltametri	$\Delta E = 200-1200 \text{ mV}$, $v = 10 \text{ mV/sn}$, 50 çevrim, karıştırmasız

Deneysel çalışma sonuçları

Fiziksel karakterizasyon

DSA[®] anotların en önemli özelliği suyun anodik oksidasyon reaksiyonunun elektroaktif olarak gerçekleşmesini en düşük polarizasyon değerinde sağlamak ve oksijen deşarjı başladıktan sonra da polarizasyon ile sistemden geçen akım yoğunluğu ilişkisinin en düşük polarizasyon artışında (η) gerçekleşmesini sağlamaktır. Bu özellik yüzeyde oluşturulan oksit tabakasının bileşimine olduğu kadar yüzeyde oluşturulacak yapısal hatalara ve tanelerin boyutlarına da bağlıdır. Bu çalışmada termal dekompozisyon yöntemiyle ısıl parçalanma+oksidasyon yöntemi ile titanyum üzerinde RuCl₃.xH₂O bileşiği içeren 0.25 M Ru içeren çözeltilerin uygulanması ve bu elektrotların farklı sıcaklıklarda termal dekompozisyonu ile oluşturulan elektrotların yüzey morfolojileri Şekil 1’de

verilmiştir. Şekil 1’de verilen yapılardan da açıkça görüldüğü üzere, elektrot yüzeyinde diğer araştırmacılar tarafından elde edilen tipik “çamur çatlağı” (Panic ve Nikolic, 2008; Terezo ve Pereira, 2002; Malpass vd., 2006; Wang vd., 2007; Forti vd., 2001) yerine, tüm yüzeyin nano kristalin yapıda oluşması sağlanmıştır. Diğer taraftan yüzey morfolojileri incelendiğinde yüzeylerin mikro boyutta pürüzlü yapıda olduğu görülmüştür. Bu pürüzlülük altlık malzemenin kumlanması ile oluşan taban topografyasından kaynaklanmaktadır. Pürüzlü yüzeyin tepe noktalarının kristalleşme ve sinterleşme eğiliminin yüksek olduğu ve dolayısıyla bu alanlarda yine nano boyutlu olmakla beraber tane boyutunun büyüdüğü tespit edilmiştir. Taneler kolonsal yapılar halinde yüzeyden epitaksiyel olarak büyümüş ve artan dekompozisyon sıcaklığıyla tane boyutu artmıştır. Artan dekompozisyon ile tepe noktalarında gözlenen diğer bir oluşum da tanelerin aglomerasyonudur. Elde edilen bu morfolojik yapılar farklı araştırmacıların bulguları ile uyumaktadır (Fachinotti vd., 2007; Forti vd., 2001).

Tablo 2’de dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak taban ve tepe bölgelerdeki ortalama tane boyutu dağılımları verilmiştir. Tane boyutu, oluşan kristallerin kolonsal yapıda büyümesinden dolayı üstten bakıldığında görülen köşegenlerden ölçüm alınarak verilmiştir.

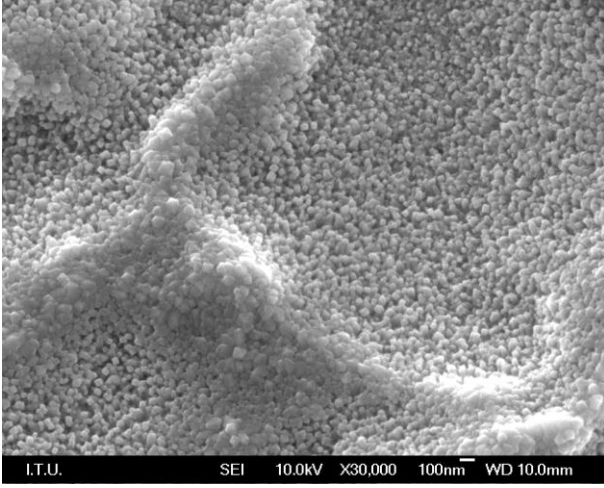
Tablo 2. Dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak tane boyutunun değişimi

T (°C)	Tane Boyutu* (nm)		
	[Taban]	[Tepe]	Hesaplanan**
400	50.50	84.3	20.47
450	68.57	118.3	29.22
500	95.88	157.4	51.17

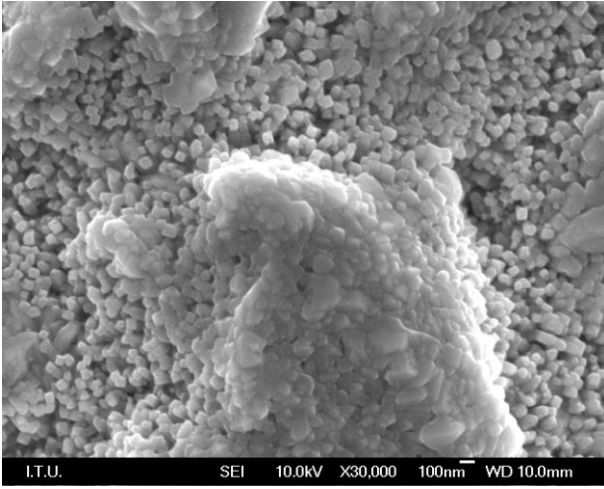
*: Tane boyutu en az 3 ölçümün ortalamasıdır.

** : Scherrer formülü uyarınca.

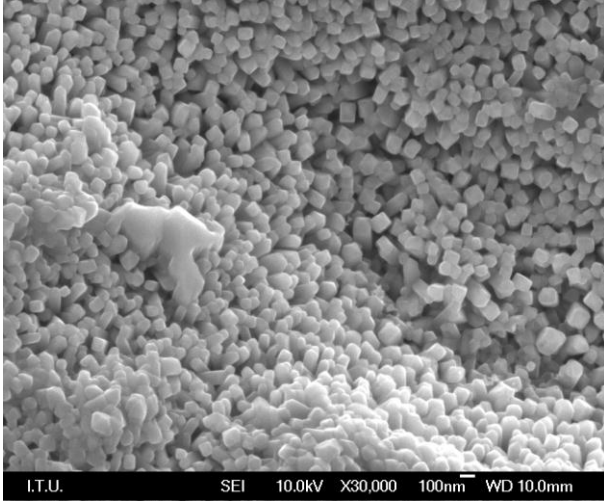
Elde edilen tane boyutları incelendiğinde, dekompozisyon sıcaklığında her 50 °C’lik artışın tanelerin ~% 37 oranında kalınlaşmaya başladığını ortaya koymaktadır.



(1)



(2)

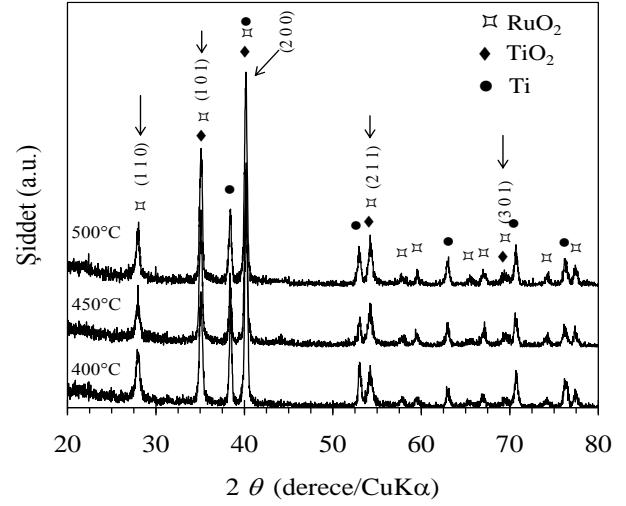


(3)

Şekil 1. Dekompozisyon sıcaklığına bağlı morfoloji değişimi: (1) 400 °C, (2) 450 °C, (3) 500 °C

Nano yapılı RuO₂ kristalitlerinden oluşan kaplamanın faz analizi ve tane boyutu ince film X-ışınları difraksiyon yöntemiyle analiz edilmiş ve

tipik bir yapı Şekil 2’de gösterilmiştir. FESEM mikroyapı fotoğraflarında gözlenen nano boyutlu kristalit oluşumu XRD lere elde edilen pikler kullanılarak farklı sıcaklıklarda oluşan tanelerin Scherer formülü yardımı ile hesaplandığında de elde edilen ortalama tane boyutlarının daha küçük olmakla beraber (Tablo 2) sıcaklığa bağlı olarak aynı değişim trendi tespit edilmiştir.



Şekil 2. Farklı dekompozisyon sıcaklıklarında elde edilen elektrotların X-ışınları difraksiyon paternleri (40 kV, 40 mA, giriş açısı: 0.5°)

Elektrokimyasal karakterizasyon

Fiziksel karakterizasyon çalışmalarında, dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak yüzey morfolojilerinin değiştiği ve sıcaklık artışıyla tane boyutunun arttığı gözlenmiştir. Yüzeyde gerçekleşen bu morfolojik değişimler, aynı zamanda oksit yapı içinde parçalanma ve oksidasyon aşamalarından kalan oksiklorür yapıların, dekompozisyon ve oksidasyona devam ederek, stokiyometrik RuO₂ yapısına yaklaşılması sonucunu da beraberinde getirmektedir. Anodik oksidasyon reaksiyonlarında, anot potansiyelinin ve aktif oksijen deşarjının elektroaktivite gösteren tanecik sayısına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir.

Nano boyutlu oluşturulan oksit yapısı anodik reaksiyonun elektroaktif olarak gerçekleşmesinde önemli rol oynamaktadır. Elektrotların sabit akım yoğunluğu değerinde zamana bağlı anot potansiyel değişimleri Şekil 3’te verilmiştir.

Şekil 3'te görülen zaman-potansiyel eğrilerinde, elektrotların ilk 10 dakikalık süre içerisinde stabil dengeye gelmek için belirli bir yükseliş trendi sergiledikleri ancak daha sonra yüzeyin dengeye gelmesiyle, anot polarizasyon değerlerinin stabilite kazandığı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi düşük dekompozisyon sıcaklıklarında (400 → 500°C) elde edilen elektrot diğer elektrotlara oranla düşük anot potansiyeline sahiptir. Bu durum, düşük sıcaklıkta yüzeyde daha küçük tanelerin olmasından dolayı (Şekil 1) efektif yüzey alanının yüksek olmasına bağlıdır. Sabit akım yoğunluğu değerinde, efektif yüzey alanı yüksek olduğundan efektif akım yoğunluğu ve buna bağlı olarak anot potansiyeli ve Tafel denkleminde ($\eta = a + b \log j$, η = fazla voltaj, a = malzeme sabiti, $b = tg\alpha$, j = akım yoğunluğu) malzeme sabiti olarak tanımlanan a değeri de azalmaktadır.

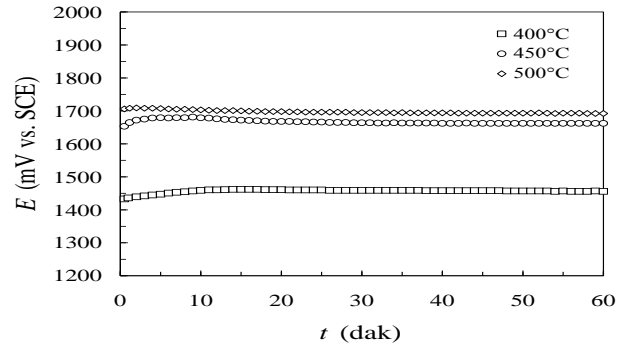
Elektrokimyasal analizler sonucu elde edilen temel büyüklükler Tablo 3'te özetlenmiştir.

Tablo 3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen elektrotların düşük akım yoğunluğu bölgesinde elde edilen Tafel parametreleri

Sıcaklık (°C)	Tafel Parametreleri	
	a (mV)	b (mV/dec)
400	1268	58.77
450	1277	59.32
500	1288	59.13

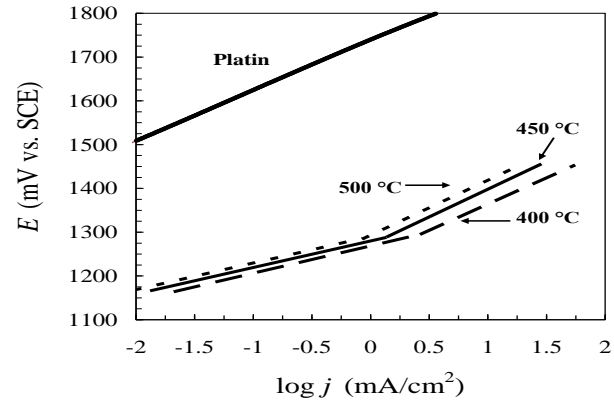
Bileşimsel olarak herhangi bir fark olmamasına karşın, elektrotların a sabitleri arasında dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak gözlemlenen bu farklılıkların nedeni, yapının artan sıcaklıkla stokiyometrik bileşime yaklaşmasına ve oluşan tanelerin boyutlarının artması dolayısı ile efektif yüzey alanının değişimine bağlıdır.

Galvanostatik olarak stabil potansiyel değerine getirilen (60 dakika, 20 mA/cm²) elektrot için potansiyodinamik koşullarda akım yoğunluğu-polarizasyon eğrileri ölçülerek (Şekil 3) bu değerlerden hareketle elektrotların Tafel doğruları (Şekil 4) çıkarılmış ve elde edilen veriler kullanılarak ilerleyen bölümlerde reaksiyon mekanizması irdelenmiştir.



Şekil 3. Dekompozisyon sıcaklığına bağlı anotların zaman-potansiyel eğrileri ($j = 20 \text{ mA/cm}^2$, $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 25°C , 240 dev/dak)

Bir anot yüzeyinde özellikle asidik çözeltilerde oksijen deşarjı için gerçekleşen reaksiyon adımlarında 1 mol suyun anodik oksidasyonu için gerekli 2 elektronun transfer edildiği reaksiyon adımı gerek deşarj mekanizması açısından gerek ise endüstriyel uygulamalarda tüketilen enerji miktarı açısından çok önemlidir.



Şekil 4. Dekompozisyon sıcaklığına bağlı Tafel eğrileri ($v = 0.5 \text{ mV/sn}$, $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 25°C , 240 dev/dak .)

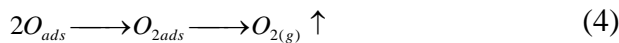
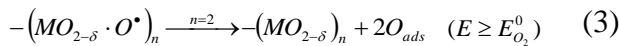
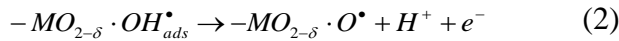
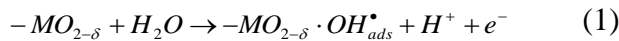
Farklı sıcaklıklarda oluşturulmuş elektrotlara ait akım yoğunluğu-polarizasyon eğrilerinden hesaplanan Tafel doğruları (Şekil 4) üzerinden anot üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar platin ile karşılaştırmalı olarak ele alındığında, yüksek polarizasyon bölgesinde elektrotlar üzerindeki reaksiyonların, platin ile benzer özellik gösterdiği, düşük polarizasyon bölgelerinde elektroaktif reaksiyonların gerçekleştiği ve Tafel doğrularının $tg\alpha$ değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir.

Şekil 4’de verilen Tafel doğruları incelendiğinde, platin üzerinde oksijen deşarjı hep aynı özellik sergilerken, RuO₂ kaplı yüzeyin elektroaktif davranması ile anodik reaksiyon özellikle düşük polarizasyon değerlerinde daha düşük bir tgα değeri ile gerçekleşmektedir. Tafel denkleminde tanımlı *b* değeri, ~118 mV/dec yerine ~59 mV/dec değerinde kalmaktadır. Reaksiyona ait Tafel eğimini gösteren *b* değerinde gerçekleşen bu azalma reaksiyonların farklı ara reaksiyonlar üzerinden gerçekleşmesi ile açıklanabilir.

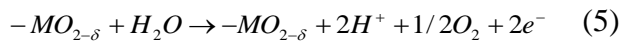
Şekil 4’deki Tafel eğrileri incelendiğinde eğrilerin düşük akım yoğunluğu bölgesinde birbirlerine paralel olduğu ancak anodik polarizasyonun > 1280 mV değerlerinde eğrilerde bir kırılma olduğu görülmektedir. Tafel eğrilerinde tespit edilen bu kırılma, anot üzerindeki elektrokimyasal reaksiyon mekanizmasının değiştiğine işaret etmektedir. Benzer bulgular diğer araştırmacılar tarafından da ölçülmüş (Trasatti, 1981, Hu vd., 2004, Silva vd., 2001, Chang vd., 1997, Fachinotti vd., 2007, Guerrini ve Trasatti, 2006) ve temel olarak 3 farklı oksijen depolarizasyon mekanizması öne sürülmüştür.

Bu çalışmada gerçekleştirilen detaylı araştırma ve irdelemeler sonucunda RuO₂ elektrotlar üzerinde gerçekleşen muhtemel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Düşük polarizasyon bölgesinde gerçekleşen elektroaktif reaksiyonlar;

59 mV/dec:



Yüksek polarizasyon bölgesinde gerçekleşen ve elektroaktif özellik göstermeyen reaksiyon;
118 mV/dec



şeklindedir.

Tafel doğrularında gerçekleşen değişimlere bağlı olarak gerçekleşen reaksiyonların temel olarak elektrot yüzeyinde stokiometrik olmayan MO_{2-δ} bileşiğine bağlı olduğu ve yapıda mevcut eksik oksijen hatalarının yüksek anodik polarizasyon koşullarında yüzeyin oksijene doyararak stokiometrik MO₂ (δ→0) yapısına sonsuz yakınsanması ile de elektrokatalitik aktivitenin ortadan kalktığı ve reaksiyonların platin üzerinde olduğu gibi standart MO₂ yapısı üzerinde gerçekleşen 1 mol su oksidasyonu için 2 elektron, aktif bölgenin aksine tek reaksiyon adımıyla tüketilerek, gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Sonuçlar

Deneysel sonucunda elde edilen çıkarımlar aşağıda özetlenmiştir:

- Titanyum üzerinde termal dekompozisyon yöntemi kullanılarak ısıl parçalanma ve oksidasyon prensibi ile RuCl₃.xH₂O bileşiği içeren 0.25 M Ru içeren çözeltilerden iletken ve elektroaktif özellik gösteren anotlar ülkemizde ilk kez üretilmiştir.
- Termal dekompozisyon yöntemiyle titanyum yüzeyinde 100 nm’den küçük tane boyutuna sahip, iyi yapışma özelliği gösteren ve taban malzemesi ile uyumlu büyüme sergileyen RuO₂ kristalitlerinden oluşan bir oksit tabakası elde edilmiştir.
- Termal dekompozisyon işleminde uygulanan sıcaklığının artmasıyla tane boyutunun yaklaşık her 50 °C için % 37 oranında boyutsal büyümeye neden olduğu ve bu tane büyümesi sonucu artan sıcaklıkla efektif yüzey alanının küçüldüğü görülmüştür.
- Bileşimsel olarak herhangi bir fark olmamasına karşın, elektrotların *a* sabitleri arasında dekompozisyon sıcaklığına bağlı olarak önemli değişimler gerçekleşmektedir.
- Tüm elektrotlar düşük akım yoğunluğu bölgesinde ~59 mV/dec değerinde Tafel eğimi göstermiştir.
- Tafel eğrileri düşük akım yoğunluğu bölgesinde birbirlerine paralel olduğu halde anodik polarizasyonun > 1280 mV olduğu koşullarda, Tafel eğrilerinde elektroaktivitenin etkin olmadığı bir kırılma görülmektedir. Bu kırılmanın elektrot yüzeyinde stokiometrik

olmayan $MO_{2-\delta}$ bileşiğine bağlı olduğu ve yapıda mevcut oksijen hatalarının yüksek anodik polarizasyon koşullarında, yüzeyin oksijene doyararak stokiometrik MO_2 ($\delta \rightarrow 0$) yapısına sonsuz yakınsamasının ortadan kalkmasına bağlıdır.

- Yüksek polarizasyon değerlerinde elektrokatalitik aktivitenin ortadan kalktığı ve reaksiyonların platin üzerinde olduğu gibi standart MO_2 yapısı üzerinde gerçekleşen 1 mol su oksidasyonu için 2 elektron, aktif bölgenin aksine tek reaksiyon adımında tüketilerek, gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- Yapılan çalışmalar sonucunda, makale içinde reaksiyon adımları olarak açıklanan oksijen deşarj mekanizması yaklaşımı gerçekleştirilmiştir.

Kaynaklar

- Aparicio, M. ve Klein, L.C., (2004). Thin and thick RuO_2 - TiO_2 coatings on titanium substrates by sol-gel process, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **29**, 81-88.
- Arikawa, T., Murakami, Y. ve Takasu, Y., (1998). Simultaneous determination of chlorine and oxygen evolving at RuO_2/Ti and RuO_2-TiO_2/Ti anodes by differential electrochemical mass spectroscopy, *Journal of Applied Electrochemistry*, **28**, 511-516.
- Beer, H.B., (1972). Electrode having platinum metal oxide coating thereon, and method of use thereof, *US Patent No: 3,711,385*, Patent Tarihi: 16 Ocak 1973.
- Chabanier, C. ve Guay, D., (2004). Activation and hydrogen absorption in thermally prepared RuO_2 and IrO_2 , *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **570**, 13-27.
- Chang, C.C. ve Wen, T.C., (1997). Kinetics of oxygen reduction at RuO_2 -coated titanium electrode in alkaline solution, *Journal of Applied Electrochemistry*, **27**, 355-363.
- Duby, P., (1993). The history of progress in dimensionally stable anodes, *Journal of Minerals, Metals and Materials Society*, **45**, 3, 41-43.
- Fachinotti, E., Guerrini, E., Tavares, A.C. ve Trassatti, S., (2007). Electrocatalysis of H_2 evolution by thermally prepared ruthenium oxide. Effect of precursors: nitrate vs. Chloride, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **600**, 103-112.
- Forti, J.C., Olivi, P. ve Andrade, A.R., (2001). Characterization of DSA[®]-type coatings with nominal composition $Ti/Ru_{0.3}Ti_{(0.7-x)}Sn_xO_2$ prepared via a polymeric precursor, *Electrochimica Acta*, **47**, 913-920.
- Guerrini, E. ve Trassatti, S., (2006). Recent developments in understanding factors of electrocatalysis, *Russian Journal of Electrochemistry*, **42**, 10, 1017-1025.
- Hu, C.C. ve Chen, W.C., (2004). Effects of substrates on the capacitive performance of $RuO_x \cdot nH_2O$ and activated carbon- RuO_x electrodes for supercapacitors, *Electrochimica Acta*, **49**, 3469-3477.
- Hu, J.M., Zhang, J.Q. ve Cao, C.N., (2004). Oxygen evolution reaction on IrO_2 -based DSA[®]-type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS, *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, 791-797.
- Ma, H., Liu, C., Liao, J., Su, Y., Xue, X. ve Xing, W., (2006). Study of ruthenium oxide catalyst for electrocatalytic performance in oxygen evolution, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **247**, 7-13.
- Malpass, G.R.P., Neves, R.S. ve Motheo, A.J., (2006). A comparative study of commercial and laboratory-made $Ti/Ru_{0.3}Ti_{0.7}O_2$ DSA[®] electrodes: "In situ" and "ex situ" surface characterization and organic oxidation activity, *Electrochimica Acta*, **52**, 936-944.
- Melsheimer, J. ve Ziegler, D., (1988). The oxygen electrode reaction in acid solutions on RuO_2 electrodes prepared by the thermal decomposition method, *Thin Solid Films*, **163**, 301-308.
- Panic, V.V. ve Nikolic, B.Z., (2008). Electrocatalytic properties and stability of titanium anodes activated by the inorganic sol-gel procedure, *Journal of Serbian Chemical Society*, **73**, 11, 1083-1112.
- Silva, L.M., Boodts, J.F.C. ve Faria, L.A., (2001). Oxygen evolution at $RuO_2(x) + Co_3O_4(1-x)$ electrodes from acid solution, *Electrochimica Acta*, **46**, 1369-1375.
- Terezo, A.J. ve Pereira, E.C., (2002). Preparation and characterisation of Ti/RuO_2 anodes obtained by sol-gel and conventional routes, *Materials Letters*, **53**, 339-345.
- Trasatti, S., (1981). *Electrodes of conductive metallic oxides-Part B*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam- Oxford-New York, 531.
- Trassatti, S., (2000). Electrocatalysis: understanding the success of DSA[®], *Electrochimica Acta*, **45**, 2377-2385.
- Wang, X., Tang, D. ve Zhou, J., (2007). Microstructure, morphology and electrochemical property of $RuO_2/70SnO_2/30$ mol% and $RuO_2/30SnO_2/70$ mol% coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, **430**, 60-66.