

39411

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

39411

GLİSEROLÜN ELEKTROOKSİDASYONUNDA Pd VE Pd BAZLI ELEKTROTLARIN
KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

Kimya Yük. Müh. Gülcemal YILDIZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 16 Mart 1993

Tezin Savunulduğu Tarih: 26 Mayıs 1993

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Figen KADIRGAN

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Süleyman AKMAN

Prof. Dr. İnci SÖNMEZOĞLU

Mayıs 1993

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince gerekli her olanağı sağlayan, çalışmalarımı gerçekleştirebilmem için karşılaştığım sorunların çözülmesinde yardımcı olan Hocam Sayın Prof.Dr.Figen KADIRGAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bilgilerinden her zaman yararlandığım Sayın Prof.Dr.Süleyman AKMAN'a, çalışmalarım süresince ilgi ve yardımlarını gördüğüm Sayın Araş.Gör. Necla DALBAY'a ve Sayın Araş.Gör. Fehmi FIÇICIOĞLU'na ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim arkadaşlarıma içtenlikle teşekkür ederim.

Mart 1993

Gülcemal YILDIZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
ÖZET.....	
SUMMARY.....	
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. GLİSEROL HAKKINDA GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI.....	5
2.1. Gliserolün fiziksel ve kimyasal özellikleri..	5
2.2. Alkollerin Elektrokimyasal Oksidasyonu Uzerindeki Literatür Çalışmaları.....	6
2.2.1. Metanolün Elektrokimyasal Oksidasyonu Uzerindeki Literatür Çalışması.....	7
2.2.2. Etilen Glikolün Elektrokimyasal Oksidasyonu Uzerindeki Literatür Çalışması.....	10
2.2.3. Gliserolün Elektrokimyasal Oksidasyonu Uzerindeki Literatür Çalışması.....	14
2.3. Gliserolün Elektrokimyasal Oksidasyonunun Uygulama Alanları.....	19
2.3.1. Yakıt Pilleri.....	20
2.3.1.1. Yakıt Pili Uygulamaları.....	20
2.3.1.2. Yakıt Pillerinin Özellikleri Ve Kullanım Yerleri.....	23
BÖLÜM 3. ELEKTROKİMYASAL REAKSİYON KİNETİĞİ UZERİNE GENEL BİLGİLER.....	24
3.1. Giriş.....	24
3.2. Elektrokimyasal Reaksiyon Kinetiği.....	26
3.2.1. Yalnız Yük Transferinin Olduğu Basit Bir Reaksiyon Durumunda.....	28
3.2.2. Difüzyonun Olmadığı Durumda Akım.....	28
3.2.3. Akım Şiddeti-Potansiyel Denklemlerinin Çıkarılması.....	29
3.2.4. Değişim Akımı-Butler Volmer Denklemi.....	33

3.2.5. Madde Taşınımının Transfer Reaksiyonu İle Birlikte Olduğu Durum.....	34
3.2.5.1. Yarı Sonsuz Lineer Difüzyon Durumunda Akım Pikinin Karakteristikleri.....	35
3.2.5.1.a. Tersinir Transfer.....	36
3.2.5.1.b. Tümüyle Tersinir Olmayan Transfer.....	38
3.2.5.2. Elektroaktif Türlerin Absorpsiyonunun Transfer Reaksiyonları İle Birlikte Olduğu Durum.....	39
3.2.5.2.1. Adsorpsiyon İzotermi.....	39
3.2.5.2.2. Langmuir İzotermine Uyan Adsorpsiyon Durumunda Akım Pikinin Karakteristikleri.....	42
3.2.5.2.2.a. Tersinir Transfer.....	43
3.2.5.2.2.b. Tümüyle Tersinir Olmayan Transfer....	44
3.3. Döngülü Voltametri'de Akım Şiddeti-Potansiyel Eğrilerinin Nicel Açıklaması.....	46
3.3.1. Döngülü Voltametrimin Temel Prensipleri.....	46
3.3.2. Elektrodun Gerçek Yüzeyinin Saplanması.....	48
3.3.3. Platin ve Palladyum Elektrot Üzerine Genel Bilgiler.....	49
3.3.4. pH-E Diyagramları.....	50
3.3.5. Aşırı Potansiyellerin Yüzey Bileşimlerinin Tayini....	52
BÖLÜM 4. DENEYSEL ŞARTLAR VE KULLANILAN ALETLER.....	55
4.1. Deneysel Yöntem: Döngülü Voltametri Yöntemi....	55
4.2. Elektrokatalitik Reaksiyonlarda Elektrot Parametrelerinin Etkisi.....	56
4.2.1. Metalin Cinsini Değiştirerek.....	56
4.2.2. Metalin Kristal Yapısını Ve Geometrik Şeklini Değiştirerek.....	56
4.2.3. Aşırı Potansiyel kullanarak.....	57
4.2.4. Elektrot Yüzeyinin Adatomlarla Modifikasyonu.....	58
4.2.4.1. UPD'nin Termodinamiği.....	59
4.2.4.2. Adatomların Elektrokatalizdeki Etkileri..	61
4.3. Voltametri Eğrilerinin Elde Etme Yöntemi	
Montaj.....	61
4.3.1. Kullanılan Elektronik Set.....	61

4.3.2.Çalışma Elektrodu.....	63
4.3.3.Referans Elektrot.....	63
4.3.4.Yardımcı Elektrot.....	63
4.3.5.Ölçüm Hücresi.....	65
4.4.Alaşımların Hazırlanması.....	65
4.5.Elektrolit Çözeltilerin Hazırlanması.....	69
4.6.Temizlik Faktörü.....	69
4.7.Deneyin Yapılması.....	69
4.8.Potansiyel Programlı Elektroliz.....	71
BÖLÜM 5.YARDIMCI YÖNTEM:FOURIER TRANSFORMLU INFRARED	
SPEKTROSKOPİSİ İLE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN	
ANALİZİ.....	72
5.1.FTIRS'ın Prensipleri.....	72
5.2.FTIRS'ın Avantajları.....	75
5.3.Potansiyel Programlı Elektroliz.....	75
BÖLÜM 6.BAZİK ORTAMDA PALLADYUM ELEKTROT ÜZERİNDE	
GLİSEROLÜN ELEKTROOKSİDASYONU.....	76
6.1.Tarama Sınırlarının Etkisi.....	79
6.2.Tarama Hızının Etkisi.....	82
6.3.Gliserol Derişimi Değişiminin Etkisi.....	90
6.4.NaOH Derişimi Değişiminin Etkisi.....	91
6.5.Reaksiyon Ürünlerinin FTIRS ile Tayini.....	98
6.6.Sonuçların İncelenmesi.....	98
BÖLÜM 7.PALLADYUM ADATOM SİSTEMLERİ ÜZERİNDE GLİSEROLÜN	
ELEKTROOKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ.....	101
7.1.Palladyum-Bizmut Adatom Sistemi Üzerindeki	
Çalışma.....	102
7.2.Palladyum-Bakır Adatom Sistemi Üzerindeki	
Çalışma.....	105
7.3.Palladyum-Kurşun Adatom Sistemi Üzerindeki	
Çalışma.....	108
7.4.Palladyum-Kadmiyum Adatom Sistemi Üzerindeki	
Çalışma.....	111
7.5.Palladyum-Rutenyum Adatom Sistemi Üzerindeki	
Çalışma.....	115
7.6.Palladyum-Talyum Adatom Sistemi Üzerindeki	
Çalışma.....	118
7.7.Sonuçların İncelenmesi.....	122

BÖLÜM 8. BAZİK ORTAMDA PLATİN-PALLADYUM ALAŞIMLARI	
ÜZERİNDE GLİSEROLÜN ELEKTROOKSİDASYONU.....	123
8.1. Alaşım Elektrotların Hazırlanması.....	123
8.2. Alaşım Elektrotların Gliserolün	
Elektrooksidasyonundaki Etkileri.....	124
8.2.1. Tarama Hızının Etkisi.....	128
8.2.2. Transfer Denklemi.....	130
8.2.3. Denge Potansiyelinin Hesabı.....	131
8.3. Sonuçların İncelenmesi.....	135
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	137
KAYNAKLAR.....	142
ÖZGEÇMİŞ.....	147



ÖZET

Son yıllarda var olan enerji kaynaklarının tükenmeye başlaması, yeni enerji kaynakları üzerindeki çalışmaların artmasına neden olmuştur. Bu çalışma, alternatif bir enerji kaynağı olan yakıt pillerine bir katkı sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, gliserolün palladyum ve palladyum bazlı modifiye elektrotlar üzerinde, bazik ortamdaki elektrooksidasyonu incelenmiştir.

Kullanılan yöntem döngülü voltametri yöntemidir. Ayrıca potansiyel programlı elektroliz yapılarak, elektroliz ürünleri FTIRS ile tayin edilmiştir.

Çalışma sırasında çeşitli reaksiyon kriterleri incelenerek, reaksiyon mertebesi, alınan verilen elektron sayısı, reaksiyon kinetiğini belirleyen adım tayin edilmiştir. Ayrıca çeşitli adatomların gliserolün elektrooksidasyonuna olan etkileri incelenmiştir. Platin-palladyum alaşım elektrotlar üzerinde de çalışılarak en iyi katalitik etkinin elde edildiği bileşim belirlenmiştir.

Yapılan elektrokimyasal ve spektroskopik incelemeler sonucunda, gliserolün palladyum elektrot üzerindeki oksidasyonunda, reaksiyon hızını belirleyen adım adsorpsiyon ve diffüzyon kontrollü ve başlıca reaksiyon ürününün gliserik asit olduğu belirlenmiştir. Çeşitli adatomlardan kurşun ve bizmutun katalitik etkiyi bir miktar arttırdığı tespit edilmiştir. Alaşım elektrotlar ile yapılan çalışmada sinerjik etki elde edilmiştir.

SUMMARY

DETERMINATION OF CATALYTIC EFFECTS OF Pd AND Pd BASED ELECTRODES IN ELECTROOXIDATION OF GLYCEROL

The most of the energy consumed today is being obtained from the thermal combustion of coal, oil, and natural gas. These hydrocarbon fossil fuels which occurred many millions of years ago are limited. This fact constitutes a starting point for thinking about the world energy situation. The other point is also the pollution of the atmosphere with products from internal-combustion reactions its possible effect on world temperature and sea levels.

As an alternating energy supplies, the development and construction of electrochemical generators have begun since 1960's. Many types of fuel cells have been described in the literature.

Among fuels already used in fuel cells, besides hydrogen, are many hydrocarbons, several lower alcohols, hydrazine, and ammonia. These fuels are generally used as anodically reacting materials in combination with an oxygen cathode.

Single organic compounds, such as methanol, formaldehyde, formic acid, ethylene glycol have several advantages with regard to their use as fuels. They are non-toxic, easy to store and handle and they possess a high energy density as potential fuels. They can be generated from the biomass. Because of their simple structure, they should have the simplest and most straightforward reaction mechanisms of all the possible organic fuels.

Glycerol is a potential fuel of practical interest whose electrooxidation has not been studied in detail although interest in this reaction is growing because of the possibilities to obtain it from the biomass extract. It is a complex reaction whose mechanism is far from being understood.

The aim of this work is to obtain new data on glycerol oxidation on the palladium electrode.

All the electrochemical measurements were made using a doublewall thermostated cell. The working electrode was a microsphere obtained by melting a 0.5 mm diameter wire of an high purity metal.

The counter electrode was made a platinum wire with cylindrical geometry. The reference electrode was a Hg/HgSO₄ (MSE). The electrolytic solutions were prepared with ultrapure water obtained from Millipore Milli Q system, NaOH suprapur (Merck) and glycerol extra pure (Merck).

The main problem in such a work is to maintain a clean system. All experiments were carried out in nitrogen atmosphere. Before each experiments a cleaning process was applied.

Linear cyclic and programmed potential voltammetry were used throughout the work. Different parameters measured, together with other experimental data, allow to suggest of formulation of a mechanism.

In our research, firstly, the electrooxidation of glycerol was investigated in alkaline medium, on palladium electrode. The kinetic parameters measured, together with other experimental data, allow to suggest of formulation of a mechanism.

A systematic study was realized to determine the kinetic parameters of reaction. Varying the experimental parameters, like the potential sweep rate, potential scan limits, glycerol and electrolyt concentrations allow us to appreciate the particular behaviour of glycerol on palladium.

Glycerol oxidation at programmed potential was performed during prolonged electrolysis using a special potential-time programme. This potential programme consists of an oxidation potential plateau at -0.58 V (MSE) during a fixed time (30 s) at which the electrolysis of glycerol is realised. This plateau is then followed by a rapid voltammetric sweep between two given limits (adsorption and desorption) allowing.

Samples obtained at different electrolysis times have been examined by FTIRS. These preliminary results confirm that the main oxidation product is glycerate on the palladium electrode in alkaline medium.

Varying the potential limits shows that adsorbed hydrogen does not play a role in the poisoning of the surface. However, the presence of the poisoning species resulting from the adsorption of glycerol can be postulated because of the current densities vs. potential curves are not superimposed during the positive and negative going potential scans.

The peak-current behaviour of glycerol oxidation shows a complex reaction mechanism in which a reversible diffusion and adsorption-control is involved.

When varying the concentration of glycerol the reaction order obtained shows that as a first approximation, the rate determining step depends on the initial concentration of glycerol. This value is 1,14.

The evidence for the participation of adsorbed hydroxyl ions in the oxidation of glycerol is indicated by the determination of reaction order owing to the hydroxyl ion concentration. This value obtained is close to 0,5.

The oxidation of adsorbed glycerol (peak A) and further oxidation of glycerolic residues (peak B) is seen in cyclic voltammograms. After peak A the initial inhibition caused by the formation of oxide layer should be followed by the increase of the oxidation rate as the potential is shifted to more positive values. The preliminary data obtained by FTIRS, shows the formation of glyceric acid after 30 hours.

These data obtained both by voltammetric and spectroscopic allowed us to write a general mechanism in this work. The mechanism of the glycerol oxidation on palladium electrode in alkaline solution appears to be complex.

Electrochemical reactions are dependent on the catalytic properties of the electrode surface. So it is possible to control the overall reaction rate by modifying the electronic properties of electrode. e.g. the modification by adatoms and using alloy electrodes.

The foreign metal adatoms may enhance the electrocatalytic activity of metal substrates in different ways. These are:

- Formation of a bifunctional catalyst, providing different active sites for adsorption of molecules participating in the electrode reaction.

- Modifying the electronic properties of the surface.

- Preventing the poisoning of the surface of the electrode by strongly bounded intermediates.

In second part of our research, the effect of six different adatoms are studied. These are Bi, Pb, Cu, Tl, Cd, Ru. The catalytic activity of these of glycerol oxidation was investigated on palladium electrode in alkaline medium.

The experiments were carried out as a function of different adatom concentrations (10^{-5} - 10^{-3})

In the third part of our research the electrooxidation of glycerol was studied in alkaline medium on platinum-palladium codeposits were prepared by electrodeposition at 25°C and a controlled potential of 0.05 V vs. SCE

The alloy electrodes were prepared by using some different mixtures of 1 M hydrochloric acid solution 1 % chloroplatinic acid and 1 % palladium chloride and with different surface compositions alloys were obtained.

These alloys constitute a continuous series of solid solutions which allows us to vary continuously the bulk composition and therefore the surface composition in the whole composition range.

Although platinum and palladium have very similar properties (same group of the periodic table, same fcc crystal structure, similar atomic size), they have a different electrochemical behaviour.

Therefore, a systematic study of these alloys may be interesting in order to better understand the electrocatalytic mechanism of the glycerol oxidation.

The cathodic potential limit of the sweep for palladium and platinum-palladium electrodes has been chosen to be more anodic than the hydrogen adsorption region in order to avoid any hydrogen absorption, which would change the electrode structure.

Surface areas of pure metals and alloyed metals are evaluated from the quantity of electricity involved in the reduction of the oxygen layer previously adsorbed during the anodic sweep.

Surface composition is estimated from the reduction peak potential of the oxygen layer adsorbed. These potentials are intermediate on alloy electrodes between those of pure metals.

The surface composition on the alloy co-deposits is very often far from the bulk composition. The atomic palladium content is generally higher for the bulk alloy than for the surface. This could be due to a preferential chemical or electrochemical dissolution of palladium on the surface in alkaline media.

The electrocatalytic activity of alloy electrodes for a certain surface composition is higher than that of pure metals.

The anodic and cathodic sweeps are irreversible in the case of palladium-palladium electrodes, however these are superimposed on both platinum-platinum and alloy electrodes.

The electrocatalytic activity of pure metal electrodes and alloy electrodes for the oxidation of glycerol has been systematically investigated in 0.1 M glycerol-0.1 M NaOH.

Analysis of the voltammograms in terms of Tafel plots has been made. These Tafel plots lead to relatively good straight lines. The equilibrium potential of glycerol oxidation is calculated from thermodynamic data.

The extrapolation of Tafel plots to equilibrium potential gives the exchange current density.

By this quantity great selectivity can be achieved through the choice of alloy electrodes, since the glycerol concentration is kept constant. In alkaline medium, the Tafel zone shows an average value $\alpha n = 0.5$

When plotted vs the alloy surface composition the exchange current densities pass through a maximum at about 33 % atomic of palladium.

This synergistic effect is relatively important since the exchange current densities obtained are greater than those for pure metals.

In the present state of our knowledge and investigation it is hard to explain quantitatively the origin of the synergistic effect during the electrooxidation of glycerol.

The first explanation is modification of the electronic properties. Since platinum and palladium have very similar electronic properties and the Fermi level does not change very much in alloy, this explanation may not be involved in the interpretation of such effects.

According to the second explanation, each atom playing a definite role in the overall oxidation process.

The platinum-palladium alloy with higher palladium content shows less catalytic activity than platinum electrodes because of the inactivity of the palladium sites.

At the end of these studies we were reached some important points. These fundamental results will be a light of with glycerol fuel cells.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda, var olan enerji kaynaklarının tükenmeye başlaması, ve çevre kirliliği gibi nedenlerle, otonom, çevresini kirliletmeyen sessiz ve ucuz enerji kaynakları üzerine yapılan araştırmalar yoğunluk kazanmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalar arasında, elektrokimyasal jeneratörlerin, özellikle yakıt pillerinin verimlerinin yükseltilmesi çalışmaları da yer almaktadır.

Bir jeneratörün geliştirilmesinde başlıca iki temel zorlukla karşılaşılır. Bunlardan biri karbon içeren yakıtların (örneğin hidrokarbonların ve alkollerin) aktivitesinin zayıf olması, diğeri de oksidasyonda kullanılan elektrotların, özellikle altın ve platinin fiyatlarının yüksek oluşudur.

Hidrokarbonların kullanımı durumunda, sudaki çözünürlük çok azdır, dolayısıyla difüzyon akımı zayıftır. Diğer yandan, yavaş adsorpsiyon kinetiği çok zayıf akım yoğunluklarına neden olur. Ayrıca reaksiyon mekanizması çok komplekstir ve yalnızca platin çok aktif bir katalizördür.

Oksijenli veya hidrojenli küçük organik moleküller durumunda ise, artan çözünürlük, daha büyük akım yoğunluklarının elde edilmesini sağlar. Elektrokimyasal reaksiyon hızı, yalnızca heterojen adımlar tarafından sınırlanır: Adsorpsiyon ve elektron transferi. Bu iki heterojen adımın kinetiği, kullanılan elektrotların yüzey katalitik özelliklerine bağlıdır. Toplam reaksiyonun hızının artması umuduyla yavaş adım belirlenip, bunun hızının arttırılması üzerinde çalışılabilir. (Örneğin elektrodun elektronik özellikleri modifiye edilebilir.)

Metanolün elektrokimyasal oksidasyonu, reaksiyon sırasında kullanılan elektrodun katalitik rolünün anlaşılmasını sağlamak için çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Bu çalışmalarda kullanılan platin miktarının azaltılması için daha az masraflı diğer metallerle alarım yapılarak, platinin yerini tutabilecek başka metaller araştırılmıştır.

Bu sırada daha yüksek molekülü alkollele, örneğin etilen glükol ile daha yüksek akım yoğunluğu elde edilebildiği görülmüştür. Ayrıca altın elektrodun platinden daha aktif olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada ise, gliserolün elektrokimyasal oksidasyonu incelenmiştir. Çünkü gliserol üzerinde çok çalışılmıştır. Ayrıca gliserol, üç hidroksilli alkollele serisinin ilk üyesi olması ve Dunaliella isimli deniz yosunlarından elde edilebilmesi gibi nedenlerle dikkatleri üzerinde toplamaya başlamış bir maddedir. Dunaliella, suyun tuzluluk oranına göre büyük miktarda çoğalabilen, yeşil tek hücreli bir su yosunudur. Hücrelerin içinde gliserol vardır. Suyun tuzluluğuna ve kültürün uygun koşullarda bulunmasına bağlı olarak, Dunaliella'nın ağırlıkça %85'ini gliserol oluşturur. Dunaliella gliserol aracılığıyla, güneş enerjisinin kimyasal enerjiye, kimyasal enerjinin de elektrik enerjisine dönüşümünde temel olabilecek, son derece umut verici bir maddedir.

Gliserolün elektrokimyasal oksidasyonu daha önce platin ve altın üzerinde incelenmiş, asidik ortamda yalnızca platinin aktif olduğu, bazik ortamda ise hem platin ve hem de altının aktif olduğu, özellikle altınla yüksek akım yoğunluğu elde edildiği saptanmıştır. Çalışmamızda elektrot olarak palladyumu seçmemizin nedeni, palladyumun ilginç bir katalizör olması, ve bu konuda literatürde bir çalışmanın bulunmamasıdır.

Deneylerimizin dayandığı temel yöntem, doğrusal

taramalı döngülü voltametri yöntemidir. Alkali ortamda palladyum elektrot üzerinde gliserolün elektrokatalitik oksidasyonu bu yöntemle incelenmiştir.

İkinci bölümde, bu çalışma için gerekli olan gliserolün, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden söz edilmiş, elektrokimyasal aktivitesi ile ilgili olarak yapılan az sayıdaki kaynaklar ve diğer bazı alkoller üzerindeki (metanol ve etilen glikol) literatür çalışması sunulmuştur.

Üçüncü bölümde, kullanılan baslıca deneysel yöntemin, yani döngülü voltametri yönteminin temel teorisi sunulmuştur. Bu yöntem bize saf metallerin ve bunların alaşımlarının yüzey özellikleri üzerine bilgi verir.

Dördüncü bölümde deneysel şartlar ve kullanılan aletler tanımlanmış, beşinci bölümde de yardımcı yöntemden söz edilmiştir.

Altıncı bölümde ise deneysel sonuçlar verilmiştir. Palladyum elektrot üzerinde reaksiyon mekanizmasını açıklamak üzere, potansiyel sınırı, tarama hızı, gliserol ve hidroksil derişiminin değışimi gibi çeşitli etkenler incelenmiştir.

Ayrıca ortama bazı adatomların katılmasıyla modifiye palladyum elektrodun, gliserolün elektrooksidasyonuna etkisi incelenmiştir. Bu amaçla Pd-Pb, Pd-Bi, Pd-Cu, Pd-Ru, Pd-Tl, Pd-Cd adatomlu sistemler üzerinde çalışılmıştır.

Alaşım elektrot kullanmak da yüksek akım yoğunluğu elde etmenin bir yoludur. Çeşitli yüzey bileşimlerindeki platin- palladyum alaşımları üzerinde de gliserolün oksidasyonu araştırılmıştır.

Ara ürünlerin, dolayısıyla reaksiyon mekanizmasının

saptanabilmesi için, uygun bir potansiyel programı seçilerek, saf palladyum üzerinde, programlı potansiyelde elektroliz yapılmış, elektroliz ürünleri FTIRS ile incelenmiştir. Elde edilen tüm sonuçların yorumu, bir sonraki bölümde yer almıştır.



BÖLÜM 2: GLİSEROL HAKKINDA GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

2.1. Gliserolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Gliserol, genellikle gliserin adıyla bilinmektedir, ayrıca propan 1,2,3 triol olarak da isimlendirilebilir. Üç fonksiyonlu bir alkoldür. Formülü:



Berrak su renginde, viskoz bir sıvıdır. Havadan H_2S , HCN , SO_2 absorplar. Oda sıcaklığında tatlı bir tadı vardır. Yoğunluğu 1.2611 kg/lt, havaya göre relatif kırılma indisi 1.4735, erime noktası 18.17°C kaynama noktası 290°C , disosiasyon sabiti $pK=14.15$ dir. Suda ve alkolde çözünür, benzende çözünmez.

Kimyasal oksidasyonunda, reaksiyon koşullarına bağlı olarak da değişik ürünler verir. Kuvvetli yükseltgeyici reaktiflerle, örneğin kromtrioksit, potasyum klorat, veya potasyum permanganat ile patlayıcı bir karışım oluşturabilir. Periyodik asit ile (HIO_4) yalnızca bir hidroksil grubunun yükseltgenmesiyle, gliseraldehit ($\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$) ve dihidroksi aseton ($\text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$) elde etmek mümkündür. Nitrik asit gliserolü gliserik aside dönüştürür.

Tarihçesi:

Gliserol ilk defa 1779 da Scheele tarafından keşfedilmiştir. Scheele, çalışmasında zeytinyağının

çeşitli işlemlere tabi tutularak elde edilen farmasetik preparatın artık çözeltisinde, gliserolün varlığını ortaya çıkarmış daha sonra Chevreul ise hayvan iç yağı ve potastan yapılmış sabundan elde edilen çözeltide gliserolü saptamıştır. Berthelot gliserolün bir trialkol olduğunu, Wurtz ise $C_3H_5(OH)_3$ kapalı formülüne uygun olduğunu açıklamıştır. Daha sonraları ticari olarak şeker ve propilenden kimyasal olarak sentez edilerek üretilmeye başlanmıştır. Endüstride birçok alanda kullanım yeri vardır. En çok kullanıldığı yerler, kozmetik, ilaç ve gıda sanayiidir. Ayrıca patlayıcı madde sanayiinde de kullanılır.

Sentezi

Gliserol, aseton dan, glikol aldehitten, gliserin aldehit veya dihidroksiasetondan, endüstriyel olarak da sabun fabrikalarının atık sularından, glikoz fermantasyonundan, Dunaliella isimli su yosunlarından sentez edilebilir. Son yıllarda gliserolün özellikle su yosunlarından elde edilmesi, bunu oldukça ekonomik ve verimli bir yöntemle elde edilebilir olması açısından önemli bir hale getirmiştir. [1]

2.2. Alkollerin Elektrokimyasal Oksidasyonu Üzerinde Yapılan Literatür Çalışmaları

Yaklaşık otuz yıldan beri elektrokimyacılar, küçük organik moleküllerin elektrooksidasyonu ile çok ilgilenmekte, elektrokataliz mekanizmasının temelini anlamak için yeni bileşimlerle çalışmaktadırlar. Bu amaçla ilk incelenen alkol tek fonksiyonlu bir alkol olan metanol olmuştur. İki hidroksil içeren alkol serisinin ilk üyesi olan etilen glikol de ayrıntılı olarak incelenmiştir.

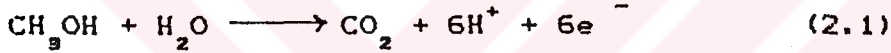
2.2.1. Metanolün Elektrokimyasal Oksidasyonu Üzerindeki Literatür Çalışması

Bagotsky ve Vasil'ev [2] metanolün platin üzerindeki elektrokimyasal oksidasyonu işlemlerini üç gruba ayırmıştır:

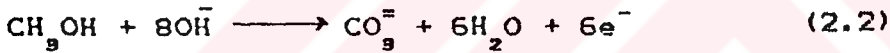
- Reaktifin dehidrojene olması ve katalitik olarak bozunması.
- Organik molekülün elektroda doğrudan doğruya elektron transfer etmesi.
- Organik molekülün elektrot yüzeyine adsorplanan ürünlerle etkileşimi.

Toplam reaksiyonlar şu şekilde yazılabilir:

1) Asidik ve nötral ortamda:

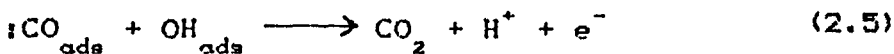
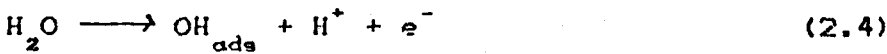
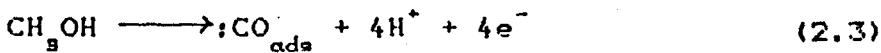


2) Bazik ortamda:



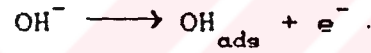
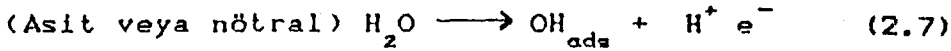
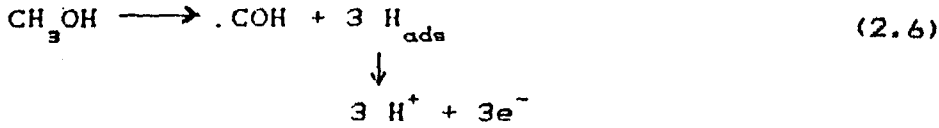
Bagotsky ve Wieckowski [3] metanolün platin üzerindeki bağlanışlarını açıklamışlardır. Buna göre metanolün platin üzerindeki oksidasyon mekanizması, ara ürünlerin oluşum hızına bağlı olarak, $:\text{CO}_{\text{ads}}$ veya $:\text{COH}_{\text{ads}}$ olmak üzere genel olarak iki tiptir.

Biegler ve Woods [4,5] metanolün oksidasyonunda reaksiyon mekanizması için aşağıdaki mekanizmayı önermişlerdir.



Metanolün platin elektrot üzerindeki oksidasyon ürünleri "in-situ" spektroskopik yöntemlerle belirlenmiştir. [6]

Diğer taraftan, Bagotsky'nin önerdiği reaksiyon mekanizması Capon ve Parsons [7] tarafından çok sayıda ara ürün için yeniden yazılmıştır:



Metanolün palladyum elektrot üzerindeki elektrokimyasal oksidasyonu Gromyko [8] tarafından çalışılmıştır. Verdiği oksidasyon mekanizması Bagotsky'nin platin üzerinde verdiği mekanizma ile benzerdir.

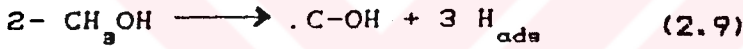
Breiter, HClO_4 ortamında metanolün oksidasyonunu, çeşitli geçiş metalleri üzerinde incelemiştir. [9] Aktivitenin aşağıdaki sıraya göre azaldığını bulmuştur:
Pt > Pd > Rh > Ir

Rand ve Woods [10] metanolün oksidasyonunu, antimon, arsenik, bizmut, cıva, renyum, tellür ve kalay adatomları varlığında Pt-Rh alaşımları üzerinde incelemiştir. Her bir durumda saf platine göre daha büyük aktivite elde edilmiştir.

Platin- kalay alaşımları ise birçok araştırmacı tarafından incelenmiş ve daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. [11, 12, 13]

Conway [14] metanolün elektrokimyasal oksidasyonunu altın-platin alaşımları üzerinde incelemiş, alaşımdaki altın miktarının artmasıyla, akım yoğunluğunun doğrusal olarak azaldığını belirlemiştir.

Bu sonuçların toplam sentezi yapılacak olursa, metanolün platin elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyon mekanizmasında iki olasılık olduğu görülmektedir:



Nakagawa ve arkadaşları [15] 1 M H_2SO_4 'li ortamda, platinize-platin elektrot üzerinde metanolün oksidasyon ürünlerini araştırmışlar, bu ürünlerin karbondioksit, formik asit ve formaldehit olduğunu belirlemişlerdir.

Katayama, [16] metanolün elektrooksidasyonunu, asidik ortamda platin-kalay oksit elektrot üzerinde incelemiş, katalitik aktivitenin platin-kalay sistemindeki kadar yüksek olduğunu, ancak platin üzerindeki kadar düşük olduğunu belirlemiş ve ortamdaki iyonik türleri (Sn^{4+} ve ayrıca platinin Pt^{4+} ve Pt^{2+} şeklindeki varlığı) spektroskopik yöntemlerle belirlemiştir.

Aramata ve arkadaşları, [17], H_2SO_4 ve HClO_4 'li ortamda iridyum elektrot üzerinde metanolün elektrooksidasyonunu inceleyerek, in-situ yöntemlerle elektroda adsorplanan CO'nin varlığını saptamışlardır. Ir elektrodun katalitik aktivitesinin CO gazının oluşmasına bağlı olarak zamanla azaldığını da belirlemiştir.

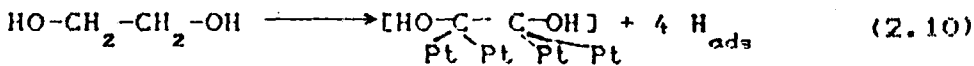
Iwasita ve arkadaşları, [18], metanolün oksidasyonunu, asidik çözeltide platin elektrot üzerinde incelemiştir. reaksiyon ürünlerini, spektroskopik yöntemlerle tespit etmiştir. Bu çalışmaya göre, oluşan ürünler formaldehit ve formik asittir. Formik asit metanol ile reaksiyona girip metil formatı oluşturmaktadır. Formik asit bir ara üründür ve son oksidasyon ürünü karbondioksittir.

Haner ve arkadaşları, [19], kalayın, metanolün elektrokimyasal oksidasyonu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla tek kristal platin-kalay alaşım elektrot ve adatomlarla modifiye edilmiş saf platin elektrot üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada alaşım elektrotların saf platin elektrodun aktivitesinden daha düşük bir aktiviteye sahip olduklarını belirleyerek bir reaksiyon mekanizması önermişlerdir.

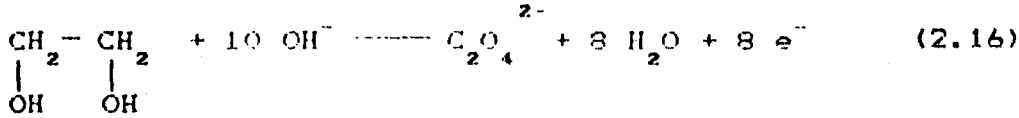
2.2.2. Etilen Glikolün Elektrokimyasal Oksidasyonu Üzerindeki Literatür Çalışması

Bagotsky, [20] platin üzerinde etilen glikolün elektrokimyasal oksidasyonu ile ilgili çalışmasında, etilen glikolün, az aktif sitler üzerine adsorplanan hidrojenlerden daha aktif (adsorpsiyon enerjisi yüksek) sitler işgal ederek adsorplandığını, eğer bir organik madde yeterince anodik bir potansiyelde adsorplanır ise hidrojen oluştuğunu ve oda sıcaklığında, platin elektrot üzerinde etilen glikolün okzalik aside yükseltgendiğini belirlemiştir.

Weber, [21] etilen glikolün platin elektrot üzerindeki adsorpsiyonunu aşağıdaki denklemle göstermiştir:

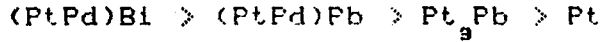


Yüksek sıcaklıkta ise, etilen glikolün oksidasyonu C-C bağları kırılıp C-OH türleri oluşarak CO₂'e kadar gider.



Bu araştırmacılar, bazik ortamda glikol aldehit, glikolat, gliksal ve gliksalat oluştuğunu saptamışlar ve elektrokimyasal oksidasyonun elektrot yüzeyine adsorplanan organik türlerle, OH_{ads} arasında gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

Kohmuller ve Cnobloch [26] etilen glikolün oksidasyonunu bimetalik katalizörler üzerinde araştırmışlar ve katalitik aktiviteyi şöyle sıralamışlardır:



Adzic, talyum ve bizmut adatomlarıyla modifiye edilmiş platin elektrot üzerinde bazik ortamda etilen glikolün elektrooksidasyonunu araştırmıştır. [27]

Birçok araştırmacı, etilen glikolün elektrooksidasyonu üzerinde, adatomların etkisini araştırmıştır. Örneğin Kadirgan ve arkadaşları, çeşitli metal adatomların, platin elektrodun, elektrokatalitik aktivitesine olan etkisini hem asidik ortamda [28], hem de bazik ortamda [29] araştırmışlardır. Asidik ortamda Cd ve Re, bazik ortamda ise Pb, Bi, Tl adatomlarının elektrokatalitik aktiviteyi artırdığını belirlemişlerdir.

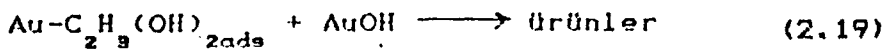
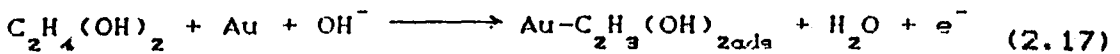
Daha sonra çeşitli araştırma grupları, modifiye edilmiş platin ve altın elektrotlarla, asidik ve bazik ortamda çalışmışlardır. [30-33] Bu çalışmalardan, etilen glikolün palladyum elektrot üzerinde asidik çözeltide hemen hemen hiç aktivite göstermediği, fakat bazik çözeltide yüksek bir akım yoğunluğuna neden olduğu anlaşılmaktadır. Zanartu ve arkadaşları etilen glikolün oksidasyonunu Ru elektrot üzerinde Cu adatomlu ortamda araştırmış ve Cu ile modifiye edilmiş Ru elektrotların

etilen glikolün oksidasyonunda etkili olduğunu, oysa yalnızca rutenyum elektrodun veya bakır elektrodun bazik ortamda herhangi bir aktivite göstermediğini belirlemişlerdir. Smirnova ise, etilen glikolün elektrooksidasyonunda adatomların etkisini, platinlenmiş-platin elektrot üzerinde, hem asidik hem de bazik ortam için araştırmıştır. Bu çalışmaya göre kalay ve kurşun adatomları bazik ortamda etilen glikolün oksidasyonunu arttırmakta, kadmiyum adatomlarıyla ise, aktivitede herhangi bir değişme olmamaktadır.

Lamy ve arkadaşları, bazik ortamda etilen glikolün elektrooksidasyonunu platin-altın alaşım elektrotlar üzerinde araştırmışlardır. [34, 35] Kurşun adatomunun platin-altın (%48 atomik Au) elektrot üzerinde, kurşun adatomsuz ortama göre daha yüksek bir aktivite sağladığını göstermişlerdir.

Rao ve arkadaşları da etilen glikolün oksidasyonunu, platin-altın ve platin-rutenyum alaşımları üzerinde çalışmışlar [36] ve platin-altın (%35 atomik Au), platin-rutenyum (%25 atomik Ru) durumunda en yüksek aktiviteyi elde etmişlerdir.

Etilen glikolün oksidasyonunda, altın tek kristal elektrot [37] ve rodyum elektrot [38] ile de çalışılmıştır. Altın elektrot üzerinde etilen glikolün oksidasyon mekanizması şu şekilde açıklanmıştır:



Adzic [39] etilen glikolün oksidasyonunu tek kristal platin elektrotlar üzerinde araştırmış ve aktivite sırasının Pt(111) > Pt(110) > Pt(100) şeklinde olduğunu

göstermiştir.

Etilen glikolün asidik ve bazik çözeltilerde elektrooksidasyonu in-situ yöntemlerle de araştırılmıştır. [40 - 42] Bu araştırmalarda, platin elektrot üzerinde başlıca ürünlerin, asidik ortamda, glikolik asit ve karbondioksit, bazik ortamda glikolat, okzalat ve karbonat olduğu belirlenmiştir.

Etilen glikolün elektrokimyasal oksidasyonu altın elektrot üzerinde adatomlu ve adatomsuz bazik ortamda, Kadırgan ve arkadaşları tarafından [43] HPLC ve EMIRS kullanılarak araştırılmıştır. Bu çalışmada temel ürünün glikolat olduğu, bunun yanı sıra okzalat, karbonat ve format olduğu ve ortama kurşun ve bizmut adatomları ilave edildiği zaman etilen glikolün oksidasyon potansiyelinin daha negatife doğru kaydığı belirlenmiştir.

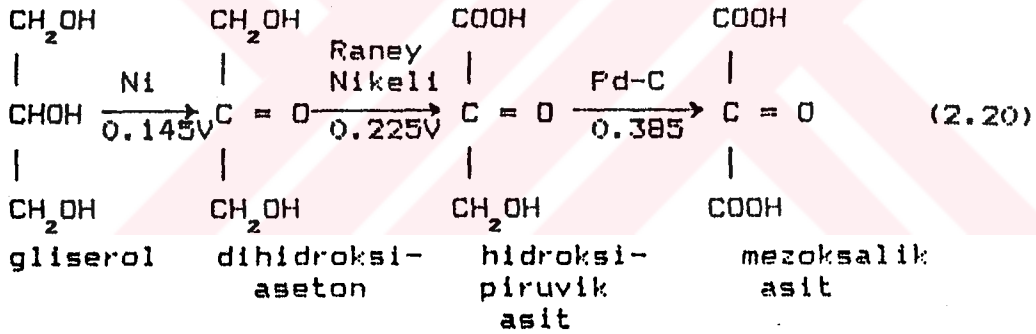
Etilen glikolün bir çok yakıt pilleriyle ilgili uygulama çalışması da yapılmıştır. Bu çalışmalardan biri Vielstich'e aittir. [44] Bazik ortamda, altın, platin ve platin-altın alaşım elektrotlar kullanılarak oda sıcaklığında çalışan etilen glikol / hava yakıt pili geliştirilmiştir.

2.2.3. Gliserolün Elektrokimyasal Oksidasyonu Üzerindeki Literatür Çalışmaları

Etilen glikol ve özellikle metanol gibi diğer alkollerle kıyaslayınca gliserolün elektrokimyasal oksidasyonu üzerinde daha az çalışılmış olduğu görülmektedir.

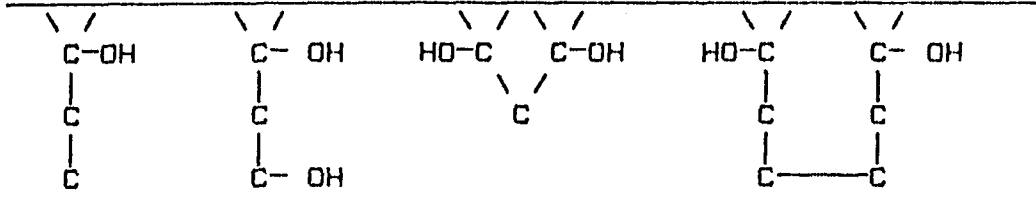
Yakıt pilleriyle ilgili çalışmalarda, gliserolün elektrokimyasal oksidasyonu sırasında yükseltgen olarak genellikle hava kullanılmış ve anot olarak nikel elektrotlarla çalışılmıştır. [45] 6 M KOH çözeltisi

içinde 2.36M gliserol derişimi için 0.145 V/ENH oksidasyon potansiyelinde reaksiyon 118 saatte tamamlanmıştır. Reaksiyon ürünü dihidroksiaseton ($\text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$) dur. Çözeltinin yarısı ikinci bir hücrede geri kazanılmıştır. Raney Nikeli anot olarak kullanıldığında ve oksidasyon potansiyeli daha anodik seçildiğinde ise (0.225 V/ENH) çözeltiden 1 A akım geçer. 113 saat elektrolizden sonra reaksiyon hidroksipiruvik asidin ($\text{CH}_2\text{OHCOCOOH}$) oluşmasıyla tamamlanmıştır. Elektrolitin yarısı yeniden geri kazanılıp 110°C de tutulan üçüncü bir hücreye konulmuştur. Anot olarak Pd-C elektrot, katot olarak nikel levha elektrot kullanılmıştır. Sıcaklık 110°C 'de tutulduğunda, çözeltiden geçen akım 0,5 A'dır. Potansiyel 0.185 V - 0.385 V/ENH arasında değiştirilmiştir. Bu durumda oluşan ürün mezoksalik asittir. ($\text{HO}_2\text{CCOCO}_2\text{H}$) Bu reaksiyonlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Sokolova, başka bir çalışmasında yirmi civarında alkolün elektrokimyasal oksidasyonu üzerinde çalışmıştır.[46] Bu yazara göre bir alkolün, molekülündeki hidroksillerin sayısına bağlı olarak, oksidasyon mekanizması değişir. Moleküldeki hidroksil sayısı zincirin kısmi elektrik yükü dağılımını değiştirebilir ve C - C bağlarının kopmasını azaltabilir veya artırabilir. Sokolova platin elektrot üzerinde 1 N H_2SO_4 li ortamda gliserolün voltamogramını vermiş ve gliserolün elektrokimyasal oksidasyonunun etilen glikolünkine benzer olduğunu söylemiştir. Yazar adsorplanma ara ürünü olarak C - OH 'i vermiş ve poliollerin elektrot yüzeyindeki

adsorpsiyonunu şöyle göstermiştir.



Şekilden de görüldüğü gibi polioller elektrot yüzeyine, molekülün bir ucundan veya iki ucundan bağlanabilmektedir.

Kalcheva ve arkadaşları gliserolün ve diğer alkollerin soy metaller ve platin - altın ve platin - rutenyum alaşımları üzerindeki elektrokimyasal oksidasyonu üzerinde çalışmışlar, gliserolün altın üzerindeki oksidasyonunun akım yoğunluğunun, (20 mA.cm^{-2}) aynı koşullarda platin üzerindeki 24 defa daha büyük olduğunu ve platin ile altının oksidasyon pikleri arasında 350 mV'luk bir potansiyel farkı olduğunu (altın elektrot üzerinde oksidasyonun daha pozitif potansiyelde başladığını) belirlemişlerdir. [47] Ayrıca AUGER spektroskopisi ile platin-altın ve platin-rutenyum alaşımlarının yüzey bileşimini saptamışlardır. Platin alaşımları üzerindeki oksidasyonunun saf platin üzerindeki oksidasyondan daha iyi olduğunu göstermişler ve en iyi katalitik aktivitenin %60 altın içeren altın-platin alaşımı ile olduğunu bulmuşlardır. Platin rutenyum alaşımında en iyi aktivite %50 rutenyum bileşimiyledir. Kalcheva'ya göre altın-platin alaşımlarında, 150 mV daha katodik potansiyele doğru kayma olurken, platin-rutenyum alaşımlarında oksidasyon potansiyeli değişmeden kalır.

Daha sonra Sanstede, Gliserolün elektrokimyasal oksidasyonu üzerinde çeşitli çalışmalar yapmış, platin elektrot ile asit ortamda, bazik ortama göre daha fazla [48,49] bir dönüşüm yüzdesi elde etmiştir. Ayrıca bazik ortamda son oksidasyon ürünlerinin asit olduğunu ve oksidasyonun daha ileri gitmediğini belirtmiştir. Farklı pH'larda ve sıcaklıklarda elde edilen oksidasyon ürünlerini bir tablo halinde özetlemiştir. (Tablo 2-1)

Sanstede ayrıca, gliserolün aynı koşullarda, bazık ortamda, asit ortamdakine göre, daha iyi okside olduğunu göstermiştir.

Tablo 2-1. Gliserolün Farklı pH Ve Sıcaklıklardaki Oksidasyon Ürünleri

madde	destek elektrolit	çalışma elektrodu	temp. C	pot. mv/RHE	oks. ürün
Gliserol	6.5 N KOH	Raney Pt	25	400	CH_3COOH
Gliserol	6.5 N KOH	Raney Pt	80	300	$\text{CHOH}-(\text{COOH})_2$ tartronik asit
Gliserol	4.5 N H_2SO_4	Raney Pt	25	700	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Gliserol	4.5 N H_2SO_4	Raney Pt	80	500	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Parker polialkoller üzerinde yapılan çalışmaları [50] bir tablo halinde özetlemiştir. (Tablo 2-2) Bu tabloda gliserolün değişik pH'larda çeşitli elektrotlarla, çok sayıda muhtemel oksidasyon ürünü yer almaktadır.

Gliserolün elektrooksidasyonu üzerindeki çalışmalar, sonra C. Lamy ve arkadaşlarının çalışmaları ile devam etmiştir. [51] Lamy ve arkadaşları, platin ve altın elektrotlar üzerinde, gliserolün elektrooksidasyonunu asidik ve bazık ortamda incelemişler, platin elektrodun asidik ortamda, altın elektrodun ise hem asidik hem de bazık ortamda elektroaktif olduğunu belirlemişler, özellikle altın elektrot ile daha yüksek akım yoğunluğu elde edilebileceğini saptamışlardır. (0.1 M gliserol için 25°C de yaklaşık 20 mA cm^{-2})

Tablo 2-2 Bazı Maddelerin çeşitli Elektrotlarla
Verdikleri Reaksiyon Ürünleri

madde	elektrot	elektrolit	Ürünler
etilen glikol	PbO ₂	H ₂ SO ₄ çöz. glikol	aldehit
Pt 2 M H ₂ SO ₄	HCHO, HCO ₂ H		glioksal, okzalik asit
glikolik asit	Pt	H ₂ SO ₄ çöz.	HCHO
butendiol	PbO ₂	H ₂ SO ₄ çöz.	asetilendikar- boksilik asit
benzopinakol	Hg	NaOH çöz.	benzofenon
GLİSEROL	PbO ₂	H ₂ SO ₄ çöz.	akrolein, gliserinik asit tartronik asit, polioksimetilen, C ₆ H ₁₂ O ₆ , HCHO CH ₃ CO ₂ H, HCO ₂ H
	Raney Ni	6 M KOH	dihidroksiaseton hidroksipiruvik- asit
	Pd-C	6 M KOH	mezoksalik asit
gliserik asit	Pt	CuCO ₃ çöz	glikolaldehit HCHO, CO ₂ HCO ₂ H
hidroksi- malonikasit	Pt, Ag	5 M NaOH	okzalik asit, mezoksalikasit
	Fe, Ni		HCO ₂ H, CO ₂
	PbO ₂	2 M H ₂ SO ₄	glioksalik asit HCO ₂ H, CO ₂ , CO
tartarik asit	Pt	bazik çöz.	dihidroksimaleik- asit, okzalik asit glioksal, tartronik asit
glukoz	Fe, Ni	NaBr, CaCO ₃	kalsiyum glukonat
	PbO ₂	H ₂ SO ₄ çöz.	glukonik asit sakkarik asit HCHO, HCO ₂ H, CO ₂

Daha sonra C. Lamy ve arkadaşları, yaptıkları başka bir çalışmada, [52] gliserolün (100)-yönlendirilmiş tek kristal ve polikristal altın elektrot üzerinde, 0.1 M NaOH içinde, elektrooksidasyonunu incelemişlerdir. Tek kristal altın (100) elektrot yüzeyinin gliserol varlığında ve yokluğunda ara yüzey özelliklerini araştırarak hidroksil iyonlarının adsorpsiyonunu ve gliserolün 0.1 M NaOH içindeki faradaik oksidasyonu hakkında bilgiler elde etmişlerdir. Ayrıca gliserolün polikristal elektrot yüzeyinde adsorpsiyonunu da araştırarak muhtemel reaksiyon mekanizmasını ortaya koymuşlardır.

O. Enea, 2-6 karbonlu alkollerin platin ve altın elektrot üzerindeki elektrokatalitik oksidasyonunu döngülü voltametri yöntemi ile incelemiştir. [53] Akım yoğunluğunun, OH gruplarının sayısına ve molekül yapılarına bağlı olduğunu göstermiştir. Moleküler yapının (bağ uzunluğu, OH gruplarının yeri) adsorpsiyona ve altın ve platin elektrotlar üzerinde polialkollerin elektrooksidasyonuna olan etkisini araştırmıştır. Platin elektrot kullanıldığında ilk oksidasyon pikleri, altın elektroda göre daha negatif potansiyellerde yer almıştır. Altın elektrot kullanılması halinde poliollerin oksidasyonu ve adsorpsiyonu daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmesine rağmen, platine göre daha yüksek akım yoğunluğu elde edilmiştir. Ayrıca zincirin her iki tarafında OH grubu içeren poliollerin, OH grupları, zincirin aynı tarafında olanlara göre daha az adsorplandığı ve oksidasyonun daha az olduğu görülmüştür.

2.3. Gliserolün Elektrokimyasal Oksidasyonunun Uygulama Alanları

Gliserolün elektrokimyasal oksidasyonunun başlıca uygulama alanı, yakıt pilleridir.

2.3.1. Yakıt Pilleri [54]

Bir yakıt pilini, kimyasal enerjiyi, sürekli olarak elektrik enerjisine çeviren, elektrokimyasal bir jeneratör olarak tanımlayabiliriz. Yakıt piline yakıt, oksitleyici olarak da oksijen veya hava, (klasik pillerde metal elektrotlardır) dış kaynaktan sürekli olarak beslenir. Böylece sürekli enerji elde edilir.

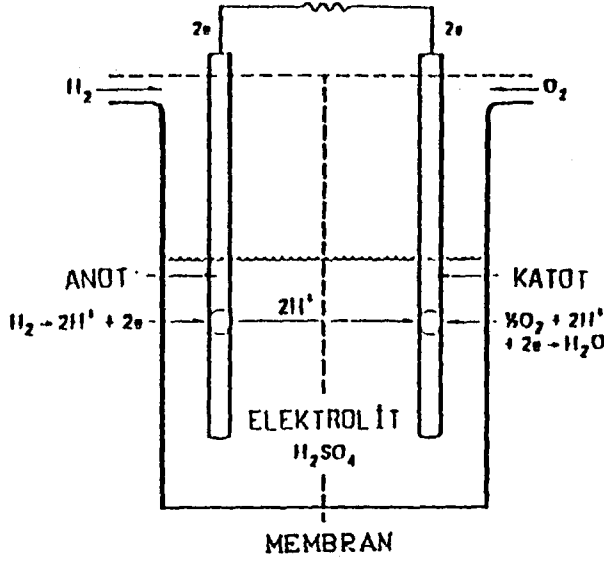
Yakıt pillerinde, hidrojen, hidrazin, hidrokarbon, doğal gaz ve çeşitli organik moleküller gibi sıvı veya gaz yakıtlar kullanılır. Yakıt pillerinde kullanılan elektrot malzemeleri, elektroaktif maddelerin, elektrooksidasyon veya elektroredüksiyonunu arttırıcı, elektrokatalitik özelliğe sahip ve reaksiyon sırasında çözünmeyen malzemelerdir.

2.3.1.1. Yakıt Pili Uygulamaları

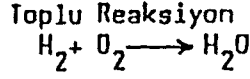
Bir yakıt pili tesisi üç kısımdan oluşur:

- 1) Güç Bölümü: Bu bölüm herbiri bir kaç volt ile bir kaç yüz volt arasında çıkış gücü sağlayan birbirine seri olarak bağlanmış bir çok yakıt pili içeren, bir veya daha fazla yakıt pili yığınınından ibarettir. Bu bölüm yakıt ile oksitleyicinin elektriksel güç haline dönüştürüldüğü bölümdür.
- 2) Yakıt Bölümü: Bu bölüm güç bölümüne yakıt sağlayan bölümdür.
- 3) Güç Düzenleyici Bölümü: Güç bölümünden elde edilen enerjiyi, uygulamada gerekli olan güç ve kalite şekline dönüştürür.

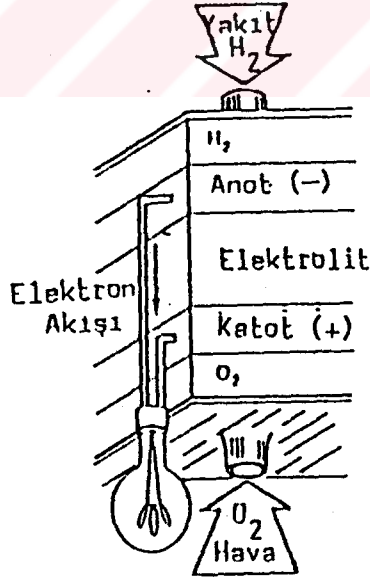
İlk yapılan yakıt pillerinden biri H_2/O_2 pilidir. Elektrokatalizör olarak başlıca platin ve platin alaşımları kullanılmıştır. Böyle bir pil basit olarak şekil 2-1 de görülmektedir. Bu pilde yakıt olarak kullanılan hidrojen, elektrotlardan birinin yüzeyine gönderilirken, oksitleyici olarak kullanılan oksijen (veya



Katot: Oksijen Elektrot
 Anot : Yakıt Elektrot
 Elektrolit: H₂SO₄



Şekil 2-1a. Basit bir yakıt pilinin iç görünüşü ve reaksiyon mekanizması



Şekil 2-1b. Basit bir yakıt pilinin genel yapısı

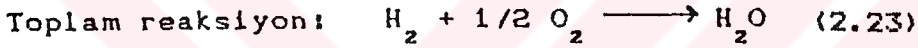
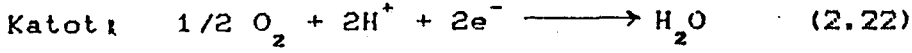
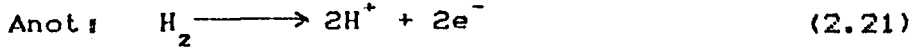
hava) diğer elektroda gönderilir. Elektrotlar bir iletken ile bağlandıkları zaman şu olaylar gerçekleşir:

-Hidrojen, elektrot yüzeyinde ayrışır, hidrojen iyonları ve elektronlar oluşur.

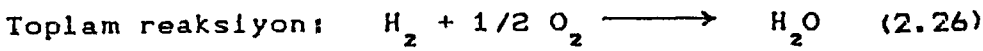
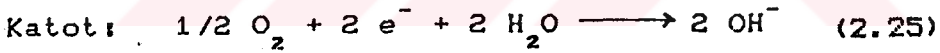
-Hidrojen iyonları, elektrolit içinde oksijen elektrodun yüzeyine göç eder. Aynı anda elektronlar dış devrede ilerleyip aynı elektroda doğru hareket eder.

-Oksijen, hidrojen iyonları ve elektronlar, oksijen elektrotta suyu oluşturmak üzere birleşirler.

Elektrolit asit ise reaksiyon mekanizması şöyledir:

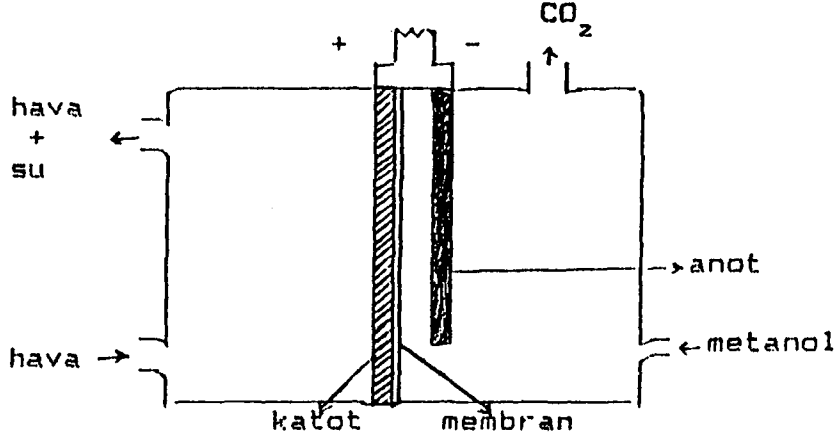


Bazik elektrolit durumunda ise reaksiyon mekanizması şöyledir:



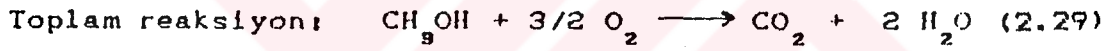
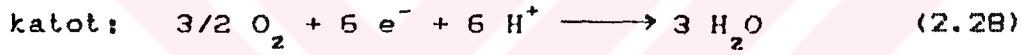
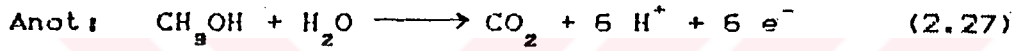
Asit elektrolitte iyonik iletken hidrojen iyonları, bazik elektrolitte ise hidroksil iyonlarıdır. Asit elektrolitte katotta, bazik elektrolitte anotta su açığa çıkmakta, toplam reaksiyon sonucunda ise su ve enerji (elektrik enerjisi) açığa çıkmaktadır.

Yakıt pilleri zamanla geliştirilmiş, alkollü (metanollü ve etilen glikollü) yakıt pilleri de üretilmiştir. Bunlardan metanollü yakıt pilleri basit olarak şöyledir: Anot ve katot bölmeleri şekil 2-2 de görüldüğü gibi iyon değiştirici bir membran ile ayrılmıştır.



Şekil 2-2 Basit bir metanollü yakıt pili şeması

Metanollü bir yakıt pilinde şu reaksiyonlar gerçekleşir:



2.3.1.2. Yakıt Pillerinin Özellikleri Ve Kullanım Yerleri

Yakıt pilleri, çok verimli olmaları, istenilen yere kurulabilmeleri, temiz ve sessiz enerji kaynağı olmaları, zararlı atıklarının bulunmaması, su gereksinimlerinin olmaması, değişik yakıtları işleyebilmeleri ve dayanıklı olmaları gibi üstün özelliklere sahiptirler.

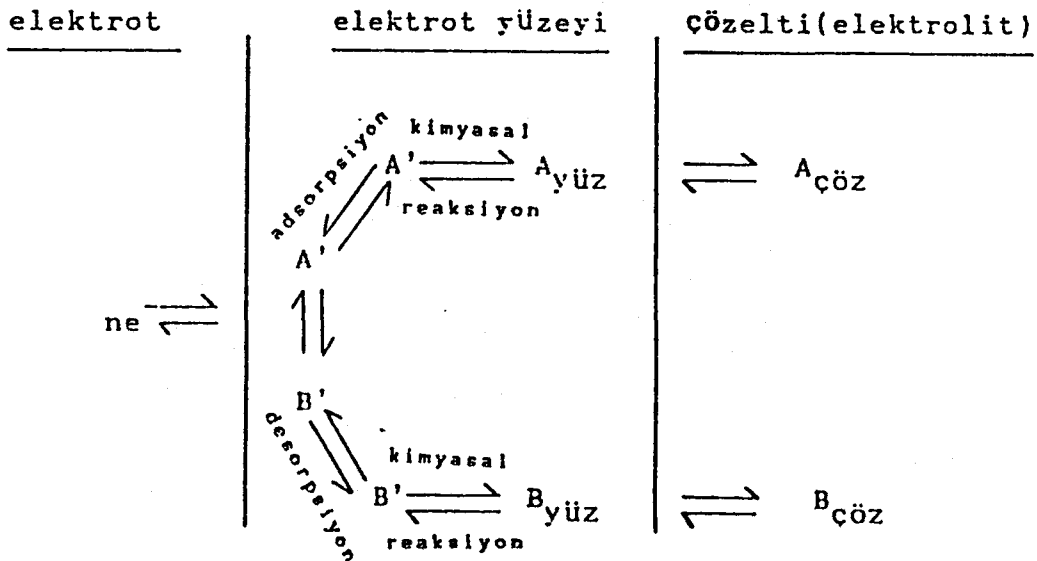
Yakıt pilleri, bağımsız, temiz ve sessiz enerji kaynakları olmaları bakımından, özellikle zararlı atıkların çevreye yayılmasının ve gürültünün istenmediği yerlerde, ayrıca elektrik enerjisinin götürülmesinin zor olduğu uzak yerleşim birimlerinde kullanılabilirler. Ayrıca uzay gemisi, denizaltı gibi araçlarda başlıca alternatif bir kaynaktır.

BÖLÜM 3: ELEKTROKİMYASAL REAKSİYON KİNETİĞİ ÜZERİNE GENEL BİLGİLER

3.1. GİRİŞ [55]

Elektrot yüzeyi üzerinde gerçekleşen elektrokimyasal bir reaksiyon genelde değişik tipte işlemlerin sonucudur. Bunlar homojen işlemler, (madde taşınımı, kimyasal reaksiyonlar...) heterojen işlemler (yük transferi, adsorpsiyon...) olmak üzere başlıca iki kısma ayrılır. Elektrokimyasal işlemin toplam kinetiğini yavaş adım belirler.

Elektrokimyasal bir reaksiyon, bir çok kısmi reaksiyonun oluşmasından meydana geldiği için, kimyasal bir reaksiyona göre daha karışık bir yapıya sahiptir. Arka arkaya gerçekleşen bu reaksiyonların sırası ve niteliği reaksiyon mekanizmasını oluşturur. Bu reaksiyonlardan birinin hızı diğerlerinden daha yavaş ise, bu hız belirleyici adımdır. Bir elektrokimyasal reaksiyonda çeşitli evreleri şu şekilde gösterebiliriz:



Cözeltide bulunan elektroaktif A taneciği elektrot yüzeyindeki elektronlarla reaksiyon vermek üzere elektrodla yaklaşır. Burada A taneciği elektrottaki elektronlarla reaksiyon vererek B'yi oluşturur. Bu olay elektrot ile elektrolitin ara yüzeyinde gerçekleşir. Oluşan B taneciği çözeltiye geri döner. A veya B taneciği ayrı ayrı veya her ikisi birden çözelti içinde ya da elektrot yüzeyinde kimyasal reaksiyon verebilirler.

Bu adımlar arasında yalnızca elektron iletimi adımı, doğrudan elektrot potansiyeline bağlı olduğu için elektrokimyasal reaksiyonları kimyasal reaksiyonlardan ayırt eder. Bu elektron iletim olayı, iyonik faz (elektrolit) ile, elektronik faz (elektrot) arasındaki ara yüzeyde oluşur.

Elektrokimyasal bir reaksiyon süresince elektrot yalnızca bir elektron deposu rolünü oynamaz, elektrodun yüzey özelliklerine göre katalizör rolü de oynar. Elektrokataliz yüzeyin ve uygulanan potansiyelin reaksiyon hızı üzerindeki etkisini araştırır. Bir başka deyişle elektrokataliz elektrot-elektrolit ara yüzeyindeki heterojen katalizdir. Örneğin elektrodun kristal yapısını ya da elektronik yapısını değiştirerek, adsorpsiyon reaksiyonlarını modifiye etme olanağı vardır. Elektrodun potansiyelini kontrol ederek de yük transfer hızını modifiye etmek mümkündür.

Elektrokatalizdeki etkenler şunlardır:

- Metal elektrodun elektronik yapısı: Katı yüzey üzerinde reaktif türlerin kemisorpsiyonu veya adsorpsiyonu reaktifle metalin elektronik etkileşimleri sonucunda olur.
- Elektrodun fiziksel yapısı: Elektrot yüzeyindeki siltlerin dağılımı adsorpsiyon adımlarında temel rolü oynar.

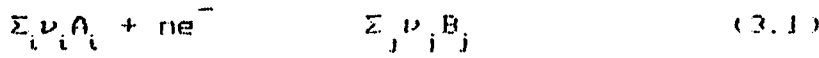
Elektrodun yapısı çeşitli şekillerde değiştirilebilir:

- Metalin cinsini değiştirerek
- Metalin kristal yapısını ve geometrik şeklini

- değiştirerek örneğin tek kristalli elektrotlar kullanarak
- Alaşım yaparak (homojen veya heterojen)
- Elektrot yüzeyini modifiye ederek (metal-adatom sistemleriyle)

3.2. ELEKTROKİMYASAL REAKSİYON KİNETİĞİ [56, 57]

Elektrokimyasal bir reaksiyonu genel olarak şöyle yazabiliriz:



Böyle bir reaksiyon, bir elektronik iletken faz (elektrot) ile iyonik iletken faz (elektrolit) arasındaki n elektronun transferiyle gerçekleşir. A ve B elektrolit içinde çözülmüş ya da katı fazda depolanmış elektroaktif taneciklerdir.

İkinci bir elektrot yardımıyla (referans elektrot), elektrot ve çözelti arasına, denge potansiyelinden farklı bir potansiyel uygulanabilir.

$$E = E_{A/B}^0 + RT/nF \ln [A]^i/[B]^j \quad (3.2)$$

Kimyasal kinetik ile elektrokimyasal kinetik arasındaki önemli fark, elektrokimyasal kinetikte iki faz arasına uygulanan potansiyel farkı ile (adsorpsiyona neden olan) elektron transfer hızının kontrolünün mümkün olmasıdır. İleri yöndeki reaksiyonun hızı birim zamanda dönüşen A_i elektroaktif türünün N_i/ν_i stokiyometrik katsayısının alınmasıyla, mol sayısı olarak tanımlanabilir.

$$\vec{v} = - \frac{1}{\nu_i} \frac{dN}{dt} \quad (3.3a)$$

Ters yöndeki reaksiyonun hızı:

$$\bar{v} = - \frac{1}{\nu_j} \frac{dN_j}{dt} \quad (3.3b)$$

Birim zamanda (dt), devreden geçen elektrik yükünün (dQ) mutlak değeri:

$$|dQ| = nF dN_i = nF dN_j \quad (3.4)$$

Bu reaksiyon hızı elektrik akım şiddeti ile de ifade edilebilir:

$$|I| = \frac{dQ}{dt} = \frac{nF}{\nu_i} \frac{|dN_i|}{dt} = \frac{nF}{\nu_j} \frac{dN_j}{dt} = nF\bar{v} \quad (3.5)$$

Akım şiddeti, hız ile doğru orantılıdır. (3.1) reaksiyonunu göz önüne alırsak, ileri yönlerdeki redüksiyon reaksiyonuna eşdeğer negatif akım katodik ($I_c < 0$) dir. Elektron kaybına eşdeğer olan oksidasyon reaksiyonu için akım anodik ($I_a > 0$) dir. Arka arkaya gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlar sonucu, bir sistemden geçen toplam akım, her bir reaksiyona eşdeğer akımların cebirsel toplamına eşittir.

$$I_a = nF\bar{v} \quad \text{anodik akım}$$

$$I_c = -nF\bar{v} \quad \text{katodik akım}$$

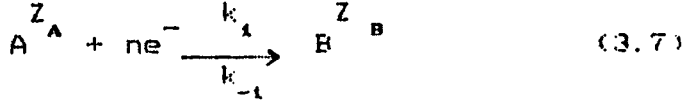
$$I = I_a + I_c = nF\bar{v} = nF(\bar{v} - \bar{v}) \quad (3.6)$$

Heterojen kinetikte olduğu gibi, elektrokimyasal bir reaksiyonun hızı çeşitli değişkenlerin fonksiyonudur: Bunlar elektrodun S yüzeyi, reaktif türlerin C_i derişimleri, T sıcaklığı ve P basıncıdır. Aynı zamanda bu hız elektrodun ϕ_m ve elektrolitin ϕ_s potansiyelleri arasındaki potansiyel farkı olarak saptanan, elektrodun E potansiyelinin fonksiyonudur.

$$E = \phi_m - \phi_s$$

3.2.1. Yalnız yük transferinin olduğu basit bir reaksiyon durumunda:

Basit bir elektrokimyasal reaksiyon düşünelim:



k_1 : doğru yöndeki reaksiyonun (redüksiyonun) hız sabiti

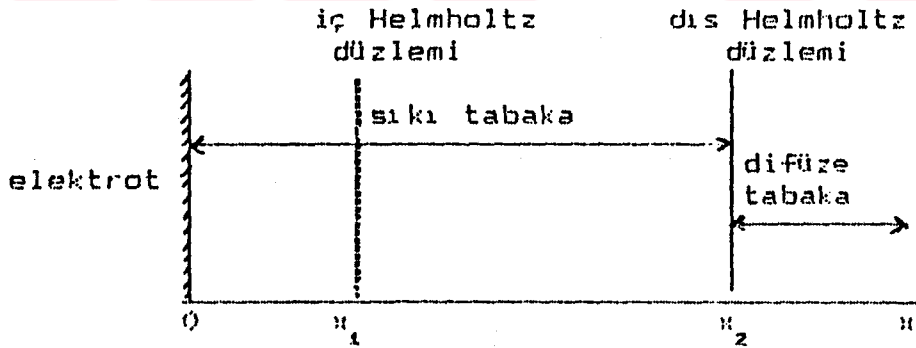
k_{-1} : ters yöndeki reaksiyonun (oksidasyon) hız sabiti

Z_A ve Z_B : elektroaktif türlerin değerlikleri

Reaksiyon hızını belirleyen adımın, yalnızca yük transferi olduğunu kabul edelim. Bu durumda, adsorpsiyon veya madde taşınımı (difüzyon, konveksiyon) gibi diğer bütün adımlar sonsuz hızlı olur.

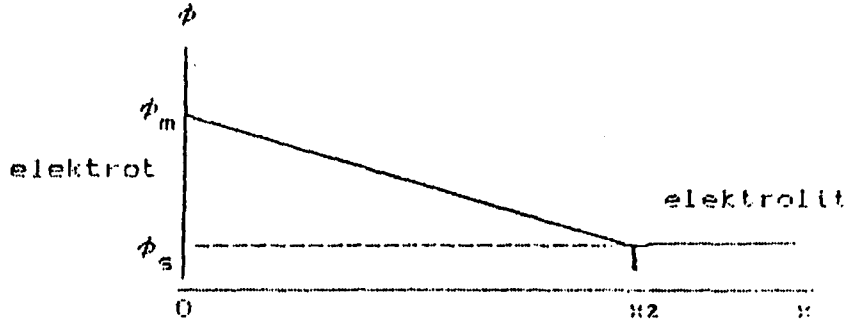
3.2.2. Difüzyonun Olmadığı Durumda Akım:

Çift tabakaya difüzlenen kısımda elektrik potansiyelindeki düşme ihmal edilerek, elektrot-elektrolit temasıyla oluşan çift tabaka aşağıdaki gibi sematize edilebilir.



δ_1 , δ_2 , ∞ : elektroda olan uzaklıklar

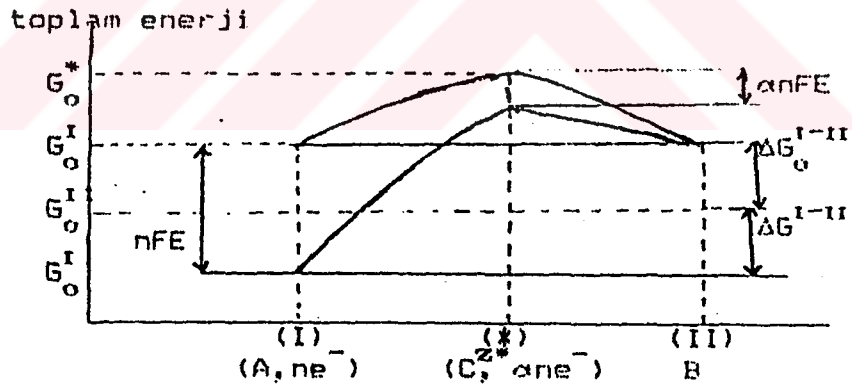
Bu hipoteze göre çift tabakadaki iç potansiyel dağılımı şöyledir:



Elektrot çevresindeki elektroaktif türlerin a_i aktiviteleri, elektrolit içindeki a_i^0 aktiviteleriyle aynıdır.

3.2.3. Akım şiddeti-Potansiyel Denklemlerinin Çıkarılması

Akım şiddeti-potansiyel denklemlerini ifade etmek için aktifleşmiş kompleks teorisinden yararlanılır. Birbirini izleyen üç hal ayırt edilebilir:



- (I) başlangıç durumu. reaksiyon veren düzlemdeki A^{z_A} iyonları ve elektrot yüzeyinde n tane elektrondan oluşmuştur.
- Geçiş adımı olan (*) adımı Z^* değerlikli ($Z_n = Z^* < Z_A$) C^{z^*} hibrit türleri oluşmuştur.
- Son adım olan (II) adımı B^{z_B} oluşur. Bu asamada n elektronun α fraksiyonu transfer olmuştur. ($0 < \alpha < 1$) α 'ya

transfer katsayısı denir.

Elektrik yükünün korunumunu yazarak,

$$Z_A - n = Z^* - \alpha n = Z_B \text{ buradan,}$$

$$Z^* = Z_A - (1-\alpha)n = Z_B + \alpha n \quad (3.8) \text{ elde edilir.}$$

Elektrik alanı yokluğunda ($\phi_m - \phi_s = E = 0$) aktivasyon enerjileri yazılırsa:

$$\xrightarrow{*} \Delta G_o^* = G_o^* - G_o^I \text{ ileri yöndeki reaksiyon için ve,}$$

$$\xleftarrow{*} \Delta G_o^* = G_o^* - G_o^{II} \text{ ters yöndeki reaksiyon için. elde edilir.}$$

Reaksiyonun serbest molar entalpi değişimi şudur:

$$\xrightarrow{I \rightarrow II} \Delta G_o = G_o^{II} - G_o^I = \Delta G_o^* - \Delta G_o^{\leftarrow*} \quad (3.8.1)$$

Eğer $E = \phi_m - \phi_s = 0$ ise elektrokimyasal potansiyeller (μ_i), kimyasal potansiyellerin yerini alır ve bu, bir kimyasal kısım (μ_i) ile iç fazdaki potansiyelle orantılı bir kısımdan oluşur:

$$\mu_i = \mu_i^0 + z_i F \phi \quad (3.8.2)$$

Bu durumda (I) ve (II) durumları için serbest entalpiler de şöyle yazılır:

$$\xrightarrow{I} G = G_o^I + Z_A F \phi_s - n F \phi_m \quad (3.8.3.)$$

$$\xrightarrow{II} G = G_o^{II} + Z_B F \phi_s \quad (3.8.4.)$$

$$\xrightarrow{I \rightarrow II} \Delta G = G^{II} - G^I = G_o^{II} - G_o^I + (Z_B - Z_A) \phi_s F + n F \phi_m \quad (3.8.5.)$$

(3.8) denklemini göz önüne alarak:

$$\xrightarrow{I \rightarrow II} \xrightarrow{I \rightarrow K} \Delta G = \Delta G_o + nF(\phi_m - \phi_s) = \Delta G_o + nFE... \quad (3.8.6)$$

Aynı şekilde gecis adımı için de şöyle yazılabilir:

$$\xrightarrow{*} \bar{G} = G_o^* + ZF\phi_s - \alpha nF\phi_m \quad (3.8.7)$$

Buradan elektrik alanı varlığında, aktivasyon enerjisi için uygun ifade elde edilir:

$$\xrightarrow{*} \Delta G = G - G = G_o^* - G_o^* + (Z - Z_A)F\phi_s + (1-\alpha)nF\phi_m \quad (3.8.9)$$

(3.8) denklemi ile

$$\xrightarrow{*} \Delta G = \Delta G_o^* + (1-\alpha)nFE \quad (3.8.10)$$

aynı şekilde

$$\Delta G = G - G = \Delta G_o^* - \alpha nFE \quad \dots\dots\dots (3.9) \text{ elde edilir.}$$

Transfer katsayısı genellikle (3.9) eşitliğinden elde edilir. α anodik reaksiyonu aktive eden elektrik enerjisinin fraksiyonunu, $(1-\alpha)$ ise katodik reaksiyonu aktive eden elektrik enerjisinin fraksiyonunu temsil eder.

Aktifleşmiş kompleks teorisine göre (3.7) reaksiyonunun k hız sabiti (temperatüre, reaktanların basıncına veya hacmine ve potansiyele bağlıdır) şu şekilde hesaplanır:

$$K = N \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^*/RT} \quad \dots\dots\dots (3.10)$$

k_B : Boltzman sabiti

h : Planck sabiti

N : Potansiyel bariyerinin gecis katsayısı (bundan sonraki hesaplamalarda 1'e eşit alınmaktadır.)

(3.9) ve (3.10) dan $\vec{k}$ ve $\overleftarrow{k}$ şu şekilde bulunur:

$$\vec{k} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_o^*}{RT}} e^{-\frac{(1-\alpha)nFE}{RT}} \quad (3.10.1)$$

$$\vec{k} = \vec{k}_o e^{-(1-\alpha)nFE/RT} \quad \dots\dots (3.10.2)$$

$$\vec{k}_o = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_o^*}{RT}} \quad (3.11a)$$

$\vec{k}_o$, $E = 0$ iken ileri yöndeki reaksiyonun hız sabitini göstermektedir. Aynı yolla:

$$\leftarrow k = \leftarrow k_o e^{\alpha nFE/RT} \quad \dots\dots\dots$$

$$\leftarrow k_o = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G_o^*}{RT}} \quad (3.11b) \text{ elde edilir.}$$

İleri yöndeki reaksiyonun v hızı, reaksiyonun birinci mertebeden olduğu varsayılarak şöyle yazılır:

$$\vec{v} = \vec{k} S a_o \quad \dots\dots\dots (3.12)$$

S : elektrodun aktif yüzeyi

a_o : dış Helmholtz düzlemindeki A türünün aktivitesi

Önceki bölümde bahsettiğimiz $I = nFv$ eşitliğini yeniden ele alırsak, akım yoğunluğu:

$$i = \frac{I}{S} \quad \dots\dots\dots (3.13)$$

(3.12) den yararlanarak:

$$\vec{i} = n F \vec{k} a_o \quad \text{elde edilir.} \quad (3.14)$$

(3.11a) denklemi ile, ileri yönde:

$$\vec{i} = n F k_o a_A^o e^{-(1-\alpha)nFE/RT} \quad \dots (3.14a) \text{ yazılabilir.}$$

Aynı şekilde:

$$\overleftarrow{i} = n F k_o a_B^o e^{\alpha nFE/RT} \quad \dots (3.14b) \text{ elde edilir.}$$

O halde sonucta elde edilen akım yoğunluğu:

$$i = \overleftarrow{i} - \vec{i} \\ = nF [k_o a_B^o e^{\alpha nFE/RT} - k_o a_A^o e^{-(1-\alpha)nFE/RT}] \dots (3.15)$$

olur.

3.2.4. Değişim Akımı - Butler Volmer Denklemi:

Değişim akım yoğunluğu i_o , denge durumunda katodik ve anodik akım yoğunluklarının mutlak değeridir.

$$i_o = | \vec{i}(E_{eq}) | = | \overleftarrow{i}(E_{eq}) | \dots (3.16)$$

$$i(E_{eq}) = 0 \text{ dir.}$$

(3.14a) ve (3.14b) yardımıyla i_o 'ı açıklayabiliriz:

$$i_o = nF k_o a_A^o e^{-(1-\alpha)nFE_{eq}/RT} \\ = nF k_o a_B^o e^{\alpha nFE_{eq}/RT} \dots (3.17)$$

Böylece NERNST Kanununa ulaşılır.

$$E_{eq} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{\overrightarrow{i_o}}{k_o} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^o}{a_B^o} \quad (3.17.1)$$

E_{eq} esitliği (3.17) denkleminde yerine konularak i_o için şu denklem elde edilir:

$$i_o = nFk_o^\alpha k_o^{(1-\alpha)} (a_A^o)^\alpha (a_B^o)^{(1-\alpha)} \dots (3.17a)$$

$$\frac{k_o^\alpha k_o^{(1-\alpha)}}{h} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{[\alpha \Delta G_o^\ddagger + (1-\alpha) \Delta G_o^\ddagger]}{RT}} \dots (3.17b)$$

$$k_o = \frac{k_B T}{h}$$

$$i_o = nFk_o^\alpha (a_A^o)^\alpha (a_B^o)^{(1-\alpha)} e^{-\frac{(\alpha \Delta G_o^\ddagger + (1-\alpha) \Delta G_o^\ddagger)}{RT}} \dots (3.18)$$

elde edilir.

(3.15) denklemi içinde, denge potansiyeli ile elektrot potansiyeli arasındaki fark olan ve $\eta = E - E_{eq}$ denklemi ile tanımlanan asırı gerilim ifadesine yer verilerek:

$$i = nF \left[k_o^\alpha a_B^o e^{\alpha nF(\eta + E_{eq})/RT} - k_o^\alpha a_A^o e^{-(1-\alpha)nF(\eta + E_{eq})/RT} \right]$$

(3.17) denklemi ile birleştirilerek:

$$i = i_o (e^{\alpha nF\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)nF\eta/RT}) \text{ elde edilir. } (3.19)$$

Bu denklem BUTLER-VOLMER DENKLEMİ adıyla bilinir.

3.2.5. Madde Taşınımının Transfer Reaksiyonu ile Birlikte Olduğu Durum

Kütle taşınımı işlemi üç şekilde gerçekleşir. Migrasyon, konveksiyon, difüzyon.

Migrasyon, iyonların, elektrik alanı etkisi altında

hareketidir. Migrasyon oluşumu genellikle deney sonuçlarının karmaşıklasmaına yol açar. Bunu önlemek için çözeltiye akım geçisini sağlayan inert destek elektrolit ilave edilir.

Konveksiyon çözeltinin mekanik olarak karıştırılması veya dönen elektrot kullanılmasıyla sağlanır.

Difüzyon ise iyon veya moleküllerin, derişim farkı nedeniyle yer değıştirmesidir.

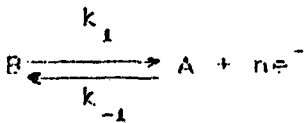
Elektrot çevresindeki reaktif türlerin C_i derişimleri difüzyon durumunda da, adsorpsiyon durumunda da zamanın fonksiyonu olarak değışir.

Difüzyon durumunda derişimler, t zamanının ve elektroda olan x uzaklığının fonksiyonudur ve olay Fick Kanununa uyar. Adsorpsiyon kontrollü elektrokimyasal reaksiyonda ise olay adsorpsiyon izotermlerine uyar.

İster yarı sonsuz lineer rejimde difüzyon olsun (elektrodun karıştırmasız bir çözelti içinde olduğu hal), ister Langmuir izotermine uyan bir adsorpsiyon olsun (adsorplanmış türler arasında etkilesimin olmadığı durum), her iki durumda, reversibl transfer için (ara yüzeydeki elektrokimyasal denge) ve tümüyle irreversibl transfer için (zıt yöndeki reaksiyon ihmal edilebilir) hesaplamalar verilebilir.

3.2.5.1. Yarı Sonsuz Lineer Difüzyon Durumunda Akım Pkının Karakteristikleri [58-63]

Bir elektrokimyasal oksidasyon reaksiyonu şöyle olsun:



Elektrot yüzeyinde reaksiyona giren B taneciklerinin

derisini difüzyonla değiştirir: Difüzyon yavaş ise elektrotta reaktiflerin yerel derisini dengelenemez ve akım siddeti azalır. Reaksiyona giren B türlerinin difüzyonu, derisine (Birinci Fick Kanunu) ve maddenin korunumuna (İkinci Fick Kanunu) bağlıdır.

$$J_B = -D_B \left(\frac{\delta C_B(x,t)}{\delta x} \right) \dots\dots 1. \text{ Fick Kanunu} \quad (3.20)$$

$$\frac{\delta C_B}{\delta t} = D_B \frac{\delta^2 C_B}{\delta x^2} \dots\dots 2. \text{ Fick Kanunu} \quad (3.21)$$

D_B : difüzyon katsayısı ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

x : düzlemsel bir elektroda olan uzaklık (cm)

C_B : x -uzaklığı ve t zamanının fonksiyonu olarak derisi

J_B : difüzleneren maddenin akısı

3.2.5.1.a. Tersinir (Reversibl) transfer

Denge halinde, ara fazdaki potansiyel ve derisi Nernst Kanunu ile verilir.

$$E = E^0 + \frac{1}{nF} \log \frac{C_A}{C_B} \quad (3.22)$$

$$E^0 = \frac{1}{nF} \log \frac{k_{-1}}{k_1} \quad (3.23) \text{ redoks sisteminin standart potansiyeli}$$

Bu ilişki 2. Fick Kanunu sonucu olarak çıkarılan denklem için bir limit durumdur. ($x = 0$ 'da)

$$J_A + J_B = 0 \quad J_B = -J_A \quad (3.24)$$

$$D_A \left[\delta C_A(x,t) / \delta x \right]_{x=0} + D_B \left[\delta C_B(x,t) / \delta x \right]_{x=0} = 0 \quad (3.25)$$

Oluşan A türü, elektrottan çözeltiye doğru difüze olur. Akım yoğunluğu ara yüzeydeki difüzyon akısına eşittir:

$$i = nFD_B \left(\frac{\partial C_B}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.26)$$

Bu denklemlerin çözümü anodik akımın maximum karakteristik büyüklüklerini verir. [60] (maximum akım pikinin i_M akım yoğunluğu, maximum akım pikinin E_M potansiyeli)

$$E_M = E^0 + \frac{1}{n f} \log \frac{D_B}{D_A} + \frac{1.109}{n f} \quad (3.27)$$

Bu denklem 25°C de şöyle olur:

$$E_M = E^0 + \frac{0.0285}{n} \quad (3.28) \quad (\text{eşit difüzyon katsayıları için})$$

$$i_M = nF(\pi nFD)^{1/2} N_B (nFv)^{1/2} C_M^{*1/2} \quad (3.29)$$

(C_B^* B'nin çözelti içindeki derişimi)

*(u): u 'nun değişken olduğu ve tablolarda verilen bir fonksiyondur.

$$\sqrt{\pi} N(u_M) = 0.446$$

25°C de:

RANDLES-SEVCIK eşitliği şu şekildedir:

$$i_M = 2.69 \times 10^5 \times n^{3/2} \times D^{1/2} \times C_B^* \times v^{1/2} \quad (3.30)$$

Pik potansiyeli, potansiyel değişiminin v hızından bağımsızdır. buna karşılık pik akımı, v 'nin karekökünün fonksiyonudur. Akım, çözeltideki elektroaktif tür C_n^* nin derişimiyle orantılıdır. Verilen sabit değer Nicholson ve Shain tarafından deneysel olarak bulunmuştur.

$$\text{Sabit} = \frac{i_M}{n^{3/2} D^{1/2} C_B^* v^{1/2}}$$

Katodik taramada pik şiddeti, anodik pik şiddeti ile

mutlak değer olarak eşittir. Anodik ve katodik iki pik potansiyeli E^0 ile simetriklerdir:

$$E_M^a - E_M^c = 2 \frac{0.0285}{n} = \frac{0.057}{n} \quad (3.31)$$

25°C da bu bir reversibilite kriteridir.

3.2.5.1.b. Tamıyla Tersinir Olmayan (İrreversibl) Transfer

Ters yöndeki reaksiyonu ihmal edersek, akım yoğunluğu ifadesi şöyle olur:

$$i = n F k_1 C_B e^{\alpha n f E} \quad (3.32)$$

Yük transferi ve elektroda difüzyon akısının eşit olduğu, uygun limit koşullar şöyle elde edilir:

$$\frac{i}{nF} = D_B (\delta C_B(x,t) / \delta x)_{x=0} = k_1 C_B e^{\alpha n f E} \quad (3.33)$$

Fick denkleminin çözümü maximum akım karakteristiklerini verir.

$$E_M = \frac{1}{\alpha n_a f} \left[\log \left(\sqrt{\alpha n_a f D_B} \cdot \frac{\sqrt{v}}{k_1} \right) + 0.781 \right] \quad (3.34)$$

$$E_M = E^0 + \frac{1}{\alpha n_a f} \left[\log \left(\sqrt{\alpha n_a f D_B} \cdot \frac{\sqrt{v}}{k_a} \right) + 0.781 \right] \quad (3.35)$$

$$i_M = nF (\alpha n_a f D_B)^{1/2} N (\alpha n_a f v t_M) C_B^* v^{1/2} \quad (3.36)$$

$\sqrt{n} N(u_M) = 0.496$ dir. 25°C de:

$$i_M = 2.98 \times 10^5 \times (\alpha n_a)^{1/2} \times n \times D_B^{1/2} \times C_B^* v^{1/2} \quad (3.37)$$

Bu defa pik potansiyeli v 'nin logaritmasının lineer bir

fonksiyonudur. Pik akımı daima $v^{1/2}$ ve C_n^* ile orantılıdır, fakat orantılılık katsayısı, reversibl transferdekinden düşüktür. ($\alpha = 0.5$ için ve $n_a = n$,

$$i_M^{irrev}/i_M^{rev} = 0.784 \text{ elde edilir.})$$

3.2.5.2. Elektroaktif Türlerin Adsorpsiyonunun Transfer Reaksiyonları ile Birlikte olduğu durum [64-68]

Bir katı ve bir sıvı maddenin sınır yüzeylerindeki derişim değışmesi olaylarına adsorpsiyon denir. Bir taneciğin adsorpsiyon izotermi, elektrolit içindeki aktivitesini, taneciğin elektrot yüzeyindeki derişimine bağlayan bağıntıdır. Bu bağıntı ise secilen durumun eşitliğine bağlıdır.

3.2.5.2.1. Adsorpsiyon İzotermi

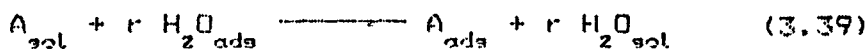
Aktivite elektrot potansiyeline bağlıdır. Dengede her iki durumda türlerin elektrokimyasal potansiyelleri eşittir. Bu durum şu denklemlerle açıklanır:

$$\mu_{ads}^0 + R T \ln a_A^{ads} = \mu^0 + R T \ln a_A^0 \quad (3.38)$$

μ_{ads}^0 ve μ^0 : adsorpsiyon sırasındaki ve çözelti içindeki standart elektrokimyasal potansiyeller

a_A^{ads} ve a_A^0 : A türünün adsorbe olma durumundaki ve çözelti içindeki aktiviteleri

Çözücünün su olması durumunda, adsorpsiyon işlemi şöyle yazılabilir:



Kaplanma derecesi θ ; Γ_A/Γ_A^{max} alınarak (Γ_A^{max} , A'nın elektrot yüzeyindeki maximum kaplanma miktarı) bu denge su

genel denklemle açıklanır:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^r} = \beta a_A^0 \quad (3.40)$$

β : sıcaklığa ve serbest elektrokimyasal adsorpsiyon enerjisi ΔG_o^{ads} ye bağlı adsorpsiyon katsayısıdır.

$$\beta = r N^{r-1} e^{-\Delta G_o^{ads}/RT} \quad (3.41)$$

N : adsorplanmış su moleküllerinin maksimum sayısı.

Böylece LANGMUIR izotermi elde edilir.

Langmuir izoterminde şu kabuller yapılmaktadır:

- Her A maddesi bir molekül suyun yerini alır ve bütün adsorpsiyon siteleri istatistiksel olarak ekivalendir;
- Elektrot yüzeyine adsorbe olmuş türler arasında etkileşim yoktur;
- Yüzey tamamiyle homojendir;
- Yüksek elektrolit aktivitelerinde elektrot adsorbat tarafından tamamiyle kaplanmıştır;
- ΔG_o^{ads} , verilen bir sıcaklıkta sabittir ve kaplanma derecesi θ 'ya bağlı değildir. Böylece aşağıdaki eşitliği elde ederiz:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta^0 \cdot a_A^0 \quad (3.42)$$

$\theta \ll 1$ olması durumunda HENRY izotermi elde edilir:

$$\theta = \beta^0 \cdot a_A^0$$

Bu denklem adsorbe olmuş tabakaya eşdeğer bidimensiyonel ideal gazlar eşitliğine de uygulanır..

Eğer adsorbe olmuş türler arasında etkileşim olduğunu varsayarsak, adsorpsiyon serbest enerjisinin, kaplanma

derecesi θ 'nin lineer fonksiyonu olduğunu gözönüne almak gerekir. Burada sadece yanyana gelen (lateral) moleküller arasındaki etkileşim gözönüne alınır.

$$\Delta G_o^{\text{ads}}(\theta) = \Delta G_o^{\text{ads}}(0) + \gamma RT\theta \quad (3.43)$$

buradan

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{\gamma\theta} = \beta^o \cdot a_A^o \quad (3.44)$$

$$\beta = e^{-\Delta G_o^{\text{ads}}(0)/RT} \text{ dir.} \quad (3.45)$$

Böylece FRUMKIN izotermi elde edilir. Etkileşim katsayısı γ , adsorbe olmuş türler arasında etkileşim kuvvetlerini temsil eder. γ çekme kuvvetleri için negatif, itme kuvvetleri için pozitiftir.

Kaplanma dereceleri $0.2 < \theta < 0.8$ arasında ise $\theta/(1-\theta)$ terimi değişir ve yaklaşık olarak şöyle yazılabilir:

$$e^{\gamma\theta} = \beta^o \cdot a_A^o \quad (3.46)$$

Bu TEMKIN izotermi adıyla bilinir ve logaritmik olarak şöyle yazılabilir:

$$\theta = \frac{1}{\gamma} \ln \beta^o \cdot a_A^o \quad (3.47)$$

Temkin izotermi, yüzeyin heterojenliği nedeniyle adsorpsiyon enerjisinin dağılımını açıklar.

Sonuç olarak tüm izoterm şekillerinin E potansiyeli ile standart serbest enerjiye bağımlı oldukları görülür ve şöyle yazılabilir:

$$\Delta G_o^{\text{ads}}(\theta, E) = \Delta G_o^{\text{ads}}(\theta, 0) + z_i FE \quad (3.48)$$

z_i : adsorbe olmuş i türünün değerlik elektron sayısıdır.

Bütün bu izotermi kısıca özetlemek istersek şu denklemler elde edilir:

Langmuir izotermi

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \beta_o^o \cdot a_A^o \cdot e^{-z_i FE/RT} \quad (3.49)$$

Frumkin izotermi

$$\frac{\theta}{1-\theta} e^{\gamma\theta} = \beta_o^o \cdot a_A^o \cdot e^{-z_i FE/RT} \quad (3.50)$$

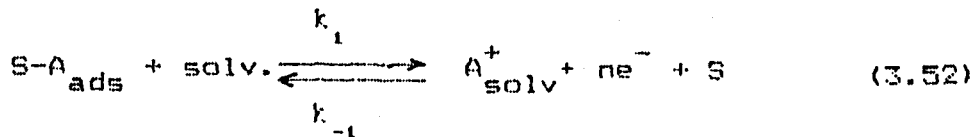
Temkin izotermi

$$e^{\gamma\theta} = \beta_o^o \cdot a_A^o \cdot e^{-z_i FE/RT} \quad (3.51)$$

burada: $\beta_o^o = e^{-\Delta G_o^{\text{ads}}(\theta, 0)/RT}$, dir

3.2.5.2.2. Langmuir İzotermine Uyan Adsorpsiyon Durumunda Akım Pikinin Karakteristikleri

Adsorbe olan bir türün (A_{ads}) elektronik transfer reaksiyonunda:



S : Bir adsorpsiyon sitesi (yerleşim merkezi)

solv. : çözelti

Transfer denklemindeki derisimler aşağıda tanımlanan θ kaplanma derecesiyle yer değiştirir.

$$\theta = \frac{n_{\text{ads}}}{(n_{\text{ads}})_{\text{max}}} = \frac{\text{adsorbe olan tanecik sayısı}}{\text{adsorbe olabilen taneciklerin toplam sayısı}}$$

$$\theta = \frac{[A_{\text{ads}}]}{[A_{\text{ads}}]_{\text{max}}} \quad (3.53)$$

Böylece, akım yoğunluğu elde edilir:

$$i = -Q \frac{d\theta}{dt} = nFv_t \quad (3.54)$$

$$i(E) = Q [k_1 \theta e^{anFE} - k_{-1} (1-\theta) e^{-\beta nFE}] \quad (3.55)$$

Burada Q, birim yüzey üzerine adsorplanan türlerin bir tek tabakasının ($\theta = 1$) oksidasyonuna bağlı elektrik miktarını gösterir.

$$Q = nF [A_{\text{ads}}]_{\text{max}} \quad (3.56) \quad [A_{\text{ads}}] = \text{mol/cm}^2$$

(1) diferensiyel denkleminin θ 'ya göre çözümü, reversibl transfer ve tümüyle irreversibl transfer göz önüne alınarak iki limit durum için analitik olarak elde edilmiştir.

3.2.5.2.2.a. Tersinir Transfer

Ara yüzeydeki denge gerçekleşirken, kaplanma derecesi ile potansiyel arasındaki ilişki şöyle elde edilir:

$$E = E^0 + \frac{1}{nf} \log \frac{1-\theta}{\theta} \quad (3.57)$$

burada
$$E^0 = \frac{1}{nf} \log \frac{k_{-1}}{k_1} \quad (3.58)$$

$$\theta = \frac{1}{1 + e^{nf(E-E^0)}} \quad (3.59)$$

buradan maximum akım karakteristikleri elde edilir:

$$E_M = E^0 = \frac{1}{nf} \log \frac{k_{-1}}{k_1} \quad (3.60)$$

$$i_M = \frac{0}{4} nf v = \frac{1}{4} \frac{n^2 F^2}{RT} [A_{ads}]_{max} v \quad (3.61)$$

pik potansiyeli, potansiyelin v değişme hızından bağımsızdır. fakat akım yoğunluğu v ile ve adsorbe olan türün maximum derişimiyle orantılıdır. Diğer taraftan, adsorbe olan türlerin maximum kaplanma derecesi θ_M , sabittir ve 0.5'e esittir.

3.2.5.2.2.b. Tümüyle Tersinir Olmayan Transfer

Zıt yöndeki reaksiyon ihmal edilerek, akım yoğunluğu şöyle yazılabilir:

$$i = -0 \frac{d\theta}{dt} = 0 k_1 \theta e^{\alpha nf(E_1 + vt)} \quad (3.62)$$

$$k_1 = k_s e^{-\alpha nf E^0} (s^{-1}) \quad (3.63)$$

E_M den uzak bir E_1 başlangıç potansiyeli için, bu diferensiyel denkleme analitik bir çözüm getirilebilir. Maximum karakteristikleri yazarsak:

$$E_M = E^0 + \frac{1}{\alpha nf} \log \left(\alpha nf \frac{v}{k_s} \right) \quad (3.64)$$

Tablo 3-1. Maximum Akım Yoğunluğu Ve
Maximum Potansiyel Karakteristikleri

Transfer reaksiyonu ile max. potansiyel
değeri arasındaki ilişki

Transfer Reaksiyonu	Difüzyon	Adsorpsiyon
Reversible	$E^{\circ} + \frac{0,0285}{n}$	E°
Irreversible	$E^{\circ} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[\log \sqrt{\frac{\alpha n_a F}{RT} \frac{D_B v}{k_s^2}} + 0,78 \right]$	$E^{\circ} + \frac{RT}{\alpha n F} \log \left(\frac{\alpha n F}{RT} \cdot \frac{v}{k_s} \right)$

Transfer reaksiyonu ile max. akım
değeri arasındaki ilişki

Transfer Reaksiyonu	Difüzyon	Adsorpsiyon ($\theta_1 = 1$)
Reversible	$0,446 n F \sqrt{\frac{n F D_B}{RT}} \cdot \sqrt{v} \cdot C_B^*$	$0,25 \frac{n^2 F^2}{RT} \left[A_{ads} \right]_{\max} v$
Irreversible	$0,496 n F \sqrt{\frac{\alpha n F D_B}{RT}} \cdot \sqrt{v} \cdot C_B^*$	$0,368 \frac{n^2 F^2}{RT} \left[A_{ads} \right]_{\max} v$

$$i_M = \frac{D \theta_i}{e} \alpha n f v = \frac{\alpha}{e} \frac{n^2 F^2}{R T} \theta_i (A_{ads})_{max} v \quad (3.65)$$

Bu defa pik potansiyeli $\log v$ 'nin $1/\alpha n F$ eğimiyle beraber doğrusal bir fonksiyonudur ve difüzyon halinde elde edilenin iki katıdır. ($\alpha=1/2$ için $n=n_1$)

Pik akımı ise v ile orantılıdır, fakat adsorbe olan türün başlangıç potansiyeli ile orantılıdır. Maximum kaplanma derecesi θ_i/e 'ye esittir, yani reversibl transfer halinden daha küçüktür.

3.3. Döngülü Voltametrinde Akım Şiddeti-Potansiyel Eğrilerinin Nicel Açıklaması

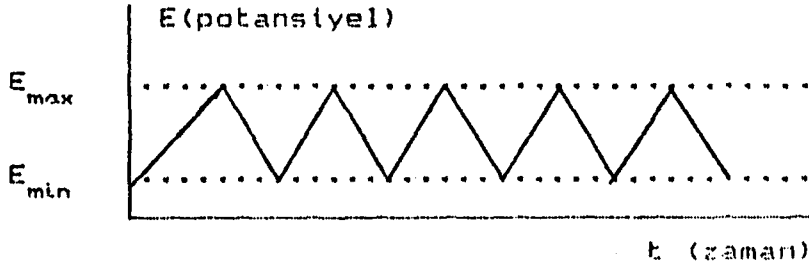
E potansiyelini değiştirerek I akımı ölçüldüğü zaman, belli E değerleri için elde edilen akım pikleri ile elektroaktif türlerin derişimine bağlı olarak adsorpsiyon veya difüzyon ile limitlenen reaksiyon hızı saptanıp, elektrokimyasal reaksiyonun kinetiği açıklanabilir.

Reaksiyon kinetiğinin, yarı-sonsuz lineer rejimde yalnızca difüzyon tarafından mı, yoksa yalnızca Langmuir izotermine uyan adsorpsiyon tarafından mı kontrol edildiğinin anlaşılmasını sağlayan maximum akım karakteristikleri tablo halinde Tablo 3-1 deki gibi özetlenebilir.

3.3.1. Döngülü Voltametrinin Temel Prensibi

Döngülü voltametrinin temel prensibi, çalışma elektroduna sürekli, tekrarlanacak şekilde, iki sınır değeri (E_{max} , E_{min}) arasında, zamanın fonksiyonu olarak doğrusal değişen bir E geriliminin uygulanmasıyla voltamogram olarak adlandırılan akım şiddeti-potansiyel eğrilerinin

aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi elde edilmesine dayanır.



Potansiyelin pozitif değişimi: $E = E_{\min} + vt$

Potansiyelin negatif değişimi: $E = E_{\max} - vt$

esitliklerine uygun olarak gerçekleşmekte ve potansiyelin değişim hızı: $v = dE/dt$ olmaktadır.

Voltametri bir elektrokimyasal reaksiyonu karakterize etmek için gerekli parametrelerin tespitini sağlar. Bu parametreler arasında reaksiyonda alınan veya verilen elektron sayısını (n), transfer katsayısını (α), elektrodun gerçek yüzeyini (S), aktivasyon entalpisini (H^A) sayabiliriz.

Döngülü voltametri yönteminde çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına doğrusal artan ve belli bir değerden sonra azalan ikizkenar üçgen şeklinde bir gerilim programı uygulanır. $t = 0$ anında gerilim taramaya başlanır. Sabit tarama hızıyla belli bir gerilime kadar taranır. Bu değere ulaşıldıktan sonra, tarama yönü ters çevrilir ve başlangıç gerilimine kadar taramaya devam edilir. Bu işlem ard arda durmaksızın tekrarlanır.

Potansiyel belirli iki sınır değer arasında değişir. Bu sınır değerleri her metale göre farklılıklar göstermektedir. Bu sınır değerler katodik bölgede hidrojen çıkışının başladığı noktadan hemen önceki potansiyel değeri ve anodik bölgede de oksijen çıkışının

başladığı noktadan hemen önceki potansiyel değeri olarak tespit edilmektedir. Potansiyel bu iki sınır değer arasında değişirken adsorpsiyonun gerçekleştiği bölgede, yük transferi sonucu bir akım açığa çıkmaktadır.

3.3.2. Elektrodun gerçek yüzeyinin saptanması:

Bir elektrodun gerçek yüzeyi, pürüzlülük nedeniyle, geometrik yüzeyinden daha büyüktür. Katalitik özellikler ve ölçülen akım, gerçek yüzeyle orantılı olduğu için, metallerin ve alaşımların farklı elektroaktivitelerinin karşılaştırılması ancak gerçek yüzeye göre yapılırsa anlamlı olur.

Doğrudan doğruya bir gerçek yüzey ölçüm yöntemi olmadığı için gerçek yüzey teorik olarak şu yöntemle hesaplanır: Kusursuz bir geometrik yüzey (pürüzlülük oranı bir olan) üzerine adsorbe olan bir tek tabakaya (hidrojen veya oksijene göre) ait teorik elektrik miktarı, aynı deneysel koşullarda elde edilen elektrik miktarıyla kıyaslanır. Örneğin platin üzerinde hidrojen tek tabaka adsorpsiyonu için kabul edilen teorik elektrik yükü miktarı $210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dir. Bu değer bir elektron değişimine eşdeğerdir. Elektrot yüzeyinde yerleşim merkezi (sit) başına bir hidrojenin adsorbe olduğu ve cm^2 başına adsorpsiyon merkezi sayısının 1.3×10^{15} olduğu kabul edilerek 1 cm^2 başına düşen elektrik yükü miktarı şu şekilde hesaplanır:

$$Q = n e H_{\text{ads}} = 1 (1.6 \times 10^{-19}) (1.3 \times 10^{15}) = 208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$$

Oksijen tabakasıyla ilgili hesap da aynı şekilde, ancak bir PtO tek tabakasının oluşumu için iki elektron değişiminin olduğu varsayılarak gerçekleştirilir. [62] Palladyum elektrot halinde ise, hidrojen palladyumun kristal örgüsü içinde absorplanır. Bu nedenle oksijen kemisorpsiyon tabakasının oluşumunun incelenmesi gerekir. Oksidasyon basamağı ilerlediğinde problem karışık hale

gelir, örneğin PdO için teorik elektrik yükü miktarı $424 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ dir. Ancak oksidasyonun PdO_2 ye kadar devam etme olasılığı vardır.

Literatürdeki teorik $Q \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ değerleri şunlardır:

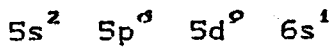
PtO $420 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ (2 elektron için)
 PtO₂ $840 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ (4 elektron için)
 PdO₂ $848 \mu\text{C}.\text{cm}^{-2}$ (4 elektron için)

Platin-palladyum alarım elektrotların gerçek yüzeylerinin belirlenmesinde, yalın metal üzerinde kemisorbe olan oksijen tabakasının redüksiyon pikine ait elektrik miktarının saptanması gerekir. Bunun nedeni palladyum ile hidrojen deajmanından sakınmak için seçilen katodik limittir.

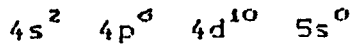
3.3.3. Platin ve Palladyum Elektrot Üzerine Genel Bilgiler

Platin ve palladyum birbirlerine benzer özellikte olmalarına karşın, (periyodik tabloda aynı grupta bulunmaları, benzer yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip olmaları, atomik büyüklüklerinin birbirine yakın olması gibi) elektrokimyasal davranışları, birbirlerinden oldukça farklıdır.

Platinin elektronik yapısı:



Palladyumun elektronik yapısı:



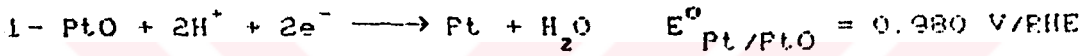
Platin ve palladyum geçiş metallere aittir. Tamamen dolmamış bir yörüngeleri vardır. d bandında 0.6 boşluk içerirler.

3.3.4. pH-E Diyagramları

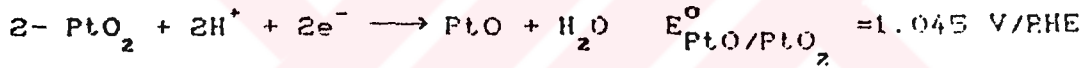
Pourbaix diyagramları da denilen pH-E diyagramlarından, sulu ortamda hangi iyon ve katıların kararlı olabileceğini ve bu kararlılık alanlarının sınırlarını bulmak için yararlanılır. Bu diyagramlar, birçok metal-su sistemi için, 25°C'da, denge koşullarının, çözeltinin pH değeri ile değişiminden yararlanılarak çizilmiştir.

Şekil 3-1'de Pt-H₂O sisteminin şekil 3-2'de ise Pd-H₂O sisteminin Pourbaix diyagramı görülmektedir.

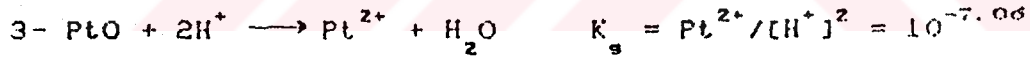
Şekil 3-1'de görülen doğrular üzerinde, aşağıdaki kimyasal ve elektrokimyasal denge eşitlikleri geçerlidir:



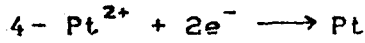
$$E_{\text{eq}} = 0.980 - 0.0591 \text{ pH}$$



$$E_{\text{eq}} = 1.045 - 0.0591 \text{ pH}$$

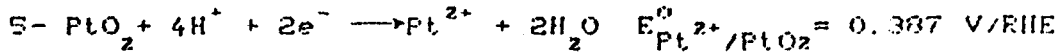


$$\log \text{Pt}^{2+} = -7.06 - 2 \text{ pH}$$



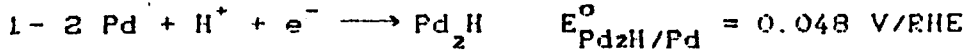
$$E^{\circ}_{\text{Pt/Pt}^{2+}} = 1.188 \text{ V/RHE}$$

$$E_{\text{eq}} = 1.188 + 0.0295 \log \text{Pt}^{2+}$$

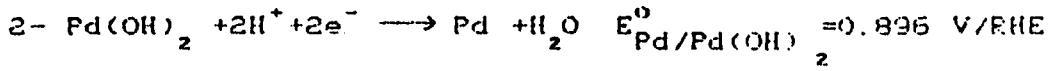


$$E_{\text{eq}} = 0.837 - 0.1182 \text{ pH} - 0.0296 \log \text{Pt}^{2+}$$

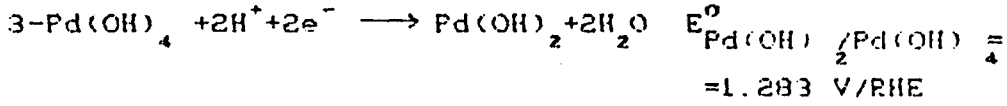
Şekil 3-2'de görülen doğrular üzerinde de aşağıdaki kimyasal ve elektrokimyasal denge eşitlikleri geçerlidir:



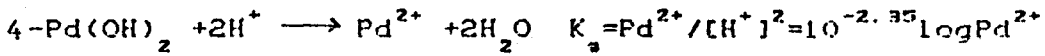
$$E_{\text{eq}} = 0.048 - 0.059 \text{ pH}$$



$$E_{\text{eq}} = 0.048 - 0.059 \text{ pH}$$



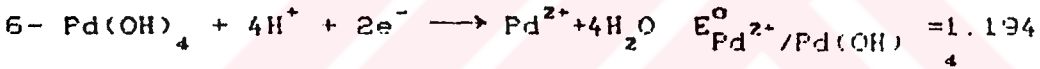
$$E_{\text{eq}} = 1.283 - 0.059 \text{ pH}$$



$$= -2.35 - 2\text{pH}$$



$$E_{\text{eq}} = 0.987 + 0.0295 \log \text{Pd}^{2+}$$



$$E_{\text{eq}} = 1.194 - 0.118\text{pH} - 0.0295 \log \text{Pd}^{2+}$$

3.3.5. Alasımların Yüzey Bileşiminin Belirlenmesi [69-73]

Elektrokatalitik reaksiyonlar, reaktifin, elektrot yüzeyi üzerine adsorpsiyonu ve desorpsiyonu üzerinden yürümektedir. Yani adsorbe olan türle etkileşim, katalizörün en üst düzeydeki bir kat tabakasıyla ilgilidir.

Katalizörün alasım yapılarak özellikleri değiştirildiği zaman, elde edilen yüzeyin bileşimi, alasımın kütle bileşiminden oldukça farklı olmaktadır. Bu nedenle

elektrokatalitik aktivite hakkında bir yorum yapabilmek için, alaşımların yüzey bileşimlerinin saptanması gerekir. İkili metal alaşımların yüzey bileşiminin iç (bulk) bileşiminden oldukça farklı olması, bileşenlerin, alaşım yüzeyindeki ve çözeltideki serbest enerjilerinin farklı olmasından veya alaşımı oluşturan farklı atomların, farklı atom capına sahip olmaları nedeniyle, kristal kafes içindeki yerleşim düzenlerinden kaynaklanabilir. Sonuç olarak, alaşım, sistemin toplam serbest enerjisini veya kristal kafes içindeki enerjisini en düşük düzeyde tutan bileşen bakımından, yüzeyde, bulk bileşime göre daha zengin olur.

Rand ve Woods alaşım halindeki bir elektrodun yüzey bileşiminin reaksiyon anında tayini için bir yöntem önermişlerdir. Bu yöntemde göre anodik tarama sırasında elektrot yüzeyi üzerine adsorbe olan oksijen, katodik tarama sırasında yüzeyden desorbe olur ve sınır koşullarına bağlı olarak karakteristik bir pik verir. Alaşım durumunda ise, saf metallerin üzerinde elde edilen redüksiyon piklerinin potansiyellerine göre, ara bir potansiyel değerinde bir desorpsiyon piki oluşur. Ortamda bir tek alaşım pikinin oluşması durumunda, bu pikin potansiyeli, alaşımın yüzey bileşimi ile orantılıdır ve alaşım elektrot durumunda oksijen redüksiyon pikinin yeri, saf metallerin pik potansiyellerinin arasındaki bir değerdedir, yani aralarında doğrusal bir ilişki vardır.

$$E_p = (1-x) E_p^I + x E_p^{II}$$

E_p : Alaşımın oksijen desorpsiyon pikinin potansiyeli

E_p^I : I. metalin oksijen desorpsiyon pikinin potansiyeli

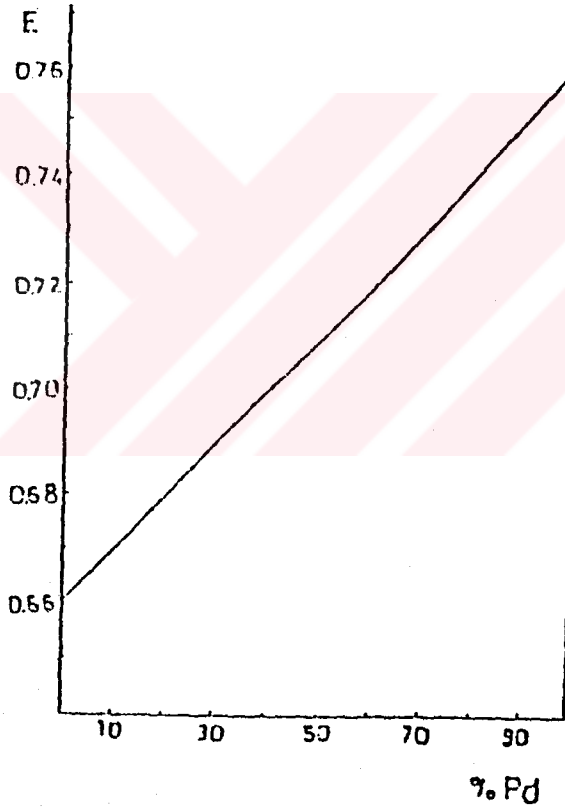
E_p^{II} : II. metalin oksijen desorpsiyon pikinin potansiyeli

x : Alaşımın içindeki II. metalin atomik fraksiyonu

Bu durumda Oksijen için bir doğru çizilebilir. (Şekil

3-3) Eöylece aynı koşullar altında çizilen voltamogramlardan, alaşımın yüzey bileşimi belirlenebilir.

Bu yöntem uygulanırken dikkat edilmesi gereken nokta, oksijen desorpsiyon pik potansiyelinin kullanılan elektrolitin derişimine, tarama hızına, potansiyel taramanın anodik sınırına bağlı olarak değıştiğidir. Bu nedenle ölçümlerin doğru sonuçlar vermesi açısından, bütün voltamogramlar aynı koşullar altında çalışılarak alınmalıdır.



Şekil 3-3 Alaşımların yüzey bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılan doğru

BÖLÜM 4: DENEYSEL ŞARTLAR VE KULLANILAN ALETLER

4.1. Deneysel Yöntem: Döngülü Voltametri Yöntemi

Potansiyelin zamana bağlı olarak doğrusal değiştirilmesi prensibine dayalı olan döngülü voltametri yöntemi, elektrokimyasal çalışmalarda yararlanılan önemli bir yöntemdir.

Bu yöntemde, çalışma elektroduna, sürekli olarak iki uç değer (anodik sınır E_a ve katodik sınır E_c) arasında zamanla doğrusal olarak değişen bir E gerilimi uygulanır ve buradan elde edilen akım siddeti-potansiyel eğrileri (voltamogramlar) kayıt edilir. Bu yöntemin yararı, çalışma elektrodu veya onun yakın çevresinde gerçekleşen geçici olayların bulunup ortaya çıkarılabilmesidir. Tarama hızı, derişim, elektroaktif türler, destek elektrolitin pH'ı veya sıcaklık parametrelerine bağlı olan voltamogram diye adlandırılan $I = f(E)$ cevap eğrilerinin incelenmesi, önerilmiş şemaların geçerliliğinin ve reaksiyon mekanizmalarının belirlenmesini ve limit hallerde reaksiyonun kinetik parametrelerinin hesaplanmasını sağlar.

Voltamogramlar her metale ve elektroaktif türe göre farklılıklar göstermektedirler. Bu farklılıklar her metal ve elektroaktif tür için karakteristiktir.

Bu yöntemin yararı, elektrot yüzeyinde ve civarında oluşabilecek faradaik veya non-faradaik herhangi bir reaksiyonun tespit edilebilmesidir. Değişik parametrelerin fonksiyonu olarak çalışıldığında (tarama hızı, elektroaktif türlerin derişimi, elektrolitin pH'ı, Temperatur gibi) incelenen reaksiyonun mekanizması üzerine

ayrıntılı bilgiler elde edilebilir. Bu yöntemle ayrıca, alaşım ile çalışma durumunda, elektrodun yüzey bileşimi ve gerçek yüzey ölçümü de belirlenebilir.

4.2. Elektrokatalitik Reaksiyonlarda Elektrot Parametrelerinin Etkisi

Metal elektrodun yüzeyi üzerinde, reaktif türlerin kemisorpsiyonu veya adsorpsiyonu, reaktif ile metalin elektronik etkileşimleri sonucunda olduğu için, elektrokatalitik reaksiyonda metal elektrodun elektronik yapısı önemlidir.

Ayrıca elektrot yüzeyindeki yerleşim merkezlerinin (sitlerin) dağılımı adsorpsiyon adımlarında temel görevi gördüğü için elektrodun fiziksel yapısının da önemi vardır.

Elektrodun yapısını çeşitli şekillerde değiştirme olanağı vardır:

4.2.1. Metalin cinsini değiştirerek:

Metalin elektronik yapısının saptanması, herhangi bir elektrokimyasal reaksiyon karşısında elektrodun elektrokatalitik özelliklerini belirleyebilir. Elektrokatalizde geçiş metalleri serisinin daha aktif olduğu saptanmıştır. 3d, 4d, 5d elektron düzeylerindeki üç seri araştırılmıştır.

4.2.2. Metalin kristal yapısını ve geometrik şeklini değiştirerek:

Son yıllarda tekkrystal elektrotlarla olan çalışmalar oldukça artmıştır. Tek kristaller üzerinde yapılan araştırmalar, bunların elektrokatalitik etkilerinin kristal boyutlarına ve yapılarına göre değiştiğini göstermiştir.

4.2.4. Elektrot Yüzeyinin

Adatomlarla Modifikasyonu [77-79]

Yüzey yapısı ve bileşiminin elektrokatalizde çok önemli bir rolü vardır. Elektrodun elektrokatalitik özellikleri, yüzeylerinin yabancı metal adatomları ile modifiye edilmesi sonucu değişebilir. Modifikasyon metallerin potansiyel altında depolanması (underpotential deposition, upd) ile, yüzeyde adsorbe atomların (adatomların) oluşumuna dayanır. Bu teknik elektrot yüzeyinde kütle halinde bir depolanma (multilayer) meydana gelmeden önce bir tek tabakanın oluşumuna dayanır.

Elektrot yüzeyinde yabancı adatomların varlığı elektrodun adsorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde değiştirir. Dolayısıyla elektrokatalitik aktivitesi önemli ölçüde değişir. Upd esit koşullarda metal adatomlarının tek tabaka oluşturmasını sağlar. Kaplanma potansiyelin ve derişimin değiştirilmesiyle değişir. Böylece yüzey özelliklerinin modifikasyonu sağlanmış olur.

Son yıllarda upd elektrokimyada önemli bir konu haline gelmiştir. Ayrıca bu teknik, yüzey kimyasında ve fiziğinde, elektrokristalizasyon ve yarı iletkenlerin modifikasyonunda da önemlidir. Upd aynı çözeltide Nernst tersinir depolama potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde, yabancı madde atomlarının tek tabaka oluşturmasını sağlar. Bu tip bir depo adatomların elektrot yüzeyinde depolanmasıyla gerçekleşir. Upd ile depolanan adatomların kimyasal potansiyeli (μ_{ad}), kütle metalinkinden (μ_{metal}) farklıdır. Adatomlar, elektrot yüzeyine, kendi türlerinin yüzeyinden daha kuvvetle bağlanır. Bu upd etkisinin büyüklüğüyle ölçülür ve temel metalin ve adsorplanmış metallerin bağlanma enerjisinin saptanmasında kullanılabilir.

4.2.4.1. UPD'nin Termodinamiği:

Tersinir bir reaksiyonun denge potansiyeli genel olarak

$$E_{\Gamma} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (4.1)$$

eşitliği ile verilebilir. Burada a_{ox} , yükseltgenen ve a_{red} , indirgenen elektroaktif türlerin aktivite değerleridir.

Başka bir metal, elektrot yüzeyini, oldukça düşük bir oranda kapladığı zaman, yani bir tek tabaka oluşturduğunda, tek tabaka oluşturan bu metalin aktivitesi, yüzeyin kaplanma oranına bağlı olarak değişir. Ve depolanan metalin aktivitesi (a_{ad}) ile, kaplanma oranı (θ) arasında doğrusal bir ilişki vardır.

$$a_{ad} = f_{Me} \cdot \theta \quad 0 < \theta < 1 \quad \text{olduğu durumlarda}$$

$$a_{ad} = f_{Me} \quad \theta > 1 \quad \text{olduğu durumlarda}$$

her iki durumda $f_{Me} = 1$ 'dir.

Depolanmakta olan metal henüz bir tek tabaka oluşturmamış ve $M^{n+} + ne^- \longrightarrow M$ reaksiyonu hala devam etmekte ise, depolanan metale ait elektrot potansiyeli $E_{\Gamma}(\theta)$ şöyle ifade edilebilir:

$$E_{\Gamma}(\theta) = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Me^{n+}} \cdot f_{Me^{n+}}}{\theta \cdot f_{Me}} \quad (4.2)$$

$f_{Me^{n+}}$ = çözeltideki metal iyonunun aktivite katsayısı

f_{Me} = depolanmış metalin aktivite katsayısı

$C_{Me^{n+}}$ = metal iyonunun derişimi

$E_{\Gamma}(\theta) > E_{\Gamma}$ olma durumunda; $E_{\Gamma}(\theta)$ yani tek tabaka oluşmadan önceki durumun denge potansiyeli, kütleesel bir depo (çok tabakalı) için gerekli olan E_{Γ} değerinden yani

Nernst potansiyelinden daha pozitiftir.

Depolanan metalin (adatom) ve temel metalin arasındaki etkileşim nedeniyle aynı adatom metalin cinsine göre, farklı potansiyellerde depolanabilir. Bunu kantitatif olarak ölçmek mümkündür.

$$\Delta E_p = E_r(\theta) - E_r \quad (4.3)$$

Temel metal ile adsorbe atom arasındaki bağ enerjisini tayin etmek için bunu kullanabiliriz. Sonuç olarak termodinamik açıdan adatomun kimyasal potansiyeli temel metalin kimyasal potansiyelinden farklıdır. Bunu şu şekilde tanımlayabiliriz:

$$\mu(\theta)_{ad} - \mu_{metal} = ze_0 [E_{ad}(\theta) - E_r] = ze_0 \Delta E_p \quad (4.4)$$

$\mu(\theta)_{ad}$: Adatomun kimyasal potansiyeli

μ_{metal} : Metal yüzeyinin kimyasal potansiyeli

$E(\theta)$: θ kaplanmasına erismek için gerekli elektrot potansiyeli

E_r : Kütlesel bir depo oluşması için gereken Nernst potansiyeli

ΔE_p : Kütle ve tek tabaka arasındaki potansiyel farkı

Adatomların ve kütle metalin kimyasal potansiyellerindeki fark, kütle metal ve adsorbe olan türler arasındaki bağlanma enerjisiyle orantılıdır.

Sonuç olarak bir tek tabaka veya tek tabakadan daha az bir kaplama oluşturulması ile elektrokatalitik aktivitesi arttırılmış olan metal elektrotları:

-Elektron transfer işleminin, çok daha düşük asırı potansiyelde gerçekleşmesini,

-Elektrokatalizör yüzeyinin seçiciliğinin arttırılmasını sağlamaktadırlar.

-Elektrokimyasal reaksiyonlardaki asırı voltajın

azaltılması ve akım yoğunluğunun arttırılmasını sağlarlar. Bu özellik elektrokimyasal enerji dönüşümünün bir uygulaması olan yakıt pillerinde yararlanılabilecek bir özelliktir.

-Elektrokatalizörün seçiciliği özellikle laboratuvar ve endüstriyel çapta çalışmaların yapıldığı elektroorganik sentez alanında oldukça önemlidir.

4.2.4.2. Adatomların Elektrokatalizdeki Etkileri:

Yabancı metal adatomları metal yüzeylerinin elektrokatalitik aktivitesini birkaç değişik şekilde arttırabilirler:

-Elektrot reaksiyonuna katılan moleküllerin ya da radikallerin adsorbe olmasına uygun aktif yerleşim merkezleri) sitler sağlayan bifonksiyonlu katalizörler oluşturarak.

-Yüzeyin elektronik özelliklerini modifiye ederek.

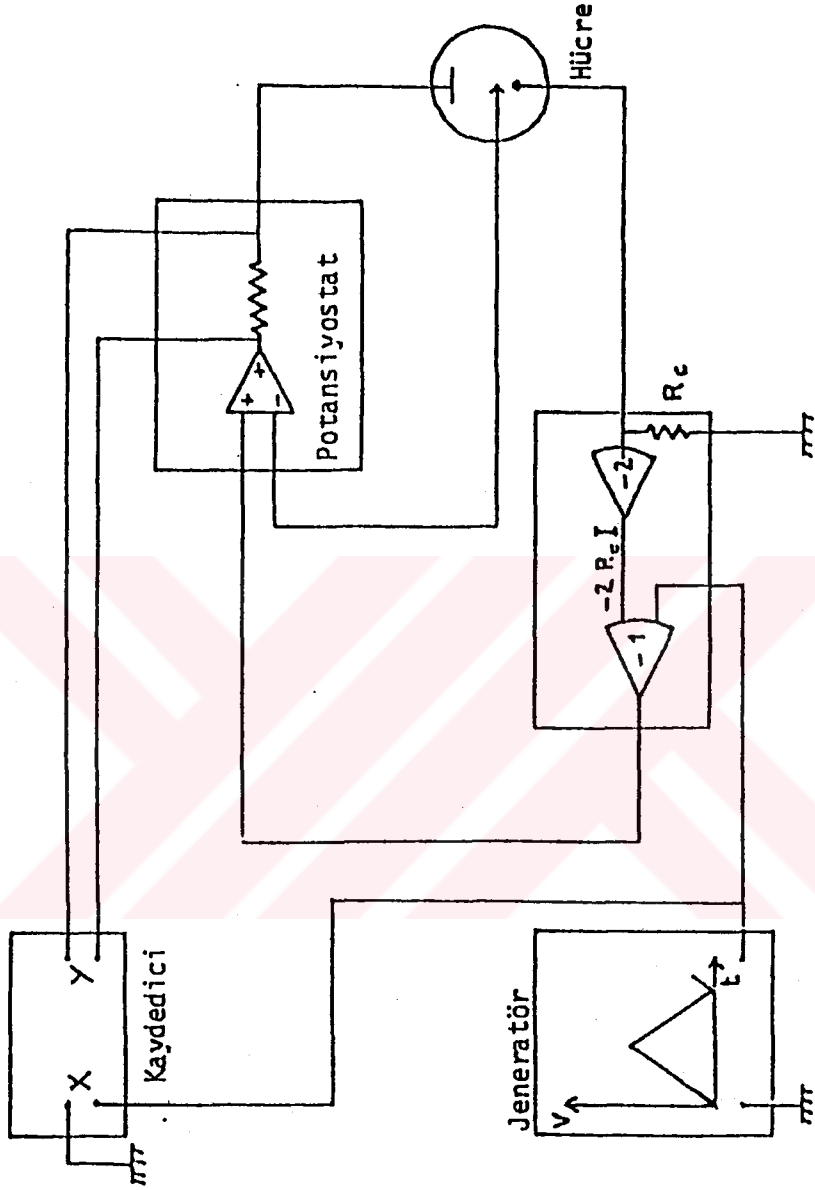
-Elektrot yüzeyinin, güçlü şekilde adsorplanmış ara ürünler tarafından zehirlenmesini önleyerek.

Sonuc olarak, adatomlarla yüzeyinde bir tek tabaka veya tek tabakadan daha az bir kaplanma elde edilmiş olan elektrotların elektrokatalitik aktiviteleri arttırılmış olabilir.

4.3. VOLTAMETRİ EĞRİLERİNİN ELDESİNİ SAĞLAYAN MONTAJ

4.3.1. Kullanılan Elektronik Set:

Kullandığımız aletler potansioscan (Wenking POS 73), sinyal jeneratörü (GSTP Tacussel), X-Y yazıcısı (Goerz Metrawatt SE 790), hafızalı osiloskop (Nicolet 410). Ölçümlerde kullandığımız sistem, üç elektrotlu sistemdir. Aletlerin montajı şekil 4-1 de görülmektedir.



Şekil 4-1. Elektrokimyasal ölçümlerin yapılmasını sağlayan aletler ve elektronik montajı

4.3.2. Çalışma Elektrodu:

Üzerinde elektrokimyasal reaksiyonun incelendiği elektrottur. Bu elektrot, 0.5 mm capında palladyum bir telin havagazı-oksijen alevinin indirgen bölgesinde eritilerek, uç kısmında küçük bir küre oluşturularak hazırlanmış, çözelti sızdırma sorununu önlemek amacıyla cam ve teflondan oluşan bir yuvaya yerleştirilerek kullanılmıştır. Su geçirmezlik önemli bir sorundur. Çünkü kaçak (sızıntı) halinde, voltamogramlar şekil bozukluğuna uğrar. Elde edilen montaj tamamen su geçirmezdir ve 0°C - 90°C arasında değişebilen sıcaklıklarda çalışılabilir. Biz bütün ölçümümüzü 25°C da oda sıcaklığında gerçekleştirdik.

4.3.3. Referans Elektrot:

Çalışma elektrodunun potansiyelini kontrol etmemizi sağlayan elektrottur. Bu elektrot, potansiyeli $(\text{SO}_4)^{2-}$ anyonunun aktivitesi ile değişen, tersinir bir cıva sülfat elektrottur.



$$E = E^0 - \frac{2.3 RT}{2F} \log [\text{SO}_4^{2-}] \quad (4.5)$$

Referans elektrot hücreden ayrı bir hazne içine konularak bir Luggin köprüsü ile hücreye bağlanmıştır. Çalışma elektrodu ve yardımcı elektrot ise doğrudan hücre içine yerleştirilerek yani elektrolit ile temas halinde kullanılır.

4.3.4. Yardımcı Elektrot:

Dis devreden akımın geçişini sağlar. Genellikle sapat şeklinde veya helezon şeklinde bir elektrottur.

Akımı ve bunda rol oynayan elektrik miktarını

belirlemek için referans elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki gerilimi ölçmek yeterlidir. Fakat elektrokimyasal bir reaksiyonun varlığı ve çalışma elektrodunun etrafındaki olayları tam olarak anlamak için her andaki potansiyeli otomatik olarak modifiye etmek gerekir. Çünkü çözeltinin direncine bağlı olarak IR düşmeleri olabilir. Ayrıca çalışma elektrodu üzerinden uygulanan elektrik alanının radyal bir simetriye sahip olması gerekir. Bunları sağlamak amacıyla üç elektrotlu hücre düzenlemesi yapılır. Yardımcı elektrot montaja birleştirilir ve potansiyostata bağlanırsa çalışma elektrodu ile referans elektrot arasında potansiyel yüklenerek, devamlı olarak son düzeltmeler yapılması sağlanır. Böylece bu montajla potansiyostat, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasındaki gerilim farkını herhangi bir modifikasyona gerek kalmadan kontrol edebilir.

Yardımcı elektrot, istenilen herhangi bir soy metal olabilir. Çünkü bunun elektrokimyasal özellikleri elektrot davranışını etkilemez. Genellikle elektroliz ile çalışma elektrodunu etkilemeyecek ve herhangi bir madde üretmeyecek bir elektrot seçilir. Referans elektroda göre çalışma elektrodunun potansiyeli izlenir. Alet çalışma elektrodu ile yüksek bir iç dirence ve ihmal edilebilecek kadar küçük bir akım geçişine sahip referans elektrot arasındaki potansiyeli ölçer. Referans elektrottan geçen bir akım olmadığı için potansiyeli sabit kalır.

Olay kısaca özetlenecek olursa, jeneratörün ürettiği, zamanın fonksiyonu olarak, doğrusal bir şekilde değişen, üçgen şeklindeki sinyaller, potansiyostat aracılığıyla, çalışma elektrodu ile referans elektrot arasına uygulanır. Bu arada oluşan akım çalışma elektrodu ile yardımcı elektrot arasından geçer.

4.3.5. Ölçüm Hücresi:

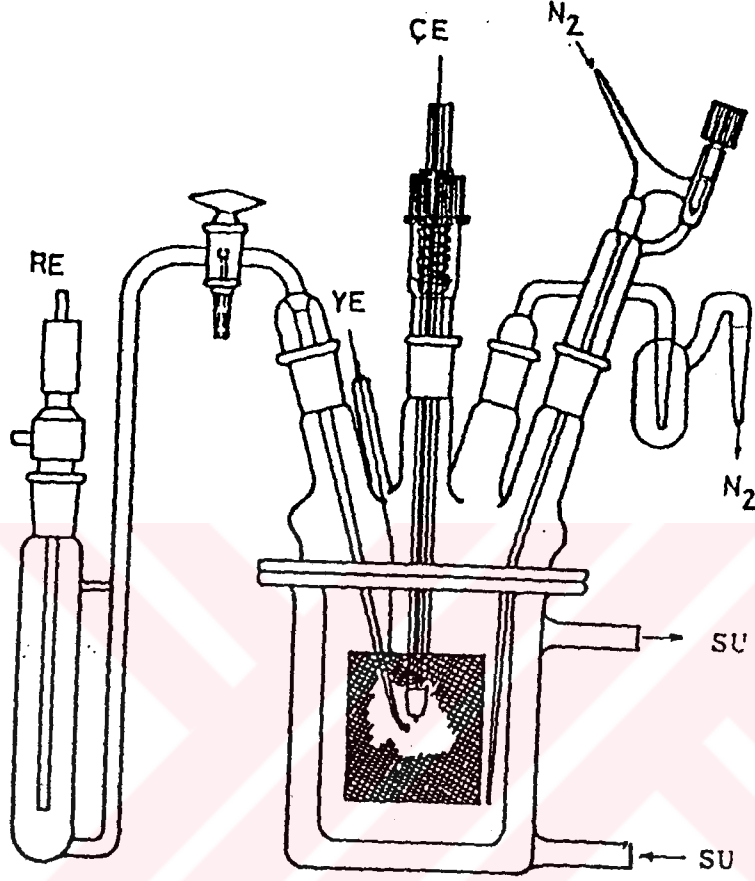
Deneylerimizde genel olarak kullandığımız ölçüm hücresi, döngülü voltametri çalışmalarında kullanılan, üç elektrotlu, pyrex camdan yapılmış, elektrokimyasal bir hücredir. 50 cm^3 hacminde ve çift duvarlıdır. Hücrenin sıcaklığı termostatta kontrol edilmektedir. Elektrolit çözelti içinden oksijeni uzaklaştırmak için hücrenin içinden azot geçisi sağlanır. Şekil 4-2 de deneylerimizde kullandığımız elektrokimyasal ölçüm hücresi görülmektedir.

4.4. Alaşımların Hazırlanması:

Alaşım yapmak üzere kullanılan depo çözeltileri, $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve PdCl_2 metal tuzlarının 1M HCl 'deki %1'lik çözeltilerinin değişik miktarlardaki karışımlarından hazırlandı.

Depolama, bu işlem için özel olarak tasarlanmış yaklaşık 10 cm^3 hacminde küçük bir elektrokimyasal hücrede yapıldı. (Şekil 4-3)

Alaşım hazırlanmasında her bir çözeltiden, istenen atomik bileşime esdeğer miktarda çözelti, depo hücresine konmuştur. Ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla, bir süre hücreden azot geçirilmiştir. Depolama potansiyeli, her bir metalin dengeye yakın durumdaki I-E eğrilerinin çizilmesiyle hesaplanmıştır. Çalışmamızda platin-palladyum eğrilerinin en iyi uyduğu değer olan 50 mV/SCE depolama potansiyeli olarak saptandı. (Şekil 4-4) En uygun depolama süresi ise çalışmalarımız sonucunda 10 dakika olarak tespit edildi. Kararlı ve düzgün bir yüzey elde etmek için depolama işleminden sonra, elektrot, havagazı-oksijen alevinin indirgen bölgesinde isleme tabi tutulmuş, böylece daha homojen bir yüzey elde edilmiştir.

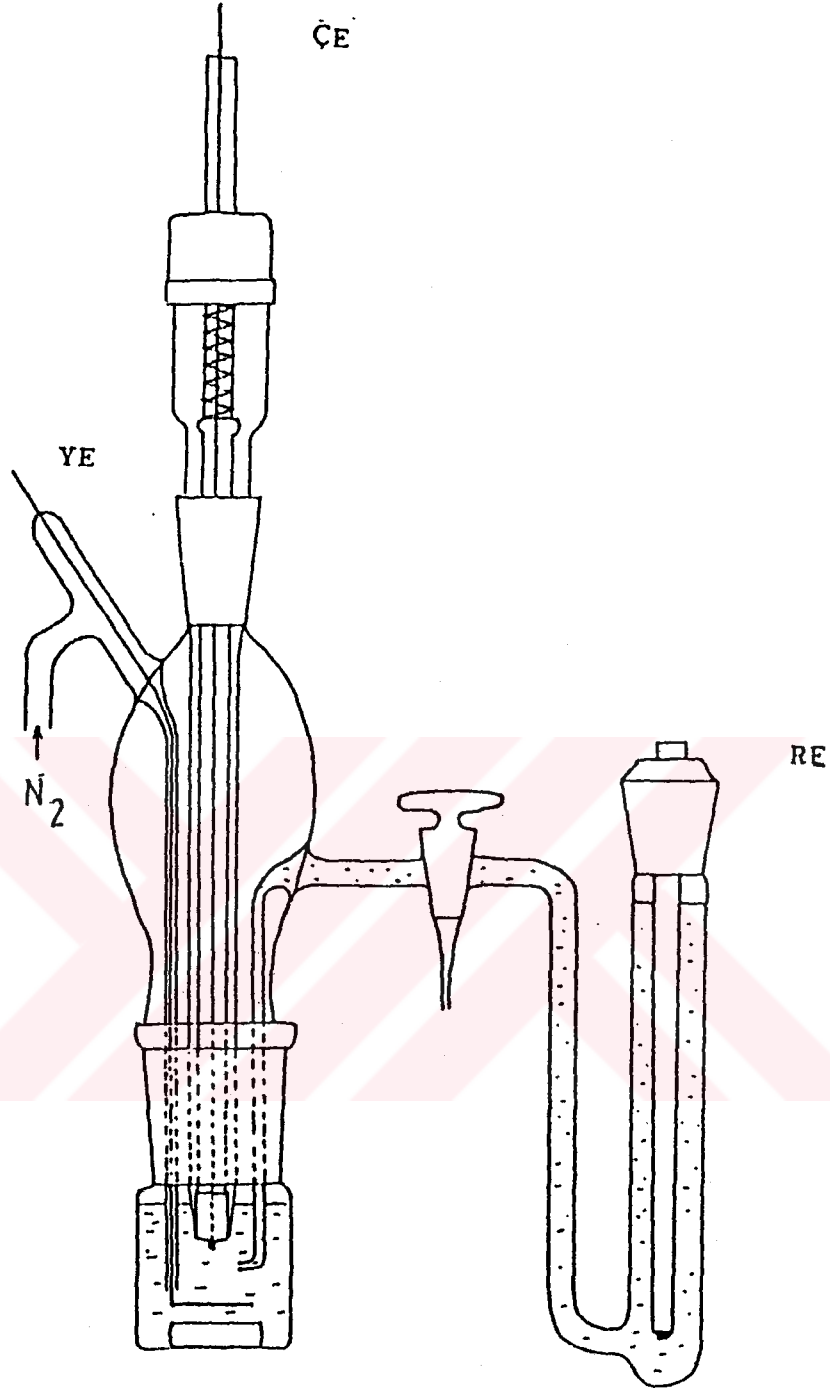


Şekil 4-2. Elektrokimyasal ölçüm hücresi

RE: Referans elektrot

ÇE: Çalışma elektrodu

YE: Yardımcı elektrot

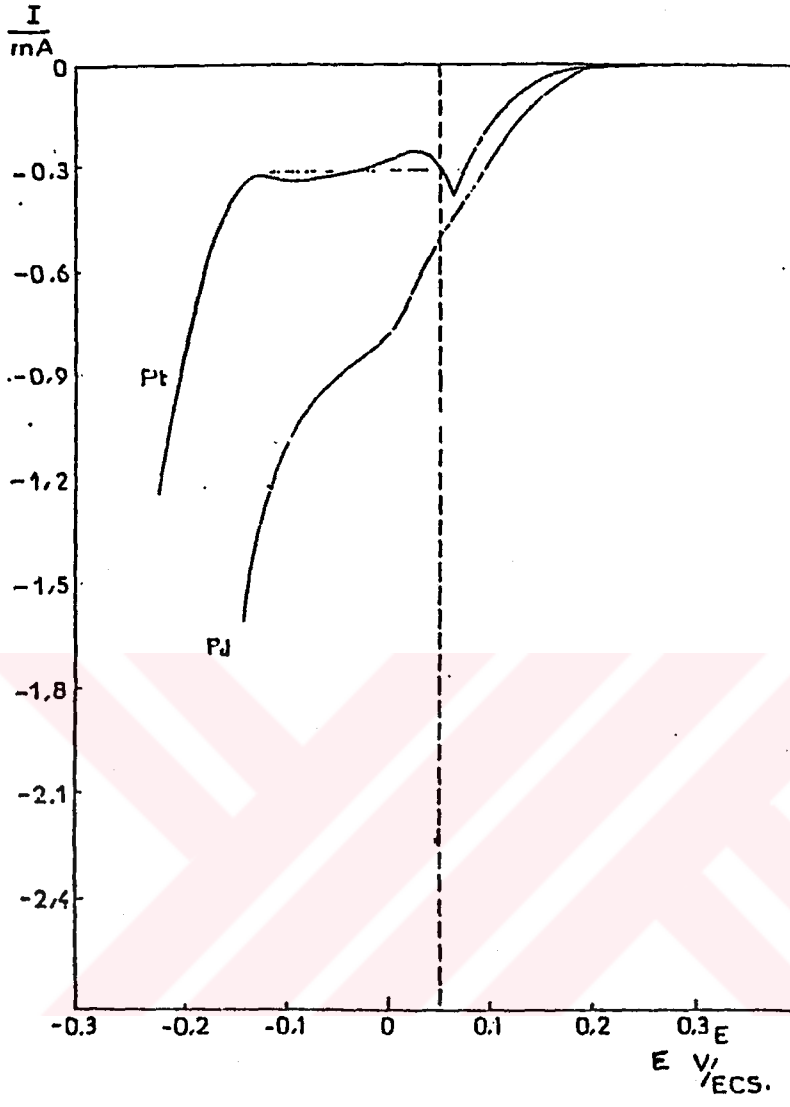


Şekil 4-3. Elektrokimyasal depolama hücresi

RE: Referans elektrot

ÇE: Çalışma elektrodu

YE: Yardımcı elektrot



Şekil 4-4. Kararlı halde PdCl_2 ve $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi içinde I-E eğrileri

4.5. Elektrolit Çözeltilerin Hazırlanması:

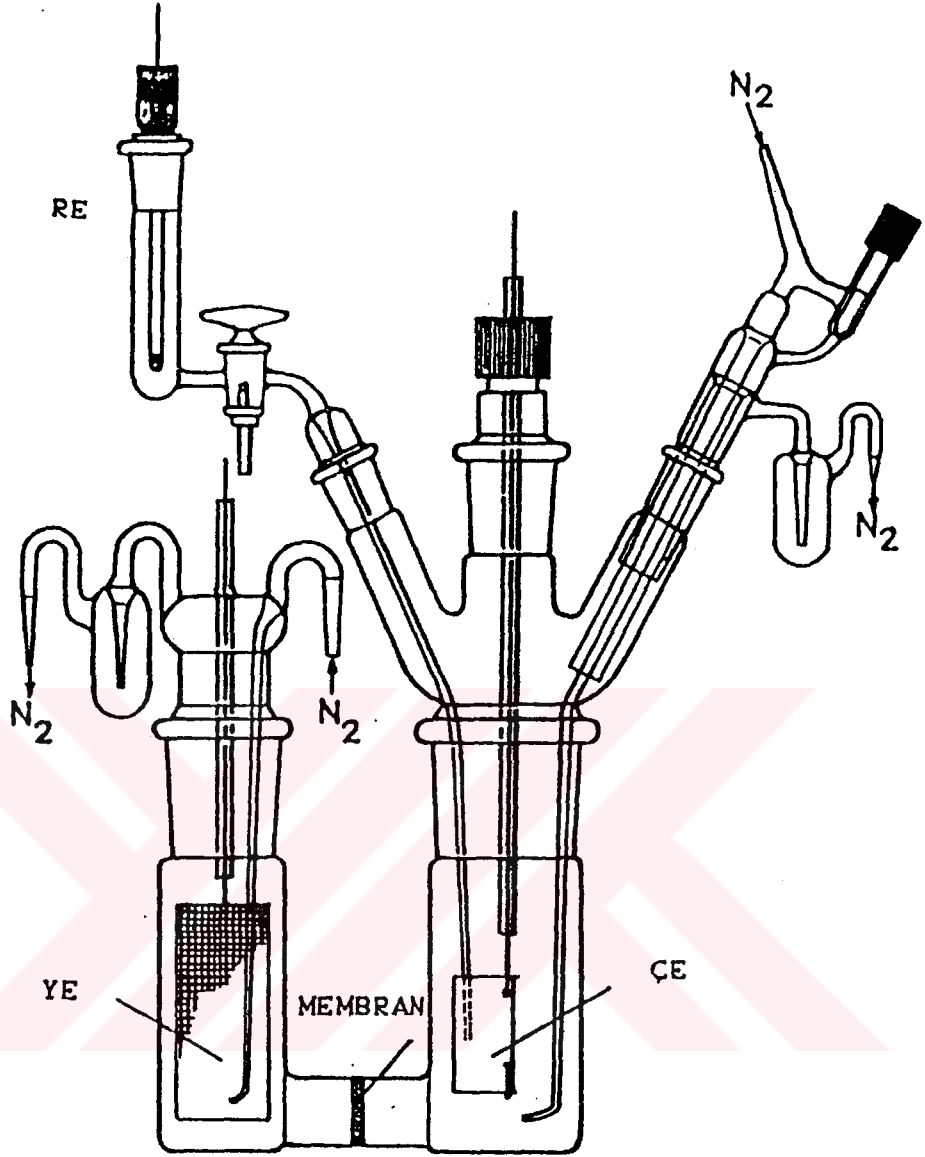
Deneylerimizde kullandığımız elektrolit, NaOH çözeltisidir. Çalışmalarımızdaki en önemli sorun, çalışma ortamında olabilecek herhangi bir safsızlığın giderilmesi sorunudur. Ortamda bulunabilecek en küçük safsızlık bile, çalışma sistemimizde tespit edilmekte ve sonuçları etkilemektedir. Bu nedenle elektrolit çözeltisini hazırlarken, sudan gelebilecek safsızlıkları gidermek amacıyla, bir kez distile edilmiş su, Millipore Milli-Q cihazından geçirilerek kullanılmıştır. NaOH ise, (NaOH.H₂O) Merck, suprapur malzemedir.

4.6. Temizlik Faktörü:

Bütün elektrokimyasal çalışmalarda, temizlik faktörü çok önemlidir. Çalışmalarımızda gerek hücrenin temizliğine, gerekse de elektrodun temizliğine son derece önem verildi. Çünkü ortamdaki en ufak bir safsızlık bile, voltamogramı büyük ölçüde etkilemektedir. (10⁻⁷ M'a kadar) Hücre temizliğinin ve çözelti safsızlığının kontrol edilmesi amacıyla, herhangi bir safsızlığa karşı son derece duyarlı olan, platin elektrot kullanılmıştır. Denemelerin her aşamasında dikkatli bir temizlik işlemi uygulanmıştır. Ortamın temizliği, her denemeden önce ve sonra kontrol edilmiştir.

4.7. Deneyin Yapılması:

Denemeler çeşitli elektrokimyasal hücreler içinde gerçekleştirildi. Bunlardan birincisi, alalım elektrotların hazırlanmasında kullanılmıştır. Diğer hücrede ise çeşitli elektrot sistemleriyle voltamogramlar elde edilerek, elektrotların gerçek yüzeyleri ile, yüzey bileşimleri belirlenip, akım yoğunlukları hesaplanmıştır. Bir diğer hücrede de potansiyel programı uygulanıp elektroliz yapılmıştır. Elektroliz hücresi şekil 4-5'de görülmektedir.



Şekil 4-5. İki bölmeli elektroliz hücresi

RE: Referans elektrot

ÇE: Çalışma elektrodu

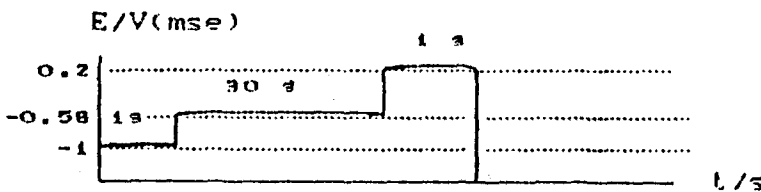
YE: Yardımcı elektrot

Daha önce de bahsedildiği gibi temizlik çalışmalarımızda önemli bir etkidir. Bu nedenle denemelerin her aşamasında dikkatli bir temizlik işlemi uygulandı. Bir diğer önemli etken de oksijensiz bir ortamda çalışma zorunluluğudur. Bunu sağlamak için ise, her denemenin başlangıcında, ortamda bulunan oksijeni uzaklaştırmak amacıyla, hücreden en az yirmi dakika olmak üzere azot geçirilmiştir.

4.8 Potansiyel Programlı Elektroliz

Gliserolün oksidasyon mekanizmasını anlamak için, reaksiyon ürünlerinin saptanmasında yarar vardır. Bu amaçla, gliserolü potansiyel programlı elektrolize tabi tutup, elde edilen çözeltiyi FTIRS ile inceledik.

Uygun bir potansiyel programından yararlanarak programlı potansiyelde elektrolizi gerçekleştirdik. Bu potansiyel programı -0.58 V (mse)'de (gliserolün oksidasyon potansiyeli) bir plato içermektedir. Katodik sınır olan, -1 V'da 1 sn bekleyip maximum akım yoğunluğunun elde edilmiş olduğu, -0.58 V'a gelerek, burada 30 sn bekledikten sonra, anodik potansiyel sınırı olan 0.2 V'da yine 1 sn bekleyip tekrar -1 V'a dönecek şekilde, ve bunu sürekli tekrarlayan bir potansiyel programı seçtik. Seçilen bu potansiyel programında 1 N NaOH içindeki 0.1 M gliserolü 30 saat süreyle elektrolize tabi tuttuk. Cesitli zaman aralıklarında örnekler alarak, FTIRS ile inceledik. Seçtiğimiz potansiyel programı aşağıdaki şekilde görülmektedir:



BÖLÜM 5. YARDIMCI YÖNTEM: FOURIER TRANSFORMLU INFRARED SPEKTROSKOPİSİ İLE REAKSİYON ÜRÜNLERİNİN ANALİZİ

Gliserolün, elektrokimyasal oksidasyon mekanizmasının aydınlatılması için, reaksiyon ara ürünlerinin kalitatif olarak ve hatta mümkünse kantitatif olarak saptanması gereklidir.

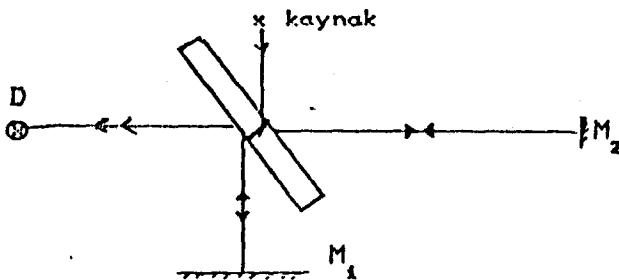
Reaksiyon ara ürünlerinin kalitatif tayinini yapmak üzere FTIR absorpsiyon spektroskopisinden yararlanıldı.

5.1. FTIRS'ın Prensipli: [80]

1954'de Fransa'da P. JACQUENOT ve İngiltere'de F.B. FELLGETT tarafından ortaya atılan bu teknik, kısa bir süre sonra büyük ilerlemeler kaydetmiştir.

Monokromatör tarafından ayrılan λ dalga boyunun fonksiyonu olarak absorpsiyonun yani spektrumun doğrudan doğruya kaydedildiği klasik infrared spektroskopisinin aksine, FTIR spektroskopisinde, öncelikle titreşim girişimleri kaydedilir ve sonra spektrumlar alışılmış şekline dönüştürülür.

Klasik bir montajda, ışık kaynağından yayılan ışığın bir kısmı sabit olan M_1 aynasına, diğer kısmı hareketli M_2 aynasına gelir.



Ayırma şeridine eğim verilerek, kaynaktan gelen ışığın bir kısmının yansması, diğer kısmının da geçmesi sağlanır. Geçen ve yansıyan ışık toplamı 1'e eşit olur.

$$T + R = 1 \quad (5.1)$$

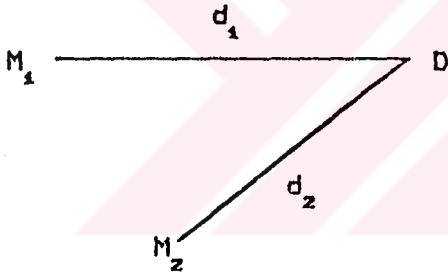
İdeal bir ayırmada $T = R = 0.5$ 'dir.

T : Transmittans

R : Yansıma

Hareketli M_2 aynası, hareket ettiği zaman, sistemin interferansı (titreşim girişimleri) sonucu, ard arda gelen ışıklı ve karanlık saçılmalar D dedektörü üzerinde oluşur.

Bu saçakların görünümünü açıklamak için basit olarak M_1 ve M_2 kaynaklarından çıkararak, aynı D noktasına ulaşan, aynı dalga boyunda iki ışık demetini düşünelim.



$$DM_1 = d_1$$

$$DM_2 = d_2$$

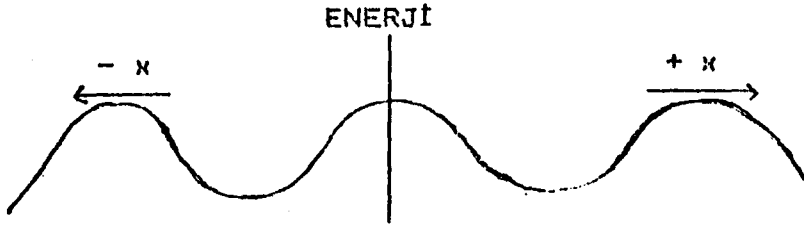
$$d_2 - d_1 = x \text{ olsun}$$

D'ye genel interferans kanunlarını uygulayabiliriz. Bir monokromatik λ^0 dalgası için, D'de enerji

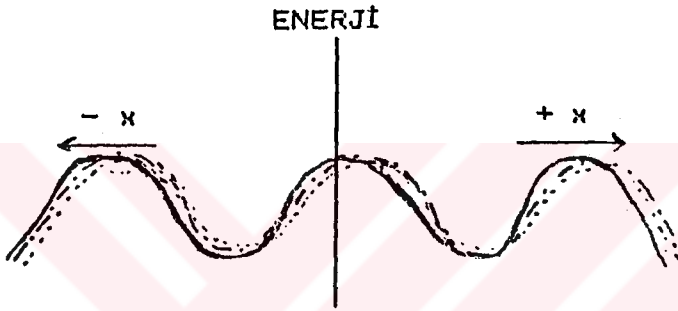
$$x = k \lambda^0 \dots\dots\dots \text{ için maximum} \quad (5.2)$$

$$x = (2k + 1) \frac{\lambda^0}{2} \dots\dots \text{ için minimum olur.} \quad (5.3)$$

x 'in fonksiyonu olarak enerji eğrisini çizebiliriz:



Polikromatik M_1 ve M_2 kaynakları varlığında da aynı mantık uygulanabilir. Bu durumda, dalga boylarından birini, sonra diğerini göz önüne alarak, $x = 0$ durumunda bütün dalga boyları için uygun şekli elde ederiz.



Bu enerjileri (örnekteki D noktasındaki) bir dedektöre uygularsak tipik interferogram elde edilir.



Bu interferogramın ($\nu = \lambda^{-1}$ alınarak) matematik ifadesi şöyle olur:

$$I_{(\infty)} = \frac{1}{2} I_0 + \int_0^{\infty} I_{(\nu)} \cos (2\pi \cdot \nu) d\nu \quad (5.4)$$

$I_{(\infty)}$ fonksiyonu, x 'in fonksiyonu olarak maximum ve minimumdan geçer. Dedektör tarafından alınan enerjiyi simgeler. (max. I_0 enerjisi)

Interferogram fonksiyonundan yararlanılması düşünülerek

$$F_{(x)} = \int_0^{\infty} I_{(\nu)} \cos (2\pi \nu x) d\nu \quad (5.5)$$

Fourier integrali olan $F_{(x)}$ şu şekle dönüştürülür:

$$I_{(\nu)} = \int_0^{\infty} F_{(x)} \cos (2\pi \nu x) dx \quad \text{buradan:} \quad (5.6)$$

$$I_{(\nu)} = 2 \sum_0^x F_{(x)} \cos (2\pi \nu x) \Delta x \quad \text{elde edilir.} \quad (5.7)$$

$F_{(x)}$ in, $I_{(\nu)}$ 'ye geçişli interferogramdan ayrılan spektrumu eski haline dönüştüren bir matematik işlemidir.

5.2. FTIRS'ın Avantajları:

Klasik spektroskopiye göre, alınan enerji çok büyüktür: Dedektör aynı zamanda bütün dalga boylarını alır. Böylece yüksek bir sinyal/gürültü oranı elde edilir.

Klasik aletlere göre 10 ile 100 kat arasında daha hassas sonuç elde edilir.

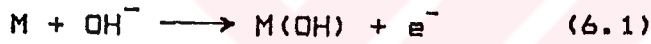
Çok küçük frekanslara kadar çalışmak mümkündür. (10 cm^{-1} kadar).

5.3. Potansiyel Programlı Elektroliz:

Glisierolün oksidasyon mekanizmasını anlamak için, reaksiyon ürünlerinin saptanması amacıyla, bölüm 4.8'de anlatıldığı gibi uygun bir potansiyel programında gliserol otuz saat süreyle elektrolize tabi tutulup, belli zaman aralıklarıyla alınan örnekler, FTIRS (JASCO, FT/IR-5300) ile incelenmiştir.

BÖLÜM 6: BAZİK ORTAMDA PALLADYUM ELEKTROT ÜZERİNDE GLİSEROLÜN ELEKTROOKSİDASYONU

Gliserolün palladyum elektrot üzerinde, bazik ortamdaki elektrooksidasyonunu incelemek amacıyla, elektrolit olarak 1 N NaOH çözeltisi seçilmiş ve voltamogramlar 25° C'de genel olarak 50 mV/sn tarama hızıyla kaydedilmiştir. Destek elektrolit içinde (1 N NaOH çözeltisi) palladyum elektrodun standart voltamogramı şekil 6-1 de görülmektedir. Palladyumun hidrojen absorplama özelliğinden dolayı, katodik potansiyel sınırı -1 V olarak seçilmiştir. Anodik sınır ise 0,2 V olarak seçilmiştir. Pozitif tarama sırasında, oksijen kemisorpsiyonu -0,75 V (MSE) den itibaren başlamaktadır.

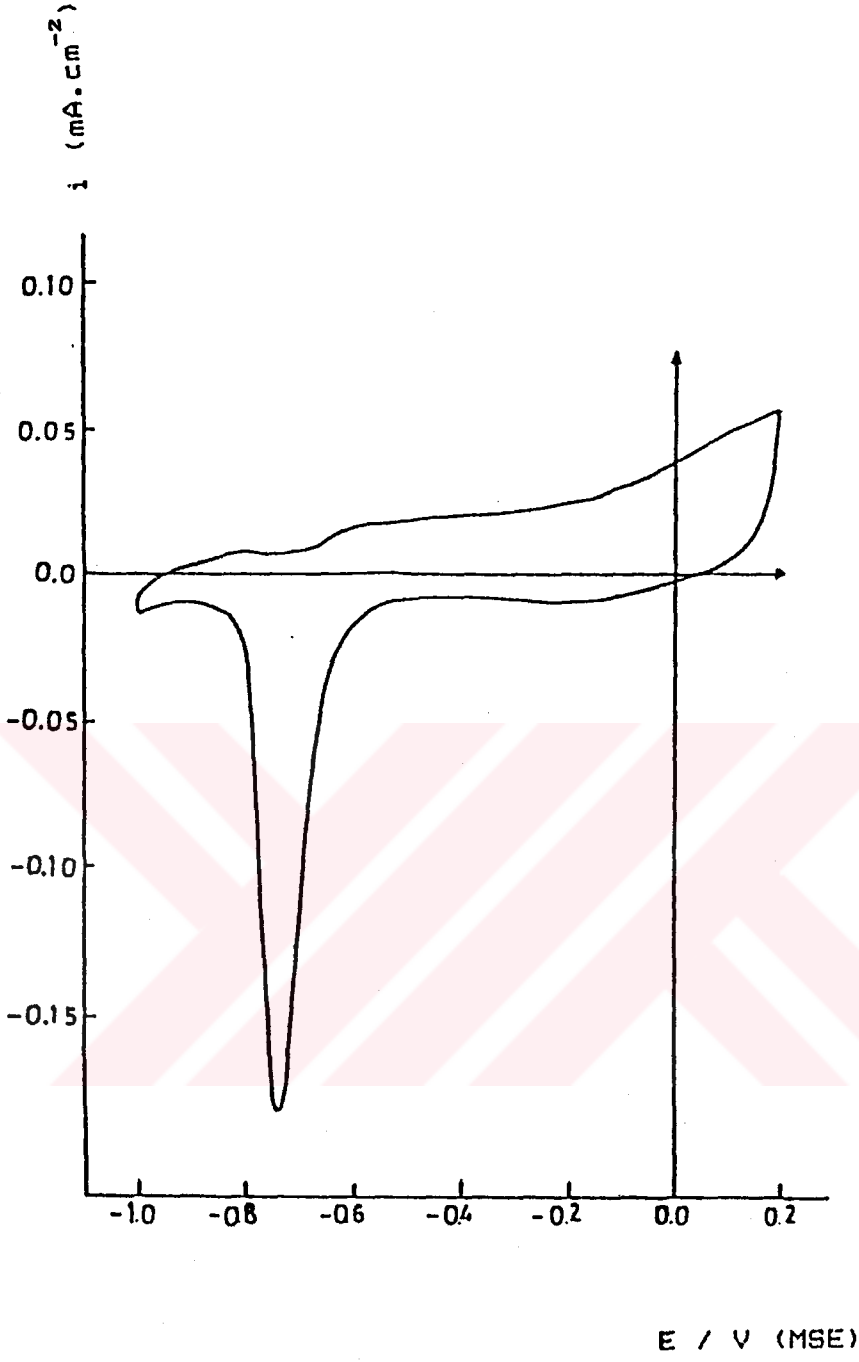


Potansiyel tarama yönü, oksijen açığa çıkmasının hemen öncesine kadar arttırıldıktan sonra, ters yöne çevrilmiştir. Bu noktada akım sıfırlanır. Potansiyel değişimi negatife doğru gittikçe, akım negatif olur ve oksijen desorpsiyon piki -0,8 V (MSE) de görülmektedir.

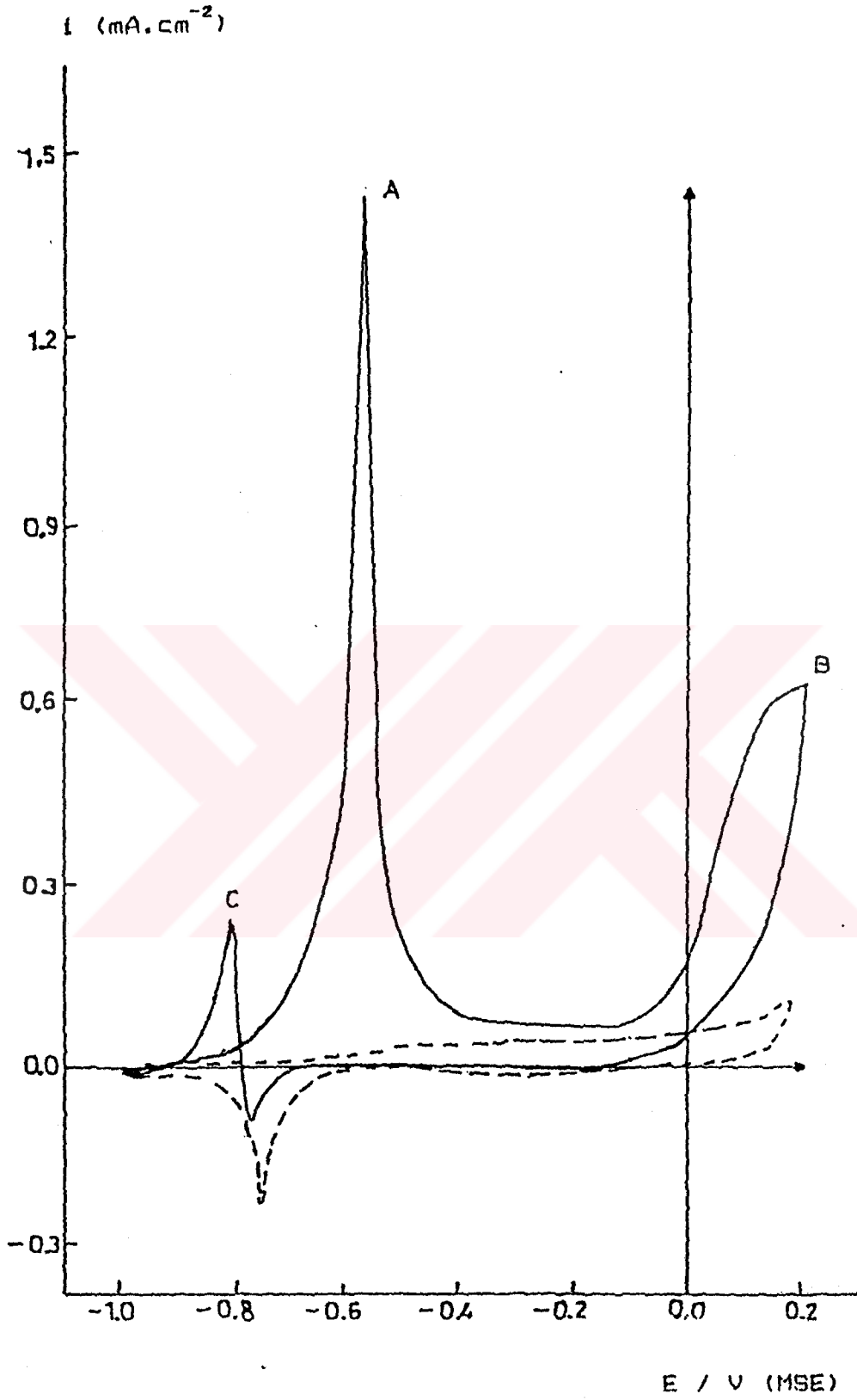


Daha sonra hidrojen adsorpsiyonu başlamadan hemen önceki değere kadar, negatif yönde tarama gerçekleştirildikten sonra, potansiyel tarama yönü tekrar değiştirilerek, sürekli bu şekilde devam edilmiştir.

Aynı şartlarda 0,1 M gliserol varlığında voltamogram alınmıştır. Bu voltamogram şekil 6-2 de görülmektedir. Pozitif tarama sırasında gliserolün adsorpsiyonu nedeniyle oluşan oksidasyon -0,85 V (MSE) den itibaren başlar ve



Şekil 6-1. Palladyum elektrodun 1 N NaOH çözeltisindeki standart voltamogramı



Şekil 6-2. Palladyum elektrodun 1 N NaOH çözeltisinde 0,1 M gliserol varlığındaki voltamogramı

-0,58 V (MSE)da büyük bir pik şeklinde görülür. (Şekil 6-2 de görülen A piki) Bu pik yaklaşık $1,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ akım yoğunluğuna eşdeğerdir. Daha sonra akım, elektrot yüzeyindeki oksijen adsorpsiyonu nedeniyle azalır. (OH^- iyonları) Potansiyelin daha pozitif değerlere kaydırılmasıyla 0,15 V (MSE) civarında oksidasyonda yeniden bir artış olur ve 0,15 V (MSE) da, akım yoğunluğu yaklaşık $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$ olan B piki meydana gelmektedir. Bu pik gliserolün oksidasyonu veya disosiasyonu sonucu oluşan türlerin, adsorplanması ve yükseltgenmesi sonucu oluşabilir. Potansiyel yönü ters yöne değiştirildikten sonra, yüzeydeki adsorplanmış oksijen tabakasının redüksiyonundan hemen sonra, -0,8 V (MSE) da gliserolün oksidasyonuna eşdeğer, küçük bir pik meydana gelmektedir. (C piki)

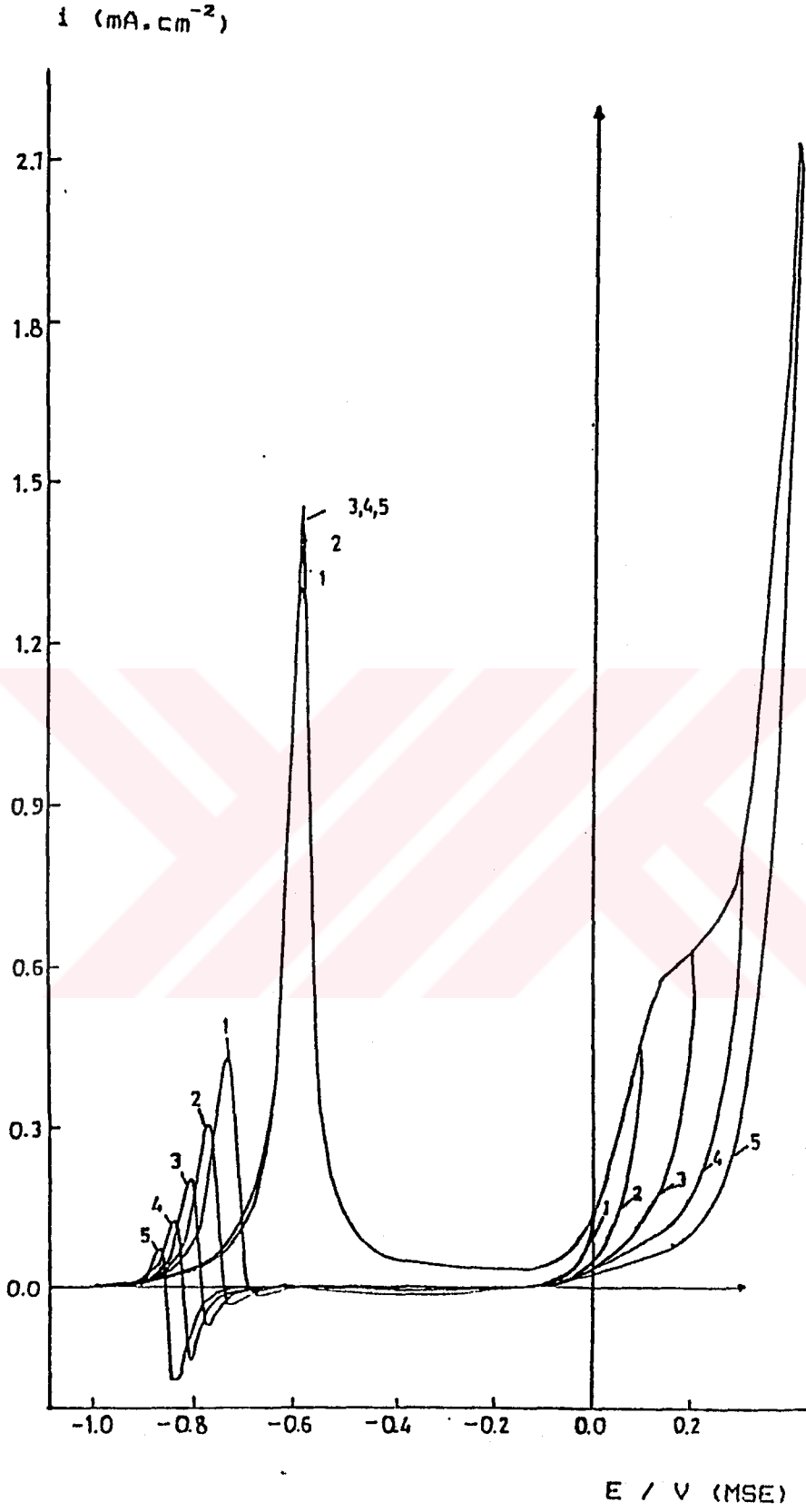
Gliserolün bazık ortamda palladyum elektrot üzerinde elektrokimyasal oksidasyonuna ait reaksiyon kinetiğini belirlemek amacıyla, bir takım değişkenler üzerinde çalıştık. Çalıştığımız bu değişkenler şunlardır:

- a) Potansiyel sınırları
- b) Tarama hızı
- c) Gliserol derişimi
- d) NaOH derişimi

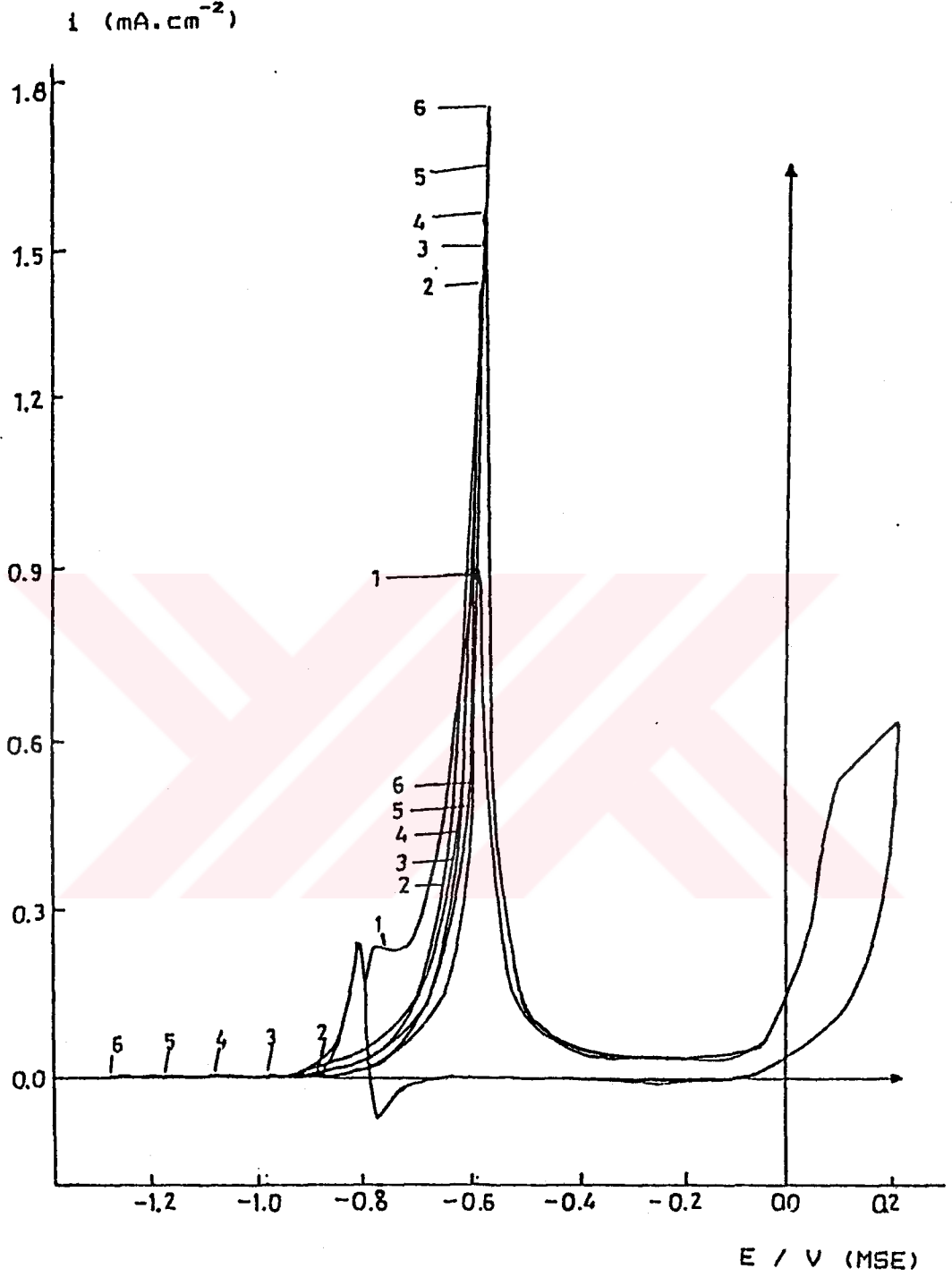
6.1. Tarama sınırlarının Etkisi:

Elektrot yüzeyinin, ara ürünler tarafından bloke edilip edilmediğini anlamak amacıyla, potansiyel sınırlarının değişiminin etkisini inceledik.

Anodik ve katodik potansiyel sınırlarının değişiminin etkileri şekil 6-2a ve şekil 6-2b' deki voltamogramlarda görülmektedir. Anodik sınırın arttırılması, anodik tarama sırasında oluşan akım pikinde, (A piki) hafif bir artışa yol açmıştır. Bu durum adsorplanan türlerin, daha pozitif potansiyellerde parçalanarak, elektrot yüzeyini bloke



Şekil 6-3. Anodik sınır değışiminin etkisi (1 N NaOH, 0,1M gliserol, 25°C, 50 mV/s)



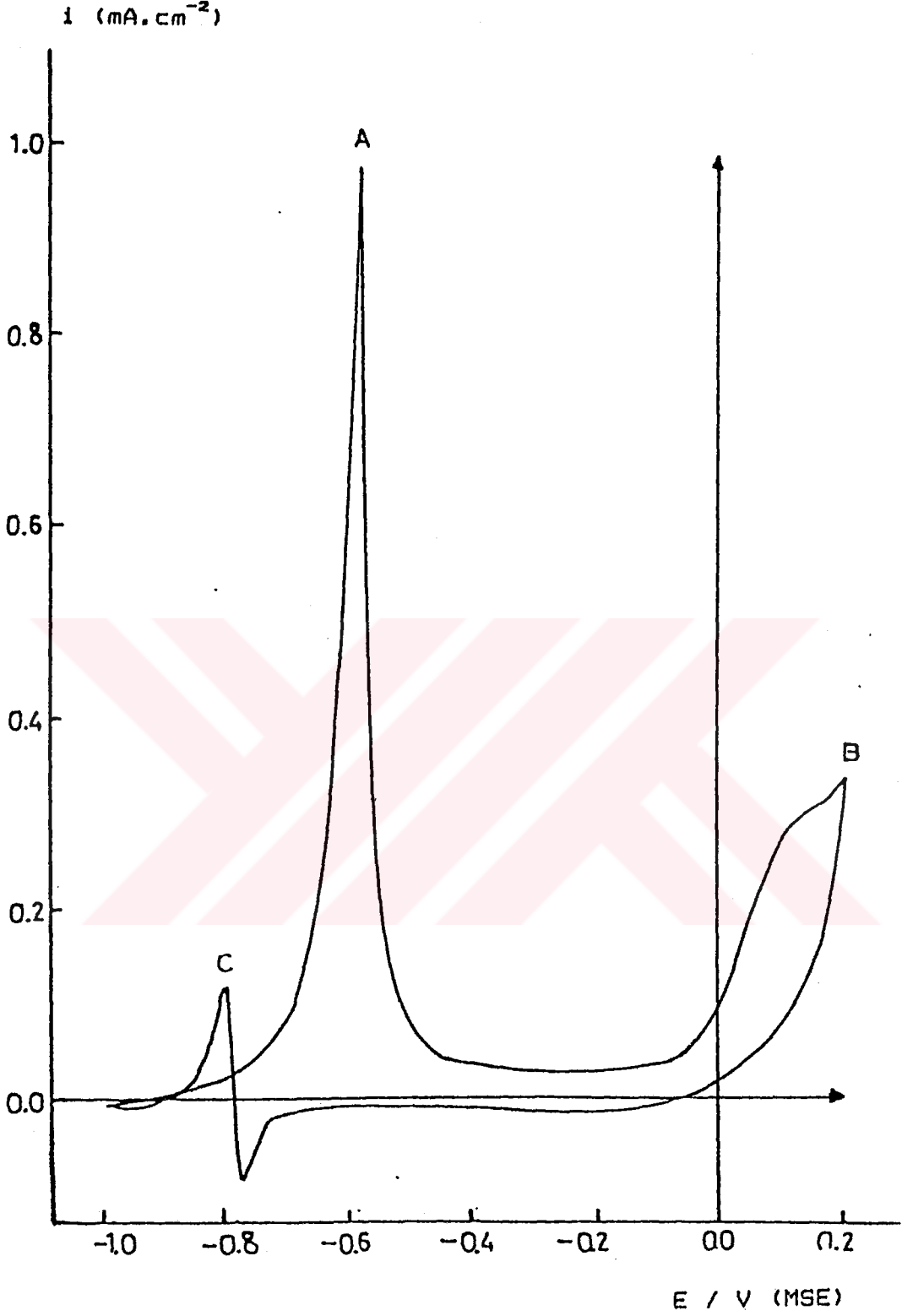
Şekil 6-4. Katodik sınır değişiminin etkisi (1 N NaOH, 0,1M gliserol, 25° C, 50 mV/s)

olmaktan kurtarması ve oksidasyonun tamamlanıp, aktif yerleşim merkezlerinin (sitlerin) boşalmasından dolayı olabilir. Katodik potansiyel sınırının $-1,1$ V (MSE) ye indirilmesiyle de akım yoğunluğunda (A piki) hafif bir artış görülmüştür. Buradan, adsorplanan hidrojenin, gliserol ve onun adsorpsiyon ürünleriyle etkileşmediği, dolayısıyla yüzey zehirlenmesine yol açmadığı sonucuna varılabilir. Ancak bir diğer önemli nokta da, katodik potansiyel sınırının daha pozitif kaydırılmasıyla, oksidasyonun daha negatif potansiyellerde başlamasıdır. Bu yüzeyi zehirleyen ara ürünlerin, daha pozitif potansiyellerde, elektrot yüzeyine adsorplanacak süre bulamamalarından kaynaklanabilir.

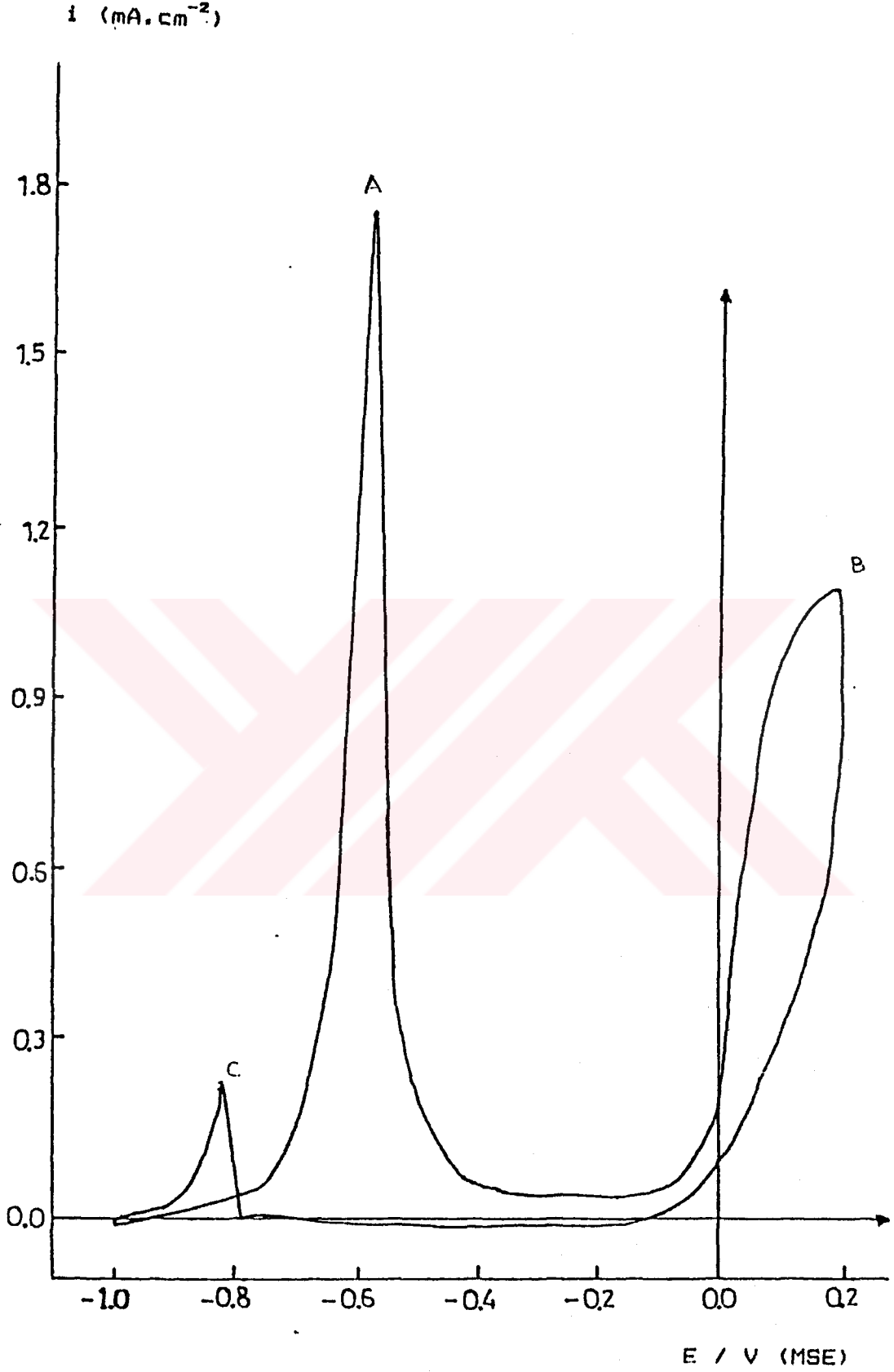
6.2. Tarama Hızının Etkisi:

Reaksiyon hızını tayin eden basamağın cinsini belirlemek amacıyla, tarama hızının etkisi $0,5$ M ve $0,05$ M gliserol derişimleri üzerinde ayrı ayrı incelenmiştir. Farklı iki gliserol derişimi için potansiyel tarama hızı, $0,01$ V s⁻¹ den, 1 V s⁻¹ e kadar değiştirilerek, tarama hızının etkisi araştırılmıştır. $0,05$ M gliserol varlığındaki voltamogram şekil 6-4 de, $0,5$ M gliserol varlığındaki voltamogram da şekil 6-5 de görülmektedir.

Potansiyel tarama hızı arttırıldığında A piki ve B pikine eşdeğer olan akım yoğunlukları artmaktadır. Katodik tarama sırasında $-0,8$ V (MSE) da oluşan C piki ise 100 mV/sn tarama hızından itibaren kaybolmakta ve artan tarama hızıyla gittikçe büyüyen bir indirgenme piki meydana gelmektedir. Bu katodik tarama sırasında elde edilen pikin, gliserolün oksidasyonu ile elektrot yüzeyinde adsorplanmış bulunan oksijenin redüksiyonunun toplamından oluşmasından kaynaklanmaktadır. Artan tarama hızı ile gliserolün adsorpsiyonu, adsorplanacak yeterli zaman bulunmamasından dolayı azalmakta ve dolayısıyla, buna eşdeğer olan oksidasyon akımı da azalmaktadır.



Şekil 6-5. Palladyum elektrodun 0,05 M gliserol varlığındaki voltamogramı (1 N NaOH, 25°C, 50mV/s)



Şekil 6-6. Palladyum elektrodun 0.05 M gliserol varlığındaki voltamogramı (1 N NaOH, 25°C, 50 mV/s)

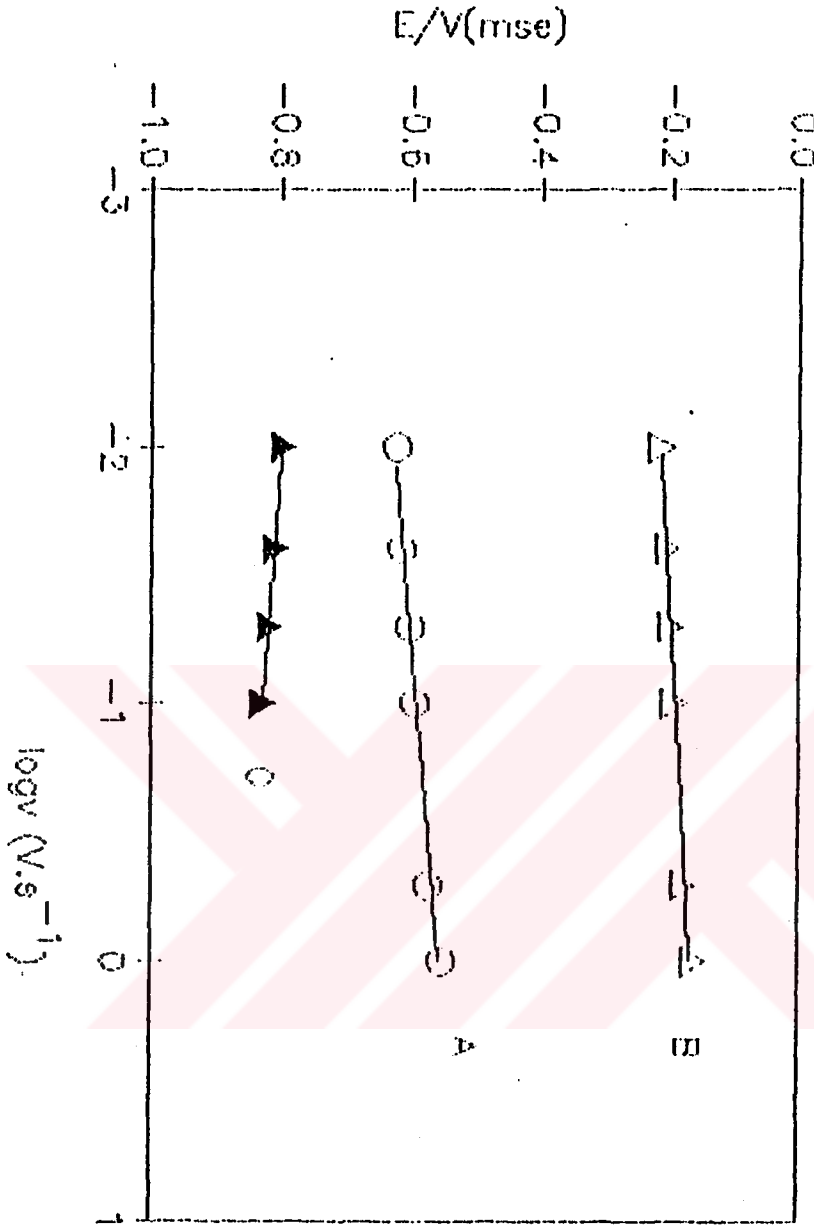
Potansiyel tarama hızının etkisi, iki ayrı gliserol derişimi için incelendi. Bunlardan 0,05 M gliserol derişimine ait, tarama hızının logaritmasının fonksiyonu olarak, A, B ve C piklerine ait potansiyel değişimleri, şekil 6-5a da verilen grafikte görölmektedir. 0,5 M gliserol derişimi için ise aynı grafik, şekil 6-5b 'de verilmiştir. Tarama hızının, logaritmasına karşılık, maksimum akım yoğunluğunun logaritması grafiği de, 0,05 M gliserol derişimi için şekil 6-6a 'da, 0,5 M gliserol derişimi için ise, şekil 6-6b 'de verilmiş bulunmaktadır. Bu grafiklerde, voltamogramlarda elde edilmiş bulunan her üç pike (A, B, C pikleri) karşılık gelen doğruların eğimleri incelenerek, reaksiyon kinetiği hakkında birtakım sonuçlara varılmıştır. 0,1 M gliserolün oksidasyonunda tarama hızının etkisi şekil 6-6c'deki voltamogramlarda görölmektedir.

Tarama hızının logaritmasının ($\log v$) fonksiyonu olarak çizilen piklerin oluştuğu potansiyellerin (E_p) değişimine ait grafikte, her iki gliserol derişimi için, her üç pike ait doğruların eğimleri tablo 6-1 'de verilmiştir.

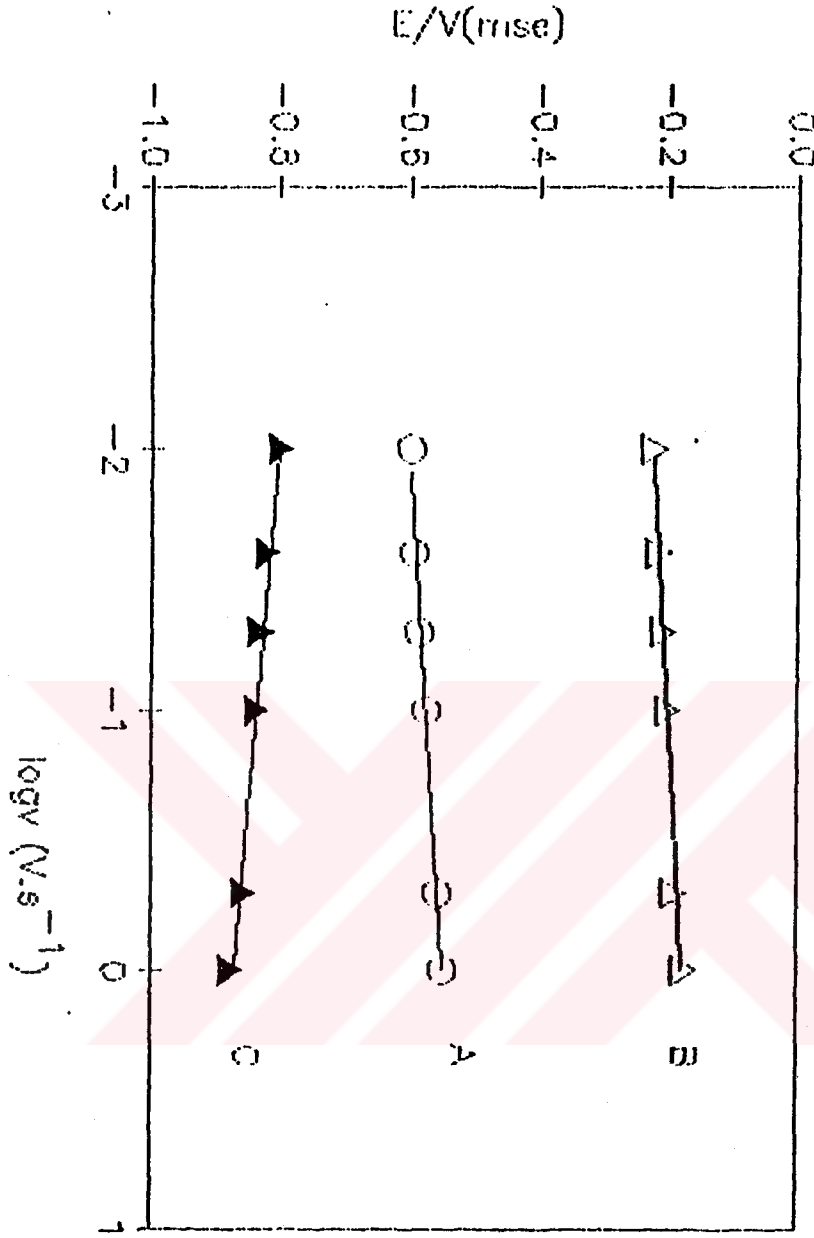
Tablo 6-1: Farklı potansiyellerde $\log v$ ile E/V (MSE) nin değişimini veren doğruların eğimleri.

<u>E/V (MSE)</u>	$E(V)/\log v$	$E(V)/\log v$
	<u>0,05 M gliserol</u>	<u>0,5 M gliserol</u>
A piki	0,02	0,02
B piki	0,01	0,01
C piki	-0,03	-0,04

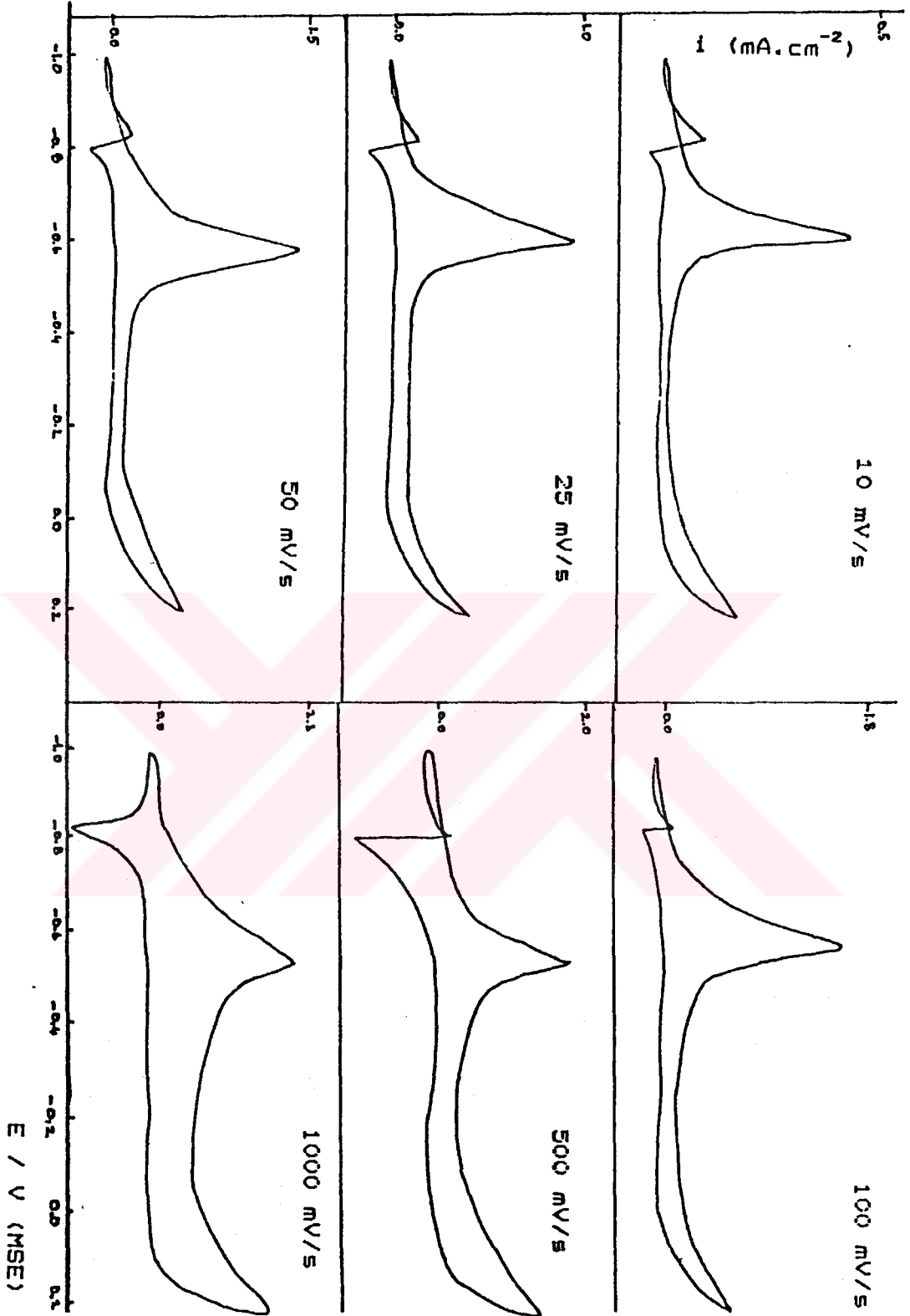
Bu eğimler incelendiğinde, elektron transferinin A, B ve C pikleri için reversibl olduğu görölmektedir. Diğer taraftan, pik akım yoğunluklarının logaritmasının ($\log i$) tarama hızının logaritmasına ($\log v$) karşılık olan değişimini veren grafiği incelediğimizde, elde edilen doğruların eğimleri tablo 6-2 'de verilmiştir.



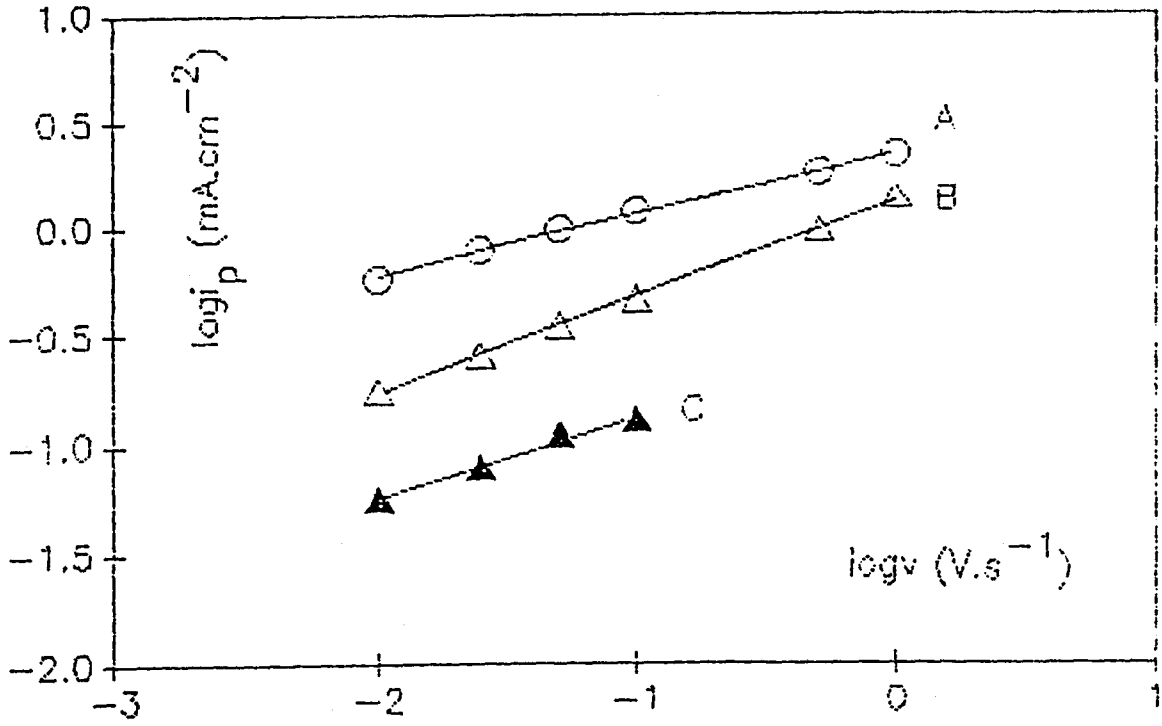
Şekil 6-6a. 0,05 M gliserol varlığında pik potansiyellerinin tarama hızının logaritması ile değişimini veren grafik (1N NaOH, 25°C, Pd elektrot)



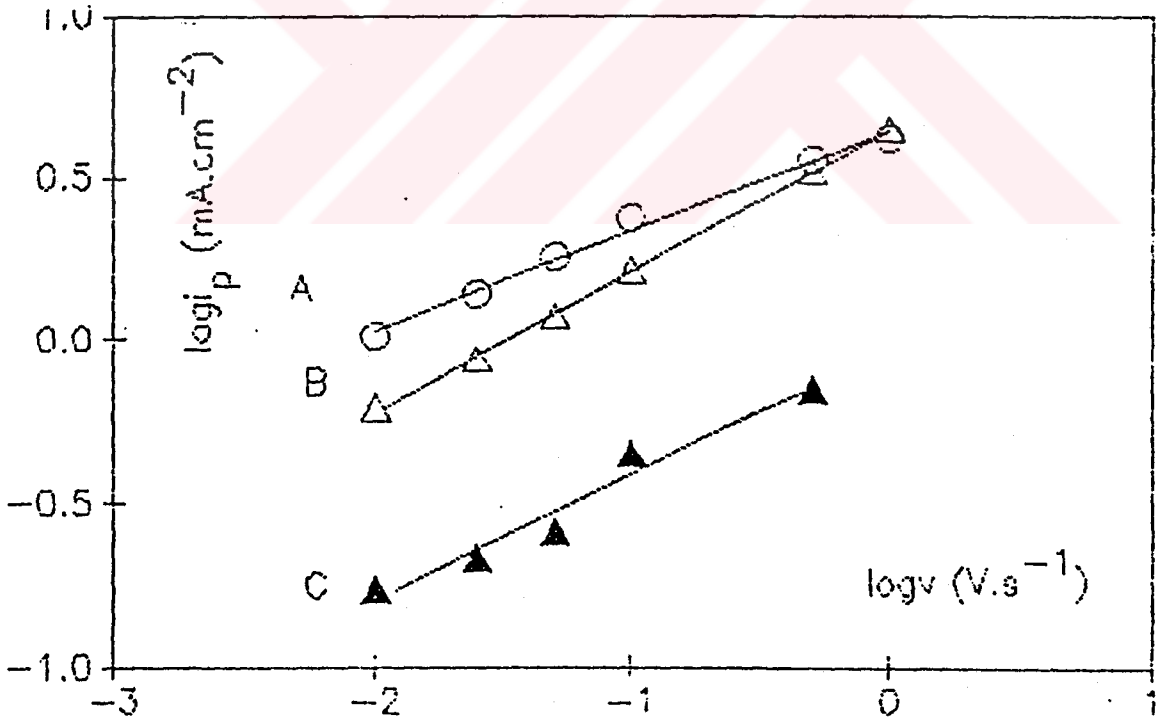
Şekil 6-6b. 0,5 M gliserol varlığında, pik potansiyellerinin tarama hızının logaritması ile değişimini veren grafik (1N NaOH, 25°C, Pd elektrot)



Şekil 6-6c. 0,1 M gliserolün oksidasyonunda tarama hızlarının etkisi (Pd elektrot, 25°C, 1N NaOH)



Şekil 6-7a. 0,05 M gliserol varlığında pik akımlarının logaritmasının tarama hızının logaritması ile değişimini veren grafik (1N NaOH, 25°C, Pd elektrot)



Şekil 6-7b. 0,5 M gliserol varlığında, pik akımlarının logaritmasının tarama hızının logaritması ile değişimini veren grafik (1N NaOH, 25°C, Pd elektrot)

Tablo 6-2: Farklı potansiyellerde $\log i$ 'nin $\log v$ ile değişimini veren doğruların eğimleri

E/V (mV)	$\log i / \log v$	$\log i / \log v$
	0,05 M gliserol	0,5 M gliserol
A piki	0,30	0,30
B piki	0,45	0,43
C piki	0,37	0,38

Bu doğruların eğimleri incelendiğinde ise, elektron transferinin reversibl olduğu ve pik A ile C'de reaksiyon hızını tayin eden basamağın adsorpsiyon ve difüzyon ile limitlendiği, B'de ise reaksiyon hızını tayin eden basamağın yalnızca difüzyon ile limitlendiği sonucu ortaya çıkmaktadır.

6.3. Gliserol Derişimi Değişiminin Etkisi:

Gliserol derişimine göre, reaksiyon mertebesini tayin etmek amacıyla, aynı koşullarda, (25° C, 50 mV/sn tarama hızı), çeşitli gliserol derişimleri çalışılarak incelenmiştir.

Gliserol derişimi değişiminin etkisini belirlemek amacıyla, 1 M NaOH çözeltisi içinde, gliserolün derişimi, 10^{-2} M'den 5 M'a kadar değiştirilmiştir. Bu voltamogramlar incelendiği zaman görülmektedir ki elde edilen akım yoğunluğu, 0,1 M gliserol derişimine kadar hızla artmaktadır. Bu derişimden itibaren ise, akım yoğunluğu azalmaya başlamaktadır. Bunun nedeni, bu derişimden itibaren elektrot yüzeyinde gliserolün moleküler adsorpsiyonu nedeniyle, yüzeyin doymuş hale gelmesidir. Ancak burada dikkate değer bir önemli nokta da, çok düşük gliserol derişimlerinde A pikinin daha katodik potansiyellerde oluşması ve gliserol derişiminin artmasıyla bu pikin daha anodik potansiyellere kaymasıdır. Örneğin, 0,01 M gliserol derişiminde A piki -0,6 V (MSE) da oluşurken, 5 M gliserol derişiminde bu pikin -0,5 V

(MSE) da oluşmasıdır. Bu da gliserolün adsorpsiyonu nedeniyle, oksidasyonun daha pozitif potansiyellerde gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Çeşitli gliserol derişimindeki voltamogramlar şekil 6-8'de verilmiştir. Oksidasyon pikinin sol tarafında gerçekleştirilen Tafel analizi grafiğı şekil 6-8a'da ve bu doğrulara ait eğimlerden hesaplanan ön değeri tablo 6-3a'da verilmiştir. Ortalama ön değeri yaklaşık 0,5 civarında bulunmuştur.

Gliserol derişiminin logaritmasının ($\log C_{\text{gliserol}}$) fonksiyonu olarak, akım yoğunluğunun logaritmasının ($\log i$) çizildiğı grafik, şekil 6-9'da görölmektedir. Elde edilen A, B, C piklerine ait bu doğruların eğimleri incelenmiştir. Tablo 6-3 'de bu doğrulara ait eğimler, 0,1 M 'dan küçük gliserol derişimleri ve 0,1 M 'dan büyük gliserol derişimleri için ayrı ayrı verilmiştir.

Tablo 6-3. Farklı Potansiyellerde Gliserolün Oksidasyonu İçin Toplam Reaksiyon Mertebeleri

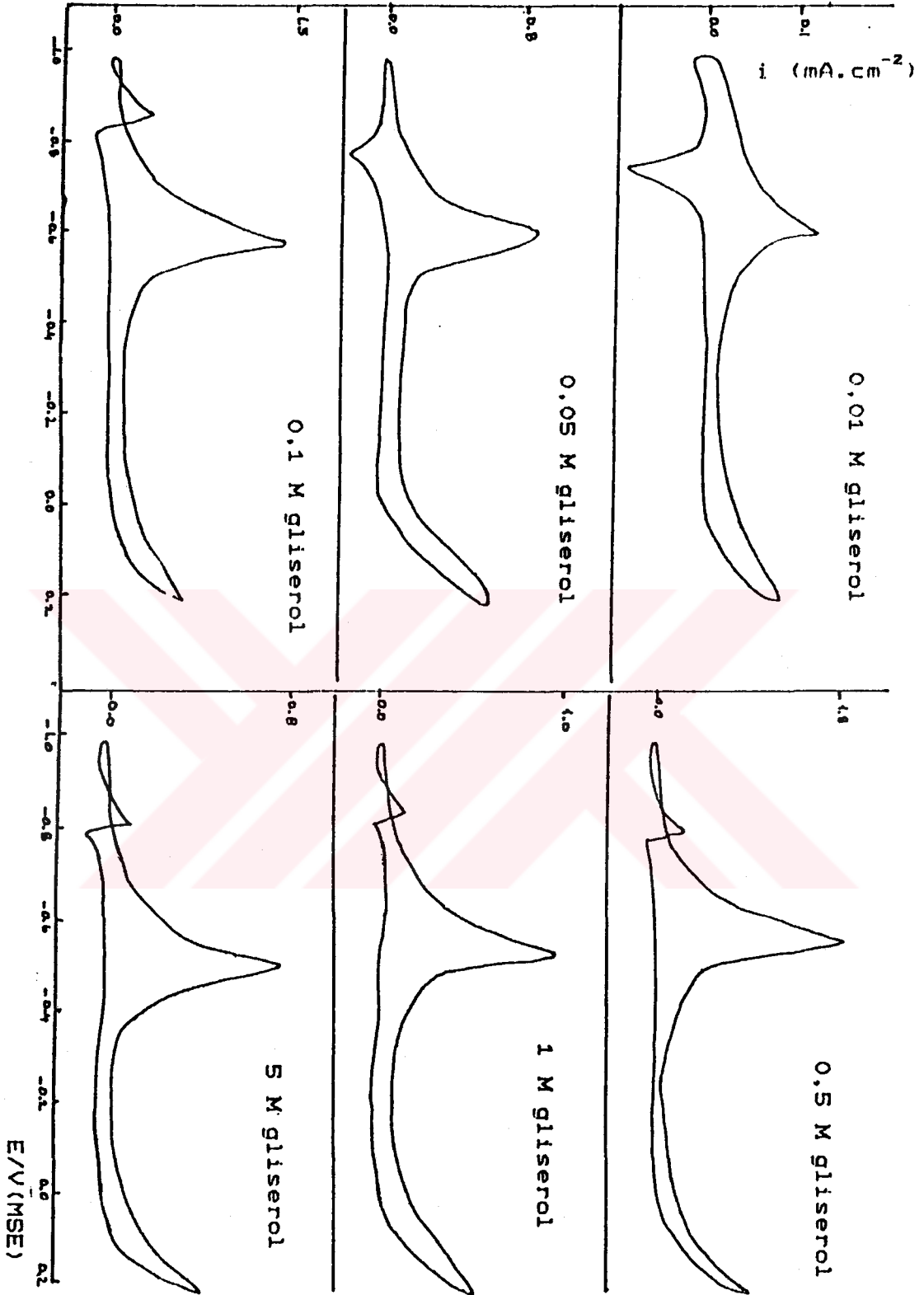
<u>E/V</u>	<u>C < 0,1 M</u>	<u>C > 0,1 M</u>
A piki	1,14	-0,31
B piki	0,38	0,38
C piki	-	0,30

Sonuçlar, reaksiyon hızını belirleyen adımda, gliserolün başlangıç derişimiyle beraber, gliserolün adsorpsiyonunun da rol oynadığını göstermektedir.

6.4. NaOH Derişimi Değışiminin Etkisi:

Reaksiyon üzerinde OH^- iyonlarının etkisi, çeşitli NaOH derişimleriyle çalışılarak, incelenmiştir. (Şekil 6-10)

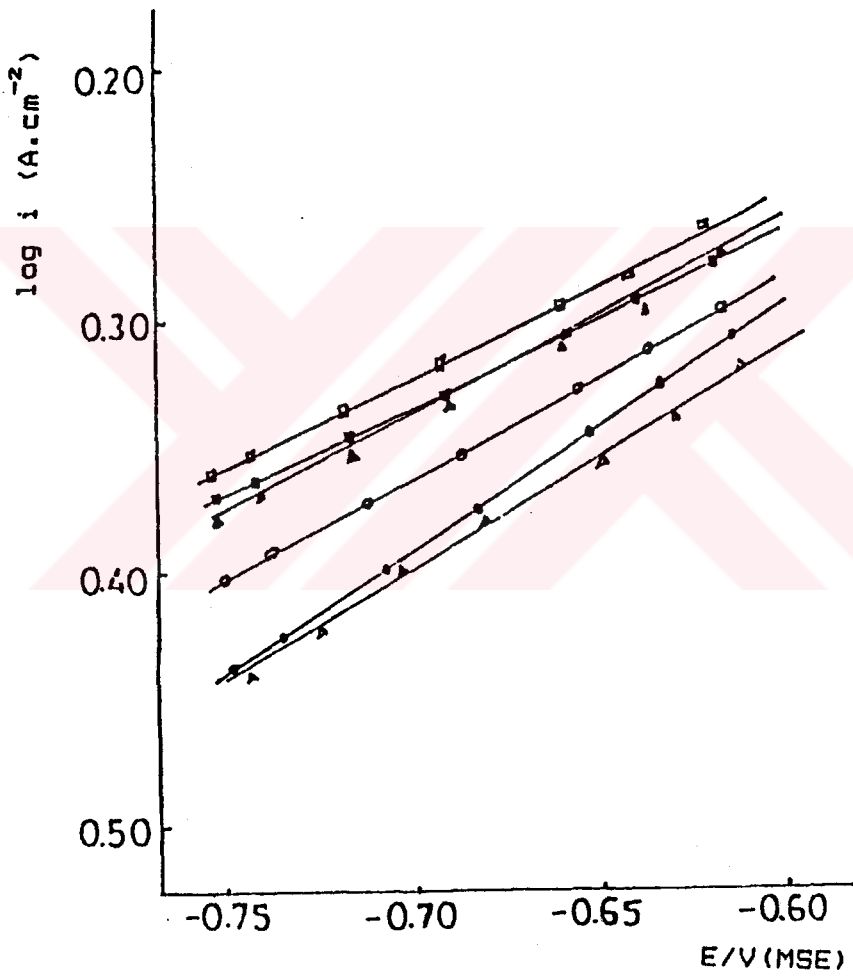
Aynı koşullarda (25°C , $50 \text{ v} = \text{mV/sn}$ tarama hızı), 0,1M gliserolün oksidasyonunda, hidroksil iyonlarının derişiminin etkisi, NaOH derişimi, 10^{-2} M 'dan 2 M 'a kadar



Şekil 6-8. Gliserolün palladyum elektrot üzerindeki elektrooksidasyonunda gliserol derişiminin etkisi (1N NaOH, 50 mV/s)

Tablo 6-4. Gliserolün, bazık ortamda, palladyum elektrot üzerinde elektrooksidasyonunda transfer katsayıları

C_{gliserol} / M	0,05	0,10	0,50	1,00	5,00
α_n	0,54	0,50	0,51	0,51	0,49



Şekil 6-8a. Bazık ortamda çeşitli gliserol derişimlerine ait Tafel grafiğı (1N NaOH, 25°C, 50 mV/s)
 ● 0,01M; ○ 0,05M; ■ 0,1M; □ 0,5M; ▲ 1M; △ 5M

değiştirilerek incelenmiştir. Hidroksil iyonları derişiminin logaritmasının ($\log C_{OH^-}$) fonksiyonu olarak çizilen, akım yoğunluğunun logaritması ($\log i$) grafiğı şekil 6-11 'de görölmektedir. Bu grafikte elde edilmiş olan A, B, C piklerine ait doğruların eğimleri tablo 6-4'de verilmiştir

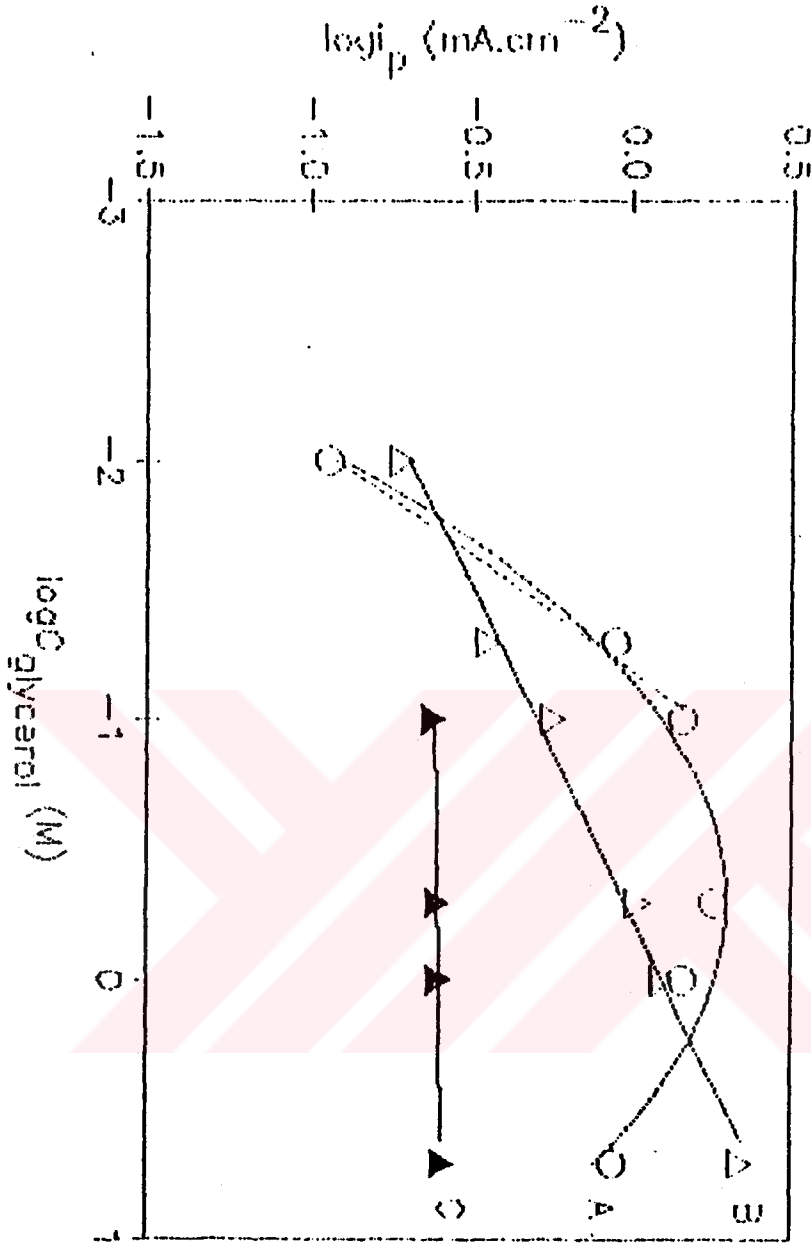
Tablo 6-5: Gliserolün elektrooksidasyonunda OH^- iyonları derişiminin etkisi

E/V (mse)	$\log i / \log C_{OH^-}$
A piki	0,23
B piki	0,36
C piki	0,20

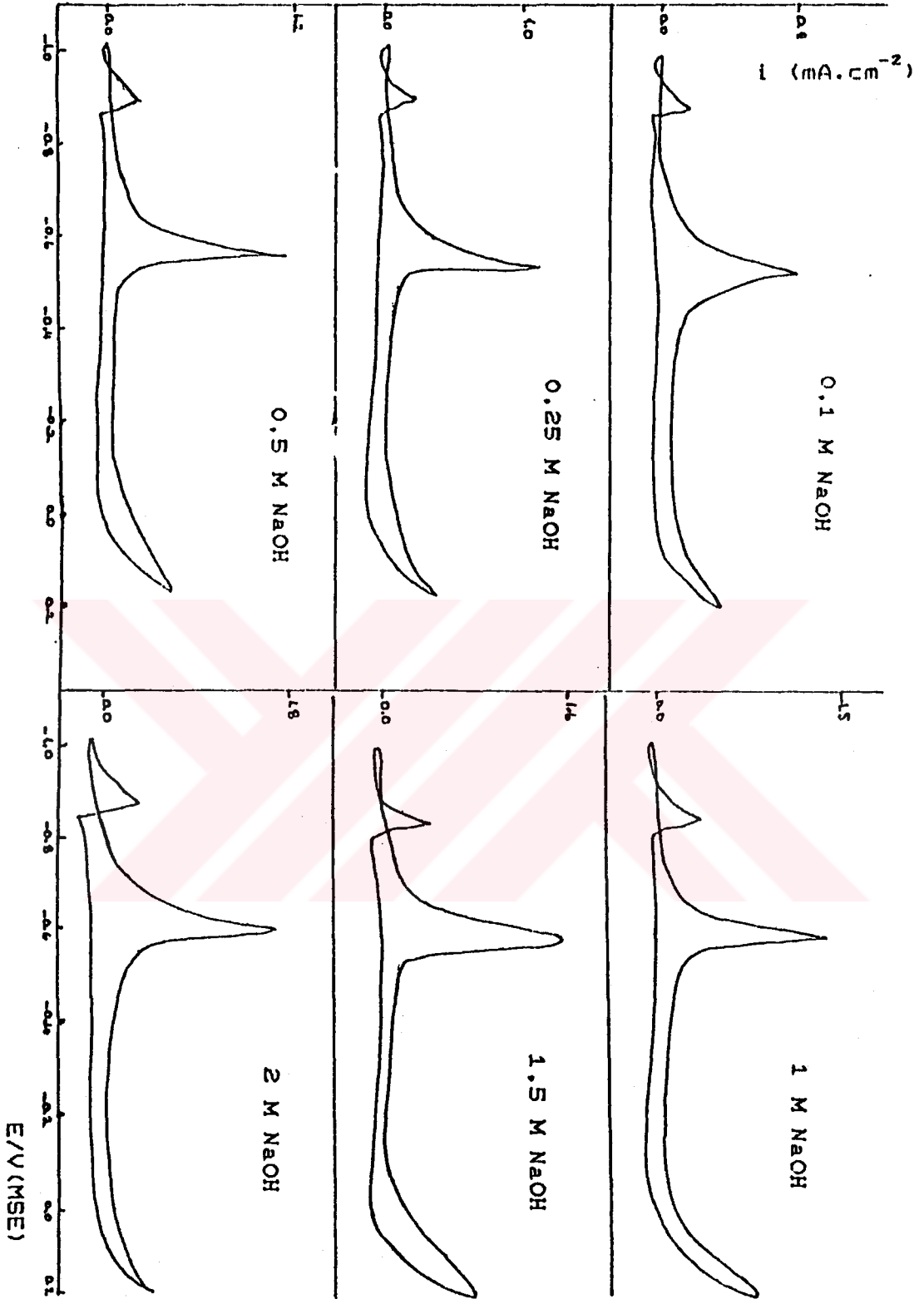
Elde edilmiş olan bu reaksiyon mertebesi değerleri, reaksiyonu tayin eden basamağın kinetiğinde, OH^- iyonlarının da rol oynadığını göstermektedir.

Şekil 6-10 'da verilmiş olan voltamogramlardan da görüldüğü gibi, düşük hidroksil iyonu derişimleriyle çalışıldığı zaman, gliserolün oksidasyonunun daha anodik potansiyelerde gerçekleşiyor olmasına rağmen, hidroksil iyonları derişiminin artmasıyla, A piki daha negatif potansiyele kaymaktadır. Ancak 1 N NaOH derişiminden itibaren, daha negatife kaymayıp, -0,58 V (MSE) da sabit kaldığı görölmektedir. Bu nedenle elektrolit çözelti olarak 1 N NaOH çözeltisi seçilmiştir.

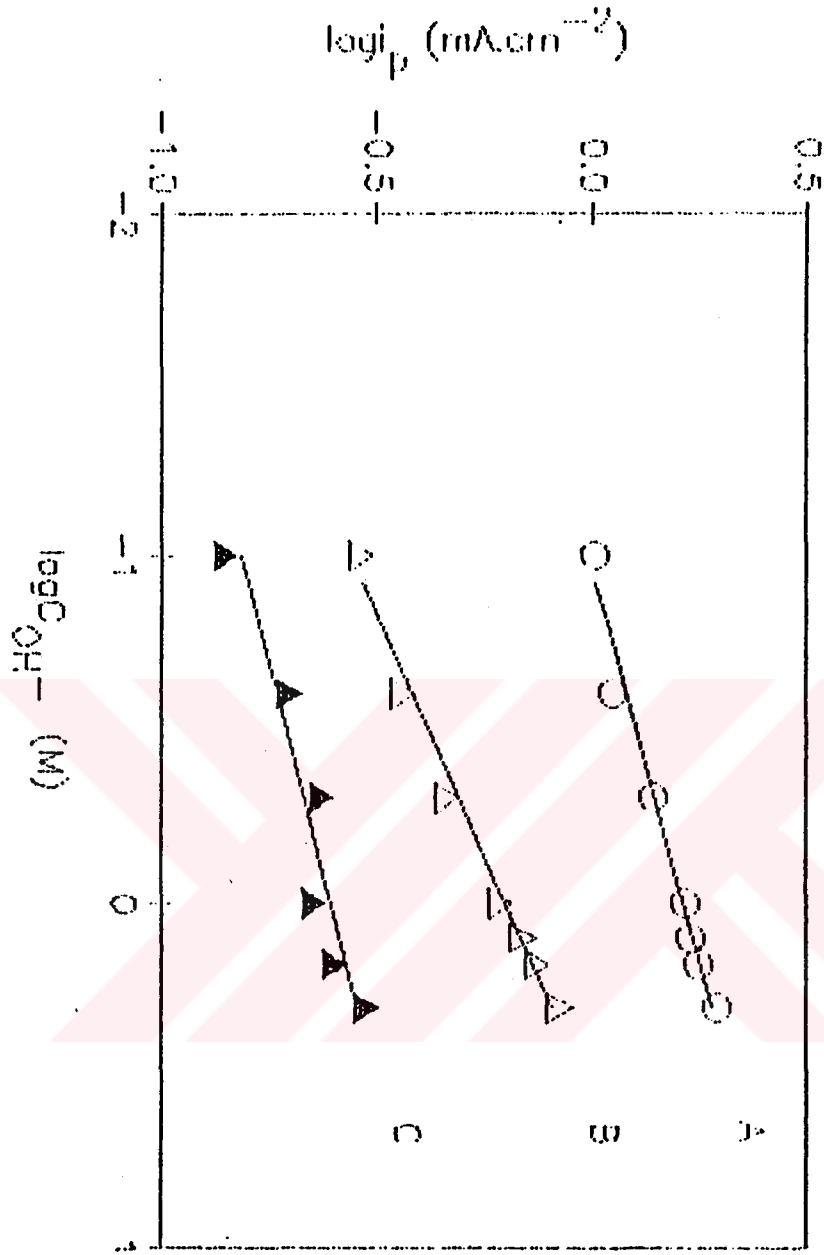
Elde edilen akım yoğunluğunun yüksek olmasının yanı sıra, reaksiyonun daha negatif potansiyele meydana gelmesi aşırı potansiyelin azaltılması yönünden önemlidir. Reaksiyonun daha negatif potansiyele gerçekleşmesi, reaksiyonun daha kolay gerçekleşmesi demektir.



Şekil 6-9. Pık akımlarının logaritmasının, gliserol derişiminin logaritmasıyla değişimini veren grafik (1N NaOH, 25°C, 50 mV/s)



Şekil 6-10. Çeşitli NaOH derişimlerinde 0,1 M gliserol varlığında alınan voltamogramlar (25°C, 50 mV/s)



Şekil 6-11. Pık akımlarının logaritmasının NaOH derişiminin logaritması ile değişimini veren grafik (0,1 M gliserol 25°C, 50 mV/s)

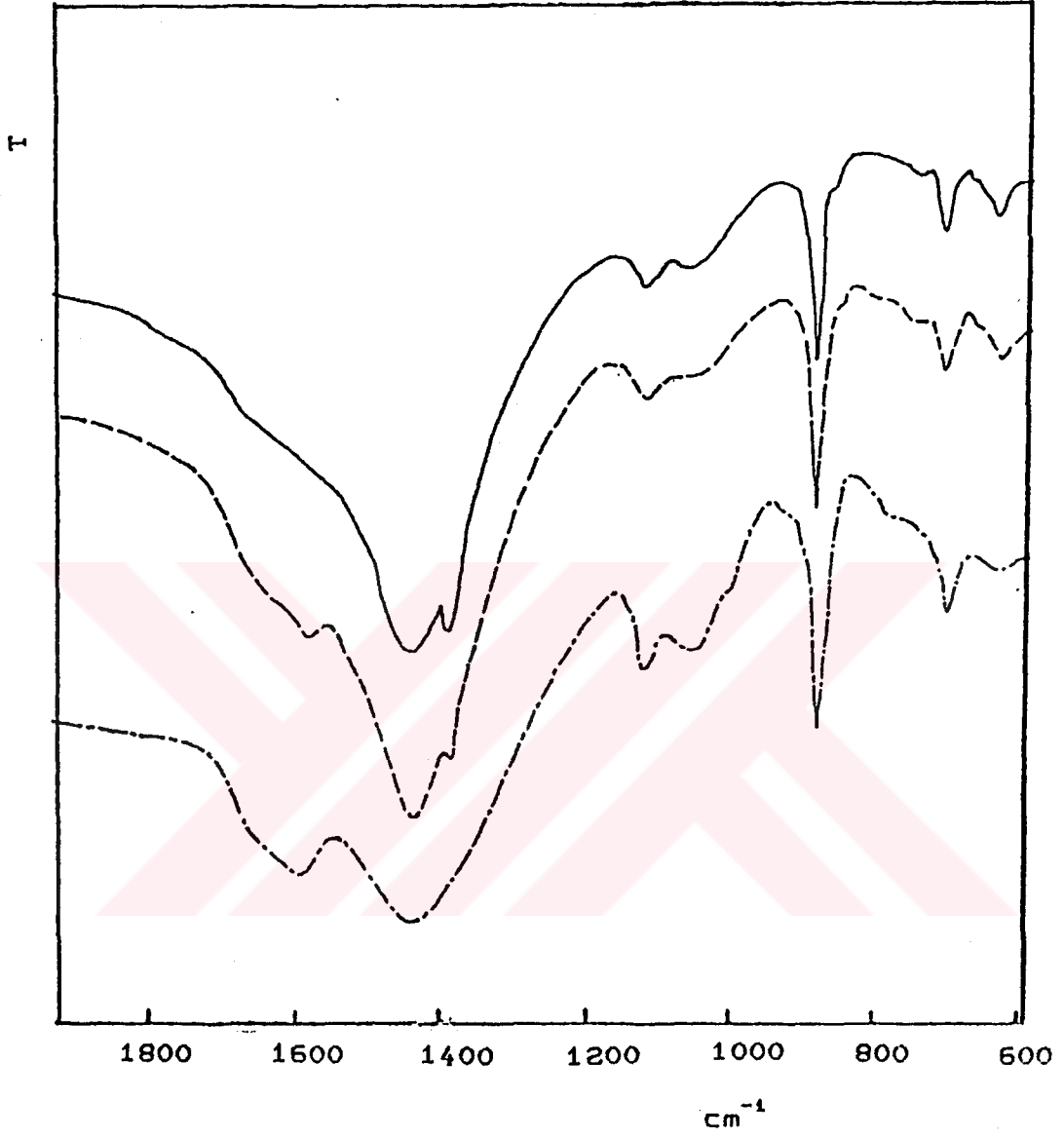
6.5. Reaksiyon Ürünlerinin FTIRS ile Tayini:

Gliserolün palladyum elektrot üzerinde oksidasyon mekanizmasını anlamak için, reaksiyon ürünlerinin belirlenmesinde yarar vardır. Bu amaçla gliserol, bölüm 4.8. de açıklandığı gibi, uygun bir potansiyel programı seçilerek, potansiyel programlı elektrolize tabi tutulmuştur. Elektroliz ürünleri, çeşitli elektroliz süreleri sonunda alınan örneklerle FTIRS ile tayin edilmiştir.

Yirmidört ve otuz saat elektrolizden sonra alınan örneklerin su banyosunda suyu uçurulduktan sonra potasyum bromür tabletleri üzerinde alınan IR spektrumlarında, 1140, 1115, 1040, 880, 700 ve 620 cm^{-1} dalga boylarında bazik ortamda gliserolün -C-OH bandına uygun olan çeşitli pikler elde edilmiştir. Ayrıca 1600 cm^{-1} 'de zamanla şiddeti artan ve referans bileşiklerin (gliserat, gliseraldehit, tartronat, mezoksalat, format) IR spektrumlarıyla karşılaştırıldığı zaman yalnızca gliseratın 1600 cm^{-1} 'de -C=O pikine uygun olan bir pik elde edilmiştir. Bu sonuç, bazik ortamda palladyum elektrot üzerinde, başlıca oksidasyon ürününün, gliserat olduğunu kesin olarak göstermektedir. Elde edilen spektrumlar şekil 6-12'de görülmektedir. (Gliserat ile birlikte daha zayıf derişimde başka ürünler de olabilir. Ancak bu teknik ile çok zayıf derişimdeki ürünleri saptamak zordur.)

6.6. SONUÇLARIN İNCELENMESİ:

Potansiyel sınırlarının etkisi incelendiğinde, katodik potansiyel sınırlarının etkisinden, adsorplanan hidrojenin, elektrot yüzeyini zehirlemediği sonucuna varılır. Ancak anodik ve katodik tarama sırasında, akım şiddeti potansiyel eğrilerinin çakışmamasından dolayı, gliserolün adsorpsiyonundan kaynaklanan zehirleyici türlerin olduğu sonucu ortaya çıkar. Anodik sınırın



Şekil 6-12. Elektroliz ürünlerinin FTIRS ile belirlenmesinde elde edilen spektrumlar
 —başlangıçtaki, ---- 24 saat,
 -.-.-.-30 saat
 elektrolizden sonraki ürünler

arttırılması ile A pikinde meydana gelen artış, gliserolün oksidasyonunun, elektrot yüzeyinin indirgenmesine ve aktif yerleşim merkezlerinin oluşmasına bağımlı olmasından kaynaklanabilir.

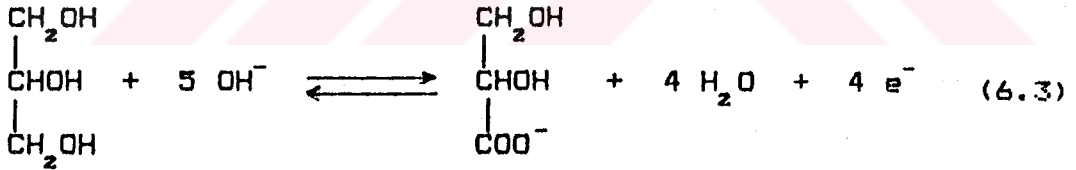
Gliserolün oksidasyonu, reversibl difüzyon ve adsorpsiyon kontrollü kompleks bir reaksiyon mekanizmasına sahiptir.

Gliserol derişimine bağılı reaksiyon mertebesi, hız belirleyen adımın, gliserolün başlangıç derişimine bağımlı olduğunu göstermektedir.

Potansiyel programlı elektrolizden sonra alınan FTIR spektrumlarından gliserik asit oluşumu belirlenmektedir.

Voltametik ve spektroskopik çalışmalardan elde edilen sonuçlar yardımıyla, aşağıdaki genel reaksiyon mekanizması yazılabilir:

Gliserat oluşumunda toplam reaksiyon:



BÖLÜM 7. PALLADYUM - ADATOM SİSTEMLERİ ÜZERİNDE GLİSEROLÜN ELEKTROOKSİDASYONUNUN İNCELENMESİ

Bir metal üzerinde, başka bir metal atomlarının, kendi Nernst potansiyelinden daha pozitif potansiyellerde adsorplanarak, kütle halinde depolanma (multi layer) meydana gelmeden önce, tek tabaka (mono layer) oluşturması (elektrot yüzeyinin adatomlarla modifikasyonu-u.p.d. tekniği) bölüm 4.2.4'de anlatılmıştı. Metal adatomların temel metal üzerinde oluşturduğu bu tek tabaka, temel metalin katalitik aktivitesini etkilemektedir. Çeşitli metallere ait seyreltik metal tuzlarının alt potansiyellerde adsorplanması, organik moleküllerin elektrooksidasyonunu da etkilemektedir.

Bu yolla gerçekleştirilen yüzey modifikasyonunun, gliserolün elektrooksidasyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla, araştırmalarımızın bu bölümünde, altı ayrı adatom sistemi üzerinde çalışılmış, çalışma elektrodunun, çeşitli adatom sistemleriyle modifiye edilerek, gliserolün elektrooksidasyonu üzerinde, elektrodun elektrokatalitik etkisindeki değişim incelenmiştir. Aynı koşullarda (25°C , $v = 50\text{ mV/sn}$ tarama hızı) araştırılan bu adatom sistemleri şunlardır: Palladyum-bizmut, palladyum-bakır, palladyum-kurşun, palladyum-kadmiyum, palladyum-rutenyum ve palladyum-talyum.

Voltamogramlar önce, gliserolsüz ortamda, 1 N NaOH varlığında, adatomun beş ayrı derişimi için, ayrı ayrı alınmıştır. Bu derişimler sırasıyla, 10^{-3}M , $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$, 10^{-4}M , $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ve 10^{-3}M 'dir. Daha sonra yine bu derişimlerdeki adatomlarla, $0,1\text{ M}$ gliserol varlığında aynı koşullarda (25°C , 50 mV/s tarama hızı) döngülü voltamogramlar alınmıştır.

ARATIM KUR
MERKE

teknigi kullanılarak çalışılmıştır.

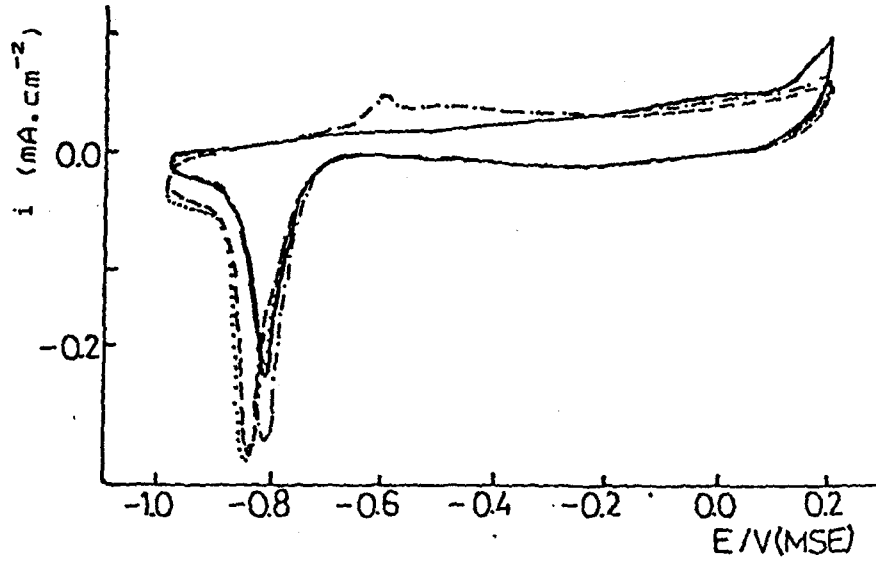
7.1. Palladyum - Bizmut Adatom Sistemi Üzerindeki

Çalışma:

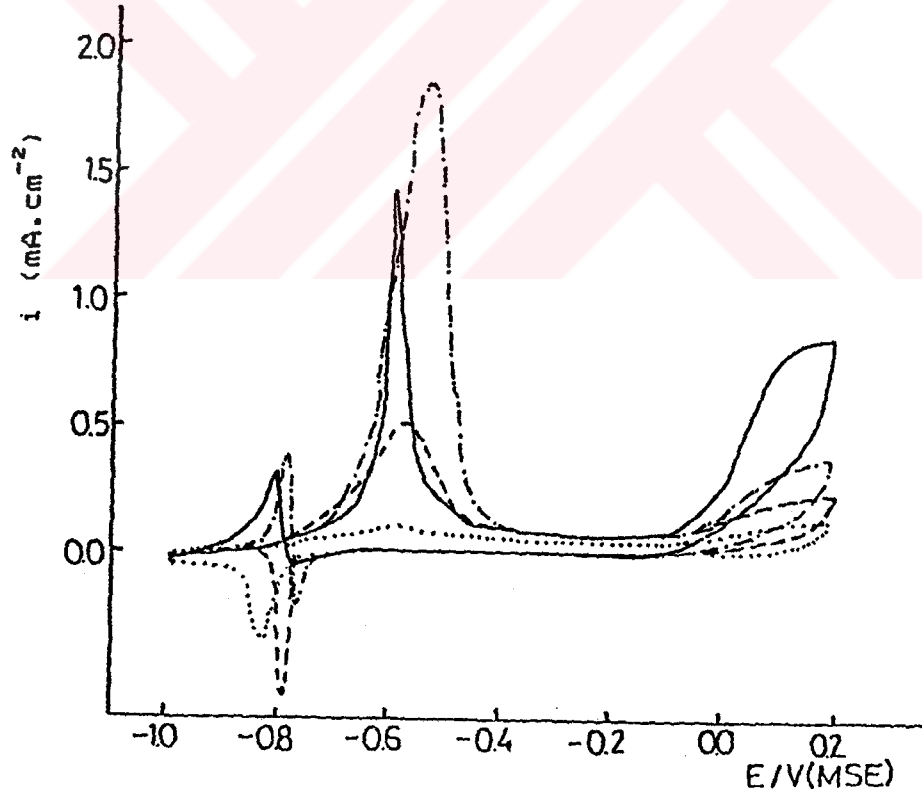
Yukarıda bahsedilen derişimlerdeki bizmut çözeltileri, Bi_2O_3 'in 1 N NaOH çözeltisinde çözülmesiyle hazırlanmıştır. Gliserolsüz ortamda 1 N NaOH çözeltisi içinde bizmut çözeltileriyle alınan voltamogramlar şekil 7-1 de görölmektedir. 1 N NaOH ve 0,1 M gliserol varlığındaki voltamogramlar ise, şekil 7-2 'de verilmiştir. Çeşitli potansiyellere karşılık olan, adatomlu ortamdaki akım yoğunluğunun, adatomsuz ortamdaki akım yoğunluğuna oranının çizildiği grafik ise şekil 7-3 de verilmiştir.

Voltamogramdan da görüldüğü gibi, 1 N NaOH 'li ortamda, katodik tarama sırasında, $-0,7$ V (MSE) dan itibaren, bizmut gerilim altında depolanmaya başlar. Anodik tarama sırasında ise, $-0,72$ V (MSE) dan itibaren ise, bizmutun desorplanması izlenmektedir. Bizmut 10^{-9} M derişimden itibaren daha büyük derişimlerde, kütleel olarak depolanmaya başlar ve elektrot yüzeyini bloke eder.

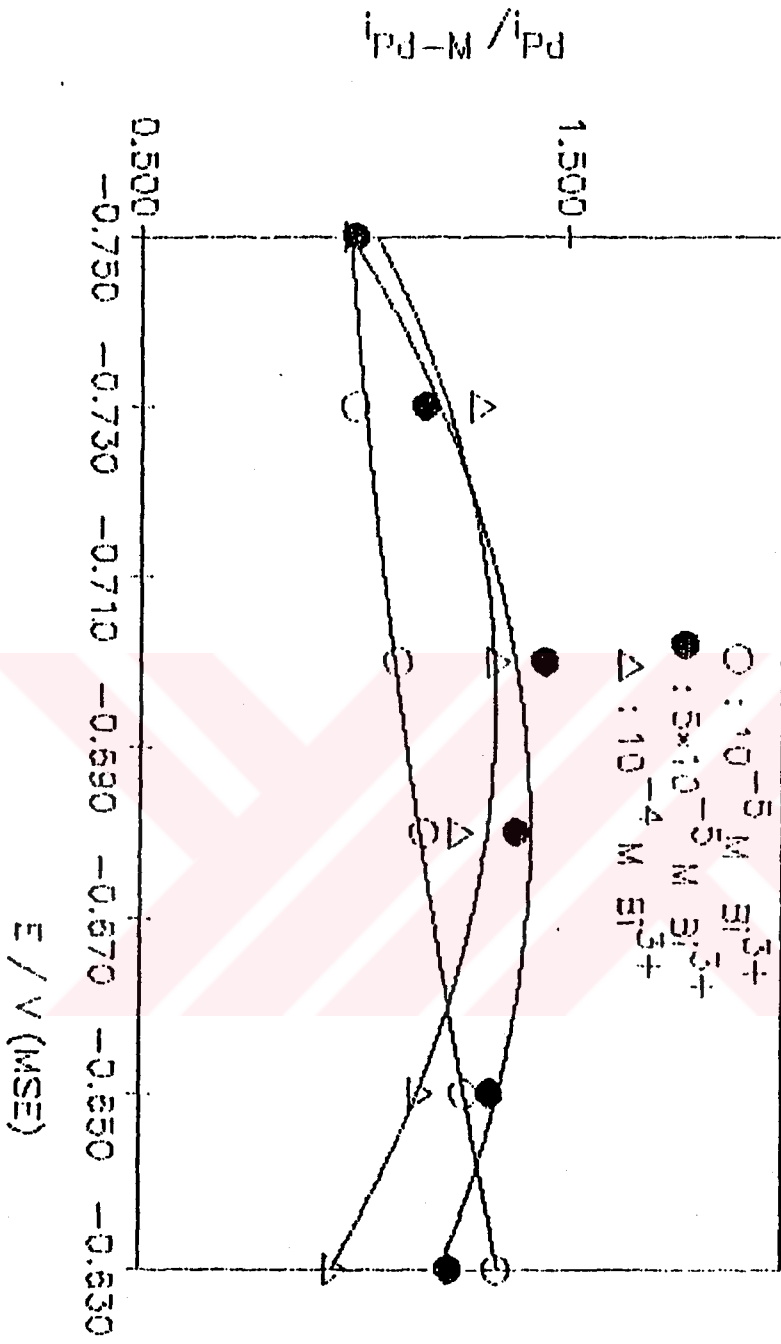
0,1 M gliserollü ortamda, palladyumun elektrokatalitik aktivitesinde, 10^{-5} M bizmut derişimi ile, A pikinde % 30 oranında bir artış sağlanmaktadır. (1840 μA) B pikinde ise yarı yarıya bir azalma olmakta, ve katodik tarama sırasında meydana gelen C piki ise aynı kalmaktadır. 10^{-5} M 'dan daha büyük bizmut derişimlerinden itibaren, elektrot yüzeyi, artan bizmut derişimi ile bloke olmaya başladığı için akım yoğunluğu azalmaktadır. 10^{-9} M bizmut derişiminde ise elektrot yüzeyi bütünüyle bloke olmaktadır.



Şekil 7-1. Bazik ortamda (1 N NaOH), Bi^{3+} adatomları varlığında palladyumun döngülü voltamogramı
 — adatomsuz, ---- 10^{-5}M Bi^{3+} ,
 -.- 10^{-4}M Bi^{3+} , $5 \times 10^{-4}\text{M Bi}^{3+}$



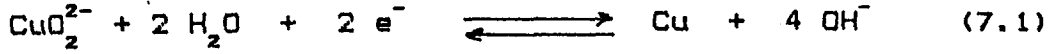
Şekil 7-2. Bazik ortamda Bi^{3+} adatomları varlığında 0,1 M gliserolün elektrooksidasyonunun incelenmesi
 (25°C, 50 mV/s)
 — adatomsuz, ---- 10^{-5}M Bi^{3+} , -.- $5 \times 10^{-5}\text{M Bi}^{3+}$, 10^{-4}M Bi^{3+}



Şekil 7-3. Potansiyelin fonksiyonu olarak $i(Pd-Bi)/i(Pd)$ grafiği

7.2. Palladyum - Bakır Adatom Sistemi Üzerindeki Çalışma:

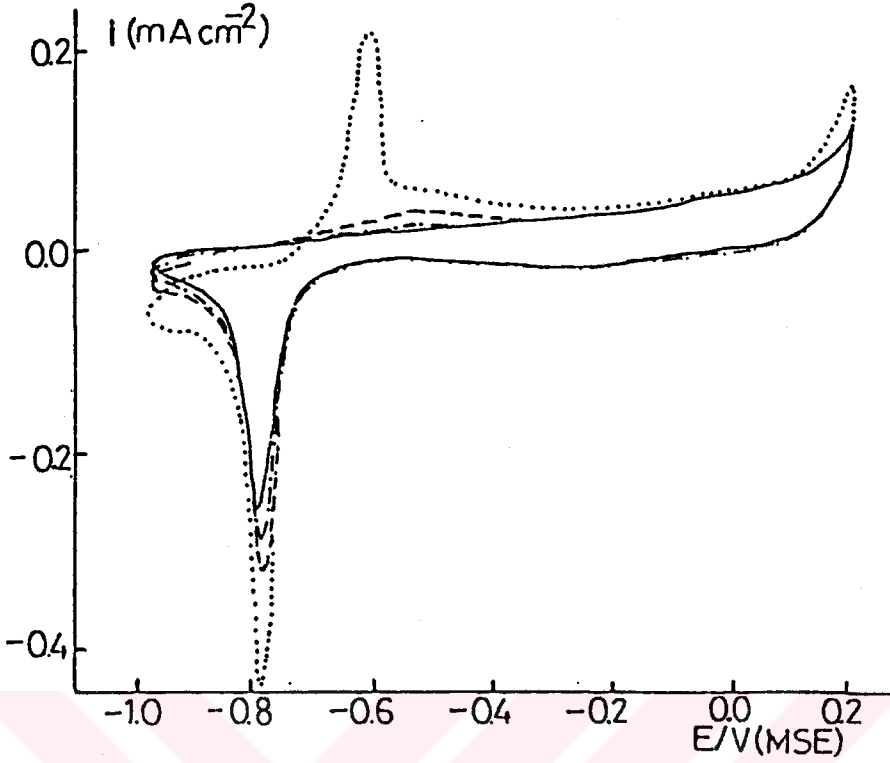
Bakır çözeltileri yukarıda bahsedilen derişimlerde, CuSO_4 'ın 1 N NaOH'de çözölmesiyle hazırlandı. Bakır bazik ortamda CuO_2^{2-} halinde bulunur. Bunun gerilim altında depolanma reaksiyonu, aşğıdaki gibidir:



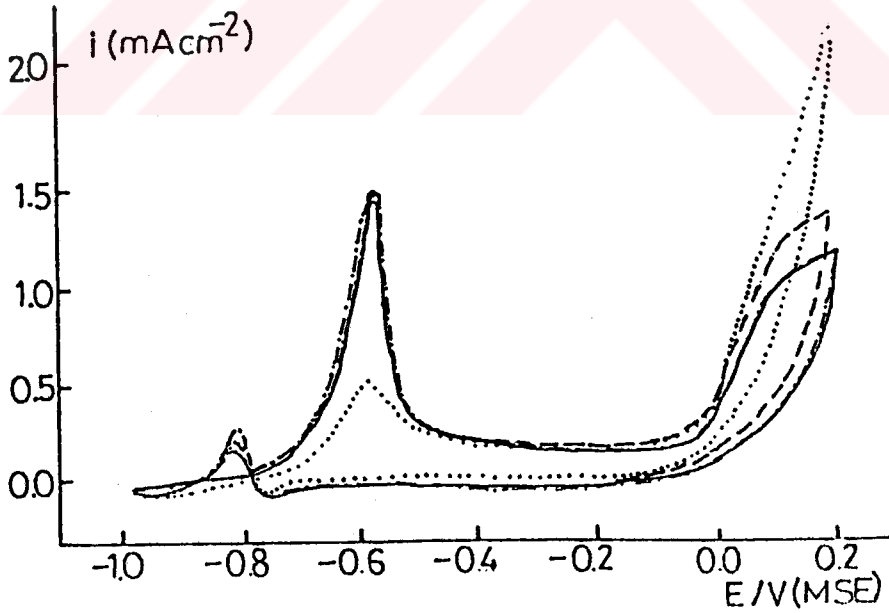
Bakır adatomları varlığında, gliserolsüz ortamda, 1 N NaOH çözeltisi içinde, alınan voltamogramlar şekil 7-4 'de verilmiştir. Aynı şartlarda, 0,1 M gliserol varlığındaki voltamogramlar ise şekil 7-5 'de görölmektedir. Şekil 7-6'de ise çeşitli potansiyellere karşılık olan, bakır adatomlu ortamdaki akım yoğunluğunun, adatomsuz ortamdaki akım yoğunluğuna oranının çizildiğı grafik yer almaktadır.

Bakır adatomları, 1 N NaOH'li ortamda katodik tarama sırasında -0,65 V (MSE) ile (-0,75) V (MSE) arasında adsorplanmaya başlar. Anodik tarama sırasında ise, depolanan adatomlar -0,7 V (MSE) ile -0,6 V (MSE) arasında çözölürken bir pik vermektedirler.

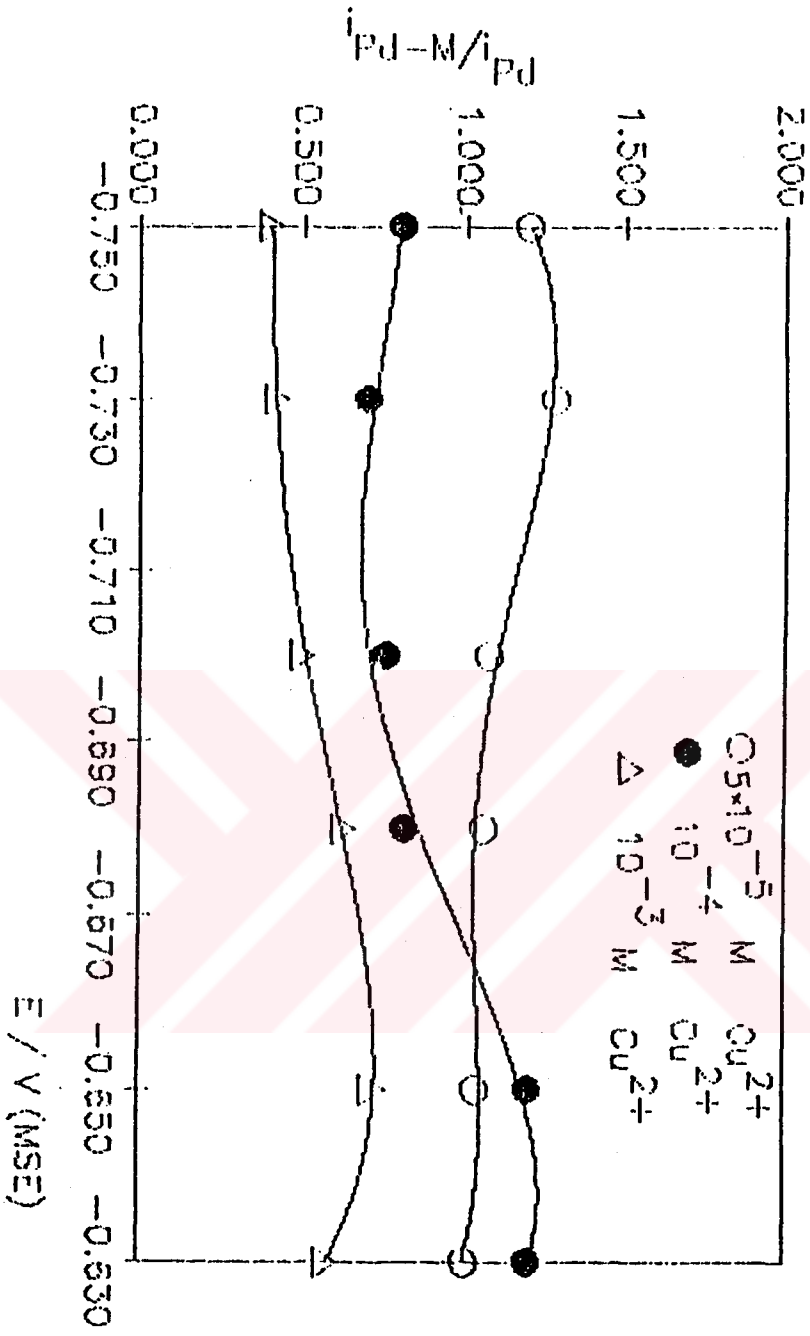
Gliserol varlığında, bakır adatomuyla, $5 \cdot 10^{-5}$ M Cu^{2+} derişiminde küçük bir artış görölmektedir. 10^{-4} M Cu^{2+} derişiminde ise akım yoğunluğu hızla düşmeye başlar. Bunun nedeni artan Cu^{2+} derişimlerinde çok tabakalı bakır oluşumunun engelleyici etki yapmasıdır. Ancak yine anodik tarama sırasında, 0,2 V (MSE) da oluşan B pikinde, A pikinin küçölmeyle başlamasıyla birlikte, daha anodik potansiyellerde bir artış görölür. 10^{-3} M Cu^{2+} derişiminde B pikindeki bu artış yaklaşık iki katına ulaşmaktadır. Katodik tarama sırasında oluşan C pikinde ise, ilave edilen bakır adatomları ile herhangi bir değışiklik meydana gelmemektedir.



Şekil 7-4. Bazık ortamda Cu^{2+} adatomları varlığında palladyumun döngülü voltamogramı (1N NaOH, 25°C, 50mV/s)
 — adatomsuz, --- 10^{-5}M , -- 10^{-4}M , 10^{-3}M



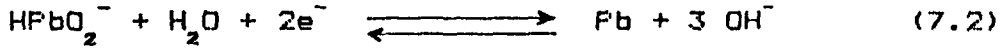
Şekil 7-5. Bazık ortamda, Cu^{2+} adatomları varlığında 0.1M gliserolün elektrooksidasyonunun incelenmesi (1N NaOH, 25°C, 50 mV/s)
 — adatomsuz, --- 10^{-5}M , -- 10^{-4}M , 10^{-3}M



Şekil 7-6. Potansiyelin fonksiyonu olarak i_{Pd-Cu}/i_{Pd} grafiği

7.3. Palladyum - Kurşun Adatom Sistemi Üzerindeki Çalışma:

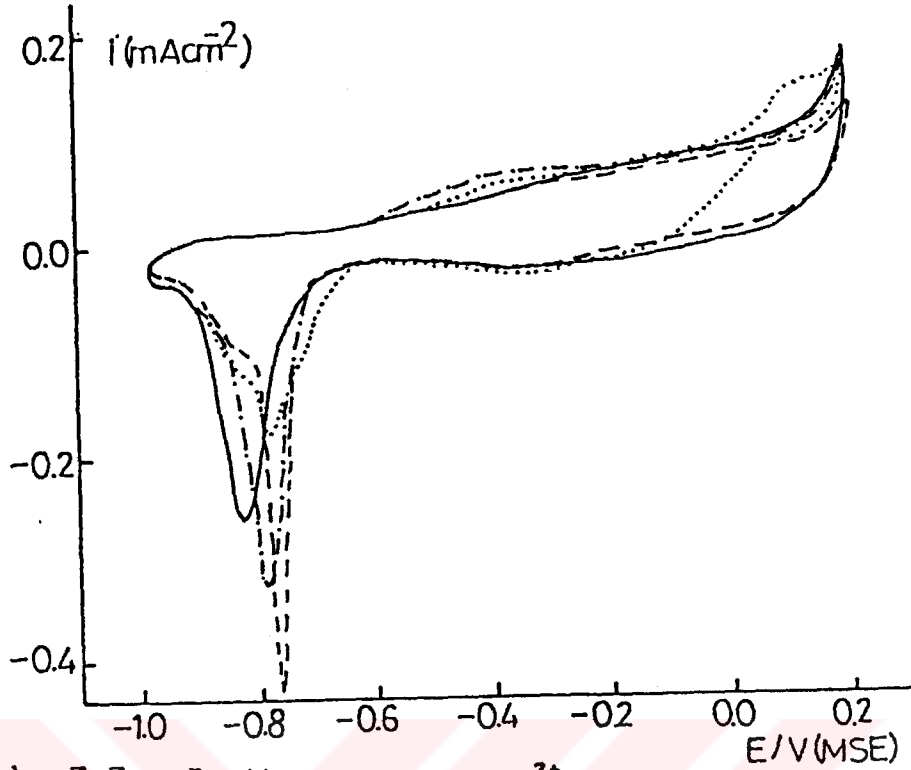
Çözeltiler, 10^{-5} M ile 10^{-3} M arasında çeşitli derişimlerde, $Pb(Ac)_2 \cdot 3H_2O$ 'dan hazırlandı. Kurşun bazik ortamda, $HPbO_2^-$ vermektedir. Bazik ortamda kurşunun gerilim altında depolanma reaksiyonu şöyledir:



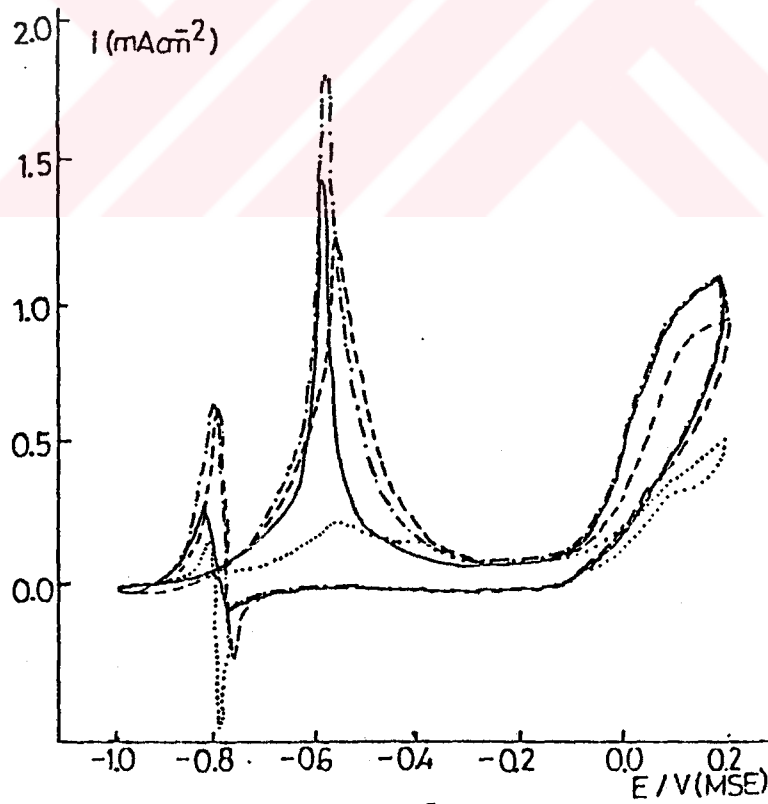
Kurşun adatomu ile yapılan çalışmada, gliserolsüz, 1 N NaOH'li ortamda, değişik derişimlerde kurşun adatomları ile alınan voltamogramlar şekil 7-7 de, 0,1 M gliserol varlığındaki voltamogramlar da, şekil 7-8'de görülmektedir. Çeşitli potansiyellere karşılık olan, kurşun adatomlu ortamdaki akım yoğunluğunun, adatomsuz ortamdaki akım yoğunluğuna oranının çizildiği grafik ise, şekil 7-9'da verilmiştir.

Gliserolsüz ortamda, 1 N NaOH çözeltisi içinde alınan voltamogramlardan da görüldüğü gibi, katodik tarama sırasında $-0,6$ V(MSE) ile $-1,0$ V(MSE) arasında kurşun adatomları gerilim altında depolanmakta ve $-0,75$ V (MSE) da bir pik vermektedirler. Anodik tarama sırasında ise, katodik tarama sırasında oluşmuş bulunan bu depo, tarama yönünün pozitif olarak değiştirilmesiyle $-0,6$ V (MSE)'den itibaren çözünmeye başlar. Adatom derişimi, 10^{-3} M Pb^{2+} a yükseltildiği zaman, kurşunun oksidasyonu sonucu oluşan oksit tabakasının redüksiyonuna eşdeğer pik, katodik tarama sırasında, $-0,7$ V (MSE) civarında görülmektedir.

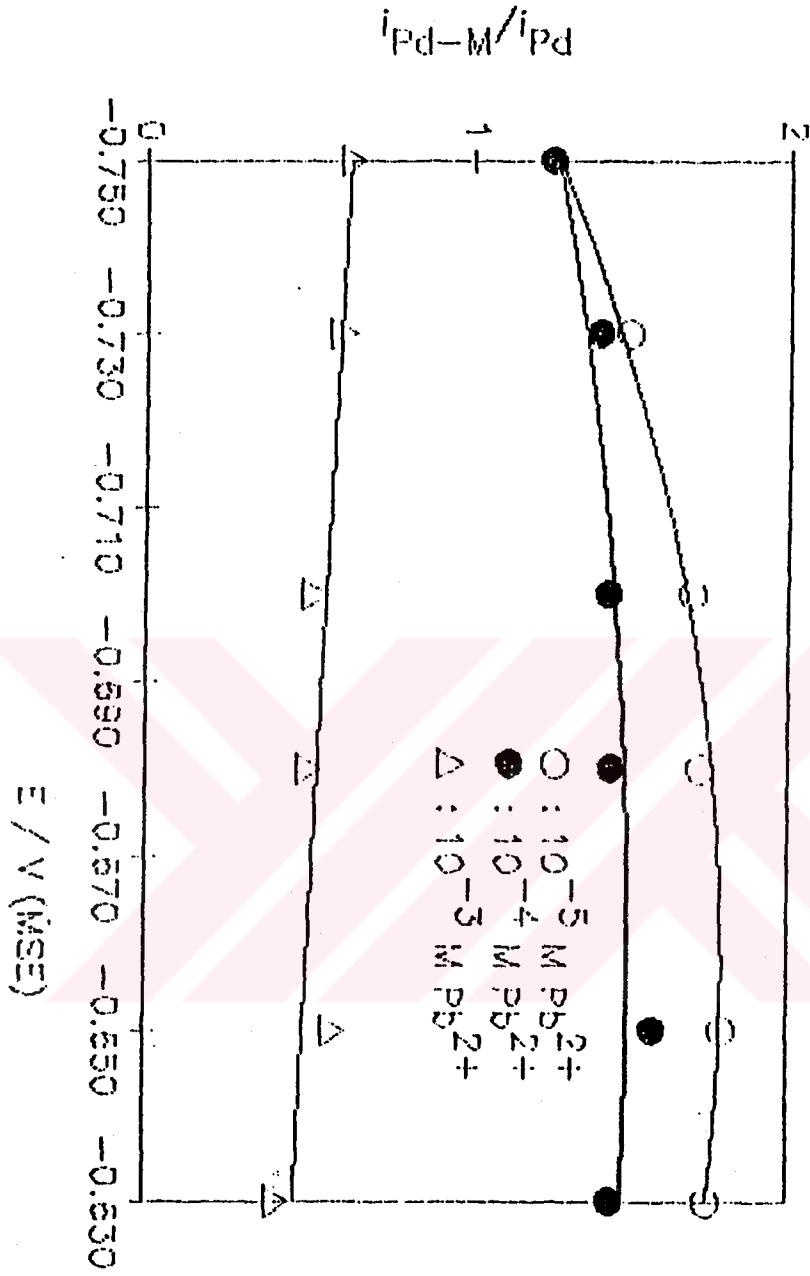
1 N NaOH ve 0,1 M gliserol varlığında, gliserolün elektrot yüzeyindeki oksidasyonu, kurşun adatomlarının varlığı ile, büyük ölçüde artmaktadır. $5 \cdot 10^{-5}$ M Pb^{2+} derişimine kadar, A pikine karşılık gelen akım yoğunluğu 2 mA.cm^{-2} 'ye ulaşır. Kurşun adatomu derişimi arttıkça, 10^{-4} M Pb^{2+} derişiminden itibaren, elektrot yüzeyi üzerinde çok katlı kurşun tabakası oluşması nedeniyle,



Şekil 7-7. Bazık ortamda Pb^{2+} adatomları varlığında palladyumun döngülü voltamogramı (1N NaOH, 25°C, 50 mV/s)



Şekil 7-8. Bazık ortamda, Pb^{2+} adatomları varlığında 0.1 M gliserolün elektrooksidasyonunun incelenmesi (1N NaOH, 25°C, 50 mV/s)
 — adatomsuz, ---- 10^{-3} M, - - 10^{-4} M, 10^{-5} M



Şekil 7-9. Potansiyelin fonksiyonu olarak $i(Pd-Pb)/i(Pd)$ grafiği.

elektrot yüzeyi bloke olmaya başlar. Bu nedene bağlı olarak da akım yoğunluğu azalmaya başlar. Bu derişimden daha yüksek kurşun adatomu derişimlerinde ise, elektrot yüzeyi iyice bloke olur.

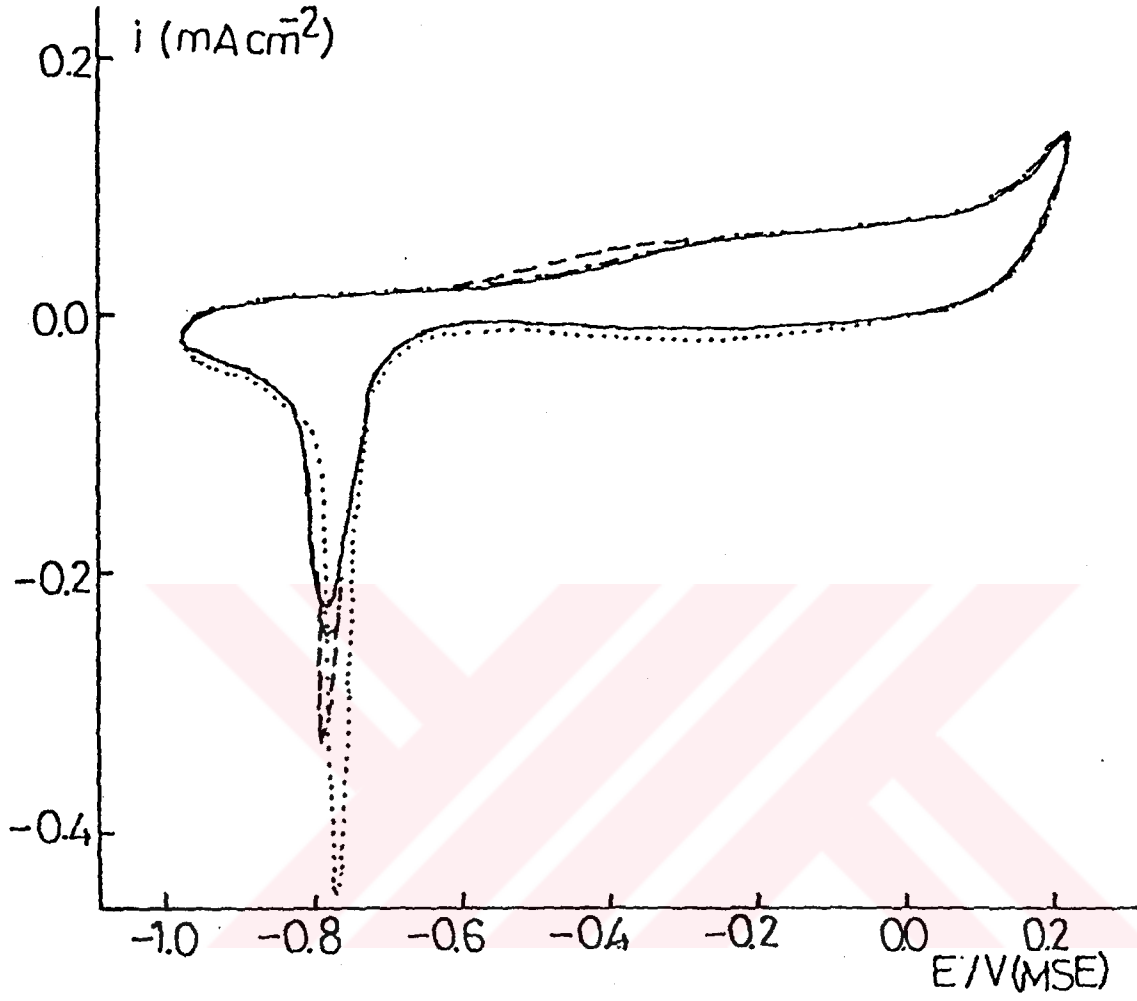
7.4. Palladyum - Kadmiyum Adatom Sistemi Üzerindeki Çalışma:

Kadmiyum adatom çözeltileri, 10^{-5} M ile 10^{-3} M arasında çeşitli derişimlerde, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 'dan hazırlandı.

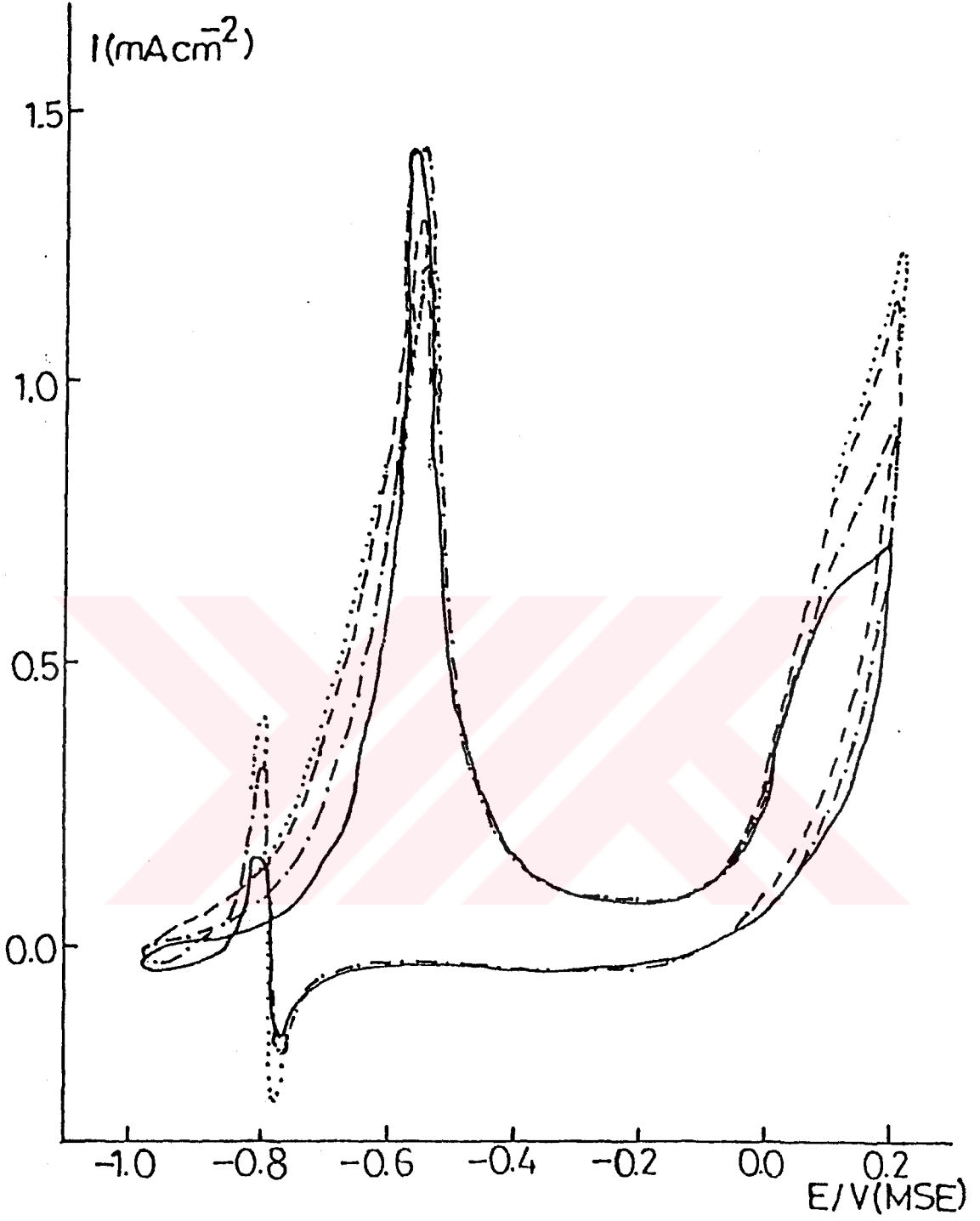
1 N NaOH çözeltisinin, kadmiyum adatomları varlığındaki voltamogramı, şekil 7-10'da verilmiştir. 1' N NaOH çözeltisinin, 0,1 M gliserol varlığında, kadmiyum adatomları ilavesiyle alınmış olan voltamogramları ise, şekil 7-11'de görülmektedir. Çeşitli potansiyellere karşılık olan, adatomlu ortamdaki akım yoğunluğunun, adatomsuz ortamdaki akım yoğunluğuna oranının çizildiği grafik de şekil 7-12'de verilmiş bulunmaktadır.

1 N NaOH çözeltisi içinde alınan voltamogramdan da görüldüğü gibi, kadmiyum adatomları negatif tarama sırasında, -0,72 V (MSE) de adsorplanmaya başlamakta ve -1,0 V (MSE) 'a kadar devam etmektedir. Kadmiyum adatomunun arttırılması ile, 10^{-3} M Cd^{2+} varlığında palladyum elektrodun yüzeyi bloke olmaya başlamaktadır.

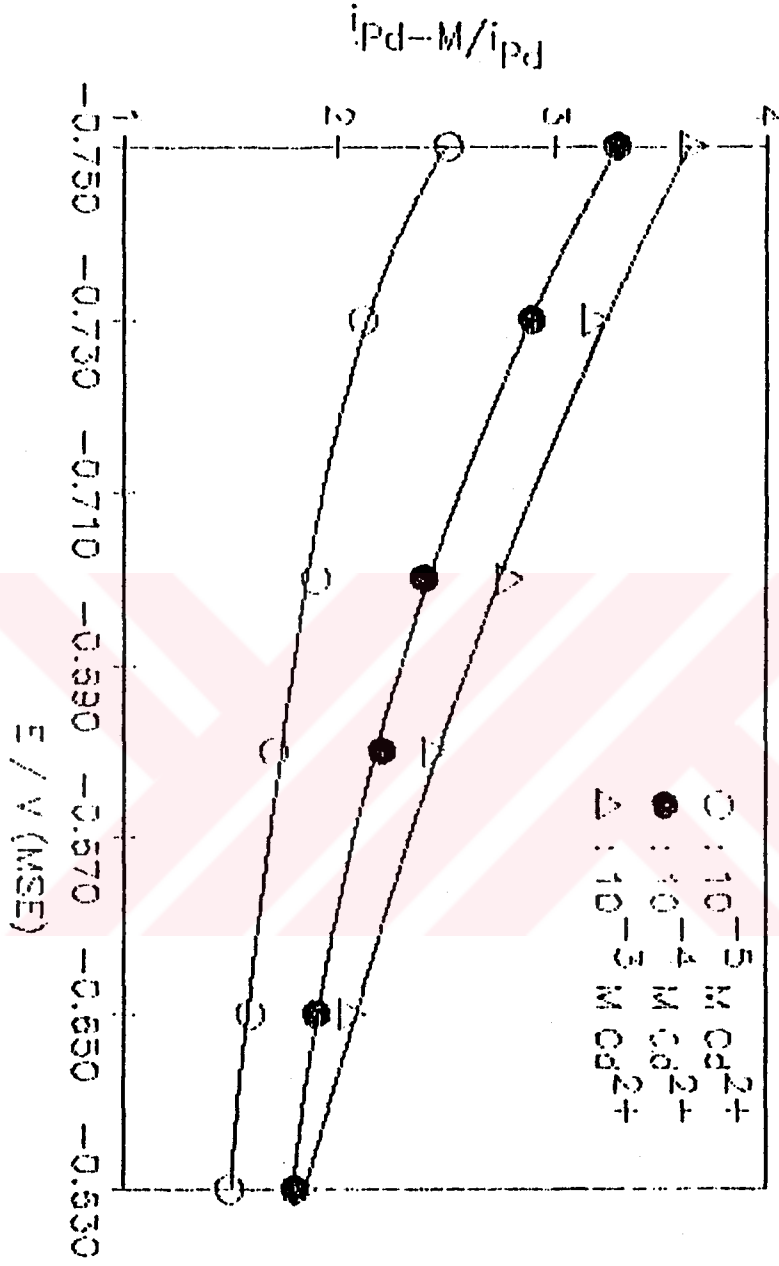
1 N NaOH ve 0,1 M gliserol varlığında, kadmiyum adatomları ilave edilerek alınan voltamogramlardan, gliserolün oksidasyonuna eşdeğer maksimum akım yoğunluğunun kadmiyum adatomları varlığından, çok az bir miktar etkilendiği görülmektedir. A pikine karşılık gelen akım yoğunluğu, artan Cd^{2+} iyonları derişimiyle azalırken, B piki büyük ölçüde büyümekte ve katodik taramada -0,8 V (MSE) 'da oluşan C piki de büyümektedir. Buna karşılık 10^{-5} M Cd^{2+} derişimi için gliserolün elektrooksidasyonu daha negatif potansiyelden başlar. Bu da negatif potansiyellerde akım yoğunluğunun 3-4 kat daha fazla



Şekil 7-10. Bazık ortamda Cd^{2+} adatomları varlığında palladyumun döngülü voltamogramı
 — adatomsuz
 --- 10^{-3} M
 -.- 10^{-4} M
 10^{-2} M



Şekil 7-11. Bazik ortamda Cd^{2+} varlığında 0,1 M gliserolün elektrooksidasyonunun incelenmesi
 — adatomsuz, --- 10^{-5} M, -.- 10^{-4} M, 10^{-3} M



Şekil 7-12. Potansiyelin fonksiyonu olarak $i(Pd-Cd)/i(Pd)$ grafiği

olmasıyla sonuçlanır.

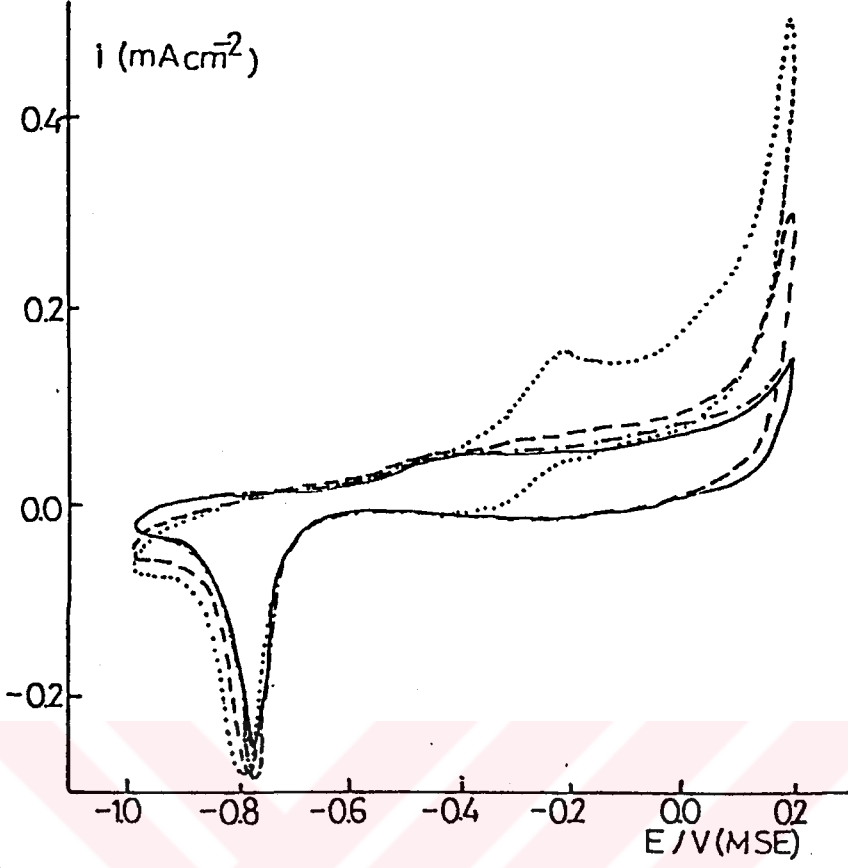
7.5. Palladyum - Rutenyum Sistemi Üzerindeki Çalışma

Rutenyum adatom çözeltileri, 10^{-5} M ile 10^{-9} M arasında çeşitli derişimlerde, RuCl_3 'den hazırlanmıştır.

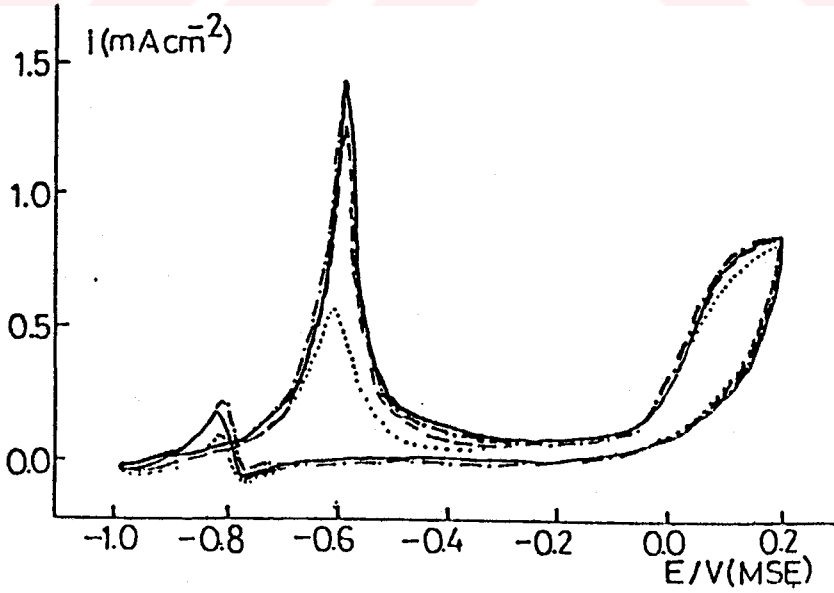
Rutenyum adatomlarının 1 N NaOH çözeltisi içindeki voltamogramları şekil 7-13'de görölmektedir. 1 N NaOH çözeltisi ve 0,1 M gliserol varlığında, rutenyum adatomları ilavesiyle alınan voltamogramlar ise, şekil 7-14'de verilmiştir. Çeşitli potansiyellere karşılık olan, rutenyum adatomları varlığındaki akım yoğunluğunun, adatomsuz ortamdaki akım yoğunluğuna oranının çizildiği grafik de şekil 7-15'de verilmiştir.

Voltamogramlardan da göröldüğü gibi, 1 N NaOH çözeltisi içinde, rutenyum adatomları, katodik tarama sırasında, -0,75 V (MSE) ile 0,1 V (MSE) arasında potansiyel altında depolanır. Anodik tarama sırasında, -0,4 V (MSE) civarından itibaren, katodik tarama sırasında oluşmuş olan pikin desorpsiyonu oluşur. 0,1 V (MSE)'dan daha büyük potansiyelde ise, çözülen rutenyumun bir oksido-redüksiyon reaksiyonu verdiği görölmektedir. 10^{-4} M Ru^{3+} derişiminden daha büyük derişimlerde elektrot yüzeyinin bloke olduğu görölmektedir.

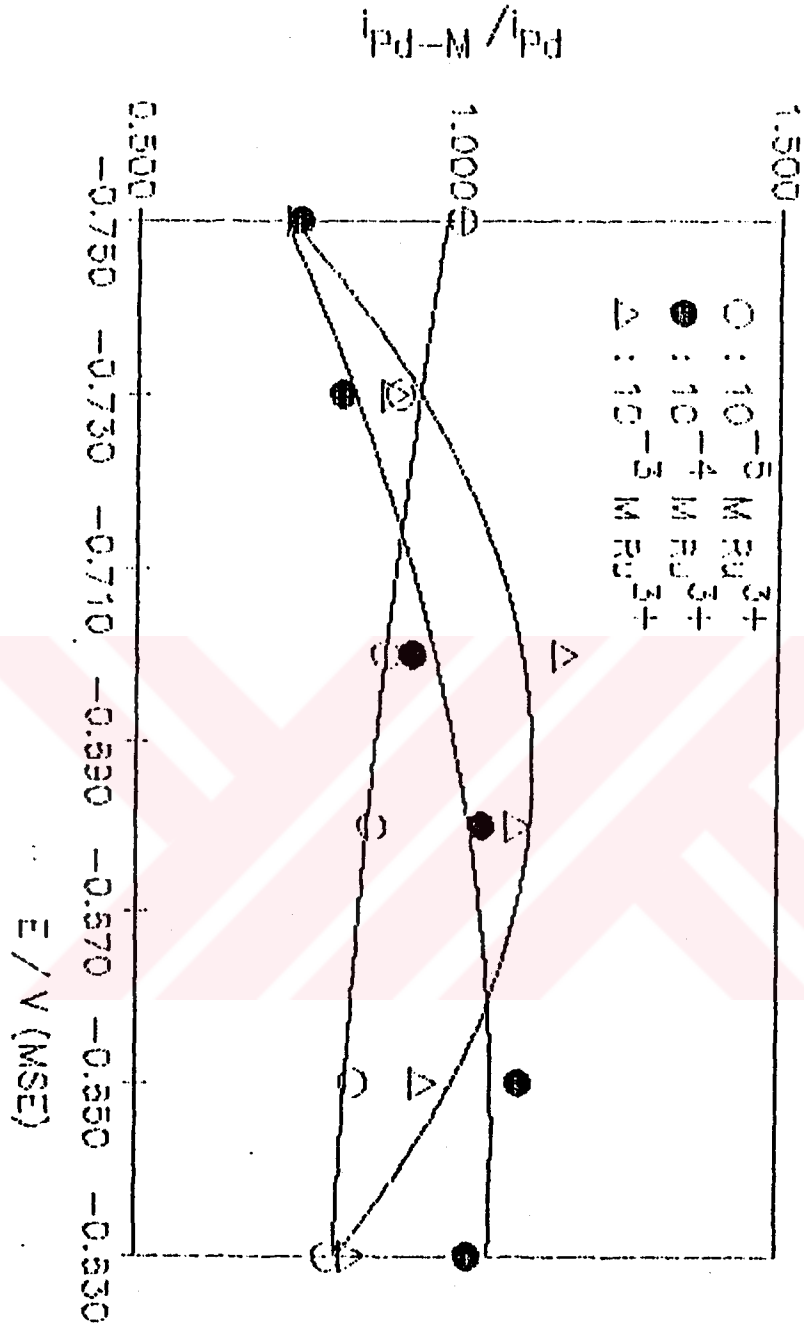
1 N NaOH çözeltisi içinde, 0,1 M gliserol varlığında, rutenyum adatomları ilavesiyle alınan voltamogramlardan göröldüğü gibi, Ru^{3+} varlığı, elektrokatalitik aktiviteyi azaltıcı yönde etki etmektedir. A pikine karşılık gelen akım yoğunluğu, artan Ru^{3+} derişimiyle azalırken, B piki aynı kalmaktadır. Katodik taramada oluşan C piki ise, yarısı kadar azalmaktadır. Ancak $5 \cdot 10^{-5}$ M Ru^{3+} derişimi için oksidasyon reaksiyonunun, daha negatif potansiyel değerlerinde başladığı görölmektedir.



Şekil 7-13. Bazik ortamda Ru^{3+} adatomları varlığında palladyumun döngülü voltamogramı
 — adatomsuz, --- 10^{-5}M , -.- 10^{-4}M , 10^{-3}M



Şekil 7-14. Bazik ortamda Ru^{3+} adatomları varlığında 0.1 M gliserolün elektrooksidasyonunun incelenmesi
 — Adatomsuz, --- 10^{-5}M , -.- 10^{-4}M , 10^{-3}M



Şekil 7-15. Potansiyelin fonksiyonu olarak $i(\text{Pd-Ru})/(i(\text{Pd}))$ grafiği

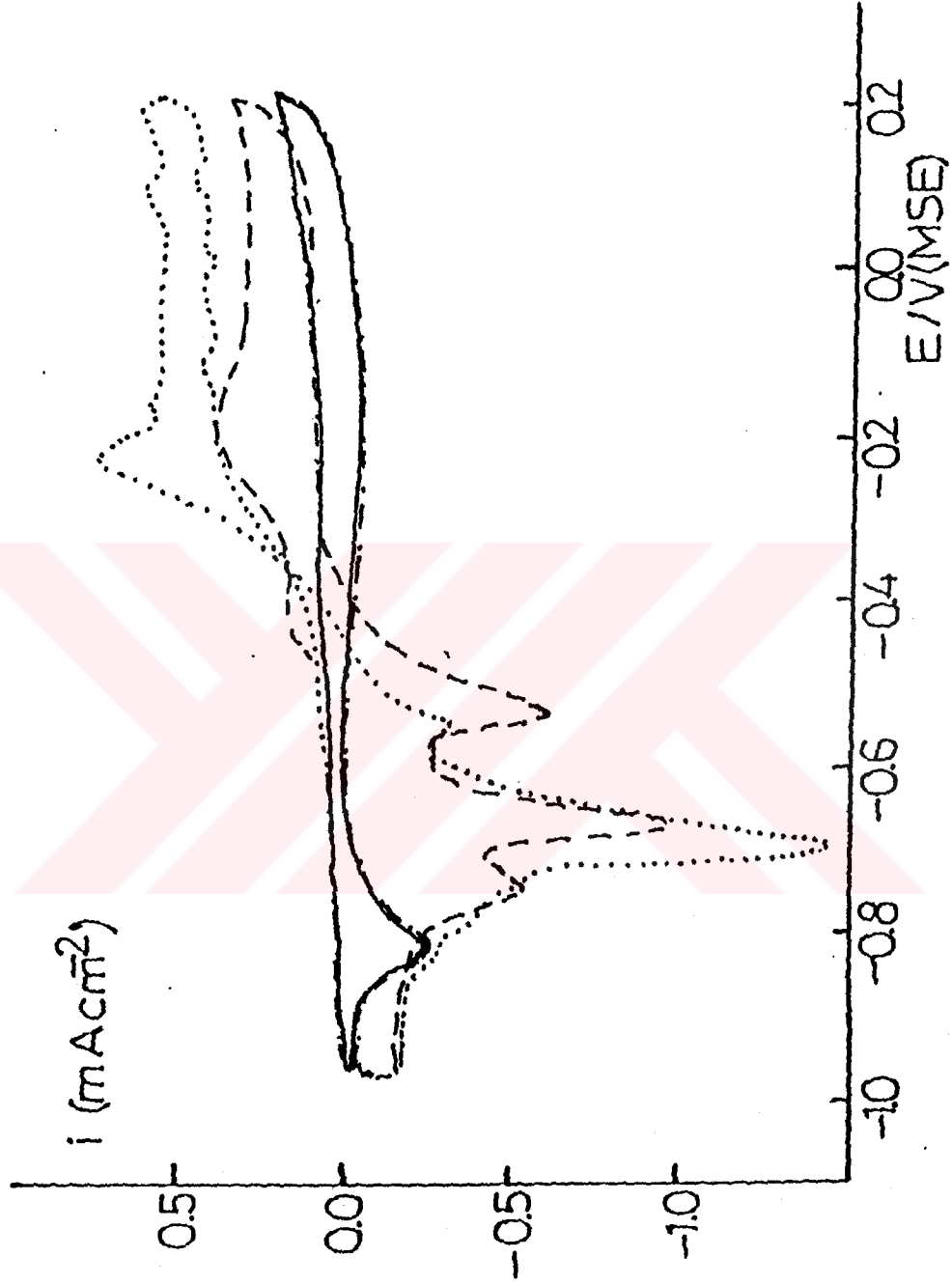
7.6. Palladyum - Talyum Adatom Sistemi Üzerindeki Çalışma:

Talyum adatom çözeltileri, 10^{-5} M ile 10^{-3} M arasında çeşitli derişimlerde, Tl_2SO_4 'dan hazırlanmıştır.

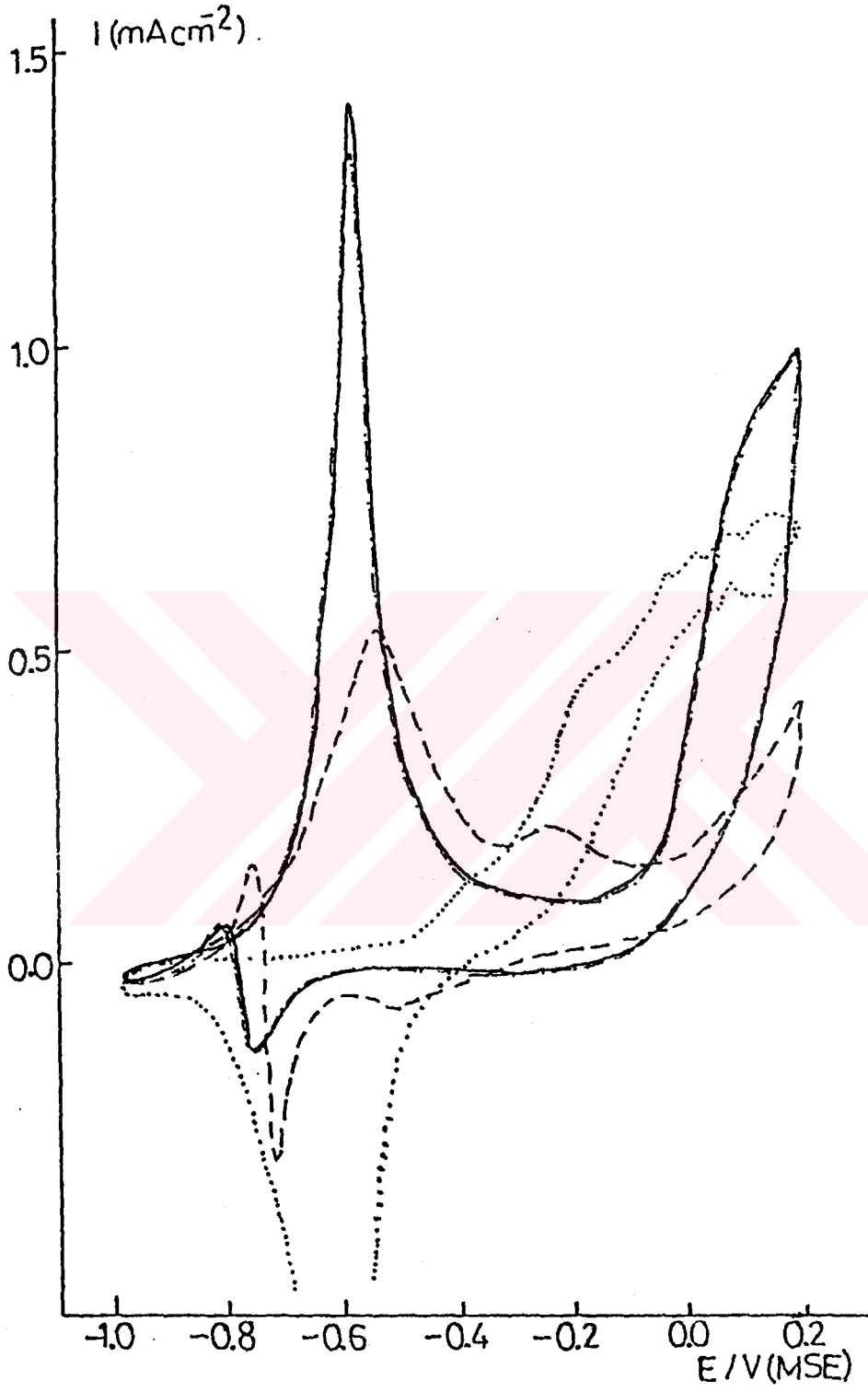
Talyum adatomları varlığında, 1 N NaOH çözeltisi içinde alınan voltamogramlar şekil 7-16'da verilmiştir. Aynı koşullarda, 0,1 M gliserol varlığındaki voltamogramlar ise şekil 7-17'de görülmektedir. Şekil 7-18'de ise çeşitli potansiyellere karşılık olan, talyum adatomlu ortamdaki akım yoğunluğunun, adatomsuz ortamdaki akım yoğunluğuna oranının çizildiği grafik verilmiştir.

Voltamogramlardan da görüldüğü gibi, talyum adatomları, -0,4 V (MSE) ile -1,0 V (MSE) arasında depolanmaktadır. Talyum adatomlarının derişimine bağlı olarak, bir çok redüksiyon pikleri oluşmaktadır. Anodik tarama sırasında talyumun yeniden çözünmesi, -0,70 V (MSE) ile -0,25 V (MSE) arasındaki çeşitli piklerle izlenmektedir. 10^{-4} M 'dan daha büyük talyum derişimlerinde bu çok katlı tabaka, -0,4 V (MSE) 'dan itibaren oluşmaktadır. Anodik tarama sırasında ise -0,22 V (MSE)'da çözünme meydana gelmektedir. -0,3 V (MSE)'dan daha pozitif potansiyellerde, difüzyon tarafından kontrol edilen Tl^+/Tl^{3+} redoks reaksiyonu oluşur.

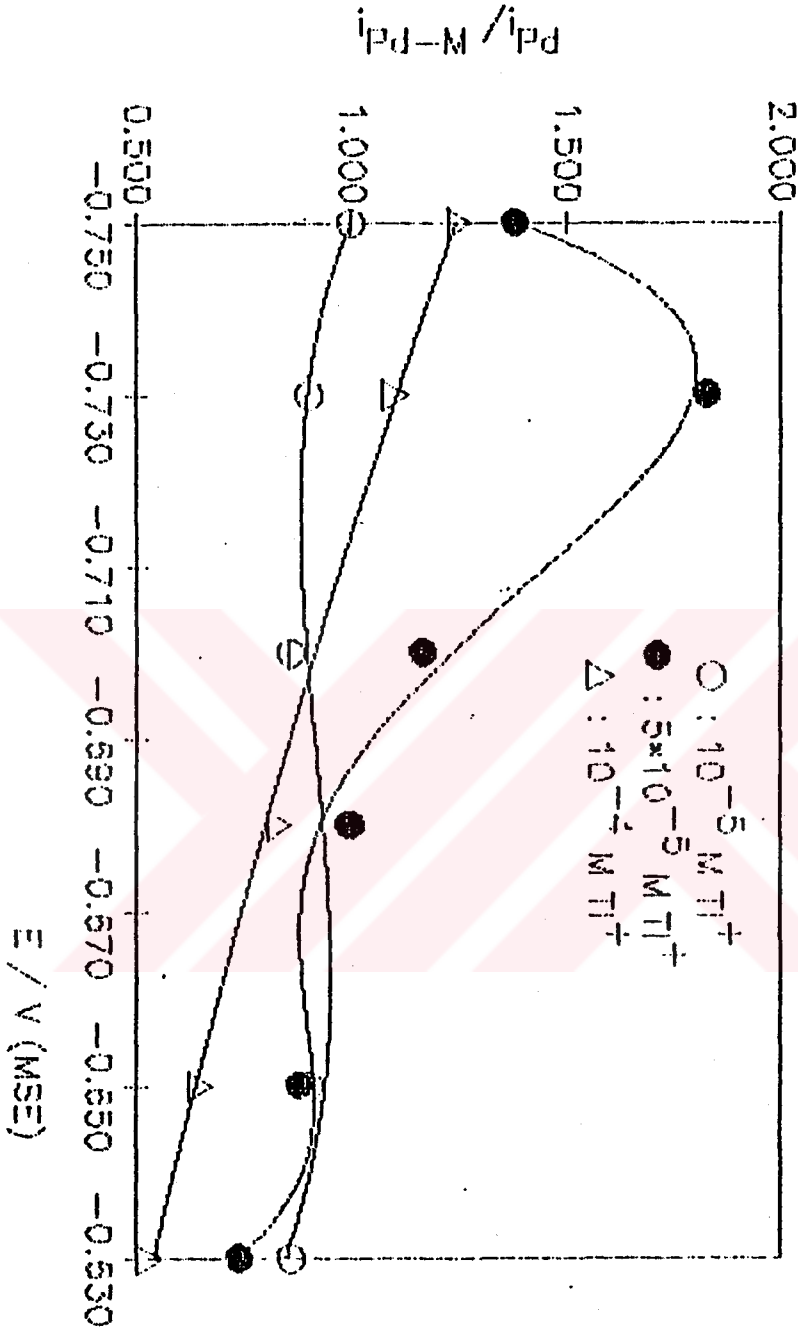
Gliserol varlığında talyum adatomları, gliserolün oksidasyonunun engellenmesine yol açar. 10^{-4} M Tl^+ 'dan daha büyük derişimlerde elektrot yüzeyi tamamen bloke olur ve gliserolün elektrokimyasal oksidasyonu ortadan kalkar. Yalnızca 10^{-5} M Tl^+ derişimi için oksidasyon reaksiyonu, pik akımının azalmasına rağmen, daha negatif potansiyellerde başlar.



Şekil 7-16. Bazik ortamda Tl^+ adatomları varlığında palladyumun döngülü voltamogramı
 — adatomsuz, --- $10^{-5}M$, -.- $10^{-4}M$, $10^{-3}M$



Şekil 7-17. Bazik ortamda Tl^+ adatomları varlığında 0,1 M gliserolün elektrooksidasyonunun incelenmesi
 — adatomsuz, --- $10^{-5} M$, -.- $10^{-4} M$, $10^{-3} M$



Şekil 7-18. Potansiyelin fonksiyonu olarak $i(Pd-Ti)/(Pd)$ grafiği

7.7. SONUÇLARIN İNCELENMESİ:

Palladyum-adatom sistemleri üzerindeki çalışmalarda, kurşun ve bizmut adatomlarının düşük derişimlerde ortamda bulunmaları halinde katalitik etkiyi bir miktar arttırdıkları, bunların daha yüksek derişimde kullanılmaları durumunda ise elektrot yüzeyinin bu adatomlar tarafından bütünüyle bloke olduğu tespit edilmiştir. Kadmiyum adatomunun katalitik aktivite üzerinde herhangi bir etki yapmadığı ancak reaksiyonun daha negatif potansiyelden başlamasına neden olduğu belirlenmiştir. Bakır talyum ve rutenyum adatomları ile yapılan çalışmalarda, bu adatomların palladyum elektrot üzerinde katalitik etkiyi azaltıcı yönde etki ettikleri belirlenmiştir.

BÖLÜM 8: BAZİK ORTAMDA PLATİN-PALLADYUM ALAŞIMLARI UZERİNDE GLİSEROLÜN ELEKTROOKSİDASYONU

Gliserolün elektrooksidasyonu, çeşitli yüzey bileşimlerine sahip platin - palladyum alaşım elektrotları ile bazık ortamda (0,1 N NaOH çözeltisi) sistematik olarak incelendi. Bu bölümde , çeşitli bileşimlerdeki platin - palladyum alaşım elektrotların yüzey özellikleri (yüzey bileşimi ve gerçek yüzey tayini) ve elektrotların elektrolitik çözelti içindeki davranışları araştırılmıştır.

8.1. Alaşım Elektrotların Hazırlanması:

Alaşım elektrot elde etmek üzere, depolama işlemi için özel olarak tasarlanmış, yaklaşık 10 cm³ hacminde, küçük bir elektrokimyasal hücre kullanılmıştır.

Son derece saf platin ve palladyum metal tuzlarından yararlanarak, elektrokimyasal depolanma yolu ile bölüm 4-4'de anlatıldığı gibi çeşitli yüzey bileşimlerine sahip alaşım elektrotlar hazırlanmıştır.

Alaşım oluşturmak üzere hazırlanan depo çözeltileri, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ve $PdCl_2$ metal tuzlarının, 1 M HCl 'deki %1 lik çözeltilerinin değişik miktarlardaki karışımlarından hazırlanmıştır.

Alaşımalar hazırlanırken, istenen atomik bileşime eşdeğer miktarda, her bir çözeltiden karıştırılarak, depo hücresine konulup, ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak amacıyla bir süre, çözeltinin ve hücrenin içinden azot geçirilmiştir. Depolamanın yapılacağı potansiyel değeri, her bir metalin, dengeye yakın durumdaki I - E eğrileri

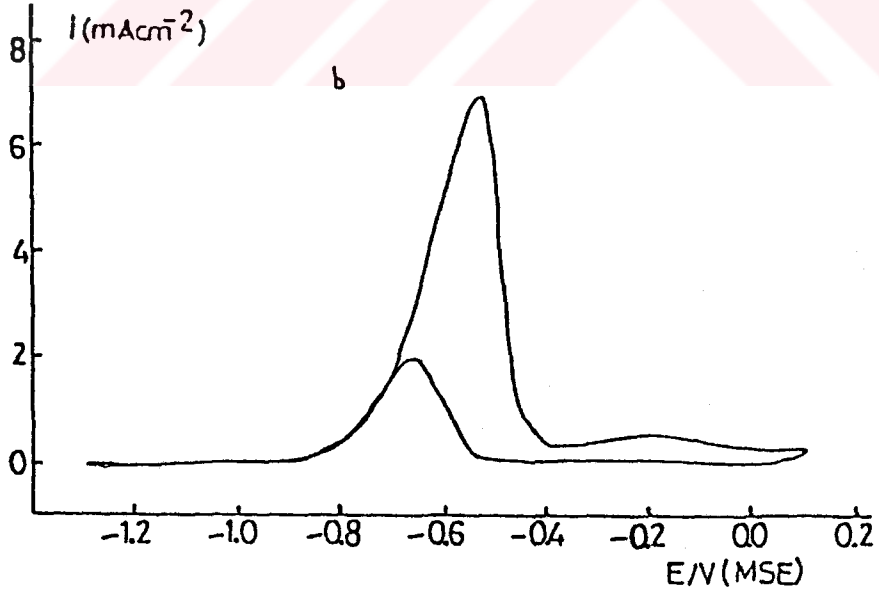
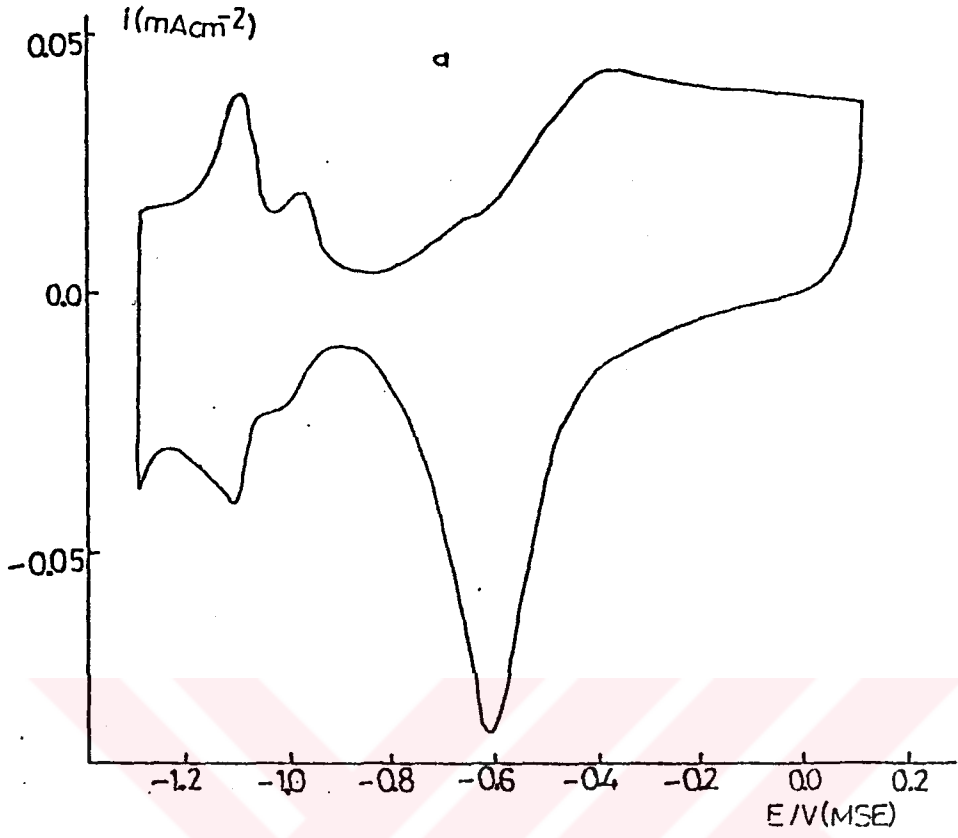
çizilerek bulunmuştur. Şekil 8-1'den de görüldüğü gibi çalışmamızda, platin-palladyum eğrilerinin en iyi uyduğu değer olan 50 mV (SCE) depolama potansiyeli olarak seçildi. Çeşitli süreler için denemeler yapılarak, en uygun depolama süresinin, 10 dakika olduğu belirlendi.

Kararlı ve homojen bir elektrot yüzeyi elde etmek amacıyla, elektrot depolama işleminden sonra, havagazı-oksijen alevinin indirgen bölgesinde, işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen alaşımların önce 0,1 N NaOH (destek elektrolit) içindeki voltamogramları alınarak, alaşımın yüzey bileşimi tayin edilmiştir. Alaşımın yüzey bileşimi, iç yapının bileşiminden oldukça farklıdır, ve önemli olan yalnızca yüzey bileşimidir çünkü elektrokatalitik reaksiyonlar yüzeydeki bir kaç tabaka ile ilgilidir. Bu şekilde elektrokimyasal birlikte depolanma (codepot) yöntemi ile elde edilen alaşım elektrotların, 0,1N NaOH çözeltisi içinde, gliserolün elektrooksidasyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

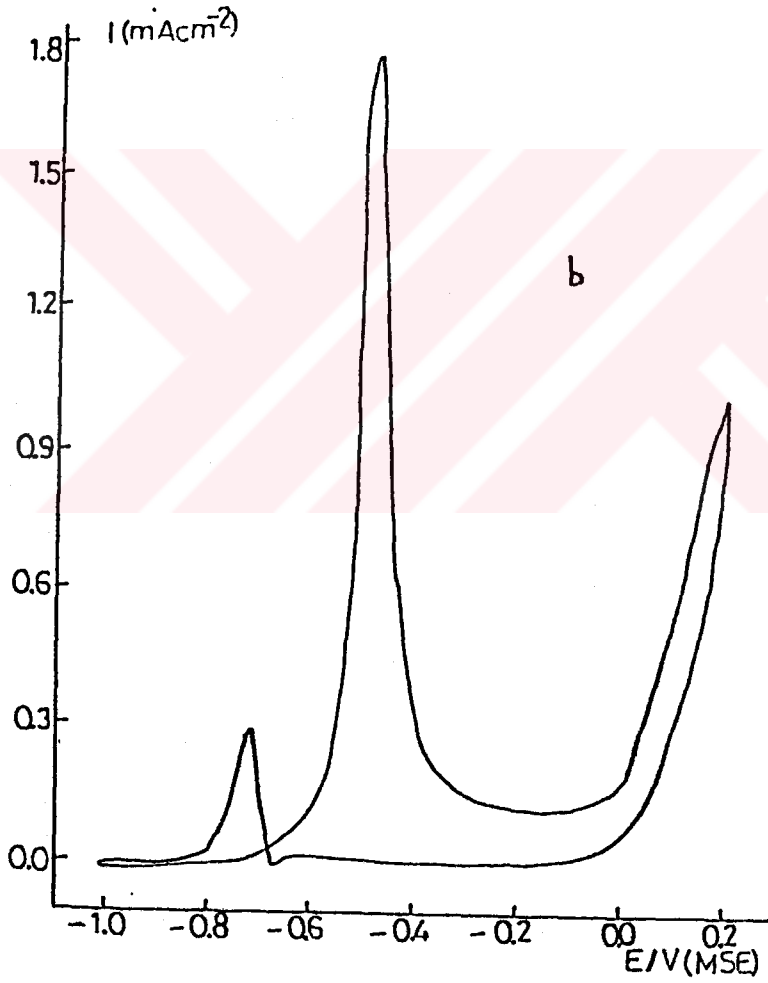
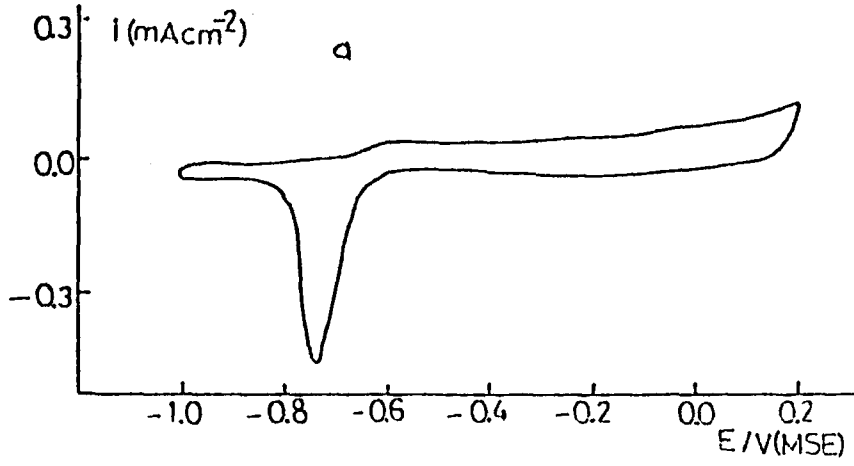
Alaşımların yüzey bileşimi, bölüm 3-3-5'de anlatıldığı şekilde belirlenmiştir.

8.2. Alaşım Elektrotların Gliserolün Elektrooksidasyonundaki Etkileri:

Platin-palladyum alaşımlarının gliserolün elektrooksidasyonundaki elektrokatalitik etkilerinin belirlenmesi amacıyla, çeşitli bileşimlerde alaşımlar hazırlandıktan sonra, bunlarla önce 0,1 N NaOH çözeltisi içinde, daha sonra da aynı şartlarda (25°C , $v = 50\text{ mV/sn}$ tarama hızı, 0,1 N NaOH) 0,1 M gliserol varlığında voltamogramlar alınmıştır. Platin-platin elektrodun standart voltamogramı ve 0,1 M gliserol varlığındaki voltamogram şekil 8-1'de palladyum-palladyum elektroda ait voltamogramlar ise şekil 8-2'de verilmiştir. Palladyum-palladyum ve platin-palladyum elektrotları için katodik potansiyel sınırı, elektrot yapısını değiştiren,



Şekil 8-1. Platin-platin elektrot ile alınan voltamogramlar (0,1M NaOH, 25°C, 50 mV/s)
a) gliserolsüz ortam
b) 0,1 M gliserol varlığında



Şekil 8-2. Palladyum-palladyum elektrot ile alınan voltamogramlar (0,1 M NaOH, 25°C, 50 mV/s)
a) gliserolsüz ortam
b) 0,1 M gliserol varlığında

hidrojen absorpsiyonundan kaçınmak için, hidrojen adsorpsiyon bölgesinden daha pozitif bir potansiyelde seçilmiştir.

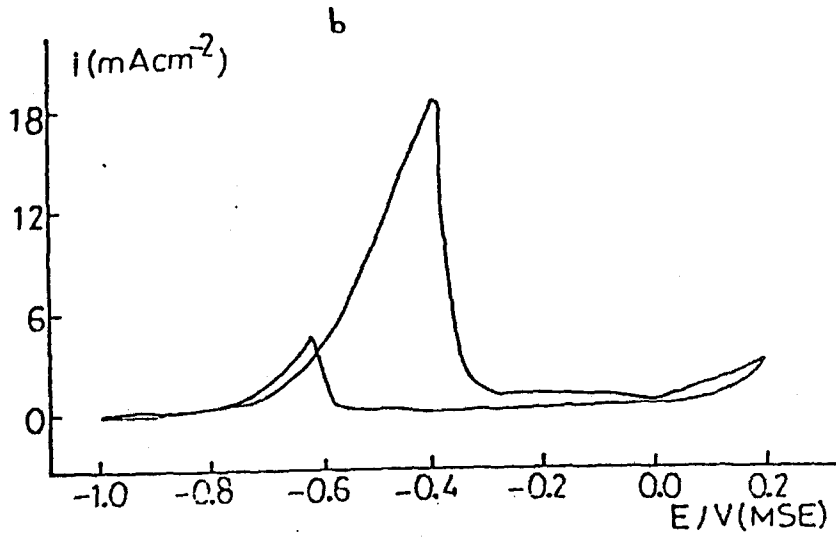
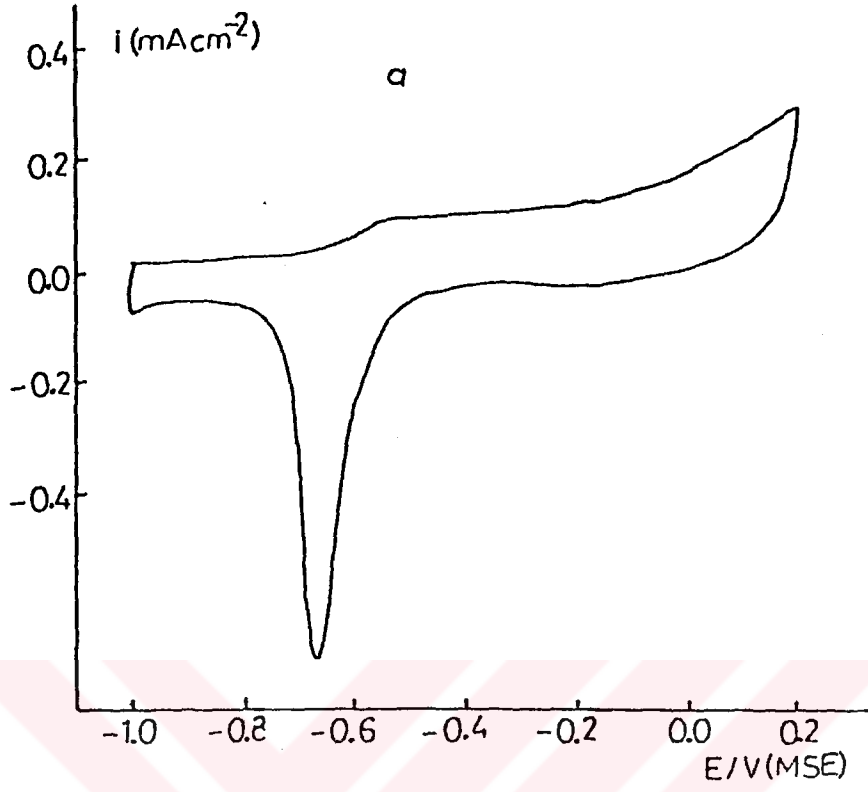
Alaşım elektrodun yüzey bileşimi, anodik tarama sırasında adsorplanmış bulunan oksijen tabakasının, katodik tarama sırasında indirgenmesi sonucu oluşan pikin potansiyelinden yararlanılarak hesaplanmıştır. Alaşım elektrotların yüzey bileşimi, alaşımı oluşturmak üzere hazırlanan çözeltinin bileşiminden oldukça farklıdır. Tablo 8-1'de çözelti ve yüzey bileşimleri verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi, elektrodun yüzeyinde yüzde atomik palladyum miktarı çözelti bileşimine göre daha fazla olmaktadır.

Tablo 8-1 Platin-palladyum alaşımlarında çözelti ve yüzey (% atomik Pd olarak) bileşimleri

<u>çözelti bileşimi (% Pd)</u>	<u>yüzey bileşimi (% atomik Pd)</u>
0,5	15
20	33
30	38
70	42
90	73

Platin-palladyum alaşımı elektrotların gliserolün elektrooksidasyonundaki elektrokatalitik aktiviteleri aynı koşullarda, 0,1 M gliserol varlığında da voltamogramlar alınarak sistematik olarak araştırılmıştır. Bunlardan %38 atomik Pd içeren elektrot ile taşıyıcı elektrolit ortamında ve 0,1 M gliserol varlığında alınmış olan voltamogram şekil 8-3'de görülmektedir.

Voltamogramlardan da görüldüğü gibi, % 38 Pd durumunda, gliserolün oksidasyonu ve sonuçta elde edilen akım yoğunluğu, en yüksek seviyesine ulaşmaktadır. (18 mA cm^{-2}) Bu aktivite saf metallerin elektrokatalitik



Şekil 8-3. %38 atomik Pd içeren elektrot ile alınmış olan voltamogramlar (0,1 N NaOH, 25°C, 50 mV/s)
a) gliserolsüz ortam
b) 0,1 M gliserol varlığında

aktivitelerine göre, daha yüksektir.

8.2.1. Tarama Hızının Etkisi:

Platin-palladyum alaşım elektrotlarla çalışıldığında, gliserolün elektrooksidasyonunda tarama hızının etkisinin olup olmadığını belirlemek amacıyla, $v = 50$ mV/sn 'den ayrı olarak $v = 20$ mV/sn tarama hızı ile de çalışıldı. Elde edilen sonuçlardan, gliserollü ortamda, elde edilen maksimum akım yoğunluğu değerinin tarama hızından bağımsız olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum reaksiyonun kararlı hale (quasi-stationer) ulaştığını belirtir. Dolayısıyla voltamogramın en negatif kısmında, -1 ile $-0,8$ V (MSE) arasında Tafel analizi yapmak mümkündür. Ayrıca voltamogramlardan görüldüğü gibi, anodik ve katodik tarama sırasında, voltamogramın en negatif kısmında elde edilen akım yoğunluğu eğrileri üst üste düşmektedir. Yani reaksiyon tersinirdir. Bu durum katalizörün reaksiyon ürünleri ile zehirlenmediğini gösterir. Her iki tarama hızıyla elde edilen akım yoğunlukları, her bir alaşım elektrot için tablo 8-2'de verilmiştir.

Tablo 8-2: 20 mV/sn ve 50 mV/sn tarama hızlarıyla elde edilen akım yoğunlukları

% Atomik Pd	Akım yoğunluğu (mA.cm ⁻²)				
	15	33	38	42	73
Tarama hızı (mV/sn)					
20	3,83	2,00	18,20	2,30	10,8
50	3,93	2,33	18,30	2,49	11

Tablodan da görüldüğü gibi, pik potansiyelleri, tarama hızı v ile veya tarama hızının karekökü $v^{1/2}$ ile orantılı değildir. Böylece katodik tarama için $i(E)$ eğrilerinin en

negatif kısmında Tafel analizi yapılmıştır. Tafel analizinden elde edilen doğruların denge potansiyeline ekstrapole edilmesiyle, değişim akım yoğunlukları elde edilmiştir. Ayrıca her elektrot için αn hesabı yapılmıştır.

Tafel analizi sonuçları tablo 8-3'de her elektrot için ayrı ayrı verilmiştir.

Tablo 8-3 Tafel analizi sonuçları

atomik % Pd	0	15	33	38	42	73	100
αn	0.577	0.457	0.256	0.365	0.445	0.538	0.806
$\log i_0$	-9.54	-8.35	-6.16	-7.09	-8.32	-9.43	-12.8
i_0 (A/cm ²)	⁻¹⁰ 3.10	⁻⁹ 4.5.10	⁻⁷ 7.10	⁻⁸ 8.10	⁻⁹ 5.10	⁻¹⁰ 4.10	⁻¹³ 2.10

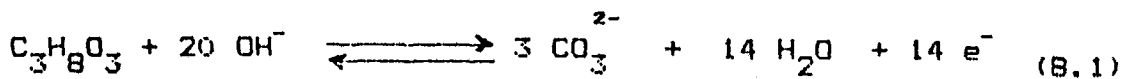
8.2.2. Transfer Denklemleri

Transfer olan elektron sayısı ile ilgili olarak i akım yoğunluğu ifadesi şu şekilde yazılabilir:

$$i = i_0 e^{(\alpha n F / RT) (E - E_{eq})} \quad (8.1a)$$

$$\log i = \log i_0 + \frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{eq}) \quad (8.1b)$$

Burada i_0 , toplam reaksiyonun anodik ve katodik E_{eq} denge potansiyelindeki akım yoğunluğu değişimidir. Toplam reaksiyon (gliserolün bazik ortamdaki reaksiyonu):



şeklindedir.

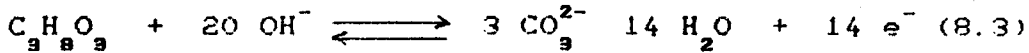
Elektrokatalitik aktiviteye özgü olan bu i_0 değerini saptamak için E_{eq} denge potansiyeli değerinin bilinmesi gerekir. Deneysel olarak bunu ölçme olanağı olmadığından bu değer teorik olarak hesaplanmıştır.

8.2.3. Denge Potansiyelinin Hesabı:

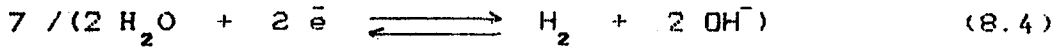
Bazik ortamda gliserol (8.1) denklemine göre reaksiyon vermektedir. Bu reaksiyonu NERNST denklemine uygulayarak

$$E_{eq} = E^0 - \frac{RT}{14 F} \ln \frac{[CO_3^{2-}]^3 [H_2O]^{14}}{[C_3H_8O_3][OH^-]^{20}} \quad (8.2)$$

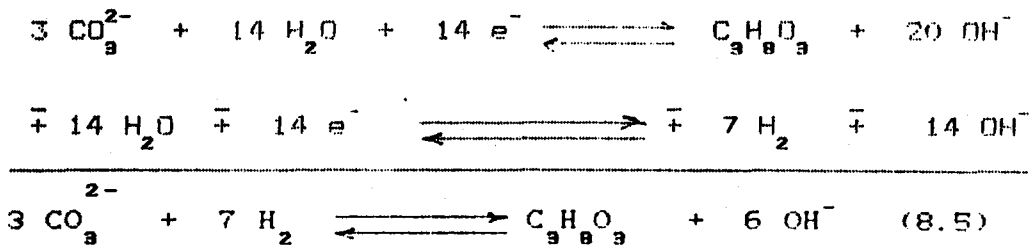
denklemini elde edilir.



Referans elektrot esliğinde:



Pil şu reaksiyona göre çalışır:



Tablo 8-4. Standart Potansiyel Hesabında Kullanılan Termodinamik Veriler

	ΔG° kcal mol ⁻¹	ΔH° kcal mol ⁻¹
$C_3H_8O_3$	- 113,65	- 159,16
H_2O (liq)	- 56,6899	- 68,3174
CO_2	- 92,31	- 98,69
H_2	0	0
CO_3^{2-} (aq)	-126,22	-161,63
OH^- (aq)	-37,595	-54,957

Elde edilen bu denklemden ΔG° şu şekilde hesaplanır:

$$\Delta G_{298}^{\circ} = \Delta G_{\text{gliserol}}^{\circ} + 6 \Delta G_{OH^-}^{\circ} - 3 \Delta G_{CO_3^{2-}}^{\circ} - 7 \Delta G_{H_2}^{\circ} \quad (8.6)$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -113.65 - 6 * 37.595 - 3(-126.82) \quad (8.7)$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -113.65 - 225.57 + 378.66 = 39.44 \text{ kcal/mol} \quad (8.8)$$

Hesaplanan bu değer:

$$E^{\circ} = - \frac{\Delta G^{\circ}}{n F} \quad (8.9)$$

formülünde yerine konularak, reaksiyon potansiyeli:

$$E_{/SHE}^{\circ} = - \frac{39.44 * 10^3 * 4.185}{14 * 96490} = - 0.122 \text{ V}_{/SHE} \quad (8.10)$$

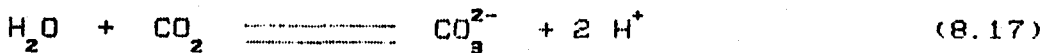
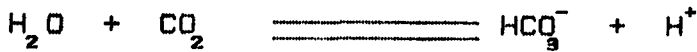
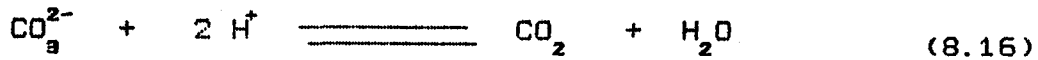
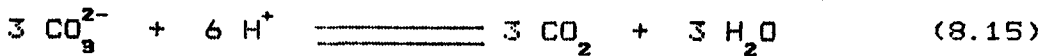
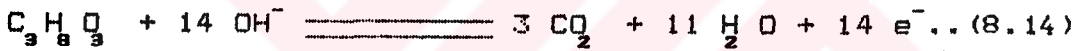
Bu değerlerden reaksiyonun K denge sabiti de hesaplanabilir:

$$\Delta G^{\circ} = - RT \ln K \quad (8.11)$$

$$\log K = - \frac{\Delta G^{\circ}}{2.3 RT} = - \frac{39.44 \text{ kcal/mol} \times 10^3}{2.3 \times 1.98 \times 298} \quad (8.12)$$

$$\log K = - 29$$

$$K = 10^{-29} = \frac{[C_3H_8O_3] [OH^-]^6}{[CO_3^{2-}]^3 [H_2]^7} \quad (8.13)$$



$$K_1 = 4.47 \times 10^{-7}$$

$$K_2 = 5.62 \times 10^{-11}$$

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]} = K_1 K_2 = 2.5 \times 10^{-17} \quad (8.18)$$

Reaksiyonun başlangıcında, gliserol derişimi $[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3] = 0.1\text{M}$ idi. Denge potansiyelini hesaplamak için reaksiyonda dönüşüm oranının (x) = 0.5 olduğu kabulünü yaparsak, reaksiyon stokiyometrisine göre:

$$[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3]_0 = 0.1 \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.15 \text{ M}$$

$$[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3] = 0.05 \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.1 \text{ M} \text{ buradan } \text{pH}=13$$

değerler yerine konularak:

$$2.5 \times 10^{-17} = \frac{(0.15) (10^{-13})^2}{x} \quad (8.19)$$

$$x = \frac{(0.15) (10^{-13})^2}{2.5 \times 10^{-17}} \quad (8.20)$$

buradan CO_2 derişimi:

$$x = [\text{CO}_2] = 6 \times 10^{-11} \text{ M bulunur.}$$

Tekrar (8-14) denklemine dönüp NERNST denklemini yazarsak:

$$E = E_o - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{CO}_2]^3 [\text{H}_2\text{O}]^{11}}{[\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3] [\text{OH}^-]^{14}} \quad (8.21)$$

$$E = -0.0571 \text{ V}_{\text{SHE}}$$

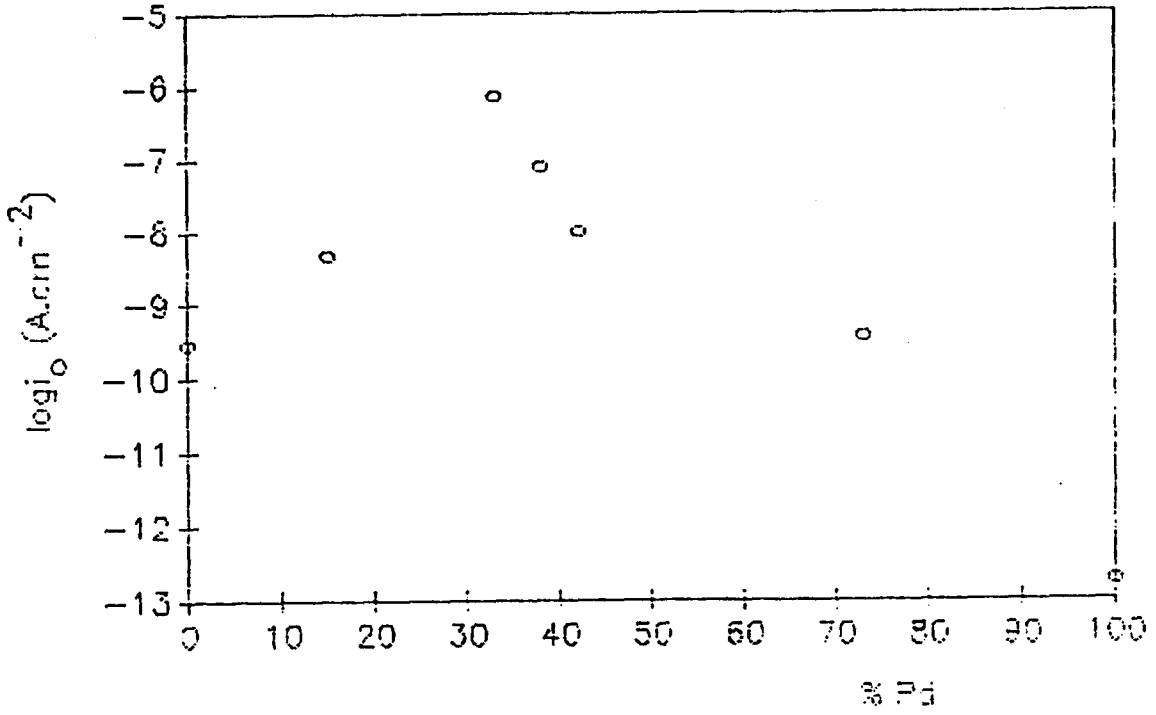
$$E_{0,q} = -0,0571 - 1,35 = -1,407 \text{ V/MSE}$$

olarak bulunur.

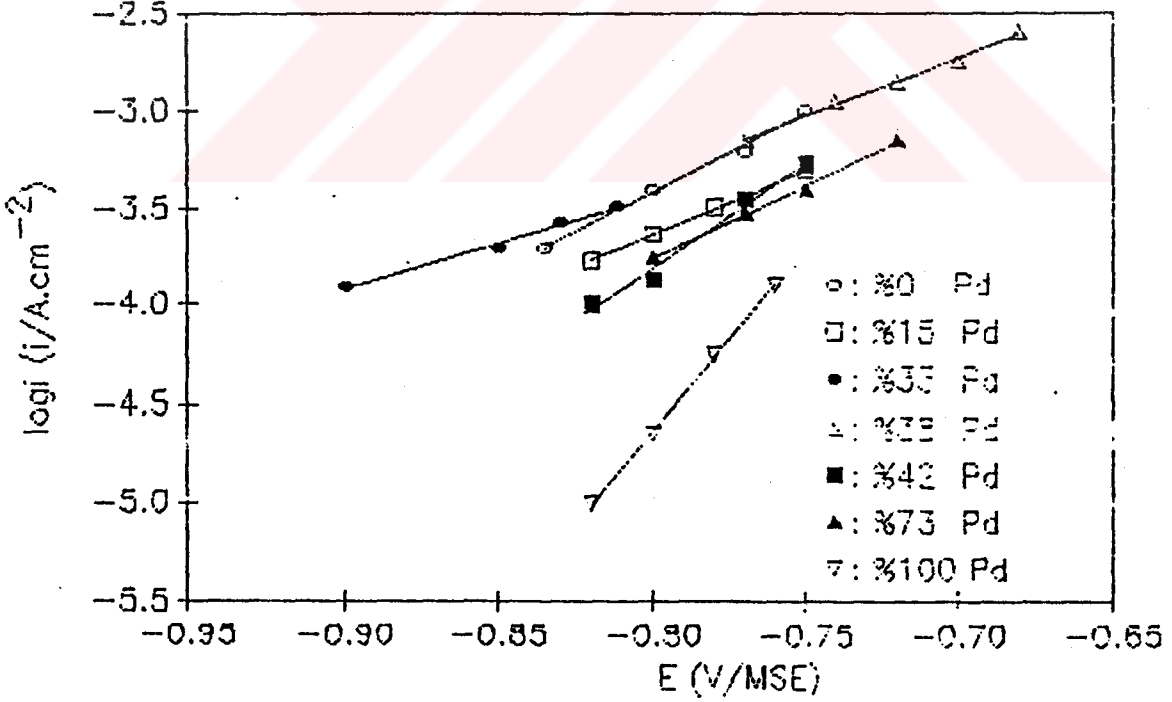
8.3. SONUÇLARIN İNCELENMESİ:

Denge potansiyelini bu şekilde belirledikten sonra, yapılan Tafel analizi ile, denge potansiyeline karşılık gelen değişim akım yoğunlukları karşılaştırılarak, %33 atomik Pd bileşimine sahip, platin-palladyum alaşım elektrot ile bir sinerjik etki elde edildiği görülmektedir. % atomik Pd bileşimlerine karşılık çizilen (% pd), değişim akım yoğunluklarının logaritmasının [$\log_{10}(i_0/A.cm^{-2})$] çizildiği grafik şekil 8-4'de verilmiştir. Bu grafikte % 33 atomik Pd civarında değişim akım yoğunluğunun bir maksimumdan geçtiği görülmektedir. Bu sinerjik etki, elde edilen değişim akım yoğunluğunun, saf palladyum ve saf platin durumunda elde edilenden daha büyük olduğu için önemlidir. Grafikteki veriler % 95 güven aralığına uygun olarak verilmiştir.

Voltamogramların Tafel analizi sonuçlarına göre, çizilen Tafel grafiğinde şekil 8-5'de de görüldüğü gibi düzgün doğrular elde edilmiştir. Gliserolün oksidasyonunun denge potansiyeli, tablo 8-4'de yer alan termodinamik verilerden yararlanılarak yukarıda açıklandığı şekilde hesaplanmıştır. Bazik ortam için elde edilen bu değer -1,407 V (MSE) dir. Tafel doğrularının denge potansiyeline ekstrapole edilmesiyle de değişim akım yoğunlukları bulunmuştur. %33 atomik Pd bileşimindeki elektrot ile bu değer saf palladyuma göre 30 kat daha fazladır.



Şekil 8-4. % atomik Pd bileşimlerine karşılık değişim akım yoğunlukları grafiği (Pt-Pd alaşım elektrotlar, 25°C, 0,1 M gliserol, 0,1 M NaOH)



Şekil 8-5. Gliserolün çeşitli alaşım elektrotlar üzerindeki elektrooksidasyonunda akım yoğunluğu-potansiyel doğrularının Tafel grafiği

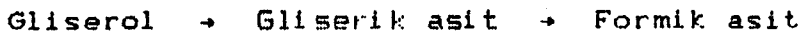
BÖLÜM 9: SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma, pratikteki uygulamaları çok karmaşık olan, elektrokimyasal enerji jeneratörlerinin ve yakıt pillerinin özellikle alkollü yakıt pillerinin geliştirilmesine ve uygulamadaki sorunların giderilmesine bir katkı olması amacıyla yapılmıştır.

Bu çalışmada gliserolün elektrokimyasal oksidasyonu saf palladyum elektrot üzerinde, palladyum-adatom sistemleri üzerinde ve platin-palladyum alaşım elektrotlar üzerinde incelenmiştir.

Alkollerin elektrokimyasal oksidasyonu konusunda altın ve platin laboratuvarlarda uzun süredir çalışılan metallerdir. Bu metallerle, özellikle altın elektrot ile yüksek akım yoğunlukları elde edilmiştir.

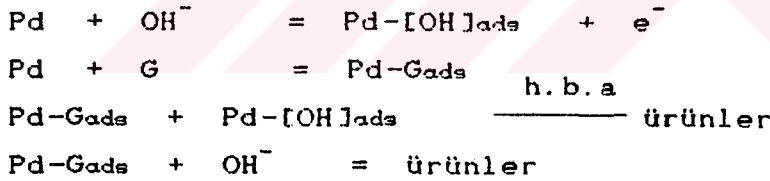
Asidik ve bazik ortamlarda, platin ve altın elektrotlar üzerinde, gliserolün elektrokimyasal oksidasyon reaksiyon mekanizması ve reaksiyon ürünleri hakkında, literatürde yapılan çalışmalara göz attığımızda, sonuçların belirli bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Buna göre oksidasyon reaksiyonunu toplu olarak aşağıdaki şekilde yazmamız mümkündür:



Palladyum elektrot üzerinde, bazik ortamda yaptığımız çalışmalar ışığında mümkün olabilecek toplu reaksiyon sayfa 100'de verilmiştir. Daha pozitif potansiyellerde reaksiyon ürünü CO₂ olabilir.

Bazık ortamda gliserolün saf palladyum elektrot üzerindeki oksidasyonunun incelenmesinde akım yoğunluğu $1,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ elde edilmiştir. Potansiyel sınırları, tarama hızı, gliserol derişimi ve sodyum hidroksit derişimi gibi parametreler üzerinde çalışılarak, reaksiyon kinetiği belirlenmiştir. Bu incelemelerden, adsorplanan türlerin daha pozitif potansiyellerde parçalanarak elektrot yüzeyini zehirlemekten kurtardığı, adsorplanan hidrojenin gliserol ile etkilesip elektrot yüzeyini zehirlemediği, elektron transferinin reversibl olduğu, şekil 6-2'de verilmiş olan gliserolün bazık ortamdaki elektrooksidasyonuna ait voltamogramında A ve C piklerini oluşturan reaksiyonların adsorpsiyon ve diffüzyon, B pikini oluşturan reaksiyonun ise yalnızca diffüzyon kontrollü olduğu, reaksiyonu belirleyen adımda gliserolün ve sodyum hidroksit derişiminin ve adsorpsiyonunun etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Tüm parametreleri göz önüne alırsak, mekanizma şöyle detaylandırılabilir:



Bu şemaya göre, Pd-[OH] oluşumu, gliserol oksidasyonu için gereklidir. Diğer yandan, Pd-[OH] oluşumundan önce, gliserolün elektrot yüzeyinde adsorplandığı daha önceki parametrelerin incelenmesinde ortaya çıkmıştı.

Akım şiddeti potansiyel eğrilerinin analizi yapıldığında hız belirleyici adımda transfer olan elektron sayısı n ve α da transfer katsayısı olmak üzere ortalama αn 0,5 civarında ve gliserole göre reaksiyon mertebesi 1, NaOH'e göre ise 0,3 bulunmuştur.

Elektrooksidasyon reaksiyonunun hız eşitliği şöyle

formüllendirilebilir:

$$r = k \theta_{OH^-} - [G] \exp (\alpha EF/RT) \quad (9.1)$$

k: hız sabiti

θ_{OH^-} : adsorplanmış OH^- ile elektrot yüzeyinin kaplanma oranı

[G]: gliserol derişimi

α : transfer katsayısı

R: 1,987 cal mol⁻¹K⁻¹

F: 23,066 kcal mol⁻¹

T: 298 K

Yüzey derişimi, bir adsorpsiyon izoterminin kullanımı ile kütlelel derişime bağlanabilir.

$$\frac{\theta_{OH^-}}{1-\Sigma\theta} = K [OH^-] \quad (9.2)$$

$$r = k K [G] [OH^-] [1-\Sigma\theta] \exp [\alpha EF/RT] \quad (9.3)$$

K: adsorpsiyon sabiti

$\Sigma\theta$: yüzeyin tüm adsorplanmış taneciklerle kaplanma oranı

Adatomların varlığı, adsorplanmış taneciklerin yüzeyi kaplama oranını modifiye edecektir. Palladyum-adatom sistemleri üzerindeki çalışmalarda, kurşun ve bizmut adatomlarının katalitik etkiyi bir miktar arttırdığı tespit edilmiş, kadmiyum adatomunun katalitik aktivite üzerinde herhangi bir etki yapmadığı ancak reaksiyonun daha negatif potansiyelden başlamasına neden olduğu belirlenmiştir. Bakır, talyum ve rutenyum adatomları ise palladyum elektroda katalitik aktiviteyi azaltıcı yönde etki etmiştir.

Platin- palladyum alaşım elektrotlar üzerinde yapılan araştırmada, değişik yüzey bileşimlerindeki elektrotlarla çalışılmış, %33 atomik palladyum içeren elektrot ile sinerjik etki sağlanarak 18 mA.cm⁻² akım yoğunluğu elde

edilmiştir.

Bu sinerjik etki, elektrot yüzeyinde belirli bir yüzey bileşimi için uygun adsorpsiyon yerleşim merkezlerinin oluşmasıyla reaksiyon kinetiğinin hızlanması şeklinde açıklanabilir.

Bir diğer açıklama alaşımın elektronik yapısıyla ilgilidir. Alaşım oluşturma durumunda palladyumun d bandı, platinin s elektronlarıyla doldurulabilir, dolayısıyla % 40 atomik palladyum için tümüyle dolmuş olabilir. Bu durum en düşük enerji yoğunluğuna eşdeğer olduğundan, sinerjik etki için öncelikli olduğu düşünülebilir.

Gliserolün su yosunlarından elde edilebilir olması, bunun enerji eldesinde kullanımı açısından ilginç olmakla birlikte, bu çalışma palladyum elektrot üzerindeki elektroksoydasyonun, yakıt pillerinde uygulanmasının yüzey modifikasyonu ya da Pd bazlı alaşımı halinde kullanımıyla daha verimli olacağını ortaya çıkarmıştır.

Çalışmamızda, gliserollü yakıt pillerine katkı sağlayacak bir çok noktaya varılmış ve bunlar tezde açıklanmıştır. Gelecekteki çalışmalara ışık tutacak temeller atılmıştır.

Ancak palladyum ve palladyum bazlı elektrotlar üzerinde oluşan reaksiyonun mekanizması oldukça karmaşıktır. Çalışmanın geleceği ve reaksiyon mekanizmasının tam olarak tanınması açısından, uygulanması gerekli çeşitli yöntemler önerilebilir. Bu yöntemler arasında reaksiyon anında (in-situ) elektrot yüzeyinde oluşan adsorbe ürünlerin elektrospektroskopik yöntemlerle tayin ve elektroliz ürünlerinin tam olarak tanınabilmesi için yüksek kapasiteli bir ayırma yönteminin (HPLC) kullanımını önermek kaçınılmazdır.

Bu yöntemlerle elde edilecek sonuçlar, oksidaasyon reaksiyonunun sadece yakıt pillerindeki uygulamaları açısından değil, aynı zamanda elektroorganik sentezlere de katkı sağlayacaktır.



KAYNAKLAR

- [1]-AMOTZ, A. B. European Seminar, Bio.Solar En. Conv. Syst. Autrich (1977)
- [2]-BAGOTSKY, V.S., VASIL'EV, B. Electrochimica Acta, 12, 1323 (1967)
- [3]-WIECKOWSKI, A., J.Electroanal.Chem. 78, 229 (1977)
- [4]-BIEGLER, T., KOCH, D.F.A., J.Electrochem. Soc., 114, 904 (1967)
- [5]-KOCH, D.F.A., RAND, D.A.J., WOODS, R., J.Electroanal. Chem., 70, 73 (1976)
- [6]-BEDEN, B., BEWICK, A., KUNIMATSU, K., LAMY, C., J.Electroanal. Chem., 121, 343 (1981)
- [7]-CAPON, A., PARSONS, R., J.Electroanal. Chem., 45, 205 (1973)
- [8]-GROMYKO, V.A., VASILEV, B., BAGOTSKY, V.S., Elektrokhimiya, 8, 1238 (1972)
- [9]-BREITER, M.W., Electrochimica Acta, 8, 973 (1963)
- [10]-KOCH, D.F.A., RAND, D.A.J., WOODS, R., J.Electroanal. Chem. 70, 73 (1976)
- [11]-JANSSEN, M.M., MOOLHUYSEN, J., Electrochimica Acta, 21, 861 (1976)
- [12]-VASILEV, B., BAGOTSKY, V.S., OSETROVA, N.V., MIKAILOVA, A.A., J.Electroanal. Chem., 97, 63 (1979)
- [13]-Mc NICOL, B.D., SHORT, R.T., CHAPMAN, A.G., Trans. Faraday Soc., 72, 2735 (1976)
- [14]-SOKOLOVA, E., Electrochimica Acta, 8, 973 (1963)
- [15]-NAKAGAWA, Y., TAKAHASHI, M., J.Electroanal.Chem., 179, 179 (1984)
- [16]-KATAYAMA, A., J.Phys.Chem., 84, 376 (1980)
- [17]-ARAMATA, A., YAMAZAKI, T., KUNIMATSU, K., ENYO, M., J.Phys.Chem. 91, 2309 (1987)

- [18]-IWASITA,T., VIELSTICH,W., J.Electroanal.Chem.,
201, 403 (1986)
- [19]-HANER,A.N., ROSS,P., J.Phys.Chem. 95, 3740 (1991)
- [20]-WEBER,J., VASILEV,B., BAGOTSKY,V.S., Elektrokhimiya,
2, 515 (1966)
- [21]-VIJH,A.K., Can.J.Chem., 49, 78 (1971)
- [22]-HORANYI,G., INZELT,G., Acta Chimica Acad. Sc. Hung.
101(3), 229 (1978)
- [23]-HAUFFE,W., HEITBAUM,J., Electrochim. Acta, 23, 229
(1978),
- [24]-HAUFFE,W., HEITBAUM,J., Ber. Bunsenges Phys. Chem.
82, 487 (1978)
- [25]-HAUFFE,W., HEITBAUM,J., VIELSTICH,W., The Electrochem.
Soc., USA 308, (1977)
- [26]-CNOBLOCH,H., GROPPPEL,D., KOHMLER,H., KUHL,D.,
SIEMSEN,G., Power Sources 7, J. Thompson Ed.,
Academic Press, London 389, (1978)
- [27]-ADZIC,R.R., LEVATA, M.S., Bulletin de la Societe
Chim. Beograd, 47, 83 (1982)
- [28]-KADIRGAN,F., BEDEN,B., LAMY,C., J.Electroanal. Chem.
136, 119 (1982)
- [29]-KADIRGAN, F., BEDEN,B., LAMY,C., J.Electroanal.Chem.
143, 135 (1983)
- [30]-HAUFFE,W., HEITBAUM,J., Electrochimica Acta,
23, 299 (1978)
- [31]-PIERRE,G., ZIADE,A., EL KORDI, M., Electrochim. Acta,
32, 601 (1987)
- [32]-KOKKINIDIS,G., KOUDAKIS,D.J., J. Electroanal. Chem.,
153, 185 (1983)
- [33]-KOKKINIDIS,G., KOUDAKIS,D.J., J.Electroanal.Chem.,
133, 307 (1982)
- [34]-BEDEN,B., KADIRGAN,F., KAHYAOGU,A., LAMY, C.,
J.Electroanal.Chem., 135, 329 (1982)
- [35]-KADIRGAN,F., BEDEN,B., LEGER,J.M., LAMY,C.,
J.Electroanal. Chem., 325, 89 (1981)
- [36]-RAO,K.V., BOY,C.B., Indian J.Chemistry, 24A, 820
(1985)

- [37]-ADZIC, R. R., AVRAMOV-IVIC, M., J. Catalysis 101, 532 (1986)
- [38]-LEUNG, L. W. H., WEAVER, M. J., J. Phys. Chem. 93, 7218 (1989)
- [39]-MARKOVIC, N. M., AVRAMOV-IVIC, M. L., MARINKOVIC, N. S., ADZIC, R. R., J. Electroanal. Chem. 312, 115 (1991)
- [40]-CHRISTENSEN, P. A., HAMNETT, A., J. Electroanal. Chem., 260, 347 (1989)
- [41]-HAHN, F., BEDEN, B., KADIRGAN, F., LAMY, C., J. Electroanal. Chem., 216, 169 (1987)
- [42]-ORTS, J. M., FERNANDEZ-VEGA, A., FELIV, J. M., ALDAZ, A., CLAVIER, J., J. Electroanal. Chem., 290, 119 (1990)
- [43]-KADIRGAN, F., BOUHIER-CHARBONNIER, E., LAMY, C., LEGER, J. M., BEDEN, B., J. Electroanal. Chem., 286, 41 (1990)
- [44]-HAUFFE, W., HEITBAUM, J., VIELSTICK, W., Electroch. Soc. Spring Meeting, Philadelphia 1977, Ext. Abstr. ISI
- [45]-British Patent 1, 051, 614 Chem. Abstr., 66, 81920 (1967)
- [46]-SOKOLOVA, E., Electrochimica Acta, 24, 147 (1979)
- [47]-RAICHEVA, S., SOKOLOVA, E., KALCHEVA, S., VIELSTICH, W., 29th Meeting of the ISE Budapest, 1978, Ext., Abstr. 780
- [48]-BINDER, H., KOHLING, A., KRUPP, H., RICHTER, K., SANSTEDE, G., Adv. in Chem. Ser., 47, 269 (1965)
- [49]-BINDER, H., KOHLING, A., SANSTEDE, G., Adv. in Chem. Ser., 47, 283 (1965)
- [50]-PARKER, V. D., SUNDHOLM, G., SVANHOLM, U., RONLAN, A., HAMMERICH, O., dans Encyc. of Electrochem. Elements, BARD, A. J., (Ed.) Org. Section, Chap. XI/2, 1979, p. 181
- [51]-KAHYAOGLU, A., BEDEN, B., LAMY, C., Electrochimica Acta, 29, 1489 (1984)
- [52]-AVRAMOV-IVIC, M. L., LEGER, J. M., LAMY, C., JOVIC, V. D., PETROVIC, S. D., J. Electroanal. Chem., 308, 309 (1991)
- [53]-ENEA, O., ANGO, J. P., Electrochimica Acta, 34, 391 (1989)
- [54]-LINDEN, D., Handbook of Batteries and Fuel Cells, McGraw Hill Publishing Company, New York, 1984

- [55]-BARD, A. J., FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley Sons, New York, 20 (1967)
- [56]-VETTER, K. J., *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York 1967
- [57]-DELAHAY, P., *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley Interscience, New York (1965)
- [58]-BOCKRIS, J. O' M., REDDY, A. K. N., *Modern Electrochemistry* Vol. 2, Plenum Press, New York (1972)
- [59]-BOCKRIS, J. O' M., SRINIVASAN, S., *Fuel Cells, Their Electrochemistry*, Mc Graw Hill, New York (1969)
- [60]-BARD, A. J., FAULKNER, L. R., *Electrochemical Methods*, Wiley, New York (1980)
- [61]-DELAHAY, P., *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York 1954
- [62]-PIEKARSKI, S., ADAMS, R., *Techniques of Chemistry*, WIESSBERGER, A., (Ed.) Vol. I, *Physical Methods of Chemistry Part II A, Electrochemical Methods*, Wiley Interscience, chap. VII, 1970
- [63]-NICHOLSON, R. S., SHIN, I., *Anal. Chem.*, 36, 706 (1964)
- [64]-CAPON, A., PARSONS, R., *J. Electroanal. Chem.*, 44, 239 (1973)
- [65]-CAPON, A., PARSONS, R., *J. Electroanal. Chem.*, 45, 205 (1973)
- [65]-LAM, Y. L., CRIADO, J., BOUDART, M., *Nouveau Journal de Chimie*, 1, 461 (1977)
- [67]-DELAHAY, P., *Double Layer and Electrode Kinetics*, Wiley Interscience, New York (1965)
- [68]-GILEADI, E., *Electrosorption*, Plenum Press, New York (1967)
- [69]-DAMASKIN, B. B., PETRII, O. A., BATRAKOV, V. V., *Adsorption of Organic Compounds on Electrodes*, Plenum Press, New York (1971)
- [70]-CLAVILIER, J., N'GUYEN VAN HUONG, C., *J. Electroanal. Chem.*, 80, 101 (1977)
- [71]-WATANABE, M., MOTOO, S., *J. Electroanal. Chem.*, 60, 259 (1975)
- [72]-WATANABE, M., MOTOO, S., *J. Electroanal. Chem.*, 60, 267 (1975)

- [73]-RAND, D. A. J., WOODS, R., Proc. of the R. A. C. I.,
41(2), 43 (1974)
- [74]-RAND, D. A. J., WOODS, R., J. Electroanal. Chem., 30, 57
(1972)
- [75]-JABLONSKI, A., OVERBURY, S. H., SOMORJAI, G. A., Surface
Science, 65, 578 (1977)
- [76]-ELEY, B. D., MOORE, P. B., J. Chem. Soc. Faraday 1,
76, 1388 (1980)
- [77]-KOLB, D. M., Advances in Electrochemistry and
Electrochemical Engineering, GERISHER, M., TOBIAS,
C. W., Ed. Vol. II, J. Wiley, New York 27, 125 (1978)
- [78]-ADZIC, R. R., Isr. J. Chem., 19, 166 (1979)
- [79]-GERISHER, H., KOLB, D. M., SASS, J. K., Adv. Phys.,
27, 437 (1978)
- [80]-Encyclopaedia Universalis France, editee a Paris
Avril 1979, vol. 15, p. 251

ÖZGEÇMİŞ

1959 yılında Sivas'ta doğdu. 1976 yılında İstanbul Mehmet Beyazıt Lisesi'nden mezun oldu. 1976-1978 yılları arasında Gazetecilik ve Halkla İlişkiler Yüksek Okulu'na devam etti. 1978 yılında İTÜ Kimya Metalurji Fakültesine girdi. Buradan mezun olduktan sonra 1984'de Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Hala bu görevine devam etmektedir.

