

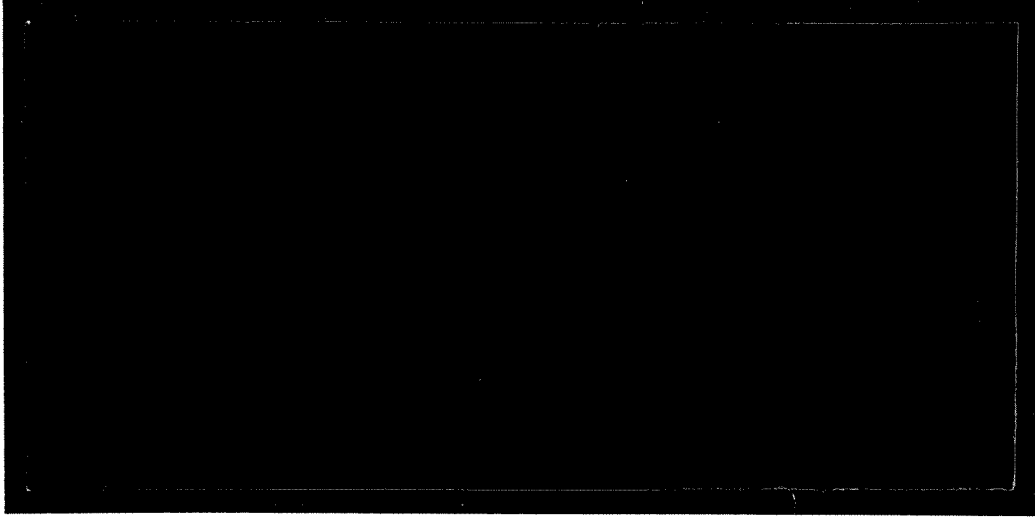
2002 - 232

DUP



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



**Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri
Araştırma Grubu**

**Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant
Committee**

**KATI HAL GAZ ALGILAYICILARINDA MANYETİK
GEÇİRGENLİK TEKNİĞİNİN UYGULANMASI**

PROJE NO : 138

Proje Yürütücüsü : Doç. Dr. Gürkan KARAKAŞ

Proje Araştırmacıları : Selma BEKTESEVİÇ, Işıl SEVERCAN

Mart 2002, ANKARA

ÖNSÖZ

Katı hal gaz algılayıcıları ile gaz derişimlerinin ölçülmesi otomotiv, yanma sistemlerinde kontrol, ve savunma sanayinde oldukça önemli bir yere sahiptir. Katı Hal Gaz Algılayıcılarında Manyetik Geçirgenlik Tekniğinin Uygulanması başlıklı bu proje TUBİTAK tarafından desteklenerek O.D.T.Ü. Kimya Mühendisliğı Bölümünde Greçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÖZ	vi
ABSTRACT	vii
1. GİRİŞ	1
1.1 Gaz Algılayıcıları	1
1.1.1. Algılama Mekanizması	3
1.1.2. Oksijen Etkisi	4
1.1.3. Magnetizma ve Kimyasal Etkileşimler	7
1.1.4. Manyetik Geçirgenlik ve Uygulamaları	9
1.1.5. Yarı İletken Katalizör Altlıkları, Katalizörler ve Manyetik Özellikleri	10
2. DENEYSEL YÖNTEM	11
2.1 Manyetik Geçirgenlik Ünitesi	11
2.2 DRIFTS Test Düzenegi	13
2.3 Katalizör Örnekleri ve Reaktifler	15
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	15
3.1 O ₂ Derişiminin Okside ve Kısmen İndirgenmiş Ni/TiO ₂ ve Pd/TiO ₂ katalizörlerinin Manyetik Geçirgenlikleri Üzerindeki Etkisi	16
3.2 CH ₄ Derişiminin Okside ve Kısmen İndirgenmiş Ni/TiO ₂ ve Pd/TiO ₂ katalizörlerinin Manyetik Geçirgenlikleri Üzerindeki Etkisi	24
3.3 CO Derişiminin Okside ve Kısmen İndisgenmiş Ni/TiO ₂ ve Pd/TiO ₂ katalizörlerinin Manyetik Geçirgenlikleri Üzerindeki Etkisi	31
KAYNAKLAR	41
EK-1 DRIFTS Sonuçları	45
EK-2 Pd Katalizörler ve Elektriksel Geçirgenliğin Değişimi	47
BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU	48

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil-1: Deneysel düzenek	12
Şekil-2: Manyetik Geçirgenlik Ünitesi	13
Şekil-3: DRIFTS Hücresi ve Akış Sistemi	13
Şekil-4: DRIFTS in-situ atmosfer kontrollü reaksiyon hücresi	14
Şekil-5: Kısmen indirgenmiş 2%Ni/TiO ₂ katalizöründe 7500 ppm O ₂ /He gazının TCD tepki sinyali.	16
Şekil-6: Kısmen indirgenmiş 2%Ni/TiO ₂ katalizöründe 7500 ppm O ₂ /He gazının ACP tepki sinyali.	17
Şekil-7: Kısmen indirgenmiş Ni/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin O ₂ derişimi ile değişimi a) 4000 ppm O ₂ /He, b)7500 ppm O ₂ /He, c)10500 ppm O ₂ /He ve d)13000 ppm O ₂ /He	18
Şekil-8: Kısmen İndirgenmiş Ni/TiO ₂ katalizörü üzerinde ortalama ACP sinyalinin O ₂ derişimi ile değişimi	19
Şekil-9: Okside edilmiş Ni/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin O ₂ derişimi ile değişimi a) 4000 ppm O ₂ /He, b)7500 ppm O ₂ /He, c)10500 ppm O ₂ /He ve d)13000 ppm O ₂ /He	20
Şekil-10: Kısmen indirgenmiş Pd/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin O ₂ derişimi ile değişimi a) 4000 ppm O ₂ /He, b)7500 ppm O ₂ /He, c)10500 ppm O ₂ /He ve d)13000 ppm O ₂ /He	21
Şekil-11: Kalsine edilmiş Pd/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin O ₂ derişimi ile değişimi a) 4000 ppm O ₂ /He, b)7500 ppm O ₂ /He, c)10500 ppm O ₂ /He ve d)13000 ppm O ₂ /He	22
Şekil-12: Kısmen indirgenmiş ve okside Pd/TiO ₂ katalizör örneklerinde ACP sinyalinin O ₂ derişimi ile değişimi.	23
Şekil-13: Kısmen indirgenmiş Ni/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CH ₄ derişimi ile değişimi a) 45088 ppm CH ₄ /He, b) 86285 ppm CH ₄ /He, c) 124075 ppm CH ₄ /He ve d) 158860 ppm CH ₄ /He	27
Şekil-14: Kalsine edilmiş Ni/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CH ₄ derişimi ile değişimi a) 45088 ppm CH ₄ /He, b) 86285 ppm CH ₄ /He, c) 124075 ppm CH ₄ /He ve d) 158860 ppm CH ₄ /He	28
Şekil-15: Kısmen indirgenmiş Pd/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CH ₄	

derişimi ile değişimi a) 45088 ppm CH ₄ /He, b) 86285 ppm CH ₄ /He, c) 124075 ppm CH ₄ /He ve d) 158860 ppm CH ₄ /He	29
Şekil-16: Kalsine edilmiş Pd/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CH ₄ derişimi ile değişimi a) 45088 ppm CH ₄ /He, b) 86285 ppm CH ₄ /He, c) 124075 ppm CH ₄ /He ve d) 158860 ppm CH ₄ /He	30
Şekil-17: Kısmen indirgenmiş ve okside Pd/TiO ₂ katalizör örneklerinde ACP sinyalinin CH ₄ derişimi ile değişimi.	31
Şekil-18: Kısmen indirgenmiş Ni/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CO derişimi ile değişimi a) 848 ppm CO/He, b) 1563 ppm CO/He, c) 2175 ppm CO/He ve d) 2704 ppm CO/He	34
Şekil-19: Kalsine edilmiş Ni/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CO derişimi ile değişimi a) 848 ppm CO/He, b) 1563 ppm CO/He, c) 2175 ppm CO/He ve d) 2704 ppm CO/He	35
Şekil-20: Kısmen indirgenmiş ve okside Ni/TiO ₂ katalizör örneklerinde ACP sinyalinin CO derişimi ile değişimi.	36
Şekil-21: Kısmen indirgenmiş Pd/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CO derişimi ile değişimi a) 848 ppm CO/He, b) 1563 ppm CO/He, c) 2175 ppm CO/He ve d) 2704 ppm CO/He	37
Şekil-22: Kalsine edilmiş Pd/TiO ₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CO derişimi ile değişimi a) 848 ppm CO/He, b) 1563 ppm CO/He, c) 2175 ppm CO/He ve d) 2704 ppm CO/He	38
Şekil-23: Kısmen indirgenmiş ve okside Pd/TiO ₂ katalizör örneklerinde ACP sinyalinin CO derişimi ile değişimi	39
Şekil-Ek-1-1: Okside Pd/TiO ₂ katalizörünün 500 °C de NO, NO+CH ₄ , NO+CH ₄ +O ₂ atmosferinde DRIFT Spektrumu	45
Şekil-Ek-1-2: Kısmen indirgenmiş Pd/TiO ₂ katalizörünün 500 °C de NO, NO+CH ₄ , NO+CH ₄ +O ₂ atmosferinde DRIFT Spektrumu	45
Şekil-Ek-2-1: Kalsine 1% Pd/SnO ₂ katalizörü üzerinde 5% CH ₄ gazının 200 °C de ardışık enjeksiyonu sonucunda yüzey direncinin değişimi.	47
Şekil-Ek-2-2: Kalsine 1% Pd/SnO ₂ katalizörü üzerinde 5% CH ₄ gazının 200 °C de ardışık enjeksiyonu sonucunda TCD sinyalinin değişimi.	47

ÖZ

Karbon monoksit, NO_x , hidrokarbonlar gibi atmosferik kirleticilerin derişimlerinin ölçülmesi hava kirliliğinin önlenmesi ve yanma sistemlerinin performanslarının artırılması gerekliliği gibi nedenlerle giderek önem kazanmaktadır. Katı hal gaz algılayıcıları otomotiv, sabit kaynaklı kirleticileri, yangın önleme ve savunma sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katı hal gaz algılayıcılarında kullanılan temel prensip bir heterojen katalizör yüzeyi ile gaz molekülleri arasında kimyasal ve elektriksel etkileşimlerin ölçülmesine dayanmaktadır. Ancak birçok gaz algılayıcısı farklı gazların aynı anda buldukları durumlarda seçici ve hassas değildir. Emisyon gazları heterojen katalizör yüzeyinde gerçekleştirdikleri tepkilere göre indirgeyici (CO , CH_4 , Organik Uçucular) ve yükseltgeyici (O_2 , NO_x) olarak üzere iki grupta incelenebilirler. Katalitik gaz algılayıcıları aynı gruptaki gazlara karşı seçici değildir ve kirleticilerin emisyon değerlerindeki sınırlamalar nedeniyle daha karmaşık ve seçici yapılardaki algılayıcılara ihtiyaç duyulmaktadır.

Manyetik geçirgenlik malzemelerinin indirgenme/yükseltgenme hallerine ve yüzeyde soğurulmuş haldeki gazların manyetik momentine bağlı olan fiziko-kimyasal bir özelliktir. Manyetik geçirgenlik metodu ise katalizörlerin tepkime esnasındaki aktif merkez sıcaklıklarının ve soğurma özelliklerinin araştırmasında kullanılan bir tekniktir. Bu çalışmada manyetik geçirgenlik tekniği gaz algılayıcı katalizör örneklerinin seçicilik ve hassasiyetlerinin test edilmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla bir manyetik geçirgenlik ünitesine yerleştirilen kısmen indirgenmiş yada kalsine edilmiş 2% Pd/TiO_2 ve 2% Ni/TiO_2 katalizörlerinin manyetik geçirgenlikleri O_2 , CH_4 , VO gazlarının farklı derişimlerine sahip gaz akımına maruz bırakılmış ve manyetik geçirgenlik ölçümleri referans algılayıcı olarak kullanılan TCD detektörü ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar sözcükler: Manyetik geçirgenlik, katalizör, sensör, karakterizasyon, kimyasal adsorpsiyonu, adsorpsiyon, manyetiklenme, destekli katalizörler.

ABSTRACT

The measurement of concentrations of air pollutant emissions such as CO, NO_x and hydrocarbons has growing importance on the pollution prevention and combustion efficiency. The solid-state gas sensors are mainly utilized in emission control such as, automotive industry and combustion in stationary sources. They are also widely used in fire protection and defense industries. The operation principle and the measurement of the solid-state gas sensors are mostly based on the principle of the measurement of the chemical and electrical interaction between the solid surface and the gas molecules over the heterogeneous catalyst. However, many of the solid-state gas sensors are neither sensitive enough nor selective with respect to different gases. Basically, emission gases have two characteristics such as reductive (e.g. CO, CH₄, VOC's), or oxidative (e.g. O₂, NO_x) based on the surface reactions over the catalysts. The catalytic solid-state gas sensors are not selective for the same group of gases and the restrictions on the allowable emissions limits of the exhaust gases requires more sophisticated emission measurement and control systems.

Magnetic permeability is the chemical property related with the oxidation/reduction state of the material and it also depends on the magnetic moment of the adsorbed gases on the solid surface. The magnetic permeability method is a tool, which is used to measure active site temperature of the catalyst surface and the kinetics of adsorption. In the present study, magnetic permeability technique was tested on the gas sensing catalysts in terms of selectivity and response. For this purpose both pre-reduced and oxidized forms of 2 wt% Ni/TiO₂ and 2 wt% Pd/TiO₂ catalysts were tested under different concentrations of O₂, CH₄, CO gases and the measured alternating current magnetic parameter (ACP) signal was compared with the one measured by Thermal Conductivity Detector (TCD) as the reference sensor.

Key words: magnetic permeability, catalyst, sensors, characterization, chemisorption, adsorption, magnetization, supported metal oxides.

1. GİRİŞ

Metal destekli oksitler endüstriyel olarak önemli kimyasal bileşenlerdir ve başta heterojen katalizörler olmak üzere birçok uygulamada kullanılırlar (Fryberger ve arkadaşları, 1989). Heterojen katalizörler modern kimyasal reaksiyon mühendisliği konusunun en önemli araştırma konusunu oluşturmakta ve günümüzün değişken şartlarında başta çevre konuları olmak üzere birçok uygulama alanı bulmaktadır. Katı hal gaz algılayıcıları yarı iletken katalizör maddelerin ortamda bulunan gazlarla belirli bir sıcaklıkta kimyasal ve elektronik etkileşimleri sonucunda meydana gelen değişikliklerin ölçülmesi yada elektronik yöntemlerle izlenmesi prensibiyle çalışırlar. Ortamda bulunan gazların fiziksel yada kimyasal yoldan katalizör yüzeyine soğurulması sonucunda, taşıyıcı yüzey üzerine yayılmış bir şekilde bulunan metal (yada metal oksit) katalizörün oksitlenmesi (veya indirgenmesi) ile bir tepkime meydana gelir. Katalizör yüzeyinde bulunan metalin yapısındaki bu kimyasal değişiklik yüzeyin elektriksel iletkenliğinde yata kapasitansında değişikliğe yol açar. Bu değişikliğin boyutunun ölçülmesi ile yüzeye soğurulan gaz derişimi ilişkilendirilerek gaz derişimlerinin ölçülmesi mümkündür. Ancak iletkenlik yada veya kapasitans ölçümlerine dayalı gaz algılayıcılarının seçicilikleri CO, CH₄, ve H₂ gibi indirgeyici özellikleri aynı gazların aynı anda bir karışım halinde buldukları ortamlarda oldukça düşüktür (Cha ve arkadaşları, 1994, Ratomjee ve arkadaşları, 1996). İndirgeyici gazların derişimlerinin ölçülebilmesi özellikle yanma emisyonlarının kontrolünde (Yakıt/hava oranının ölçülmesi ve ayarlanması) oldukça önem taşımaktadır. Emisyon gazlarında ortamda ayrıca O₂, NO gibi oksitleyici gazlarda bulunmaktadır. Bu çalışma kapsamında, daha önce gazların yüzeye soğrulma tepkimelerinin kinetik araştırmasında ve katalizör yüzeyinde bulunan aktif metal taneciklerinin tepkime sırasındaki sıcaklıklarının ölçülmesi gibi uygulamalarda kullanılan manyetik geçirgenlik tekniği katı hal gaz algılayıcılarında uygulanmıştır.

1.1 Gaz Algılayıcıları

Gaz algılayıcıları yanma ve emisyon kontrolü olmak üzere, çevre kirliliği kontrolünde, otomotiv sanayi, itfaiye, savunma sanayi, konut ve endüstriyel gaz alarmlarında gazları algılamak ve izlemek amacıyla pek çok alanda kullanılmaktadır. Son yıllarda hem sabit,

hemde hareketli egzaz emisyonlarında mevcut bulunan CO, NO ve hidrokarbonlar gibi kirletici gazların emisyon değerlerinin sürekli kısıtlanması ve hava/yakıt oranının gelişmiş otomotiv uygulamalarında sürekli izlenmesi ve kontrolü yoluyla yanma veriminin artırılması ihtiyacı katı hal gaz algılayıcılarını oldukça önemli hale getirmiştir (Moseley, 1997, Yamaura ve arkadaşları, 1996, Hikita ve Miyayama, 1994, Janata, 1990).

Katı faz gaz algılayıcılarının performansı şu parametrelere göre ölçülür :

- **Hassasiyet:** İndirgeyici gazla temas sonrası iletkenliğinin indirgeyici gazla temas öncesindeki iletkenliğine oranıdır.

$$S = R/R_0$$

R sensörün indirgeyici gazla temas sonrası direnci, R_0 da indirgeyici gazla temas öncesi direncidir. (McAleer ve arkadaşları, 1985)

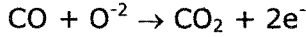
- **Seçicilik :** Seçicilik önemli bir faktördür, çünkü çalışma sıcaklığında algılayıcı yüzeyine soğurulan herhangi bir gaz sensörün tepkisini etkileyebilir. İstenen gazların hassasiyetinin istenmeyen gazların hassasiyetine oranı olarak tanımlanır. (Fiegel ve arkadaşları, 1994)

$$\text{Seçicilik} = S_d/S_u$$

- **Tepki Süresi:** İlk ölçülen iletkenliğin doyma noktasının e^{-1} değerine ulaşması için gereken zamana denir.
- **Uzun Süreli Kararlılık:** Algılayıcı yapısını ve özelliklerini birkaç yıl için değiştirmemelidir. Kararsızlık algılayıcının yapısındaki değişimlerden ortaya çıkar. Diğer önemli bir unsur ise ısı kararlılığıdır. Isıl kararlılığın gerekli olmasının sebebi sensörlerin yüksek sıcaklıklarda çalışması gereğidir (örneğin baca yada egzoz çıkışları, yanma odaları gibi) dolayısıyla yüksek erime noktalarına sahip olmaları gerekir. (Schweiser-Berberich, 1996)
- **Çalışma Aralığı (range):** Ölçülen derişimler istenilen aralıkta olmalıdır. Bu aralık ölçülecek gazın tipine, katalizöre ve sübstrata bağlı olarak değişir.
- **Sıcaklık:** Düşük sıcaklıklar tercih edilir, ancak endüstriyel sensörler çoğunlukla yüksek sıcaklıklarda çalışır, bu da beraberinde yüksek güç tüketimi ve maliyet getirir.

1.1.1. Algılama Mekanizması

Belirli sıcaklıklarda gazların tepkimesi kimyasal ve elektriksel etkileşime sebep olmakta, bunun sonucunda da katalizörün yükseltgenme halini değiştirmektedir. Böylelikle gazların yarı iletken metal oksitin yüzeyinde oluşan tepkimesinden sinyal (değişim) elde edilmektedir. Buna önerilen mekanizma, yarı iletken metal oksitin katı yüzeyine adsorpsiyonlanma ya da metal iş fonksiyonundaki değişimdir. Yarı iletken katalizörden oluşmuş bir gaz algılayıcısının performansı yada etkinliği başta yüzeyde gerçekleşen kimyasal tepkimenin doğası, sıcaklık, yüzeyin katalitik etkinliği, milro yapı, ve metal oksit yapının elektronik özellikleri olmak üzere bir çok etkene bağlıdır. Yarı iletken heterojen katalizörler p- ve n- tipi olmak üzere iki ayrı türde incelenebilirler. Hava içerisinde bulunan O₂ nin yarı iletken bir metal oksit heterojen katalizör yüzeyindeki tepkimesinin elektriksel sonucu p- tipi ve n- tipi için farklıdır. Örneğin CO indirgeyici gazın p- tipi yarı iletken bir metal oksit yüzey üzerindeki soğurulma tepkimesini izleyen yanma tepkimesi sonucunda soğurulan O₂ gazı yüzey akseptörü gibi davranarak yüzeyin valens bandından bir elektron alır ve yüzey-molekül sınırındaki yük taşıyıcısı (Charge-carrier, "hole") derişiminin artmasına neden olur.



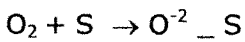
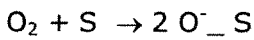
Bu durumda CO gazının yanma tepkimesi sonucunda yüzeydeki O⁻² derişimindeki azalma yük taşıyıcısı derişimininde azalmasına dolayısı ilede elektriksel iletkenliğin azalmasına neden olur. n- Tipi yarı iletkenlerde ise yüzeye soğurulan oksijen katalizör yüzeyindeki ionize durumdaki iletkenlik bandından elektron alarak tepkimeye girer. Yüzeyde soğurulmuş haldeki oksijen CO ile tepkimeye girerek derişimi azaldıkça yüzeyin elektriksel iletkenliği artar. Sonuç olarak p- ve n- tipi yarı iletken metal oksit katalizörlerin temel farkı n-tipi yarı iletkenlerde iletkenlik metal elektronları tarafından belirlenirken p- tipi yarı iletkenlerde iletkenlik yük taşıyıcıları (holes) tarafından belirlenir. Yarı iletken metal oksitlerin elektriksel geçirgenlikleri oksitleyici gazlar tarafından da değiştirilebilir. Ancak oksitleyici gazların derişimlerinin artması n- tipi yarı iletkenlerde iletkenliğin azalmasına, p-tipi yarı iletken metal oksit yüzeylerinde ise iletkenliğin azalmasına yol açar.

Bir çok yarı iletken gaz algılayıcı yüzeyi sinterleştirilmiş SnO₂, TiO₂, ZnO, WO₃ gibi n-tipi yarı iletken metal oksitlerinden yapılmaktadır. Bu tür malzemelerin gaz algılama

karakteristikleri yüzeydeki kristalit sayısı, kristalitlerin büyüklüğü gibi morfolojik özelliklere bağlıdır. Ayrıca literatürde yüksek kristalinitenin yüksek hassasiyet için gerekli olduğunda rapor edilmiştir. Buna karşın polikristalin tabakalardan oluşan yüzeylerde gazların derişimlerdeki değişim sonucunda meydana gelen elektriksel iletkenlikteki değişimin kristalitler arası boşluk nedeniyle çok fazla olmadığı ve bu nedenle hassasiyetin düşük olduğu düşünölmektedir (Cha ve arkadaşları, 1994). Kristalitler arasındaki boşluklar genellikle gazların soğurulması sonucunda elektronlar tarafından yüklenirler. Bu nedenle elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi amacıyla ortalama kristalit büyüklüğü yeterince küçük olmalı, bunun yanında tüm kristalitin elektronlarla yüklenmemesini sağlıyacak kadarda büyük olmaları gerekmektedir. Tüm kristali yüzeyinin elektronla yüklenmesi durumunda algılayıcı mevcut derişimle doygun hale gelmektedir. Bu durumda yüzeyde O₂, NO, NO₂ gibi oksitleyici gazların indirgenmesi için gerekli olan serbest yük taşıyıcısı bulunmamaktadır. Diğer bir deyimle elektriksel iletkenlik ve iletkenlik değişiminin derişim ile olan değişimi tamamiyle kristalitlerin ve kristalitler arası boşluğun bir fonksiyonudur. Katalizör yüzeyinin makro morfolojik özellikleri düşünöldüğünde en yüksek gözeneklilik ve en büyük tanecik boyutunun mevcut bulunduğu durumda katalizörün hassasiyetinin yüksek olması beklenmemelidir (Yoon ve Choi, 1997).

1.1.2 Oksijen Etkisi

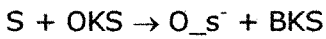
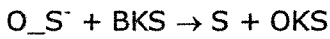
Yarı iletken gaz algılayıcıları temel olarak indirgeyici gazların yarı iletken yüzeye önceden soğurulmuş bulunan O⁻² ve/veya O⁻ iyonları ile etkileşimi prensibi ile çalışırlar. (Barbi ve Santos Blanco, 1993, Sbervegley ve arkadaşları, 1989) Yüzeye soğurularak iyonlaşan oksijen yarı iletken üzerinde elektron alıcı bir aktif merkez haline gelir. Bu durumda elektriksel iletkenlikteki değişim indirgeyici gazların yüzeyde soğurulmuş O⁻ ve O⁻² iyonları ile tepkimeleri sayesinde gerçekleşir. Tepkime



sonucunda yüzeye yakın yük taşıyıcı merkezlerin derişimdede değişiklik olmaktadır. Yani yüzeyde iyonlaşarak soğurulan oksijen yüzeydeki eksi (-) yüklü yüzey yüklerinin azalmasına, pozitif yüklü yüzeylerde ise elektron azalması sonucunda elektriksel iletkenliğin azalması sonucunu doğurur (Göpel ve arkadaşları, 1988). Bu durum kimyasal gaz algılayıcılarının çalışması için oksijen varlığını zorunlu kılmaktadır. Algılayıcının en iyi

koşullarda çalışabilmesi için oksijenin yüzeye soğurulması ve yüzeyde iyonlaşması gerektiğinden algılayıcı yüzeyinin çalışma sıcaklığının oldukça hassas bir şekilde belirlenmesi gereklidir. Yüzeye soğurulmuş haldeki oksijenin iyonlaşma düzeyi sıcaklıkla ilişkilidir ve algılayıcının hassasiyetini doğrudan belirlemektedir. Literatürde O_2^- , O^- ve O^{2-} iyonlarının kararlı halde bulunabildiği sıcaklıklar sırasıyla 100, 100-300 ve 900°C olarak verilmektedir. (Yoon ve Choi, 1997). Yine algılayıcının iletkenlik değişimi oksijenin kimyasal yolla soğurulması hızına bağlıdır. Kimyasal yolla soğurulma hızı düşük olduğunda algılayıcı yüzeyin indirgeyici gazlarla teması sonucunda iletkenlik hızla değişmekte ve gaz derişimi tekrar eski düzeyine düştüğünde ise iletkenliğin eski haline dönmesi oksijenin kimyasal soğurulma hızının düşük olması nedeniyle daha yavaş olmaktadır. Diğer yandan oksijenin hızlı bir şekilde kimyasal yolla soğurulduğu yüzeylerde (örneğin yüksek oksijen aktivitesine sahip yüzeyler, ya da yüksek çalışma sıcaklığı) ise algılayıcı yüzeyin hassasiyeti azalmakta ancak tepkime sonrası daha hızlı bir şekilde yüzey eski haline gelmektedir.

Kimyasal yolla soğurulmuş oksijen dışında kristal yapıdaki yüzeyin kimyasal yapısında mevcut bulunan oksijeninde aktivitesi oldukça önemlidir. Kristal yapısında bulunan oksijen atomları kimyasal kararlılığı yüksek olduğundan yüzeye soğurulmuş oksijen molekkülerinden daha az aktiftirler. Ancak kristal oksijenleri lokal elektronların bulunabilirliğini doğrudan belirlediklerinden gaz halindeki oksijenin yüzeye kimyasal yolla soğurulması için gerekli aktif merkezlerin sayısını ya da derişimini doğrudan belirlerler. Örneğin SnO_2 bu konuda literatürde oldukça iyi karakterize edilmiş bir yarı iletkendir. (Skafidas ve arkadaşları, 1994, Kohl, 1989). SnO_2 sistemi için ifade edilen aşağıdaki tepkimelerde BKS "Boş Kristal Sitelerini", OKS ise "Oksijen Kristalin Sitelerini", S ise yüzeydeki boş soğurulma sitelerini ifade etmektedir.



Literatürde yer alan katı hal gaz algılayıcılarında başlıca kullanılan yöntem farklı gazların SnO_2 , TiO_2 gibi destek yüzeyindeki Pt, Pd, Au (Janata, 1990, Ivanovskaya ve arkadaşları, 1997, Vorotyntsev ve arkadaşları, 1996, Yoon ve Choi, 1997, Sermon ve Walton, 1997, Berberich ve arkadaşları, 1996), gibi bir metal tabakasına fiziksel veya kimyasal yolla soğurulması sonucundaki tepkimeyle katı yüzeyde meydana gelen

elektriksel iletkenlikteki değişimin electrod bağlantısı aracılığıyla ölçülmesidir. Bir diğer teknikte katalizör yerine katı elektrolitlerin kullanılmasıdır. Katı elektrolitlerde çalışma prensibi Ca^{+2} , Yb^{+3} gibi katyonlar tarafından dopinglenmiş bir yüzeyde (ZrO) (Moseley, 1997) ölçülecek gazların indirgenmesi sonucunda platin electrodlar üzerinde oluşacak potansiyel farkının ölçülmesi prensibidir. Bu güne kadar geliştirilen katı hal gaz algılayıcılarında karşılaşılan sorunlar iletkenlik, oksitlenme yada indirgenme gibi ikincil parametrelerin kullanılması sonucu farklı emisyon bileşenlerine karşı seçiciliğin az olması (Moseley, 1997) , gaz derişimindeki değişikliklere karşı yavaş tepkime ve düşük hassasiyettir. Gaz derişimindeki değişiklik katalizör yüzeyinde sıcaklık değişimine yol açmakta bu durumda iletkenlik veya potansiyel farkı ölçümlerini olumsuz etkilemektedir (Matsushima ve arkadaşları, 1988). Bir diğer sorunsa, gözenekli yapıdaki katalizör üzerine bağlantısı yapılması gerekli olan electrodların bağlantısındaki teknik sorunlardır. Sonuç olarak katalizörün çalışabileceği sıcaklık sınırlı olmakta ve istenilen hassasiyet ve seçicilik elde edilememektedir (Hikita ve Miyayama, 1994).

Günümüzde gaz algılayıcılarında başlıca iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntemde Pd, N, Ru gibi metaller TiO_2 , Al_2O_3 gibi bir destek yüzeye tutturularak yüzey üzerinde yarı iletken bir ortam oluşturulmakta ve gaz moleküllerinin kimyasal veya fiziksel yolla soğurulması sonucu yüzeyde meydana gelen indirgenme/oksidlenme reaksiyonu sonucu oluşan elektriksel iletkenlik değişimi sinyale dönüştürülerek gaz derişimi ölçülmektedir (Moseley, 1997, Wiemhöfer ve arkadaşları, 1991, McAleer ve arkadaşları, 1985 ve 1988, Honeybourne ve Hill, 1988, Matsushima ve arkadaşları, 1988, Yamaura ve arkadaşları, 1996, Sorita ve Kawano, 1996). İkinci teknikte ise ZrO veya benzeri bir yüzey ile platin anot arasında gazların varlığında meydana gelen elektro kimyasal potansiyel farkı sinyal olarak ölçülmektedir (Wiemhöfer ve arkadaşları, 1991, McAleer ve arkadaşları, 1985). Her iki grupta da algılayıcının tepkime hızı, ve seçicilik temel sorundur. Örneğin Ta_2O_5 ile dopinglenmiş TiO_2 yüzeyinde oksijen gazına karşı tepkime süresi 20 dakika olarak rapor edilirken (Hasegawa ve arkadaşları, 1993), Nb_2O_5 yüzeyinde aynı derişimde O_2 gazına karşı tepkime süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir (Demarne ve arkadaşları, 1993). Seçicilik konusunda yapılan çalışmalarda ise özellikle indirgeme-oksidleme özellikleri bakımından aynı grupta bulunan gazlar için seçicilik

oldukça düşüktür. Örneğin $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ yüzeyinde H_2 , CO , CH_4 ve NH_3 gibi yüzeyi indirgeyici gazlar hemen hemen aynı tepkiyi vermektedir ve bu tür gazlara için yüzey seçici değildir. Benzer şekilde SnO_2 yüzeyinde CH_4 ve H_2O varlığında gazlar arasında seçicilik ölçülememiştir. Özellikle seçicilik konusunda literatürde oldukça yoğun çalışma rapor edilmiş, yüzlerce farklı katalizör yüzeyinde çalışma yapılmıştır (Matsushima ve arkadaşları, 1988). Ancak bu güne kadar bulunabilen bir kaç seçici algılayıcıda ise tepkime hızlarının çok yavaş olduğu belirtilmiştir (Matsushima ve arkadaşları, 1988, Yamaura ve arkadaşları, 1996, Sorita ve Kawano, 1996). Tepkime hızını arttırmak amacıyla katalizör yüzeyinin ısıtılması bir çözüm olarak düşünülmektedir. Ancak yüzeye bir ısıtıcının ilave edilmesi algılayıcının mikro işlemciye dönüştürülmesini zorlaştırdığı için bir dizi çalışmada olabildiğince düşük sıcaklıkta çalışabilen algılayıcıların üretilmesi amaçlanmıştır (Henshaw ve arkadaşları, 1996, Janata, 1990, Hikita ve Miyayama, 1994, Ivanovskaya ve arkadaşları, 1997).

Katalitik gaz algılayıcılarında bir diğer önemli sorunda gözeneki katalizör tabletine uygulanması gerekli olan elektrod bağlantısıdır. Elektrod bağlantı noktasındaki düzensizlikler sonuçların tekrarlanmasında önemli yanılgılara yol açmakta ve özellikle algılayıcının kullanımında zaman içerisinde hassasiyet kaybına yol açmaktadır (McAleer ve arkadaşları, 1988). Bütün bu problemlerin varlığının temel sebebi iletkenlik, kapasitans yada elektrokimyasal potansiyel farkı gibi indirekt özelliklerin ölçüm parametresi olarak kullanılmaya çalışılmasıdır. Algılanacak gaz öncelikle yüzeye soğurulmakta, yüzey ile reaksiyona girmekte ve yüzeyde değişikliğe yol açmaktadır. Reaksiyon esnasında reaksiyon türüne göre ya ısı açığa çıkmakta yada dışarıdan yüzeye ısı aktarımı olmaktadır. Isıl etkinin sistemde sönmelenmesinden önce elektriksel iletkenlik, kapasitans, potansiyel farkı gibi elektriksel özelliklerin sağlıklı bir şekilde ölçülebilmesi olanaksızdır. Diğer yandan elektriksel özelliklerin aynı türdeki indirgeyici-oksitleyici gazlara karşı zaten seçici davranmadığı da göz önüne alınmalıdır.

1.1.3. Magnetizma ve Kimyasal Etkileşimler

Manyetik geçirgenlik yarı iletken malzemelerin oksitlenme/indirgenme özellikleri ve soğurulan gazların yüzeydeki manyetik hareketlerine bağlı bir fiziko-kimyasal özelliktir. Nikel (Ni) yüzeyine oksijenin soğurulması yüzeyin manyetik

momentinde oldukça önemli azalmalar meydana getirmektedir (Passek ve Donath, 1993) ve hatta manyetik olarak ölü bölgeler oluşmaktadır. Yine Ni yüzeylerde manyetik momentin yüzeydeki adsorplanan oksijen ve hidrojen atomlarının yüzeyi kaplama oranı ile aynı oranda değiştiği literatürde yer almaktadır (Abraham ve Hopsel, 1987). Bu nedenle H₂, O₂ ve CO gazlarının nikel ve demir yüzeylerde soğurulma kinetiğinin araştırılmasında manyetik moment değişimlerinin ölçülmesi ayrı bir yere sahiptir (Passek ve Donath, 1993, Eicher ve arkadaşları, 1977, Göpel, 1979, Abraham ve Hopsel, 1987). Manyetizma bir molekülün diğer moleküllere karşı gösterdiği itme-çekme kuvvetlerinden kaynaklanan bir özelliktir. Basit bir ifade ile manyetik geçirgenlik " μ " belirli bir manyetik alanın (H) içerisinde bulunan bir malzemenin sınırında oluşan manyetik endüklenmenin yada manyetik akı şiddetini " B " birbirine bağlayan bir özelliktir.

$$B = \mu H$$

Malzemelerin makroskopik manyetik özellikleri malzemeyi oluşturan atomlardaki elektronların manyetik momentleri ile doğrudan ilişkilidir. Bir atom yörüngesindeki her elektronun manyetik momentini belirleyen iki ana unsur mevcuttur. Birinci unsur çekirdek çevresindeki orbitallerde dönen elektronların yüklerinden kaynaklanır ve elektron (-) yükleri elektriksel bir akım döngüsü yaratırlar. Bu akım döngüsü elektronların dönme eksenini ile aynı yönde bir manyetik moment oluşturmaya neden olur. Diğer unsur ise elektronlarında kendi çevrelerinde bir dönme eksenini oluşturmalarından kaynaklanır. İkincil manyetik moment ise elektronların dönme eksenini yönünde, yukarı yada aşağı yöndedir. Her bir atomda, elektron çiftlerinin orbitallerden kaynaklanan manyetik momentini birbirini dengeliyerek yok olur. Bu elektronların spinlerinden kaynaklanan manyetik moment içinde böyledir. Şayet bir atomun tüm elektron orbitalleri, kabukları ve alt-kabukları elektronlarla doluyorsa orbital ve spinlerden kaynaklanan manyetik momentler tamamem etkilerini kaybederler. Bu tür malzemeler kalcıcı olarak manyetize edilemezler. Malzemeler manyetik özelliklerine göre dia-magnetik, para-magnetik ve ferro magnetik olarak sınıflandırılırlar.

Para-manyetik malzemeler bir şekilde orbital yada spin manyetik momentlerini tamamen dengeliyemeyen malzemelerdir. Bu tür malzemelerde, dıştan bir manyetik alan uygulanmadığı durumlarda, atomların manyetik momentleri oriente değildir ve rastgele bir şekilde dizilirler. Bu tür atomik dipoller serbest bir şekilde dönebilirler ve malzemeye

manyetik alan uygulandığında atomlar birbirlerinden ve birbirlerinin dipol momentlerinden bağımsız bir şekilde manyetik alan boyunca dönerek oriyente olurlar. Paramanyetik malzemeler sadece dışarıdan bir manyetik alan uygulandığında manyetize olan malzemelerdir.

Ferromagnetik malzemeler ise dışarıdan uygulanan manyetik alandan bağımsız bir şekilde kalıcı manyetik moment gösterirler. Geçiş elementlerine özgü bu özellik atomların elektron spinlerinin birbirlerini dengeliyemediği elektron yapılarından kaynaklanırlar ve orbital manyetik momentlerin etkisi oldukça düşüktür. Bu tür malzemelerde atomlar net spin manyetik momentleri bir birlerini dengeliyecek şekilde oriyente olurlar ve bu dizilim dışarıdan uygulanan manyetik alanla değiştirilemez.

1.1.4. Manyetik Geçirgenlik ve Uygulamaları

Manyetik geçirgenlik daha önce gazların katı yüzeylere soğurulması kinetiğinin araştırılması amacıyla ve yüzeydeki aktif katalitik noktaların mutlak sıcaklıklarının ölçülmesinde başarı ile kullanılmış bir tekniktir (Cale ve Merson, 1989 ve 1992, Passek ve Donath, 1993, Cale ve Lawson, 1987). Bu teknikte nikel gibi paramanyetik malzemelerin manyetik moment yoğunluğunun (manyetik moment/hacim) sıcaklıkla olan değişkenliği kullanılır. Uygulama, katalizör örneği üzerinde bir solenoid yardımıyla bir referans manyetik alan oluşturulmakta ve ikinci bir solenoid üzerinde oluşan akım/potansiyel farkı izlenmektedir. İkinci solenoid üzerinde yarı iletken malzemenin manyetik momentinin değişimi sonucunda oluşan akım/potansiyel farkı, öncelikle soğurulan gazların yüzey ile oluşturdukları kompleks yapının manyetik momentine ve yüzeyde meydana gelen tepkime sonrası açığa çıkan veya dışarıdan alınan ısı miktarına yani aktif nokta sıcaklığına bağlıdır. Yani manyetik geçirgenlik ölçümleri sonrasında elde edilen sinyal üzerinde yatışkın ısı koşulları ve yüzeyde soğurulma kinetiği bilgisi vardır. Bu teknikte yatışkın ısı koşul ölçüm sırasında gerekli olmadığından, tepkime hızının oldukça yüksek olması beklenmelidir. Aktif nokta sıcaklığı gazlara göre değişen yani seçici bir özellik olmamasına karşın, manyetik moment tamamen kimyasal yapı ile ilgilidir. Yüzeye soğurulan yabancı atomlar yada yabancı atomları içeren moleküller yüzeyin elektronik yapısını tamamen değiştirmekte, yüzeydeki spinlerin bölünmesini sağlamaktadır (Passek ve Donath, 1993). özellikle geçiş elementlerinden oluşan yüzeylerde boşlukları yüzeye soğurulan oksijen

ile etkileşime girmekte ve yüzeyin manyetik özelliklerini değiştirmektedir (Johnson ve arkadaşları, 1988). Yine yüzeydeki tepkimeler sırasında yüzeyde mevcut bulunan çiftleşmemiş elektronlara sahip serbest radikallerinde yüzeyle etkileşimleri sonucunda yüzeyin manyetik özelliklerini değiştirdiği literatürde yer almaktadır (Lin ve arkadaşları, 1993). BU çalışmada paramanyetik yapıya sahip çeşitli yarı iletken yüzeyler üzerinde O₂ soğurulması ve CO oksidasyonu deneylerinde dışarıdan uygulanan manyetik alanın CO oksidasyon dönüşümünü arttırdığı ve daha fazla O₂ nin yüzeye soğurulduğu belirtilmektedir. Yüzeye soğurulmuş halde bulunan her kimyasal yapının, en fazla manyetik geçirgenlik gösterdiği belirli bir frekans vardır. Referans selonoidine uyarıcı olarak beslenen AC potansiyel farkının farklı frekanslarla uyarılması halinde yüzeyde soğurulmuş halde bulunan farklı moleküller farklı frekanslarda farklı geçirgenlikler göstereceklerinden aynı gaz algılayıcısı ile aynı türde farklı gazların derişimleri ölçülebilir. Bu tekniğe literatürde manyetik geçirgenlik spektroskopisi yada AC manyetik geçirim tekniği adı verilmektedir. Manyetik iletkenlik tekniğinin diğer bir avantajı ise bu teknikte katalizör yüzeyi ile fiziksel bir elektrod temasına gerek duyulmamasıdır. Literatürde yer alan çalışmalarda manyetik geçirgenlik tekniğinin gaz algılayıcıları üzerinde herhangi bir uygulaması yer almamaktadır. Bu projede manyetik geçirgenlik tekniğinin gaz algılayıcılarına bir probe olarak uygulanması sonucunda elektrod gerektirmeyen, yeterli seçiciliğe ve yüksek tepkime hızına sahip gaz algılayıcılarının yapılabirliği sınanmıştır. Model sistem olarak daha önceden egzoz gazlarının, özellikle NO gazının katalitik olarak indirgenmesi amacıyla üzerinde çalışmalar yapılan, yüzey karakterizasyonu ve yüzey tepkimeleri kısmen tanımlanabilmiş NO, CH₄, CO ve O₂ gazlarının varlığında aktif bir katalizör olan Pd/TiO₂ katalizörü (Ozkan ve arkadaşları, 1997-1998, Mitome ve arkadaşları, 1998, Kumthekar ve arkadaşları, 1997) ile egzoz emisyon gazlarının algılanmasında kullanılabilecek bir gaz algılayıcısı üzerinde pilot çalışma gerçekleştirilmiştir.

1.1.5. Yarı İletken Katalizör Altlıkları, Katalizörler ve Manyetik Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan katalizör altlığı TiO₂ (anatase) paramanyetik, yarı iletken bir malzemedir (Tebble ve Craik, 1969). TiO₂ altlık üzerine yerleştirilen Pd ise VIII B grubunda dış orbitali 4d¹⁰ yapısında bir malzemedir. Pd fcc kristal yapısındadır ve bütün

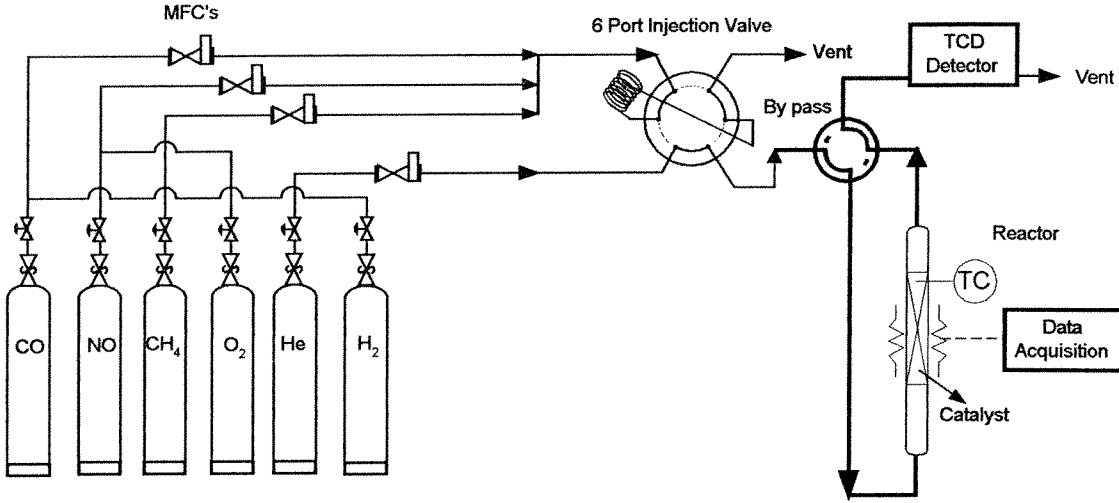
sıcaklıklarda paramanyetik özellikte sahiptir. Yine bu çalışma kapsamında kullanılan bir diğer VIIIIB grup elementi Nikelin dış orbitali yapısı ise $3d^8 4s^2$ şeklindedir. Nikelin 358°C Curie noktasına sahip olması nedeniyle 358°C den düşük sıcaklıklarda ferro manyetik 358°C den yüksek sıcaklıklarda ise paramanyetik bir yapıdadır.

2. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada yarı iletken katı hal gaz algılayıcılarında manyetik geçirgenlik tekniğinin kullanılması amaçlanmış ve bu amaç doğrultusunda farklı deneysel yöntemler kullanılmıştır. Manyetik geçirgenlik tekniğinin uygulanması amacıyla deneysel bir düzenek kurulmuş ve elde edilen sonuçlar DRIFTS (Diffuse reflectance Infra-Red Fourier Transform Spectroscopy) tekniğinin kullanıldığı bir diğer düzenekte alınan yüzey tepkimeleri bilgileriyle yorumlanmaya çalışılmıştır.

2.1. Manyetik Geçirgenlik Ünitesi

Manyetik geçirgenlik tekniği ile, emisyon gazlarının çeşitli yarı iletken katalizörler üzerindeki etkileri akış sistemli sürekli bir diferansiyel reaktör kullanılarak denenmiştir. Bu amaçla oluşturulan akış sistemi ve deneysel düzenek Şekil-1 de gösterilmiştir. Şekil-1 den de görüleceği gibi gaz akış sistemli deneysel düzenek üç ana bölümden oluşmaktadır. Gazların istenilen derişimlerde karışımlarının hazırlanarak sisteme gönderilmesini sağlayan besleme sistemi CO , CH_4 , NO_2 ve O_2 gazlarından oluşmaktadır. Bunların dışında He sisteme taşıyıcı gaz olarak, H_2 ve O_2 ise indirgeyici/oksitleyici gaz olarak kullanılmak üzere sistemde bulunmaktadır. Gazların kütleli akış hızları 4 ayrı dijital kütle akış kontrol cihazı ile ayarlanmaktadır. Gaz karışımları reaktör ünitesine istenilen dinamikte (adım yada darbe) beslenmek üzere iki adet 6—port vana bulunan enjeksiyon ünitesinden geçerek reaktör ünitesine gönderilmektedir. Bu amaçla bir adet 6 portlu vana sisteme adım yada darbe modunda gaz beslemek üzere bağlanmış, diğeri ise reaktörün akış yada by-pass moduna alınabilmesi için düzenlenmiştir. Şekil-1 de 6 portlu vana darbe konumunda gösterilmiştir. Şekil-1 de de gösterildiği gibi 6 portlu vana doldurma konumundayken gaz karışımları 1-500 μL hacimli örnekleme borusunu doldurarak sistemden ayrılmaktayken enjeksiyon konumunda örnekleme borusu içerisindeki hacim kadar gazın taşıyıcı He gazına ilave edilmesiyle reaktör ünitesine beslenmektedir.

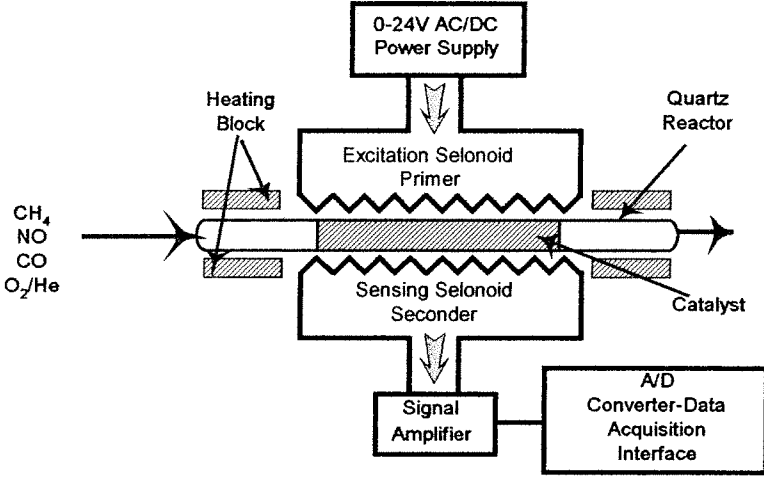


Şekil-1: Deneysel düzenek

Deneylerde kullanılan gaz derişim aralıkları göz önüne alınarak deneylerde 1 , 50 ve 500 μ L hacimlerde önceden kalibre edilmiş örnekleme boruları kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan reaktör sabit yataklı diferansiyel tipte olup 8 mm dış çapında 80mm uzunluğunda pyrex camından imal edilmiştir. Deneyler sırasında 1 g katalizör reaktör içerisine giriş ve çıkış yönleri quartz yünüyle sabitlenerek yerleştirilmiştir.

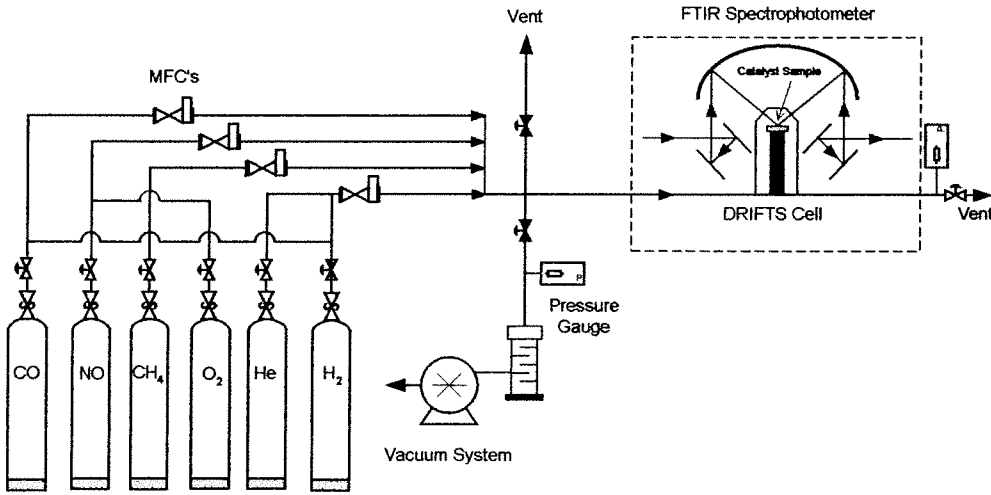
Reaktör ünitesi manyetik geçirgenlik ünitesinin içerisine yerleştirilmiştir. Bu çalışmada piyasada ticari olarak bulunabilen 220VAC/6-12VAC trafonun manyetik çekirdeği 10 mm çapında delinerek elde edilen geçirgenlik ünitesi (ACP) Manyetik geçirgenlik ünitesi olarak deneme amacıyla kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan manyetik geçirgenlik ünitesi Şekil-2 de gösterilmiştir. Deneyler sırasında manyetik geçirgenlik ünitesinin primer selonoidi 24 V AC akımla uyarılmış ve sekonder selonoidden ölçülen voltaj bilgisayar yardımıyla zamana karşı kaydedilmiştir. Reaktör içerisinde istenilen sıcaklığın elde edilmesi amacıyla reaktörün çevresine ısıtıcı dairesel bloklar yerleştirilmiş ve reaktörün dış çeper sıcaklığı K-tipi bir ısı çiftle kontrol edilmiştir. Deneyler sırasında katalizörün etkinliği, katalizör üzerinden gaz geçişinin izlenmesi ve referans bir gaz algılayıcısı olarak kullanılan bir TCD (Thermal Conductivity Detector) algılayıcı reaktör çıkışına yerleştirilmiş ve TCD sinyali manyetik geçirgenlik ünitesinden gelen sinyale eş zamanlı olarak bilgisayar ile kaydedilmiştir. TCD bloğu dış ortam sıcaklığındaki değişimlerden etkilenmeyecek şekilde çevreden ısı olarak izole edilmiş ve sürekli sıcaklığı 30°C olacak şekilde sabit tutulmuştur. TCD için referans gazı olarak saf He gazı kullanılmıştır.



Şekil-2 Manyetik Geçirgenlik Ünitesi

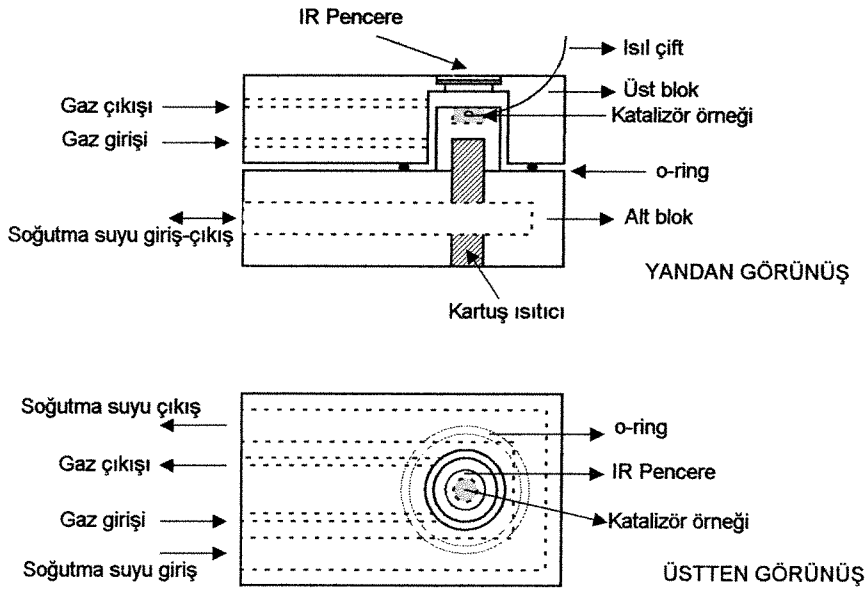
2.2. DRIFTS Test Düzenegi

DRIFTS (Diffuse Reflectance Infra-Red Fourier Transform Spektroskopy) test düzenegi yine Şekil-1 dekine benzer yapıda bir gaz besleme ünitesi ve kontrollü atmosfer yaratılabilen bir DRIFTS in-situ reaksiyon hücresi ve DRIFTS optik aksamından oluşmaktadır (Şekil-3). DRIFTS optik aksamı Harrick Scientific® firmasından temin edilen



Şekil-3 DRIFTS Hücresi ve Akış Sistemi

Praying Mantiss Modelidir. Bu modelde kullanılan dört adet düz, iki parçadan oluşan bir hiperbolik ayna vasıtasıyla %50 oranında diffuse yansıma spektrofotometre dedektörüne gönderilebilmektedir. Çalışmaların bu aşamasında spektrofotometre olarak Bruker Equinox 55 modeli FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. DRIFTS optik aksamı içersine yerleştirilerek test edilecek katalizör yüzeyinin analiz edildiği kontrolü atmosfer yaratılabilen in-situ hücre ise proje ekibince tasarlanmış ve O.D.T.Ü. Kimya Mühendisliği Mekanik Atölyeleri ve O.D.T.Ü. Kosgep bünyesinde bulunan firmaların desteği ile imal edilmiş bir mikro reaktördür. DRIFTS in-situ reaksiyon hücresi 12 mm çapında ZrO pencere ve 50 mg katalizörün yerleştirilebildiği, üzerinden reaktif gazların istenilen hızda geçirilebildiği bir örnek haznesine sahiptir (Şekil-4). Hücre içerisinde bulunan hazneye yerleştirilen katalizör örnekleri hücre üzerinde bulunan elektrikli ısıtıcı ve 1/64" çapındaki mikro ısı çift yardımıyla 20-500°C sıcaklığa ayarlanabilmekte ancak hücrenin dış yüzeyleri yine hücre üzerinde bulunan su soğutma kanalları yardımıyla en fazla 45°C sıcaklığa



Şekil-4. DRIFTS in-situ atmosfer kontrollü reaksiyon hücresi

yükselmektedir. Soğutma sisteminin amacı yüksek sıcaklıklardaki reaksiyon testleri süresince spektrofotometre içerisinde ısınan cisimlerin yaydığı kızıl ötesi radyasyondan kaynaklanan gürültünün önlenmesidir. Sistemde ayrıca mevcut bulunan programlanmış sıcaklık kontrolü vasıtasıyla TPD/TPR DRIFTS deneylerinin gerçekleştirilebilmesi için birde vakum sistemi bulunmaktadır.

2.3. Katalizör Örnekleri ve Reaktifler

Deneyler laboratuvarında hazırlanan Ni/TiO₂ ve Pd/TiO₂ katalizörlerinin okside (Ni²⁺ ve Pd²⁺) ve kısmen indirgenmiş (Ni ve Pd) formları üzerinde gerçekleştirilmiştir. TiO₂ altlığı titanyum iso-propoxid in sol-gel tekniği ile metal pre-kürsörünün sulu çözeltisi ile aşamalı hidrolizi ve çapraz bağlanan hidrolizlenmiş monomerik ünitelerin oluşturduğu jelin 5°C/dk hızında 700°C sıcaklığa kadar ve 700°C da 7 saat oksijenli ortamda bekletilerek kalsinasyonu sonucunda elde edilmiştir. Ni ve Pd yüklemesi ise nikel nitratın (Aldrich®) sulu çözeltisinin veya Pd-asetat (Aldrich®) sulu çözeltisinin istenilen metal yüzdesini sağlayacak derişim ve istenilen çapraz bağlanma yüzdesini sağlayacak miktardaki suyun içerdiği çözeltinin sol-gel hidrolizi esnasında kullanılması ile sağlanmıştır. Üretilen katalizörlerin yüzey alanları BET tekniği ile ölçülmüş ve BET yüzey alanları %2 Pd/TiO₂ için 47 m²/gr, ve 2%Ni/TiO₂ içinse 39 m²/gr olarak ölçülmüştür. X-ışını diffraktometresi ile yapılan analizlerde kalsine edilmiş her iki katalizördede yüzeyde metalik Pd ve Ni yapılarının kristal yapısında bulunduğu, TiO₂ nun ise %99 oranında anatase yapısında olduğu gözlenmiştir. Her iki katalizör örneğide okside formlarında ve 200°C sıcaklık ve %15H₂/He gazı akımında yarım saat süreyle indirgenmeye tabi tutulmuş kısmen indirgenmiş formlarında denenmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

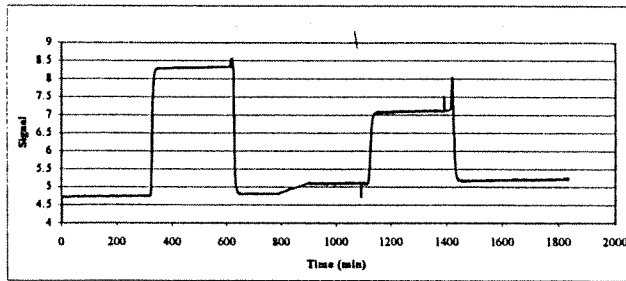
Elde edilen katalizörler oda sıcaklığında O₂, CH₄, CO ve NO gazlarının He gazındaki seyreltik derişimlerinde denenmiş ve reaktör çıkışında TCD (thermal conductivity detector) ve reaktör çevresinde ACP (alternating current magnetic permeameter) tepkileri incelenmiştir. Deneylerde egzoz emisyonlarında ve katalitik konverter girişinde bulunan gazların derişimleri sentetik olarak oluşturulmaya çalışılmış ve aşağıdaki tabloda verilen nominal gaz derişimleri sınanmıştır.

Tablo-1 Test edilen gaz kompozisyonları

Karışım No:	O ₂ /He ppm	CH ₄ /He ppm	CO/He ppm	NO/He ppm
1	4000	45000	850	850
2	7500	86000	1550	1550
3	10500	124000	2150	2150
4	13000	158000	2700	2700

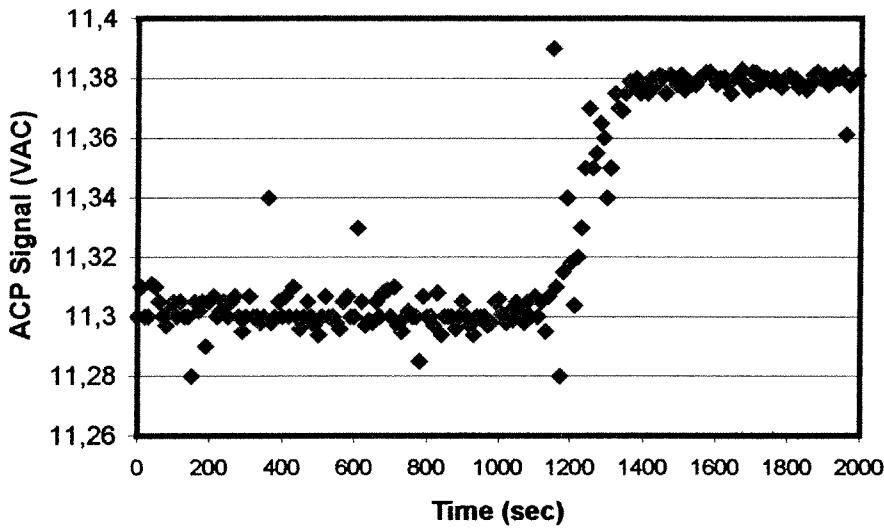
3.1. O₂ Derişiminin Okside ve Kısmen İndirgenmiş Ni/TiO₂ ve Pd/TiO₂ katalizörlerinin Manyetik Geçirgenlikleri Üzerindeki Etkisi

Deneyler %2Pd/TiO₂ ve %2 Ni/TiO₂ katalizörlerinin okside edilmiş ve kısmen indirgenmiş formlarında Tablo-1 de verilen nominal gaz derişimlerinin adımlı olarak (step input) verilmesiyle gerçekleştirilmiş ve 5 dakika süreyle TCD ve ACP tepkileri bilgisayar yardımıyla izlenmiştir. Ancak tepkimenin sadece katalizör yüzeyindeki reaksiyondan kaynaklanan kısmının ölçülmesi gerekliliği dikkate alınarak tepkime önce by-pass modunda gazların reaktöre girmeden doğrudan TCD sensöre gönderilerek istemdeki ölü hacim ve zaman gecikmesi ölçülmüş, eğri altındaki alan saptanmış, ardından yine aynı gaz karışımı doğrudan reaktöre gönderilmiştir. Böylece TCD sinyali ile kıyaslanarak katalizör yüzeyinde soğurulan gazın miktarıda eğri altında kalan alanlardan hesaplanabilmiş, ve katalizör yüzeyinde soğurulma olup olmadığıda test edilebilmiştir. Kısmen indirgenmiş 2%Ni/TiO₂ katalizörü üzerinde 7500 ppm derişimindeki oksijenin TCD ve ACP tepkileri Şekil-4 ve Şekil-5 de verilmiştir.



Şekil-5 Kısmen indirgenmiş 2%Ni/TiO₂ katalizöründe 7500 ppm O₂/He gazının TCD tepki sinyali.

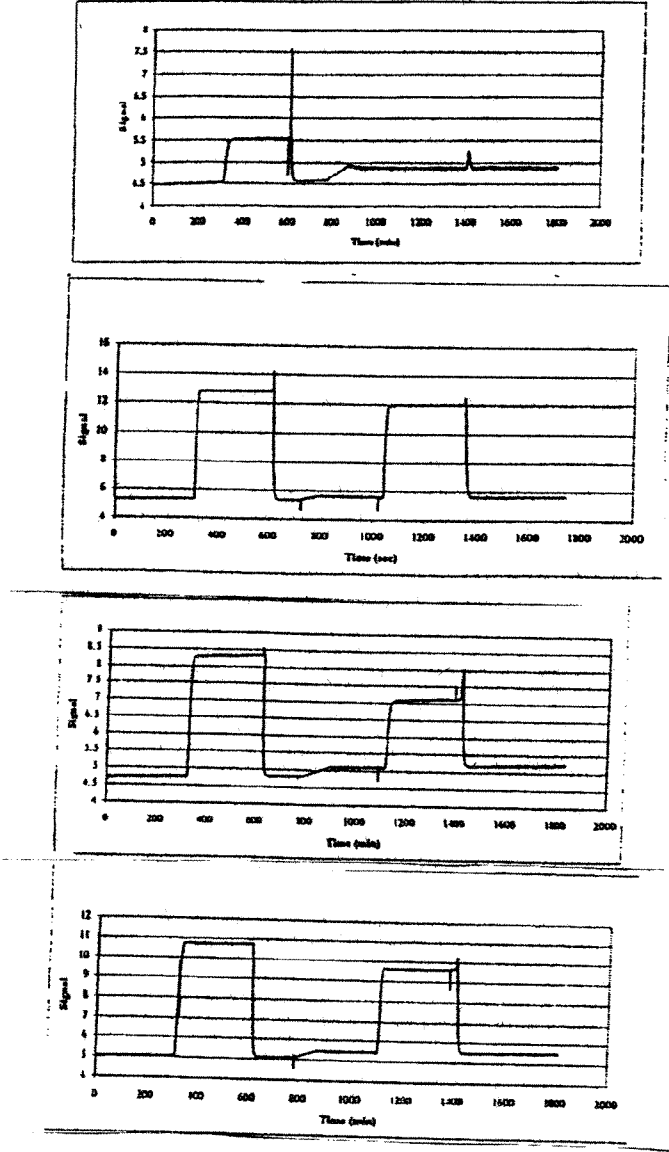
Şekil-5 den de görüleceği gibi TCD sinyalinin by-pass modundaki yüksekliği ve dolayısıyla alanı O₂ nin katalizör yüzeyinden geçişi sonucunda elde edilen alandan daha büyüktür. Yine O₂ gazı kullanılarak gerçekleştirilen 4000, 7500, 10500 ve 13000 ppm derişimlerindeki O₂/He gaz karışımşarı ile yapılan bir dizi deneyde O₂ gazı derişiminin arttırılmasıyla katalizör üzerinden geçen gazların sonucunda O₂ nin yüzeye soğurulmaya devam ettiği, ancak soğurulan gaz miktarının giderek azaladığı gözlenmiştir. Bu deney



Şekil-6 Kismen indirgenmiş 2%Ni/TiO₂ katalizöründe 7500 ppm O₂/He gazının ACP tepki sinyali.

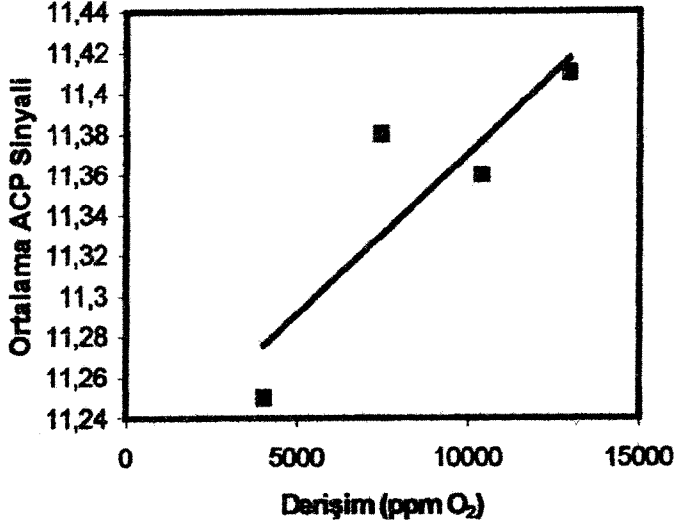
sonuçları Şekil-7 de gösterilmiştir. Yine TCD tepkime sinyalleri izlendiğinde katalizör yüzeyinden geçirilen gaz ortamdan uzaklaştırıldığında reaktör çıkışındaki O₂ derişiminin başlangıç değerine hızla geri döndüğü, ancak eğri altındaki alanlar göz önüne alındığında O₂ nin bir kısmının katalizör yüzeyinde soğurulduğu gözlenmiştir. Buradan O₂ nin kısmen indirgenmiş Ni/TiO₂ katalizöründe tersinir olmayan bir şekilde soğurulduğunu sonucu çıkmaktadır. O₂ nin Ni/TiO₂ yüzeye tersinir olmayan bir şekilde soğurulması kısmen indirgenmiş katalizör yüzeyindeki metalik haldeki Ni⁰ nin O₂ ile reaksiyona girerek Ni²⁺ ya dönüştüğü ayrıca XRD ölçümleriyle de saptanmıştır. Şekil-6 dan da görüleceği gibi ACP sinyalinde By-pass modunda hiç bir değişiklik gözlenmemiştir. Ancak ACP hücresi statik elektrığe ve manyetik alan değişikliğine oldukça yüksek hassasiyet göstermekte ve gürültülü bir sinyal üretmektedir. Bunun yanında 7500 ppm O₂ gazının katalizörden geçişi

geçisi sonucunda sinyaldeki değişim kolaylıkla gözlenebilmektedir. Şekil-5 ve Şekil-6 kıyaslandığında ACP hücresinin tepki hızının TCD sensöründen çok daha yavaş olduğu görülebilir. Yine Şekil-5 den ACP ölçümlerinin gazın katalizör ortamından uzaklaştırıldığı durumdada değişmediği yani yüzeyde meydana gelen değişimin tersinir bir değişim



Şekil-7 Kısmen indirgenmiş Ni/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin O₂ derişimi ile değişimi a) 4000 ppm O₂/He, b)7500 ppm O₂/He, c)10500 ppm O₂/He ve d)13000 ppm O₂/He

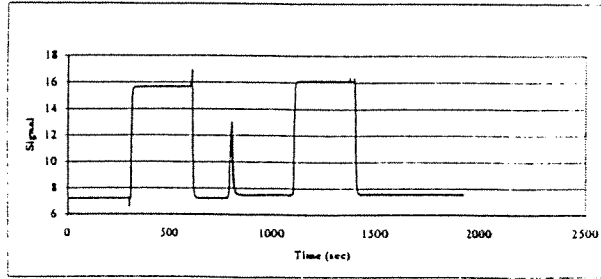
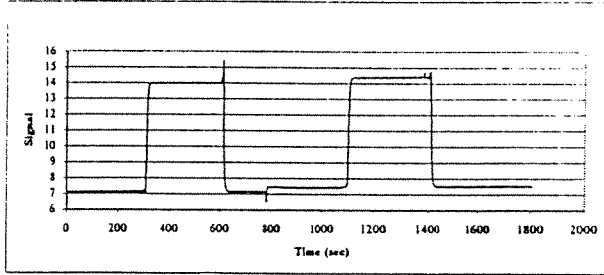
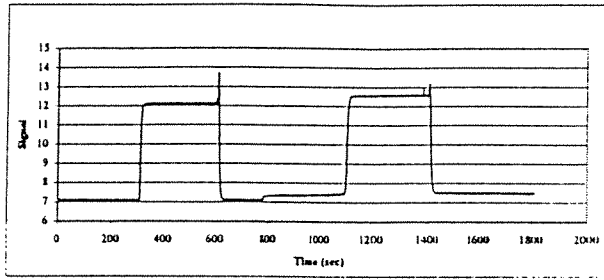
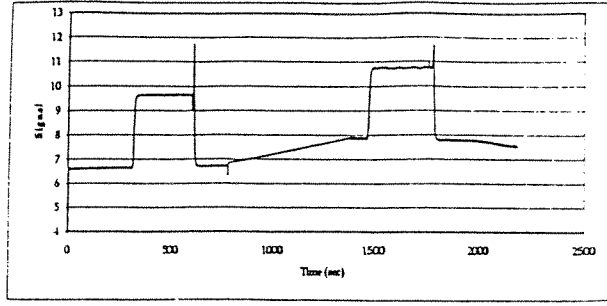
olmadığı gözlenmiştir. O₂ gazı kullanılarak gerçekleştirilen 4000, 7500, 10500 ve 13000 ppm lik O₂/He gazları ile yapılan deneylerde elde edilen ACP sinyalinin ortalama üst noktaları alınarak ACP sinyalinin O₂ derişimiyle değişimi Şekil-8 de gösterilmiştir. Şekil-8 dende görüleceği gibi ortalama ACP sinyali O₂ derişimi ile sürekli artmaktadır.



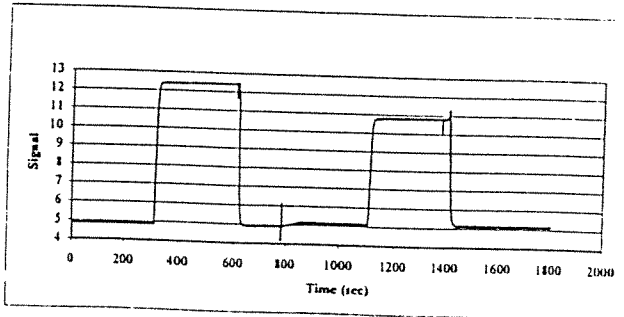
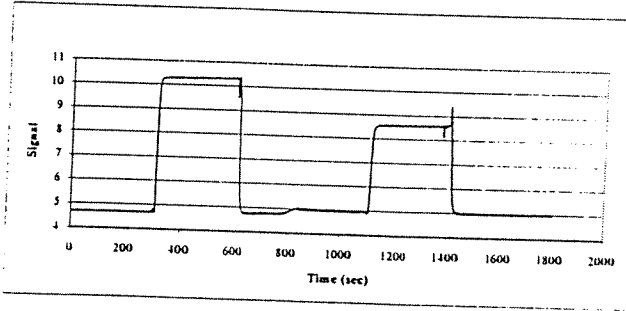
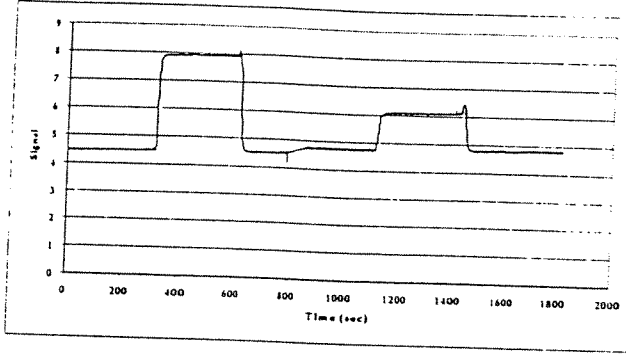
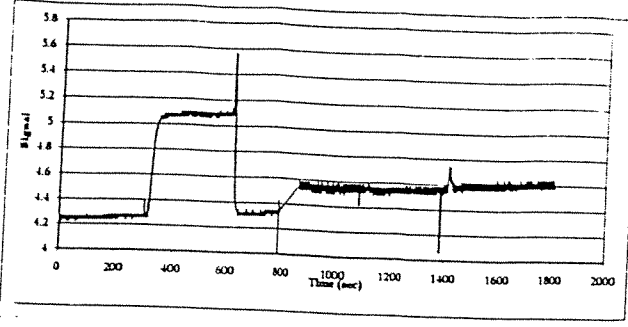
Şekil-8 Kısmen İndirgenmiş Ni/TiO₂ katalizörü üzerinde ortalama ACP sinyalinin O₂ derişimi ile değişimi

Kısmen indirgenmiş Ni/TiO₂ katalizörü ile gerçekleştirilen deneyler ayrıca katalizörün kalsine (oksite) örnekleri ile de tekrarlanmıştır. Şekil-9 da okside edilmiş Ni/TiO₂ katalizörünün 4000, 7500, 10500 ve 13000 ppm oksijen derişimlerinde ölçülen TCD tepkileri gösterilmiştir. Şekil-9 danda görüleceği gibi okside katalizör yüzeyinde O₂ soğurulmamaktadır. Ayrıca okside yüzeye O₂ beslenmesi sonucunda ACP sinyalinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu sonuçlar soğurulma kinetiği açısından Ni/TiO₂ katalizörü için literatürle tamamiyle uyum içerisindedir (Cale, 1984).

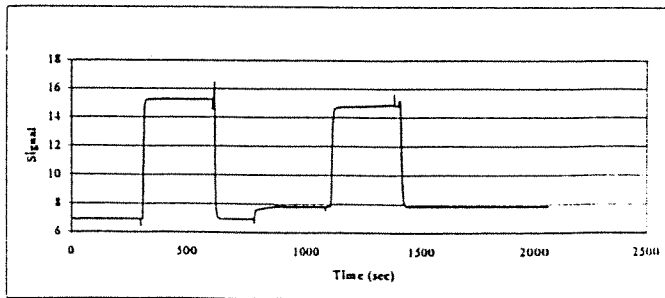
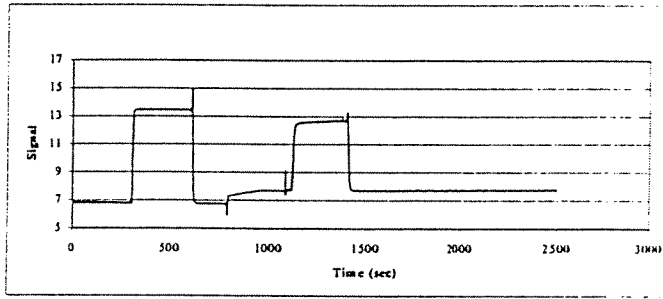
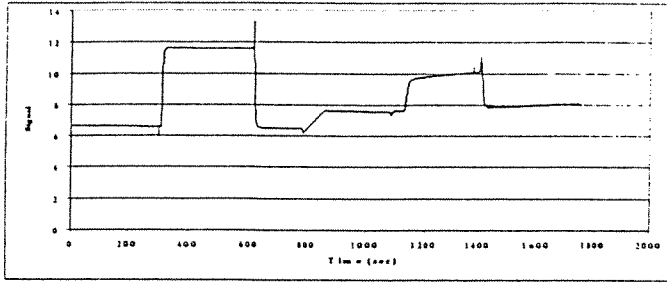
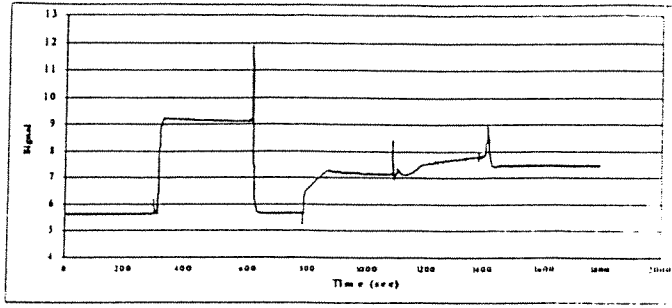
Ni/TiO₂ katalizörleri ile yapılan tüm deneyler ayrıca okside ve kısmen indirgenmiş Pd/TiO₂ katalizörleriyle de aynı O₂ derişimleri test edilerek tekrarlanmıştır. Pd katalizör üzerinde gerçekleştirilen 4000, 7500, 10500 ve 13000 ppm lik oksijen derişimlerinde kısmen indirgenmiş ve okside katalizörlerin her ikisinde de O₂ nin tersinir olmayan bir şekilde soğurulduğu anlaşılmaktadır (Şekil-10 ve Şekil-11).



Şekil-9 Okside edilmiş Ni/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin O₂ derişimi ile değişimi
a) 4000 ppm O₂/He, b)7500 ppm O₂/He, c)10500 ppm O₂/He
ve d)13000 ppm O₂/He

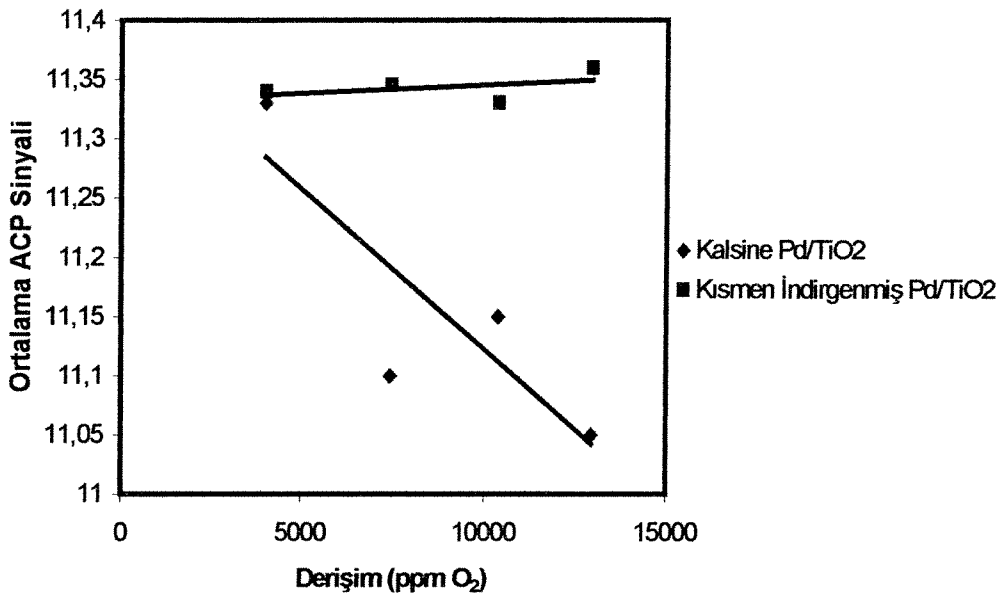


Şekil-10 Kismen indirgenmiş Pd/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin O₂ derişimi ile değişimi a) 4000 ppm O₂/He, b) 7500 ppm O₂/He, c) 10500 ppm O₂/He ve d) 13000 ppm O₂/He



Şekil-11 Kalsine edilmiş Pd/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin O₂ derişimi ile değişimi a) 4000 ppm O₂/He, b)7500 ppm O₂/He, c)10500 ppm O₂/He ve d)13000 ppm O₂/He

Bu noktadan hareketle Pd/TiO₂ nun 700°C sıcaklık altında dahi O₂ ile tamamen oksitlenemeyeceği, yada yüzeyde bulunan O₂ nin mobilitesinin yüksek olduğu sonucu çıkmaktadır. Yine kısmen indirgenmiş Pd katalizör yüzeyinde bir miktar oksitlenmiş Pd bulunduğu anlaşılmaktadır. Literatürde bu konuda yayınlanan XPS çalışmalarında tamamen kalsine edilmeye çalışılan Pd/TiO₂ katalizörünün %52 oranında oksitlenebildiği ve daha sonra yapılan kısmi indirgeme işleminin sonucunda katalizör yüzeyinde %45 oranında okside Pd bulunduğu rapor edilmiştir (Ozkan ve arkadaşları, 1998, Kumthekar ve arkadaşları, 1997). Bu sonuçlar TCD sonuçlarıyla tamamen uyum içerisindedir. Aynı katalizörle yapılan ACP ölçümlerinde ise kısmen indirgenmiş Pd/TiO₂ katalizöründe ACP sinyalinin O₂ derişimi ile fazla değişmediği, ancak okside katalizör yüzeyinde ACP sinyalinin O₂ derişimi ile azaldığı gözlemlenmiştir (Şekil-12).



Şekil-12 Kısmen indirgenmiş ve okside Pd/TiO₂ katalizör örneklerinde ACP sinyalinin O₂ derişimi ile değişimi.

Bu noktadan hareketle oksitlenmiş yüzeyde bulunan metalik Pd kristalitlerinin kısmen indirgenmiş katalizör yüzeyindekilerden daha farklı O₂ mobilitesi ve/veya aktivitesi olduğu düşünülmektedir. Bu konuda birkaç değişik mekanizma ileri sürülebilmektedir. Bu mekanizmalardan en uygunu kısmen indirgeme reaksiyonu sırasında oluşan metalik Pd kristalitlerinin ergime noktasının indirgeme sıcaklığından daha az olması durumunda

metalik Pd kristalitlerinin yüzey gerilimi etkisi ile birleşerek etkin yüzey/kristalit hacmi (dispersion) oranının azalması olarak özetlenebilir. Bu mekanizmaya göre düşük sıcaklıklarda kısmen indirgenmiş katalizörün yüzeyindeki metalik Pd aktivitesi çok düşük olabilmektedir. Aktivitenin arttırılabilmesi için Pd kristalitlerinin ergime noktasından daha yüksek reaksiyon sıcaklığına ihtiyaç duyulmaktadır. Sıcaklığın etkisiyle Pd kristalitleri yüzeye yayılmakta ve etkin yüzey alanı artarak katalizör etkinliği yükselmektedir (Rolling Carpet Mechanism).

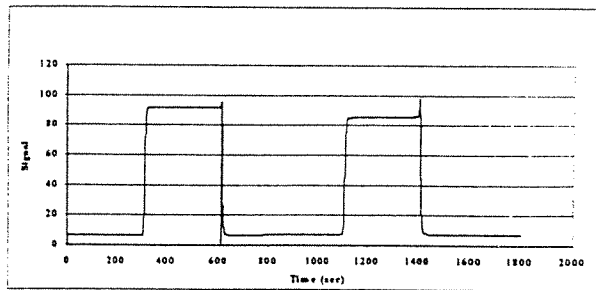
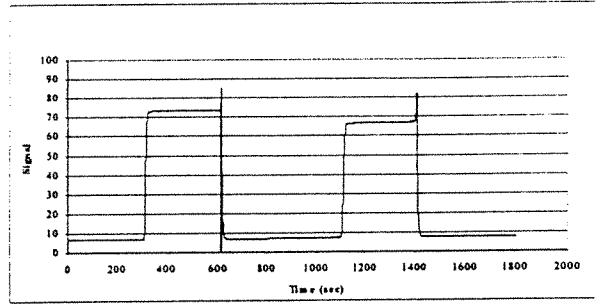
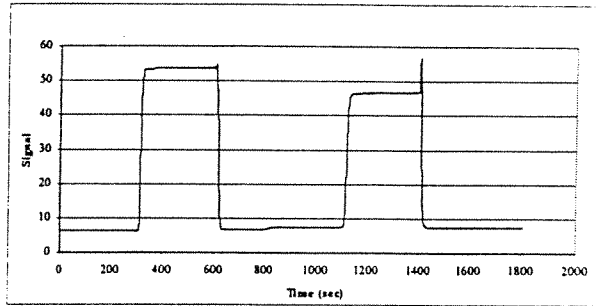
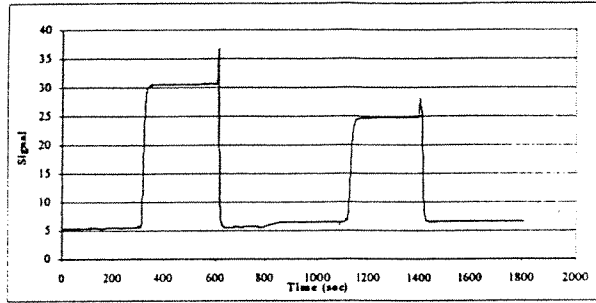
3.2. CH₄ Derişiminin Okside ve Kısmen İndirgenmiş Ni/TiO₂ ve Pd/TiO₂ katalizörlerinin Manyetik Geçirgenlikleri Üzerindeki Etkisi

Metan (CH₄) derişiminin Ni/TiO₂ ve Pd/TiO₂ katalizörleri üzerindeki soğurulma özellikleri etkisi 45088 ppm, 86285 ppm, 124075 ppm ve 158860 ppm CH₄/He derişimlerinde kısmen indirgenmiş ve kalsine edilmiş 2%Ni/TiO₂ katalizör örnekleri üzerinde denenmiştir (Şekil-13, Şekil-14). Kısmen indirgenmiş Ni/TiO₂ örneklerinde CH₄ gazı 45088 ppm derişimde gerçekleştirilen ilk enjeksiyondan başlayarak soğurulmuş, ve yüzeyde tutunan CH₄ enjeksiyon işlemi sonrasında desorplanmamıştır. Şekil-15 de gösterilen kısmen indirgenmiş 2%Ni/TiO₂ örneklerinde ise CH₄ gazı soğurulmamış ve by-pass konumu ile aynı alanlar gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara göre deneylerin gerçekleştirildiği 25°C sıcaklıkta CH₄ gazı metalik (indirgenmiş) Ni kristalitlerinde fiziksel yolla tersinir olmayan bir şekilde soğurulmuş, kalsine edilmiş Ni/TiO₂ örnekleri üzerinde ise metalik Ni kristalitleri hemen hemen hiç bulunmadığından soğurulma işlemi gerçekleşmemiştir. Farklı CH₄ derişimlerinde gerçekleştirilen bu deneylerde ACP sinyalinde herhangi bir değişiklik gözlenmemiştir. Nikel kristalitlerinin ferromanyetik yapıda oldukları ve Curie noktasına sahip olması nedeniyle ancak 358°C den yüksek sıcaklıklarda paramanyetik yapıya kavuştuğu bilinmektedir. Ancak CH₄ ile 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde asıl önemli husus CH₄ ile okside olmuş Ni kristalitlerinin indirgenme tepkimesinin 25°C sıcaklıkta gerçekleşmediği, dolayısı ile CH₄ gazının sadece fiziksel olarak metalik Ni kristalitleri üzerinde soğurulduğu ve manyetik geçirgenliğinde bir değişiklik meydana getirmediğidir. Literatürde Ni içeren katalizörlerin düşük sıcaklıkta hidrokarbon aktivitesine ilişkin bir çalışma bulunamamıştır. Bir diğer önemli hususta O₂ aktivitesinin 25°C sıcaklıkta kısmen indirgenmiş Ni/TiO₂ katalizörü üzerindeki oksidasyon etkisinin tersi

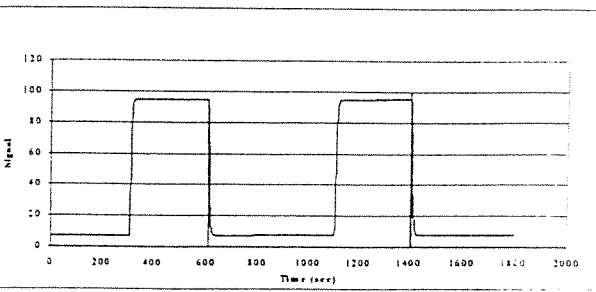
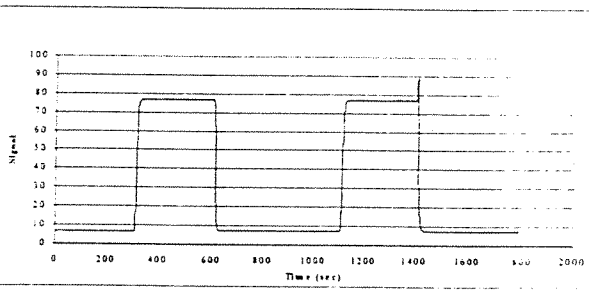
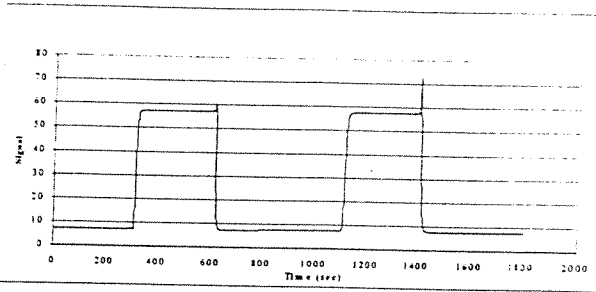
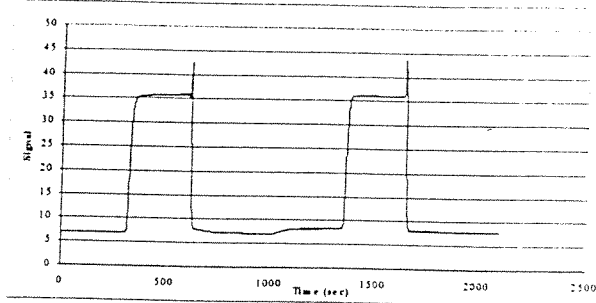
indirgeyici tepkime göstermesi gerekli olan metanın 25°C sıcaklıktaki indirgeme aktivitesinin oksijenin yükseltgeyici aktivitesinden düşük olmasıdır.

CH₄ gazının 2%Pd/TiO₂ katalizörleri üzerindeki soğurulma özellikleri ve katalizör örneklerinin manyetik geçirgenliği üzerindeki etkileri yine aynı derişimlerde; 45088 ppm, 86285 ppm, 124075 ppm ve 158860 ppm CH₄/He kısmen indirgenmiş 2%Ni/TiO₂ ve kalsine katalizör örnekleri üzerinde denenmiştir (Şekil-15, Şekil-16). Şekil-15 dende görüleceği 45088 ppm CH₄ derişiminden başlayarak kısmen indirgenmiş Pd/TiO₂ örneklerinde CH₄ gazı tamamen ve tersinir olmayan bir şekilde soğurulmuş ve hemen hemen hiç desorpsiyon gözlenmemiştir. Kalsine edilmiş örneklerde ise CH₄ gazının 45088ppm derişiminde neredeyse tamamı soğurulmuş ancak artan derişimlerde CH₄ adsorpsiyonu kısmen gerçekleşebilmiştir. Buradan CH₄ adsorpsiyonunun metalik Pd kristalitleri üzerinde soğurulduğu sonucu çıkmaktadır. Bir diğer önemli nokta ise kısmen indirgenmiş örneklerde gözlemlenen ve özellikle 45088 ppm ve 86285 ppm derişimlerdeki enjeksiyonları izleyen sürelerde TCD sinyalinin oldukça gürültülü ve düzensiz bir duruma gelmesidir. TCD algılayıcısı seçici olmadığından tepkime ürünlerinin TCD sinyali ile izlenmesi olanaksız olmakla birlikte; soğurulan CH₄ gazının en azından bir kısmının yüzeyde oksitlenerek CO₂, CO ve H₂O gibi ürünlere dönüşmesidir. Tepkime sıcaklığının 25°C olduğu göz önüne alınırsa özellikle suyun sistemden kolay kolay desorplanarak uzaklaşmasının güç olduğu ve TCD sinyalini bozduğu düşünülebilir. CH₄ gazının 2%Pd/TiO₂ katalizör örneklerinin manyetik geçirgenliği üzerindeki etkileri yine aynı derişimlerde; 45088 ppm, 86285 ppm, 124075 ppm ve 158860 ppm CH₄/He kısmen indirgenmiş ve kalsine Pd/TiO₂ katalizör örnekleri üzerinde denenmiştir (Şekil-17). Kısmen indirgenmiş ve kalsine Pd/TiO₂ katalizör örneklerinin manyetik geçirgenliği metan derişimi ile ters orantılı olarak sonuçlanmıştır. CH₄ gazının seçici olarak metalik Pd⁰ kristalitleri üzerinde kimyasal yolla soğurulduğu ve literatürdede yer aldığı gibi Pd/TiO₂ katalizörün uygulanan kalsinasyon/kısmen indirgeme sıcaklık koşulları altında hiç bir zaman %100 kalsine edilemeyeceği düşünüldüğünde CH₄ gazının etkisinin tersinir bir şekilde Pd⁰ ↔ Pd²⁺ tepkimesini gerçekleştirdiği ve yüzeydeki Pd/PdO kristalitlerinin dinamik bir şekilde yer değiştirdiği, CH₄ gazının O₂ alışverişine neden olduğu sonucu bir kez daha gözlenmektedir. CH₄ gazının Pd⁰ kristalitlerine soğurulması ve oksidasyonu (CH₄+Pd⁰ → CO+CO₂+H₂O+Pd²⁺) sonucunda katalizörün manyetik geçirgenliği azalmakta

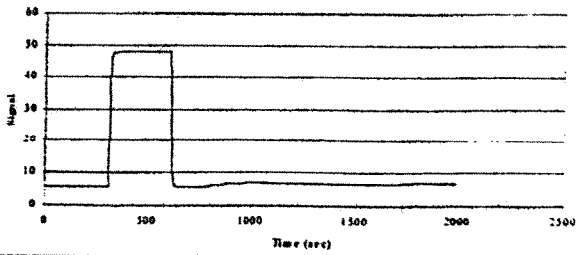
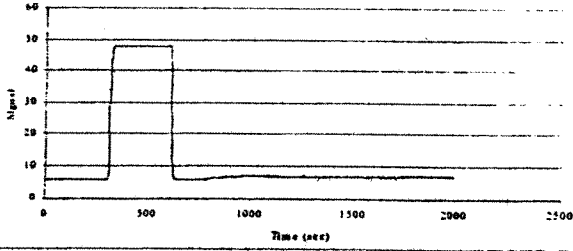
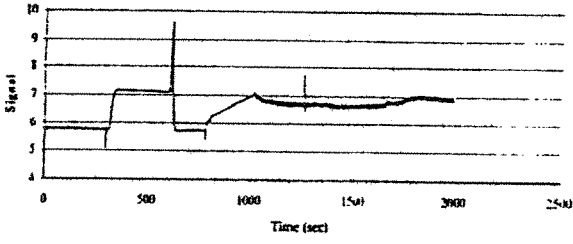
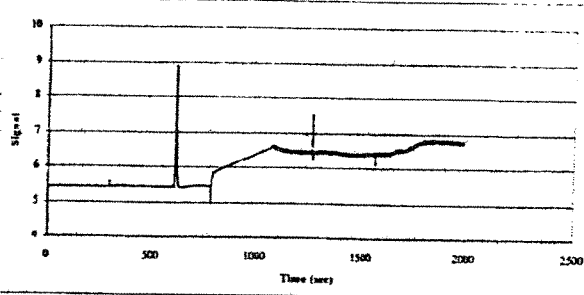
(Pd° → Pd²⁺) ve CH₄ adsorpsiyonu için yeterli Pd° kristalitleri aynı anda kısmen indirgenmiş ve kalsine katalizör örneklerinde mevcut bulunmaktadır. CH₄ derişiminin azalması yada CH₄ gazının sistemden uzaklaştırılması sonucunda Pd²⁺ kristalitleri O₂ alışverişini yaparak (Pd²⁺→Pd°) yüzey tekrar eski durumuna gelmektedir. O₂ değişiminde yer alan O₂ nin TiO₂ altlık yada PdO kristalitleri kaynaklı olup olmadığı ise bu aşamada anlaşılammıştır. Manyetik geçirgenliğin O₂ derişimi ile kalsine edilmiş Pd/TiO₂ katalizör örneklerde benzeri sonuçlar elde edilmişti ancak kısmen indirgenmiş Pd/TiO₂ örneklerinin manyetik geçirgenliğinin O₂ derişimi ile dikkate değer bir oranda değişmediği gözlenmişti (Şekil-12). Bu sonuçlar ilk bakışta çelişkili gibi görünsede kısmen indirgenmiş Pd/TiO₂ katalizörü üzerinde soğurulan O₂ gazının 25°C sıcaklıktaki oksitleyici aktivitesinin CH₄ gazının indirgeme aktivitesinden düşük olabileceği düşünülebilir. Bir diğer olasılık ise kısmen indirgenmiş katalizör üzerine gaz fazından soğurulan O₂ gazının, okside Pd⁺² kristalitlerinde bulunan O²⁻/O⁻ iyonlarının aktivitesinden daha düşük olabileceği yada farklı yapıda oksijen aktivitelerine sahip farklı aktif siteler bulunabileceğidir. Bu durumda kristal yapısındaki oksijenin soğurulan oksijeninden daha az aktif olduğu düşünülebilir. Ancak kristal kapısındaki oksijenin lokal elektronların bulunabilirliğini doğrudan belirleme özellikleri bulunduğundan gaz halindeki oksijenin yüzeye kimyasal yolla soğurulması ve yüzeyde iyonlaşması için gerekli aktif merkezlerin sayısını yada derişimini doğrudan belirledikleri düşünölmektedir. Bu konuda literatürde yer alan SnO₂ sistemi için de aynı gözlemler yayınlanmıştır (Skafidas ve arkadaşları, 1994, Kohl, 1989).



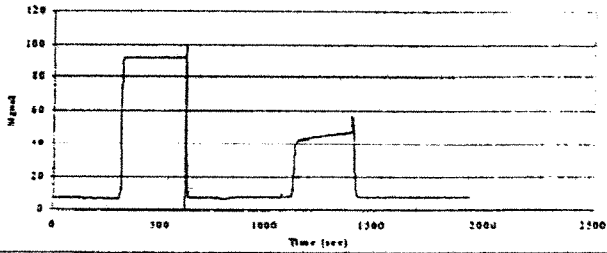
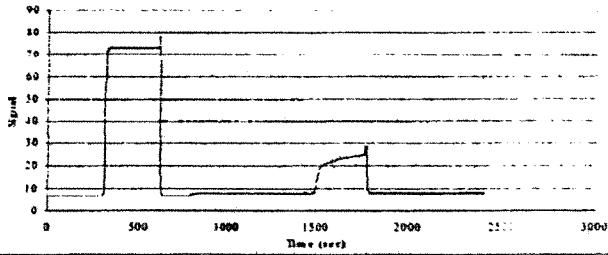
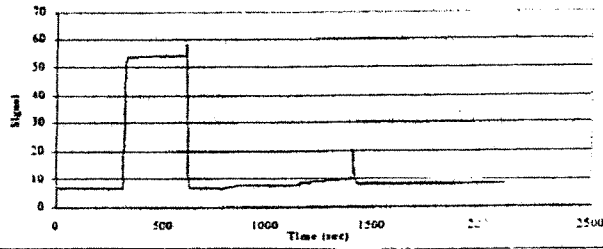
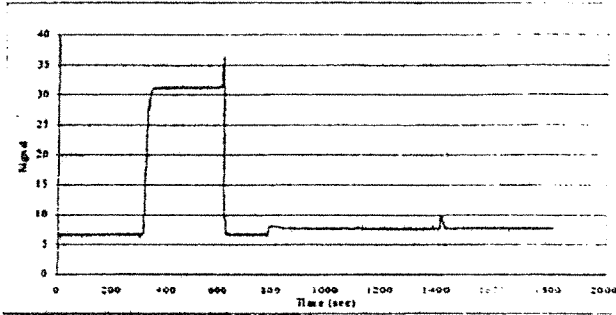
Şekil-13 Kısmen indirgenmiş Ni/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CH₄ derişimi ile değişimi a) 45088 ppm CH₄/He, b) 86285 ppm CH₄/He, c) 124075 ppm CH₄/He ve d) 158860 ppm CH₄/He



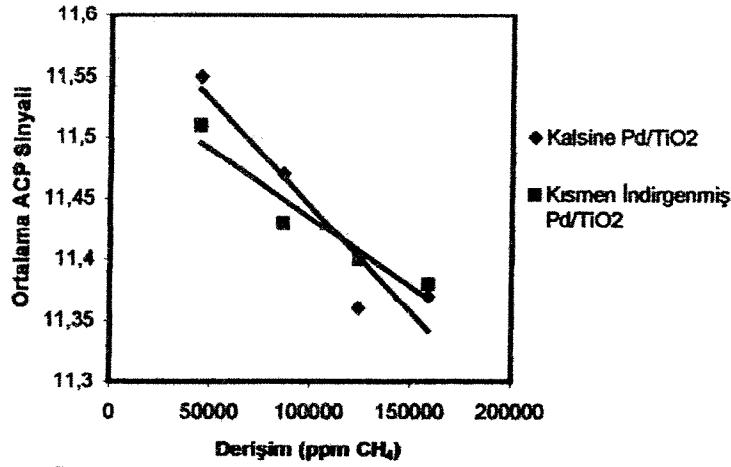
Şekil-14 Kalsine edilmiş Ni/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CH₄ derişimi ile değişimi a) 45088 ppm CH₄/He, b) 86285 ppm CH₄/He, c) 124075 ppm CH₄/He ve d) 158860 ppm CH₄/He



Şekil-15 Kısmen indirgenmiş Pd/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CH₄ derişimi ile değişimi a) 45088 ppm CH₄/He, b) 86285 ppm CH₄/He, c) 124075 ppm CH₄/He ve d) 158860 ppm CH₄/He



Şekil-16 Kalsine edilmiş Pd/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CH₄ derişimi ile değişimi a) 45088 ppm CH₄/He, b) 86285 ppm CH₄/He, c) 124075 ppm CH₄/He ve d) 158860 ppm CH₄/He



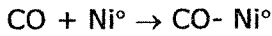
Şekil-17 Kismen indirgenmiş ve okside Pd/TiO₂ katalizör örneklerinde ACP sinyalinin CH₄ derişimi ile değişimi.

3.3. CO Derişiminin Okside ve Kismen İndirgenmiş Ni/TiO₂ ve Pd/TiO₂ katalizörlerinin Manyetik Geçirgenlikleri Üzerindeki Etkisi

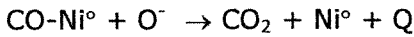
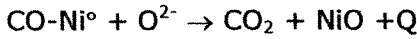
Kismen indirgenmiş 2%Ni/TiO₂ yüzeyinde 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen 848 ppm, 1563 ppm, 2175 ppm ve 2704 ppm derişimlerdeki CO/He gaz enjeksiyonlarının sonucunda eşde edilen TCD sinyali Şekil-18 de gösterilmiştir. Şekildende görüleceği gibi kısmen indirgenmiş Ni yüzeyinde CO gazının neredeyse tamamı soğurulmakta ancak TCD sinyali CO gazının uzaklaştırılmasında sonra eski seviyesine dönmemektedir. Bu durumda CO gazının kısmen indirgenmiş Ni yüzeye tersinir olmayan bir şekilde kimyasal yolla soğurulduğu düşünülebilir. Kismen indirgenmiş Ni/TiO₂ katalizöründe gözlenen bir diğer önemli bulgu ise özellikle düşük CO derişimlerinde gözlemlenen ve kendiliğinden başlayan salınımlardır. Daha önce CH₄ gazının Pd/TiO₂ sistemi üzerinde serbest salınımlar meydana getirdiği literatürde yayınlanmıştır (Ozkan ve arkadaşları, 1998). Bu salınımların yüzeye kimyasal yolla soğurulan CO gazının yüzeydeki egzotermik oksidasyonu sonucunda yüzeydeki Ni⁰/Ni²⁺ dengesini değiştirdiği ve bu denge değişimi ile birlikte yüzeyde bulunan ve CO gazının doğrudan soğurulduğu Ni⁰ aktif merkezlerinin sayılarının azaldığı ancak oksidasyon tepkimesinin yavaşlaması sonucunda katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin sıcaklıklarının düşerek tekrar eski Ni⁰/Ni²⁺ dengesine döndüğü düşünülmektedir. Bu bulgular literatürle tamamiyle uyum içindedir. Bu bulguları

destekliyen bir diğer unsurda Şekil-19 da gösterilen CO gazının kalsine edilmiş 2%Ni/TiO₂ yüzeyinde 25°C sıcaklıkta 848 ppm, 1563 ppm, 2175 ppm ve 2704 ppm derişimlerindeki CO/He gaz enjeksiyonlarının sonucunda elde edilen bulgulardır. Şekildende görüleceği gibi CO gazı kalsine edilmiş Ni yzeyinde çok daha az miktarda ve tersinir bir şekilde soğurulmaktadır. Yani Ni²⁺ aktif sitelerinde CO tersinir ve fiziksel yolla soğurulurken Ni⁰ aktif sitelerinde CO kimyasal yolla soğurulmakta ve yüzeye transfer olan O²⁻ ve O⁻ iyonlarıyla tepkimeye girerek egzotermik oksidasyon tepkimesini gerçekleştirmektedir. O²⁻ ve O⁻ iyonlarının yüzeyden kaynaklandığı düşünölmekle beraber potansiyel O²⁻ ve O⁻ kaynaklarının Ni²⁺ kristalitleri ve TiO₂ altlık yüzeyi olduğu göz önüne alınmalıdır. Bu durumda salınımların gerçekleşmesini sağlayan mekanizma tekrar gözden geçirildiğinde salınımları oluşturan evrelerin aşığıdaki şekilde gerçekleşebileceği düşünölmüştür.

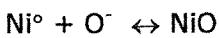
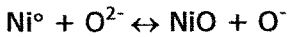
1- CO gazının Ni⁰ aktif sitelerine soğurulması



2- Aktif sitelere soğurulan CO gazının komşu aktif sitelerde bulunan O₂⁻ ve O⁻ iyonları tarafından oksidasyonu



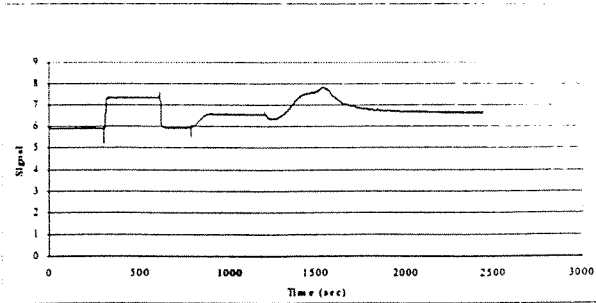
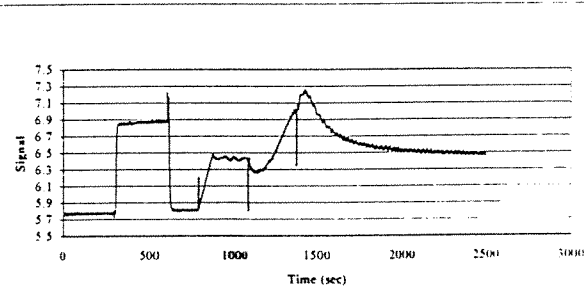
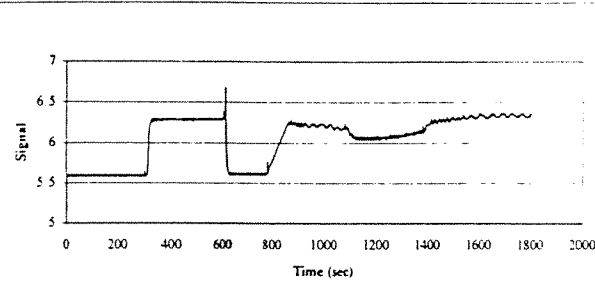
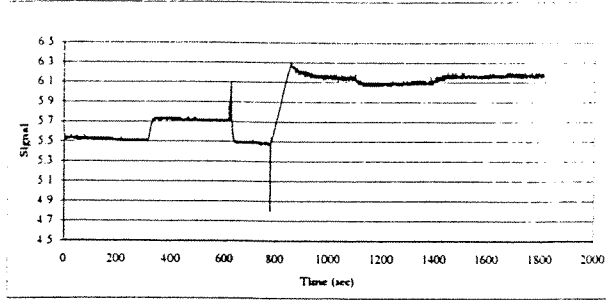
3- Isı etkisi ile Ni⁰ merkezlerinin oksidasyonu ve CO adsorpsiyonu için gerekli aktif sitelerin dengelenmesi



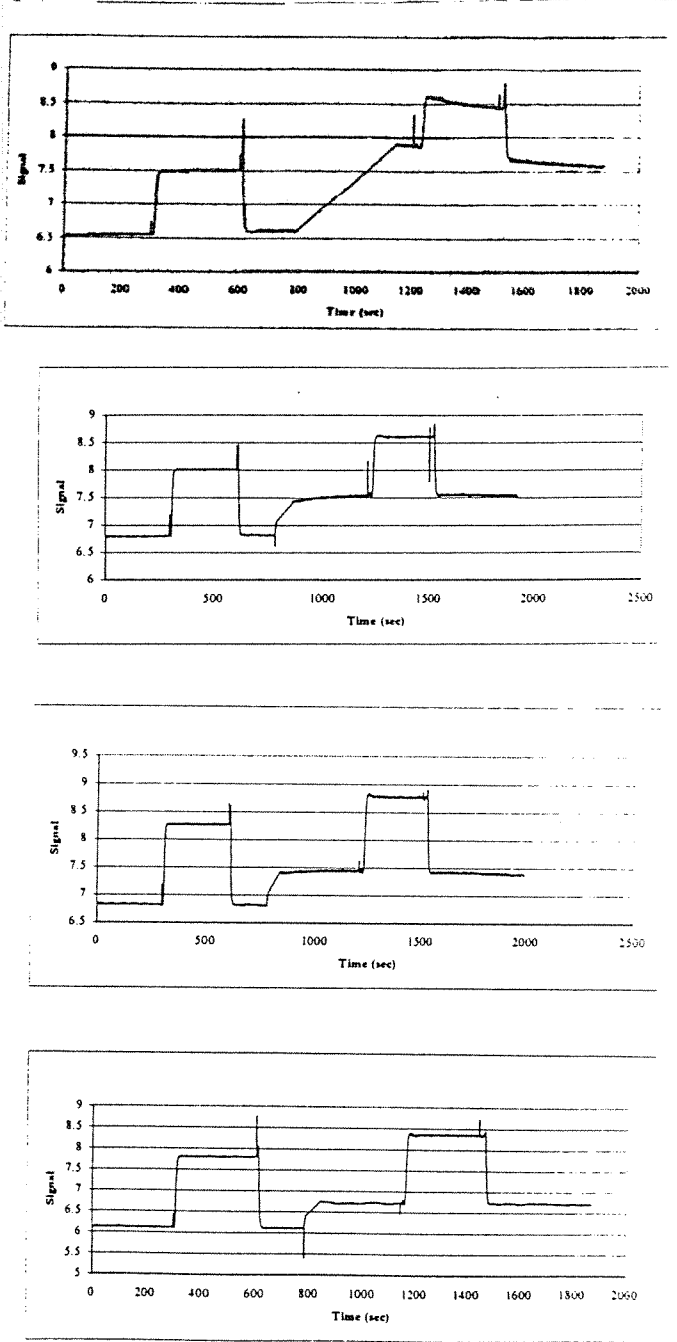
2%Ni/TiO₂ katalizörünün değişen CO gazı derişimlerindeki manyetik geçirgenlik testleri sonuçları ise Şekil-20 de gösterilmiştir. Şekildende görüleceği gibi CO gazının sadece Ni⁰ aktif sitelerinde kimyasal yolla soğurulması sonucunda kısmen indirgenmiş yüzeyin manyetik geçirgenliği CO derişiminin artmasıyla hafifçe artmış, kalsine edilmiş Ni/TiO₂ katalizörünün manyetik geçirgenliğinde ise dikkate değer bir artış gözlenmemiştir. Bu noktadan hareketle CO gazının Ni⁰ aktif sitelerini yükseltgediği sonucu çıkmaktadır.

Benzeri şekilde CO gazının kısmen indirgenmiş 2%Pd/TiO₂ yüzeyinde 25°C sıcaklıkta 848 ppm, 1563 ppm, 2175 ppm ve 2704 ppm derişimlerindeki CO/He gazına tepkisi Şekil-21 de gösterilmiştir. Kısmen indirgenmiş 2%Pd/TiO₂ katalizöründede Ni katalizöre benzer bulgular saptanmıştır. Ancak kısmen indirgenmiş 2%Pd/TiO₂

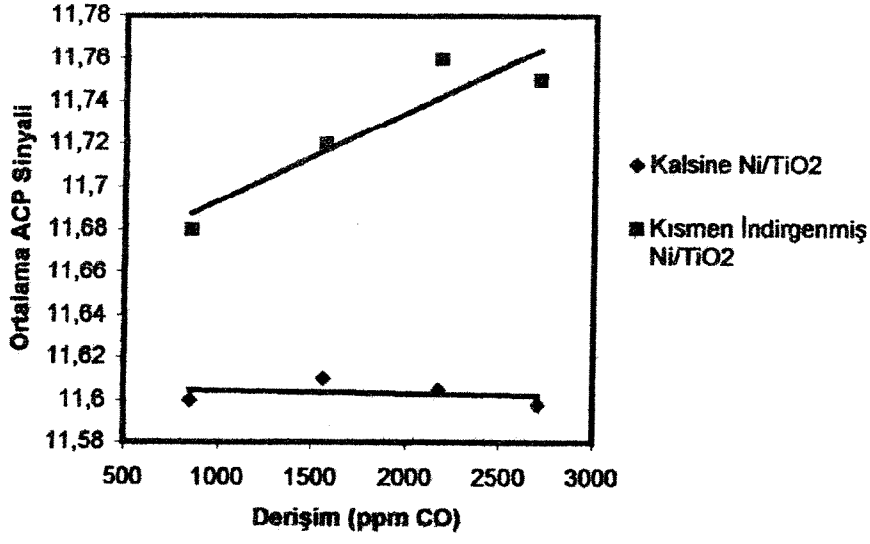
katalizöründe osilasyonlar Ni/TiO₂ katalizöre kıyaslandığında farklı periyodda, daha yavaş gerçekleşmiştir. Osilasyon periyodlarının katalizörle değişimi osilasyonların sistemin kimyasından kaynaklandığı bulgusunu daha da güçlendirmektedir. Şekil 21 ve 22 dende görülebileceği gibi Pd/TiO₂ katalizöründe CO gazı tersinir olmayan kimyasal yolla soğurulmuş ve CO gazının sistemden uzaklaştırılmasından sonra TCD sinyali eski seviyesine düşmemiştir. Kalsine edilmiş Pd/TiO₂ örneğinde ise kısmen indirgenmiş Pd/TiO₂ katalizörüne kıyasla daha az miktarda CO soğurulmuş ancak bu miktar kalsine edilmiş Ni/TiO₂ katalizörü ile kıyaslandığında, kalsine edilmiş Pd katalizörün CO gazını soğurma özelliğinin çok daha aktif olduğu görülmüştür. Pd/Pd²⁺ sisteminin düşük sıcaklıklarda çok daha dinamik bir sistem olduğu ve kalsinasyon yada indirgeme işlemi ile %100 PdO yada %100 Pd⁰ katalizör üretmenin mümkün olmadığı literatürde yer almaktadır (Ozkan ve arkadaşları, 1998). Kalsine edilmiş Pd/TiO₂ ve kısmen indirgenmiş Pd/TiO₂ örneklerinde farklı CO derişimlerinde gerçekleştirilen manyetik geçirgenlik testlerinde ise CO derişiminin artmasıyla ACP sinyali her iki örnekte de artmıştır. Bu sonuca göre CO Pd/Pd²⁺ yüzeyine soğurulmakta ve yüzeyde meydana gelen oksidasyon tepkimesi sonucunda Pd/Pd²⁺ dengesi Pd²⁺ → Pd⁰ yönünde değişerek katalizör örneklerinin manyetik geçirgenliği artmaktadır. Bir diğer önemli sonuçta Pd katalizörün Nikel katalizörle aktivite farklılığıdır. 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen bu deneylerde Pd katalizörün kalsine edilmiş ve kısmen indirgenmiş örneklerinin Ni katalizörden çok daha aktif olduğudur ve Ni katalizörün Pd katalizöre göre çok daha kararlı indirgenme/yükseltgenme özelliğine sahip olduğudur. Nikel katalizör 200°C daki kısmen indirgeme işleminde Pd katalizöre kıyasla çok daha fazla indirgenmekte ve oluşan Ni⁰/Ni²⁺ oranı Pd⁰/Pd²⁺ oranından daha büyüktür. Kısmen indirgenmiş ve kalsine Pd/TiO₂ katalizörler örnekleriyle farklı CO derişimleri kullanılarak gerçekleştirilen manyetik geçirgenlik ölçümlerinin sonuçları Şekil-23 de verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi artan CO derişimleri ile kalsine edilmiş ve kısmen indirgenmiş örneklerde yüzeyin indirgenmesi sonucunda manyetik geçirgenlikteki artış kalsine edilmiş Ni/TiO₂ katalizörle kıyaslandığında daha az gerçekleşmektedir ki bu da Pd⁰/Pd²⁺ oranının kısmen indirgenmiş ve kalsine edilmiş yüzeylerde birbirine çok yakın olduğu görüşünü desteklemekte, diğer yandan Pd sisteminin düşük sıcaklıklarda Ni katalizör sisteminden daha aktif olduğu sonucunu kanıtlamaktadır.



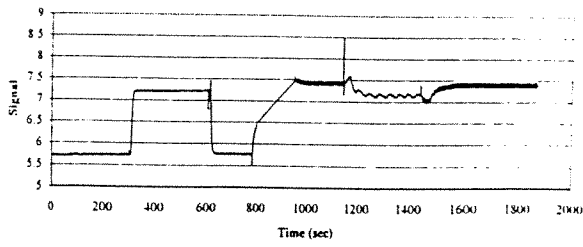
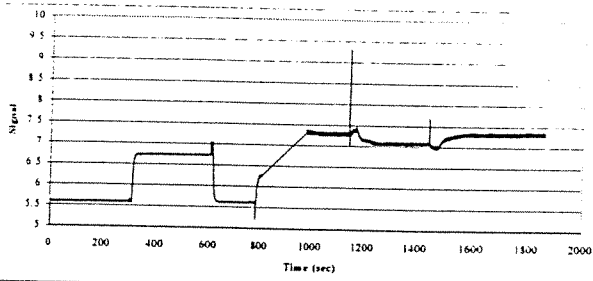
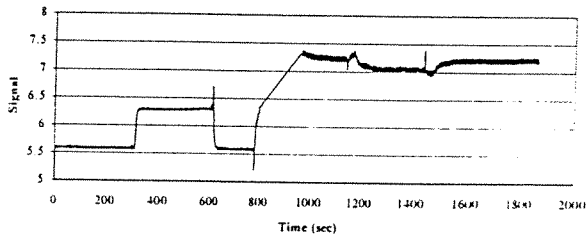
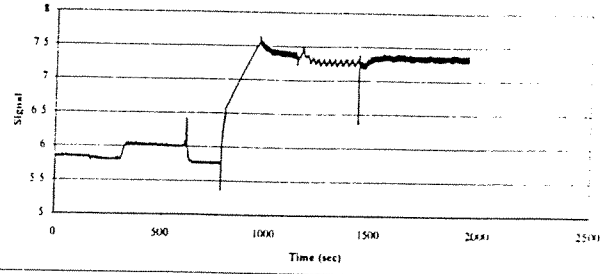
Şekil-18 Kısmen indirgenmiş Ni/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CO derişimi ile değişimi ile a) 848 ppm CO/He, b) 1563 ppm CO/He, c) 2175 ppm CO/He ve d) 2704 ppm CO/He



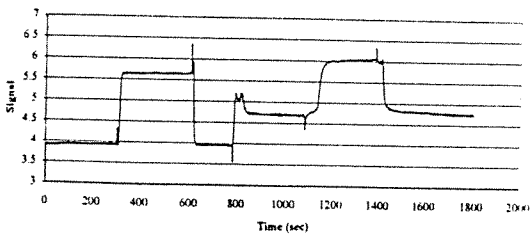
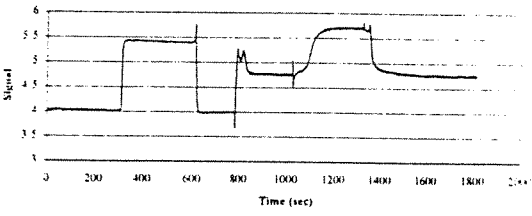
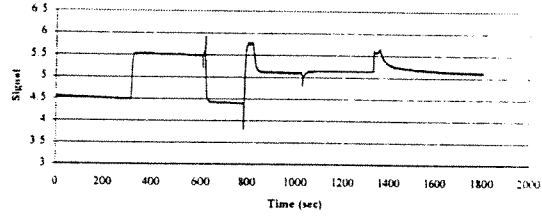
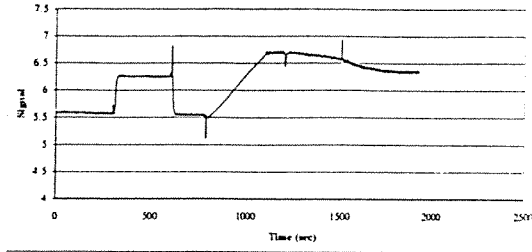
Şekil-19 Kalsine edilmiş Ni/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CO derişimi ile değişimi ile a) 848 ppm CO/He, b) 1563 ppm CO/He, c) 2175 ppm CO/He ve d) 2704 ppm CO/He



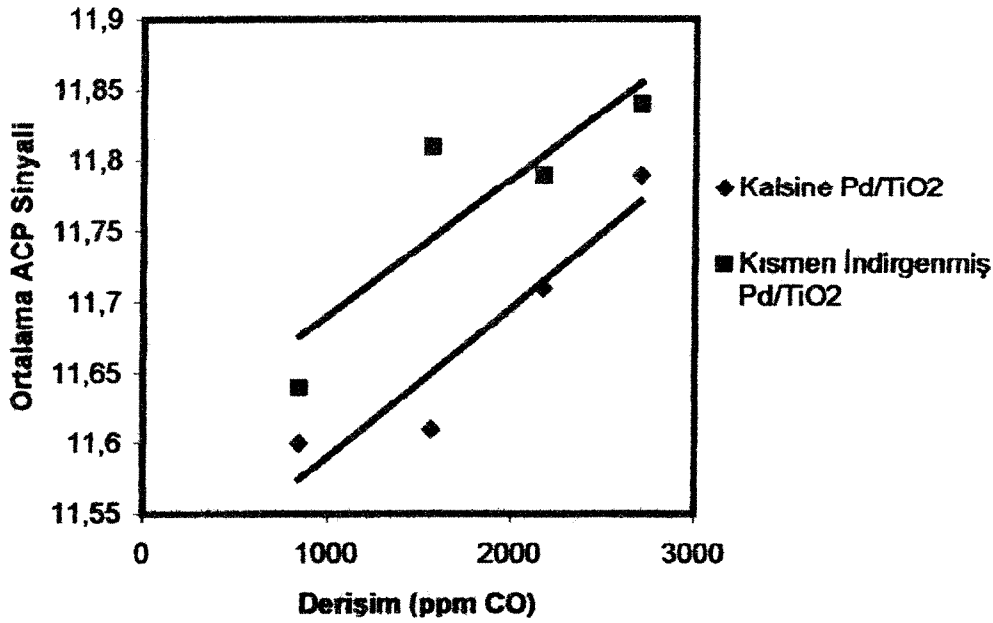
Şekil-20 Kısmen indirgenmiş ve okside Ni/TiO₂ katalizör örneklerinde ACP sinyalinin CO derişimi ile değişimi.



Şekil-21 Kısmen indirgenmiş Pd/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CO derişimi ile değişimi a) 848 ppm CO/He, b) 1563 ppm CO/He, c) 2175 ppm CO/He ve d) 2704 ppm CO/He



Şekil-22 Kalsine edilmiş Pd/TiO₂ katalizör yüzeyinde TCD sinyalinin CO derişimi ile değişimi a) 848 ppm CO/He, b) 1563 ppm CO/He, c) 2175 ppm CO/He ve d) 2704 ppm CO/He



Şekil-23 Kismen indirgenmiş ve okside Pd/TiO₂ katalizör örneklerinde ACP sinyalinin CO derişimi ile değişimi

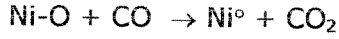
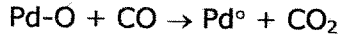
SONUÇ

Ni/TiO₂ ve Pd/TiO₂ katalizörlerinin kalsine edilmiş (okside) ve kısmen indirgenmiş formlarının farklı derişimlerde O₂, CO ve CH₄ gazları ile etkileşimi ve yüzeyin manyetik geçirgenliği 25°C de test edilmiş ve gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucunda aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur.

- 1- O₂ gazı kısmen indirgenmiş Ni/TiO₂ katalizöründe tersinir olmayan bir şekilde soğurulmakta ve yüzeyde yükseltgenme tepkimesi gerçekleşmektedir. Kalsine edilmiş Ni/TiO₂ örneklerinde O₂ soğurulmamakta ve manyetik geçirgenlikte herhangi bir değişim gözlenmemektedir. Pd/TiO₂ katalizöründe ise kısmen indirgenmiş ve kalsine edilmiş örnekler üzerinde O₂ tersinir olmayan bir şekilde soğurulmakta ve kalsine örneklerde manyetik geçirgenlik O₂ derişimi ile azalmaktadır. Pd/TiO₂ sisteminde O⁻² ve O⁻ iyonlarının Ni katalizöre kıyasla daha aktif ve hareketli olduğu anlaşılmıştır.

2- CH₄ gazı önceden kısmen indirgenmiş Ni/TiO₂ katalizör örneklerinde soğurulmuş ancak 25°C de herhangi bir kimyasal tepkime ve manyetik geçirgenlikte herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Ancak Pd/TiO₂ katalizörünün kısmen indirgenmiş ve kalsine edilmiş örneklerinde tersinir olmayan tepkimeler saptanmıştır. CH₄ gazının artan derişimleri Pd katalizöründe manyetik geçirgenlik değerlerinin azalmasına neden olmuştur. CH₄ gazının Pd⁰ kristallerinde soğurularak tepkimeye girdiği ve tepkime sonucunda Pd⁰ yüzeyinin egzotermik (CH₄+ Pd⁰ → CO+CO₂+H₂O+ Pd⁺²) tepkimesi ile indirgendiği saptanmıştır. Pd/TiO₂ katalizörü 25°C de CH₄ gazının varlığında Ni/TiO₂ katalizörle mukayese edildiğinde çok daha aktiftir.

3- CO gazı Ni/TiO₂ katalizöründe sadece kısmen indirgenmiş örneklerde kimyasal yolla soğurulmakta ve katalizörün manyetik geçirgenliği hafifçe artmaktadır. Pd/TiO₂ katalizöründe ise kimyasal soğurulma kısmen indirgenmiş ve kalsine edilmiş katalizör örneklerinde gerçekleşebilmekte ve katalizör örneklerinin manyetik geçirgenlikleri CH₄ derişimi ile artmaktadır. Bunun yanında kalsine edilmiş Ni/TiO₂ katalizörü hariç, diğer tüm katalizör örneklerinde CO ve tüm CH₄ derişimlerinde kendiliğinden kaynaklanan düzenli salınımlar meydana gelmektedir. CO gazının O²⁻ ve O⁻ iyonları içeren merkezlerde soğurulduğu ve bu kristalitleri indirgediği düşünülmektedir.



4- Ni katalizörün CH₄ gazına aktivitesinin testlerin gerçekleştirildiği oda sıcaklığında Pd katalizöre göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

5- Manyetik geçirgenlik testlerinin gerçekleştirildiği AC voltaj ve 50 Hz frekansta manyetik geçirgenlik ölçümü tekniğinin CO, CH₄, O₂ gibi gazlara duyarlı olduğu, ancak benzer CO, CH₄ gibi indirgen gazlara karşı farklı tepki karakteristiğine sahip olduğu anlaşılmıştır. Manyetik geçirgenlik tekniğinin katalizör yüzeyinin gazlarla etkileşiminin ve yüzeyde meydana gelen tepkimelerin incelenmesinde kolaylıkla uygulanabilecek bir yöntem olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle manyetik geçirgenlik tekniği gaz algılayıcılarında algılama yöntemi olarak da kullanılabilir. Ancak ölçümlerin seçici olabilmesi için farklı katalizörlerin araştırılması ve geliştirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- Abraham, D.L.**, Hopsel, H., *Phys. Rev. Lett.*, 58, 1352 (1987)
- Barbi, G.B.**, Santos Blanco, J., "Structure of tin oxide layers and operating temperature as factors determining the sensitivity performances to NO_x", *Sensors and Actuators B*, 15-16, 372-378 (1993)
- Berberich, M.S.**, Zheng, J.G., Weimar, U., Göpel, W., Barsan, N., Pentia, E., **Tomescu, A.**, *Sensors and Actuators B*, 31, 71-75, (1996)
- Cale, T.S.**, *J. Catal.*, 90, 40-48 (1984)
- Cale, T.S.**, Lawson, J.M., *Chem. Eng. Comm.*, 56, 169-173, (1987)
- Cale, T.S.**, Merson, J.A., *AIChE J.*, 35(9), 1428-1436, (1989)
- Cale, T.S.**, Merson, J.A., *AIChE J.*, 38(9), 1421-1428, (1992)
- Cha, K.H.**, Park, H.C., Kim, K.H., "Effect of palladium doping and film thickness on the H₂*gas sensing characteristics of SnO₂", *Sensors and Actuators B*, 21, 91-96 (1994)
- Demarne, V.**, Balkanova, S., Grisel, A., Rosenfeld, Levy, F., *Sensors and Actuators B*, 13-14, 497-498, 1993
- Eicher, S.**, Rau, C., Sizmann, R., *J. Magn. Mater.*, 6, 208, (1977)
- Fiegel, W.**, Behr, G., Werner, J., Krabbes, G., "Preparation and development of microstructure, electrical and gas sensitive properties of pure and doped SnO₂ powders", *Sensors and Actuators B*, 18-19, 474-477 (1994)
- Fryberger, T.B.**, Ericson, J.W., Semancik, S., "Chemical and electronic properties of Pd/SnO₂ (110) model gas sensors", *Surface and Interface Analysis*, 14, 83-89 (1989)
- Göpel, W.**, *Surf. Sci.*, 85, 400 (1979)
- Göpel, W.**, Jones, T.A., Kleitz, M., Lundstrom, J., Seiyama, T., *Sensors, Vol.2, Chemical and Biological Sensors Part I and Part II*, 1991
- Göpel, M.W.**, Kirner, U., Wiemhofer, H.D., "Surface and bulk properties of TiO₂ in relation to sensor applications", *Solid State Ionics*, 28-30, 1423-1430 (1988)
- Hasegawa, S.**, Sasaki, Y., Matsuhara, S., *Sensors and Actuators B*, 13-14, 509-510, (1993)
- Henshaw, G.S.**, Ridley, R., Williams, D.E., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(18), 3411-3417 (1996)

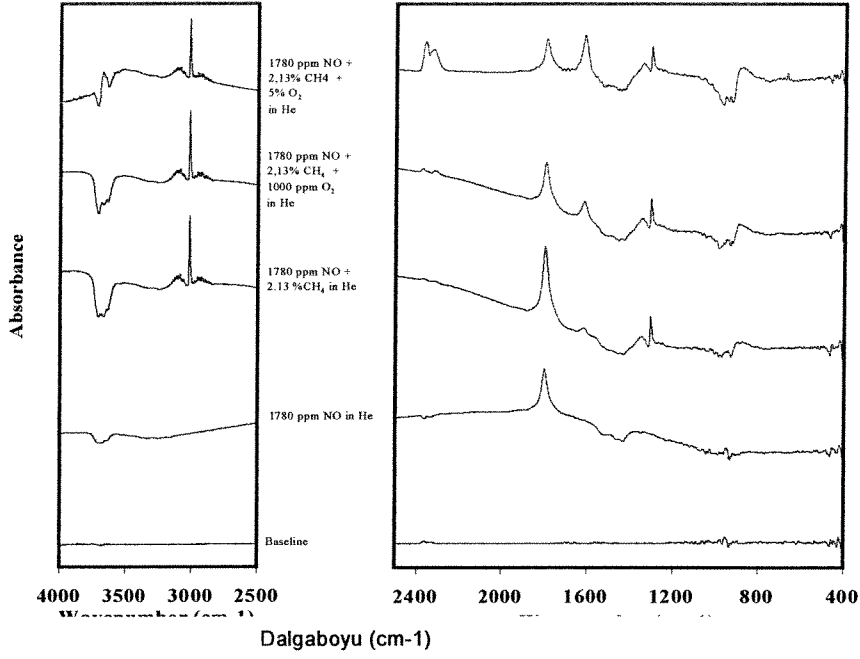
- Hikita, K.**, Miyayama M., *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(7), 1961-1964, (1994)
- Honeybourne, C.**, Hill, C.A.S., *J. Phys. Chem. Solids*, 49(3), 315-321 (1988)
- Ivanovskaya M.I.**, Bogdanov, P.A., Orlik, D.R., Gurlo, A.C., Romanovskaya, V.V., *Thin Solid Films*, 296, 41-43, (1997)
- Janata, J.**, *Anal. Chem.*, 62, 33-44, (1990)
- Johnson, P.D.**, Clarke, A., Brookes, N.B., *Phys. Rev. Lett.*, 61, 2257 (1988)
- Kohl, D.**, "Surface processes in the detection of the reducing gases with Sn O₂-based devices", *Sensors and Actuators B*, 18, 71-113, (1989)
- Kumthekar, M.W.**, Ozkan, U., *J. Catal.*, 171, 45-49, (1997)
- Lin, P.**, Peng, J., Hou, B., Fu, Y., "Effect of magnetic field catalytic activity of CO oxidation and O₂ adsorption over Ln_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃", *J. Phys. Chem.*, 97(8), 1471-1473 (1993)
- Matsushima, S.**, Teraoka, Y., Miura, N., Yamazoe, N., *J. Appl. Phys. Japan*, 27(10), 1798-1802 (1998)
- McAleer, J.F.**, Moseley, P.T., Bourke, P., Norris, J.O.W., Stephen, R., *Sensors and Actuators B*, 8, 251 (1985)
- McAleer, J.F.**, Moseley, P.T., Norris, J.O.W., Williams, D.E., Tofield, B.C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84, 441 (1988)
- Mitome J.**, Karakaş, G., Bryan K., Ozkan, U., *Cat. Today*, 42, 3-11, (1998)
- Moseley, P.**, *Meas. Sci. Technol.*, 8, 223-237, (1997)
- Ozkan, U.**, Kumthekar, M.W., Karakaş, G., *J. Catal.*, 171, 67-76, (1997)
- Ozkan, U.**, Kumthekar, M.W., Karakaş, G., *Cat. Today.*, 40, 3-14, (1998)
- Ozkan, U.**, Mitome, J., Karakaş, G., *Prep. Am. Chem. Soc. Petr. Chem.*, 42(4), 808-810 (1997)
- Passek, F.**, Donath, M., "Magnetic surface state becomes non-magnetic by oxygen adsorption", *Physical Review Letters*, 71(13), 2122-2125 (1993)
- Ratomjee, C.S.**, Dak, R.S., Schaffer, R.J., "An investigation of doping of SnO₂ by an ion implantation and application of ion-implanted films as gas sensors", *Thin Solid Films*, 279, 98-105 (1996)

- Schweizer-Berberich, M.**, Zheng, J.G., Göpel, W., "The effect of Pt and Pd surface doping on the response of platinised tin dioxide gas-sensitive reactors", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92(18), 3411-3417 (1996)
- Seberveglieri, G.**, Nelli, P., Gropelli, S., Toroni, A., "Oxygen ionosorption temperatures on sputtered SnO₂ (In) thin films", *Condensed Matter*, 62, 904-905 (1989)
- Sermon, P.A.**, Walton, T.J., *Solid State Ionics*, 101, 673-676, 1997
- Skafidas, P.D.**, Vlachos, D.S., Avaritsiotis, J.N., "Modelling and simulation of abnormal behavior of thick-film tin oxide gas sensors in CO", *Sensors and Actuators B*, 21, 109-121, (1994)
- Sorita, R.**, Kawano, T., *Sensors and Actuators B*, 35, 274-277, (1996)
- Tebble, R.S.**, Craik, D.J., *Magnetic Materials*, John-Wiley & Sons, 1969
- Vorotyntsev, V.**, Maksimovich, N., Yeremina, L., Kaskevich, O., Nikitina, N., *Sensors and Actuators B*, 35, 333-337, (1997)
- Wiemhöfer, H.D.**, Göpel, W., *Sensors and Actuators B*, 4, 809-814, (1991)
- Yamaura, H.**, Tamaki, J., Moriya, K., Miura, K., Yamazoe, N., *J. Electrochem. Soc.*, 143(2), 36-37, (1996)
- Yoon, D.H.**, Choi, G.M., "Microstructure and CO gas sensing properties of porous ZnO produced by starch addition", *Sensors and Actuators B*, 45, 251-257 (1997)

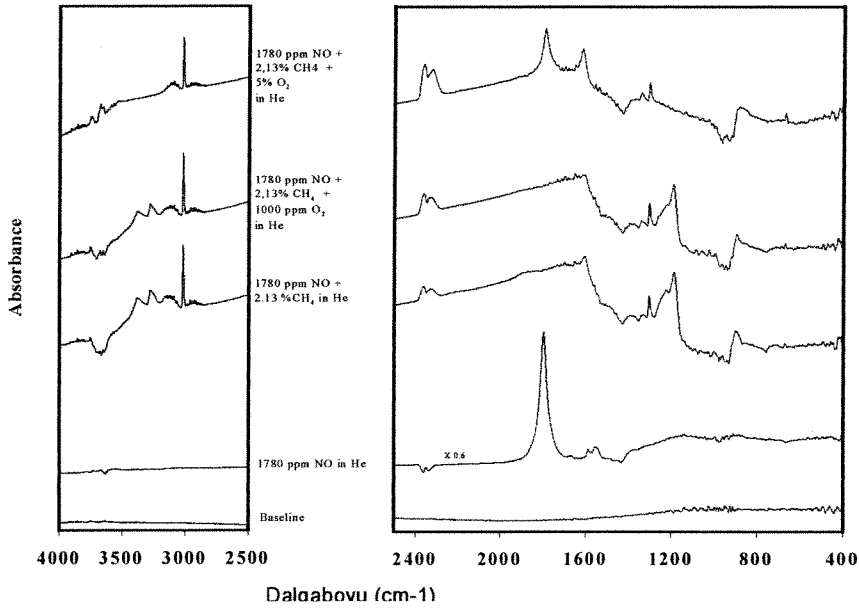
EK-1

DRIFTS SONUÇLARI

DRIFTS (diffuse Reflektans İnfra-red Fourier Transform Spektroskopi) yöntemi kullanılarak katalizör yüzeyindeki tepkimelerin ve tepkime ürünlerinin incelenmesi amacıyla proje kapsamında geliştirilen in-situ DRIFTS hücresi kullanılarak bazı ek deneyler gerçekleştirilmiştir. Kısmen indirgenmiş ve kalsine edilmiş Pd/TiO₂ katalizör örnekleri sırasıyla önce NO gazı daha sonra NO+CH₄ nihayet NO+CH₄+O₂ içeren gaz karışımları enjekte edilerek yüzey spektrumları elde edilmiştir. Deney sonuçları Şekil-Ek-1-1 ve Şekil-Ek-1-2 de gösterilmiştir. Spektrumların incelenmesi sonucunda Pd/TiO₂ katalizörü üzerinde bulunan okside Pd²⁺ fazı ile metalik Pd⁰ fazlarının işlevleri araştırılmış ve okside faz üzerinde metanın yanma reaksiyonlarının gerçekleştiği anlaşılmıştır. Ni/TiO₂ katalizörü ile deneyler ayrıca gerçekleştirilmektedir. In-situ DRIFTS deneylerinin tamamlanmasından sonra Pd ve Ni katalizörlerinin yüzey tepkimeleri tam olarak anlaşılabilir ve NO gazının O₂ ve CH₄ varlığındaki indirgenme tepkimeleri araştırılacaktır.



Şekil- Ek-1-1. Okside Pd/TiO₂ katalizörün 500°Cde, NO, NO+CH₄, NO+CH₄+O₂ atmosferinde DRIFT Spektrumu



Şekil- Ek-1-2. Kısmen indirgenmiş Pd/TiO₂ katalizörün 500°Cde, NO, NO+CH₄, NO+CH₄+O₂ atmosferinde DRIFT Spektrumu

Pd Katalizörler ve Elektriksel Geçirgenliğin Değişimi

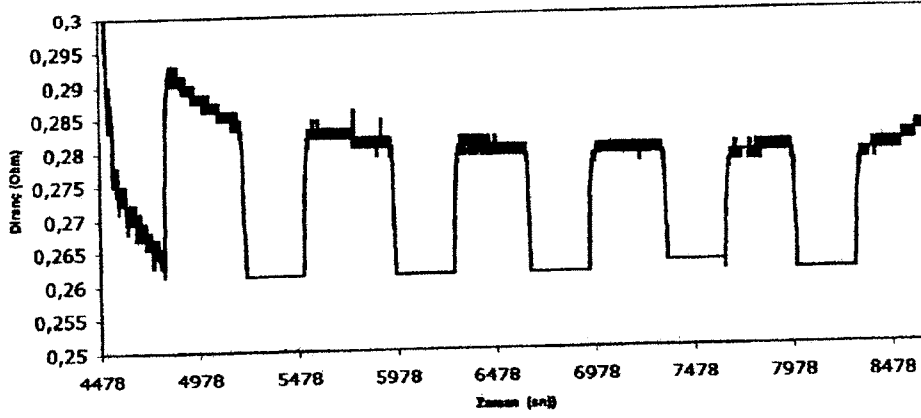
Bu çalışmanın devamı niteliğinde benzer bir çalışmada Pd katalizörlerinin gaz algılayıcısı olarak elektriksel geçirgenliğinin farklı gaz türleri ve derişimleri ile değişiminin ölçülmesidir. Manyetik geçirgenlik tekniğinin daha sağlıklı bir değerlendirmesi ve manyetik geçirgenlik testleri bulgularının desteklenmesi amacıyla böyle bir çalışma başlatılmıştır. Çalışma kapsamında katalizör örneği üzerine iki adet gümüş elektrot bağlanmakta ve katalizör yüzeyinin elektrik iletkenliği bilgisayar ile zamana bağlı olarak ölçülmekte ve sonuçlar TCD sinyali ile kıyaslanmaktadır. TiO_2 (anatase) altlık malzemesinin mekanik olarak sağlam bir tablet oluşturmada bazı güçlüklerle karşılaşmış, TiO_2 yerine SnO_2 altlığı ile bazı ön deneyler gerçekleştirilmiştir. Kalay oksit (SnO_2) TiO_2 gibi yarı iletken bir yapıya sahip olup sensörlerde tercih edilen bir kimyasaldır.

Bu çalışmada amaç, ağırlıkça 1% Pd/ SnO_2 ve 0.1% Na-1%pd/ SnO_2 ince filmlerinin değişik derişim ve sıcaklıktaki emisyon gazlarına verdikleri tepkileri inceleyerek direnç değişimlerini araştırmaktır.

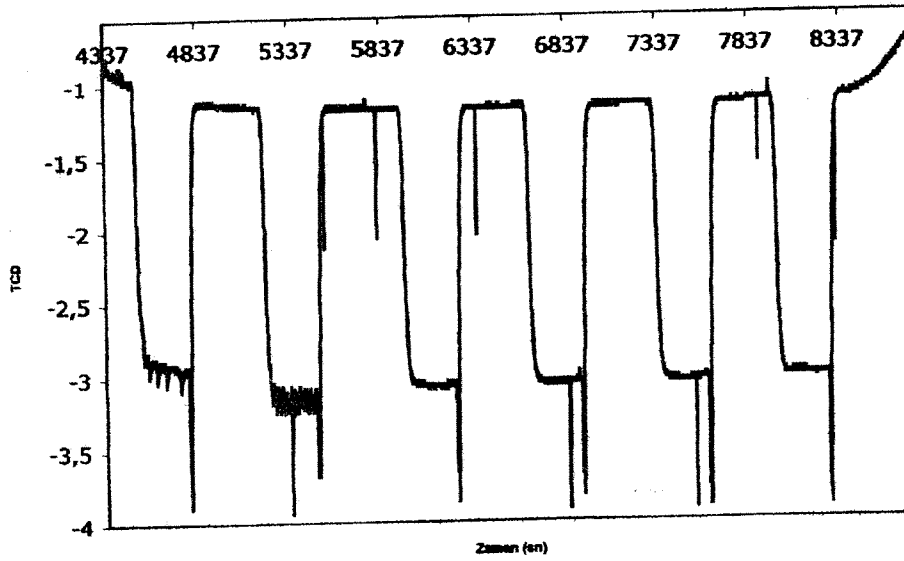
Bu çalışmada kullanılan ağırlıkça 1% Pd/ SnO_2 ve 0.1% Na-1%pd/ SnO_2 katalizörleri sol gel metodu kullanılarak hazırlanmaktadır. Hazırlanan sol gel, daha önce temizleme ve etching işlemine tabi tutulmuş, 12x12 mm ölçülerindeki cam yüzeylere kaplanmaktadır. Böylece cam yüzeylerde ince bir film oluşturulmaktadır. Hazırlanan camlar 100°C lik fırında yarım saat tutulup kurutulmakta ve sonrasında 600°C lik fırında kalsinasyon işlemine sokulmaktadır. Her iki tip katalizörde yükseltgenmiş ve ön-indirgenmiş halde test edilmektedir. İndirgenme işlemi 200°C de hidrojen gazıyla gerçekleştirilmektedir.

Elektriksel iletkenliğin derişim ile değişiminin ölçülmesi amacıyla CH_4 , CO , O_2 ve NO gazları sisteme beşer dakikalık inputlar olarak verilmektedir. Henüz sürmekte olan bu çalışmaya ait ön veriler Şekil-Ek-2-1 ve Şekil-Ek-2-2 de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi katalizör yüzeyinin elektriksel iletkenliği %1 CH_4 içeren He gazının enjekte edilmesi ile birlikte tersinir bir şekilde artmaktadır. Çalışmanın sonucunda elde edilecek sonuçlar manyetik geçirgenlik ölçümleri sonucunda elde edilen bilgilerin güçlendirilmesinde kullanılacaktır. Özellikle yüzeydeki elektron mobilitesinin oksijen

mobilitesi ile ilişkilendirilmesi aşamasında elektriksel iletkenliğin manyetik geçirgenlik, ve katalizörün indirgenme/yükseltgenme özelliklerinin araştırılmasında çalışmanın bu safhası oldukça önemli bir yere sahiptir.



Şekil-Ek-2-1 Kalsine 1% Pd/SnO₂ katalizörü üzerinde 5% metan gazının 200C de ardışık enjeksiyonu sonucunda yüzey direncinin değişimi.



Şekil-Ek-2-2 Kalsine 1% Pd/SnO₂ katalizörü üzerinde 5% metan gazının 200C de ardışık enjeksiyonu sonucunda TCD sinyalinin değişimi.

BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

1- Proje No: MİSAG-138

2- Rapor Tarihi: MART 2002

3- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 2.8.1999-2.8.2001

4- Projenin Adı:

Katı Hal Gaz Algılayıcılarında Manyetik Geçirgenlik Tekniğinin Uygulanması.

5- Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Doç. Dr. Gürkan Karakaş

Selma Bekteseviç

Işıl Severcan

6- Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:

O.D.T.Ü. Kimya Müh. Böl. İnönü Bul. 06531 Ankara

7- Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: -

8- Öz (Abstract):

Karbon monoksit, NO_x, hidrokarbonlar gibi atmosferik kirleticilerin derişimlerinin ölçülmesi hava kirliliğinin önlenmesi ve yanma sistemlerinin performanslarının artırılması gerekliliği gibi nedenlerle giderek önem kazanmaktadır. Katı hal gaz algılayıcıları otomotiv, sabit kaynaklı kirleticileri, yangın önleme ve savunma sanayinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Katı hal gaz algılayıcılarında kullanılan temel prensip bir heterojen katalizör yüzeyi ile gaz molekülleri arasında gerçekleşen kimyasal ve elektriksel etkileşimlerin ölçülmesine dayanmaktadır. Ancak birçok gaz algılayıcısı farklı gazların aynı anda buldukları durumlarda seçici ve hassas değildir. Emisyon gazları heterojen katalizör yüzeyinde gerçekleştirdikleri tepkilere göre indirgeyici (CO, CH₄, Organik Uçucular) ve yükseltgeyici (O₂, NO_x) olmak üzere iki grupta incelenebilirler. Katalitik gaz algılayıcıları aynı gruptaki gazlara karşı seçici değildir ve kirleticilerin emisyon değerlerindeki sınırlamalar nedeniyle daha karmaşık ve seçici yapılardaki algılayıcılara ihtiyaç duyulmaktadır.

Manyetik geçirgenlik malzemelerin indirgenme/yükseltgenme hallerine ve yüzeyde soğurulmuş haldeki gazların manyetik momentine bağlı olan fiziko-kimyasal bir özelliktir. Manyetik geçirgenlik metodu ise katalizörlerin tepkime esnasındaki aktif merkez sıcaklıklarının ve soğurma özelliklerinin araştırılmasında kullanılan bir tekniştir. Bu çalışmada manyetik geçirgenlik tekniği gaz algılayıcı katalizör örneklerinin seçicilik ve hassasiyetlerinin test edilmesinde kullanılmıştır. Bu amaçla bir manyetik geçirgenlik ünitesine yerleştirilen kısmen indirgenmiş yada kalsine edilmiş 2% Pd/TiO₂ ve 2% Ni/TiO₂ katalizörlerinin manyetik geçirgenlikleri O₂, CH₄, CO gazlarının farklı derişimlerine sahip gaz akımına maruz bırakılmış ve manyetik geçirgenlik ölçümleri referans algılayıcı olarak kullanılan TCD dedektörü ile karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Manyetik geçirgenlik, katalizör, sensör, karakterizasyon, kimyasal adsorpsiyonu adsorpsiyon, manyetiklenme, destekli katalizörler

9- Proje ile İlgili Yayın/Tebliğlerle İlgili Bilgiler:

10- Bilim Dalı:

Doçentlik B. Dalı Kodu: 603.02.01

ISIC Kodu:

Uzmanlık Alanı Kodu:

11- Dağıtım (*)

 Sınırlı Sınırsız

12- Raporun Gizlilik Durumu:

 Gizli Gizli Değil

(*) Projenizin Sonuç Raporunun Ulaştırılmasını İstedığınız Kurum ve Kuruluşları Ayrıca Belirtiniz

Tübitak Yayın-Dağıtım Daire Başkanlığı 92-0054