

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Gülfeza KARDAŞ

87 988

Anodik Ve Katodik Tepkimeler
İçin Elektrokatalitik Yüzeyli
Elektrot Seçimi

YAYIN KURULU

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 1999

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANODİK VE KATODİK TEPKİMELER
İÇİN ELEKTROKATALİTİK YÜZEYLİ
ELEKTROT SEÇİMİ

GÜLFEZA KARDAŞ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 14/06/1999 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oy Birliği/Çokluğu İle Kabul Edilmiştir.

İmza
Doç.Dr.Birgül YAZICI
DANIŞMAN

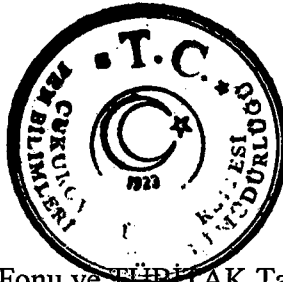
İmza
Prof.Dr.Mehmet ERBİL
ÜYE

İmza
Prof.Dr.Atilla YILDIZ
ÜYE

İmza
Prof.Dr.Oktay ERBATUR
ÜYE

İmza
Yrd.Doç.Dr.İlyas DEHRİ
ÜYE

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No: 545



Prof. Dr. Melih BORAL
Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

Bu çalışma Ç.Ü.Araştırma Fonu ve TÜBİTAK Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FBE.96.128 Proje No:TBAG-1513

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Elektrokimyasal Tepkimeler.....	2
1.1.1. Elektrot Yüzeyine Adsorpsiyon.....	3
1.1.2. Elektrokataliz.....	7
1.1.3. Elektrodun Türü (Fermi Dinamiği)	8
1.1.4. Ortam Bileşimi.....	10
1.1.5. Sıcaklık.....	10
1.1.6. Ortam pH sı.....	11
1.2. Elektrooksidasyon.....	13
1.3. Elektroredüksiyon (Hidrojen).....	16
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
2.1. Elektrooksidasyon Konusunda Yapılmış Çalışmalar.....	21
2.2. Hidrojen Konusunda Yapılmış Çalışmalar.....	29
3. MATERYAL VE METOD.....	36
3.1. Materyal.....	36
3.2. Metod.....	36
3.2.1. Yöntemler.....	37
3.2.1.1. Akım-Potansiyel Eğrileri (Siklik Voltamogramlar/SV).....	37
3.2.1.2. Elektroliz Yöntemi.....	40
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	45
4.1. Siklik Voltamogramlar (Akım-Potansiyel Eğrileri).....	45
4.1.1.a. Platin Elektrotla Sülfatlı ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulgular.....	45

4.1.1.b. Platin Elektrotla Sülfatlı ve Alkollü Ortamlarda	
Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi.....	51
4.1.2.a. Platin Elektrotla Klorürlü ve Alkollü Ortamlarda	
Elde Edilen Bulgular.....	54
4.1.2.b. Platin Elektrotla Klorürlü ve Alkollü Ortamlarda	
Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi.....	60
4.1.3.a. Nikel Elektrotla Klorürlü ve Alkollü Ortamlarda	
Elde Edilen Bulgular.....	62
4.1.3.b. Nikel Elektrotla Klorürlü ve Alkollü Ortamlarda	
Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi.....	68
4.1.4.a. Kurşun Elektrotla Sülfatlı ve Alkollü Ortamlarda	
Elde Edilen Bulgular.....	72
4.1.4.b. Kurşun Elektrotla Sülfatlı ve Alkollü Ortamlarda	
Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi.....	79
4.2. Hidrojen Verimleri (Elektroliz Yöntemi).....	82
4.2.1. Sülfatlı ve Alkollü Ortamlardaki Deneysel Bulgular.....	82
4.2.1.a. Platin Katot.....	82
4.2.1.b. Nikel Katot.....	91
4.2.1.c. Kurşun Katot.....	99
4.2.2. Sülfatlı ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi..	110
4.2.1. Klorürlü ve Alkollü Ortamlardaki Deneysel Bulgular.....	117
4.2.1.a. Platin Katot.....	117
4.2.1.b. Nikel Katot.....	136
4.2.1.c. Kurşun Katot.....	145
4.2.2. Klorürlü ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi.	154
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	160
KAYNAKLAR.....	163
ÖZGEÇMİŞ.....	173

ÖZ

DOKTORA TEZİ

ANODİK VE KATODİK TEPKİMELER İÇİN ELEKTROKATALİTİK YÜZEYLİ ELEKTROT SEÇİMİ

GÜLFEZA KARDAŞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Doç.Dr. Birgül YAZICI

Yıl: 1999 Sayfa: 173

Jüri : Prof.Dr.Mehmet ERBİL

: Prof.Dr.Attila YILDIZ

: Prof.Dr.Oktay ERBATUR

: Yrd.Doç.Dr.İlyas DEHRİ

Bu çalışmada, platin, nikel ve kurşunun 0,01M NaCl ve 0,01M Na₂SO₄ çözeltileri ile bu çözeltilere değişik alkollerden ekleyerek oluşturulan ortamlardaki (0,01M NaCl + 1M alkol) elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Her ortam için pH:3,5,7 ve 8 de çalışılarak, elektrokimyasal davranışların pH'a bağıllığı da araştırılmıştır. Bu amaçla, üç elektrot tekniği uygulanmış, çalışma elektrodu olarak Pt, Ni ya da Pb, karşı elektrot Pt'in kullanıldığı sistemle siklik voltamogramlar elde edilmiştir. Potansiyeller doygun kalomel elektroda karşı ölçülmüştür. Aynı elektrotların katodik davranışlarını belirlemek üzere ise basit elektroliz sisteminden yararlanılmış, anot olarak Pt, katot olarak söz konusu metaller (Pt, Ni, Pb) kullanılmıştır. Değişik pH (3, 5, 7, 8) ve sıcaklıklarda (25, 50, 75°C) uygulanan belirli potansiyellerde (5, 10, 15, 20V) oluşan hidrojen gazının miktarı zamana karşı ölçülerek, sistemin hidrojen gazı oluşturma verimliliği hesaplanmıştır.

Çalışılan ortamlarda ve çalışma koşullarında elde edilen bulgulara göre, alkollerin elektrooksidasyonunda en çok katalitik etkiye sahip metalin Pt ve Pb olduğu saptanmıştır. Bu metallerin, 0,01M Na₂SO₄ içinde yüzeylerinde oluşan oksitler nedeniyle etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Hidrojen eldesinde ise Ni'in, katodik hidrojen oluşumunu en iyi katalizlediği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Hidrojen, elektrooksidasyon, katalitik etki

ABSTRACT

PhD THESIS

ELEKCTRODE SELECTION HAVING ELECTROCATALYTIC SURFACE FOR ANODIC AND CATHODIC REACTIONS

GÜLFEZA KARDAŞ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
CHEMISTRY DEPARTMENT

ADVISER : Doç. Dr. Birgül YAZICI
Year: 1999 Page: 173
Jüri : Prof.Dr.Mehmet ERBİL
: Prof.Dr.Attila YILDIZ
: Prof.Dr.Oktay ERBATUR
: Doç.Dr.Halime PAKSOY

In this work, the electrochemical behaviour of Pt, Ni and Pb has been investigated in the solutions of 0,01M NaCl and 0,01M Na₂SO₄ with/and without addition of different alcohol (methyl, ethyl and propyl). For all solutions, at pH: 3, 5, 7 and 8 was worked and the pH dependence was also obtained. For this purpose, three electrode thecnic has been applied. It has been drown cyclic voltamograms by the working electrodes of Pt, Ni or Pb seperately for every experiment. Pt and SCE were used as auxilary and reference electrode respectively. To obtain the cathodic behaviour of the same electrode (Pt, Ni, Pb), simple electrolysis system has been used. Anot was Pt, and cathode were the metals of Pt, Ni and Pb. Different potential (5, 10, 15, 20V) has been applied to the system at different pH (3, 5, 7, 8) and different temperature (25, 50, 75°C), the hydrogen gas volume measured evaluated from the cathode and the gain persentage of hydrogen gas has been calculated.

In working environment and conditions, the obtained results show that Pt and Pb show the most catalytic effect among the worked metal on electrooxidation of the alcohol. This effect depend on their oxides formed on the surface. For hydrogen production, Ni is the best catalytic effective metal in all which are under examined.

Key Words: Hydrogen, electrooxidation, catalytic effect

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince bana yardımcı olan, sürekli ilgilenip bilgi aktarımı ve yönlendirmede bulunan çok değerli danışmanım, Sayın Hocam Doç. Dr. Birgül YAZICI'ya ve Sayın Hocam Prof. Dr. Mehmet ERBİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarımda benden desteğini esirgemeyen eşim Suat Kardaş'a, babam Cemal Tatlı'ya ve aileme teşekkür ederim. Çalışmalarımda yardımcı olan Gülşen Arslan'a, Tunç Tüken'e, Özlem Keten'e ve tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu çalışmanın yapılmasına katkıda bulunan TÜBİTAK'a ve Ç.Ü. Fen Bilimleri Araştırma Fonu'na teşekkür ederim.



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırması.....	8
Çizelge 1.2.Bazı tipik tepkimeler.....	14
Çizelge 3.1.Elektrolit çözeltileri.....	40
Çizelge 4.1.PtO ve PtO ₂ nin oluşum potansiyelleri.....	52
Çizelge 4.2.Kurşun oksitlerin oluşma potansiyelleri.....	79
Çizelge 4.3.0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M alkol (metil, etil ve propil alkol) bulunan ortamlarda elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımları.....	81
Çizelge 4.4.Değişik sıcaklıktaki e° _A nın pH ile değişimi.....	110
Çizelge 4.5.Değişik sıcaklıktaki Ea.g. nin pH ile değişimi.....	154

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.Bir civa elektrot üzerinde bütanolün deneysel adsorpsiyon eğrisi.....	6
Şekil 1.2.Volkan eğrisi.....	9
Şekil 1.3.Etilenin değişik metallerle oksidasyonu sırasındaki akım yoğunluğunun Ls ile değişimi.....	9
Şekil 1.4.Platin-su sisteminin 25°C de potansiyel-pH denge diyagramı.....	11
Şekil 1.5.Nikel-su sisteminin 25°C de potansiyel-pH denge diyagramı.....	12
Şekil 1.6.Kurşun-su sisteminin 25°C de potansiyel-pH denge diyagramı.....	13
Şekil 3.1.Deney düzeneği.	38
Şekil 3.2.0,5M H ₂ SO ₄ çözeltisinde Pt elektrotla 50mV/s tarama hızıyla elde edilen siklik voltamogram.....	39
Şekil 3.3.Elektroliz deney düzeneği.....	41
Şekil 3.4.Değişik sıcaklıklardaki buhar basınçları a)su, b)metil alkol, c)etil alkol, d)propil alkol.....	42
Şekil 3.5.Elektroliz hücrelerinin ayrıldığı deney düzeneği.....	44
Şekil 4.1.0,01M Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	46
Şekil 4.2.0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M metil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	48
Şekil 4.3.0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M etil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	49
Şekil 4.4.0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M propil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	50
Şekil 4.5.0,01M NaCl çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	55
Şekil 4.6.0,01M NaCl + 1M metil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	57
Şekil 4.7.0,01M NaCl + 1M etil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	58

Şekil 4.8. 0,01M NaCl + 1M propil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	59
Şekil 4.9. 0,01M NaCl çözeltisindeki nikelin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	63
Şekil 4.10. 0,01M NaCl + 1M metil alkol çözeltisindeki nikelin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	64
Şekil 4.11. 0,01M NaCl + 1M etil alkol çözeltisindeki nikelin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	66
Şekil 4.12. 0,01M NaCl + 1M propil alkol çözeltisindeki nikelin akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	67
Şekil 4.13. 1M NaOH çözeltisinde Ni elektrotla 50mV/s tarama hızıyla elde edilen siklik voltamogram.....	69
Şekil 4.14. 0,01M Na ₂ SO ₄ çözeltisindeki kurşunun akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	73
Şekil 4.15. 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M metil alkol çözeltisindeki kurşunun akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	74
Şekil 4.16. 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M etil alkol çözeltisindeki kurşunun akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	77
Şekil 4.17. 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M propil alkol çözeltisindeki kurşunun akım-potansiyel eğrileri (a; pH=3, b; pH=5, c; pH=7, d; pH=8).....	78
Şekil 4.18. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 5Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	83
Şekil 4.19. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 5Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	84
Şekil 4.20. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 5Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	86

Şekil 4.21. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 10Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	87
Şekil 4.22. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 10Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	89
Şekil 4.23. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 10Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	90
Şekil 4.24. Pt-Ni elektrot çiftiyle 25°C de 5Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	92
Şekil 4.25. Pt-Ni elektrot çiftiyle 50°C de 5Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	94
Şekil 4.26. Pt-Ni elektrot çiftiyle 75°C de 5Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	95
Şekil 4.27. Pt-Ni elektrot çiftiyle 25°C de 10Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	97
Şekil 4.28. Pt-Ni elektrot çiftiyle 50°C de 10Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	98
Şekil 4.29. Pt-Ni elektrot çiftiyle 75°C de 10Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	100
Şekil 4.30. Pt-Pb elektrot çiftiyle 25°C de 5Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	101

Şekil 4.31. Pt-Pb elektrot çiftiyle 50°C de 5Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	103
Şekil 4.32. Pt-Pb elektrot çiftiyle 75°C de 5Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	104
Şekil 4.33. Pt-Pb elektrot çiftiyle 25°C de 10Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	106
Şekil 4.34. Pt-Pb elektrot çiftiyle 50°C de 10Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	107
Şekil 4.35. Pt-Pb elektrot çiftiyle 75°C de 10Volt potansiyelde 0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	109
Şekil 4.36. Alkollü ve alkolsüz 0,01M Na ₂ SO ₄ elektrolitinde Pt-Ni elektrotlarla 10V luk potansiyelde a)Anottaki pH ın zamanla değişimi b)Hücre akımının zamanla değişimi.....	114
Şekil 4.37. Alkollü ve alkolsüz 0,01M Na ₂ SO ₄ elektrolitinde Pt-Pt elektrotlarla 10V luk potansiyelde a)Anottaki pH ın zamanla değişimi b)Hücre akımının zamanla değişimi.....	115
Şekil 4.38. Alkollü ve alkolsüz 0,01M Na ₂ SO ₄ elektrolitinde Pt-Pb elektrotlarla 10V luk potansiyelde a)Anottaki pH ın zamanla değişimi b)Hücre akımının zamanla değişimi.....	116
Şekil 4.39. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 5Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	118
Şekil 4.40. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 5Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	120

Şekil 4.41. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 5Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	121
Şekil 4.42. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 10Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	123
Şekil 4.43. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 10Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	124
Şekil 4.44. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 10Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	126
Şekil 4.45. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 15Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	127
Şekil 4.46. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 15Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	129
Şekil 4.47. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 15Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	131
Şekil 4.48. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 20Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	132
Şekil 4.49. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 20Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	134
Şekil 4.50. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 20Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	135

Şekil 4.51. Pt-Ni elektrot çiftiyle 25°C de 5Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	137
Şekil 4.52. Pt-Ni elektrot çiftiyle 50°C de 5Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	138
Şekil 4.53. Pt-Ni elektrot çiftiyle 75°C de 5Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	140
Şekil 4.54. Pt-Ni elektrot çiftiyle 25°C de 10Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	141
Şekil 4.55. Pt-Ni elektrot çiftiyle 50°C de 10Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	143
Şekil 4.56. Pt-Ni elektrot çiftiyle 75°C de 10Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	144
Şekil 4.57. Pt-Pb elektrot çiftiyle 25°C de 5Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	146
Şekil 4.58. Pt-Pb elektrot çiftiyle 50°C de 5Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	147
Şekil 4.59. Pt-Pb elektrot çiftiyle 75°C de 5Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	149
Şekil 4.60. Pt-Pb elektrot çiftiyle 25°C de 10Volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	150

Şekil 4.61. Pt-Pb elektrot çiftiyle 50°C de 10V volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	152
Şekil 4.62. Pt-Pb elektrot çiftiyle 75°C de 10V volt potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi.....	153
Şekil 4.63. Alkollü ve alkolsüz 0,01M NaCl elektrolitinde Pt-Ni elektrotlarla 10V luk potansiyelde a)Anottaki pH ın zamanla değişimi b)Hücre akımının zamanla değişimi.....	157
Şekil 4.64. Alkollü ve alkolsüz 0,01M NaCl elektrolitinde Pt-Pt elektrotlarla 10V luk potansiyelde a)Anottaki pH ın zamanla değişimi b)Hücre akımının zamanla değişimi.....	158
Şekil 4.65. Alkollü ve alkolsüz 0,01M NaCl elektrolitinde Pt-Pb elektrotlarla 10V luk potansiyelde a)Anottaki pH ın zamanla değişimi b)Hücre akımının zamanla değişimi.....	159

1.GİRİŞ

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrot-elektrolit ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu sistemlerde anotta gerçekleşen olaylara elektrooksidasyon ve katotta gerçekleşen olaylara ise elektroredüksiyon adı verilmektedir. Anodik ve katodik olayların gerçekleşebilmesi için çözelti-metal ara yüzeyinde iyon ya da moleküllerin elektrot yüzeyine adsorblanması ve bunların elektrokimyasal tepkimeye girmesi, elektrot metalinin özelliği, ortam koşulları, sıcaklık, pH vb. etkenlere bağlı olmaktadır.

Organik moleküllerin elektrooksidasyonunda elektrot metalinin katalitik etkisi önemlidir. Organik maddeler elektrooksidasyonla parçalanarak ortamdan uzaklaştırılabilirler ya da bir başka organik maddeye dönüşebilmektedir. Elektrooksidasyonda organik moleküller elektrot yüzeyine adsorblanır ve elektron transferinin gerçekleşmesi ile başka ürünlere dönüşebilmektedir. Ürünler son basamak olan H_2O ve CO_2 olabileceği gibi ara kademelerde oluşan değişik ürünler ya da radikaller de olabilir. Bu durumda oluşan ara ürünler elektrooksidasyonu sürdürebilir ya da kararlı ürünlerin oluşmasıyla sonlanabilir.

Evsel ve endüstriyel atıklar arıtılmadan su kaynaklarına (göl, deniz, nehir vb.) verilmektedir. Su kaynaklarının niteliklerini bozan atıkların başında organik maddeler gelmektedir. Bu maddelerin elektrooksidasyon ile parçalanma koşullarının belirlenmesi önemlidir. Günümüzde küçük moleküllü organik maddelerin elektrooksidasyon koşullarının belirlenmesi, büyük moleküller için bir model oluşturması olasıdır.

Katotta meydana gelen katodik olayların en önemlilerinden biri H^+ iyonunun hidrojen gazı oluşturmak üzere indirgenmesidir. Bu olay çok basit görünmekte ise de, gerçekte olay oldukça karmaşık yol izler. Bu konu üzerine pek çok araştırma yapılmıştır. Bu olayın mekanizması hakkındaki bilgiler diğer elektrot olaylarının açıklanması için de bir model oluşturur. Hidrojen gazı oluşumunda platinlenmiş platin dışında diğer metal elektrotların hepsi az veya çok aşırı gerilim gerektirmektedir. Bu aşırı gerilim çeşitli etkenlere bağlı olarak değişmektedir. Aşırı

gerilim iyonların elektroda hareketi, iyonların yüklerini vermeleri, moleküllerin oluşması aşamalarından birinde veya birkaçında gerçekleşebilmektedir.

Hidrojen, ana bileşiği ve yanma ürünü su olan ve mevcut fosil yakıt enerji sistemlerinin üzerine kurulabildiğinden fosil yakıtların sistemini değiştiren en iyi enerji kaynağı olarak önerilmektedir. Su ise enerji kaynakları bakımından fakir ve zengin tüm ülkelerde yaklaşık aynı oranda mevcut olduğundan, sudan elde edilen hidrojene geleceğin en önemli enerji kaynağı olarak bakılmaktadır. Hidrojen temiz bir enerji olup, tüm yakıtların birim kütesine düşen en yüksek enerji değerine sahiptir. Hidrojen bünyesindeki yüksek enerji hidrojen ekonomisini artırdığından ve hidrojen eldesi için de enerjiye ihtiyaç olduğundan yaygın bir şekilde ekonomik eldesi araştırılmaktadır.

Hızla oluşan çevre kirliliği ve ekolojik yapının bozulması bilimsel çalışmaları temiz enerji kaynaklarına ve doğanın temizlenmesine yöneltmiştir. Bu çalışmada;

1. Katodik potansiyelde oluşan ve geleceğin en temiz enerji kaynağı olan H_2 eldesi,

2. Anodik potansiyelde organik moleküllerin elektrooksidasyon işlemiyle parçalanması olmak üzere iki amaca yönelik en verimli ortam koşullarının (elektrot, elektrolit, pH ve sıcaklık) belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu çalışma sonucunda hidrojen gaz verimi ve organik moleküllerin parçalanma hızını artıran en verimli elektrot, elektrolit, pH ve sıcaklık saptanacaktır. Bu çalışma sonucunda uygun ortam ve katalitik etkili elektrot metalinin seçilmesi ve yüksek verimli dönüşüm koşullarının saptanması halinde enerji üretimi ile arıtma teknolojisine büyük katkı sağlanmış olacaktır.

1.1.Elektrokimyasal Tepkimeler

Elektrokimyasal tepkimeler elektrot-çözelti ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle de ara yüzeyde gerçekleşen olaylarda metalin özellikleri ve hemen dolayını etkileyen etkenler önemlidir. Bu etkenler aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

1- Elektrot yüzeyine adsorpsiyon

2- Elektrokataliz

- 3- Elektrodun türü (Fermi dinamiği)
- 4- Elektrot potansiyeli
- 5- Ortamın bileşimi
- 6- Ortamın pH'sı vb.

1.1.1.Elektrot yüzeyine adsorpsiyon

Adsorpsiyon, katı veya sıvıların sınır yüzeyinde değmekte oldukları gazları ya da çözülmüş maddeleri tutması olayına denir. Organik maddelerin elektrokimyasal oksidasyonlarında elektrot yüzeyine adsorpsiyonu belirlemek önemli bir basamaktır.

Organik molekülün adsorpsiyonu için şematik bir eşitlik aşağıdaki şekilde yazılabilir (Bockris, 1970);



Bu eşitlikte, elektrottaki n su molekülü bir organik molekülle yer değiştirmektedir.

Kütle etkisi yasasından yararlanarak aşağıdaki eşitlik yazılabilir;

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} c_{\text{org}} (1 - \theta_{\text{org}}) ; r_{\text{des}} = k_{\text{des}} c_{\text{su}} \theta_{\text{org}} \quad 1.2$$

Bu eşitlikteki k_{ads} : adsorpsiyon hız sabiti, k_{des} : desorpsiyon hız sabiti ve θ_{org} , elektrot yüzeyinin organik molekül tarafından kapatılan kesridir. c_{org} ve c_{su} sırasıyla organik madde ve su moleküllerinin çözeltili derinliklerindeki derişimleridir.

Dengede;

$$k_{\text{ads}} c_{\text{org}} (1 - \theta_{\text{org}}) = k_{\text{des}} c_{\text{su}} \theta_{\text{org}} \quad 1.3$$

$$\theta_{\text{org}} / (1 - \theta_{\text{org}}) = c_{\text{org}} \cdot k_{\text{ads}} / k_{\text{des}} \cdot c_{\text{su}} \quad 1.4$$

K denge sabiti Arrhenius denklemine göre aşağıdaki şekilde verilir;

$$k_{\text{ads}} / k_{\text{des}} = K = e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad 1.5$$

$$\theta_{\text{org}} / (1 - \theta_{\text{org}}) = c_{\text{org}} / c_{\text{su}} e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad 1.6$$

ΔG° adsorpsiyon reaksiyonunun toplam standart serbest entalpi değişimini göstermektedir. Standart serbest entalpi değişimi aşağıdaki şekilde verilmektedir;

$$\Delta G^\circ = (G^\circ_{\text{org}})_{\text{elektrot}} + n \langle (G^\circ_{\text{su}})_{\text{çözeltili}} \rangle - (G^\circ_{\text{org}})_{\text{çözeltili}} - n \langle (G^\circ_{\text{su}})_{\text{elektrot}} \rangle \quad 1.7$$

Burada; $\langle (G^{\circ}_{su})_{\text{çözültü}} \rangle$ ve $\langle (G^{\circ}_{su})_{\text{elektrot}} \rangle$ elektrot üzerindeki ve çözeltideki suyun ortalama standart serbest enerjileridir. Bu şekilde suyun ve organik maddenin adsorpsiyonu için ortalama standart serbest enerji değişimleri oluşturulabilir. Buna göre, bağıntı aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{\text{org}} - \langle \Delta G^{\circ}_{su} \rangle \quad 1.8$$

$$\theta_{\text{org}} / 1 - \theta_{\text{org}} = c_{\text{org}} / c_{\text{su}} \exp (- \Delta G^{\circ}_{\text{org}} - \langle \Delta G^{\circ}_{su} \rangle / RT) \quad 1.9$$

Bu yaklaşım ya apolar moleküller düşünüldüğünde ya da diğer adsorplanmış moleküllerin polar grupları ile etkileşmeyen ve çift tabaka alanının dışına çıkan polar gruplu nötral moleküller için düşünülmektedir.

Adsorpsiyonu belirleyen kuvvetler;

- 1- Elektrot-İyon
- 2- Elektrot-Su
- 3- İyon-Su

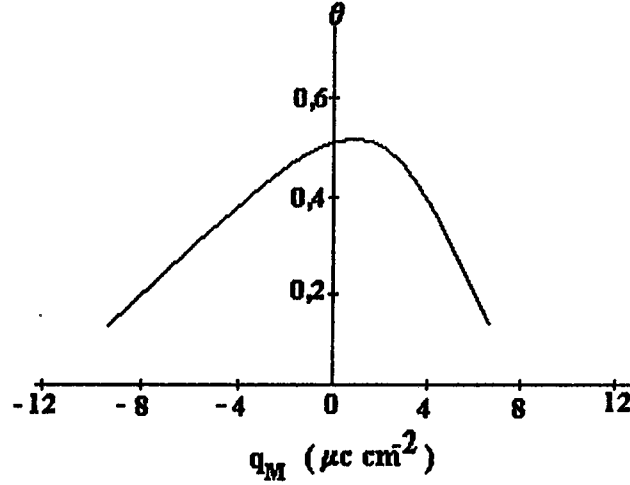
etkileşimleridir. Elektrodu sonsuz büyüklükte bir iyon olarak düşünürsek; çözücü molekülleri ile sarılmış iyonlar yüklü elektrot yüzeyine gelerek solvasyon kılıfından ayrılıp yüzeye adsorbe olurlar. İyon-elektrot etkileşiminden dolayı organik maddelerin adsorpsiyonu minimum olmaktadır. Yine aynı şekilde su molekülleri elektrodun yüküne göre, elektrot yüzeyine oksijen ya da hidrojen tarafından yönlendirilerek adsorplanırlar. Sıfır yük potansiyelinde iyon-elektrot ve elektrot-su etkileşimleri olmazken, yüksüz organik moleküller elektrot yüzeyinde maksimum adsorpsiyon gösterirler.

Alifatik organik moleküller ortamda olduğunda, elektrotta oldukça küçük bazı kimyasal etkileşimler vardır. Başlıca dağılma (dispersiyon) kuvvetleri ve çok az indüklenmiş dipol momentleridir. Burada organik su etkileşimleri ihmal edilebilir. Böylece adsorpsiyon organik moleküllerle su moleküllerinin yer değiştirmesi

şeklinde gerçekleşir. Su molekülleri ile organik moleküllerin etkileşimleri göz ardı edilebilir ve elektrot olayı tek başına üstlenir. Organik moleküllerin adsorpsiyonu elektrodun yüküne bağlı olarak değişmektedir.

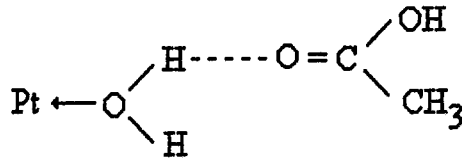
Elektrot fazla miktarda elektronla yüklendiğinde yani elektrot yükü son derece negatif olduğunda hemen hemen bütün su molekülleri hidrojen tarafından elektrot yüzeyine sıralanarak sıkıca tutunurlar. Bu şartlar altında çok az organik madde yüzeye adsorplanabilir. Su molekülleri yüzeye sıkıca tutunduğundan ve kolaylıkla yüzeyden ayrılmadığından dolayı alifatik organik maddeler elektrot yüzeyinde çok az da olsa etkileşirler ve elektrot yüzeyinden tamamen ayrılmazlar. Böylece elektrot yüzeyindeki pek çok pozitif yüklü moleküller ve organik maddeler yüzeyden ayrılır ve θ_{org} küçülür. Elektrot yükü daha negatif olduğunda su moleküllerinin kesrinde bir artış olduğundan elektrotta hidrojen tarafından temas edeceğinden, oksijen tarafından yönlenmiş su molekülleri ile yer değiştirir.

Su molekülleri, hidrojen tarafından yönlenmiş pozisyonundan oksijen tarafından yönlenmiş pozisyonuna dönme eğiliminde olmaktadır. Elektrot tabakasına adsorplanmış su moleküllerinin çekiminin net enerjisi, elektrot yüküne bağlı yön değiştiren yukarı ve aşağı konumundaki sıralanmış çok miktardaki moleküllere bağlıdır. Böylece elektrot yükü daha yüksek bir negatif bölgeden, yüksüz bölgeye azalırken, net su-elektrot etkileşim enerjisi azalmaktadır. Su molekülleri çok kolay bir şekilde desorbe olurken, organik adsorpsiyon kolaylıkla gerçekleşir. Bu yaklaşım için su molekülleri sıfır yük potansiyelinde (pzc) çok hafif bir şekilde tutunur ve böylece organik moleküller bu potansiyelde elektrot tarafından oldukça sıkı bir şekilde tutunacaklardır. Maksimum organik adsorpsiyon sıfır yük potansiyelinde olmalıdır. Sıfır yük potansiyelinin pozitif yönünde olursa, yani elektrot pozitif yükle yüklendiğinde su dipolleri elektrotta oksijen tarafından yönlenme eğiliminde olmaktadır.



Şekil 1.1. Bir civa elektrot üzerinde bütanolün deneysel adsorpsiyon eğrisi

Elektrot üzerindeki pozitif yükün artmasıyla yönlendirme miktarı artar ve yüzeydeki su moleküllerinin net çekimi artarak güçlenir ve böylece organik adsorpsiyon azalmaktadır. Yaklaşık sıfır yük potansiyelinde durumun simetrik olduğu dikkate alınırsa, elektrot yükü son derece pozitif olduğu zaman bütün organik moleküller sıkı bir şekilde adsorplanmış su molekülleri ile yer değiştirir. Adsorplanmış organik moleküller pzc'de(sıfır yük potansiyeli) maksimum olmaktadır. Şekil 1.1 de görüldüğü gibi sıfır yük potansiyeline yakın bölgede maksimum organik adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Örneğin platin elektrotta pzc'nin ($\sim 0,2V$) pozitif kısmında asetik asit adsorpsiyonu yüzeye sıralanmış su moleküllerine hidrojen bağları ile bağlanarak gerçekleştiği ileri sürülmektedir(Wieckowski ve ark., 1981).



1.10

Hidrojen bağlarının gücü, suyun hidrojen atomlarının pozitif yükünün artması ile artmaktadır. Asetik asitin maksimum adsorpsiyonunun 0,6 V dolayında gerçekleştiği belirtilmektedir.

1.1.2. Elektrokataliz

Kimyasal bir tepkimenin hızını, tepkimede harcanmaksızın arttıran maddelere katalizör denir. Katalizörün fiziksel hali değişse de kimyasal yapısında hiç bir değişiklik olmaz. Elektrokimyasal tepkimelerde bu rolü elektrot üstlenir. Bir çözünmeye uğramıyor ya da üzerinde bir birikme olmuyor ise tepkime sonunda elektrotta bir değişme söz konusu değildir. Böylece bir elektrot yük transfer reaksiyonlarında katalizördür, buna yük transfer katalizörü ya da elektrokatalizör adı verilmektedir.

Sabit bir aşırı gerilimde (η) tepkime, bir elektrot üzerinde tepkime, diğer bir elektrota göre daha hızlı gerçekleşiyorsa, bu elektrot diğer elektrota göre daha elektrokatalitik demektir. Görünür akım yoğunluğu i 'yi sabit tutmak koşulu ile katalitik etkinlik aşırı gerilim (η) cinsinden karşılaştırılabilir. Bazen de denge akım yoğunluğu i_0 ($\eta = 0$ iken tepkime hızı) kıyaslanabilir. Ancak bu uygulama tepkime mekanizmasının her elektrot üzerinde aynı olması durumunda geçerlidir. Kısacası i 'nin ve E 'nin de logi ile değişimi elektrokatalitik etkinliğinin anlaşılması açısından son derece önemlidir. Bazı elektrotlar, denge akımına (i_0) göre iyi bir elektrokatalizör olmaması beklenirken, Tafel değerleri, b , çok küçükse düşük aşırı gerilimlerde gayet iyi elektrokatalitik etkinlik gösterebilirler.

Bir elektrokatalizörü karakterize etmek için en iyi parametre onun zaman ile olan kararlılığıdır. Bir elektrokatalizörün orta aşırı gerilimlerde uzun süre çalışması düşük aşırı gerilimlerde kısa süre çalışmasına tercih edilmektedir.

Elektrokimyasal reaksiyon hızının bağlı olduğu parametrelerden potansiyel, reaksiyon hızında büyük bir etkinlik kullanımına izin vermektedir. Arayüzeyde potansiyel farkının değişimiyle bazı katalizörler reaksiyon hızını 10 kereden daha fazla değiştirebilmektedir. Bir kimyasal reaksiyon hızında aynı değişim yoktur. Elektrokimyasal ve kimyasal kataliz karakteristikleri Çizelge 1.1 de verilmektedir (Bockris,1970).

Çizelge 1.1. Kimyasal ve elektrokatalizlerin karakteristiklerinin ve hız eşitliklerinin karşılaştırılması

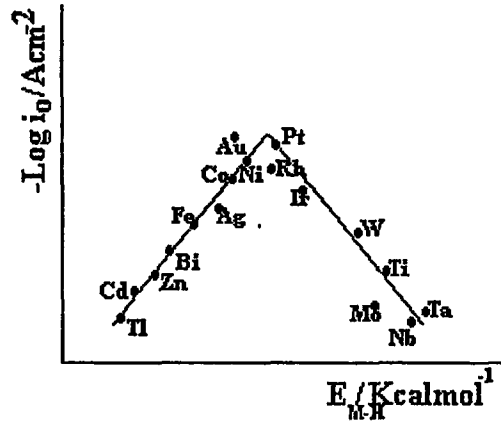
	Kimyasal Kataliz	Elektrokataliz
Hız Bağlılığı	$e^{-\Delta G^* / RT}$	$e^{-\Delta G^* / RT} e^{-\alpha F \Delta \phi / RT}$
Potansiyel Bağlılığı	Yok	Var ($\Delta \phi$)*
Sıcaklık Bağlılığı	Var	Var
Çalışma Sıcaklık Aralığı	150°C>	150°C<
Aktivasyon Enerjisi (Kcal/mol)	10-100	5-35

($\Delta \phi$)* : Elektrodun iç potansiyeli olarak tanımlanan birim yükün aktivasyon engelini aşabilmesi için gereken enerjidir.

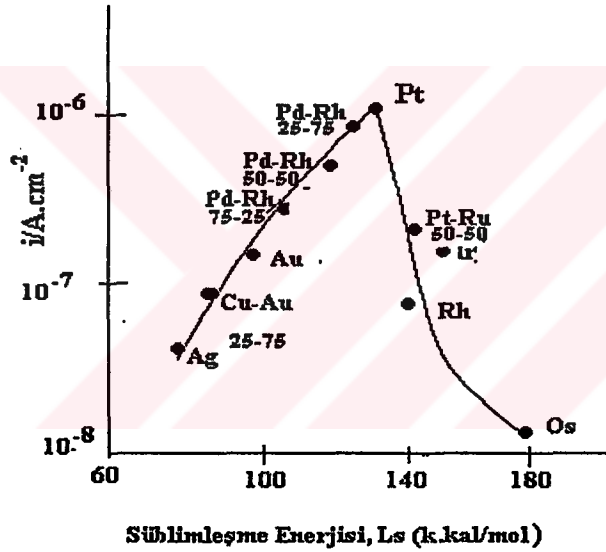
1.1.3. Elektrodun Türü (Fermi Dinamiği)

Elektrokimyasal tepkimede elektrot metali önemli bir yer tutmaktadır. Metallerin elektrokatalitik özellikleri genel olarak fermi dinamiği ile belirlenebilmektedir. Bu yöntemle metalin katalitik özelliği hakkında genel bir bilgi edinilebilir ve katalitik özelliği yüksek elektrot metali belirlenebilir. Fermi enerjisi E_f , enerji bandına ait bazı elektronların alabileceği maksimum kinetik enerjileridir. Metallerdeki hareketli elektronların enerjisi Fermi enerjisi olarak alınır. Yani metalden, çözeltildeki iyonla transfer olan elektronların enerjisidir(Petrij ve ark., 1994).

Elektrot metallerinin elektrokatalitik özellikleri yük değişimi akım yoğunlukları ile belirlenmektedir. Yük değişimi akım yoğunluğu yüksek olan metalin elektrokatalitik özelliği yüksektir, yük değişimi akım yoğunluğu düşük ise metalin elektrokatalitik özelliği düşüktür. Bazı metallerin üzerinde gerçekleşen $2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$ yük değişimi akım yoğunlukları M-H bağ enerjisine karşı grafiğe geçirilmiştir(Şekil 1.2). Volkan eğrisi olarak adlandırılan grafiğe göre, M-H bağ enerjisi arttıkça yük değişimi akım yoğunluğu (i_0) önce artmakta sonra azalmaktadır. Buna göre en yüksek yük değişimi akım yoğunluğu gösteren metaller Pt, Au, Ni, Rh gibi metallerdir. Bu metallerin elektrokatalizör özelliklerinin de yüksek olduğu bilinir.



Şekil 1.2 Volkan Eğrisi

Şekil 1.3. Etilenin değişik metallerle oksidasyonu sırasındaki akım yoğunluğunun süblimleşme enerjisi (L_s) ile değişimi

Şekil 1.3 te etilenin çeşitli elektrotlar üzerindeki oksidasyonu sırasındaki akım yoğunluğu ve elektrodun süblimleşme ısısı ile değişimi ile oluşturulan volkan eğrisi görülmektedir. Şekildeki eğrinin yükselmesiyle birlikte elektrot üzerindeki kaplanma kesri de artmaktadır. Eğer yüzeye radikallerin bağlanma enerjisi düşükse etilenin ve OH radikallerinin kaplanma kesri düşük olmaktadır. Bundan dolayı kaplanma kesri süblimleşme ısının artmasıyla birlikte artmaktadır. Kapanma kesrinin artması

reaksiyon hızını da artırır. Volkan eğrisinin iniş kısmında ise OH radikallerinin kaplanma kesri artmaktadır. Radikal-elektrot bağ enerjisi dominant hale gelmiştir. Bu reaksiyon hızını düşürür. Sol tarafta altın üzerinde OH ve etilenin kaplanma kesri oldukça düşüktür. Buna karşılık platin üzerindeki kaplanma özellikle etilenin kaplanma kesri oldukça yüksektir.

Platinin sağına doğru süblimleşme enerjisi artmakta buda M-O bağ gücünün artmasına neden olmaktadır. Platin üzerinde etilenin kaplanma kesri yüksek (θ^{eth}), OH kaplanma kesri ise düşüktür. Bu yüzden reaksiyonda hız belirleyen basamak suyun elektron vererek OH radikallerinin oluşum reaksiyonudur. Bunun aksine rodyum üzerinde etilenin kaplanma kesri küçük olduğu için suyun elektron verme hızı birim alan üzerinde artmaktadır. Bu yüzden organik madde ile OH arasındaki reaksiyon hızını radikalın organik maddeye bağlanma basamağı kontrol eder.

Fermi enerjisi ve diğer parametrelerden elde edilen korelasyonlar sonucunda yüksek katalitik etki geçiş metallerinde oluşmaktadır.

1.1.4. Ortam Bileşimi

Bir elektrokimyasal sistemde ortam önemli bir parametredir. Ortam bileşenlerinin, iletkenliği sağlaması ve direncin düşük olması istenir. Çözelti direncini düşürerek akımı yüksek tutmak mümkündür. Bu açıdan destek elektrolit olarak tanımladığımız iletkenliği artırıcı iyonlar ortama eklenebilmektedir.

1.1.5.Sıcaklık

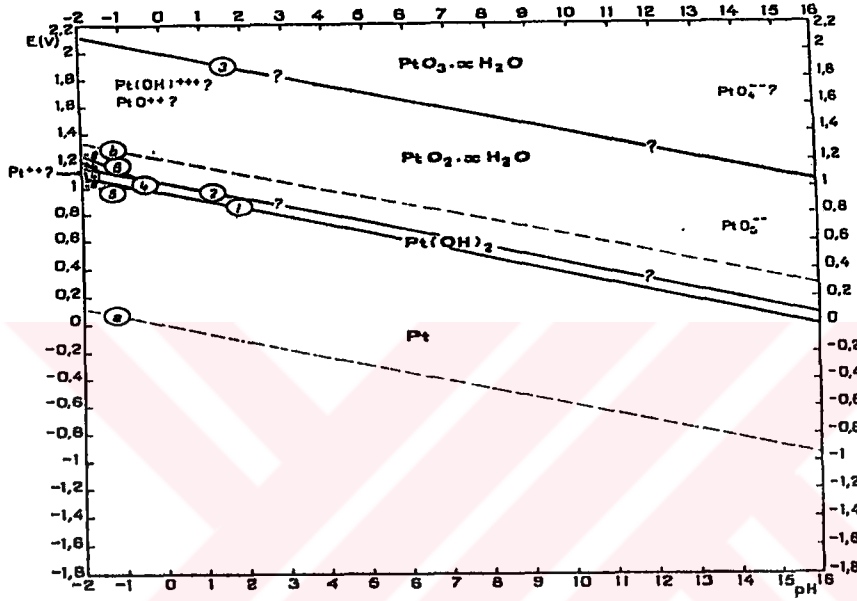
Sıcaklığın artırılması sonucu elektrokimyasal sistemde aşırı gerilim azalır. Çözeltide bulunan iyon ya da moleküllerin elektroda hareketleri sıcaklıkla artmaktadır.

Sıcaklığın artması elektrooksidasyonda da aşırı gerilimi azaltır ve anoda hareket artmaktadır. Benzil alkolün benzaldehide yükseltgenmesi sırasında sıcaklık artışının benzaldehit verimini değiştirdiği ileri sürülmektedir(Do ve ark. 1990). Benzil alkolün klorürlü ortamda oksidasyonu, Cl^- iyonunun yükseltgenmesi ile oluşan hipoklorit ile gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışıyla sulu fazdaki hipoklorit

iyonu bozunacağından sıcaklık arttıkça benzil alkolün oksidasyonunun azaldığı belirlenmiştir. En uygun sıcaklık 20°C olduğu ileri sürülmektedir(Do ve ark., 1994).

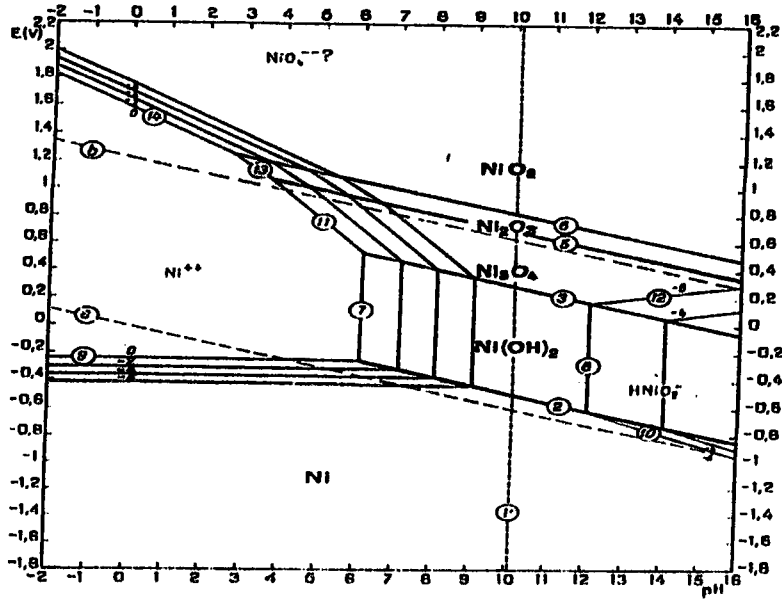
1.1.6.Ortam pH sı

Elektrotta oluşan oksit katmanı elektrodun elektrokatalitik özelliğine katkıda bulunmaktadır. Elektrot metalinin yüzeyinde oksit oluşumları ile pH ilişkilidir.



Şekil 1.4. Platin-su sisteminin 25°C de potansiyel-pH denge diyagramı

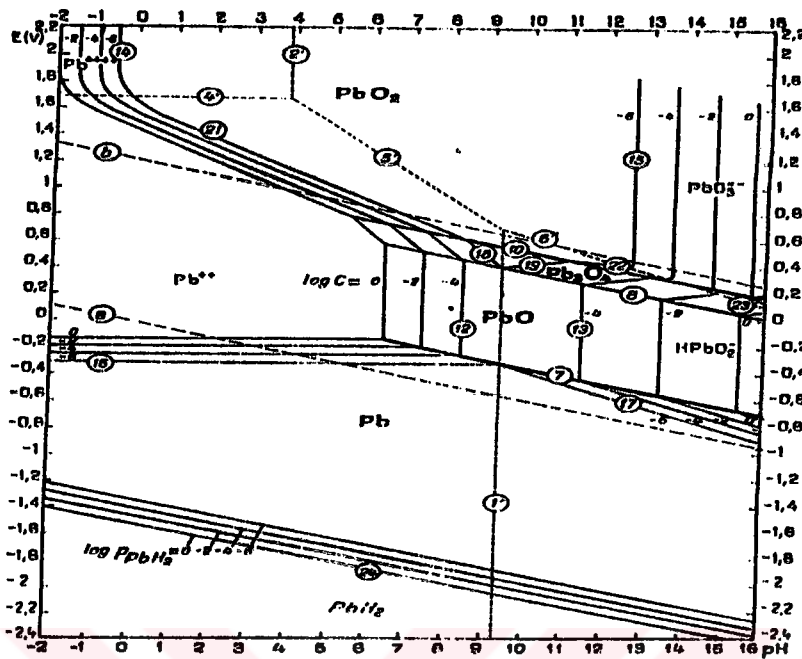
Şekil 1.4 te platin-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi platinin farklı pH ve potansiyellerdeki oksit tabakası hakkında bilgi edinilebilmektedir(Pourbaix, 1966). Platin yüzeyinde pH= 3 te $Pt(OH)_2$ 0,80V ta oluşurken, pH=8 de 0,51V ta oluşmaya başlamaktadır. Platin yüzeyinde $PtO_2.xH_2O$ pH= 3 te 0,87 V ta pH=8 de ise 0,57V ta oluşmaktadır. Bazik ortamlarda daha düşük potansiyellerde elektrot yüzeyi oksit ile kaplanmaktadır.



Şekil 1.5. Nikel-su sisteminin 25°C de potansiyel-pH denge diyagramı.

Şekil 1.5 te nikel-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi nikel asidik ortamlarda çözeltiye geçerken, bazik ortamlarda yüzeyi oksit tabakası ile örtülmektedir. pH=3 te Ni elektrot -0,25V un üzerinde Ni^{++} şeklinde çözeltiye geçmektedir. pH=8 de ise elektrot yüzeyi -0,36V tan itibaren oksitlerle örtülmeye başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla $Ni(OH)_2$, Ni_3O_4 , Ni_2O_3 ve NiO_2 oluşabilmektedir. Nikel elektrot bazik bölgelerde daha negatif potansiyellerde oksitlerle örtülmektedir.

Kurşun-su sistemi için potansiyel-pH diyagramı Şekil 1.6 da görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi kurşun pH=3 te -0,13V tan itibaren Pb^{++} çözeltiye geçmektedir ve 1,30V un üzerinde PbO_2 oluşmaktadır. pH=8 de ise 0,23V ta PbO oluşmaya başlamaktadır. Potansiyel artmasıyla Pb_3O_4 ve PbO_2 oluşarak elektrot yüzeyi kapanmaktadır. Kurşun elektrot asidik ortamda daha çok çözeltiye geçerken, bazik bölgelerde yüzeyinde oksitler oluşarak kapanmaktadır.



Şekil 1.6. Kurşun-su sisteminin 25°C de potansiyel-pH denge diyagramı..

1.2.Elektrooksidasyon

Elektrokimyasal bir sistemde anotta elektron verilerek gerçekleşen olaya elektrooksidasyon denir. Anotta gerçekleşen bu olay sonucunda bir çok yükseltgenme ürünleri oluşabilmektedir. Bu yöntemin en yaygın kullanım alanı ise organik moleküllerin oksidasyonudur. Organik moleküllerin elektroksidasyonu ile organik sentezler yaygın olarak uygulanmaktadır. Örneğin, bir alifatik hidrokarbonun anodik oksidasyonundaki aşamalar şöyle verilebilir;



İstenilen basamaktaki ürünü iyi bir verimle elde edebilmek için şartları iyi saptamak gereklidir.

Organik moleküllerin oksidasyonu doğrudan ya da dolaylı olarak gerçekleşebilmektedir. Bunlardan ilki organik molekülün doğrudan anot yüzeyine adsorplanıp okside olmasıdır. Elektrooksidasyon ürünleri son basamak olan H_2O ve CO_2 olabileceği gibi ara kademelerde oluşan değişik ürünler ya da radikaller de olabilir. Bu durumda, kararlı ara ürünlerin oluşması elektrooksidasyonun son

basamağa kadar gitmeyeceğini göstermektedir. Ara ürün olarak radikaller oluşursa bu radikallerin elektrooksidasyonu homojen sıvı fazda sürdürmesi mümkündür.

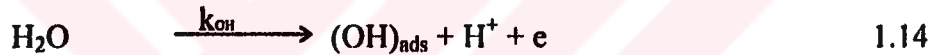
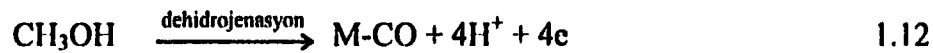
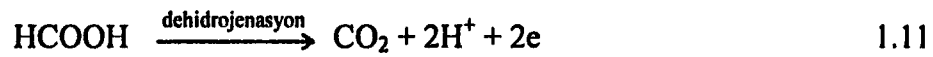
Elektrooksidasyonun gerçekleşmesini sağlayacak ikinci bir yol ise organik molekülün dışında bazı iyon ya da moleküllerin elektrokimyasal tepkimeye katılması ve bu tepkime sonucu oluşan radikallerin oksidasyonu sürdürmesidir. Örneğin çözünmüş oksijenin katotta indirgenmesi sırasında oluşan $\bullet\text{OH}$ radikali, ile klorür iyonlarının anotta yükseltgenmesi sonucu oluşan Cl_2 gazının sulu ortamda HOCl oluşturması ile oksidasyon yapılabilir. Bu durumda maddenin oksidasyonu metal yüzeyindeki elektrokimyasal tepkimeden sonra dolaylı olarak elektrokimyasal tepkimenin devamı şeklinde gerçekleşecektir. Böyle bir oksidasyonu doğrudan elektrooksidasyon olarak adlandırmak yerinde bir tanım olmayabilir. Olay bir kimyasal oksidasyon olup elektrokimyasal bir tepkimenin devamı niteliğindedir. Asıl tepkimenin (organik maddenin oksidasyonu) kimyasal basamakta yürüdüğü çok basamaklı bir elektrokimyasal tepkime mekanizması söz konusudur. Bu açıdan olay genel olarak elektrooksidasyon olarak kabul edilmektedir.

Her sınıftan organik bileşiklere pek çok sayıda elektrooksidasyon denemeleri yapılmıştır. Örneğin hidrokinon şartlara göre kinon veya p-amidofenol haline; toluen benzaldehide oksitlenmişlerdir. Bazı tipik elektroorganik tepkimeler Çizelge 1.2 de görülmektedir(Wendt,1984).

Çizelge 1.2. Bazı tipik tepkimeler

ANODİK YÜKSELTGENME		KATODİK İNDİRGENME	
MADDE	ÜRÜN	MADDE	ÜRÜN
Alkoller	Karbonil Bileşikleri ($\text{C}=\text{O}$) Karboksilli Asitler ($-\text{COOH}$)	Karbonil Bileşikleri ($\text{C}=\text{O}$)	Alkol ($-\text{COH}$) Doymuş Hidrokarbonlar
Aminler	Şift Bazları ($\text{C}=\text{N}$) Nitriller	Nitro Bileşikleri (NO_2)	Hidroksil Aminler ($-\text{NHOH}$) Azo Bileşikler ($-\text{N}=\text{N}-$) Aminler ($-\text{NH}_2$)
Halojenür Anyonları	Anodik Katılma Ürünleri	Şift Bazları ($\text{C}=\text{N}$)	Aminler ($-\text{NH}_2$) 1-2 diaminler
Olefinler	Anodik Katılma Ürünleri Anodik Dimerler	Halojenürler ($\text{C}-\text{X}$)	Doymuş Hidrokarbonlar
Asetilenler	Anodik Katılma Ürünleri	Asetilenler ($\text{C}=\text{C}$)	Olefinler Katodik Dimerler Doymuş Hidrokarbonlar

Elektrooksidasyonla organik moleküller parçalanarak CO₂ ve H₂O ya da zararsız ürünlere dönüşebilmektedir. Bu nedenle, organik moleküllerin parçalanarak uzaklaştırılmasında bu yöntem çalışılmaktadır. Pt elektrotta 0,5M H₂SO₄ ortamında formik asit, metanol ve CO in elektrooksidasyonunda metal yüzeyinde çizgisel CO bağı belirlenmiştir. Pt yüzeyinde CO adsorpsiyon enerjisi yüksek olduğundan termodinamik olarak kararlıdır(~120kJmol⁻¹). Formik asit ve metanol oksidasyon tepkimeleri;

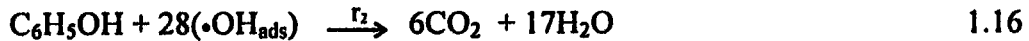


olmaktadır(Gasteiger ve ark., 1994).

Fenolün Pt üzerinde (150g/L Na₂SO₄) elektrokimyasal oksidasyonu kompleks ve bir dizi adımda gerçekleştiği belirtilmektedir. İlk adımda suyun elektrokimyasal oksidasyonu ile •OH radikalleri oluşur:

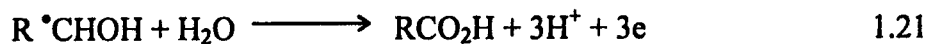
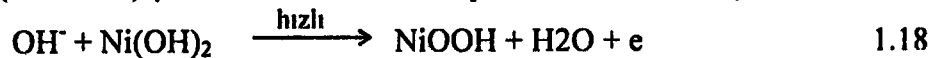


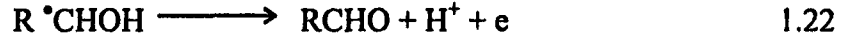
hidroksil radikalleri elektrot yüzeyine adsorplanır ve organik molekülle (fenol veya oksidasyon ürünü) reaksiyona girer veya O₂ vererek bozunur;



r₁, r₂ ve r₃ elektrot metaline bağlıdır (Comminellis ve Pulgarian, 1991; 1993).

Alkali(1M KOH) çözeltilerde Ni üzerinde primer alkol oksidasyonu:





sonucunda sulu çözeltide ara ürün olduğu ileri sürülmektedir. Organik çözelti karışımında veya emülsiyon halinde elektrolizde alkol aldehite dönüşmektedir (Wen ve ark., 1994);

1.3.Elektroredüksiyon (Hidrojen)

Herhangi bir maddenin elektroredüksiyonu gerçekte iki aşamada olabilir. Birinci aşamada, indirgenme doğrudan elektron alarak gerçekleşir, tepkime tersinirdir. İkinci aşamada ise önce hidronyum iyonları indirgenir ve meydana gelen hidrojen atomlarının daha sonra bileşiği indirgediği düşünülebilir. Bu durumda kattotta hidrojen aşırı gerilimi ile indirgenme verimi ilişkilidir.

Bir elektrotta yer alan bir tam tepkimenin bütün aşamaları hızlı şekilde gelişirse çözeltideki iyonlarla elektrot arasındaki denge hızlı oluşmaktadır. Bu koşullarda elektrot tersinir olarak hareket eder. Eğer herhangi bir nedenle tepkimenin ara aşamalarından biri yavaş olursa ya da elektrot ile elektrotta meydana gelen tepkime ürünleri arasında herhangi bir karmaşık tepkime meydana gelirse, denge oluşmaz ve elektrot tersinir olarak hareket etmez.

Elektroredüksiyon bir çok organik maddenin elektrokimyasal olarak indirgenmesinde de uygulanabilen bir yöntemdir. Katodik olaylardan en önemlilerinden biri $H^{\bullet}$ iyonunun hidrojen gazı oluşturmak üzere yükünü vermesi olduğundan hidrojenin indirgenmesi ve hidrojenle ilgili aşırı gerilim üzerinde öncelikle durmakta yarar vardır.

Genellikle hidrojenin yükünü vermesinde gözlenen yüksek aşırı gerilim $2H^{\bullet} + 2e \rightarrow H_2$ tepkimesinin bir veya daha çok basamağının yavaş ilerlemesinden meydana gelmektedir. Hidrojen aşırı geriliminin nedeni araştırılırken $H_3O^{\bullet}$ iyonlarının elektrotta deşarj olup gaz haline geçerek, H_2 çıkışı sırasındaki çeşitli aşamaları göz önüne alıp, herhangi bir aşamanın veya aşamaların yavaş olduğunu aramak gerekmektedir. Bundan başka, hidrojen atomu veya molekülleri ile elektrot maddesi arasındaki muhtemel tepkimeleri de düşünmek gereklidir. Aşırı gerilimi ve özellikle hidrojen aşırı gerilimini açıklamak için zaman zaman çeşitli teoriler ileri

sürülmüştür. Bu teoriler daha çok çözeltideki hidrojen iyonlarından itibaren hidrojen gazının oluşum aşamalarında hangi basamağın yavaş olduğunu belirlemeye dayanır. Çözeltideki H_3O^+ iyonlarından itibaren elektrotta molekül halinde hidrojen gazının oluşumu ve çıkışı sırasında aşağıdaki aşamalar düşünülebilir:

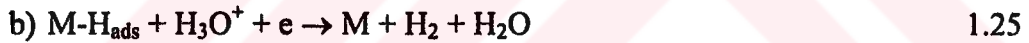
1. İyonların hidratlaşması (sulu çözeltide serbest H^+ iyonları bulunmaz)
 2. H_3O^+ iyonlarının çözelti içinden elektriksel çift tabakaya kadar elektrotta difüzyonlanması.
 3. H_3O^+ iyonlarının dehidratasyonu sonucu H^+ oluşması.
 4. H^+ iyonlarının elektrottan bir elektron alarak atomik hidrojene indirgenmesi.
- (2), (3) ve (4) basamakları yük verme tepkimesini oluşturur ve şu şekilde ifade edilir;



5. Hidrojen atomlarından hidrojen moleküllerinin oluşması, iki yoldan olabilir;



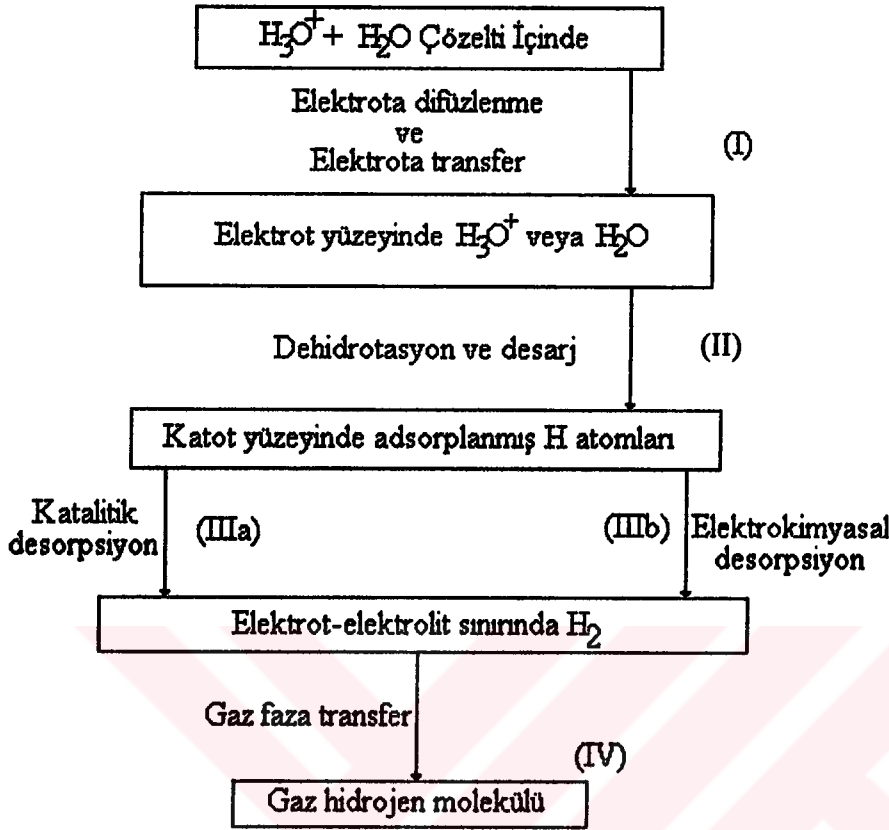
(katalitik tepkime olarak adlandırılır)



(elektrokimyasal tepkime)

6. Hidrojen molekülünün desorpsiyonu (elektrottan ayrılması).
7. Hidrojen kabarcıklarının oluşumu ve hidrojen moleküllerinin elektrottan gaz halinde çıkması.

Bu durumda katotta hidrojenin yükünü vererek gaz çıkışı aşamaları şematik olarak şöyle gösterilir;



Bu işlemlerin hepsi elektrotta yeterli hızda olursa, elektrot tersinir olarak hareket etmektedir. Bu aşamalardan biri farklı hızda olursa denge oluşmamaktadır. Olay tersinmez ve aşırı gerilim meydana gelmektedir.

Bu aşamalar incelenecek olursa (1) işleminin aşırı geriliminin nedeni olmayacağı anlaşılır. Gerçekten, H_3O^+ iyonlarının difüzyon hızı aşırı gerilimin nedeni olmuş olsa aynı çözelti ve akım yoğunluğunda bütün hallerde aşırı gerilimin aynı olması gerekmektedir. Bu şekilde olmadığına göre (1) aşamasının aşırı geriliminin nedeni olmadığı meydana çıkmaktadır.

2 ve 5 aşamalarının yavaş oldukları düşünülebilir. 1.24 tepkimesinin, hidrojen molekülünün oluşumunun ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) yavaş aşama ve dolayısıyla aşırı gerilimin nedeni olduğu Tafel tarafından ileri sürülmüştür. Bu teoride hidrojen elektrodun potansiyeli monoatomik hidrojen derişimine bağlıdır ve bu derişimde $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ tepkimesi yavaşladığından dolayı katot polarizasyonu hızla artar. Çeşitli katotlarda meydana gelen polarizasyondaki farklar elektrot maddesinin farklı katalitik etkisi ile

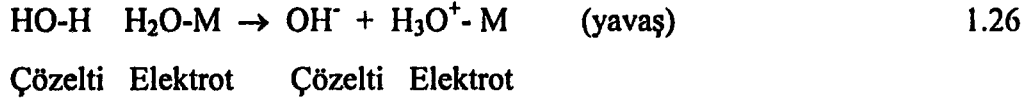
açıklanır. Katalitik etkisi ne kadar fazla olursa, polarizasyon da o kadar azdır. Örneğin platinlenmiş platin ve palladyum, $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ tepkimesini çok iyi katalizler ve gerçekten bu metaller üzerinde hidrojen aşırı gerilimi çok küçüktür. Oysa hidrojen aşırı geriliminin çok büyük olduğu Hg, Sn, Cd, Bi metalleri zayıf katalizörlerdir. Yapılan deneylerde katalitik etki Pt, Pd, Fe, Ag, Cu, Pb, ve Hg sırasında azaldığı saptanmıştır.

1.23 tepkimesinin yavaş olması, metal elektrot yüzeyinde adsorplanmış hidrojen atomları oluşturmak için, hidrojen iyonlarının yüklerini verme reaksiyonlarının hızı belirleyen basamak olduğunu kabul eder. Bu teori Erdey-Gruz ve Volmer tarafından geliştirilmiştir. Volmer Heyrowsky tarafından 1.25 tepkimesinin yavaş olduğu ileri sürülmektedir. 1.24 tepkimesine alternatif bir tepkimedir. Hidrojen aşırı gerilimlerinin (3) aşamasının yavaş olmasından ileri geldiği teorisi Smith, Erdey, Gruz, Volmer, Frumkin ve kuantum mekaniği bakımından Gurney ve Fowler tarafından geliştirilmiştir. Elektrot tepkimesinin olabilmesi için iyonların enerjilerinin aktivasyon enerjisinden fazla olması gerektiğini ve deşarj olabilmek için yeterli bir enerjiye sahip olan iyon sayısının Boltzman dağılımı kanununa uyduğunu kabul ederek akım gerilim bağıntısı bulunabilir.

Gurney teorisinde aşırı gerilim elektrotla çözeltideki iyonlar arasında elektronların geçiş hızlarının sonucu olan primer bir etkiden doğmaktadır. Bu mekanizmaya göre, hidronyum iyonları katot dolayında, katot yüzeyinde mevcut potansiyel engelini aşan elektronlar tarafından nötralleştirilerek serbest hidrojen atmosferi ile su molekülleri verilir.

Eyring, Glasstone ve Laidler, mutlak hızlar teorisini kullanmak sureti ile hidrojen aşırı gerilimi (2) aşamasının yavaş basamak olduğunu, yani protonların çözeltiden elektroda transferine bağlamaktadır. Bu teoride önemli nokta, protonların çözeltideki hidrojen iyonlarından değil su moleküllerinden geldiğidir. Bu bilgiler katodun adsorplanmış bir su tabakasıyla kaplanmış olduğunu kabul etmektedir. Uygulanan potansiyel altında, çözeltideki su moleküllerinden solvatize olmamış hidrojen iyonları elektrot yüzeyine taşınmaktadır. Bu taşıma sonucu hidroksil iyonları çözelti tarafında kalır ve elektrotta hidronyum iyonları oluşur ve bunlar elektrottan

hızla birer elektron alıp deşarj olarak H atomu verirler. Olay şematik olarak şöyle gösterilebilir;



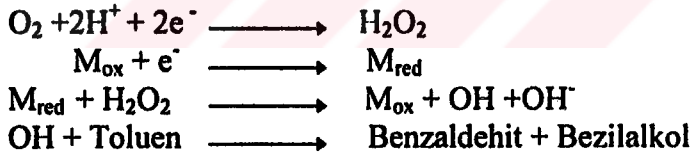
Yapılmış bir çok incelemelere rağmen, aşırı gerilimin bütün özelliklerini açıklayan tek bir mekanizma önerilememiştir. Hidrojen iyonunun yükünü vermesi için uygulanan elektriksel gerilim, yalnız platinlenmiş platin elektrodun, denge elektrot potansiyeli ile aynıdır. Diğer metal elektrotların hepsi az veya çok aşırı gerilim gerektirir. Hidrojen aşırı gerilimi elektrot maddesinin kimyasal doğasına bağlıdır. Bu nedenle kullanılan elektrotlar önemlidir.

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1.Elektrooksidasyon Konusunda Yapılmış Çalışmalar:

C.Lamy (1984) Soy metallerde oksidasyonun sulu çözeltilerde kompleks bir reaksiyon olduğunu belirtmektedir. Reaksiyon ürünlerinin doğası ve adsorplanan türün yapısı, elektrot metalinin rolü, organik bileşiğin yapısının etkisi ve elektrolit çözeltinin bileşiminin rolü gibi birçok elektrokatalitik sorunlar ortaya çıkmaktadır. Deneysel çalışmasında çeşitli organik bileşikler (formik asit, metanol, etanol, etilen glikol, bütanol izomerleri) kullanılarak iki deneysel yaklaşım yapmakta: makroskopik seviyede siklik voltametri ve mikroskopik seviyede infrared spektroskopisi kullanmışlardır.

R.Tomat A. Rigo (1984) Elektrokimyasal olarak OH radikalleri elde etmiş bunlarla tolueni oksitlemiştir. Öncelikle moleküler oksijen katodik olarak indirgenmiş aynı zamanda Fe(III) iyonlarında Fe(II) iyonlarında katodik reaksiyonla elde edilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon sonucunda tolueni benzil alkol ve benzaldehide dönüştürmüştür. Bu elektrokimyasal ve kimyasal proses aşağıdaki reaksiyonlarla özetlenebilir.



Elektrotlar üzerine -0.33,-0.5,-0.1V gibi değişik potansiyeller uygulanmıştır(vs SCE).

V(IV)/V(III) çifti kullanıldığında maksimum verim %50 V(V)/ V(IV) çifti kullanıldığında %100 olmaktadır.

P.Ocon ve ark., (1987) 1,2 propandiol ün elektrokatalitik oksidasyonu, asidik ortamlarda çıplak ve modifiye Pt elektrotlarda araştırmışlardır. Pt üzerine Tutunmuş Cd,Pb ve Re atomlarının katalitik etkileri küçük olmakta Bi ve Tl atomlarında katalitik etkinin büyük olduğunu belirlemişlerdir.

Comminellis ve ark. (1991) Atık sularda fenolün anodik oksidasyonunu araştırmışlardır. Atık sularla fenolün elektrokimyasal oksidasyonunda platin anotla

çalışmışlardır. Reaksiyon ara ürünlerinin ve karbon dengesinin iki paralel yol ile reaksiyon oluşturduğunu göstermişlerdir. Bu reaksiyonların elektron oluşturan hidroksil radikalleri ile kimyasal oksidasyonu ve adsorblanmış fenolün doğrudan oksidasyonu ya da aromatik ara ürünlerin karbondioksit'e dönüştüğü sonucuna varmışlardır.

K.B.Kokoh ve ark.,(1993) Alkali ortamda platin ve Pb tutturularak modifiye edilmiş Pt elektrotlarda D-Glukonik asidin seçici oksidasyonunu çalışmışlardır. Oksidasyon kinetiği ve reaksiyon yönünü katalitik özelliklerine bağlılığını belirlemişler, bu çalışmalardan Pt elektrotta D-glukonik asitin oksidasyon ürünü olarak oksalik, tartarik, 5-keto- D-glukonik ve D-glukuronik asitler Pb-Pt elektrotlarda ise oksidasyon ürününün 2-keto-D-glukonik asit olduğunu belirtmektedirler. Bu ürünler GC-MS tespit edilmiştir.

Ch.Comminellis, C.Pulgarin (1993) SnO₂ elektrodunda atık suların arıtılması için fenolün elektrooksidasyonunu çalışmışlardır. Reaksiyon ürünlerinin analizinden ana reaksiyonun fenolün CO₂ e oksidasyonu olduğunu belirtmektedirler. SnO₂ anodunun bu davranışını anodik polarizasyon sırasında elektrot yüzeyinin kimyasal yapısındaki değişimle açıklamaktadırlar.

Christos Commineilis (1994) Atık sulardaki organik kirliliklerin elektrokimyasal oksidasyonunu araştırmıştır. Değişik elektrot türleri kullanılarak (Pt, TiIrO₂, TiSnO₂) oksijen çıkışıyla aynı zamanda olan organik bileşiklerin elektrooksidasyonunu incelemiştir. Elektrokimyasal oksidasyonun metal yüzeyinde oluşan •OH radikalleriyle (MO_x) oksidi elektrotta MO_{x+1} formuna dönüşerek parçalanmayı sağladığı ileri sürülmektedir.

P.C.Bisuras ve ark., (1994) Metanolün elektrooksidasyonunu 30°C de 1M NaOH de hidrojen ve havada çeşitli sıcaklıklarda hazırlanan grafit-platin destek elektrotlarda çalışmışlardır. Hidrojende ısıtılarak hazırlanan platinde, havada yapılandan daha büyük yüzey alanlı üreterek kütle aktifliğini artırmışlardır. Bununla birlikte grafit-platin destek elektrodunda ve pürüzsüz bir platin elektrotta metanolün elektrooksidasyonu için aynı spesifik aktifliği gösterdiğini farkın ise kütle aktifliği

olduğunu belirtmektedirler. Çalıştıkları tüm elektrotlarda Tafel eğimi 110 mV dec^{-1} , buradan da hız belirleyen basamakta tek elektron transfer edildiğini belirtmektedirler.

T.-C.Wen ve ark., (1994) Elektrot yüzeyinin NiSx oluşumuyla KOH içinde benzil alkol varken ve yokken heterojen katalitik redoks davranışını siklik voltametri ve scan voltametriyle araştırmışlardır. Bir NiSx elektrotta benzil alkolün oksidasyonu için limit akım yoğunluğu parlatılmış nikel elektrottakinden 22 kez daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Deneysel sonuçlardan elektroliz sonucunda benaldehit oluştuğunu belirtmektedirler.

Qi.Yuan Peng ve Thomas F. Guarr(1994) Hidrazinin elektrokatalitik oksidasyonunu bazik ortamda ince bir polimerik ftalosiyanın tabakasıyla kaplı camı karbon elektrotlarda araştırmışlardır. Sulu ortamda siklik voltametri ile kimyasal olarak tanımlanabilen tersinir anodik dalga ($E_p = -0,30\text{V}$ $\text{pH}=13$ de) oluşmaktadır. Limit akımlar bir döner disk elektroduyla ölçülmüş ve akımın film kalınlığından bağımsız olduğunu tespit etmişlerdir.

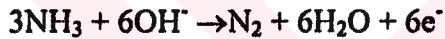
H.Drullille ve ark., (1994) Çalışmalarında siklik voltametri ile alkali ortamda, Pt üzerinde laktozun elektrooksidasyonunu araştırmışlardır. Tafel eğimleri ve bazı elektrokimyasal parametrelerden difüzyon kontrol edilerek, laktozun elektrokatalitik oksidasyonunu belirlemişlerdir. Pt elektrot üzerinde akım yoğunluğu düşüken, metale tutunan atomlardan (Bi , Pb ve Tl) sonra laktoz oksidasyonunun akım yoğunluğunun arttığı belirtilmektedir. Bu sistemlerden Pt-Bi ile 2 saat süreyle elektroliz yapılarak laktobionata %70 dönüşümün olduğunu tespit etmişlerdir.

Ch. Comminellis ve A.Nerini (1994) Atık suların temizlenmesi amacıyla Ti/SnO_2 ve Ti/IrO_2 anotları kullanarak NaCl çözeltisinde fenolün elektrokimyasal oksidasyonunu çalışmışlardır. Deneysel sonuçlardan Ti/IrO_2 anotta anodik oksidasyon katalizlenmektedir. Elektrolit içinde analiz edilen oksidasyon ürünlerinin organo halojen bileşikler olduğunu ileri sürmektedirler.

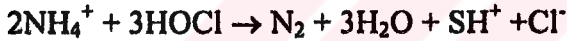
Pulgarin ve Ark. (1994) 1.4 Benzokinon'un sulu çözeltideki elektrokimyasal oksidasyonu incelenmiştir. Bu çalışmada anot olarak Ti/IrO_2 ve Ti/SnO_2 anotlar

hazırlanıp kullanılmıştır. Anodik akım yoğunluğu 540 mA/cm^2 dir. Benzokinon konsantrasyonu, ürünler, DOC, COD ve toksidite Ti/IrO_2 ve Ti/SnO_2 anotlarındaki oksidasyon sırasında takip edilmiştir. IrO_2 anotla birincil oksidasyon meydana gelmekte ve benzen halkası açılarak karboksilik asit oluşmaktadır. Buda toksik olmayan bir üründür. SnO_2 anotla daha hızlı bir reaksiyonla karboksilik asit oluşmakta ve bu oluşan ürün CO_2 'e kadar yükseltgenebilmektedir.

Slapyrkowicz ve Ark. (1995) Bu çalışmada atık sulara yüksek oranda bulunan amonyağın elektrooksidasyonu incelenmiştir. Amonyak doğrudan ve dolaylı anodik oksidasyonla başarılı bir şekilde ortamdan uzaklaştırılabilir. Doğrudan elektrooksidasyonda platin ve platinize platin anotlar kullanılarak uzaklaştırılmasında aşağıdaki tepkimenin etkili olduğu bulunmuştur.



Dolaylı anodik oksidasyon ise yüksek konsantrasyonda klorür içeren atık sulara uygulanır. Serbest klorür amonyum azotu ile reaksiyona girerek son ürün olan azot gazını verir. Reaksiyon aşağıdaki gibidir.



Yapılan bu çalışmada Ti/Pt ve Ti/Pt/Ir kaplanmış platin anotlar kullanılmıştır. Elektrokimyasal olay sırasında akım yoğunluğu 1 A.dm^{-2} ile 6 A.dm^{-2} arasındadır. Farklı nitelikte atık sular kullanılmıştır.

Ti/Pt/Ir elektrodun elektrokatalitik özelliğinden dolayı atık suda direkt ve dolaylı anodik oksidasyon gerçekleşmektedir.

Ti/Pt anot kullanıldığında ise dolaylı anodik oksidasyon gerçekleşmektedir. Düşük amonyum konsantrasyonu için Ti/Pt elektrotla uygun akım yoğunluğu 2 A.dm^{-2} dir. Düşük akım yoğunlukları yüksek konsantrasyonlarda amonyak içeren çözeltiler için az etkilidir. Akım yoğunluğu 2 A.dm^{-2} den yüksek olduğunda enerji tüketimi artmaktadır. Yüksek konsantrasyonda amonyak içeren atık su için her iki elektrotta kullanıldığında akım yoğunluğu fazla olmalıdır.

Reinaldo S. Goncalves ve ark.,(1995) Platin elektrotta adsorplanan alil alkolün elektrooksidasyonunu çalışmışlardır. Karanlıkta ve ışıktaki ölçümler

arasında anlamlı farklılıklar belirleyerek, elektrot yüzeyindeki adsorpsiyonun polikromatik ışıktan etkilendiğini ileri sürmektedirler.

P.Olivi, L.O.S.Bulhoes ve ark., (1996) Perklorik asit ortamında formaldehitin elektrooksidasyonunu Pt(100) ve Pt(110) elektrotlarında siklik voltametri ve Electromodulated Infra-Red Reflectance Spektroskopisinde (EMIRS) çalışmışlardır. Pozitif potansiyel taramasında her iki elektrotta doğrudan metilen glikolün oksidasyonu ve adsorbe CO olmak üzere iki tane oksidasyon prosesi belirlenmiştir. Pt(100) elektrodunda düşük formaldehit konsantrasyonunda metilen glikolün oksidasyonunun daha aktif olduğu ileri sürülmektedir. CO her iki elektrot yüzeyine çizgisel formda adsorplanmakta ve metilen glikolün oksidasyonunu inhibe etmektedir.

N.N.Rao ve S.Dube (1996) Çalışmalarında organik kirlilikleri elektron verici olarak kullanarak, katotda fotoelektrokimyasal hidrojen üretmişlerdir. Pt ni katot fotoanot olarakta TiO_2 i kullanarak katotda H_2 gazı üretirken anotda organik kirliliklerin parçalandığını tespit etmişler. Deneylerinde 5 saat süreyle hidrojen gazı verimini ve COD değerlerini takip etmişler.

Ursula Scharf ve Erich W. Grabner (1996) Camsı karbon elektrot üzerinde demir(III)hekzasiyanoferrat(II) (Prusya mavisi) ın birikmesiyle hidrazinin elektrokatalitik oksidasyonunu araştırmışlardır. Çalışmalarını siklik voltametri ve döner disk elektrodu kullanarak yapmışlar. Hidrazinin azota oksidasyonu 0,7V da Prusya mavisi Berlin yeşiline dönüşmektedir. Oksidasyon akımının hidrazin konsantrasyonuna ve FeII-III konsantrasyonuna bağlılığından, her iki durumda da reaksiyon birinci dereceden olmaktadır. Tafel eğiminin 120mV olması yük transferinde tek elektronun transfer edildiğini göstermektedir. Elektrokatalitik etkinin Prusya mavisi çözünürleştikçe yani pH 5 in üstüne çıktıkça arttığını belirtmektedirler.

T.Loucka ve P.Janos (1996) Pt yüzeyinde tiyosiyanatın adsorpsiyonunu ve oksidasyonunu saptamışlardır. Deneysel ve termodinamik ölçümlerden tiyosiyanid çözeltisinde sülfür adsorplanırken siyanid serbest kalmaktadır. Elektrot yüzeyi

adsorbe hidrojenle kapalı olduğunda tiyosiyanatın adsorpsiyonunda adsorbe hidrojen atomlarının yerini adsorbe sülfür atomları almaktadır. Yüksek potansiyelerde yaklaşık 0,7V ta adsorbe sülfür sülfat anyonuna oksitlenmektedir.

J.-S.Do, W.-C.Yeh (1996) Çalışmalarında hidrojen peroksit ve hipoklorit oksitleyicileri kullanarak oksijenin katodik indirgenmesi ve klor iyonunun anodik oksidasyonunu bir elektroliz prosesinde oluşturarak fenolün parçalanmasında kullanmışlardır. Hidrojen peroksitin ürettiği elektronla fenolün parçalanmasında pH ve demir iyonu konsantrasyonunun önemli olduğunu belirtmektedirler. Fenolün hidrojen peroksit ve hipoklorit çiftiyle oksitlenerek parçalanmasında fenol konsantrasyonu etkilidir. Fenolün katodik ve anodik parçalanması sonucu, ayrılan fenol miktarı %56,1 ve %78,1 lik bir artışı olmaktadır. Sonuçta anodik ve katodik bölmelerde COD azalması 3222 ve 3222ppm den 2253 ve 2746ppm olduğunu belirtmektedirler.

S.Zor (1996) Lineeralkil benzen sülfonatın (LAS) pH=8 de 0,05M Na₂SO₄ ve 0,1M NaCl içerisinde platin, demir ve alüminyum elektrot üzerindeki elektrokimyasal davranışları potansiyokinetik ve elektroliz yöntemiyle araştırmıştır. Bu çalışmada elektroliz metoduyla elde edilen akım-potansiyel eğrileri (0-3V) yardımıyla, deneysel ayrışma gerilimleri(E_{exp}) belirlenmiştir. Değişik derişimlerde (20,150,300 ppm) lineeralkil benzen sülfonatın kendi halinde potansiyostatla (+1,6V) ve doğru akım kaynağından (20V) sabit potansiyeller uygulandığında belirli sürelerde çözeltide kalan yüzey aktif madde yüzdeleri (YMY) belirlenmiştir. Pt-Pt elektrotların kullanıldığı ortamlarda YMY nin 0,05M Na₂SO₄ lı ortamlarda 20V uygulanan hücrelerde 6 saat sonunda tüm çözeltielerde %50-63 oranında azaldığı görülmüştür. Fe-Pt elektrotların kullanıldığı ortamlarda ise düşük derişimlerde YMY miktarının %35-65 oranında azalırken yüksek derişimlerde %5-10 oranında azaldığı saptanmıştır. Al-Pt elektrot çiftinin kullanıldığı klorürlü ortamlarda YMY tüm çözeltielerde %50-60 oranında azalırken, sülfatlı ortamlarda herhangi bir azalma saptanmamıştır.

Xiao-Gang Zhang ve Ark (1997) Yassı ve yoğun camsı karbon elektrot üzerine tutturulmuş çok ince paladyum taneciklerinin formaldehitin

elektrooksidasyonu sırasında partikül büyüklüğünün etkisi incelenmiştir. Perklorik asit (HClO_4) içerisinde siklik voltametri ve diferansiyel elektrokimyasal kütle spektroskopisi (DEMS) kullanılmıştır. Formaldehitin elektrooksidasyonu sırasında maksimum aktivitenin 4.3nm çapındaki tanecik büyüklüğünde saptanmıştır. Formaldehit oksidasyonunda paladyumun tanecik büyüklüğü azaldıkça, akım yoğunluğu küçülmüştür. Oksidasyon ürünü olarak ise sadece CO_2 (DEMS) belirlenmiştir.

Y. Guo, Z. Wei ve S. Hua (1997) Çalışmalarında değişik H_2SO_4 çözeltilerinde tetra-PbO nun indirgenmesi voltametri, elektrot tarama mikroskobu (SEM) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. H_2SO_4 derişimi azaldıkça, tetra PbO in daha fazla oluştuğunu belirlemişlerdir. Bu olay H^+ ve SO_4^{2-} iyonlarının transferini ve tetra-PbO ın PbSO_4 'a dönüşmesini kolaylaştırmaktadır. PbSO_4 indirgenmeye başladığında, tetra-PbO PbSO_4 a dönüşmekte, sonra indirgenmektedir.

K. Scott ve ark., (1998) Katı bir polimer olan Nafion® elektrolit membranı olarak kullanılarak metanol yakıt hücresinin performansını araştırmışlar. Yakıt hücresinde gözenekli yapıda Pt-Ru-karbon anot katalizörlüğünde, buharlaştırılmış sulu metanol doğrudan yakıt olarak kullanılmıştır. Oksijen basıncı, metanolün ve suyun buhar basıncı ve metanol konsantrasyonunun hücre potansiyeli ile geçişimini belirlemişlerdir. Proton geçirebilen bir membran olan nafion yakıt pilindeki olumsuz etkisi metanolün anottan katoda yönelir. Bu olay sonucunda katotta karma potansiyel oluşur ve yakıtın verimi azalır. Hücre performansını belirlemek için hücre potansiyeli, hücre akım yoğunluğundan matematiksel modeller geliştirmişlerdir.

S. Zor, ve ark., (1998) Lineeralkil benzen sülfonatın (LAS) elektrokimyasal davranışları Pt elektrotta 0,05M Na_2SO_4 ve 0,1M NaCl içinde pH=8 de potasyokinetik ve elektroliz yöntemiyle incelenmiştir. -1,6 ve +1,6 V arasında yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Elektroliz metoduyla 0-3V arasında potansiyel değiştirilerek akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve bu eğrilerden deneysel ayrışma gerilimi bulunmuştur. Hazırlanan LAS çözeltilerine (20,150,300 ppm) potansiyostat yardımıyla 1,6 V ve doğru akım kaynağı ile 20V potansiyel uygulanarak (0-6 saat) takip edilmiştir. LAS konsantrasyonları UV

spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Sonuçta 20V potansiyel uygulandığında yüzey aktif madde yüzdesinde %40-50 oranında azalma gözlenmiştir.

G. Arslan, (1998) Lineeralkil benzen sülfonatın (LAS) ve metil alkolün pH 8 ve 3 te 0,01M Na₂SO₄ içerisinde platin elektrotlar üzerindeki elektrokimyasal davranışını potansiyokinetik yöntemle araştırmıştır. Bu çalışmada 0,01M 0,01M Na₂SO₄ çözeltisine 75ppm LAS veya 1M metil alkol ekleyerek oluşturulan çözeltilerde ve her iki pH da akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. 75ppm LAS içeren çözeltiye daldırılmış olan Pt elektrotlar arasına akım-potansiyel eğrilerden belirlenen yaklaşık bir potansiyel (0,8V) uygulanmış ve çözeltide yüzey aktif madde yüzdesi (YMY) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) altı saat boyunca izlenmiştir. Çözeltide YMY ve KOİ azalmasını sağlayabilecek uygun potansiyeli bulmak için aynı işlemler değişik potansiyellerle (0,9; 0,7; 0,65; 0,6V) denenmiştir. Çalışılan koşullarda elektrooksidasyonun en iyi şekilde gerçekleştiği uygun potansiyel olarak 0,7-0,6V aralığı saptanmıştır. Belirlenen bu potansiyeller , 50; 25 ppm LAS ve 1M metil alkol içeren çözeltilerde de denenmiş aynı şekilde YMY ve KOİ değişimleri izlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Pt-Pt elektrot çiftlerinin kullanıldığı ve değişik potansiyellerin uygulandığı tüm ortamlarda YMY miktarında yaklaşık %78-45 oranında azalma olurken, KOİ değişimlerinde buna paralellik göstermiştir. LAS derişiminin azalması ile birlikte pH 8 de YMY oranındaki düşme azalmış, 1M metil alkol içeren ortamda ise KOİ bir miktar düşme gözlenmiştir.

B. Yazıcı, S.Zor, (1999) Lineeralkil benzen sülfonatın (LAS) elektrokimyasal davranışları Pt elektrotta 0,05M Na₂SO₄ içinde pH=8 de potansiyokinetik ve elektroliz yöntemiyle incelenmiştir. Hazırlanan LAS çözeltilerine (20,150,300 ppm) potansiyostat yardımıyla 1,6 V ve doğru akım kaynağı ile 20V potansiyel uygulanarak (0-6 saat) takip edilmiştir. LAS konsantrasyonları UV spektrofotometresi ile belirlenmiştir. Sonuçta 20V potansiyel uygulandığında yüzey aktif madde miktarında %40-50 oranında azalma gözlenmiştir.

2.2.Hidrojen Konusunda Yapılmış Çalışmalar:

J.O'M. Bockris, ve T.N. Veziroğlu,(1983) Hidrojen yakıtının A.B.D. ekonomisine katkılarını belirterek; ordu, endüstri, ulaşım, evlerde, binalarda, arabalarda vb. gibi değişik alanlarda kullanılabilirliği ve oturulabilecek sistemlerin dizaynları üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

R.L.Leroy (1983) Suyun elektrolizi 150°C'nin altında buhar halindeki alkali (KOH) çözeltilerde araştırılmıştır. Bu çalışma yapılırken sudan hidrojen üretme teknolojilerinde işlemlerin kinetik ve termodinamik sınırları yeniden gözden geçirilmiştir.

W.Escher,JR(1983) Güneş enerjisinden hidrojen eldesi için kullanılabilecek kaynakları doğrudan ve dolaylı kaynaklar olarak gruplara ayırmıştır. Bunun yanında hidrojen elde edildikten sonra taşıma, depolama koşulları üzerinde çalışmalar yoğunlaştırılmıştır.

B.Dandapani ve J.O'M.Bockris (1986) Sülfürik asitli ortamda demiri anot, platini katot olarak kullanarak platin üzerinden hidrojen eldesi üzerinde çalışmışlardır. Anot olarak demirin kullanılmasının nedenini ekonomik ve bol bulunması olarak açıklamaktadırlar.

W.B.El-Osta, T.N.Veziroğlu (1990) Fosil yakıtların ürünlerinin çevreye yaptıkları zararlar üzerinde durarak bu sorunun çözümlenmesinde alternatif enerji kaynağı olarak "hidrojen enerjisinin" daha ekonomik ve çevreye zararı olmayan bir enerji olduğunu vurgulamaktadır. Bunun için ülkenin güney bölümlerinde sudan hidrojen elde ederek elektrik ihtiyacı ve deniz suyundan içme suyu eldesi gibi işlemlerde kullanılmak üzere PV panelleri kurulmakta olduğunu belirtmektedirler.

H.J.JR.Plass ve ark., (1990) Ulaşım sektöründe fosil yakıtların yerine hidrojen yakıtının kullanılabileceğini belirtmektedirler.

F.Barbir ve ark., (1990) Fosil yakıtların çevreye verdiği zararlı etkileri ve bunların herbirinin ayrı ayrı analizini yaparak ekonomik değerlerini belirlemişlerdir.

Y.Choquette ve ark., (1990) %30 NaOH de 70°C de raney nikeli üzerinde hidrojen oluşumunu araştırmışlardır. Hidrojen oluşum reaksiyonu için en kolay

adımın Volmer-Heyrovsky mekanizması olduğunu Volmer ve Heyrovsky aşamalarının her ikisinde reaksiyonu kontrol ettiğini belirlemişlerdir.

I.Arul Raj ve K.I.Vasu (1990) Ni-Mo, Ni-Zn, Ni-Co, Ni-W, Ni-Fe ve Ni-Cr alaşımlarıyla , alkali çözeltilerde hidrojen elektrotları olarak elektrokatalitik aktiflikleri tayin ederek, özelliklerini karşılaştırıp karakteristiklerini belirlemişlerdir. Sonuçta; Ni-Mo>Ni-Zn >Ni-Co>Ni-W>Ni-Fe>Ni-Cr>çelikle kaplanmış Ni hidrojen oluşumunda Ni-Mo' nin elektrokatalitik etkisinin yüksek olduğunu saptamışlardır. İleri çalışmalarında elektrokatalizin katodik aşırı geriliminin, diğer katotlarla karşılaştırıldığında 0.3 V düşük olduğunu belirlemişlerdir. En uzun dayanan elektrodun Ni-Mo alaşımı olduğunu belirlemişler, ayrıca kaplamaların, fiziksel özellikleri gibi, kimyasal bileşim, alaşım yüzeyinin kristal yapısı ve katalitik aktivasyon metodunun değişik etkileri hidrojen adsorpsiyon projesiyle kaplamanın mikro-yapısal karakteristikleri arasındaki ilişkileri analiz etmişlerdir.

P.Selvam (1991) Gelecekte hidrojenin çevre kirliliği yaratmayan iyi bir enerji kaynağı olacağını belirtmektedir.

H.Kronberger ve ark., (1991) Nikelin temel olduğu karışım katalizde alkali çözeltide hidrojen üretmişlerdir. Ni-TiH katalizinin düşük voltajda ve düşük aktivasyon enerjisinde yüksek aktiflik gösterdiğini belirlemişlerdir.

A.H.Zahed ve ark., (1991) Solar enerji yardımı ile suyun elektrolizinden hidrojen yakıtı eldesinde, hidrojen yakıtının Suudi Arabistan'a uygunluğu üzerinde çalışmışlardır. Geniş bir alanda büyük çapta hidrojen yakıtı eldesinin, ülkenin bütün alanlarını yararlanılabilir hale getireceği belirtilmektedir.

M.Screiber ve ark., (1991) Su buharının yüksek sıcaklıkta (600-700K) elektrolizi için elektrokimyasal çift hücre geliştirmişlerdir.

O.Savadogo ve C.Allard (1991) Değişik anyonik bileşimlerde $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ veya $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ elektrolitlerinde, asitli ortamda nikelin çözeltiye geçtiği şartlarda hidrojen oluşumunu araştırmışlardır. Sonuçta, Ni-W veya Ni-Mo formunda bazı elektrokatalizler üreterek, d-geçiş metallerinin alaşımlarının elektrokatalitik aktifliğini artırdığını belirlemişlerdir.

B.E.El-Anadouli ve ark., (1991) Farklı sıcaklıklarda, alkali çözeltilerde, küçük demir kürelerden hazırlanmış yük elektrotlarıyla hidrojenin katalitik üretimini araştırmışlardır. Elektrodun polarizasyonunda sıcaklık etkisini, elektrolit tipini, derişim, akış oranını inceleyerek, gözenekli elektrotta tutunan gaz kabarcıklarının davranışlarını tartışmışlardır.

G.I.Lacconi ve ark., (1991) Asidik ve alkali ortamlarda elektrot yüzeyinin hidrojen oluşum reaksiyonunda etkili olduğunu belirlemişlerdir.

B.E.El-Anadouli ve ark., (1991) Metalize edilmiş plastik yataklı elektrotlar kullanarak, elektrolitik hidrojen üretimi üzerinde çalışmışlardır. Bu elektrotları, değişik derişim ve sıcaklık şartlarında alkali çözeltilerin elektrolizinde kullanmışlardır. Elektrotlar; Pd/Cu/PVC= Ni/Cu/PVCl >Ag/Cu/PVC>Cu/PVC şeklindedir ve bunların metalik iletkenliğinin, kimyasal ve mekanik kararlılığının iyi olduğunu belirlemişlerdir.

P.Los, A.Rami ve A.Lasia (1993) Alkali çözeltilerde i) raney nikel alaşımıyla nikelli yada nikelsiz ve ii) oda şartlarında nikel tozları ve raney nikelinden hazırlanmış iki tip elektrotla hidrojen oluşumu için aktif olduklarını, en aktif elektrodun nikel tozu ile sıkıştırılmış raney nikeli olduğunu belirlemişlerdir. Yüksek elektrot aktifliğini, gözenekli elektrot yüzeyinin varolan aktifliğin artmasını bağlamışlardır.

N.Yohida ve T.Morimoto (1994) Karma kaplama metodu kullanarak hidrojen aşırı gerilimi düşük bir katot geliştirmişlerdir. Kaplamada Raney nikel alaşımı ve bir hidrojen adsorplama alaşımı Watts tipi bir banyoda hazırlayarak katot üzerine kaplamışlar. Hazırladıkları katodun normal çalışma şartlarında düşük hidrojen aşırı gerilimi (90°C de %35 NaOH içinde 30 A dm⁻² de 90 mV) ve mükemmel kararlılık gösterdiğini belirtmektedirler.

J.Divisek, H.Schmitz ve B.Steffen (1994) Hidrojen eldesi için elektrokataliz maddeleri çalışmışlardır. Hidrojen çıkış reaksiyonunda Tafel eğimi b ve yük değişimi akım yoğunluğu i₀ kullanılan maddenin katalitik etkisinin bir ölçüsü olarak alınabilmektedir. Deneylerinde 1M NaOH içinde Hg/HgO referans elektrot ve Ni

(%99,9) çalışma elektrodu olarak kullanmışlardır. Sonra Ni/Al ve NiAlMo alaşımlarını hazırlamışlar. Sonuçta katalitik aktifliğin sebeplerini, reaksiyon mekanizmasının değişmesi, eser metallerin çözünmesi, kataliz maddesinin çözünmesi olarak belirtmektedirler.

Oleg A.Petrii ve Galina A.Tsirlina(1994) Hidrojen çıkış reaksiyonunda metallerin elektrokatalitik aktifliklerini belirleyen faktörleri tanımlamışlardır. Sorunlar metal-hidrojen bağ enerjisi ve akım yoğunluğunun logaritması arasındaki eğriden çıkarılmıştır. Deneysel ölçümler yük değişimi akım yoğunluğu ve elektronun iş fonksiyonundan(W_e) elde edilmiştir. Sonuçta W_e artmasıyla yük değişimi akım yoğunluğunun arttığını belirlemişlerdir.

S.A.S. Machado ve ark., (1994) Hidrojen çıkışı için alkali çözeltide Tafel eğimi küçük nikel ve nikel alaşımı elektrotlarla çalışmışlardır. 25°C de laboratuvarında Ni ve Ni-Co elektrotlarıyla Tafel eğimini 118 mVdec^{-1} olarak belirlemişlerdir (Tarama hızı, 4 ms point^{-1}). Buna karşılık yavaş tarama hızında ($200 \text{ ms point}^{-1}$) Tafel eğimi 80 mVdec^{-1} veya sıcaklığa bağlı olarak daha düşük belirlenmiştir.

B.Yazıcı ve ark., (1995) Çalışmalarında alüminyum, demir, civa çeliği(HgÇ), krom-nikel çeliği (CrNi) ve platinin 2N NaCl elektrolitinde (pH=5) elektroliz yöntemiyle anodik ve katodik davranışlarını araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, en uygun elektroliz sistemi için 2N NaCl (pH=5) elektrolitinde Pt'in anot ve Al veya HgÇ nin katot olduğu eşlemeler ve Al un anot ve Pt nin katot olduğu eşlemelerin yapılması önerilmiştir.

B.Yazıcı, G.Tatlı (1995) Değişik metallerin pH'ı 5 olan 2N NaCl çözeltisindeki davranışlarını potansiyometrik yöntemle ($V=6 \text{ mV/dak}$) araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre, elektrotlarda farklı akım yoğunluğu ve aşırı gerilimlerde oksijen indirgenmesi ve hidrojen gazı olmak üzere iki katodik olay oluşmaktadır. Aktivasyon denetimli hidrojen gazı oluşumu ile difüzyon denetimli oksijen indirgememesinin hızları elektrotlara bağlı olarak değişmektedir. Oksijen indirgemesinde demir, hidrojen gazının oluşumunda ise alüminyumun ve civa çeliği, düşük aşırı gerilim ile en fazla akım yoğunluğu gösteren katotlardır.

H. Weikang ve ark., (1997) Alkali su elektrolizi için katot geliştirmişlerdir. Çalışmalarında katot ($\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,42}\text{Al}_{0,27}$), Ni-Mo alaşımı (elektrokatalizör), referans elektrot olarak $\text{Hg/HgO}(\%30\text{KOH})$ kullanarak 70°C de $\%30\text{KOH}$ çözeltisinde elektrolizi yapılmıştır. Elektroliz sırasında su kaybı distile su ile tamamlanmıştır. Elektrolit 2 ay kullanılmış daha sonra yenisi ile değiştirilmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerden sonra 70°C da $200\text{mA}/\text{cm}^2$ de katodun hidrojen aşırı gerilimi yaklaşık 88mV bulunmuştur. Hidrojen aşırı gerilimi 4300 saat boyunca sabit kalmıştır. Bu koşullarda katot kararlılığını korumuştur. Kısa devre periyodu süresince elektrodun sıcaklığı 70°C dan 20°C ta düşürülmüş katodun etkinliği 3000 saatten sonra çok değişmemiştir, üç haftalık kısa devreden sonra katot uzun süre kısa devreye karşı kararlılığını korumuştur. Bilinen nikelli elektrokatalizör Raney-Ni ve Ni-Mo alaşım katotları iki hafta içinde kısa devreden sonra oksitlenir, etkinliklerini kaybeder. Yeni katodun bu kadar kararlı olmasını araştırmacılar, iç alaşımların ($\text{MmNi}_{3,6}\text{Co}_{0,75}\text{Mn}_{0,42}\text{Al}_{0,27}$) katot yüzeyinde yayılan hidrojenin büyük bir kısmı adsorpladığı şeklinde yorumlamışlardır. Araştırmacılar geliştirdikleri yeni katotla hücre kısa devresi olduğundan metal hidrürlerin hidrojeni desorbe ettiğini dolayısıyla hidrojenin difüzyonla yüzeye gelerek kısa devre ile oluşan ters akımı harcadığını rapor etmişlerdir. Bu durumda, iç metal hidrür alaşımlarının Ni-Mo elektrokatalizör yüzeyini kısa devre sırasında bozulmaktan koruduğunu, katodun kısa devreye karşı uzun süre kararlılık gösterdiğini bundan dolayı alkali su elektrolizi için yeni katodun ideal bir elektrot olduğunu belirtmişlerdir.

M.U.Kleinke ve ark.,(1997) Oksijen ve Hidrojen açığa çıkan tepkimelerde bazı amorf alaşımların elektrokatalitik etkinliklerini incelemişlerdir. Bileşimi $\text{Fe}_x\text{Ni}_{78-x}\text{Si}_8\text{B}_{14}$ ve $\text{Fe}_x\text{Ni}_{80-x}\text{Si}_{10}\text{B}_{10}$ olan amorf alaşımlar hazırlamışlardır. Elektrokatalitik derişimin (x) etkilerini belirlemişlerdir. $\%53$ demir içeren bir elektrodun 25 dakika sonra çözüldüğünü belirlemişlerdir.

T.Valand (1997) Çalışmasında Ni, Fe, Cu, Ag ve Au metalleri üzerindeki hidrojen reaksiyonlarını incelemiş, yük değişimi akım yoğunluğunu ve denge potansiyellerini hesaplamışlar. Daha sonra bu bilgileri kullanarak pH ya ve denge potansiyeline karşı yük değişim akım yoğunluğu grafiklerini oluşturmuş ve bu

metaller için yük değişimi akım yoğunluğunun metale fazla bir bağlılığının olmadığını göstermiştir. Hidrojen tepkimesinin yük değişim akım yoğunluğunun, pH'nın ve denge potansiyelinin basit bir fonksiyonu olduğunu belirlemiştir. Hidrojen tepkimesi için "transfer katsayısı" β nın bütün metaller için denge potansiyeli dolayında 0,5 olduğunu belirlemiştir. Anodik tepkime; alkali çözeltilerde pH dan bağımsızdır. Katodik tepkime ise; asidik çözeltilerde pH ya bağlı, alkali çözeltilerde pH dan bağımsızdır.

B.Yazıcı ve ark., (1998) Hidrojen gazı eldesinde tiyoürenin etkisini, 1,0M Na_2SO_4 + x mM tiyoüre (x=0, 5, 15, 50) bulunan ortamlarda Pt elektrotla farklı pH larda (2-8) elektroliz yöntemi kullanılarak çalışılmıştır. Sistemin teorik ve deneysel yükdeğişimi potansiyelleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda, adsorbe tiyoüre H_2 çıkışını katalizlemektedir. Tiyoüre konsantrasyonunun artmasıyla H_2 veriminin arttığı ve 1,0M Na_2SO_4 + 50mM tiyoüre çözeltisinde pH=8 de verimin yüksek olduğu belirlenmiştir.

L.J.Vracar ve ark.,(1998) Çalışmalarında Pd-Ni elektrodu yüzeyinde meydana gelen olayları potansiyodinamik yöntemle araştırmışlardır. Yüzey oksidasyonunun doğası ve yüzeyde biriken hidrojenin yapısını çalışmışlar. Pd-Ni alaşımının potansiyodinamik olarak anodik bölgesinin taranmasında hidrojenin iyonlaşması ve yüzeyde oksit oluşmaya başlaması aynı potansiyel aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir. Alkali ve asidik ortamlarda değişik tarama hızlarında yapılan deneylerde difüzyon gerektiren bazı proseslerin varlığı gösterilmiştir. Asidik ortamda ilk anodik pik hidrojenin çözelti derinliklerinden yüzeye difüzyonu ve yüzeye absorbe olup yükseltgenmesiyle ilişkilidir. Bazik ortamlarda ilk anodik pik yüzeyinin oksitlenmesi sonucudur, fakat j_{p,a} tarama hızıyla çizgisel değişmektedir. $\text{M}(\text{OH})_2$ den MOOH e anodik oksidasyonunda derinlerden proton difüzyonu ile gerçekleştiği düşünülebilir.

A.N.Correia and S.A.S. Machado (1998) Çalışmalarında Pt ve Hg üzerine elektrokimyasal yöntemle kaplanmış Ni elektrotlarla iki farklı yüzey üzerinde hidrojen çıkışı çalışılmıştır. Her bir yüzey için farklı hız belirleyici adım ile Volmer-

Heyrovsky mekanizması esas alınarak kinetik bağıntılar türetilmiştir. Pt/Hg elektrot için 204kj/mol gibi bir aktivasyon enerjisi gözlenirken, Pt/Ni elektrodu için 56kj/mol lük bir aktivasyon enerjisi gözlenmiştir. Bu farkın reaksiyon sırasında oluşan ara kompleks oluşumunun iki elektrot üzerinde farklı olmasından kaynaklandığı gözlenmiştir. H ve Ni arasında ki çekimin daha büyük olması adsorpsiyon basamağını ($\text{Ni-H}^{\cdots}\text{H}^{\cdots}\text{OH}$) kompleksinin oluşması kolaylaştırır, sonuçta Heyrovsky adımı hız belirleyici adım olur. Hg elektrotta ise adsorpsiyon daha zordur oluşan aktifleşmiş kompleks ($\text{Hg}^{\cdots}\text{H}^{\cdots}\text{H}_2\text{O}^+$) ve Volmer basamağı hız belirleyici olmaktadır. Bu çalışmada ultramikro elektrotların kullanımı ve yüzeyin hazırlanmasında özel metodlar kullanılmış ve böylece ohmic düşme, yüzeyde gaz kabarcıkları oluşması engellenerek deneyin tekrarlanabilirliği arttırılmıştır.

A.A.Gürten, (1998) 0,01M Na_2SO_4 ile 1M metanol, etanol ve propanol içeren ortamlarda farklı pH larda (3, 5, 7 ve 8) gümüşün elektrokimyasal davranışlarını araştırmıştır. Atmosfere açık koşullarda ve oksijen atmosferinde üç elektrot tekniği ile -1,0V ile +0,5V aralığında potansiyostatla akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Anodik ve katodik akım-potansiyel eğrilerinden gümüşün elektrooksidasyona katkısı olmadığı belirlenmiştir. Platinin anot, gümüşün katot olduğu koşullarda elektroliz yöntemi ile katotta hidrojen gazı elde edilmiş ve verimi hesaplanmıştır. Çalışmasında farklı pH ve sıcaklıklarda (298K, 323K ve 348K) alkolsüz ve 1M metanol, etanol ve propanol içeren 0,01M NaCl çözeltileri kullanılmış ve deney hücrelerine farklı potansiyeller (5V, 10V, 15V ve 20V) uygulanmıştır. Alkollerin katotta aşırı gerilimi düşürerek, hidrojen gazı verimliliğini artırdığı sonucuna varmışlardır.

3.MATERYAL VE METOD**3.1.Materyal**

Potansiyostat: Akım-potansiyel ölçümleri EG&G Scanning Potentiostat Model 362 marka potansiyostatla yapılmıştır.

pH metre: pH ölçümleri EDT Instruments GP 353 Seri 3 marka pH metre ile yapılmıştır.

Çalışma Elektrotları: Pt, Pb ve Ni kullanılmıştır.

Karşı Elektrot: 1cm² yüzey alana sahip parlak platin karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

Doygun Kalomel Elektrot: Elektrokimyasal ölçümlerde referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Doğru Akım Kaynağı: Thurlby-Thandar PL320 marka doğru akım kaynağı kullanılmıştır.

Lugin Kapileri: Çözeltideki IR sapmasını düşürmek için Lugin kapileri kullanılmıştır.

Elektrolit Çözeltisi: Analitik saflıkta NaCl ve Na₂SO₄ kullanılarak hazırlanmıştır.

Organik Maddeler: Metil alkol, etil alkol ve propil alkol (Carlo Erba) kullanılmıştır.

Termostat: Nüve BM 101 marka termostat ile sıcaklık ayarlanmıştır.

3.2.Metod**Elektrotların Hazırlanması:**

1. Pt elektrot: 1cm² yüzeyli parlak Pt levhanın, elektriksel iletkenliği bakır telle sağlanacak şekilde cama gömülü olarak hazırlanmıştır.
2. Ni elektrot: 1mm çapında nikel tel bakır telle bağlantı yapılarak cam içerisine gömülerek hazırlanmıştır.
3. Pb elektrot: Kurşun elektrotlar, ticari saflıkta alınan kurşun levhalar eritilip kalıba dökülerek 1,2cm çapında kurşun çubuklar olarak hazırlanmıştır. Elektrotların

elektriksel bağlantısı bakır telle sağlanarak, elektrot yüzeyi açık kalacak şekilde polyesterle kaplanmıştır.

Deneylerde iki yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemlerden birinde elektrotların elektrooksidasyona katkısı, potansiyostatla belirlenen akım-potansiyel eğrileri ile saptanmıştır, diğerinde katotta oluşan hidrojen gazının verimliliğinin saptanması hedeflenmiştir.

3.2.1.Yöntemler

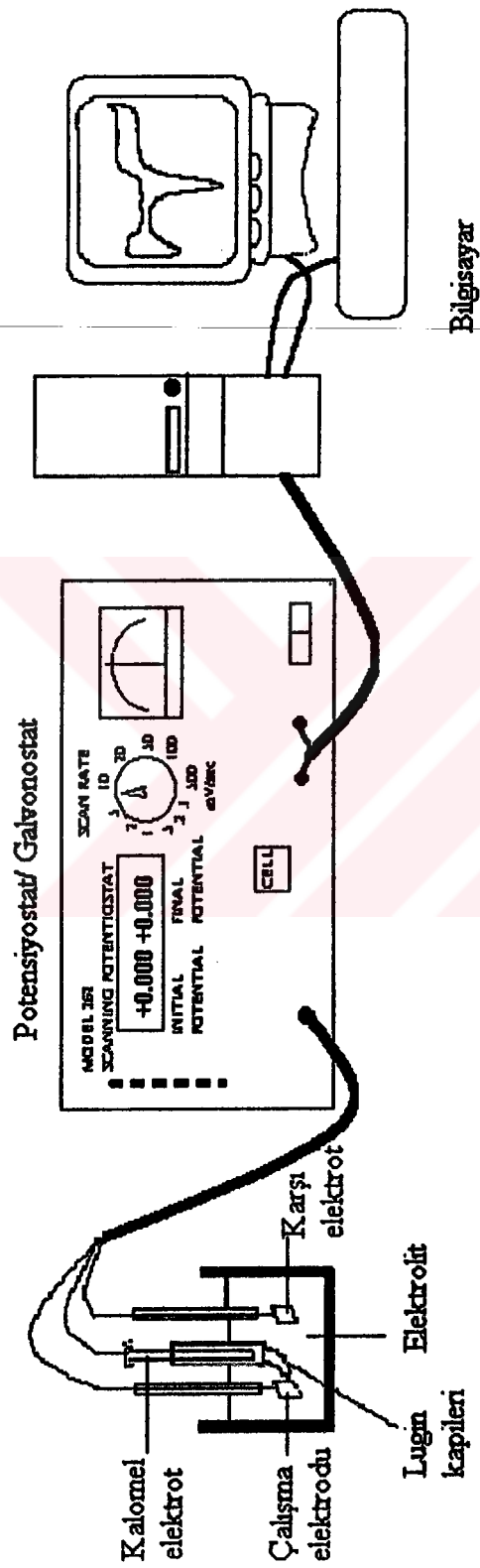
3.2.1.1.Akım-Potansiyel Eğrileri (Siklik Voltamogramlar / SV)

Karşı elektrodun platin, karşılaştırma elektrodunun kalomel elektrot ve çalışma elektrodu olarak platin, kurşun ve nikel olduğu koşullarda Şekil 3.1. de görülen deney düzeneği kullanılarak siklik akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Deney düzeneği kullanılarak (Şekil 3.1.) ilk elde edilen kararlı siklik voltamogram 0,5M H₂SO₄ eğrisidir(Şekil 3.2). Tarama hızı 50mV/s olan bu eğride çalışma elektrodu platindir. Şekil 3.2 de görülen eğrinin akım ve potansiyel değerleri ile oluşturduğu üç bölgenin (hidrojen, çift tabaka ve oksit bölgeleri) diğer deneysel sonuçların denetimi için literatürlerdeki bilgilerle uyumlu olması sağlanmıştır.

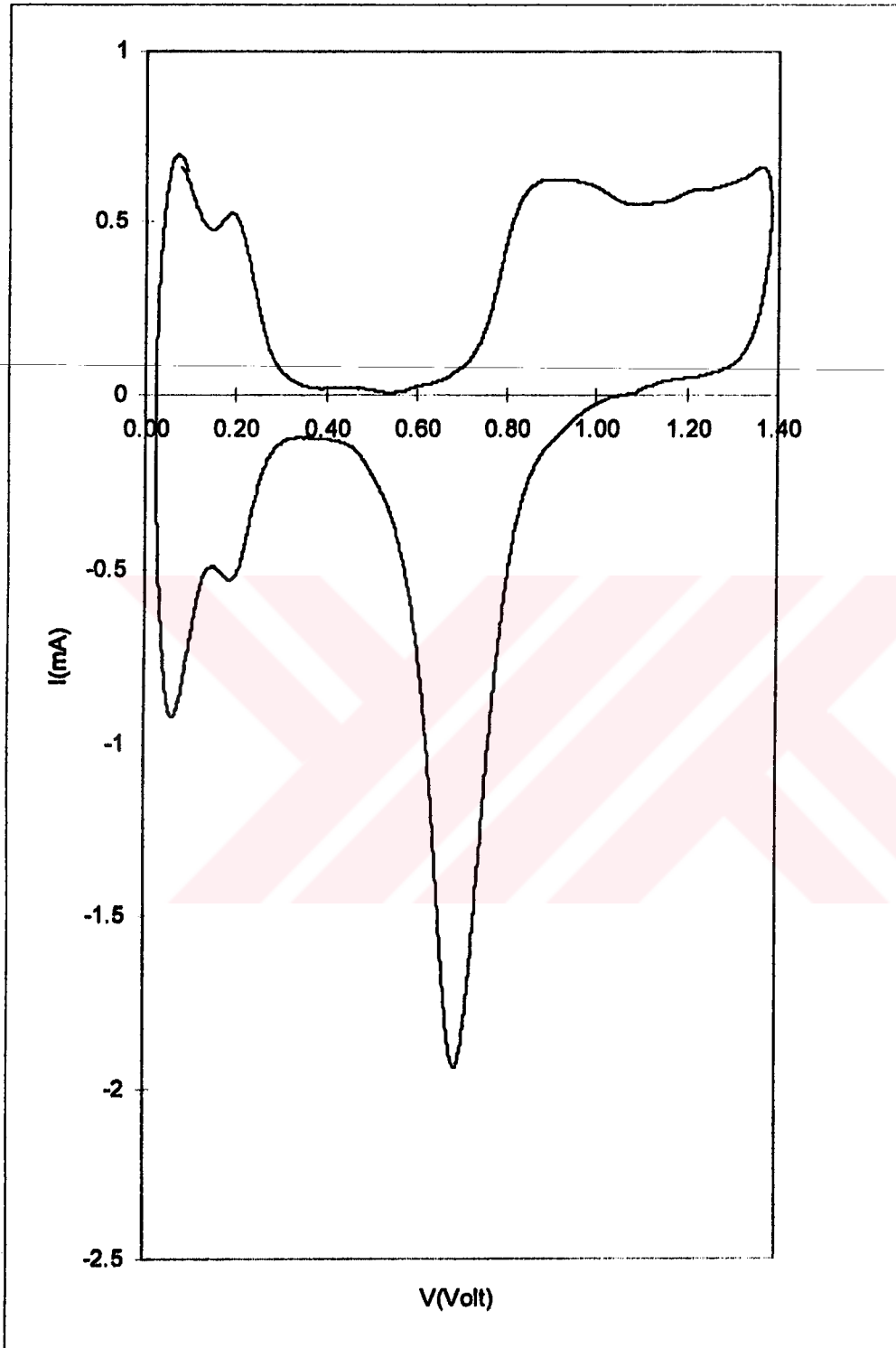
Her bir elektrot metali için öncelikle uygun potansiyel tarama aralığı belirlenmiştir. Bu potansiyel aralıklarında diğer ortamlar içinde tekrarlanabilir eğriler elde edilmiştir.

Deneyler oda koşullarında pH ın 3,5,7 ve 8 olduğu 0,01M NaCl / Na₂SO₄ çözeltisinde alkolsüz ve alkol içeren (1M metil, etil ve propil alkol) ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH'ları HCl/H₂SO₄ ve NaOH ile ayarlanmıştır.

Pt elektrotla her iki çözeltide de çalışılmış olup, nikel çalışma elektrodu ile 0,01M NaCl elektrolitinde alkolsüz ve alkol bulunan ortamlarda akım-potansiyel eğrileri elde edilmiştir. Çalışma elektrodunun kurşun olduğu koşullarda 0,01M NaCl de tekrarlanabilir eğriler elde edilememiştir ve bu nedenle 0,01M Na₂SO₄ çözeltisinde çalışılmıştır



Şekil 3.1. Deney düzeniği



Şekil 3.2. 0,5M H₂SO₄ çözeltisinde Pt elektrotla 50mV/s tarama hızıyla elde edilen siklik voltamogram

3.2.1.2.Elektroliz Yöntemi

Deneylerde kullanılan elektrot çiftleri aşağıda verilmiştir:

Anot Katot

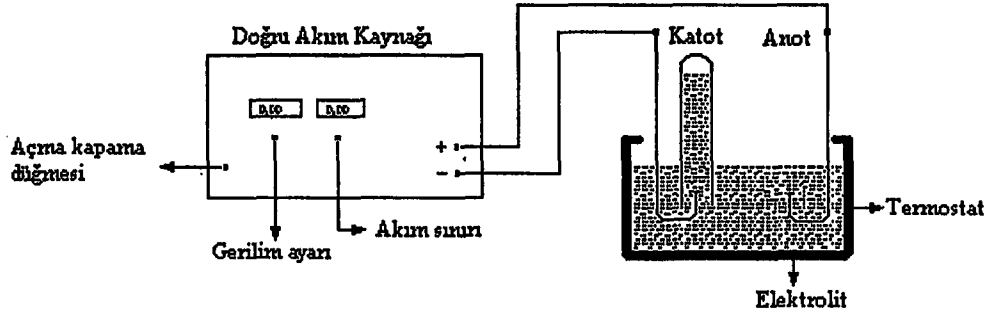
1. Pt - Pt
2. Pt - Ni
3. Pt - Pb

Çizelge 1 de verilen deney ortamları elektrolit olarak kullanılmıştır. Ortamların pH ları HCl / H₂SO₄ ve NaOH ile ayarlanmıştır.

Çizelge 3.1. Elektrolit çözeltileri

Sıcaklık	pH	Elektrolit çözeltileri
25°C	3, 5, 7, 8	0,01M NaCl
		0,01M NaCl + 1M metil alkol
		0,01M NaCl + 1M etil alkol
		0,01M NaCl + 1M propil alkol
50°C		0,01M NaCl
		0,01M NaCl + 1M etil alkol
		0,01M NaCl + 1M propil alkol
75°C		0,01M NaCl
		0,01M NaCl + 1M propil alkol
25°C		0,01M Na ₂ SO ₄
		0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M metil alkol
		0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M etil alkol
		0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M propil alkol
50°C		0,01M Na ₂ SO ₄
		0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M etil alkol
		0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M propil alkol
75°C		0,01M Na ₂ SO ₄
		0,01M Na ₂ SO ₄ + 1M propil alkol

Katotlarda oluşan hidrojen gazının hacimleri Şekil 3.3. de görülen deney düzeneği ile ölçülmüştür. Şekilde görüldüğü gibi katot üzerine çözelti ile doldurulmuş büret ters çevrilerek oluşan hidrojen hacimleri belirlenmiştir.



Şekil 3.3.Elektroliz deney düzeneği

Doğru akım kaynağı yardımıyla sisteme değişik potansiyeller uygulanmıştır. 60 dakika boyunca her 10 dakikada bir devreden geçen akım (I,A) ve büretteki gaz hacim (V, cm³) ölçülerek hidrojen verimleri aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\text{Hidrojen verimi} = 2F(V / V_m) / It$$

Bu eşitlikte Faraday sabiti $F=96500 \text{ C/mol}$ ve 25°C deki molar hacim $V_m = 24466 \text{ cm}^3$, zaman (t,s) alınarak bağıntı her sıcaklıkta aşağıdaki şekle dönüştürülmüştür:

$$\eta_{H_2} = 7,89 \text{ V (cm}^3\text{) / I(A).t (s)} \quad (25^\circ\text{C}) \quad 3.1$$

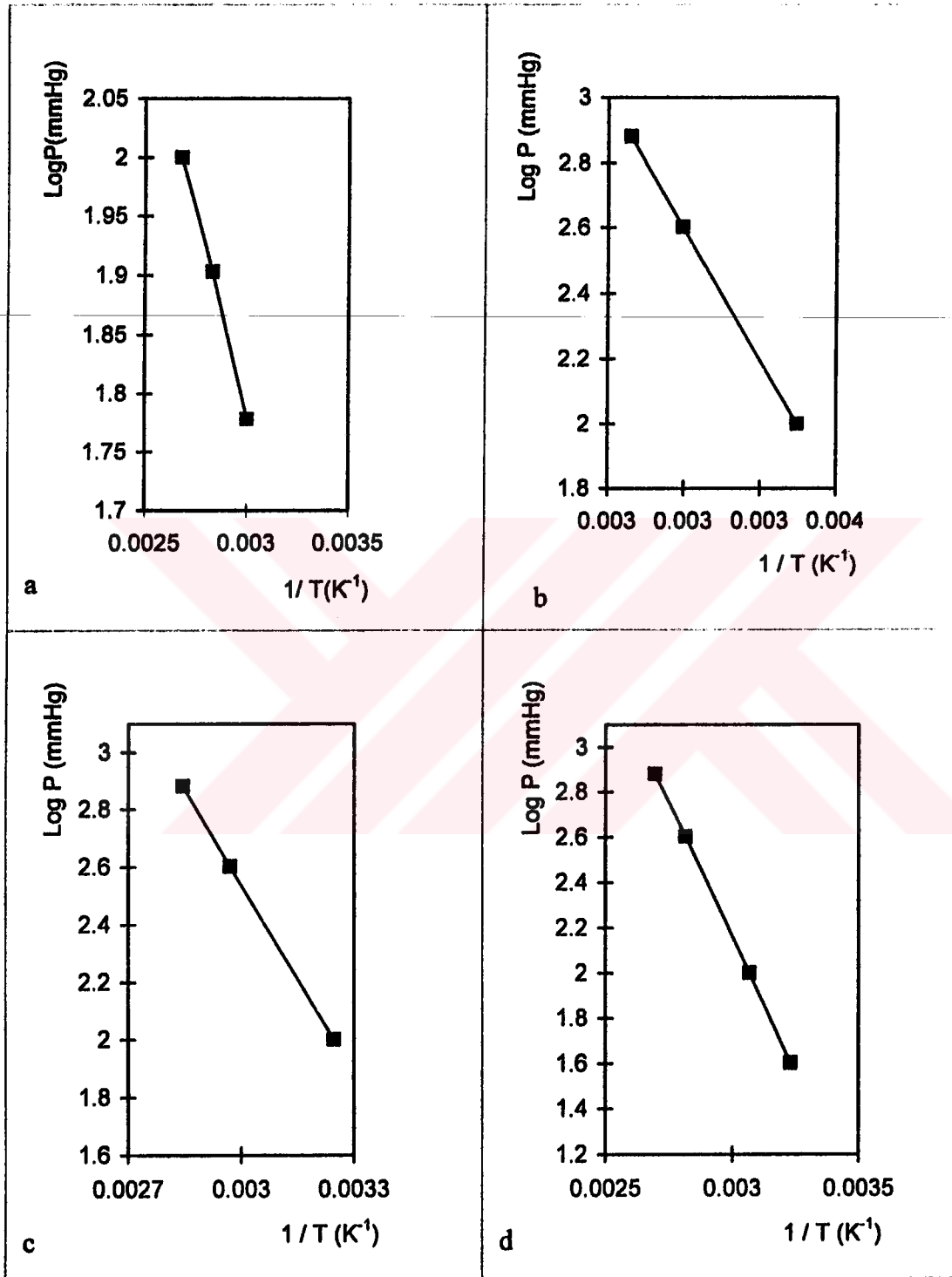
$$\eta_{H_2} = 7,28 \text{ V (cm}^3\text{) / I(A).t (s)} \quad (50^\circ\text{C}) \quad 3.2$$

$$\eta_{H_2} = 6,76 \text{ V (cm}^3\text{) / I(A).t (s)} \quad (75^\circ\text{C}) \quad 3.3$$

Bu eşitlikte kullanılan ve katotda toplanan hidrojen gazının hacmini belirlemek için aşağıdaki işlemler yapılmıştır:

a.Suyun ve alkolün değişik sıcaklıklardaki deki buhar basınçları(Handbook of Chemistry and Physics, 1978-79) kullanılarak log P - 1/T grafikleri çizilmiş, bu eğriler yardımıyla 25°C, 50°C ve 75°C deki buhar basınçları belirlenmiştir(Şekil 3.4).

b.Alkol içermeyen ortamlarda hidrojenin kısmi basınçları $P_{H_2}=P_T-P_{H_2O}$ dan hesaplanmıştır.



Şekil 3.4. Değişik sıcaklıklardaki buhar basınçları a) su, b) metil alkol, c) etil alkol, d) propil alkol

c.Alkol içeren ortamlarda ise hidrojen gazı basıncını hesaplamak için $P_{H_2}=P_T - (P_{H_2O} + P_{alkol})$ eşitliği kullanılmıştır. P_{H_2O} ve P_{alkol} kısmi basınçları su ve alkolün mol kesirleri de dikkate alınarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

P_{H_2}/mmHg	<u>25°C</u>	<u>50°C</u>	<u>75°C</u>
H ₂ O	731,244	662,490	465,900
CH ₃ OH	729,477	-	-
C ₂ H ₅ OH	730,643	660,309	-
C ₃ H ₇ OH	731,269	662,541	465,902

d.Katotda toplanan hidrojen gazı bu hesaplamalardan sonra aşağıdaki şekilde belirlenmiştir:

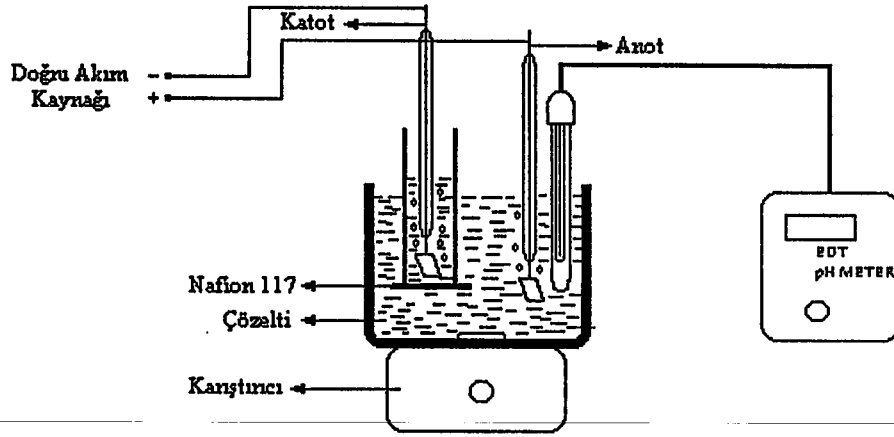
$$V_{H_2} = P_{H_2} / P_T \cdot V_{ölçülen}$$

e.Belirlenen V_{H_2} hacmi 3.1-3.3 bağıntılarında yerine konularak verim hesapları yapılmıştır.

Metil alkolün, kn: 64,96 °C ve etil alkolün, kn: 78,5 °C olup, CH₃OH ile 25°C ve C₂H₅OH ile 25°C ve 50°C de deneyler yapılmıştır.

Pt-Pt elektrotlarla 0,01M NaCl çözeltisinde tüm potansiyellerde (5,10,15 ve 20V) elde edilen sonuçlarına göre, 15 ile 20V potansiyellerde verim fazla artmamaktadır. Bu nedenle Pt-Ni çifti ve Pt-Pb çifti için 5V ve 10V ta çalışılmıştır.

Deneylerde anotda oluşan pH değişimini belirlemek amacıyla anot ve katot bölümü Nafion®117 ile ayrılarak hazırlanan ve Şekil 3.5 de gösterilen düzenek kurulmuştur. Bu deneylerde anot olarak Pt kullanılırken, katot olarak Pt, Pb ve Ni kullanılmıştır. Çizelge 3.1. de verilen 25°C deki elektrolit çözeltileri kullanılmış ancak başlangıç pH ları 10 olarak alınmıştır. Deneylerde doğru akım kaynağından sabit 10V luk bir potansiyel uygulanarak anot bölgesindeki pH değişimi 2 dakika ara ile 16 dakika boyunca izlenmiştir. Elde edilen bulgular pH-zaman ve akım-zaman değişimi olarak verilmiştir.



Şekil 3.5. Elektroliz hücrelerinin ayrıldığı deney düzeneği

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

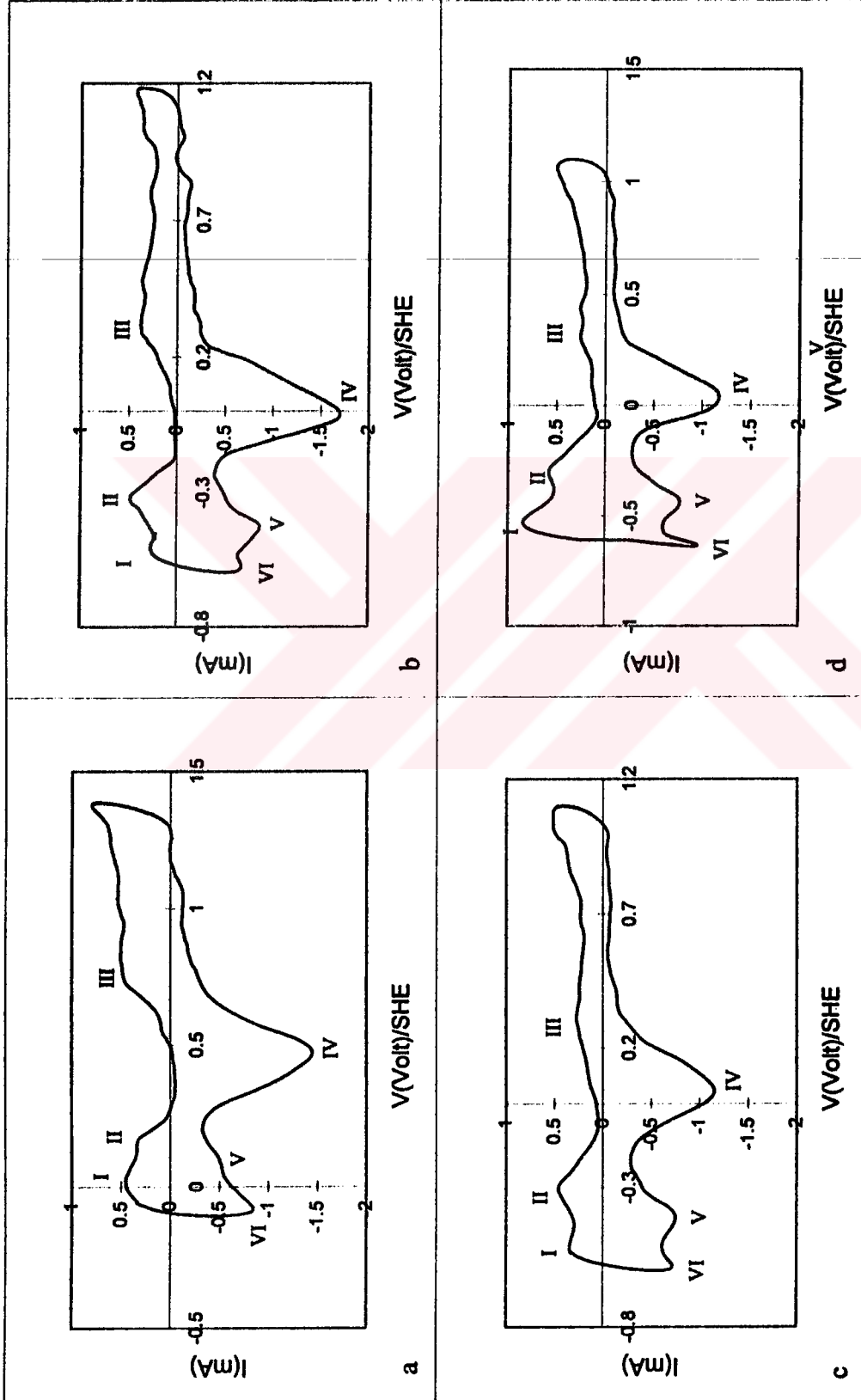
4.1.Siklik Voltamogramlar (Akım-Potansiyel Eğrileri)

4.1.1.a.Platin Elektrotla Sülfatlı ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulgular

0,01 M Na₂SO₄ çözeltisinde pH= 3,5,7 ve 8 de Pt elektrotla 50mV/s tarama hızıyla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.1.a (pH=3), b (pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir.

pH=3 te -0,10V ile +1,40V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.1.a da görülmektedir. -0,10V tan taramaya başlandığında akım değeri pozitif yönde artarak 0,00V ta 0,45mA (I) büyüklüğünde bir akım piki , daha sonra 0,16V ta 0,35mA büyüklüğünde bir akım piki (II) oluştuğu görülmektedir. 0,16V tan itibaren akım azalarak 0,30V ile 0,50V aralığında sabit kalmaktadır. Daha sonra akım tekrar artarak 0,75V ta 0,47 mA (III) olmaktadır. Bu akım değeri 1,40V a kadar yaklaşık aynı büyüklükte kalmaktadır. Ters taramada akım 1,30V a kadar hızla azalarak bir süre sıfır dolayında kalmakta ve 1,20V tan 0,70V a kadar akımda ters yönde bir artış gözlenmektedir. 0,70V tan itibaren akım ters işaretle hızla artarak 0,5V ta -1,46 mA (IV) büyüklüğünde bir değere ulaşmakta ve daha sonra 0,20 V a kadar azalmaktadır. 0,20 V tan itibaren akım tekrar artarak 0,10V ve -0,08V potansiyellerde -0,5mA (V) ve -0,85 mA (VI) olan 0,1V ve -0,08V potansiyellerde iki akım piki daha oluşarak siklik voltamogram tamamlanmaktadır.

Şekil 4.1.b de pH=5 te -0,60V ile 1,20V aralığında elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi pH değişimiyle ileri ve ters taramadaki pik potansiyelleri, akımları ve tarama aralığı değişmektedir. İleri taramada elde edilen ilk iki pik -0,5V ve -0,3V ta sırasıyla 0,3mA (I) ve 0,5mA (II) büyüklüğünde olup daha negatif potansiyellerde oluşmaktadır. Akım değeri -0,15V ile 0,00V aralığında sabit kalmaktadır. Daha sonra akım artarak 0,30V ta 0,43mA (III) değerini almaktadır. Ters taramadaki pikler, pH=3 de oluştuğu gibi daha negatif potansiyellerde gerçekleşmektedir. Bu piklerin potansiyelleri ve akımları sırasıyla - 0,02V, -1,70mA(IV); -0,43V, 0,87mA(V) ve -0,56V, -0,65mA (VI) değerlerinde olmaktadır. (Şekil 4.1.b)



Şekil 4.1. 0,01M Na₂SO₄ çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)

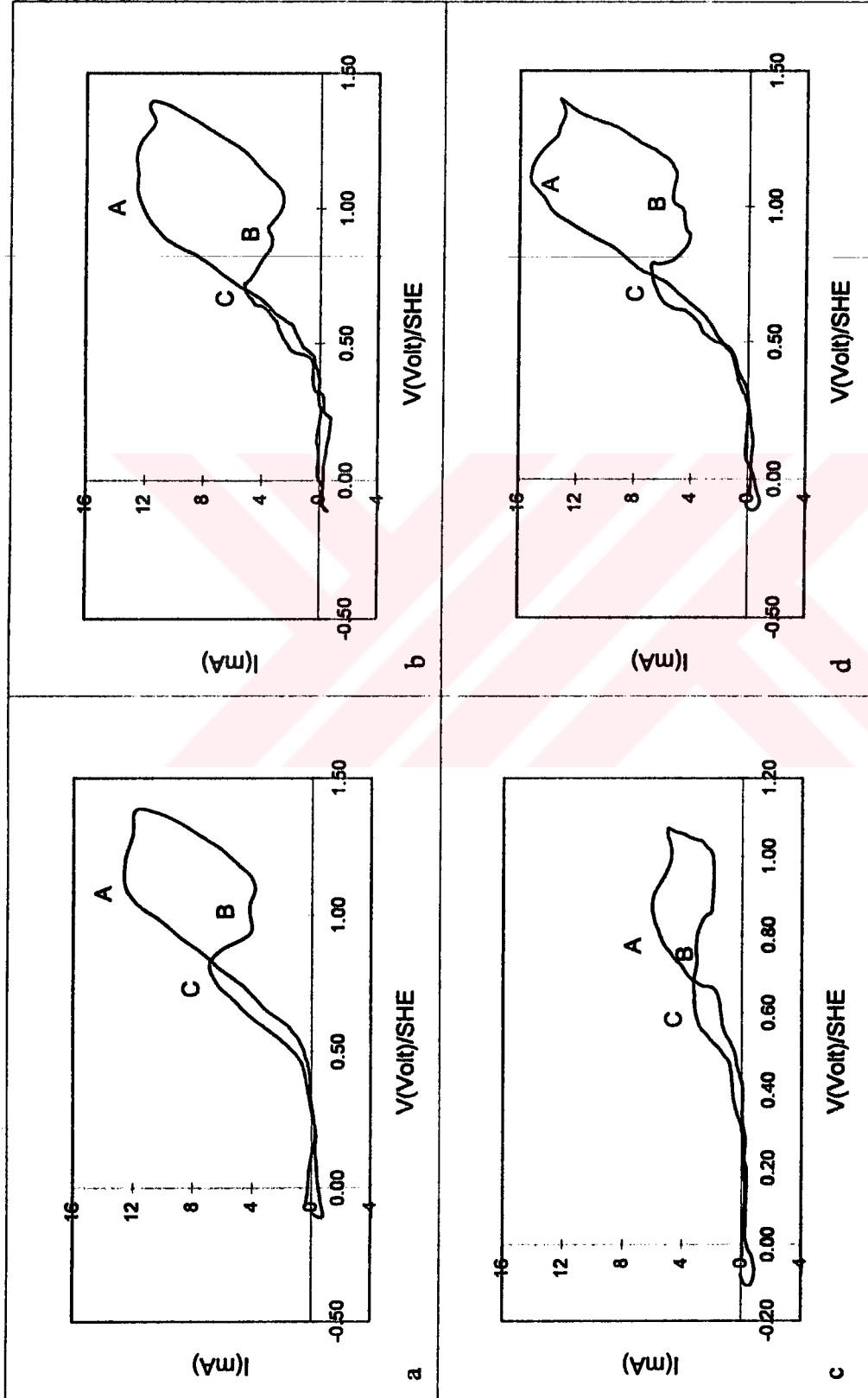
pH=7 de, 0,01 M Na₂SO₄ çözeltisinde -0,60V ile 1,10V aralığında elde edilen siklik voltamogram şekil 4.1.c de verilmiştir. pH=7 de elde edilen eğride pik potansiyelleri pH=5 deki değerlere göre fazla değişmemekle birlikte, akım değerlerinin daha düşük olduğu görülmektedir. İleri taramada elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımları sırasıyla -0,52V, 0,33mA (I); -0,31V, 0,45mA (II) ve 0,30V, 0,28mA (III) olmaktadır. Ters taramada aynı şekilde 0,05V, -1,15mA (IV); -0,42V; -0,75mA (V) ve -0,58V, -0,70mA (VI) büyüklüğünde akım pikleri oluşmaktadır.

Şekil 4.1.d de pH=8 de -0,70V ile 1,10V aralığında elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. Bu eğride ileri taramada elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımları, -0,53V, 0,85mA(I); -0,3V, 0,57mA(II) ve 0,3V, 0,26mA(III) olmaktadır. Ters taramada elde edilen piklerin potansiyel ve akım değerleri, sırasıyla 0,05V, -1,17mA(IV); -0,44, -0,78mA(V) ve -0,64V, -0,96mA(VI) olduğu görülmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi pH=5,7 ve 8 de pik potansiyelleri genellikle birbirine daha yakın değerlerdedir(Şekil 4.1.b,c ve d).

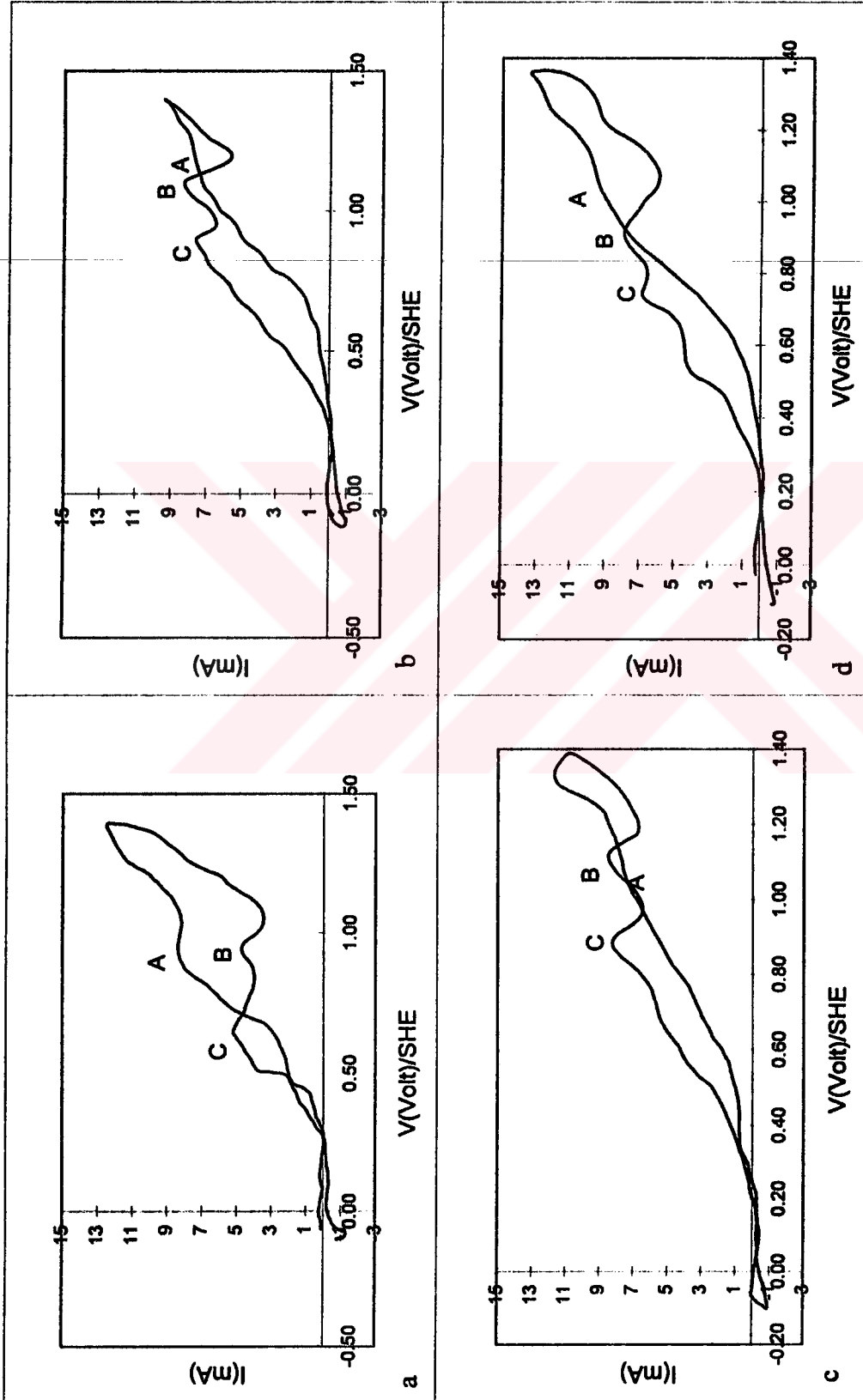
Sülfatlı ortamlara 1M metil, etil ve propil alkol eklenerek hazırlanan çözeltilerde elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.2 - 4.4 de verilmiştir.

0,01M Na₂SO₄ + 1M metil alkol içeren ortamlarda pH=3,5,7 ve 8 de Pt elektrotla 50mV/s tarama hızıyla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.2a (pH=3), b(pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. Şekil 4.2.a da pH=3 de 0,02V ile 1,40V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. 0,20V tan itibaren taranmaya başlandığında 1,11V ta 12,60mA lik bir akım piki (A) oluşmaktadır. Ters taramada 1,02V ta 4,20mA(B) ve 0,82V ta 7,00mA büyüklüğünde akım pikleri (C) oluşmaktadır. pH=5, pH=7 ve pH=8 eğrilerinde görüldüğü gibi sırasıyla A ve B piklerinin pik potansiyelleri ve pik akımları sırasıyla 1,08V, 12,50mA (A); 0,94V, 3,70mA(B); 0,70V, 5,40mA(C) (Şekil 4.2.b); 0,87V, 6,10mA(A); 0,78V, 3,00mA(B); 0,61V, 3,20mA(C) (Şekil 4.2.c) ve 1,08V, 15,30mA(A); 1,04V, 5,30mA(B); 0,76V, 7,00mA(C) (Şekil 4.2.d) olmaktadır.

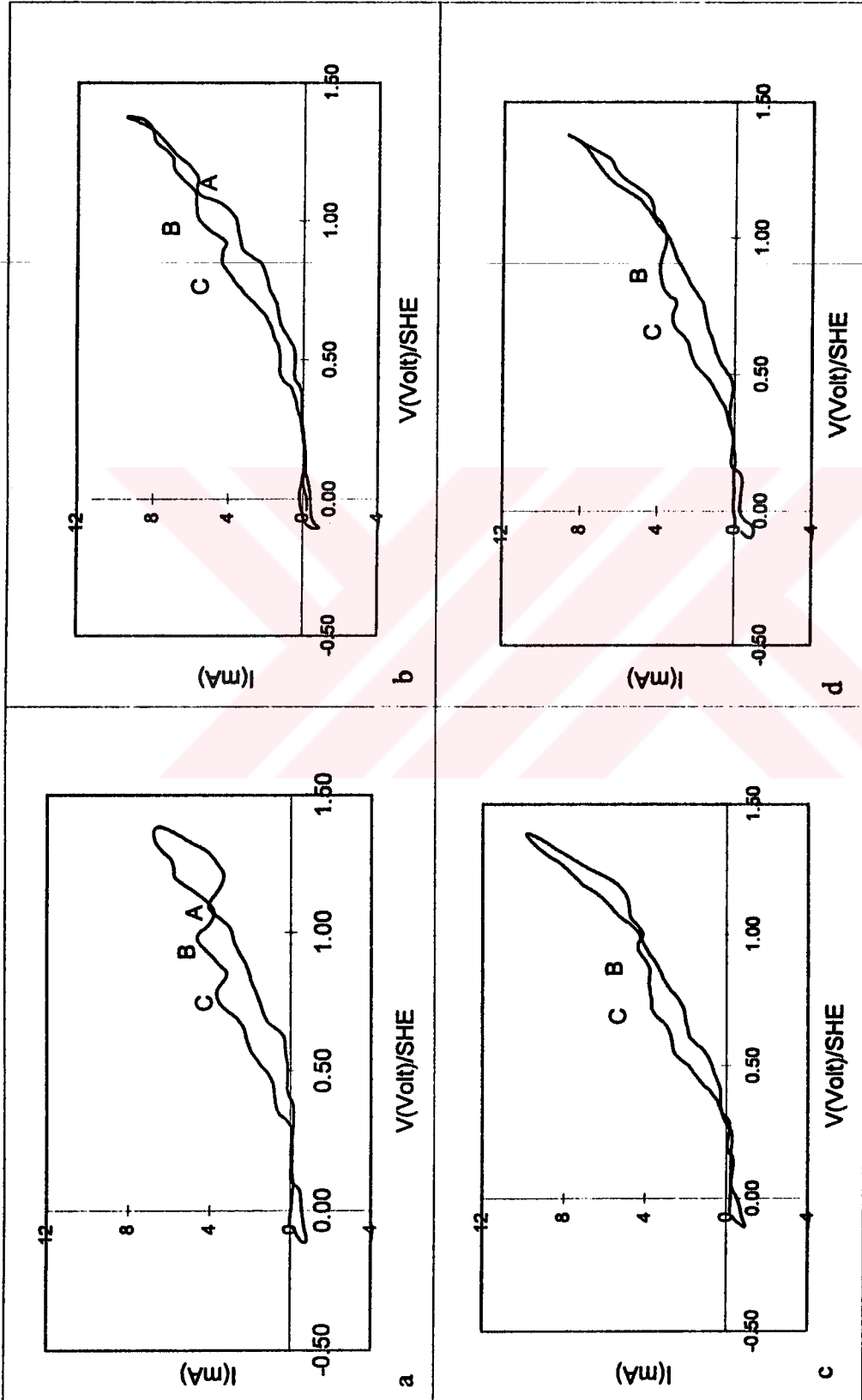
0,01M Na₂SO₄ + 1M etil alkol içeren ortamlarda pH=3,5,7 ve 8 de Pt elektrotla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.3a (pH=3), b(pH=5), c(pH=7) ve



Şekil 4.2. 0,01M Na_2SO_4 + 1M metil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)



Şekil 4.3. 0,01M Na_2SO_4 + 1M etil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)



Şekil 4.4. 0,01M Na_2SO_4 + 1M propil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)

d (pH=8) de verilmiştir. Şekil 4.3 a da görüldüğü gibi pH=3 de 0,20V ile 1,40V aralığında pozitif yönde taranmayla elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. 0,20V tan taramaya başlandığında 0,92 V ta 8,40mA(A) büyüklüğünde bir akım piki oluşmaktadır. Ters taramada 0,94V ta 4,60mA(B) ve 0,65V ta 5,10mA(C) lik akım piki oluşmaktadır. Şekil4.3.b de görüldüğü gibi pH=5 olan ortamlarda 1,18V ta 7,60mA lik A piki, 1,08V da 8,30mA akımda B ve 0,87V da 7,50mA akımda C piki oluşmaktadır. Şekil 4.3.c ve d de elde edilen pikler sırasıyla, pH=7 de 1,33V, 11,60mA(A), 1,10V, 8,60mA(B); 0,87V, 8,30mA (C); pH=8 de aynı koşullarda 1,06V, 9,50mA (A); 0,90 V, 8,00mA (B) ve 0,77V, 3,70mA(C) olmaktadır.

0,01M Na₂SO₄ + 1M propil alkol bulunan ortamlarda pH=3,5,7 ve 8 de Pt elektrotla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.4.a (pH=3), b(pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. Şekil 4.4.a ve b de görüldüğü gibi pH=3 ve pH=5 de üç pik oluşmaktadır. Bunlar sırasıyla pH=3 de 1,10V, 4,10mA(A); 0,97V, 4,60mA (B); 0,77V, 3,70mA(C) ve pH=5 de 1,11V, 5,60mA(A); 1,01V, 5,70mA (B) ve 0,85V, 4,40mA(C) olmaktadır. Şekil 4.4.c ve d, pH=7 ve 8 de ters taramada iki pik oluşmaktadır. Bu pikler pH=7 de 0,95V, 4,40mA (B); 0,74V, 3,80mA(C); pH=8 de 0,87V, 4,00mA (B) ve 0,67V, 3,30mA(C) büyüklüğünde akım pikleri oluşmaktadır.

4.1.1.b. Platin Elektrotla Sülfatlı ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi

Platinin oksit bölgesindeki yüzeyde oluşan oksitler PtO.H₂O (Pt(OH)₂), ve PtO₂.xH₂O dur(Pourbaix, 1966). Bu oksitlerin oluşum reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



$$E_o = 0,980 - 0,0591\text{pH}$$

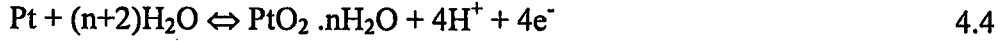


$$E_o = 1,045 - 0,0591\text{pH}$$



$$E_o = 2,000 - 0,0591\text{pH}$$

Bu olayda oluşan bütün oksitler hidratize durumdadır. Elektrokimyasal olarak PtO ilk oluşan hidratize oksittir(4.1). İkinci oksit PtO₂ ve sonra PtO₃ oluşur. PtO₃ oluşumu genellikle yüksek anodik potansiyellerde gerçekleşmektedir. Çalışmamızdaki potansiyel 2,00V un altında kaldığından platinin oksit oluşum reaksiyonu genel olarak aşağıdaki şekilde yazılabilir,



Ters taramada ise oluşan bu oksit tabakası(Burke and Casey,1992):



şeklinde indirgenmektedir.

Değişik pH larda PtO ve PtO₂ nin oluşma potansiyelleri Çizelge 4.1 de verilmiştir(4.1 ve 4.2 eşitliğinden).

Çizelge 4.1. PtO ve PtO₂ nin oluşum potansiyelleri

pH	PtO	PtO ₂
3	0,803	0,868
5	0,685	0,750
7	0,566	0,631
8	0,507	0,572

Çizelge 4.1 de görüldüğü gibi pH ile oksit oluşum potansiyelleri değişmektedir. pH=3 te PtO oluşumu 0,803V olurken, pH=8 de 0,507V ta gerçekleşmektedir. Şekil 4.1.a-d de görüldüğü gibi platinin oksit oluşma potansiyel aralıkları pH=3 te 0,73-1,40V, pH=5 te 0,30-1,20V, pH=7 de 0,30-1,00V ve pH=8 de ise 0,30-1,00V olmaktadır Çizelge 4.1 deki platin oksit oluşma potansiyelleri, Çizelge 1 ve Şekil 4.1.a-d ile kıyaslandığında, platinin yüzeyi bu potansiyellerde PtO ve PtO₂ ile kapatılıyor olmalıdır.

Alkol içeren ortamlarda alkol içermeyen ortamlarda görülen bölgeler aynı şekilde görülmemektedir (Şekil 4.1-4.4 kıyaslanması). Bu nedenle alkol içeren ortamlarda oluşan pikler A, B ve C şeklinde gösterilmiştir. A piki pozitif taramada, B ve C pikleri ters taramada elde edilen piklerdir. Platin elektrot yüzeyinde, alkol içermeyen ortamlardaki iyonlarla birlikte alkol adsorpsiyonunun da gerçekleşmesi,

alkolsüz ortamlarda görülen I, II, V ve VI piklerinin oluşumunu engellemektedir. Düşük potansiyellerde ilk önce H₂O adsorpsiyonu gerçekleşmektedir:



Çıplak platin yüzeyinde adsorbe alkol molekülleri OH_{ads} ile reaksiyona girerek elektrooksidasyon başlamaktadır (Huser ve ark., 1988; Burke ve ark., 1988; Burke and Casey, 1992; Markovic ve ark., 1995; Hu and Liu, 1999). Potansiyelin artmasıyla 4.6 tepkimesinin hızı artmakta ve elektrot yüzeyinde platin oksitler oluşmaktadır:



Bu oksitlerin oluşumuyla birlikte artan akım, adsorbe alkol moleküllerinin oksidasyonunun hızlandığını göstermektedir (A piki). Ters taramada ise oluşan B ve C pikleri elektrot yüzeyinde oluşan platin oksitlerin (PtO ve PtO₂) indirgenmeleriyle (PtO₂ den PtO e, PtO ten Pt e) birlikte alkol oksidasyonunun sürdüğünü göstermektedir (Ocon ve ark., 1987; Morallon ve ark., 1992; Aramata ve ark., 1992; Wilde ve ark., 1994; Berenz ve ark., 1998). B piki, oluşan PtO₂ nin PtO e dönüşmesi aşamasında oluşan alkol oksidasyonunu, C piki ise PtO in Pt e dönüşmesi aşamasında oluşan alkol oksidasyonunu göstermektedir (Şekil 4.2-4.4). Bu piklerden B pikinin küçük olması PtO₂ in yüzeyde fazla olmadığını gösterir.

Etil alkol ve propil alkolde oksidasyon sonucu oluşan akım değerleri metil alkolden daha düşük olmaktadır (Şekil 4.2-4.4). Etil alkol ve propil alkol için pH=3 te elde edilen A piki değerleri sırasıyla 0,92V 8,4mA ve 1,10V 4,10mA olmaktadır. Alkollerde oksidasyon metil alkol ve etil alkolde ~0,40V tan, propil alkolde ~0,50V tan başlayarak dönüş potansiyeline kadar artmaktadır (Şekil 4.2-4.4). Ters taramada ise B piki metil alkolde küçük bir omuz şeklinde olurken, bu pik etil alkolde belirgin bir şekilde oluşmaktadır. Propil alkolde ters taramada oluşan pikler A pikinden daha yüksek akım değerlerinde oluşmaktadır. Metil alkol bulunan ortamda B pikinin zayıf olması, alkol adsorpsiyonuyla PtO - PtO₂ dönüşümünün azalmasından olmaktadır. Metil alkol oksidasyonunda platin yüzeyi daha çok PtO katmanı ile kaplanmaktadır. Etil alkol oksidasyonunda B ve C piklerinin akım değerlerinin yaklaşık olarak birbirine yakın olmasının nedeni yüzeyde PtO₂ oluşumu metil alkole oranla daha

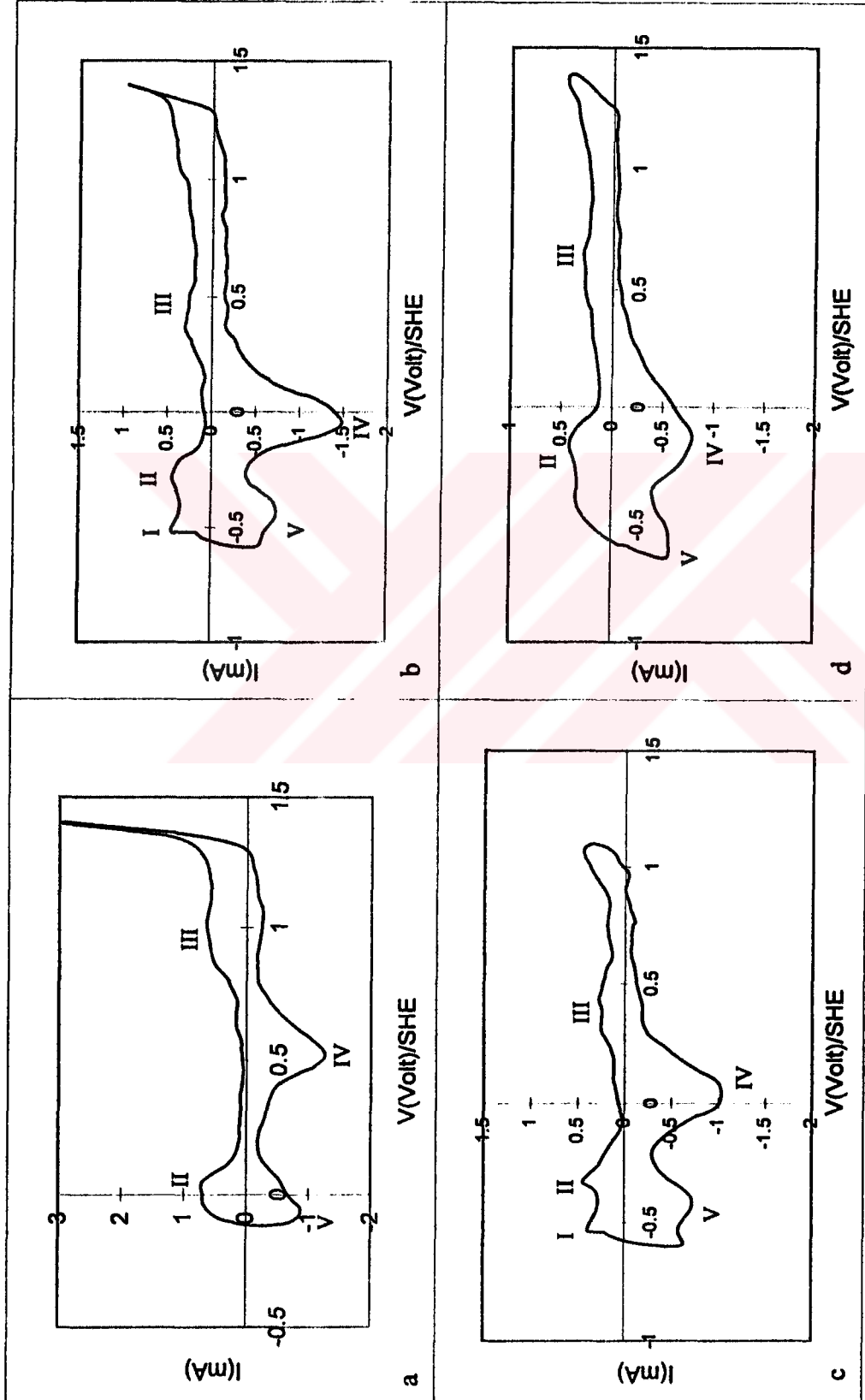
fazla olabilir. Propil alkol oksidasyonunda B ve C piklerinin akım değerlerinin A pikinden daha yüksek olması oksit dönüşümlerinin daha fazla olması ve bu dönüşüm sırasında yüzey daha aktif hale gelebilmektedir. Ancak propil alkolde oksidasyon akım değerleri metil alkol ve etil alkole oranla daha düşük olmaktadır. Alkol molekülünde $-CH_2$ grubunun artmasıyla oksidasyon akımı azalmakta ve pikler daha zayıf olmaktadır. Çalışılan alkollerden metil alkolün oksidasyonu daha fazla gerçekleşmektedir. Metil alkol oksidasyonunda en fazla oksidasyon akım değeri pH=8 de elde edilmiştir.

4.1.2.a. Platin Elektrotla Klorürlü ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulgular

0,01 M NaCl çözeltisinde pH= 3,5,7 ve 8 de Pt elektrotla, 50mV/s tarama hızıyla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.5.a (pH=3), b (pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir.

pH=3 te -0,15V ile +1,30V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogram Şekil 3.1.a da görülmektedir. -0,15V tan taramaya başlandığında akım değeri pozitif yönde artarak 0,04V ta 0,72mA lik bir akım piki (I) oluşmaktadır. 0,20V ile 0,60V aralığında akım sabit kalmaktadır. Daha sonra akım tekrar artarak 0,98V ta 0,50mA (III) olmaktadır. Ters taramada akım hızla azalmakta, 1,25V ile 1,00V aralığında ise akım sıfır dolayındadır. 0,85V tan itibaren 0,55V a kadar akım ters yönde hızla azalmakta ve 0,55V ta -1,05mA lik bir akım piki (IV) oluşuktan sonra akım 0,40V'a kadar hızla azalmaktadır. ~0,45V ile ~0,25V aralığında akım fazla değişmemektedir. ~0,15V tan itibaren akım artarak -0,08V ta -0,92mA büyüklüğünde bir akım piki (V) oluşarak siklik voltamogram tamamlanmaktadır.

Şekil 4.5.b de, -0,60V ile 1,40V aralığında, pH=5 te elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi pH değişimiyle ileri ve ters taramadaki pik potansiyelleri daha negatif potansiyellere kaymaktadır (Şekil 4.5.a ve b nin kıyaslanması). -0,60V tan itibaren pozitif yönde taramayla -0,50V ta 0,45mA(I) ve -0,28V ta 0,45mA(II) akım piki oluşmaktadır. -0,20V tan itibaren akım azalarak 0,20V a kadar fazla değişmemektedir. Daha sonra akım artarak 0,36V ta 0,32mA lik bir akım piki (III) oluşmaktadır. Ters taramada ~0,2V a kadar akım fazla



Şekil 4.5. 0,01M NaCl çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a:pH=3, b:pH=5, c:pH=7, d:pH=8)

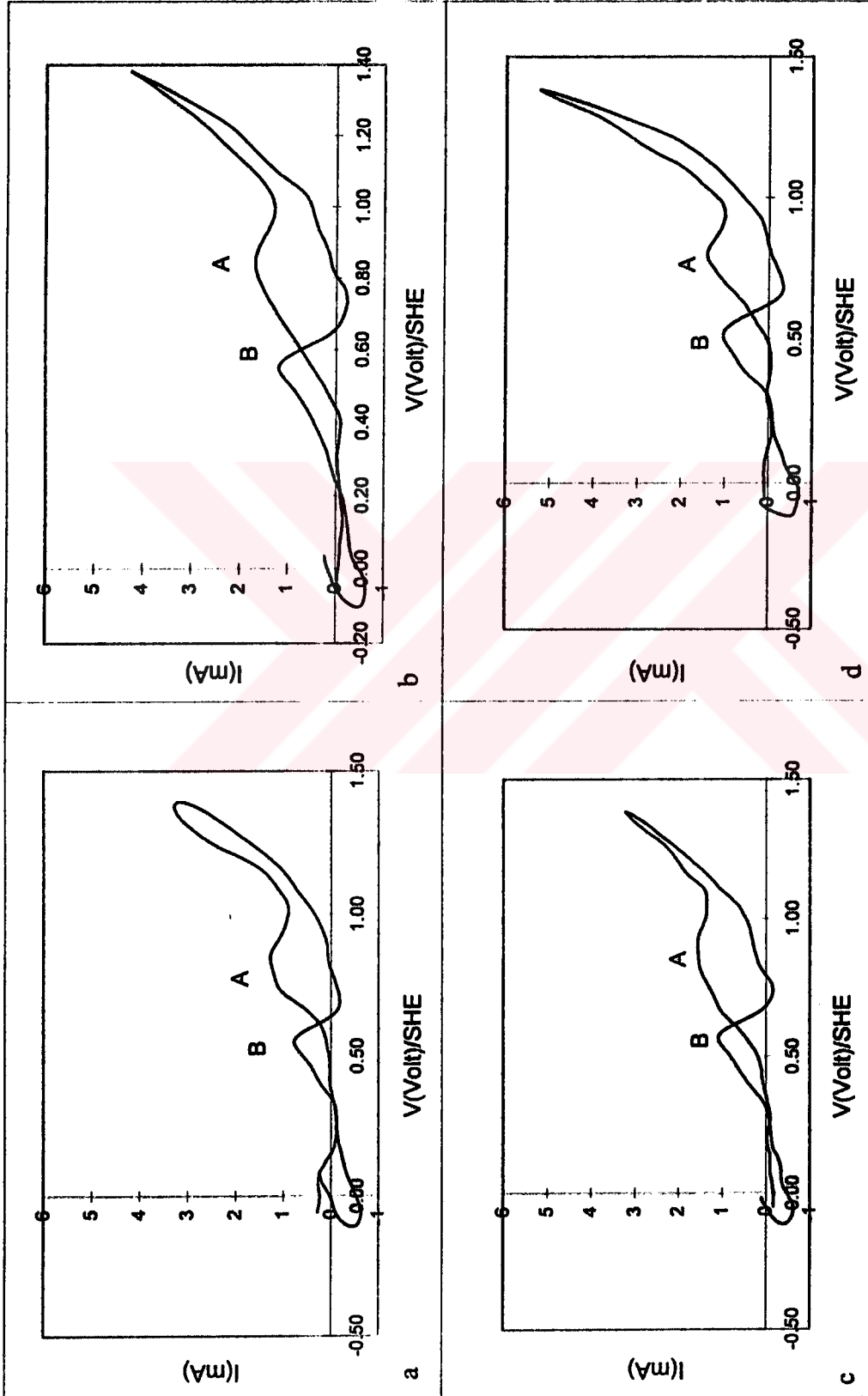
değişmemektedir. 0,20V tan itibaren akım hızla artarak -0,05V ta -1,5mA lik bir akım piki (IV) oluşturmaktadır. Son olarak ta -0,43V ta -0,75mA değerinde bir akım piki (V) oluşarak tarama tamamlanmaktadır.

pH=7 de 0,01 M NaCl çözeltisinde -0,60V ile 1,40V aralığında elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.5.c de görülmektedir. İleri taramada elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımları sırasıyla -0,51V, 0,45mA(I); -0,32V, 0,45mA(II) ve 0,40V ta 0,25mA (III) olmaktadır. Akım 1,30V tan 1,40V a kadar keskin bir artış göstermektedir. Ters taramada elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımları sırasıyla -0,02V, -1,56mA (IV) ve -0,45V, -0,76mA lik (V) akım pikleri oluşmaktadır. pH=7 de pik akımları ve pik potansiyelleri pH ın 5 olduğu ortamlara benzemektedir,(Şekil 4.5.b ve c).

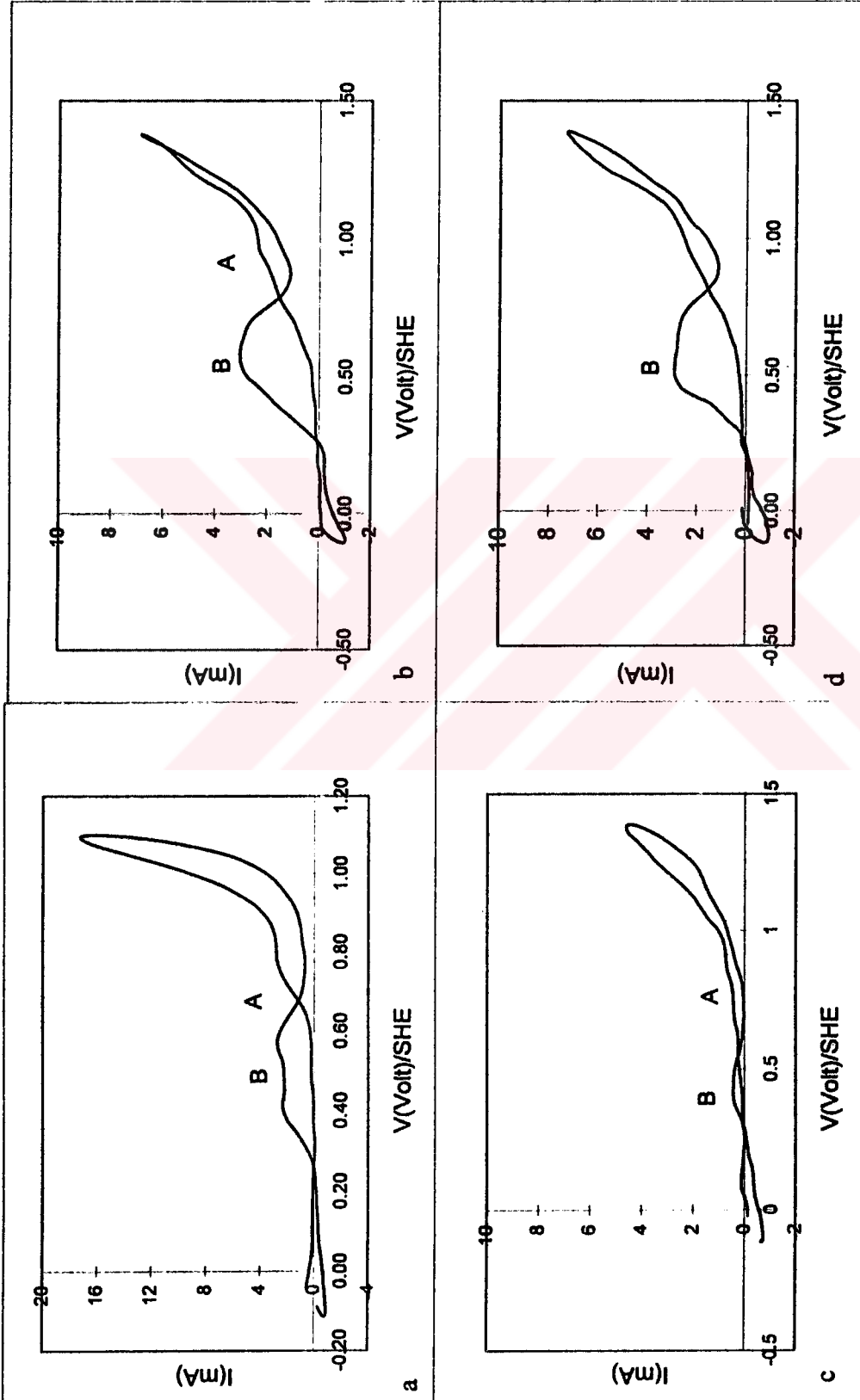
Şekil 4.5.d de pH=8 de -0,60V ile 1,40V aralığında elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi pH=8 de eğri diğerlerine göre farklılıklar göstermektedir. Bu egride ileri taramada elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımları, -0,35V, 0,40mA(I), -0,15V, 0,44mA (II) ve 0,36V, 0,28mA (III) olmaktadır. Ters taramada ise, -0,28V ta -0,98mA(IV) ve -0,54, -0,64mA (V) değerlerinde akım pikleri oluşmaktadır.

Klorürlü ortamlara 1M metil, etil ve propil alkol eklenerek hazırlanan çözeltilerde elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.6 - 4.8 de verilmiştir.

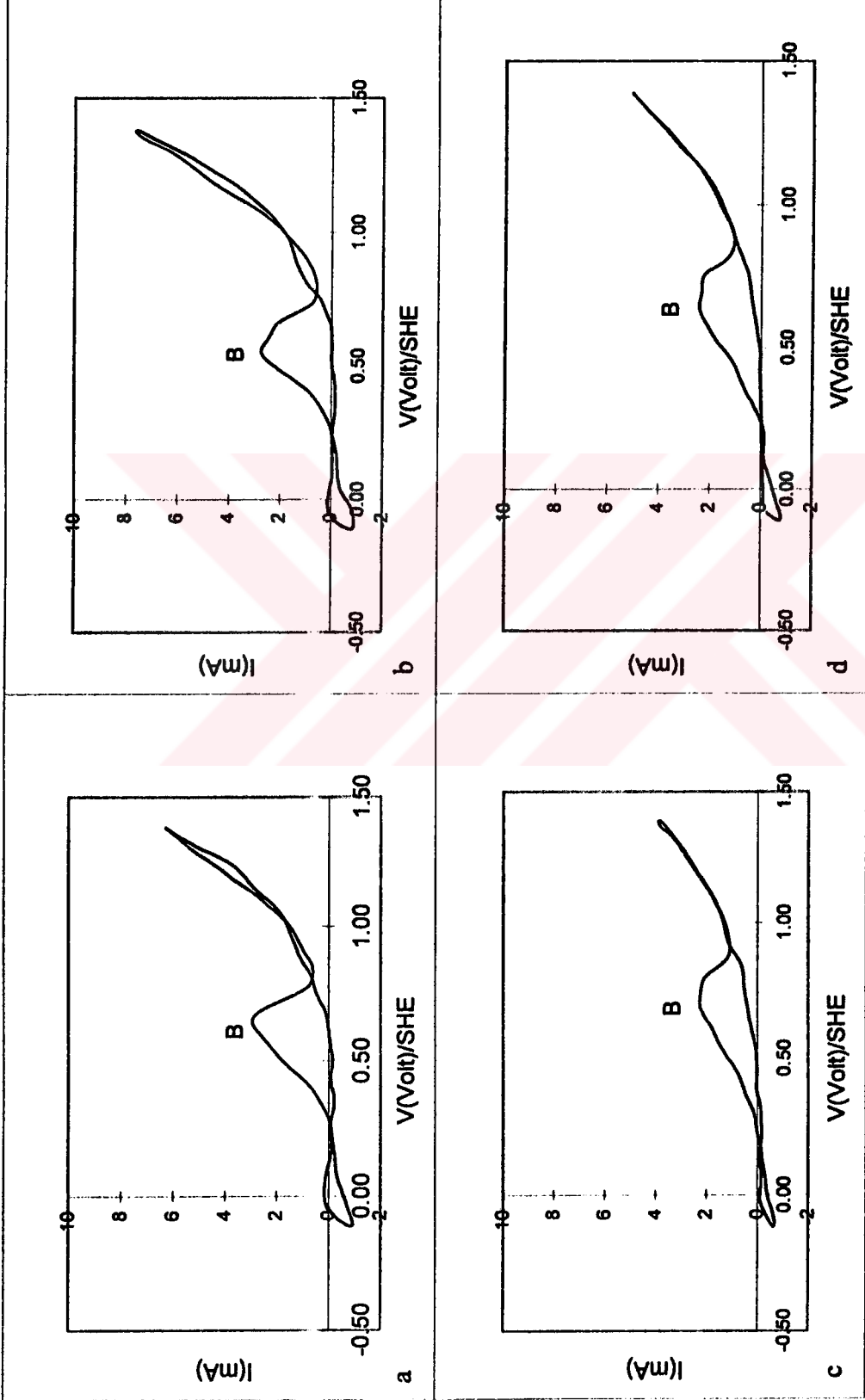
0,01M NaCl + 1M metil alkol içeren ortamlarda pH=3,5,7 ve 8 de Pt elektrotla 50mV/s tarama hızıyla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.6a (pH=3), b(pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. Şekil 4.6.a da pH=3 de 0,20V ile 1,40V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. 0,20V tan taramaya başlandığında 0,84V ta 1,30 mA lik bir akım piki oluşmaktadır. Ters taramada 0,55V ta 0,80mA lik bir akım piki (B) oluşmaktadır. pH=5 (Şekil 4.6.b), pH=7 (Şekil 4.6.c) ve pH=8 (Şekil 4.6.d) de görüldüğü gibi sırasıyla A ve B piklerinin pik potansiyelleri ve pik akımları pH=5 de, 0,83V, 1,70mA(A); 0,54V, 1,20mA(B); pH=7 de 0,87V, 1,55mA (A); 0,55V, 1,20mA (B) ve pH=8 de 0,80V, 1,40mA(A); 0,50V, 1,15mA (B) olmaktadır.



Şekil 4.6. 0,01M NaCl + 1M metil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)



Şekil 4.7. 0,01M NaCl + 1M etil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)



Şekil 4.8. $0.01M$ NaCl + $1M$ propil alkol çözeltisindeki platinin akım-potansiyel eğrileri (a; $pH=3$, b; $pH=5$, c; $pH=7$, d; $pH=8$)

0,01M NaCl + 1M etil alkol içeren ortamlarda pH=3,5,7 ve 8 de Pt elektrotla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.7a (pH=3), b(pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. Şekil 4.7.a da görüldüğü gibi pH=3 de 0,20V tan itibaren pozitif yönde taramaya başlandığında 0,78V ta 2,60mA lik (A) bir akım piki oluşmaktadır. Ters taramada 0,50V ta 2,60mA lik (B) bir akım piki oluşmaktadır. Şekil 4.7.b ,c ve d de görüldüğü gibi sadece ters taramada B piki oluşmaktadır. Elde edilen bu pikler sırasıyla, pH=5 de, 0,57V, 3,1mA (B); pH=7 de 0,43V, 0,50mA (B) ve pH=8 de 0,5V, 3,0mA (B) olmaktadır.

0,01M NaCl + 1M propil alkol bulunan ortamlarda Pt elektrotla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.8.a (pH=3), b(pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. Şekil 4.8.a da görüldüğü gibi pH=3 de 0,20V tan taramaya başlandığında ileri taramada herhangi bir pik oluşmamaktadır. Ters taramada 0,64V ta 3,0mA(B) bir akım piki oluşmaktadır. Şekil 4.8.b, c ve d de aynı şekilde sadece B piki oluşmaktadır. Elde edilen bu pik(B) sırasıyla pH=5 te 0,55V, 2,80mA; pH=7 de 0,70V, 2,60mA ve pH=8 de 0,65V, 2,40mA büyüklüğündedir.

4.1.2.b. Platin Elektrotla Klorürlü ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi

Klorür iyonu spesifik adsorplanan bir iyondur. Literatürlerde de belirtildiği gibi oksit oluşma bölgelerinde klorür iyonunun aşağıdaki tepkimeleri gerçekleştirmesi olasıdır(Trasatti, 1984; Tilak and Conway, 1992; Tomcsanyi ve ark.,1999):

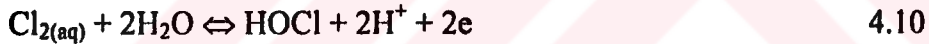


Bu tepkimelerden 4.7 ve 4.9 kimyasal, 4.8 ise elektrokimyasal tepkimelerdir. Klorür iyonundan klor gazı oluşmasındaki standart potansiyel 1,358V tur ($2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}$). Şekil 4.5 de görüldüğü gibi ~1,30V un üzerinde akımın hızla artması platin

yüzeyinde (4.9 tepkimesi) klor gazının çıkışını göstermektedir. Şekil 4.5 görüldüğü gibi sülfatlı çözeltilerde de olduğu gibi, klorürlü çözeltilerde de hidrojen (adsorpsiyon/desorpsiyon) ve oksit(oluşma/indirgenme) bölgeleri görülmektedir.

Şekil 4.6-4.8 de görüldüğü gibi metil, etil ve propil alkol bulunan ortamlarda oksidasyon ~0,60V tan itibaren başlayarak akım artmaktadır. Şekil 4.6 da görüldüğü gibi metil alkolde platin yüzeyinde oksit oluşumu ile birlikte alkol oksidasyonu gerçekleşmektedir(A piki). pH =3 te platin elektrotta PtO oluşum potansiyeli 0,803V tur (Çizelge 4.1), 0,01M NaCl bulunan ortamda elde edilen oksit oluşma potansiyeli aynı bölgeye rastlamaktadır(Şekil 4.6.a). Elde edilen bulgularda görüldüğü gibi alkol oksidasyonunu gösteren A pikleri metil alkolde pH=3 te 0,84V ta elde edilmektedir. Diğer pH larda elde edilen A pik potansiyelleri de oksit oluşum potansiyeline rastlamaktadır. Etil alkolde A piki oluşurken propil alkolde A piki oluşmamaktadır (Şekil 4.7-4.8).

Bütün alkollerde ~1,20V un üzerinde akım dönüş potansiyeline kadar hızla artmaktadır. Bu bölgede alkol oksidasyonu ile birlikte klor gazı çıkışı olmaktadır. Oluşan klor gazı su içerisinde çözünerek aşağıdaki tepkimeyi gerçekleştirmektedir:



Bu olay sonucunda oluşan HOCl bileşiği de voltamogramın dönüşünde elektrooksidasyona katkı yapmalıdır. Bu nedenle ters taramada çalışılan bütün alkollerde akım değeri yaklaşık A pikine yakın ya da daha yüksek (B piki) oluşmaktadır. Klorür iyonu 4.7-4.9 tepkimeleri ile yüzeyde oksit oluşumunu kısmen engellemesine rağmen yüzeydeki oksit ile HOCl alkol oksidasyonunu sürdürmektedir (Czarnetzki and Janssen, 1988; Do and Chou, 1989, 1990; Do ve ark.,1994).

Elde edilen sonuçlara göre alkollerin oksidasyon akımları sülfatlı ortamlarda daha yüksek olmaktadır. Sülfatlı ortamda oksit oluşumu ile birlikte oksidasyonun arttığı görülmektedir. Klorürlü ortamda Cl^- adsorpsiyonu oksit oluşumunu güçleştirmesine rağmen Cl_2 gazı çıkışıyla birlikte oksidasyonun arttığı görülmektedir.

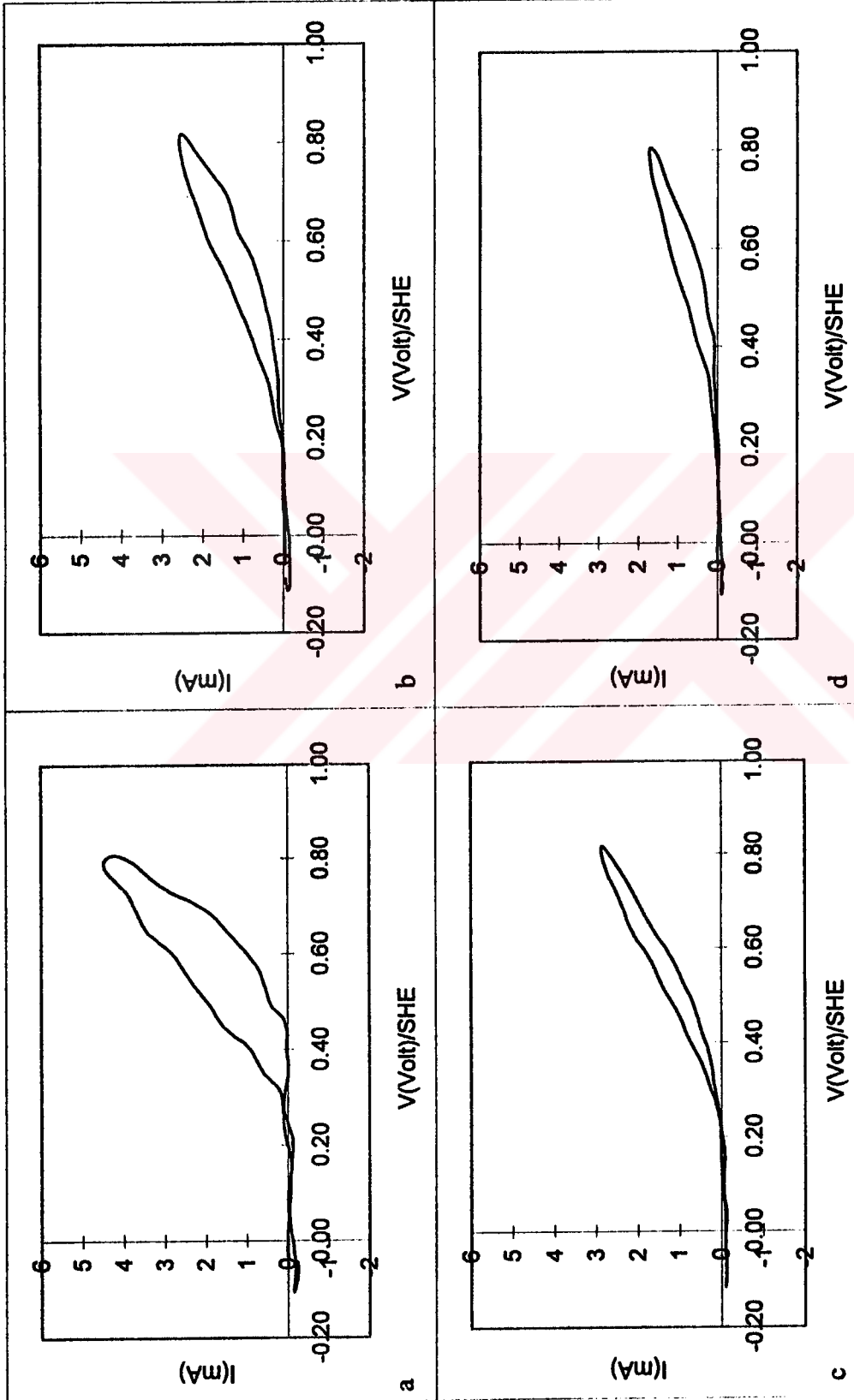
4.1.3.a.Nikel Elektrotla Klorürlü ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulgular

0,01 M NaCl çözeltisinde pH= 3,5,7 ve 8 de Ni elektrotla 50mV/s tarama hızıyla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.9a (pH=3), b (pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir.

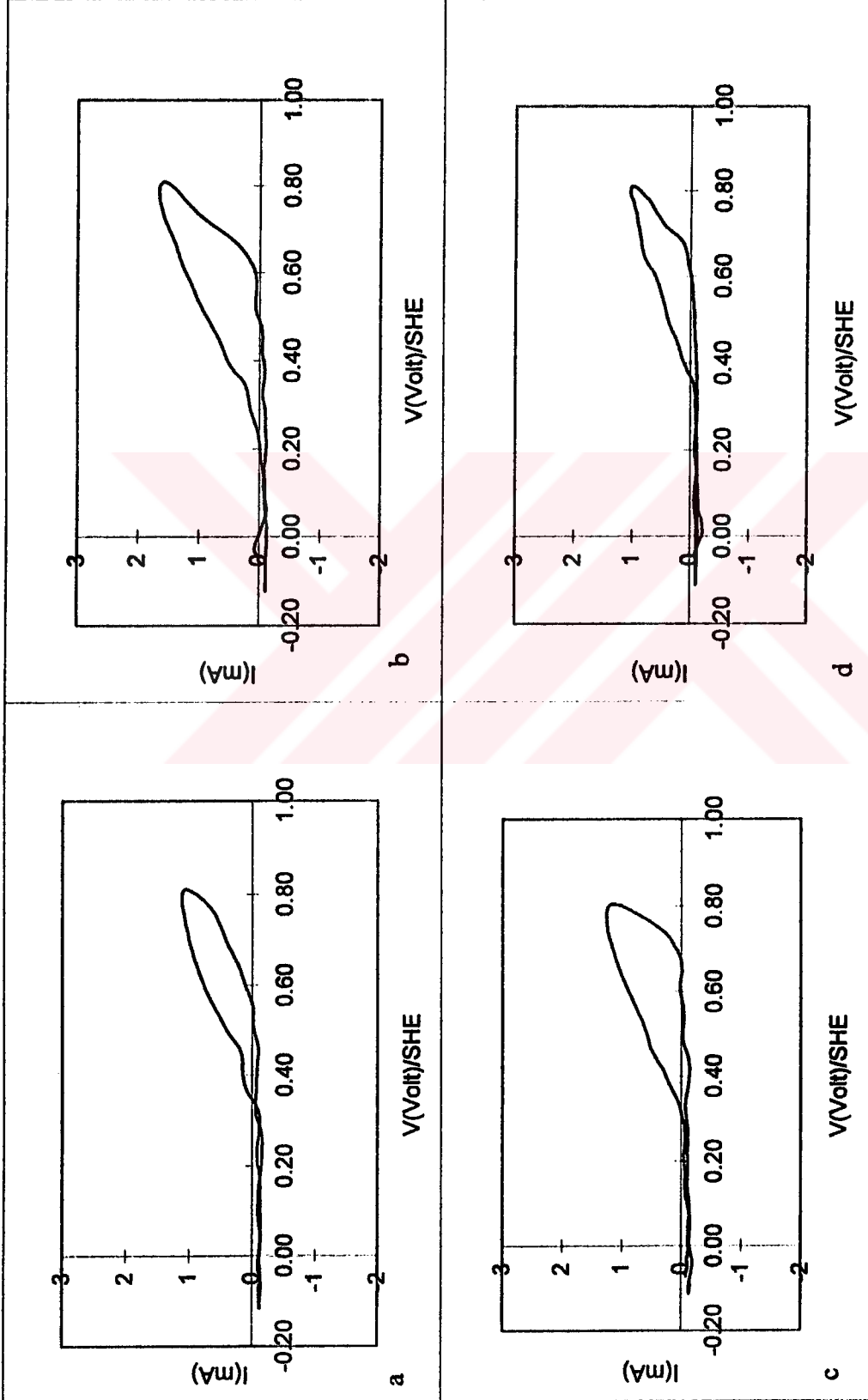
pH=3 de 0,10V ile 0,80V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.9.a da görülmektedir. 0,1V tan itibaren taramaya başlandığında, 0,45V tan itibaren akım artarak 0,80V ta 4,70mA olmaktadır. Ters taramada ise akım 0,30V a kadar azalarak ~0,00mA de sabit kalmaktadır. 0,6V ta ileri ve ters taramada elde edilen akım değerleri 1,00mA ve 2,80mA olmaktadır(Şekil 4.9.a). pH=5 te 0,10V ile 0,80V aralığında elde edilen siklik voltamogram da görüldüğü gibi 0,20V tan itibaren artarak 0,80V ta 2,50mA olmaktadır (Şekil 4.9.b). Ters taramada ise akım 0,2V a kadar azalarak sabit kalmaktadır. İleri ve ters taramada 0,60V ta elde edilen akımlar sırasıyla 1,05mA ve 1,85mA olmaktadır. pH=7 ve 8 de 0,10V ile 0,80V aralığında elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.9.c ve d görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 0,80V ta akımlar sırasıyla 2,90mA ve 1,75mA olmaktadır. 0,60V ta ileri ve ters taramada elde edilen akımlar sırasıyla pH=7de(Şekil 4.9.c) 1,35mA ve 1,85mA , pH=8 de (Şekil 4.9.d) 0,60mA ve 1,25mA olmaktadır.

Klorürlü ortamlarda 1M metil, etil ve propil alkol eklenmesiyle elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.10 - 4.12 de verilmiştir.

0,01M NaCl + 1M metil alkol içeren ortamlarda pH=3,5,7 ve 8 de Ni elektrotla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.10.a (pH=3), b(pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. Şekil 4.10.a da pH=3 de 0,10V ile 0,80V aralığında elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi 0,10V tan taramaya başlandığında 0,55V a kadar akım ~0,00mA dolayında değişmektedir. 0,55V tan itibaren akım pozitif yönde artarak 0,80V ta 1,10mA olmaktadır. Ters taramada 0,80V tan itibaren akım azalarak 0,35V tan itibaren sabit kalmaktadır. 0,60V ta ileri ve ters taramada elde edilen akımlar sırasıyla 0,11mA ve 0,80mA olmaktadır. pH=5 te 0,10V tan itibaren akım 0,50V ta kadar sabit kalarak, daha sonra 0,80V a kadar artarak 1,65mA olmaktadır(Şekil 4.10.b). pH=5 te ileri ve ters taramada 0,60V ta elde edilen akımlar sırasıyla 0,10mA ve 1,25mA olmaktadır. pH=7 de ileri taramada



Şekil 4.9. 0,01M NaCl çözeltisindeki nikelin akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)

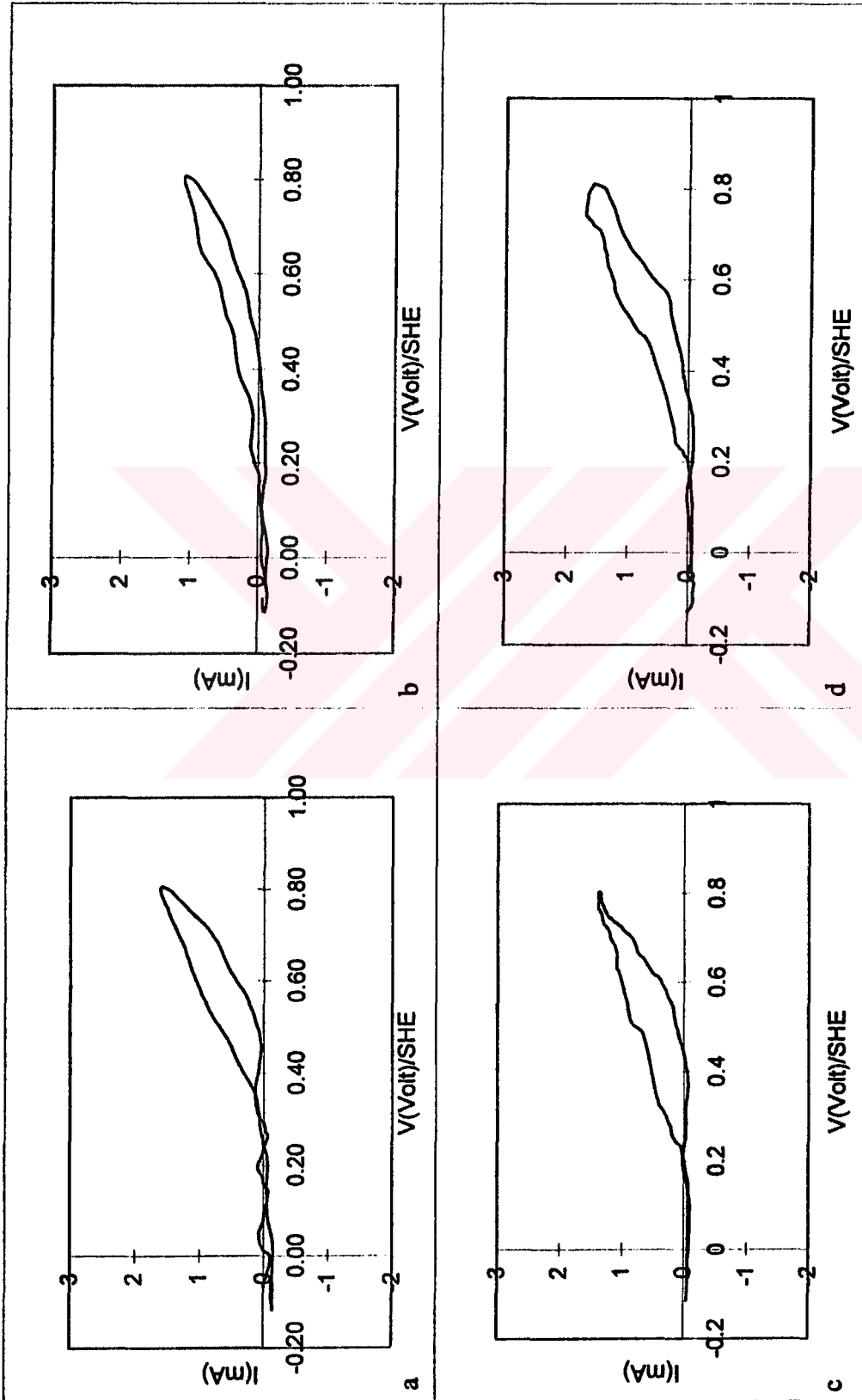


Şekil 4.10. 0,01M NaCl + 1M metil alkol çözeltisindeki nikelin akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)

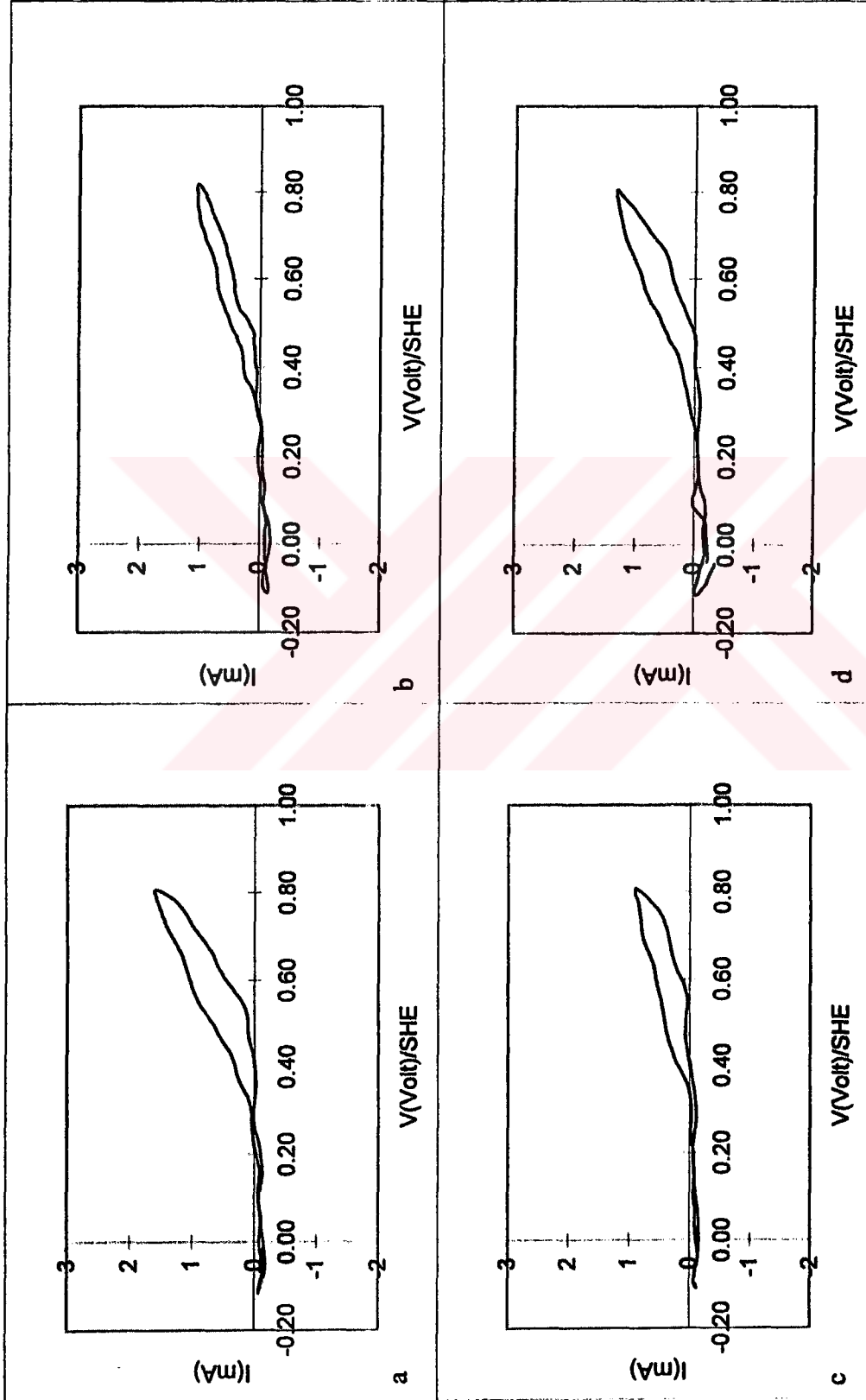
akım 0,70V a kadar $\sim 0,00\text{mA}$ de kalmaktadır(Şekil 4.10.c). 0,70V tan itibaren artarak 0,80V ta 1,25mA olmaktadır. pH=8 de akım 0,60V a kadar $\sim 0,00\text{mA}$ dolayında sabit kalmaktadır(Şekil 4.10.d). Daha sonra akım artarak 0,80V ta 1,05mA olmaktadır. pH=7 ve pH=8 de 0,60V ta ileri taramada akımlar 0,00mA ve ters taramada elde edilen akımlar sırasıyla pH=7de(Şekil 4.10.c) 0,89mA , pH=8 de (Şekil 4.10.d) 0,64mA dir.

0,01M NaCl + 1M etil alkol içeren ortamlarda pH=3,5,7 ve 8 de Ni elektrotla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.11.a (pH=3), b(pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. Şekil 4.11.a, b, c ve d de 0,10V ile 0,80V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogramlar görülmektedir. Şekil 4.11.a da görüldüğü gibi pH=3 de akım 0,50V tan itibaren artarak 0,80V ta 1,60mA olmaktadır. 0,60V ta ileri ve ters taramada elde edilen akımlar 0,45mA ve 1,08mA dir. pH=5 te akım 0,45mA den pozitif yönde artarak 0,80V ta 1,10mA olmaktadır(Şekil 4.11. b). pH=5 te 0,60V ta ileri ve ters taramada elde edilen akımlar 0,30mA ve 0,70mA dir. pH=7 de akım 0,45V tan itibaren artarak 0,80V ta 1,38mA olmaktadır. 0,60V ta ileri ve ters taramada elde edilen akımlar sırasıyla 0,38mA ve 1,10mA dir(Şekil 4.11. c). pH=8 de akım 0,35V tan itibaren artmaya başlamıştır ve 0,80V ta 1,75mA olmaktadır. 0,60V ta ileri ve ters taramada elde edilen akımlar 0,60mA ve 1,25mA olmaktadır(Şekil 4.11. d).

0,01M NaCl + 1M propil alkol bulunan ortamlarda Ni elektrotla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.12.a (pH=3), b(pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. Şekil 4.12.a, b, c ve d de 0,1V ile 0,8V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogramlar görülmektedir. Şekil 4.12.a da görüldüğü gibi pH=3 de akım 0,45V tan itibaren artarak 0,80V ta 1,65mA olmaktadır. 0,60V ta ileri ve ters taramada elde edilen akımlar 0,48mA ve 1,08mA dir. pH=5 te akım 0,55mA den pozitif yönde artarak 0,80V ta 0,90mA e çıkmaktadır(Şekil 4.12. b). pH=5 te 0,60V ta ileri ve ters taramada elde edilen akımlar 0,15mA ve 0,60mA dir. pH=7 de akım 0,45V tan itibaren artarak 0,80V ta 1,10mA olmaktadır. 0,60V ta ileri ve ters taramada elde edilen akımlar sırasıyla 0,46mA ve 0,72mA dir(Şekil 4.12. c). pH=8 de akım 0,35V tan itibaren artmaya başlamıştır ve 0,80V ta 1,35mA olmaktadır.



Şekil 4.11. 0,01M NaCl + 1M etil alkol çözeltisindeki nikelin akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)



Şekil 4.12. 0,01M NaCl + 1M propil alkol çözeltisindeki nikelin akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)

0,60V ta ileri ve ters taramada elde edilen akımlar 0,39mA ve 0,90mA dir (Şekil 4.12. d).

4.1.3.b.Nikel Elektrotla Klorürlü ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi

Nikelin elektrokimyasal tepkimeleri ve bu tepkimelerle ilgili potansiyeller aşağıdaki şekilde verilmektedir (Pourbaix,1966):



$$E^\circ = -0,257 + 0,0295 \log [\text{Ni}^{+2}]$$



$$E^\circ = 0,110 - 0,0591 \text{ pH}$$



$$E^\circ = 0,116 - 0,0591 \text{ pH}$$



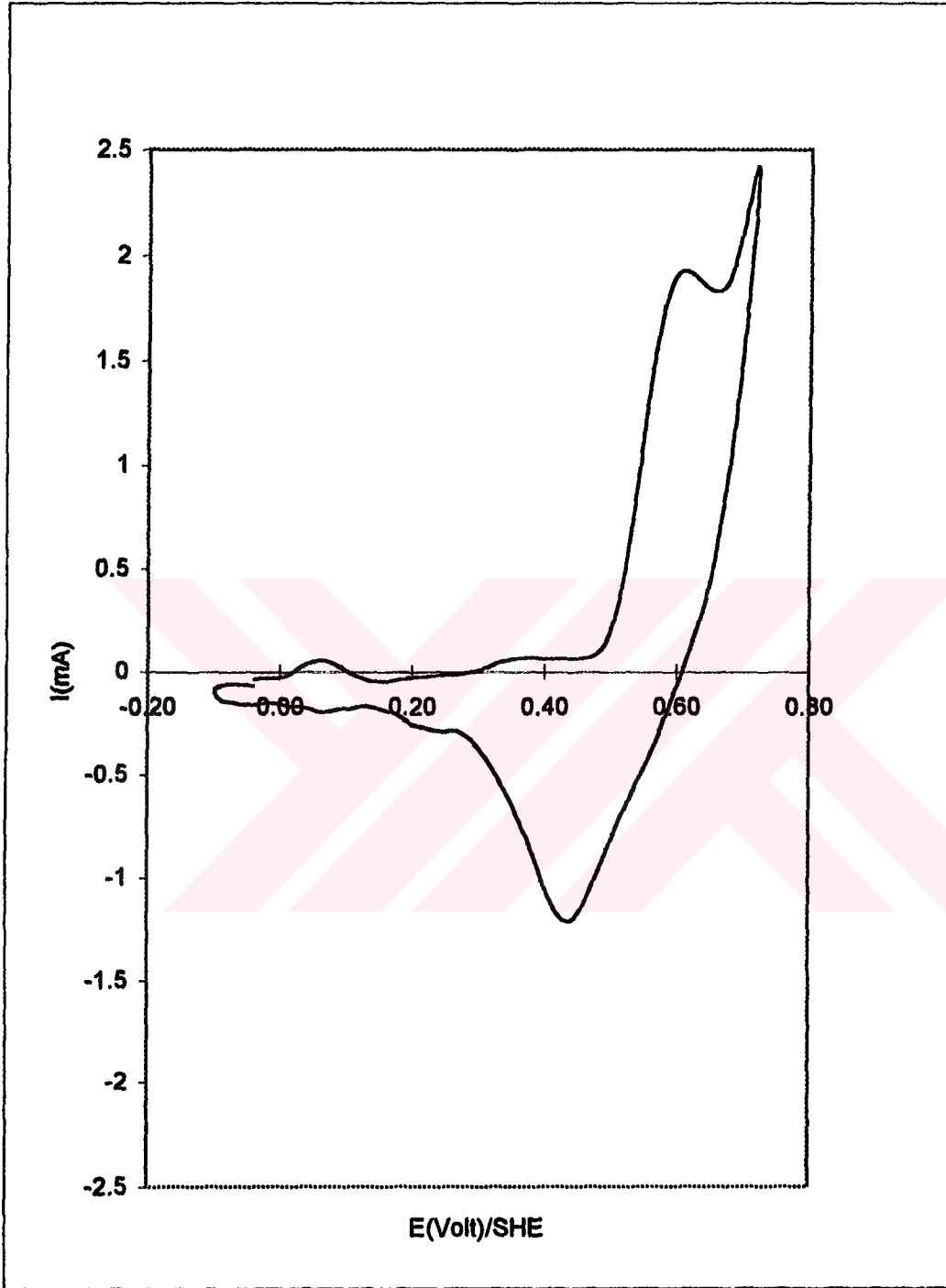
$$E^\circ = 0,897 - 0,0591 \text{ pH}$$



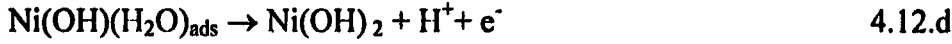
$$E^\circ = 1,032 - 0,0591 \text{ pH}$$

Literatürlerde verilen, nikelin 1M NaOH çözeltisinde 50mV/s tarama hızıyla elde edilmiş SV eğrisi çalışmanın başlangıcında kendi koşullarımızda elde edilmiştir (Şekil 4.13) (Hahn and ark., 1987; Beden and Bedwick, 1988; Jain ve ark.,1998). Şekil 4.13 de görüldüğü gibi -0,10V ile 0,70V potansiyel aralığı taranmıştır. -0,10V tan taramaya başlandığında 0,50V a kadar akım sabit kalmakta ve sonra artarak 0,59 V ta 2,00mA lik bir akım piki oluşmaktadır. Ters taramada akım azalarak 0,44V ta - 1,15mA lik indirgenme akım piki görülmektedir.

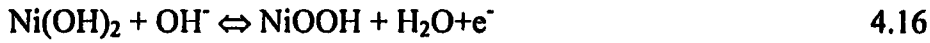
Nikel yüzeyi aşağıda gösterilen basamaklarla, su molekülleriyle sarılarak yüzeyde hızlı bir şekilde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oluşmaktadır (4.12 tepkimesi):



Şekil 4.13. 1M NaOH çözeltisinde Ni elektrotla 50mV/s tarama hızıyla elde edilen siklik voltamogram.



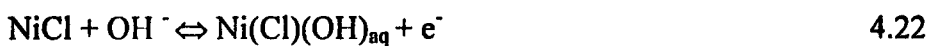
Bu koşullarda oluşan $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bazik ortamlarda ve pozitif potansiyellerde, asidik ortamlara oranla daha kararlı oksitlerine dönüşerek yüzeyi kapatabilmektedir (4.14 ve 4.15 tepkimeleri). Şekil 4.13 de görüldüğü gibi 0.59V da gözlenen akım pikinin NiOOH olduğu literatürlerde belirtilmektedir(Roslonek ve ark., 1994).



$$E^\circ = 0.51 \text{ V/SHE}$$

4.16 tepkimesi nikel akülerinin de genel çalışma prensibini oluşturmaktadır. Şekil 4.13 de pozitif yönde taramada NiOOH oluşurken, ters taramada $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ye dönüştüğü ileri sürülmektedir (Roslonek ve ark.,1994; Jain ve ark., 1998).

0,01M NaCl çözeltisinde pH=3,5,7 ve 8 de nikel elektrotla elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.9 da verilmiştir. Nikel elektrot sulu ortamda pasifleşmeyi sağlayan su molekülleriyle sarılarak 4.12 tepkimesi ile yüzeyinde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ oluşturmaktadır. Klorürlü ortamda, nikel elektrot yüzeyinde su yerine yarışmalı olarak Cl^- iyonları adsorplanır. Adsorplanan klorür iyonları elektrot yüzeyine girerek nikelin pasifleşmesini sağlayan nikeloksit oluşum tepkimelerini engelleyebilir(El-TantaWy and Al-Kharafi, 1982; Reintjes and Fleischmann, 1984). Klorür bulunan ortamlarda olası tepkimeler aşağıdaki şekilde verilebilir:



Şekil 4.9 da görüldüğü gibi pH arttıkça aynı potansiyellerde oluşan akım miktarları azalmaktadır. Düşük pH larda (pH=3 ve 5) klorürlü ortamlarda olası tepkimeler 4.17 - 4.21 olurken, pH nın 7 ve 8 olduğu koşullarda 4.21 tepkimesi yerine 4.22 tepkimesi tasarlanmaktadır. Bu nedenle 4.21 tepkimesi sonucunda oluşan Ni^{+2} nin çözeltiye geçmesi akımın artmasına neden olmaktadır. Buna karşın 4.22 tepkimesiyle oluşan $Ni(Cl)(OH)$ ın elektrot yüzeyinde kısmen birikmesi bu pH larda akım değerlerini azaltmıştır.

0,01M NaCl + 1M alkol (metil, etil ve propil alkol) bulunan ortamlarda elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.10-4.12 de verilmektedir. Alkolsüz ortamlara göre alkollü ortamlarda, alkol cinsine bağlı olmaksızın aynı potansiyellerde ve pH larda akım değerleri azalmaktadır(Şekil 4.9 ile 4.20-4.22 nin kıyaslanması). Alkol bulunmayan ortamda elektrotta $\sim 0,40V$ un üzerinde akım artarken, alkol adsorpsiyonu sonucu yüzeyin kapanmasıyla daha pozitif potansiyellerde akım artmaya başlamaktadır. Şekil 4.10 da görüldüğü gibi metil alkol bulunan ortamlarda pH=3 ve 5 te $\sim 0,60 V$ un üzerinde, pH=7 ve 8 de $\sim 0,70V$ un üzerinde akım artışı görülmektedir. Etil alkol ve propil alkol bulunan ortamlarda ise $\sim 0,50 V$ un üzerindeki potansiyellerde akım artmaktadır (Şekil 4.11- 4.12). Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi nikel elektrot yüzeyi başlangıçta kapalı iken, pozitif potansiyellerde yüzey açılmaktadır. Ortama alkol eklenmesiyle yüzey, alkol adsorpsiyonuyla birlikte, alkolsüz ortama kıyasla bir miktar daha kapalı kalabilmektedir.

Alkol bulunan ortamlarda 4.17-4.22 tepkimelerine ilaveten aşağıdaki alkol adsorpsiyonu tepkimesi de önerilebilir:



4.23

4.23 tepkimesine göre alkol adsorpsiyonu elektrot yüzeyini kapatmakta ancak daha pozitif potansiyellerde yüzey açılmaktadır (Şekil 4.10 -4.12). Metil alkol elektrot yüzeyinde diğer alkollere kıyasla (etil ve propil alkol) daha koruyucu bir adsorbe tabaka oluşturmaktadır.

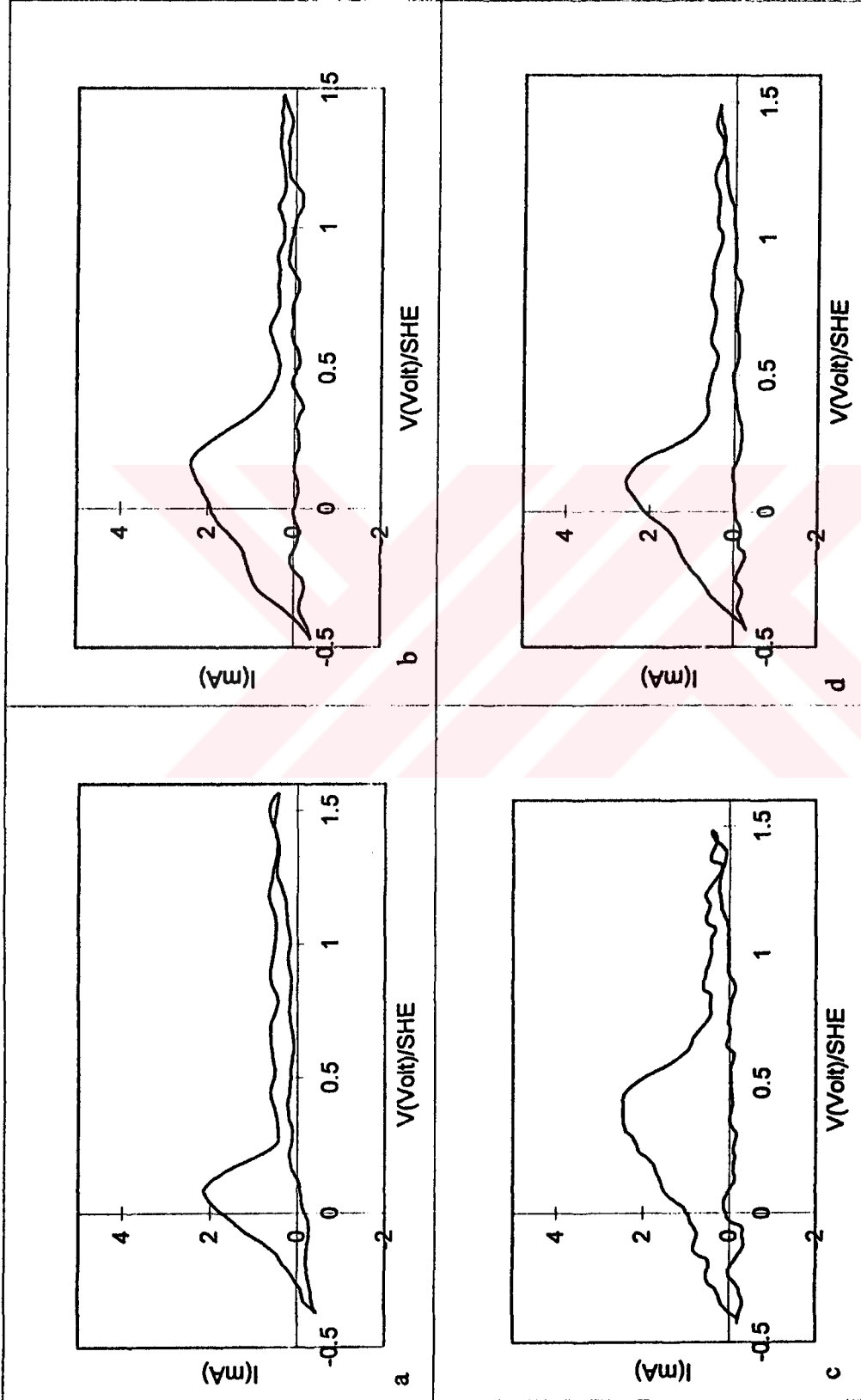
4.1.4.a.Kurşun Elektrotla Sülfatlı ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulgular

0.01M Na₂SO₄ çözeltisinde pH=3,5,7 ve 8 de Pb elektrotla 50mV/s tarama hızıyla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.14.a (pH=3), b (pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir.

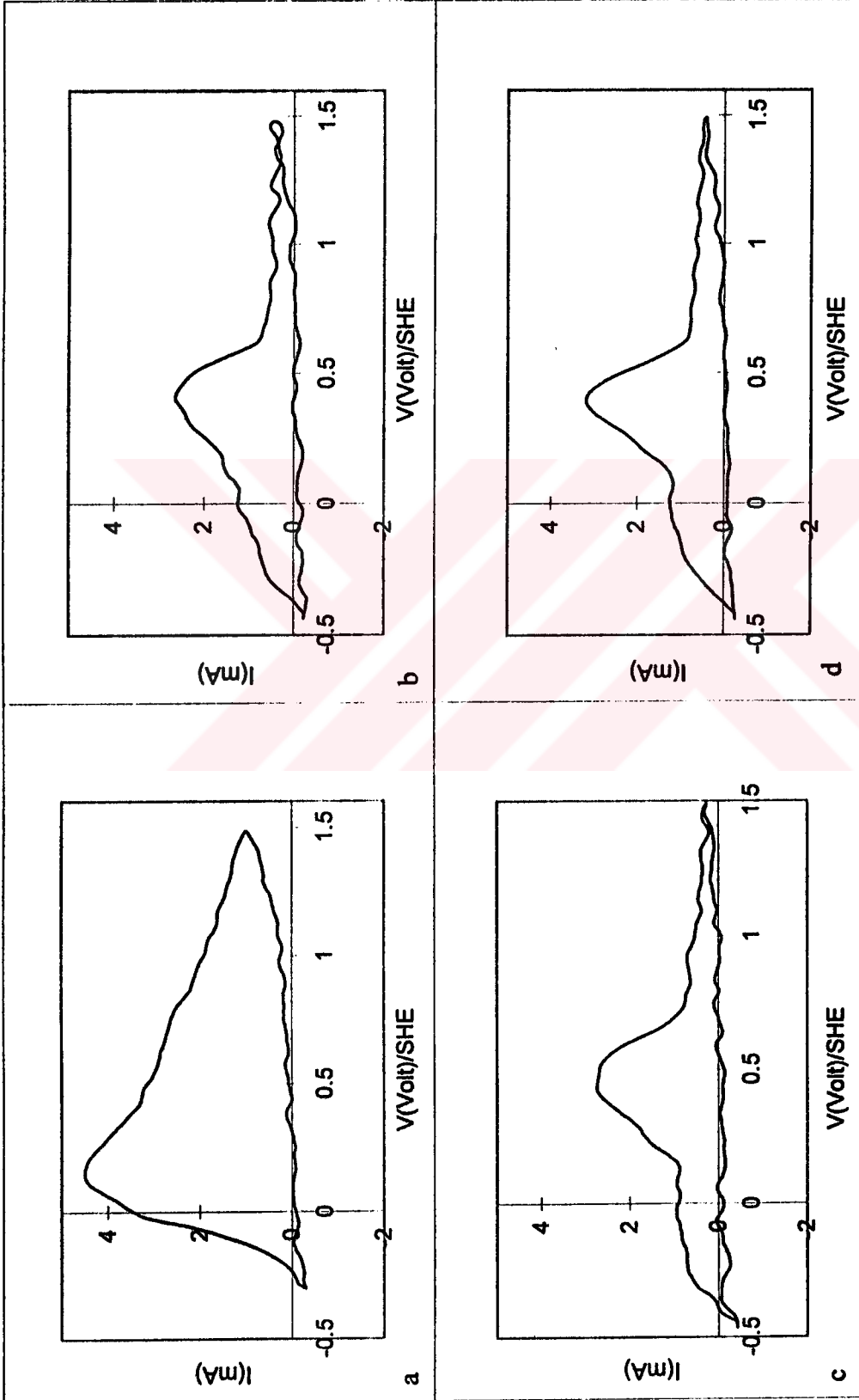
pH=3 de -0,35V ile 1,50V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.14.a de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi -0,35V tan taramaya başlandığında -0,27 V tan itibaren akım pozitif yönde artarak 0,08V ta 2,20mA lik bir akım piki oluşmaktadır(Şekil 4.14.a). 0,30V ile 1,50V aralığında akım değişmemektedir. Ters taramada herhangi bir akım piki oluşmamaktadır. Şekil 4.14.b de pH=5 te -0,45V ile 1,50V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi -0,45V tan sonra akım pozitif yönde artarak 0,16V ta 2,50mA lik bir akım piki oluşmaktadır. 0,36V tan itibaren 1,50V a kadar akım ~0,40mA değerinde sabit kalmaktadır. Ters taramada akım ~0,00mA dolayında kalarak voltamogram tamamlanmaktadır. pH= 7 de -0,40V ile 1,50V aralığında elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.14.c de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi -0,40V tan itibaren akım pozitif yönde artarak 0,40V ta 2,60mA lik bir akım piki oluşmaktadır. Akım 0,20V tan itibaren azalarak 0,70V ile 1,50V aralığında sabit kalmaktadır(Şekil 4.14.c). Ters taramada herhangi bir akım piki oluşmamaktadır. Şekil 4.14.d de pH=8 de -0,40V ile 1,50V aralığında elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. -0,40V tan itibaren akım pozitif yönde artarak 0,10V ta 2,70mA lik bir akım piki oluşmaktadır. Daha sonra akım 0,30V a kadar azalarak 1,50V a kadar sabit kalmaktadır. Ters taramada herhangi bir akım piki oluşmamaktadır.

Sülfatlı ortamlara 1M metil, etil ve propil alkol eklenmesiyle elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.15 - 4.17 de verilmiştir.

0,01M Na₂SO₄ çözeltisinde pH=3,5,7 ve 8 de 1M metil alkol bulunan ortamlarda kurşun elektrotla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.15.a (pH=3), b (pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. pH=3 te -0,30V ile 1,50V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.15.a da görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi pozitif yönde taramada -0,25V tan itibaren



Şekil 4.14. 0,01M Na_2SO_4 çözeltisindeki kurşunun akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)



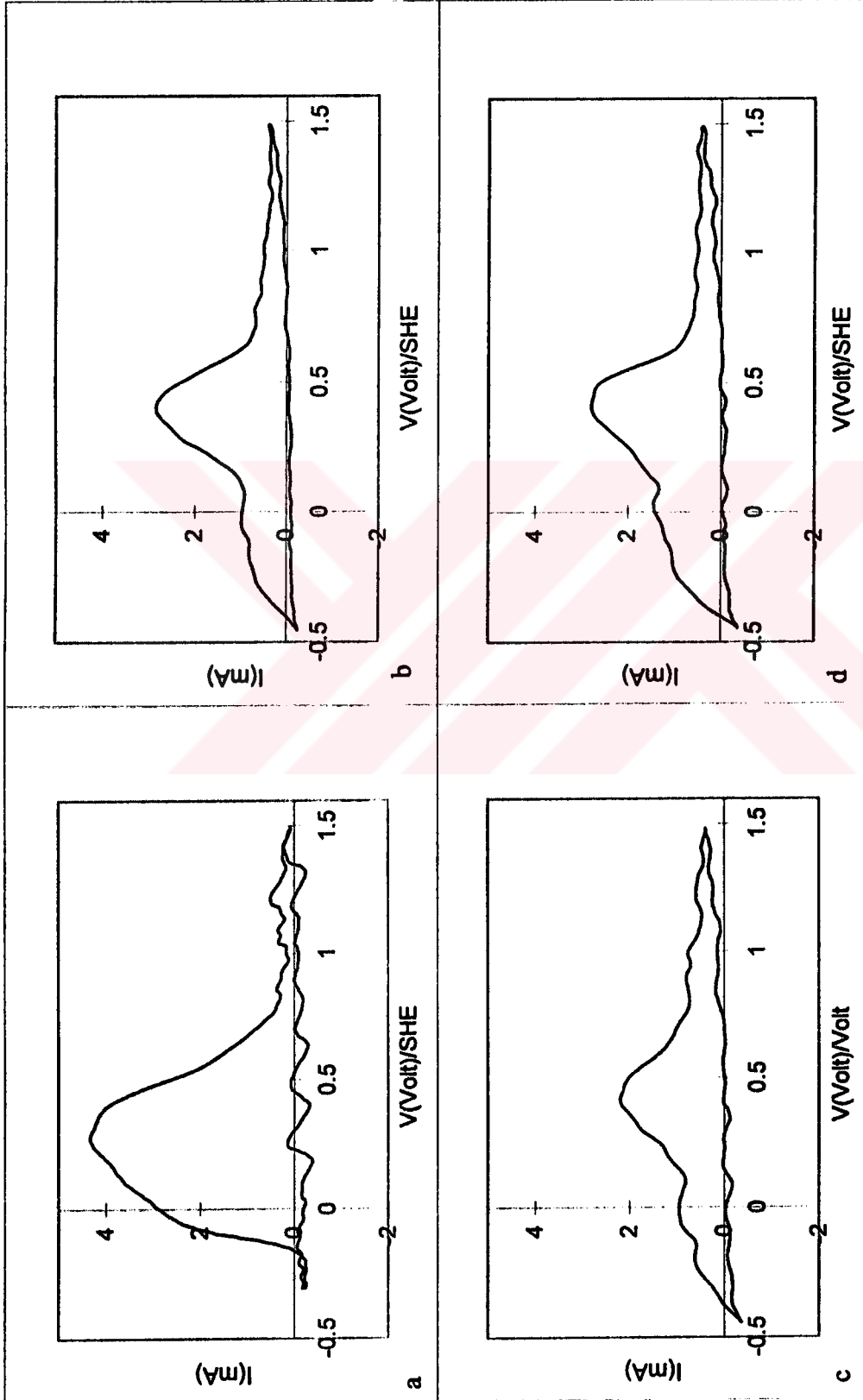
Şekil 4.15. 0,01M Na_2SO_4 + 1M metil alkol çözeltisindeki kurşunun akım-potansiyel eğrileri (a:pH=3, b:pH=5, c:pH=7, d:pH=8)

akım pozitif yönde artarak 0,15V ta 4,50mA lik bir akım piki oluşmaktadır. 0,15V tan itibaren akım 1,50V a kadar azalarak 1,15mA olmaktadır. Ters taramada akım 0,50V a kadar azalarak 0,50V ile -0,30V aralığında sıfır dolayında kalarak siklik voltamogram tamamlanmaktadır. pH=5 te -0,45V ile 1,50V aralığında pozitif yönde taramayla elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.15.b de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi -0,37V tan itibaren akım 0,40V a kadar artarak 2,75mA lik bir akım piki oluşmaktadır. 0,40V tan itibaren akım 0,60V a kadar hızla azalarak 1,50V a kadar sabit kalmaktadır. Ters taramada akım 1,50V tan 1,10V a kadar azalarak ~0,00mA dolayında siklik voltamogram tamamlanmaktadır. pH=7 de -0,45V ile 1,50V aralığında elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.15.c de görülmektedir. -0,45V tan itibaren pozitif yönde taramaya başlandığında 0,30V a kadar akım artmakta ve 0,10V a kadar ~1,00mA dolayında sabit kalmaktadır. 0,10V tan itibaren akım artarak 0,46V ta 2,75mA lik bir akım piki oluşmaktadır. 0,70V ile 1,50V aralığında akım değişmemektedir. Ters taramada akım sıfır dolayında sabit kalmaktadır. pH=8 de -0,45V ile 1,50V aralığında elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.15. d de görülmektedir. -0,45V tan taramaya başlandığında akım artarak -0,20V ile 0,10V aralığında ~1,00mA olmaktadır. 0,10V tan itibaren 0,40V a kadar akım hızla artarak 3,20mA değerinde bir akım piki oluşmaktadır. 0,60V ile 1,50V aralığında akım ~1,00mA dolayında kalmaktadır. Ters taramada herhangi bir akım piki oluşmamaktadır.

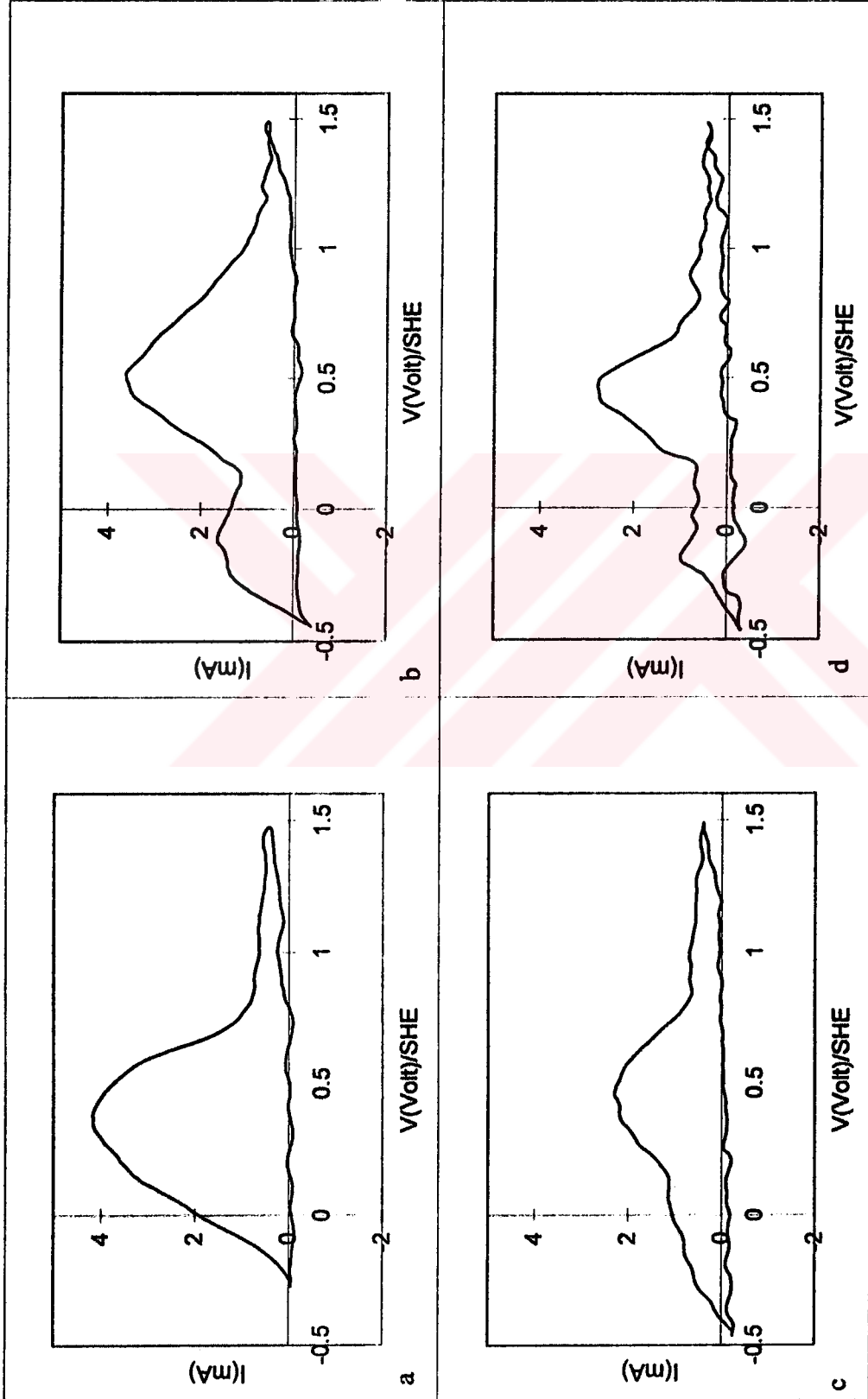
0,01M Na₂SO₄ çözeltisinde pH=3,5,7 ve 8 de 1M etil alkol bulunan ortamlarda kurşun elektrotla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.16.a (pH=3), b (pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. Şekil 4.16.a da pH=3 te -0,30 ile 1,50V aralığında elde edilen siklik voltamogram görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi -0,16 V tan itibaren akım pozitif yönde hızla artarak 0,28V ta 4,35mA lik bir akım piki oluşmaktadır. 0,28V tan 0,70V a kadar akım hızla azalarak ~0,50mA olmaktadır. Ters taramada akım ~0,00mA dolayında sabit kalmaktadır. pH=5 te -0,45 ile 1,5V aralığında elde edilen siklik voltamogram da görüldüğü gibi -0,40 V tan itibaren akım pozitif yönde artarak ~1,00mA olmaktadır (Şekil 4.16.b). -0,35V ile 0,10V aralığında sabit kaldıktan sonra tekrar artarak 0,40V ta 2,80mA lik bir akım

piki oluşmaktadır. Ters taramada akım $\sim 0,00\text{mA}$ dolayında sabit kalmaktadır. pH= 7 ve 8 de -0,45V ile 1,50V aralığında elde edilen siklik voltamogramlar şekil 4.16. c ve d de görülmektedir. Eğrilerden de görüldüğü gibi akım -0,40Vtan itibaren artarak -0,35V ile 0,10V aralığında pH= 7 ve 8 de $\sim 1,00\text{mA}$ olmaktadır. 0,10V tan itibaren akım pH=7 (şekil 4.16. c) de 0,42V ta 2,30mA ve pH=8 (şekil 4.16. d) de 0,40V ta 2,80mA akım pikleri oluşmaktadır. Ters taramada herhangi bir akım piki oluşmamaktadır.

0,01M Na_2SO_4 çözeltisinde pH=3,5,7 ve 8 de 1M propil alkol bulunan ortamlarda Pb elektrotla elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.17.a (pH=3), b (pH=5), c(pH=7) ve d(pH=8) de verilmiştir. pH=3 te -0,30V ile 1,50V aralığında elde edilen siklik voltamogram şekil 4.17.a da görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi -0,24V tan itibaren akım pozitif yönde artarak 0,38V ta 4,20mA lik geniş bir akım piki oluşmaktadır. Akım 0,75V tan 1,50V a kadar $\sim 0,50\text{mA}$ de sabit kalmaktadır. Ters taramada bütün pH larda herhangi bir akım piki oluşmamakta ve $\sim 0,00\text{mA}$ dolayında sabit kalmaktadır (Şekil 4.17.a,b,c ve d). Şekil 4.17.b de -0,40V ile 1,50V aralığında pH=5 te elde edilen siklik voltamogram da görüldüğü gibi akım pozitif yönde artarak -0,10V ta 1,50mA değerini almaktadır. Daha sonra $\sim 1,00\text{mA}$ e kadar azalmaktadır. 0,15V tan itibaren akım hızla artarak 0,54V ta 3,75mA lik bir akım piki oluşmaktadır. 0,54V tan 1,00V a kadar akım azalarak $\sim 0,50\text{mA}$ olmaktadır (Şekil 4.17.b). pH=7 de -0,45V ile 1,50V aralığında elde edilen siklik voltamogram da görüldüğü gibi (Şekil 4.17.c) akım 0,20V a kadar artarak $\sim 1,00\text{mA}$ olmaktadır. 0,20V tan itibaren keskin bir artışla 0,46V ta 2,25mA lik bir akım piki oluştuğu görülmektedir(Şekil4.17.c). pH=8 de -0,45V ile 1,50V aralığında elde edilen siklik voltamogram şekil 4.17.d de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi -0,40V tan itibaren akım pozitif yönde artarak -0,20V ile 0,20V aralığında $\sim 1,00\text{mA}$ değerini almaktadır. 0,20V tan itibaren hızla artarak 0,46V ta 2,75mA lik bir akım piki oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.17.c).



Şekil 4.16. 0,01M Na_2SO_4 + 1M etil alkol çözeltisindeki kurşunun akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)



Şekil 4.17. 0,01M Na_2SO_4 + 1M propil alkol çözeltisindeki kurşunun akım-potansiyel eğrileri (a;pH=3, b;pH=5, c;pH=7, d;pH=8)

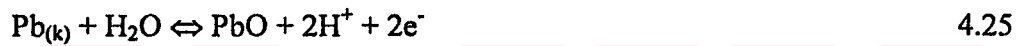
4.1.4.b.Kurşun Elektrotla Sülfatlı ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi

0,01M Na₂SO₄ çözeltisinde pH=3, 5, 7 ve 8 de kurşun elektrotla elde edilen siklik voltamogram Şekil 4.14 de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi, bu koşullarda bir tane akım piki oluşurken, ters taramada herhangi bir akım piki gerçekleşmemiştir.

Kurşunun elektrokimyasal tepkimeleri ve bu tepkimeleri karşılayan potansiyeller aşağıdaki gibidir(Pourbaix,1966):



$$E^\circ = 0,126\text{V}$$



$$E^\circ = 0,248 - 0,0591\text{pH}$$



$$E^\circ = 0,972 - 0,0591\text{pH}$$



$$E^\circ = 1,228 - 0,0591\text{pH}$$



$$E^\circ = 1,127 - 0,0591\text{pH}$$



$$E^\circ = 1,093 - 0,0591\text{pH}$$

Çalışma koşullarımıza bağlı olarak değişik pH larda (4.25-4.29 tepkimeleri ile oluşacak) oksitlerin oluşma potansiyelleri Çizelge 4.2 de verilmektedir.

Çizelge 4.2 Kurşun oksitlerin oluşma potansiyelleri

pH	PbO / V	Pb ₃ O ₄ / V	Pb ₂ O ₃ / V	PbO ₂ (a) / V	PbO ₂ (b) / V
3	-0,0707	0,9615	1,2175	1,1165	1,0825
5	0,0475	0,9545	1,2105	1,1095	1,0755
7	0,1657	0,9475	1,2035	1,1025	1,0685
8	0,2248	0,9440	1,2000	1,0990	1,0650

Çizelge 4.2 de görüldüğü gibi ilk oluşan oksit PbO olmalıdır. Ancak elektrolitin 0,01M Na₂SO₄ içermesi nedeniyle, PbSO₄ ın oluşması olasıdır. Bu tepkimenin oluşması ve oluşum potansiyeli aşağıdaki gibidir:



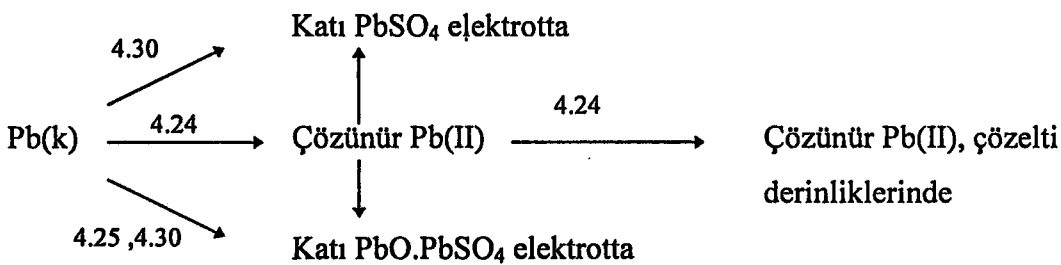
$$E = E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} + 0,0295 \log K_{\text{sp}} / |\text{SO}_4^{2-}|$$

$$E = -0,297\text{V} \quad (a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,01\text{mol/L}, K_{\text{sp}} = 1,6 \cdot 10^{-8})$$

4.30 tepkimesine göre oluşma potansiyeli -0,297V olduğundan PbO den önce, PbSO₄ oluşur. Literatürlerde ise -0,300V ta başlayan akım artışıyla oluşan pikin PbSO₄ oluşum piki olduğu ileri sürülmektedir (Varela ve ark.,1992; Varela ve ark.1993; Codaro ve ark.,1997; Danel and Plichon,1982). Kurşunun PbSO₄'a (4.30 tepkimesiyle) oksidasyon pikinin SHE göre -0,280V ta oluştuğu belirtilmektedir (Yamamoto ve ark.,1996, 1997). Şekil 4.14 te görüldüğü gibi elde edilen oksidasyon piklerinin potansiyelleri de aynı bölgede oluşmaya başlamaktadır. Ancak oksidasyon devam ettiğinden PbSO₄ oluşum piki tek başına görülmemektedir. Geniş pik PbSO₄ ile birlikte PbO oluşumu olmalıdır (Şekil 4.14).

Kurşun yüzeyi PbO ile birlikte oluşan PbO.PbSO₄ tabakası ile kapanmaktadır(Guo ve ark. 1993,1997). Kurşunun elektrokimyasal davranışının sülfatlı ortamlarda Pb/ PbO_(n-1)/ PbSO₄ sistemi olduğu literatürde de ileri sürülmektedir (Danel and Plichon,1983; Varela ve ark,1995). Ancak pozitif potansiyellere gidildikçe kurşunun diğer oksitlerinin oluşması olasıdır. Bu nedenle geri dönüşte akım daha azalmıştır(Şekil 4.14).

Kurşun elektrodun bu koşullarda yüzeyinde oluşan olayları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

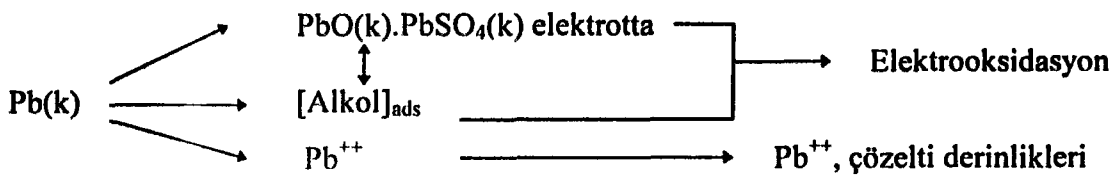


0,01M Na₂SO₄ çözeltisinde değişik pH larda 1M alkol (metil, etil ve propil alkol) bulunan ortamlarda elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.15-4.17 da verilmektedir. Bu koşullarda oluşan pik akımları ve pik potansiyelleri Çizelge 4.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3. 0,01M Na₂SO₄ + 1M alkol (metil, etil ve propil alkol) bulunan ortamlarda elde edilen pik potansiyelleri ve pik akımları

pH	0M alkol		1M metil alkol		1M etil alkol		1M propil alkol	
	Pik pot. (Volt)	Pik akımı (mA)	Pik pot. (Volt)	Pik akımı (mA)	Pik pot. (Volt)	Pik akımı (mA)	Pik pot. (Volt)	Pik akımı (mA)
3	0,08	2,20	0,15	4,50	0,28	4,35	0,38	4,20
5	0,16	2,50	0,40	2,75	0,40	2,80	0,54	3,75
7	0,40	2,60	0,46	2,75	0,42	2,30	0,46	2,25
8	0,10	2,70	0,40	3,20	0,40	2,80	0,46	2,75

Alkol içermeyen ortamlara göre, alkol bulunan ortamlarda akım pikleri daha pozitif potansiyellerde oluşmaktadır (Çizelge 4.3). Kurşun yüzeyine alkol adsorplanması ve oksidasyonu bu durumun ortaya çıkmasına neden olabilir. Tüm alkollerde pH 3 te PbSO₄ ve PbO oluşumu ile alkol oksidasyonu bir arada geniş bir pik içerisinde gerçekleşmektedir (Şekil 4.15.a- 4.17a). Çizelge 4.3 de görüldüğü gibi bu pH ta alkollü ortamda belirlenen akım piki alkolsüze göre ~2 kat daha büyük ve geniş oluşmaktadır. Diğer pH larda ise (5,7 ve 8) iki akım piki gözlenmektedir (Şekil 4.15 - 4.17).Bu koşullarda PbSO₄, PbO ve alkol adsorpsiyonu ilk piki oluşturmaktadır. İkinci pikte sadece alkol oksidasyonu gerçekleşiyor olmalıdır. Tüm pH larda alkol oksidasyonu elektrot yüzeyinde oluşan poröz PbSO₄.PbO katmanı üzerinden gerçekleşmektedir. Alkol içeren koşullarda kurşun elektrodun yüzeyinde oluşan olası tepkimeler aşağıdaki şekilde özetlenebilir:



4.2. Hidrojen Verimleri (Elektroliz Yöntemi)

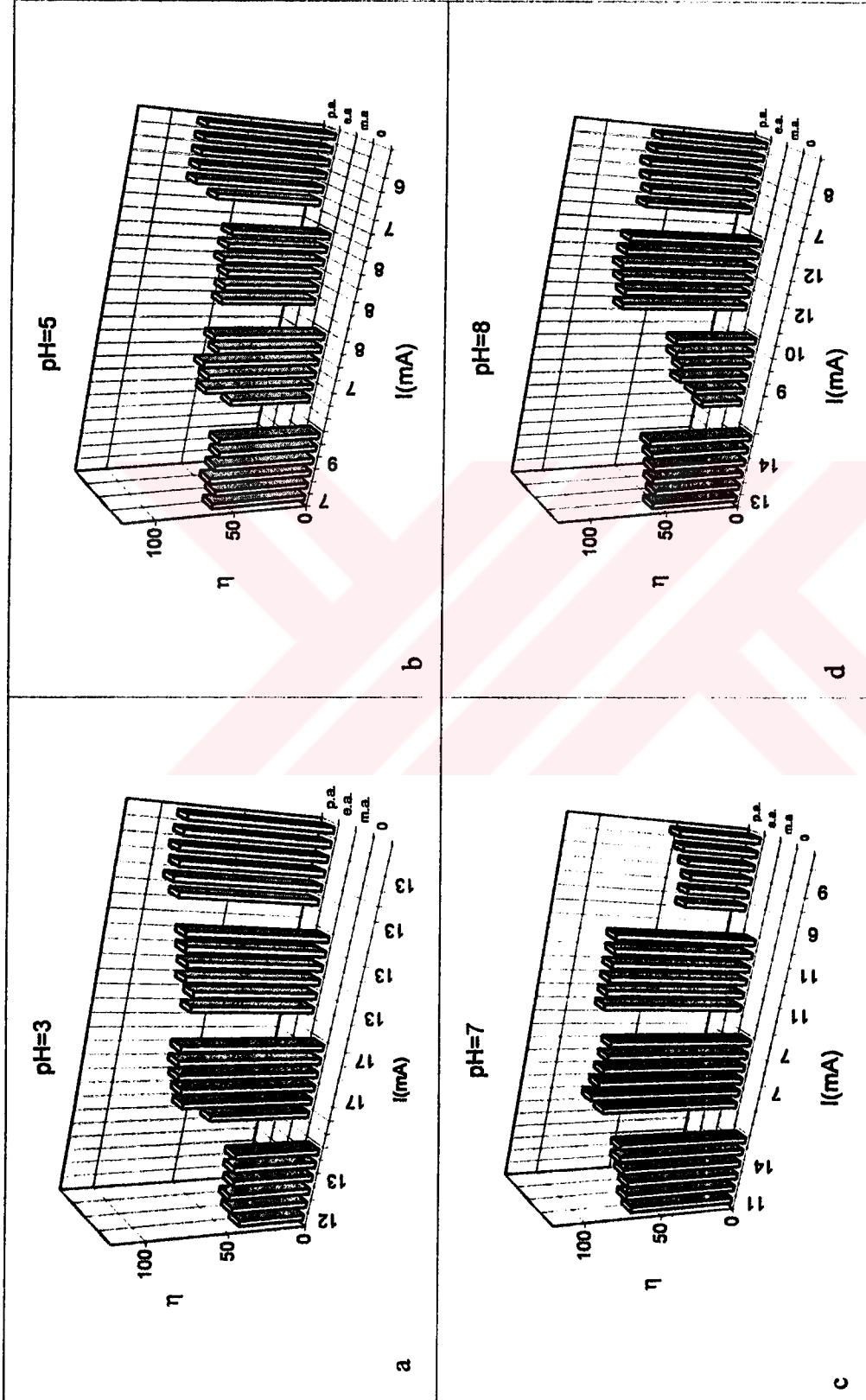
4.2.1. Sülfatlı ve Alkollü Ortamlardaki DeneySEL Bulgular

4.2.1.a. Platin Katot

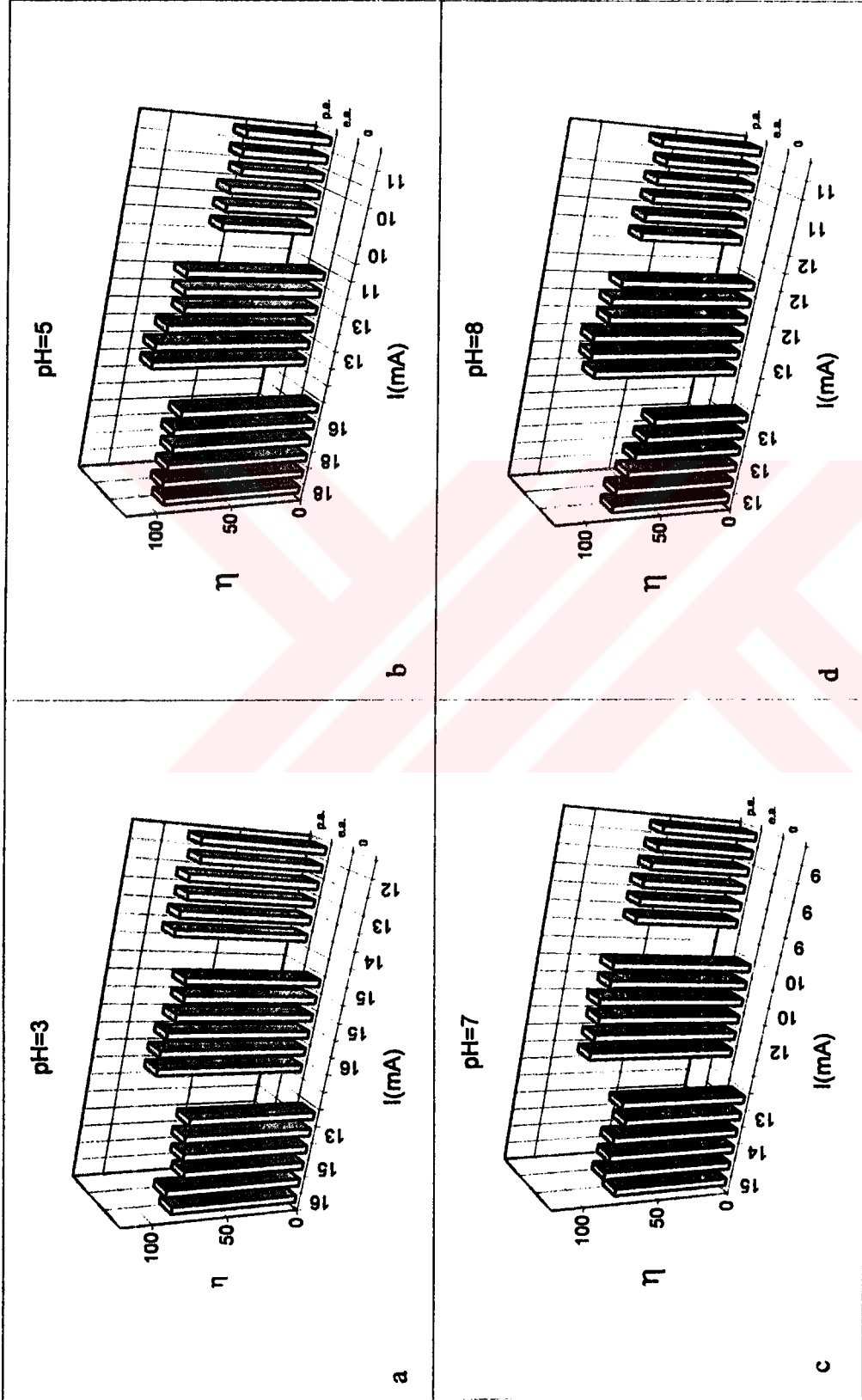
0,01M Na_2SO_4 ve 0,01M Na_2SO_4 + 1M metil, etil ve propil alkol çözeltilerinde Pt-Pt elektrot çiftiyle 10'ar dakika arayla 60 dakika süresince değişik sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 75°C) 5 ve 10 Volt sabit potansiyeller uygulanarak pH=3 (a), 5 (b), 7(c) ve 8 (d) de elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.18-4.23 de verilmiştir.

Şekil 4.18 de sabit 5 Volt uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.18.a da görüldüğü gibi pH=3'te hidrojen verimi ortalama $51,88 \pm 1,65$ olurken, akım ~13mA olmaktadır. Alkol bulunan ortamlarda hidrojen verimleri; metil alkolde $87,04 \pm 2,82$, etil alkolde $84,32 \pm 4,51$ ve propil alkolde $90,19 \pm 5,68$ olmaktadır. Alkollü ortamlarda akımlar; metil alkolde ~ 17 mA, etil alkol ve propil alkolde 13 mA'dir. pH=5 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $65,10 \pm 4,22$, metil alkolde $72,69 \pm 1,96$, etil alkolde $65,36 \pm 1,87$ ve propil alkolde $77,67 \pm 5,44$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda 7-10mA arasında değişirken, metil alkolde ~7 mA, etil alkolde 8 mA ve propil alkolde ~ 6 mA'dir(Şekil 4.18. b). Şekil 4.18 c de görüldüğü gibi pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $78,10 \pm 5,32$, metil alkolde $93,19 \pm 6,99$, etil alkolde $92,63 \pm 0,24$ ve propil alkolde $73,39 \pm 1,49$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda 11-14mA arasında değişirken, metil alkolde ~11 mA ve propil alkolde 6-10 mA arasında değişmektedir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $62,61 \pm 4,08$, metil alkolde $52,46 \pm 2,91$ etil alkolde $92,63 \pm 0,24$ ve propil alkolde $73,39 \pm 1,49$ olmaktadır. Akımlar 13 -15 mA arasında değişirken , metil alkolde ~ 10 mA , etil alkolde 12 mA ve propil alkolde ~ 8mA dir (Şekil 4.18d).

50 °C de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.19 da görülmektedir. Şekil 4.19 a da görüldüğü gibi pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $87,31 \pm 2,71$, etil alkolde $95,73 \pm 3,49$ ve propil alkolde $88,32 \pm 2,85$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda 16mA den 13mA e



Şekil 4.18. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 5 Volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkol, x= etil alkol, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin (η) akım şiddeti ile değişimi

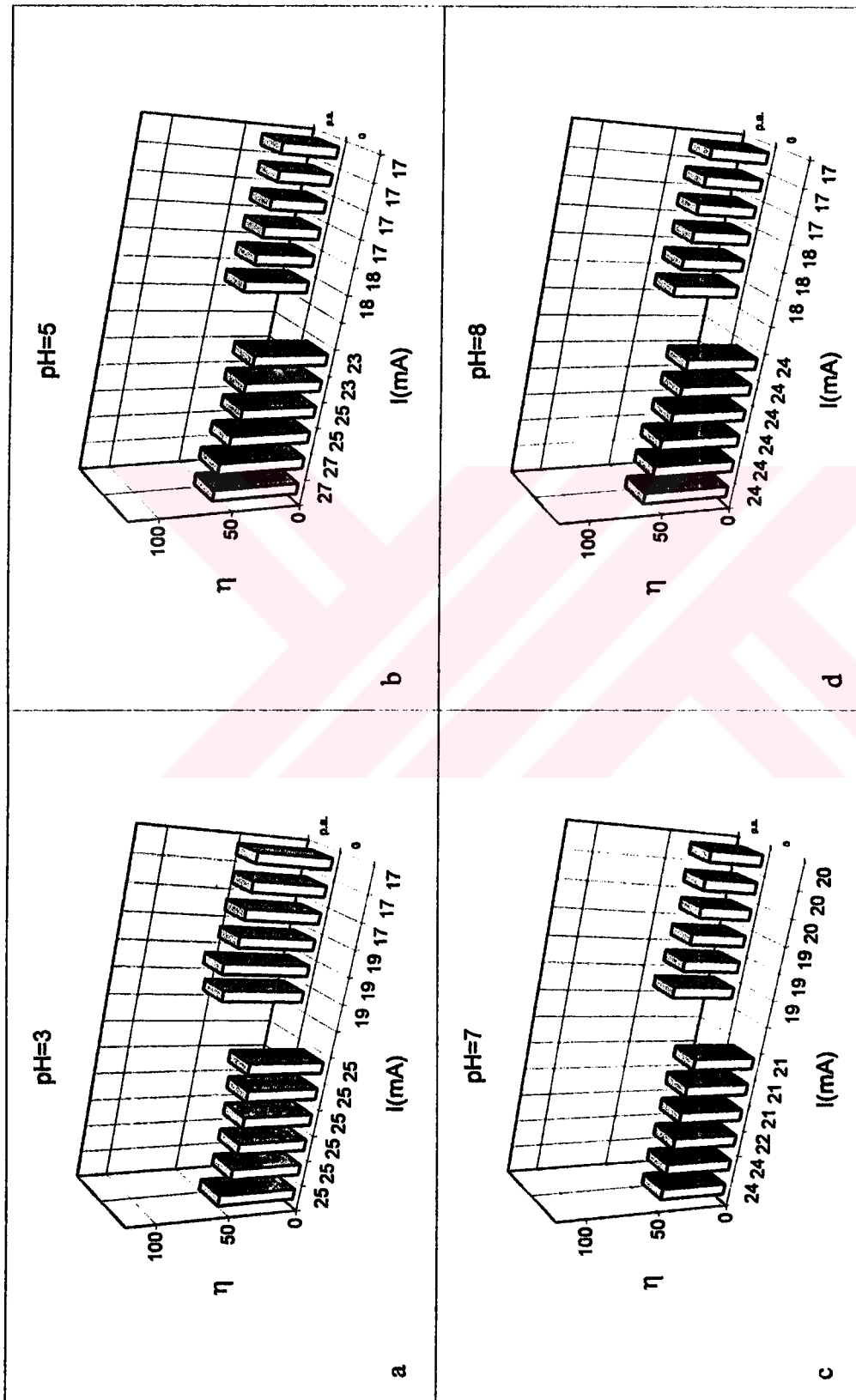


Şekil 4.19. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 5 Volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

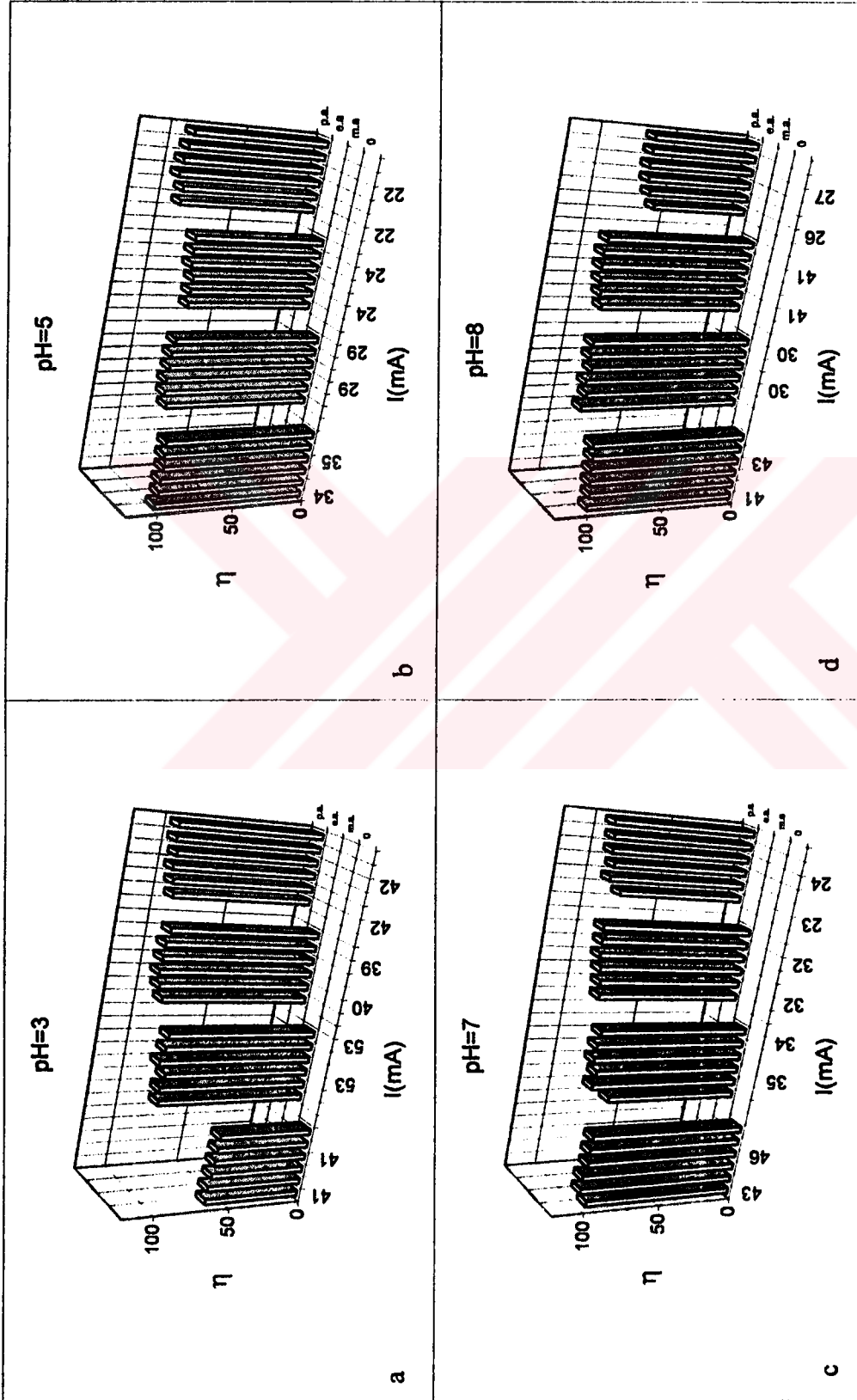
düşerken, etil alkolde 16mA den 15mA e, propil alkolde 14mA den 11mA e düşmektedir. pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $96,22 \pm 1,54$, etil alkolde $100 \pm 6,11$ ve propil alkolde $62,16 \pm 2,86$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda 16-18mA arasında, etil alkolde 11-13mA arasında ve propil alkolde 10-11mA arasında değişmektedir (Şekil 4.19b). Şekil 4.19 c de görüldüğü gibi pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $84,25 \pm 2,60$, etil alkolde $96,19 \pm 1,85$ ve propil alkolde $69,09 \pm 2,55$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda 13-15mA arasında, etil alkolde 10-13mA arasında değişmektedir. Propil alkolde akım 9mA dir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $75,57 \pm 6,37$, etil alkolde $96,95 \pm 4,66$ ve propil alkolde $68,38 \pm 2,53$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda 13mA, etil alkolde ~12mA ve propil alkolde ~11mA olmaktadır.

75°C de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.20 de görülmektedir. Şekil 4.20 a da görüldüğü gibi pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $51,48 \pm 2,71$ olurken, propil alkolde $56,48 \pm 3,13$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda 25mA, propil alkolde ~18mA dir. Şekil 4.20.b de görüldüğü gibi pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $57,63 \pm 3,51$ ve propil alkolde $41,42 \pm 2,90$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 23-27mA arasında değişirken, propil alkolde ~17mA dir. pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $44,76 \pm 1,81$ ve propil alkolde $39,24 \pm 2,65$ olurken akım alkolsüz ortamda 21-24mA arasında, propil alkolde 19-20mA arasında değişmektedir (Şekil 4.20.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $54,91 \pm 4,06$, propil alkolde $43,26 \pm 3,15$ olurken akımlar alkolsüz ortamda 24mA, propil alkolde ~18mA olmaktadır (Şekil 4.20.d).

Şekil 4.21 de sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.21.a da görüldüğü gibi pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $64,00 \pm 0,71$, metil alkolde $99,50 \pm 1,36$, etil alkolde $100 \pm 2,20$ ve propil alkolde $95,86 \pm 2,21$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda 41 mA, metil alkolde ~ 53 mA, etil alkolde ~ 40 mA ve propil alkolde ~ 42



Şekil 4.20. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 5Volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolüstz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

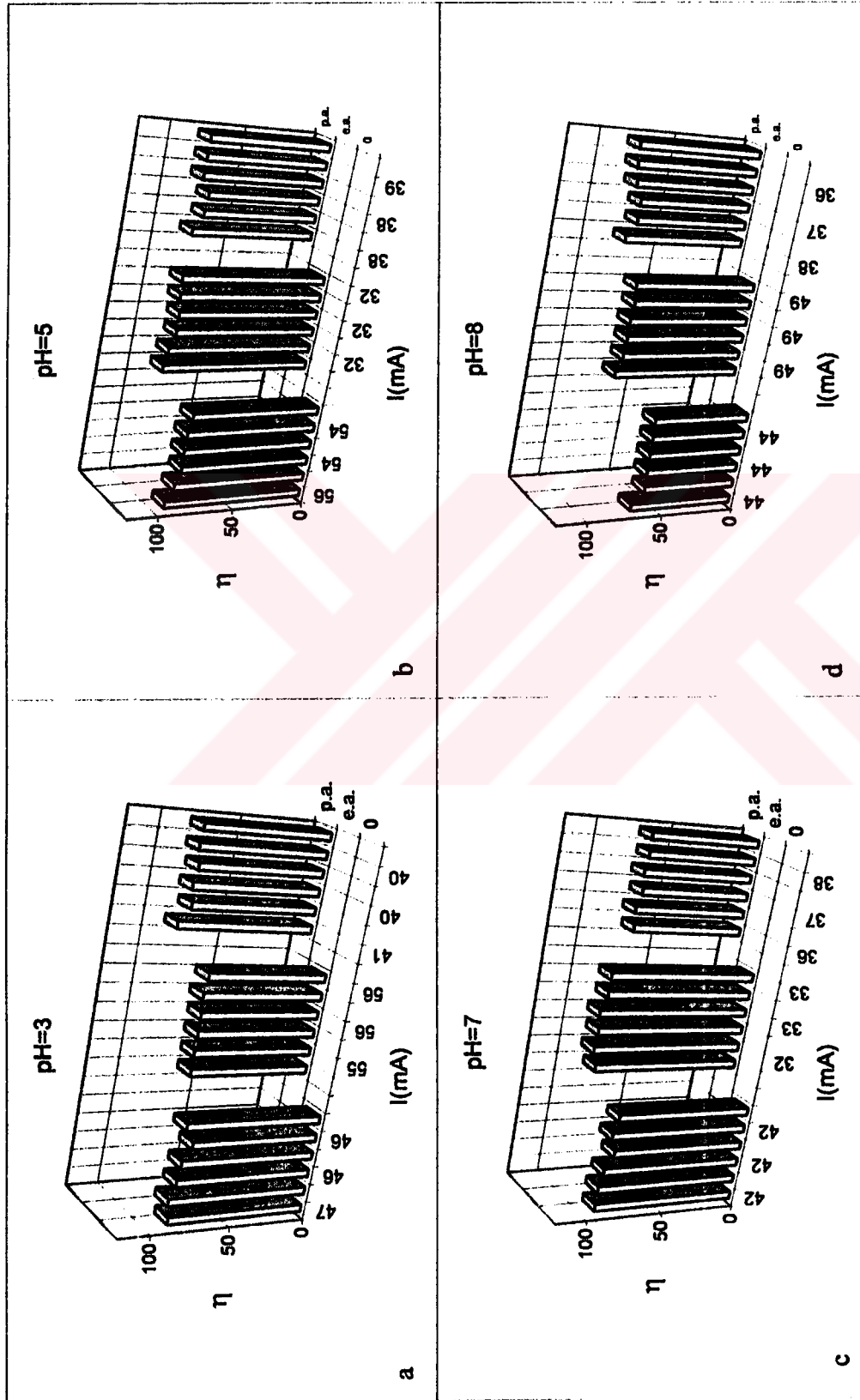


Şekil 4.21. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 10Vlt sabit potansiyelde 0,01M Na₂SO₄ + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

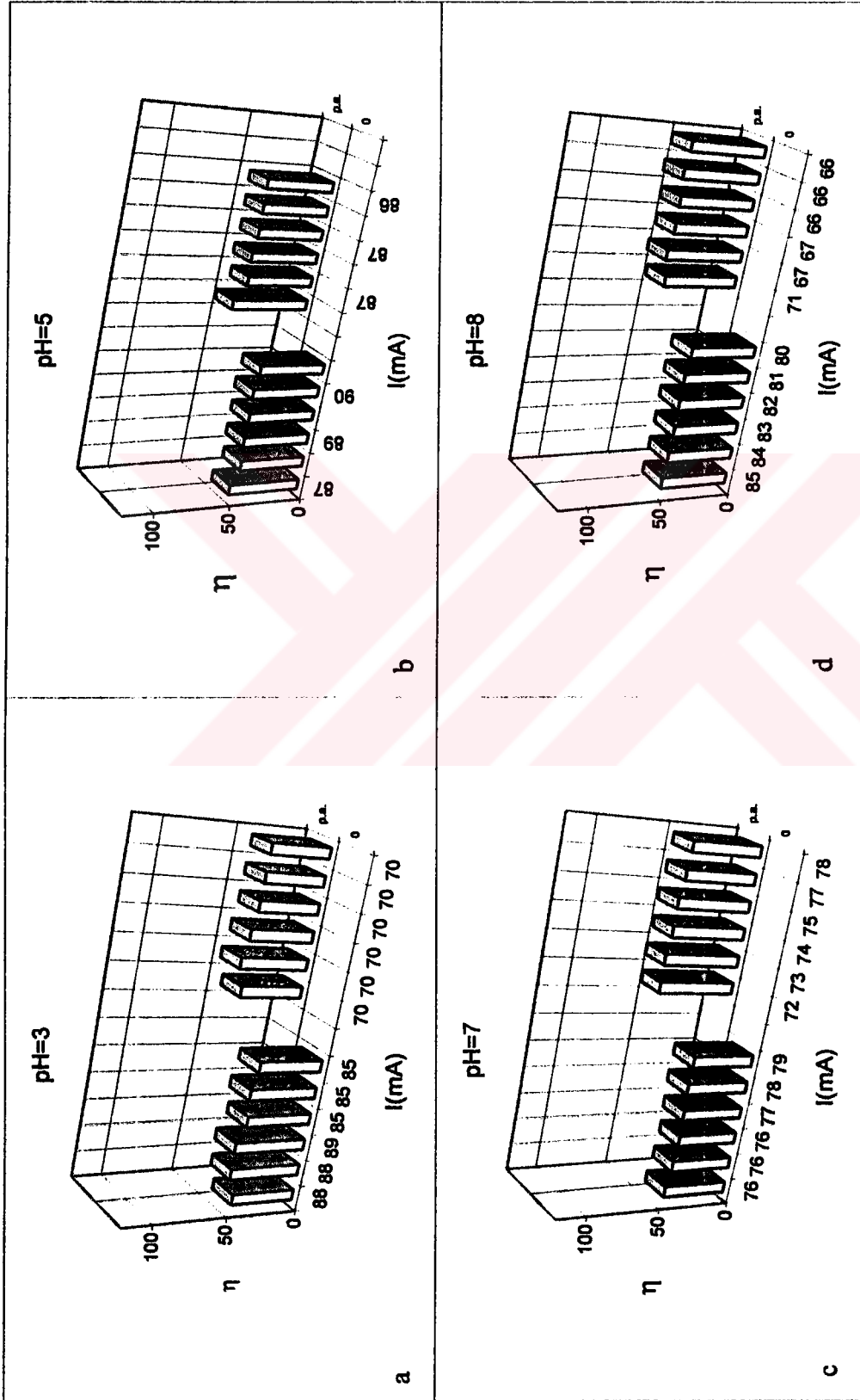
mA dir. pH=5 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $100 \pm 1,08$, metil alkolde $98,28 \pm 1,24$, etil alkolde $86,18 \pm 1,48$ ve propil alkolde $94,44 \pm 2,97$ olmaktadır. pH=5 te oluşan akımlar alkolsüzde ~ 35 mA, metil alkolde 29 mA, etil alkolde 24 mA ve propil alkolde 22 mA dir(Şekil 4.21.b). Şekil 4.21.c de görüldüğü gibi pH=7 de hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $100 \pm 1,77$, metil alkolde $94,18 \pm 9,37$, etil alkolde $95,95 \pm 4,59$ ve propil alkolde $89,96 \pm 5,06$ olmaktadır(Şekil 4.21.c). Akımlar alkolsüz ortamda 43-46 mA arasında değişirken metil alkolde ~ 34 mA, etil alkolde ~ 32 mA ve propil alkolde ~ 24 mA dir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $100 \pm 1,47$, metil alkolde $100 \pm 1,41$, etil alkolde $97,88 \pm 3,75$ ve propil alkolde $70,86 \pm 1,44$ olduğu görülmektedir(Şekil 4.21.d). pH=8 de akımlar alkolsüzde ~ 43 mA, metil alkolde ~ 30 mA, etil alkolde ~ 41 mA ve propil alkolde ~ 27 mA olmaktadır.

Şekil 4.22 de sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 50° C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.22.a da görüldüğü gibi pH=3 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $87,64 \pm 2,88$, etil alkolde $78,34 \pm 3,34$ ve propil alkolde $83,49 \pm 2,64$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda ~ 46 mA, etil alkolde ~ 56 mA ve propil alkolde ~ 41 mA dir. Şekil 4.22.b. de görüldüğü gibi pH=5 te hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $90,05 \pm 3,30$, etil alkolde $97,09 \pm 3,47$ ve propil alkolde $80,90 \pm 2,68$ olmaktadır. Akımlar alkolsüzde ~ 54 mA, etil alkolde ~ 32 mA ve propil alkolde ~ 39 mA dir. pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri alkolsüzde $90,78 \pm 2,47$, etil alkolde $97,10 \pm 1,35$ ve propil alkolde $73,63 \pm 1,47$ olduğu görülmektedir(Şekil 4.22.c). Akımlar alkolsüz ortamda ~ 42 mA, etil alkolde ~ 33 mA ve propil alkolde 36-38 mA arasında değişmektedir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri alkolsüzde $65,16 \pm 2,16$, etil alkolde $81,86 \pm 1,82$ ve propil alkolde $79,60 \pm 2,72$ olmaktadır. Akımlar alkolsüzde 44 mA, etil alkolde 49 mA ve propil alkolde 38 mA den 34 mA e düşmektedir(Şekil 4.22.d).

75° C de sabit 10Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.23 de görülmektedir. pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri $46,87 \pm 2,07$ olurken propil alkolde $44,56 \pm 2,85$ olduğu görülmektedir (Şekil 4.23.a). Akımlar



Şekil 4.22. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 10V volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi



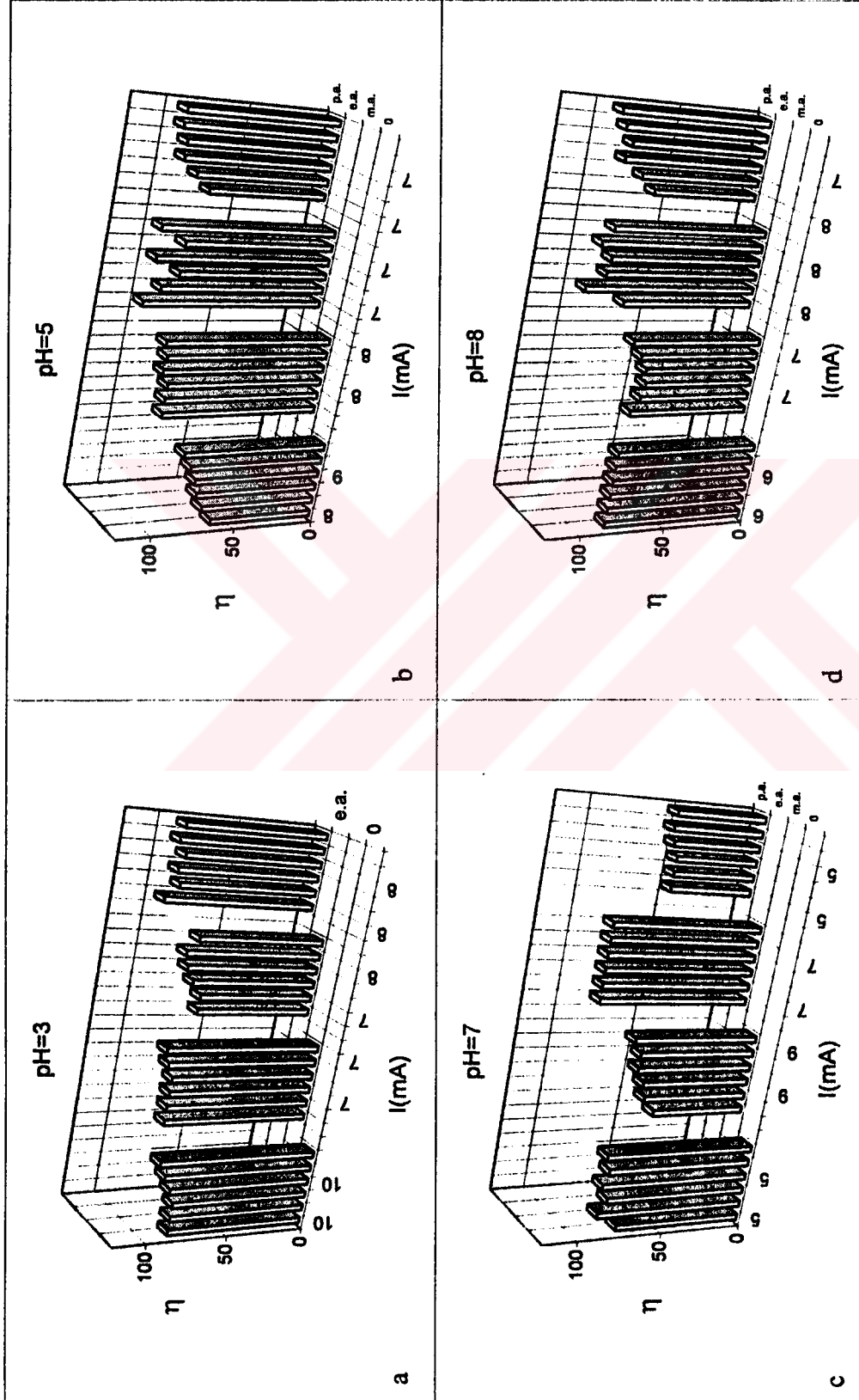
Şekil 4.23. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 10V volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

alkolsüzde 85-89mA arasında değişirken propil alkolde 70mA dir. Şekil 4.23.b de görüldüğü gibi pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $45,31 \pm 1,05$ ve propil alkolde $45,71 \pm 1,27$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 87-91mA arasında değişirken, propil alkolde ~ 87 mA olmaktadır. pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $42,43 \pm 1,36$ olurken, propil alkolde $51,30 \pm 1,26$ olmaktadır. pH=7 de akımlar alkolsüz ortamda 76-79mA arasında, propil alkolde 72-78mA arasında değişmektedir (Şekil 4.23.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $46,83 \pm 0,56$, propil alkolde $53,55 \pm 0,68$ olurken, akımlar alkolsüz ortamda 85mA den 80mA e, propil alkolde 71mA den 66mA e düşmektedir (Şekil 4.23.d).

4.2.1.b.Nikel Katot

0,01M Na_2SO_4 ve 0,01M Na_2SO_4 + 1M metil, etil ve propil alkol çözeltilerinde Pt-Ni elektrot çiftiyle 10'ar dakika arayla 60 dakika süresince değişik sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 75°C) 5 ve 10 Volt sabit potansiyeller uygulanarak pH=3 (a), 5 (b), 7(c) ve 8 (d) de elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.24-4.29 da verilmiştir.

Şekil 4.24 de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.24.a da görüldüğü gibi, pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $80,30 \pm 5,12$, metil alkolde $92,50 \pm 3,28$, etil alkolde $89,84 \pm 4,74$ ve propil alkolde $90,71 \pm 3,17$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda 10mA, metil alkolde 7mA, etil alkol ve propil alkolde ~ 8 mA dir. pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $76,22 \pm 7,37$, metil alkolde $97,78 \pm 2,76$, etil alkolde $99,19 \pm 7,55$ ve propil alkolde $86,28 \pm 8,96$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ~ 9 mA, metil alkolde 8mA, etil alkolde ~ 7 mA dir. pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $86,05 \pm 3,96$, metil alkolde $65,45 \pm 6,75$, etil alkolde $90,51 \pm 2,63$ ve propil alkolde $51,03 \pm 8,36$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda ve propil alkolde 5mA, metil alkolde 9mA ve etil alkol 7mA dir(Şekil.24.c). Şekil 4.24.d de görüldüğü gibi, pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz

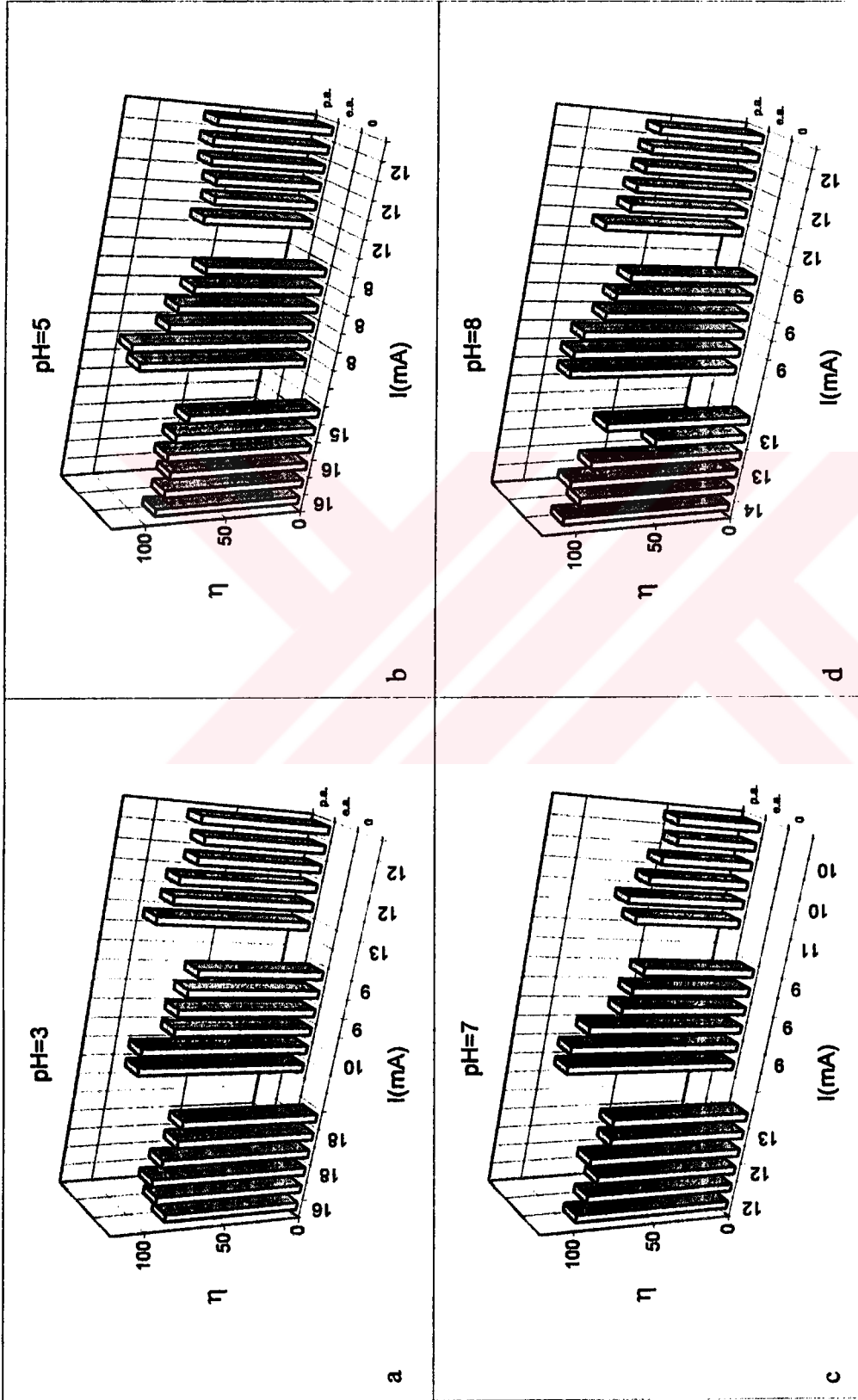


Şekil 4.24. Pt-Ni elektrot çiftiyle 25°C de 5Volt sabit potansiyelde 0,01M $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1\text{M}$ x alkol (x; 0= alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

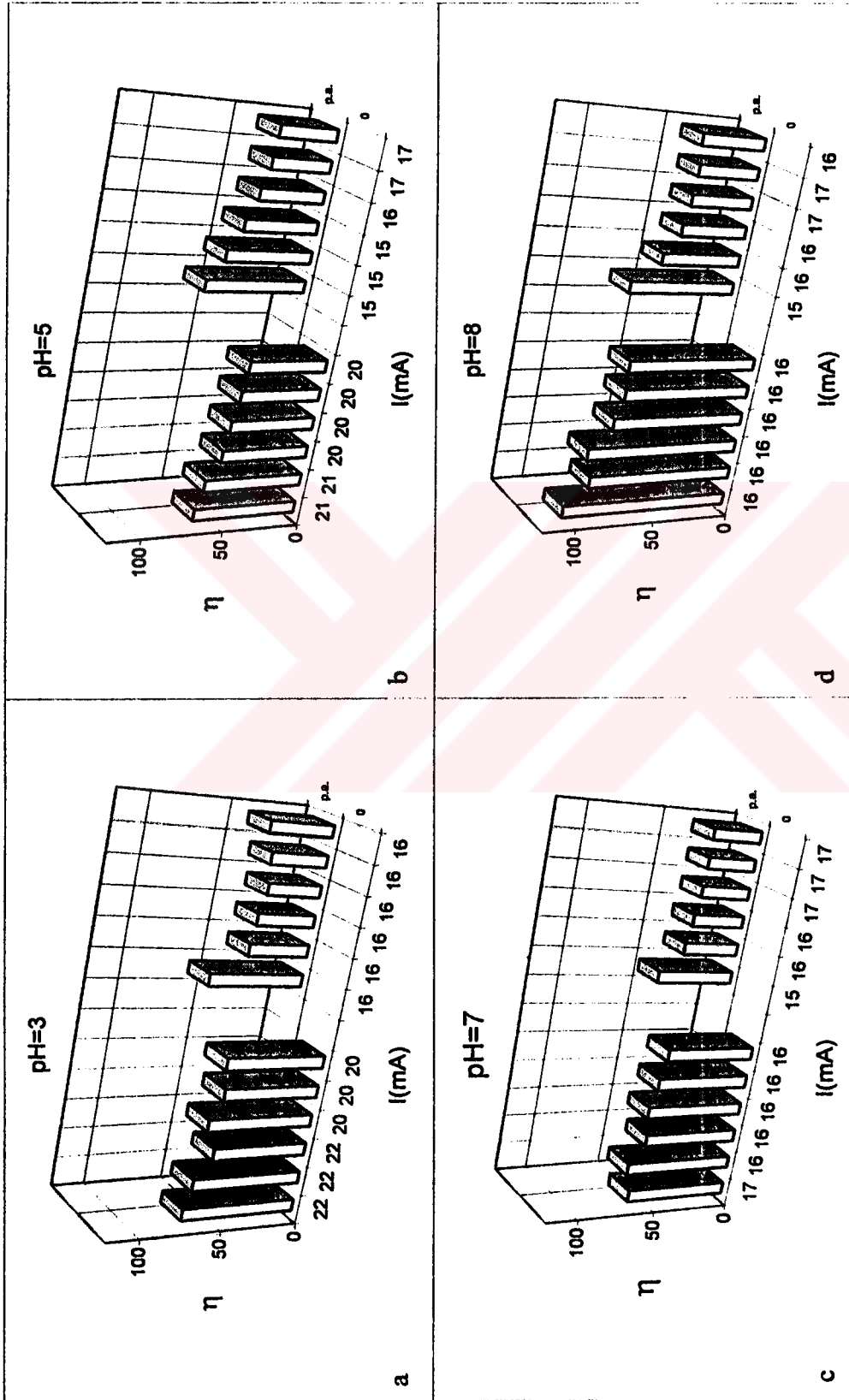
ortamda $84,91 \pm 0,00$, metil alkolde $71,08 \pm 4,01$, etil alkolde $96,58 \pm 9,94$ ve propil alkolde $80,67 \pm 10,19$ olmaktadır. pH=8 de akımlar alkolsüz ortamda 6mA, etil alkolde 8mA , metil alkol ve propil alkolde ~7mA dir (Şekil 4.24.d).

50 °C de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.25 de görülmektedir. Şekil 4.25.a da görüldüğü gibi, pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $92,92 \pm 4,89$, etil alkolde $93,43 \pm 9,92$ ve propil alkolde $88,43 \pm 9,65$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 16-18mA arasında, etil alkolde 9-10mA ve propil alkolde 11-13mA arasında değişmektedir. pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $76,22 \pm 7,37$, etil alkolde $94,26 \pm 11,78$ ve propil alkolde $71,39 \pm 2,88$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ~16mA, etil alkolde ~8mA ve propil alkolde 12mA dir(Şekil 4.25.b). Şekil 4.25.c de görüldüğü gibi, pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $91,44 \pm 4,47$, etil alkolde $96,58 \pm 9,94$ ve propil alkolde $61,86 \pm 8,73$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ~12mA, etil alkolde ~9mA ve propil alkolde 9-11mA arasında değişmektedir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $96,66 \pm 3,30$, etil alkolde $96,58 \pm 9,94$ ve propil alkolde $74,45 \pm 8,00$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ~13mA, etil alkolde 9mA ve propil alkolde 12mA dir(Şekil 4.25.d).

75°C de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.26 da görülmektedir. Şekil 4.26.a da görüldüğü gibi pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $66,44 \pm 5,91$ ve propil alkolde $42,42 \pm 11,27$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 20-22mA arasında değişirken, propil alkolde 16mA dir. Şekil 4.26.b de görüldüğü gibi, pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamlarda $57,40 \pm 6,66$ ve propil alkolde $48,95 \pm 10,02$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda ~20mA ve propil alkolde 15-17mA arasında değişmektedir. pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $63,44 \pm 3,97$ ve propil alkolde $37,01 \pm 5,98$ olurken, akım alkolsüz ortamda ~16mA, propil alkolde ~15-17mA arasında değişmektedir(Şekil 4.26.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $91,82 \pm 9,80$ olurken propil alkolde $48,34 \pm 9,88$ olmaktadır. Akım, alkolsüzde ve propil alkolde ~16mA dir(Şekil 4.26.d).



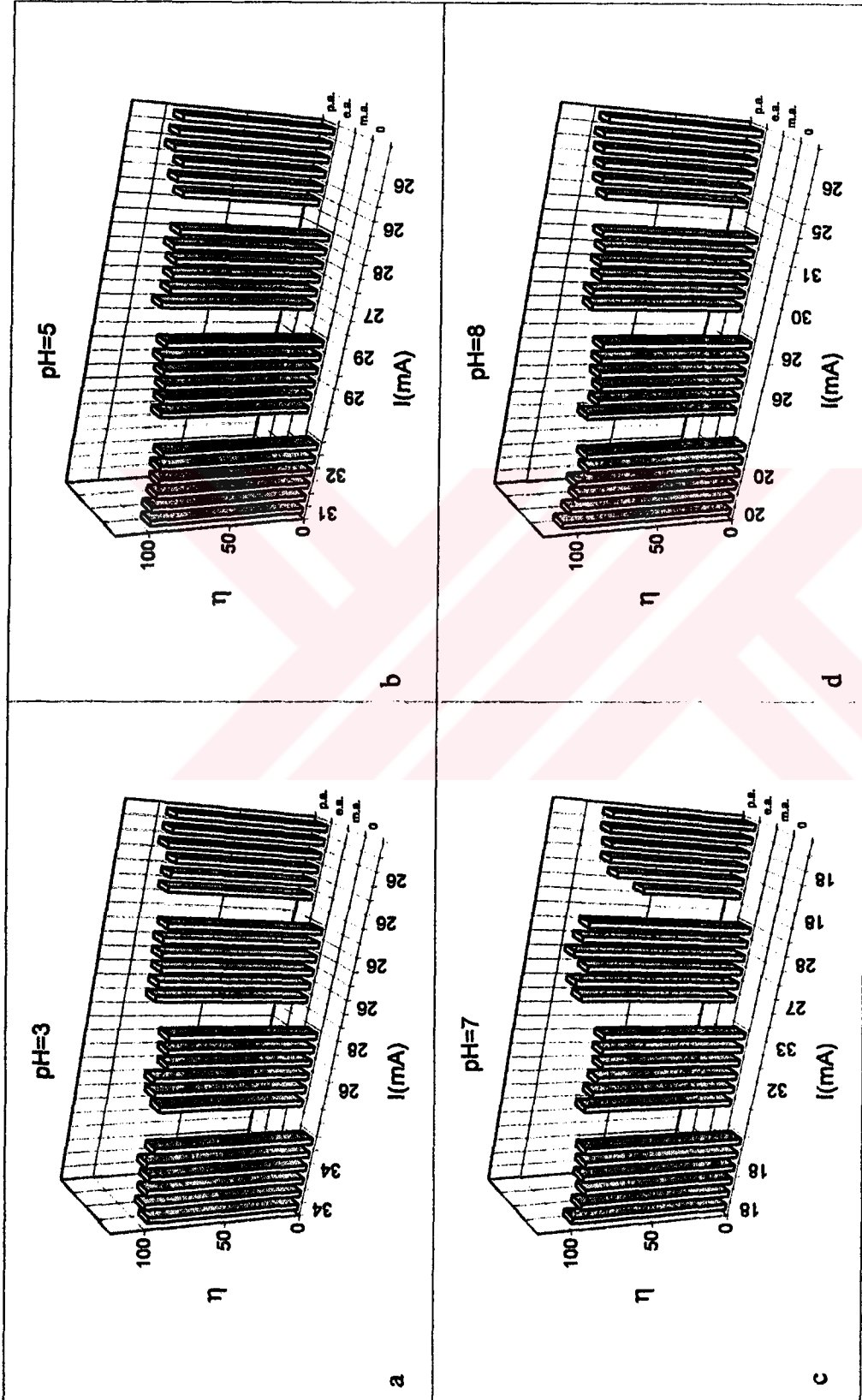
Şekil 4.25. Pt-Ni elektrot çiftiyle 50°C de 5V volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi



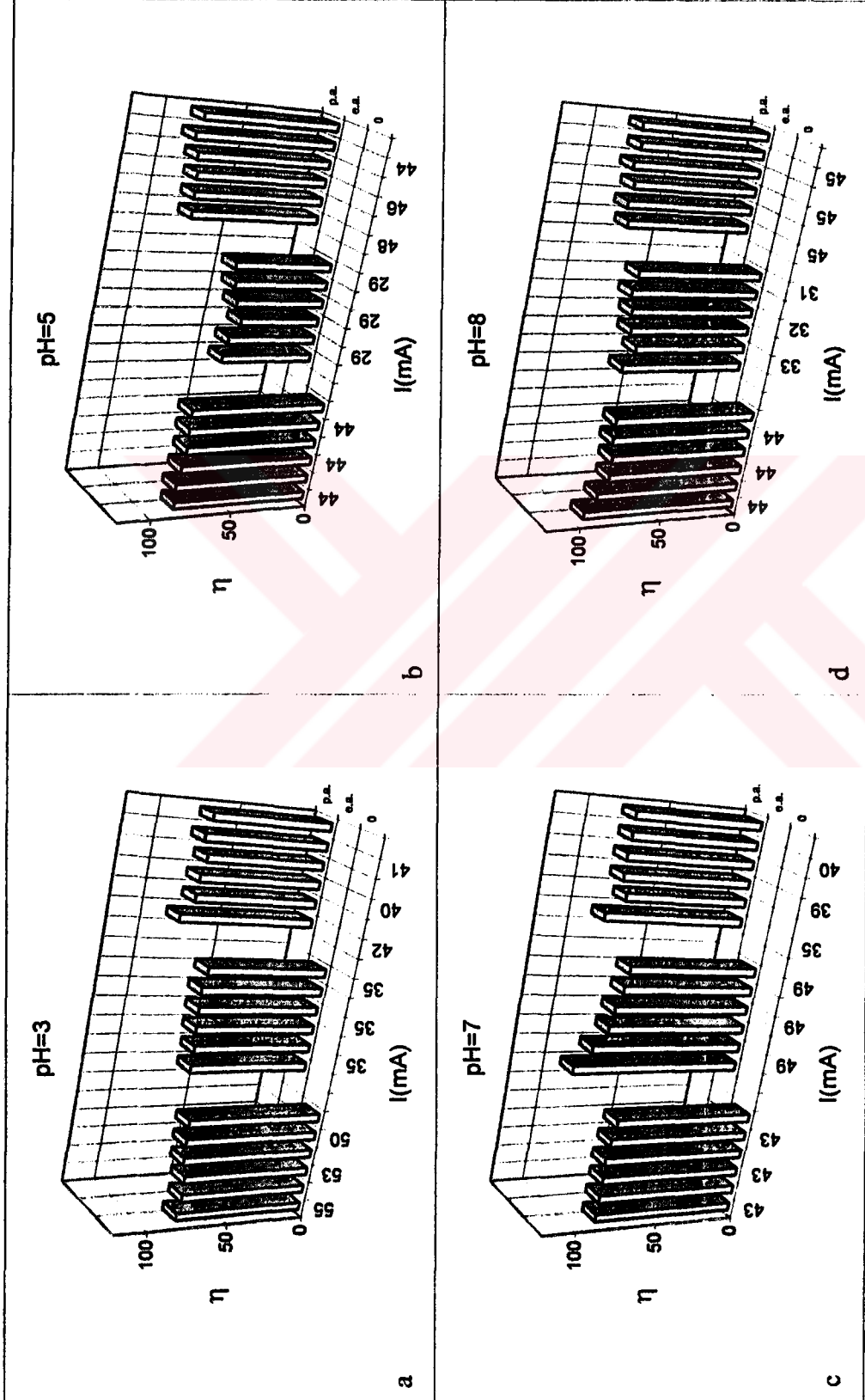
Şekil 4.26. Pt-Ni elektrot çiftiyle 75°C de 5Volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

Şekil 4.27 de sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.27.a da görüldüğü gibi pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $100,00 \pm 2,43$, metil alkolde $96,78 \pm 3,28$, etil alkolde $98,58 \pm 0,78$ ve propil alkolde $95,46 \pm 2,57$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 34mA, metil alkolde ~27mA, etil alkolde ve propil alkolde 26mA dir. pH=5 te alkolsüz ortamda hidrojen verimleri $98,72 \pm 1,16$, metil alkolde $98,21 \pm 3,35$, etil alkolde $95,07 \pm 2,09$ ve propil alkolde $94,24 \pm 3,68$ olmaktadır. pH=5 te oluşan akımlar, alkolsüzde ~32mA, metil alkolde ~29mA, etil alkolde 26-29mA arasında değişirken, propil alkolde 26mA dir(Şekil 4.27.b). Şekil 4.27.c de görüldüğü gibi, pH=7 de hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $96,90 \pm 1,78$, metil alkolde $89,78 \pm 5,30$, etil alkolde $100,00 \pm 3,42$ ve propil alkolde $87,35 \pm 3,95$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ve propil alkolde 18mA olurken metil alkolde ~32mA, etil alkolde ~28mA dir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $100,00 \pm 2,54$, metil alkolde $92,88 \pm 4,02$, etil alkolde $97,16 \pm 1,93$ ve propil alkolde $96,83 \pm 2,89$ olmaktadır(Şekil 4.27.d). pH=8 de oluşan akımlar, alkolsüzde 20mA, metil alkol ve propil alkolde ~26mA ve etil alkolde ~31mA olmaktadır.

Şekil 4.28 de sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 50° C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.28.a da görüldüğü gibi pH=3 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $82,41 \pm 1,71$, etil alkolde $77,55 \pm 2,41$ ve propil alkolde $77,86 \pm 5,12$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 49-55mA arasında değişirken, etil alkolde 35mA ve propil alkolde ~41mA dir. pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $84,95 \pm 1,02$, etil alkolde $57,28 \pm 3,68$ ve propil alkolde $85,02 \pm 3,08$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 44mA, etil alkolde 29 mA ve propil alkolde ~46mA dir(Şekil 4.28.b). pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri alkolsüzde $87,33 \pm 2,02$, etil alkolde $89,25 \pm 8,48$ ve propil alkolde $80,47 \pm 4,27$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ~43mA, etil alkolde 49mA ve propil alkolde ~40mA dir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $88,77 \pm 3,53$, etil alkolde $77,51 \pm 3,45$ ve propil alkolde $79,66 \pm 1,09$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 44mA, etil alkolde ~32mA ve propil alkolde 45mA dir(Şekil 4.28.d).



Şekil 4.27. Pt-Ni elektrot çiftiyle 25°C de 10V volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi



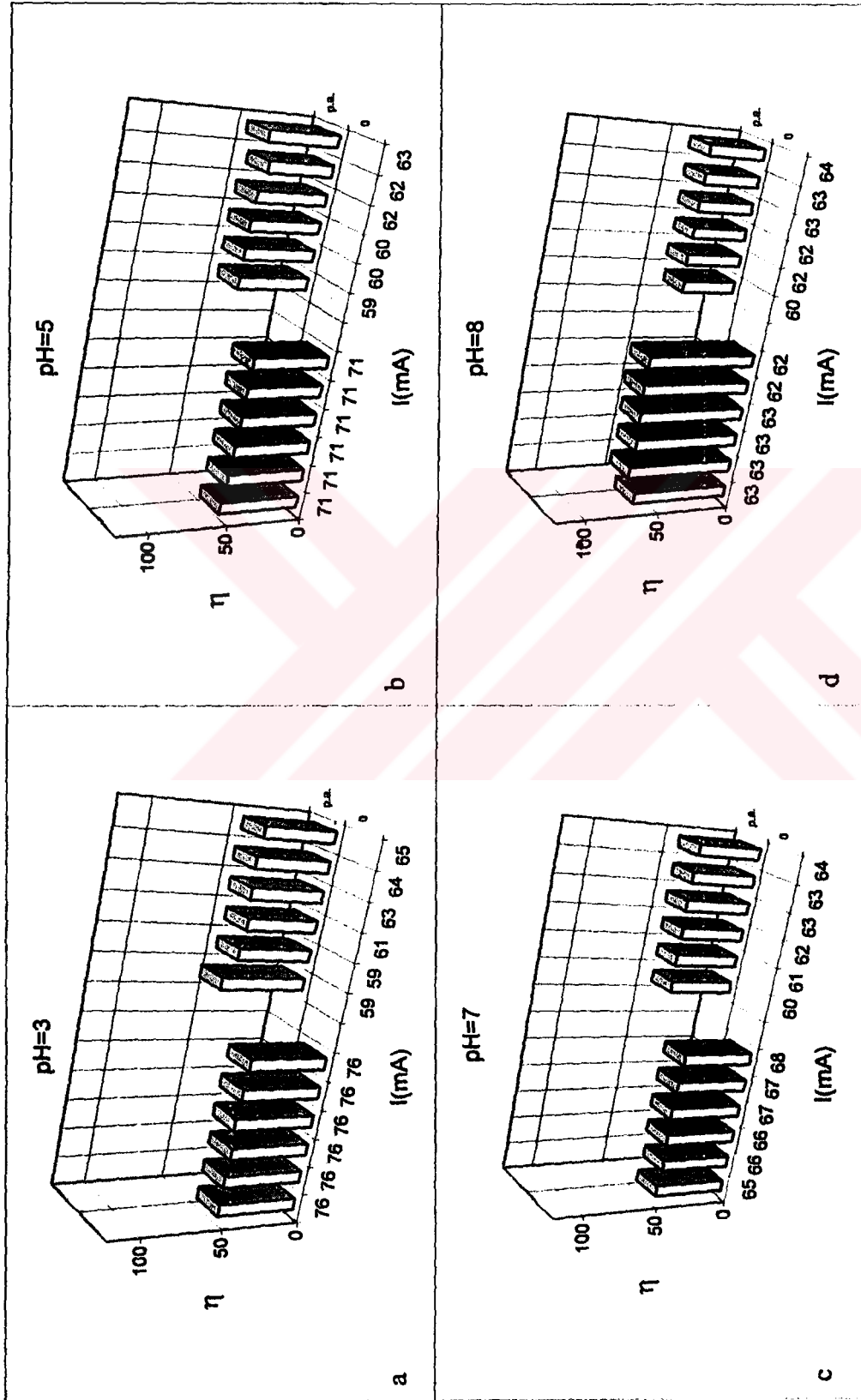
Şekil 4.28. Pt-Ni elektrot çiftiyle 50°C de 10Volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

75°C de sabit 10V volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.29 da görülmektedir. pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $50,24 \pm 1,04$, propil alkolde $47,10 \pm 1,58$ olurken, oluşan akımlar alkolsüz ortamda 76mA, propil alkolde 59-65mA arasında değişmektedir(Şekil 4.29.a). Şekil 4.29.b de görüldüğü gibi, pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $51,17 \pm 0,50$ ve propil alkolde $47,59 \pm 1,84$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda 71mA iken propil alkolde 59-63mA arasında değişmektedir. pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $47,98 \pm 0,95$, propil alkolde $43,23 \pm 0,99$ olurken oluşan akımlar alkolsüzde 65-68mA ve propil alkolde 60-64mA arasında değişmektedir(Şekil 4.29.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $72,48 \pm 2,07$, propil alkolde $38,49 \pm 0,35$ olmaktadır. Akım alkolsüz ve propil alkolde ~63mA dir(Şekil 4.29.d).

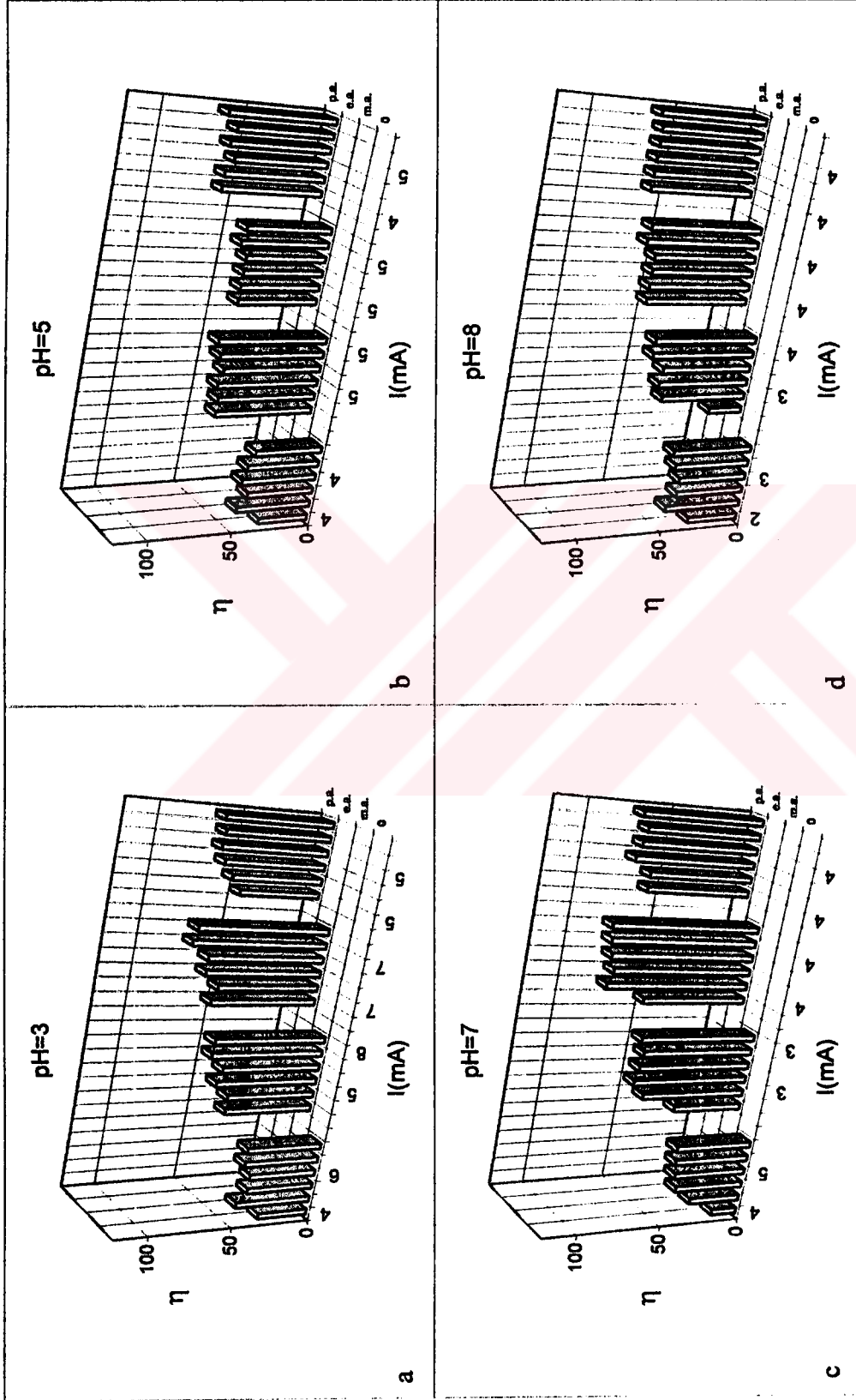
4.2.3.Kurşun Katot

0,01M Na_2SO_4 ve 0,01M Na_2SO_4 + 1M metil, etil ve propil alkol çözeltilerinde Pt-Pb elektrot çiftiyle 10'ar dakika arayla 60 dakika süresince değişik sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 75°C) 5 ve 10 Volt sabit potansiyeller uygulanarak pH=3(a), 5 (b), 7(c) ve 8 (d) de elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.30-4.35 de verilmiştir.

Şekil 4.30 da sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $42,84 \pm 5,80$, metil alkolde $62,24 \pm 6,34$, etil alkolde $74,40 \pm 7,93$ ve propil alkolde $61,38 \pm 7,00$ olmaktadır. pH=3 te oluşan akımlar, alkolsüzde 4mA den 9mA e, metil alkolde 5mA den 8mA e artarken, etil alkolde 7mA, propil alkolde 5mA olmaktadır(Şekil 4.30.a). Şekil 4.30.b de görüldüğü gibi, pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $42,37 \pm 5,47$, metil alkolde $64,43 \pm 3,37$, etil alkolde $53,11 \pm 2,43$ ve propil alkolde $63,00 \pm 2,35$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ~4mA olurken alkollü ortamlarda ~5mA olmaktadır(Şekil 4.30.b). pH=7 de



Şekil 4.29. Pt-Ni elektrot çiftiyle 75°C de 10Volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

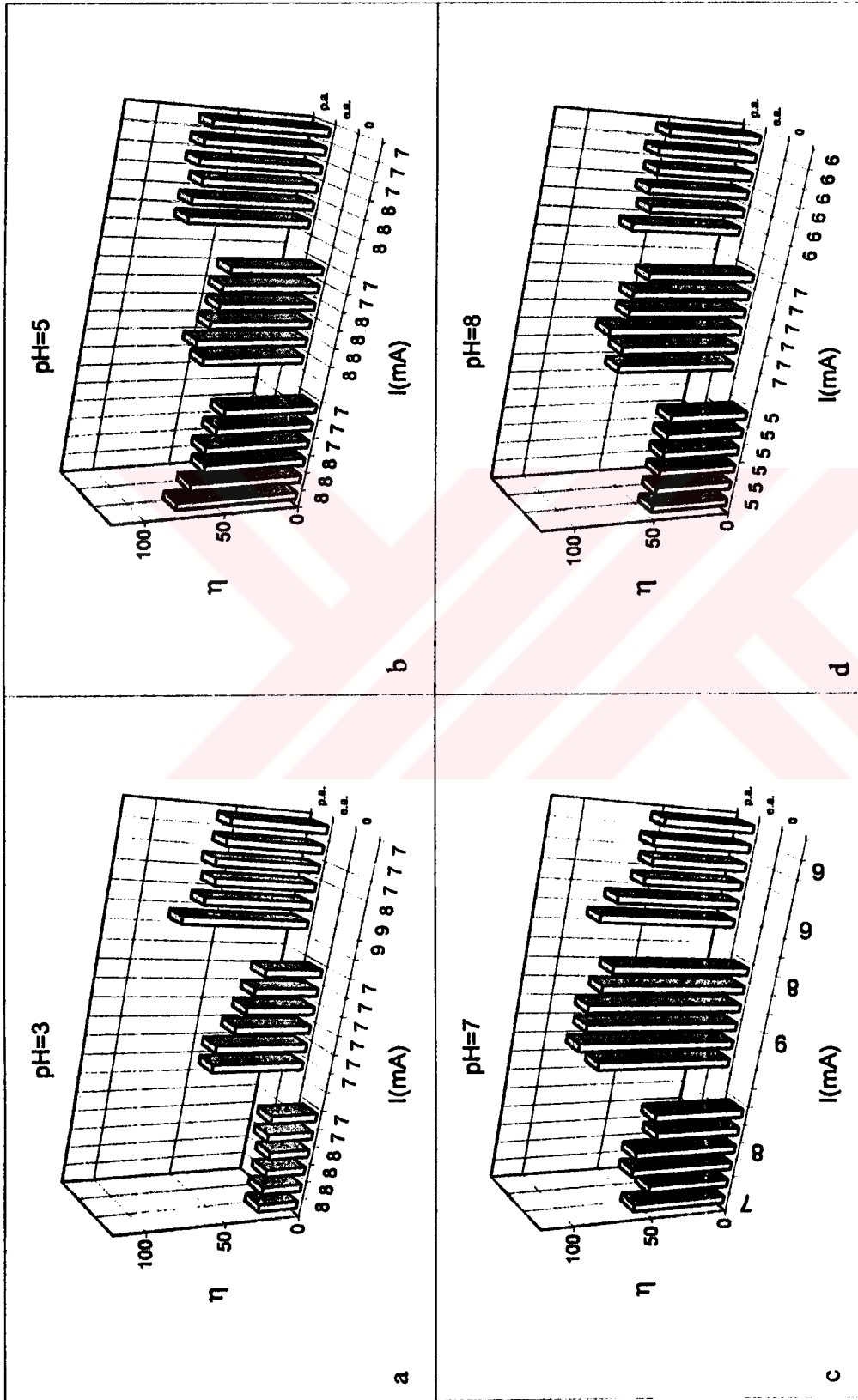


Şekil 4.30. Pt-Pb elektrot çiftiyle 25°C de 5 Volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

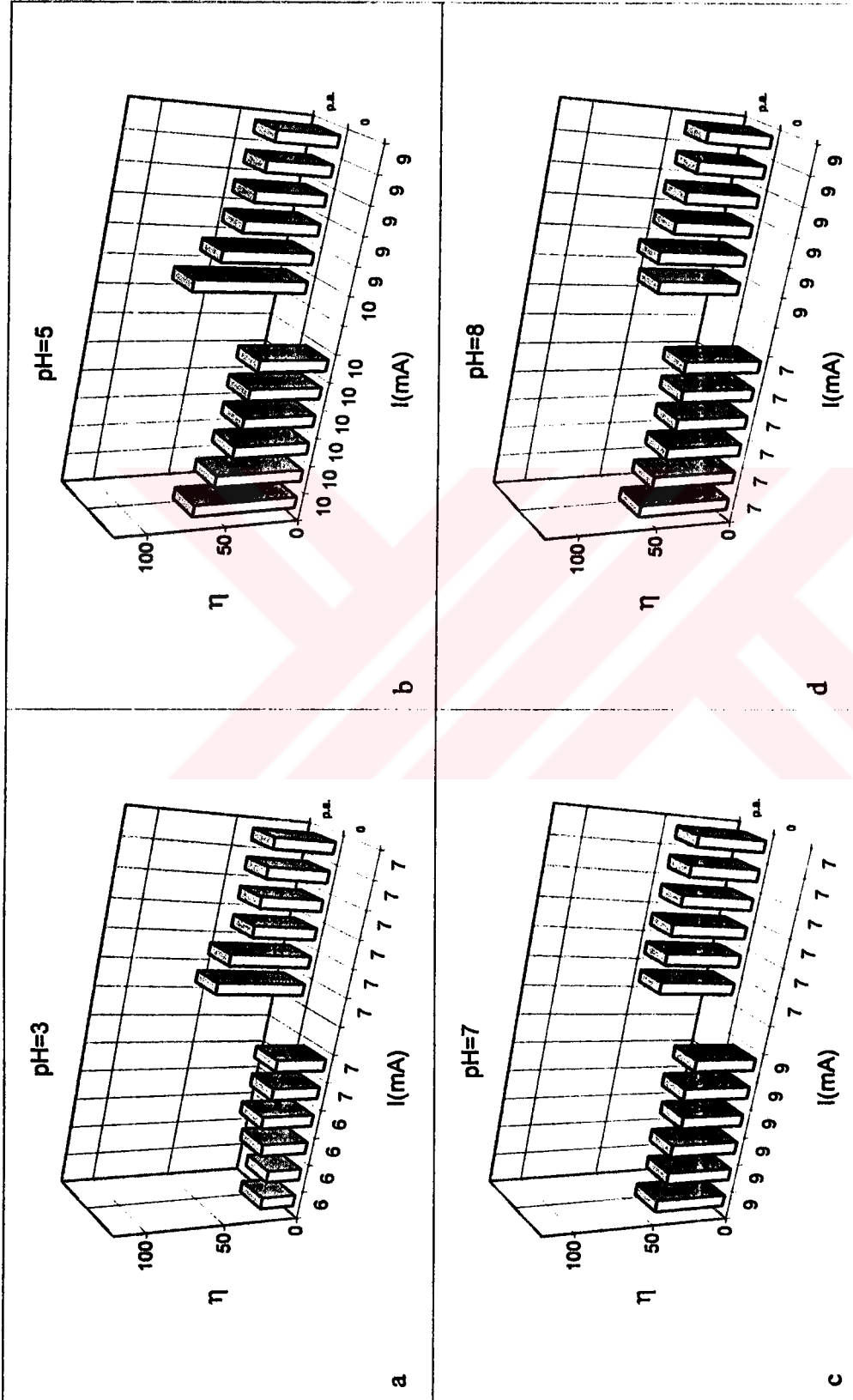
elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $41,46 \pm 5,27$, metil alkolde $63,17 \pm 10,7$, etil alkolde $88,83 \pm 2,69$ ve propil alkolde $68,96 \pm 4,88$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 4-5mA arasında değişirken metil alkolde 3mA, etil alkol ve propil alkolde 4mA dir(Şekil 4.30.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $44,93 \pm 2,92$, metil alkolde $59,09 \pm 3,95$, etil alkolde $65,37 \pm 2,82$ ve propil alkolde $63,86 \pm 0,61$ olmaktadır(Şekil 4.30.d). Akımlar, alkolsüz ortamda 2-3mA, metil alkolde 3-4mA, etil alkolde ve propil alkolde 4mA dir (Şekil 4.30.d).

50 °C de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.31 de görülmektedir. pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $27,25 \pm 1,48$, etil alkolde $50,41 \pm 8,74$ ve propil alkolde $69,63 \pm 6,28$ olmaktadır(Şekil 4.31.a). Akımlar, alkolsüz ortamda ~8mA, etil alkolde 7mA ve propil alkolde 9mA den 7mA e düşmektedir. Şekil 4.31.b de görüldüğü gibi, pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $69,69 \pm 7,10$, etil alkolde $66,47 \pm 5,82$ ve propil alkolde $78,50 \pm 2,32$ olmaktadır. Akımlar bütün ortamlarda ~8mA olmaktadır(Şekil 4.31.b). pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $60,04 \pm 5,12$, etil alkolde $94,76 \pm 4,50$ ve propil alkolde $72,44 \pm 14,31$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 7mA den 10mA e artarken, etil alkolde 11mA den 8mA e düşmektedir. Propil alkolde akım 6mA dir(Şekil 4.31.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $50,29 \pm 0,00$, etil alkolde $76,68 \pm 5,40$ ve propil alkolde $64,53 \pm 4,19$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 5mA, etil alkolde 7mA ve propil alkolde 6mA dir(Şekil 4.31.d).

75°C de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.32 de görülmektedir. Şekil 4.32.a da görüldüğü gibi pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $28,96 \pm 4,59$ olurken, propil alkol bulunan ortamda $47,96 \pm 7,96$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda ~6mA, propil alkolde 7mA olmaktadır. pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamlarda $54,80 \pm 8,81$ ve propil alkolde $57,16 \pm 16,32$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 10mA, propil alkolde ~9mA dir(Şekil 4.32 b). pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $41,69 \pm 3,16$ ve propil alkolde $48,88 \pm 4,11$ olmaktadır. Akım, alkolsüz



Şekil 4.31. Pt-Pb elektrot çiftiyle 50°C de 5Volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

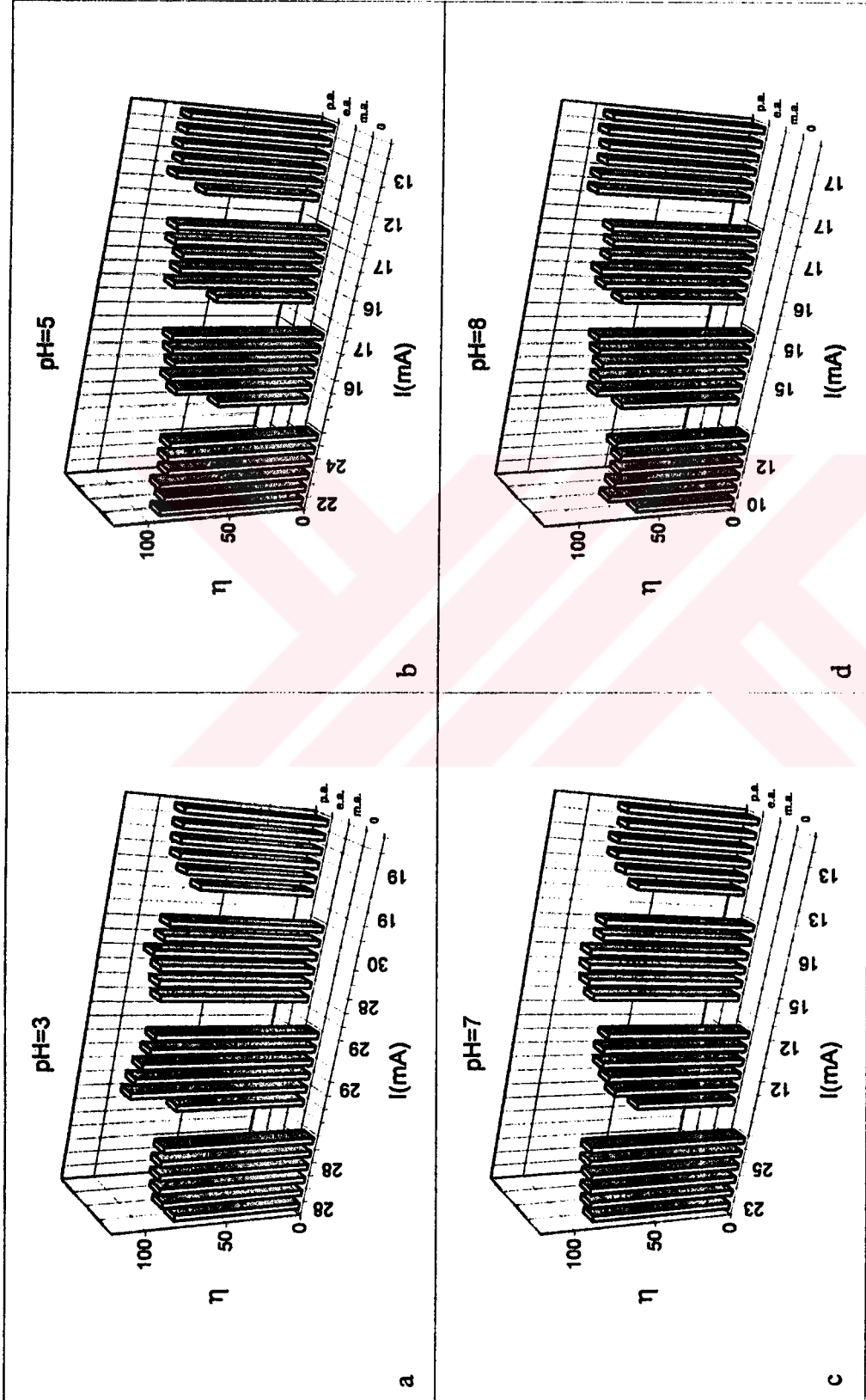


Şekil 4.32. Pt-Pb elektrot çiftiyle 75°C de 5 Volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

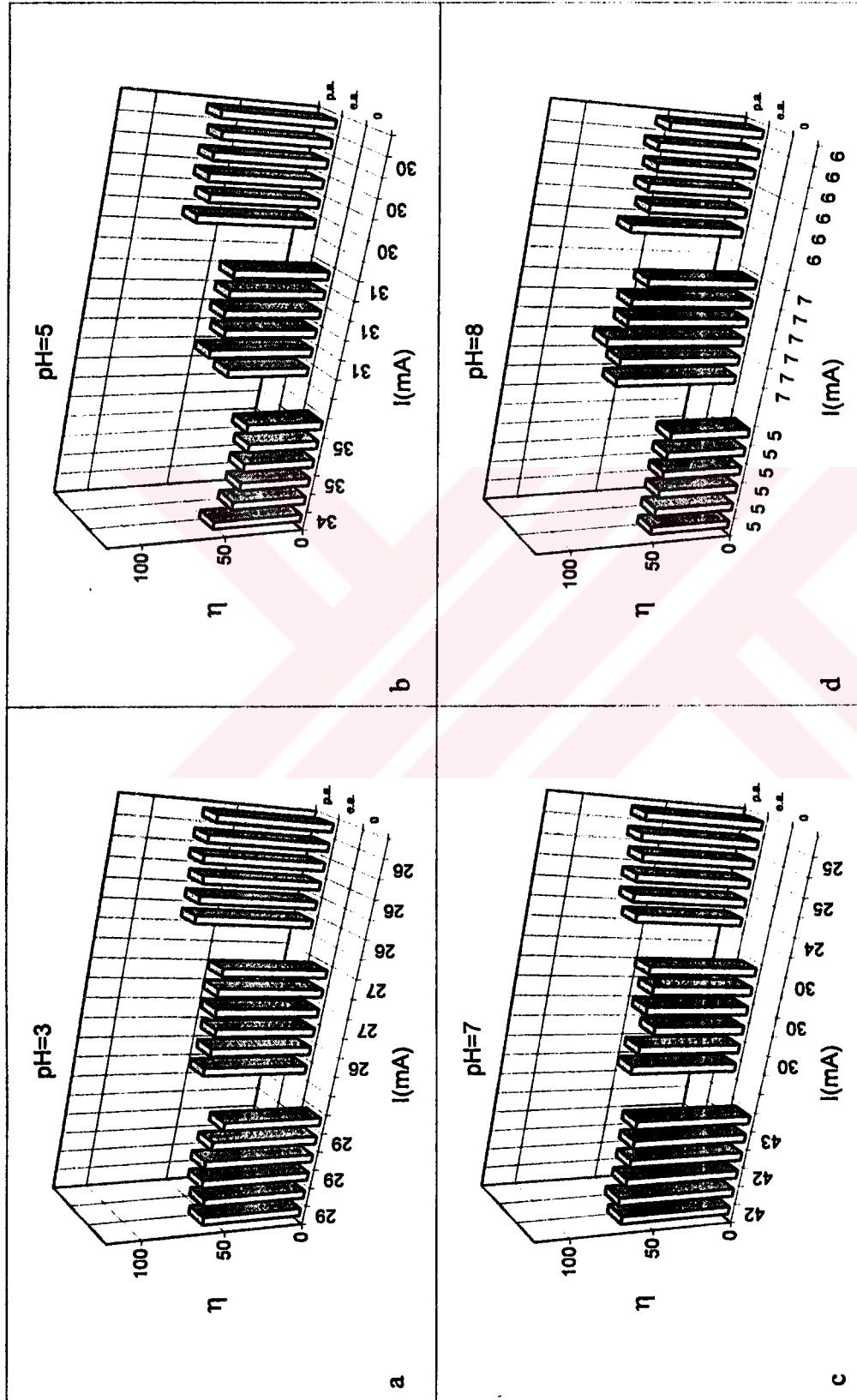
ortamda 9mA olurken propil alkol bulunan ortamda 7mA olmaktadır (Şekil 4.32.c). Şekil 4.32.d de görüldüğü gibi pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $51,73 \pm 5,25$, propil alkol bulunan ortamda $51,29 \pm 6,10$ olurken, akım alkolsüzde 7mA, propil alkolde 9mA olmaktadır (Şekil 4.32 d).

Şekil 4.33 de sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.33 a da görüldüğü gibi pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $90,53 \pm 9,49$, metil alkolde $100,00 \pm 2,25$, etil alkolde $98,48 \pm 3,22$ ve propil alkolde $85,85 \pm 7,83$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüzde 28mA, metil alkolde ~29mA, etil alkolde ~ 29mA ve propil alkolde 19mA dir. pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $93,86 \pm 1,38$, metil alkolde $84,17 \pm 16,79$, etil alkolde $91,92 \pm 2,83$ ve propil alkolde $87,91 \pm 9,18$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 22-24mA, metil alkolde 16-17mA, etil alkolde 16-18mA arasında değişirken propil alkolde ~13 mA dir(Şekil 4.33.b). pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $93,16 \pm 5,58$, metil alkolde $82,00 \pm 10,51$, etil alkolde $96,56 \pm 2,70$ ve propil alkolde $83,15 \pm 3,10$ olmaktadır(Şekil 4.33.c). Akım alkolsüzde ~25mA olurken, metil alkolde 12mA, etil alkolde ~15mA ve propil alkolde ~13mA olduğu görülmektedir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $77,22 \pm 9,99$, metil alkolde $94,91 \pm 2,64$, etil alkolde $90,45 \pm 5,85$ ve propil alkolde $96,82 \pm 1,40$ olmaktadır(Şekil 4.33 d). pH=8 de akım alkolsüzde 10-12mA arasında değişirken, metil alkolde 15mA, etil alkolde ve propil alkolde ~17mA olmaktadır.

Şekil 4.34 de sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 50°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.34.a da görüldüğü gibi pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $64,99 \pm 2,41$, etil alkolde $65,62 \pm 2,64$ ve propil alkolde $73,61 \pm 1,25$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda 29mA, etil alkolde ~27mA ve propil alkolde ~26mA dir. pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $48,32 \pm 6,36$, etil alkolde $58,82 \pm 3,41$ ve propil alkolde $71,81 \pm 3,93$ olmaktadır. pH=5 te akım, alkolsüz ortamda ~35mA, etil alkolde ~31 mA ve propil alkolde ~30mA dir(Şekil 4.34.b). pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $69,74 \pm 1,79$, etil alkolde $63,04 \pm 3,76$ ve propil alkolde $69,15 \pm 3,39$ olduğu görülmektedir(Şekil 4.34.c). Akım, alkolsüz ortamda ~43mA olurken, etil alkolde



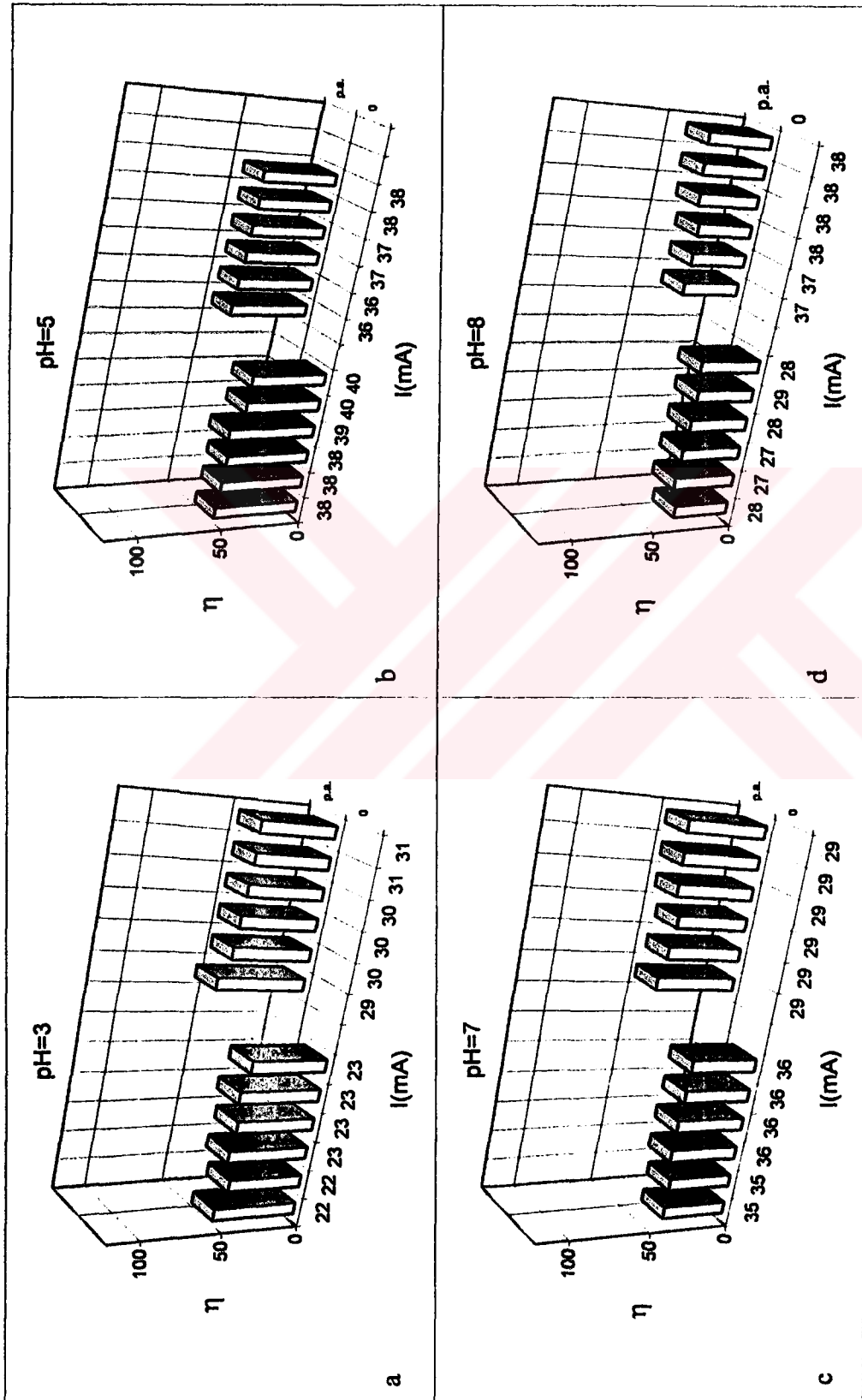
Şekil 4.33. Pt-Pb elektrot çiftiyle 25°C de 10V volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi



Şekil 4.34. Pt-Pb elektrot çiftiyle 50°C de 10Volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

~30mA ve propil alkolde ~25mA olmaktadır. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $53,56 \pm 2,51$, etil alkolde $57,28 \pm 2,69$ ve propil alkolde $81,40 \pm 2,64$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda ~25mA, etil alkolde ~29mA ve propil alkolde ~22mA olduğu görülmektedir(Şekil 4.34.d).

Şekil 4.35 de sabit 10Volt potansiyel uygulanarak 75°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $50,59 \pm 1,98$ ve propil alkolde $51,14 \pm 3,36$ olurken, akım alkolsüz ortamda ~23mA, propil alkolde ~30mA olmaktadır(Şekil 4.35.a). Şekil 4.35.b de görüldüğü gibi pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $50,33 \pm 3,73$ ve propil alkolde $46,36 \pm 1,08$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda 38mA den 40mA e artarken, propil alkolde 36mA den 38mA e artmaktadır. pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $41,22 \pm 1,68$ ve propil alkolde $47,95 \pm 2,11$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda ~36mA iken propil alkolde 29mA dir(Şekil 4.35.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $37,23 \pm 1,04$ ve propil alkol bulunan ortamda $37,42 \pm 2,16$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda 27-29mA arasında değişirken propil alkolde ~38mA olmaktadır(Şekil 4.35.d).



Şekil 4.35. Pt-Pb elektrot çiftiyle 75°C de 10V volt sabit potansiyelde 0,01M Na_2SO_4 + 1M x alkol (x; 0=alkolsüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin (η) akım şiddeti ile değişimi

4.2.2. Sülfath ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi

0,01M Na₂SO₄ ın elektrolizinde anotta oksijen gazı oluşurken, katotta hidrojen gazı oluşmaktadır. Bu olaylara ait tepkimeleri aşağıdaki gibi yazılabilir:

Anot (Pt)



Bu tepkimeye ait standart potansiyeller, sıcaklık ve pH a bağlı olarak Çizelge 4.4 de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Değişik sıcaklıktaki E° A'nın pH ile değişimi

Sıcaklık $E^\circ_{\text{O}_2/\text{O}}(\text{V})$	pH / E(V)			
	3	5	7	8
25°C				
1,228-0,0591pH	1,051	0,933	0,815	0,756
50°C				
1,228-0,064pH	1,036	0,908	0,780	0,716
75°C				
1,228-0,069pH	1,021	0,883	0,745	0,676

Katot (Pt, Ni, Pb)



$$E^\circ_K = -0,0591\text{pH} (25^\circ\text{C})$$

$$E^\circ_K = -0,064\text{pH} (50^\circ\text{C})$$

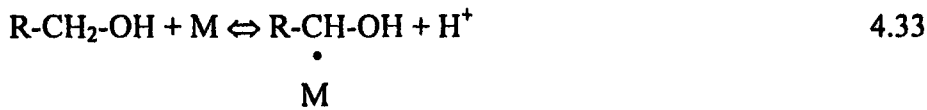
$$E^\circ_K = -0,069\text{pH} (75^\circ\text{C})$$

Bu koşullarda ayrışma potansiyeli, tüm sıcaklık ve pH larda $E_{a.g} = E^\circ_A - E^\circ_K = 1,228\text{V}$ olmaktadır. Ancak anot ve katotta ya da her ikisinde oluşan aşırı gerilimler nedeniyle, hiçbir zaman bu ayrışma geriliminde elektrolizin başlayamadığı bilinmektedir. Tüm sistemlerde aynı anot kullanıldığından(Pt) dolayı bu değer, yani oksijen aşırı gerilimi 0,47V dolayındadır. Bu koşullarda katot cinsinin değişimi, H₂ verimliliğine etki etmekte ve en fazla H₂ aşırı gerilimi gösteren katot Pb olmaktadır. Katotta oluşan

hidrojen aşırı gerilimlerinin platin ve nikelde düşük değerlerde iken, kurşunda 1,22V değerinde olduğu literatürde belirtilmektedir (Üneri,1981; Yazıcı ve ark.,1995). Bu nedenle kurşun katotta hidrojen verimliliği azalmaktadır. Şekil 1.4 deki volkan eğrisine bakılacak olursa Pt ve Ni elektrotların hidrojen eldesinde iyi birer elektrokatalizör oldukları da görülmektedir. Bulunan deneysel sonuçlar bu olayı desteklemektedir(Şekil 4.18-4.35). Çalışma koşullarımızda sisteme ayrışma geriliminin üzerinde potansiyel (5V ve 10Volt) uygulamamıza rağmen, katotta oluşan hidrojen verimliliğine katot cinsi etkili olmalıdır. Tüm koşullarda, en verimli katot Ni olurken, en az verimli katot Pb olmaktadır.

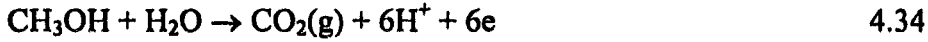
Genel olarak sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının arttığı bilinmektedir. Bu nedenle, tüm katotlarda oluşan hidrojen verimlilikleri 50°C de artmıştır. Ancak sıcaklık 75°C ye erişince verimliliğinin azalması, desorpsiyonunun etkin hale gelmesinden kaynaklanmalıdır. Bu olay sonucunda, 75°C de katotlarda oluşan H₂ verimlilikleri azalmaktadır(Şekil 4.18 - 4.35). Potansiyelin artması (5V → 10V) çözeltiden geçen elektrik akımını artırmasına karşın, aynı oranda H₂ verimliliklerini artırmamıştır(Şekil 4.18 - 4.35). Bu elektrolitlerde en verimli elektrotlar Pt-Ni olurken, fazla enerji gerektirmeyen 25°C ve 5V en uygun elektroliz koşulu olabileceği sonucuna varılmıştır.

Alkol bulunan ortamlarda, hem anot hem de katot yüzeylerine adsorbsiyon aşağıdaki şekilde olduğu literatürlerde belirtilmektedir(Snell and Keenan,1981; Pletcher and Solis,1982;Heinzel ve ark.,1989):

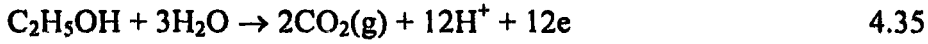


Bu adsorpsiyon anodik ve katodik tepkimelerin niteliğini ve hızlarını değiştirmektedir. Anotta 4.31 tepkimesiyle oluşan O₂ yanında, alkol içeren ortamlarda elektrot yüzeyinde adsorbe alkol molekülleri de aşağıdaki şekilde elektrooksidasyona uğrayabilmektedir(Gonçalves ve ark.,1988; Rasch and Iwasita,1990;Aramata ve ark.,1992):

Anot (Pt)



$$E^\circ = 0,015 - 0,0591\text{pH}$$



$$E^\circ = 0,084 - 0,0591\text{pH}$$



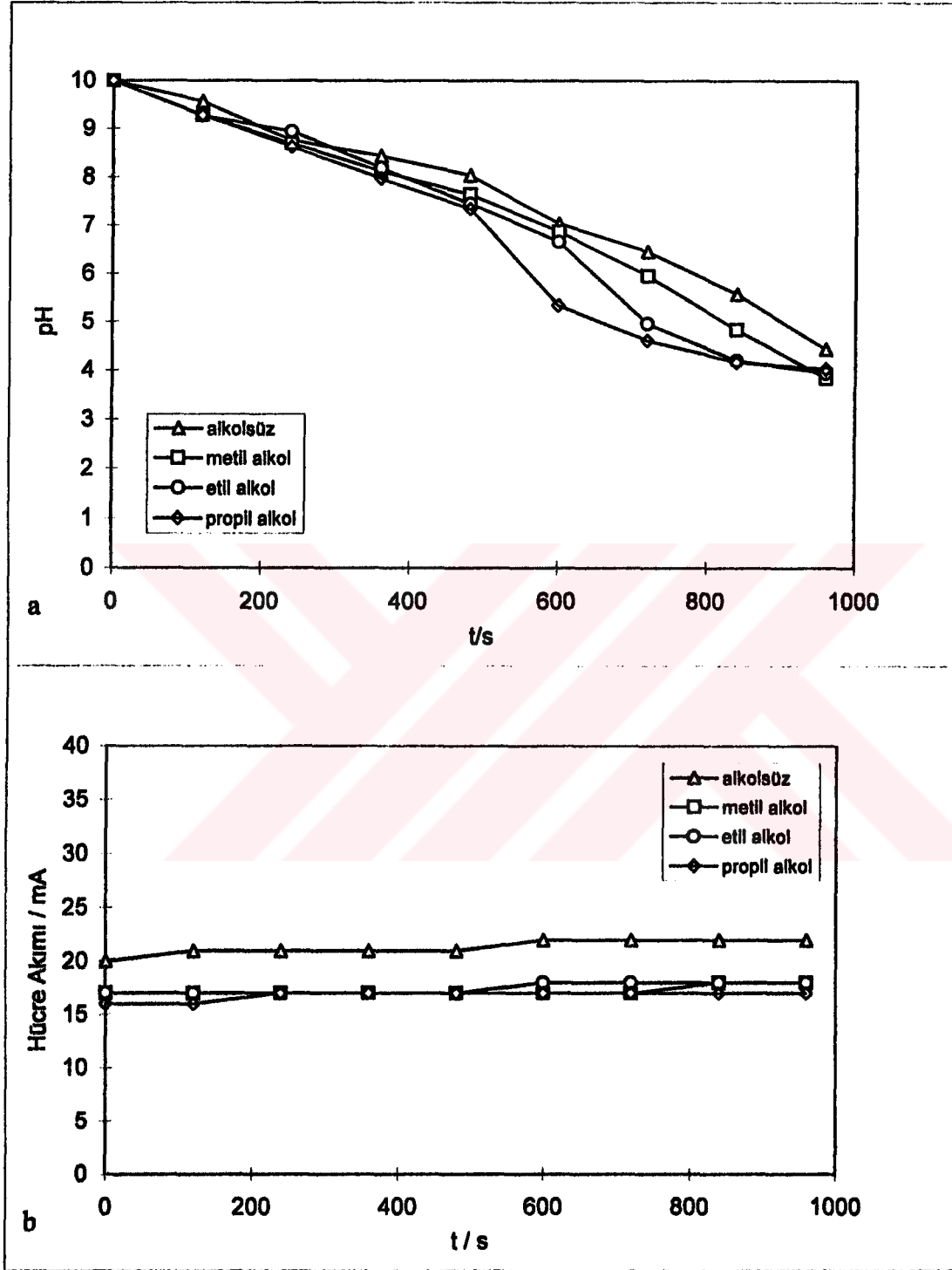
$$E^\circ = 0,107 - 0,0591\text{pH}$$

Alkol içeren ortamlardaki katodik tepkime ise alkolsüz ortamlardaki gibi hidrojen iyonu indirgenmesidir(4.32 tepkimesi). Aynı koşullarda (sıcaklık, pH, potansiyel ve katot cinsi) alkol cinsi (metil, etil ve propil) ne olursa olsun, katotta oluşan H_2 verimlilikleri alkolsüz ortamlara göre, alkollü ortamlarda artmaktadır. Elektroliz sisteminde aşırı gerilimin azalması nedeniyle katodik tepkimenin hızı artmış olabilir. Bu durumda alkol elektrot yüzeyine girerek olayı hızlandırmış olmalıdır. Platin anotta oluşan O_2 aşırı gerilimi (4.31 tepkimesi), alkol içeren ortamlarda oluşan 4.34-4.36 tepkimeleriyle azaldığından, katotta oluşan H_2 verimliliği alkollü ortamlarda artmaktadır(Şekil 4.18-4.23 ün kıyaslanmasından). Metil alkolün elektrooksidasyonu, propil alkole göre daha az enerji ile gerçekleşebilmektedir. Elektroliz sistemine 5V ve 10V luk sabit potansiyeller uygulandığından ve bu potansiyellerde hem alkol hem de oksijen yükseltgenmesi gerçekleştiğinden, katotlarda oluşan H_2 verimlerinde alkol cinslerinin değişmesinden kaynaklanan fark görülmemektedir(Şekil 4.18-4.23 ün kıyaslanmasından). Ancak katot cinslerinin değişmesi alkolsüz ortamlarda olduğu gibi H_2 verimliliklerine etki etmektedir. Alkollü koşullarda da en verimli katot nikel (Ni) olmaktadır.

Anodik ve katodik olaylar aynı hücrede gerçekleştirildiğinde bir tarafta oksidasyon, bir tarafta da redüksiyona dönüşebilmektedir. Anodik olayları özellikle alkollerin elektrooksidasyonunu izlemek amacıyla Şekil 3.5 te görüldüğü gibi, anot ve katot hücreleri ayrılmıştır. Bu çalışmada, alkolsüz ve alkollü çözeltilerin başlangıç pH ları 10 alınmış, aynı elektrotlarla elektroliz sistemine sabit 10V uygulanmış ve

anottaki pH ve hücre akımları belirli aralıklarla belirlenmiştir. Elde edilen deneysel bulgular Şekil 4.36-4.38 de verilmiştir. Şekil 4.36.a da görüldüğü gibi platin anoda karşı nikelin katot olduğu koşullarda anottaki pH değişimi alkollü ve alkolsüz ortamda yaklaşık 480 s ye kadar yakın değerlerde iken, ilerleyen sürelerde alkollü ortamlarda daha aşağı değerlere kaymaktadır. Bu kayış metil < etil < propil şeklinde olmaktadır. Şekil 4.36.b de ise alkollü ortamlarda oluşan akım alkolsüzlere göre daha az değerlerde olmaktadır.

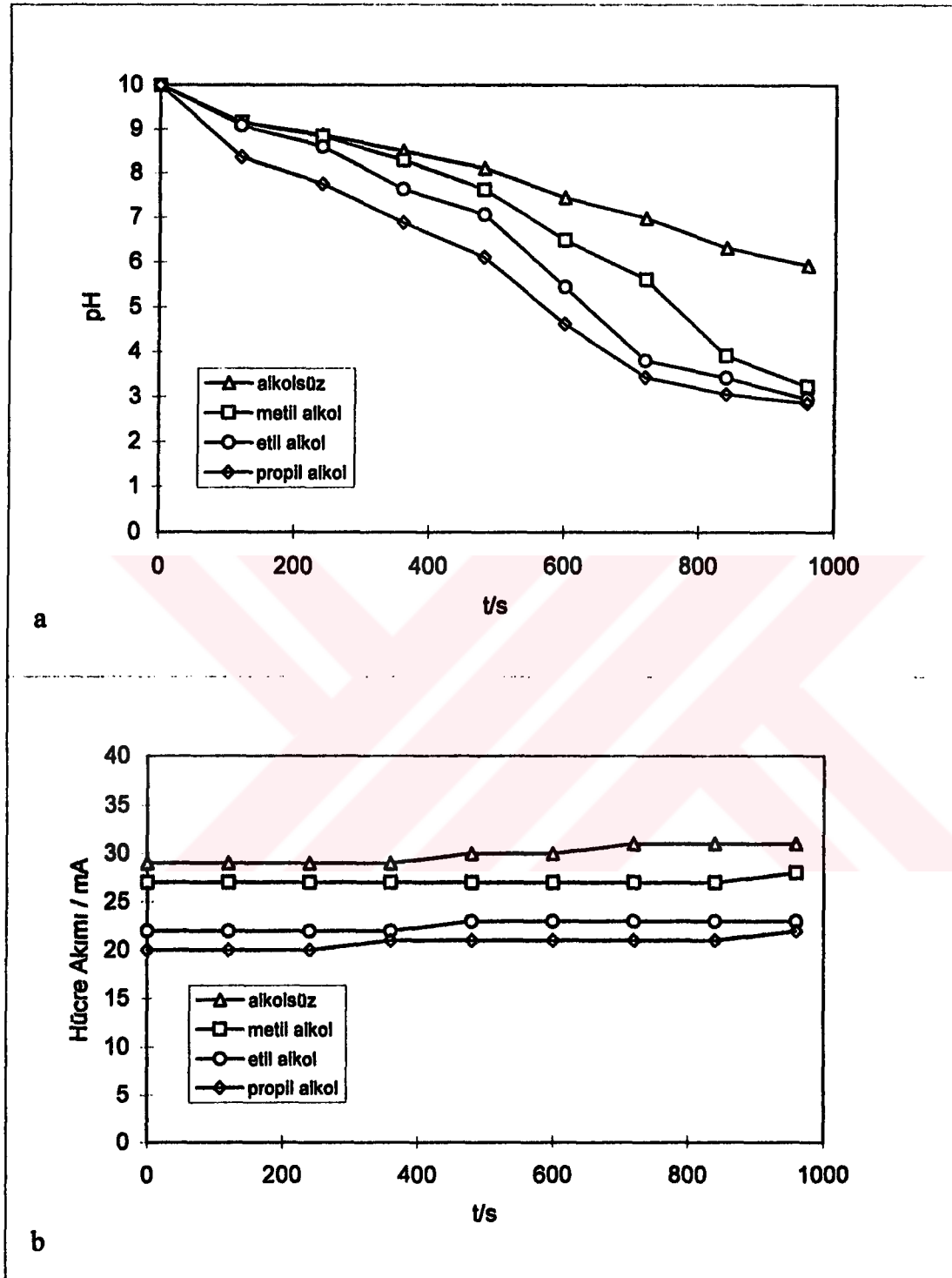
Platin ve kurşunun katot olarak kullanıldığı koşullarda ise alkollü ortamlarda anot çözeltisinin pH ı daha hızlı azalırken hücre akımı daha az olmaktadır. (Şekil 4.37, 4.38). Bu koşullardaki pH azalması; Propil alkol > etil alkol > metil alkol > alkolsüz şeklinde oluşmaktadır. Anodik 4.31 tepkimesi ile alkollü ortamda oluşan 4.34-4.36 tepkimeleri kıyaslandığında en az hidrojen iyonu alkolsüz tepkimede salınırken, en fazla hidrojen iyonu propil alkolde salınmaktadır. 4.34-4.36 tepkimelerinin gerçekleştiği ve alkollerinde elektrooksidasyona uğradığını bu bulgular da desteklemektedir. Alkolsüz ortamda daha fazla akım hücreden geçerken aynı miktarda katotta hidrojen indirgenmesi gerçekleşmemesi elektrolizde elektrotlardaki aşırı gerilimden olmalıdır. Alkollü ortamlarda ise elektrotlardaki aşırı gerilim azaldığından daha az akımla daha fazla H₂ katotta oluşabilmektedir. Nikel katotlu ortam ile Pt ve Pb katotlu ortamdaki pH ın zamanla değişimi birbirlerinden farklıdır. Bu da nikelin hidrojen indirgenmesindeki elektrokatalitik etkisinin fazla olmasından ileri gelmektedir (Kreysa ve ark., 1988; Arul Raj and Vasu, 1990; Rami and Lasia, 1992; Giz ve ark., 1993; Hu and Wen, 1998). Daha az aşırı gerilimle aynı koşullarda (alkollü ve alkolsüz) en iyi H₂ üreten katot Ni olmaktadır (Şekil 4.24-29).



Şekil 4.36. Alkollü ve alkolsüz 0,01M Na₂SO₄ elektrolitinde Pt-Ni elektrotlarla 10V luk potansiyelde

a)Anotdaki pH ın zamanla değışimi

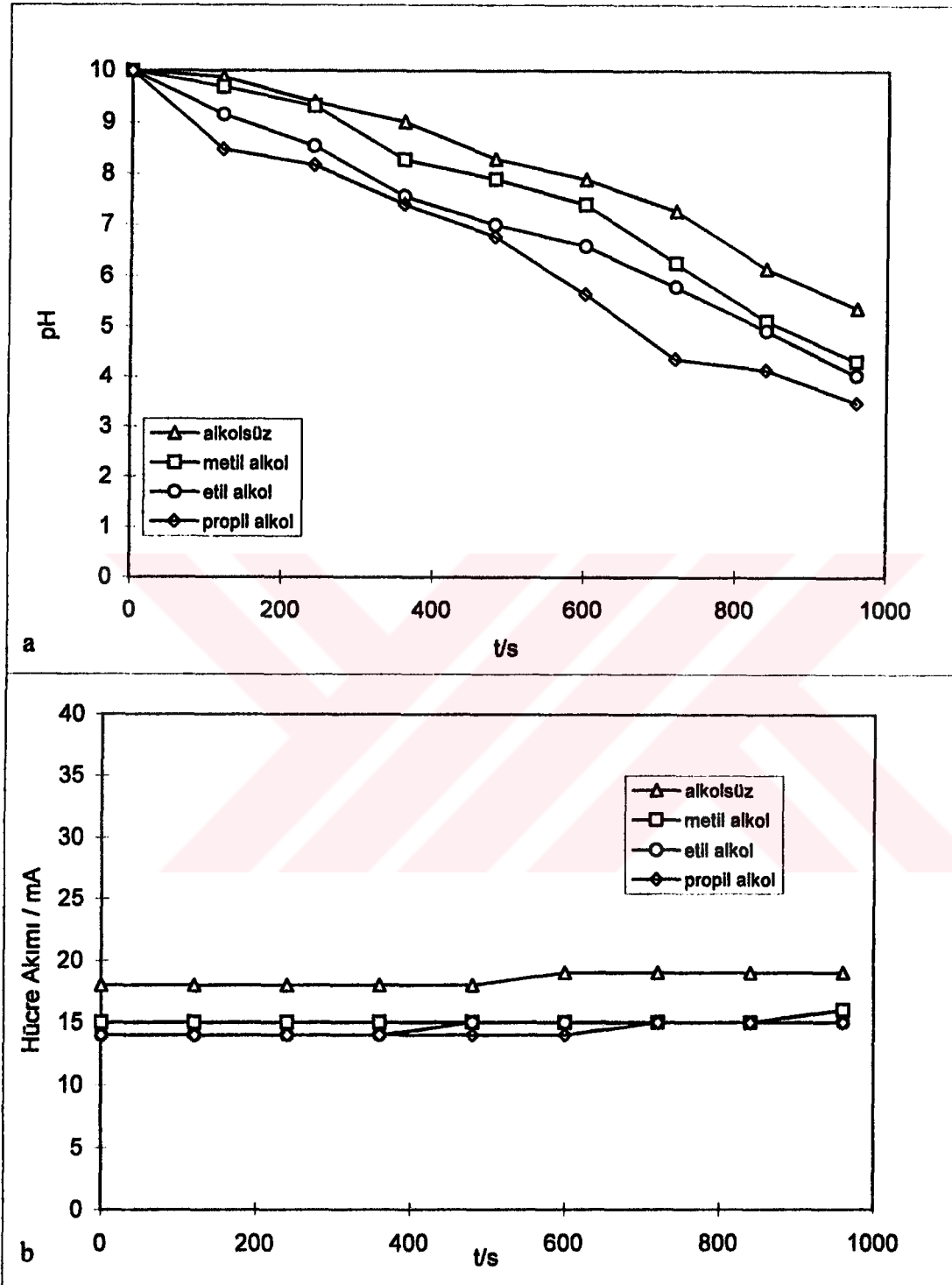
b)Hücre akımının zamanla değışimi



Şekil 4.37. Alkollü ve alkolsüz 0,01M Na_2SO_4 elektrolitinde Pt-Pt elektrotlarla 10V luk potansiyelde

a)Anotdaki pH ın zamanla değişimi

b)Hücre akımının zamanla değişimi



Şekil 4.38. Alkollü ve alkolsüz 0,01M Na_2SO_4 elektrolitinde Pt-Pb elektrotlarla 10V luk potansiyelde

a)Anotdaki pH ın zamanla değişimi

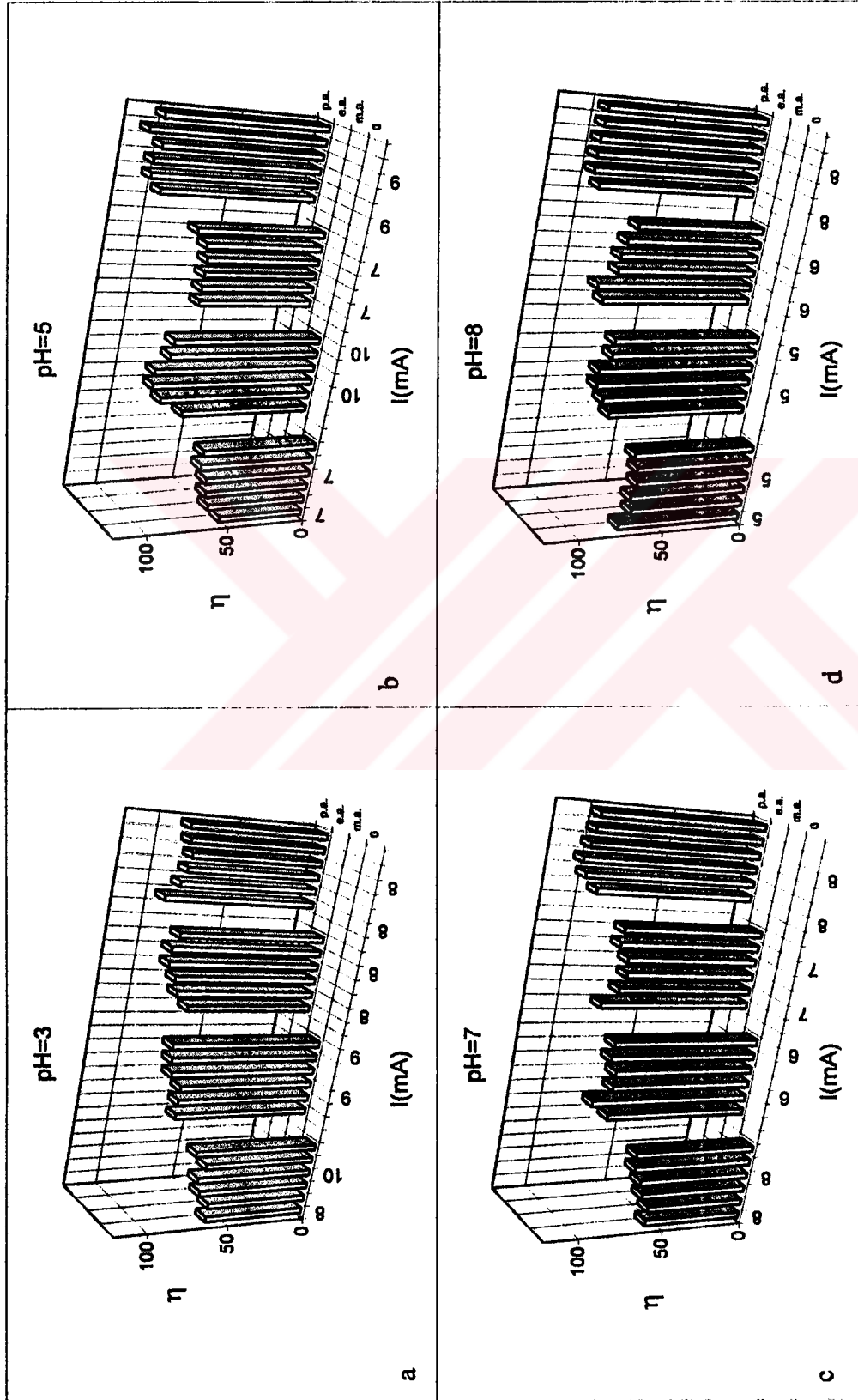
b)Hücre akımının zamanla değişimi

4.2.3.Klorürlü ve Alkollü Ortamlardaki DeneySEL Bulgular

4.2.3.a. Platin Katot

0,01M NaCl ve 0,01 M NaCl + 1 M metil, etil ve propil alkol çözeltilerinde Pt-Pt elektrot çiftiyle 10'ar dakika arayla 60 dakika süresince değişik sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 75°C) 5 ve 10 Volt sabit potansiyeller uygulanarak pH=3(a), 5 (b), 7(c) ve 8 (d) de elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.39-4.50 de verilmiştir.

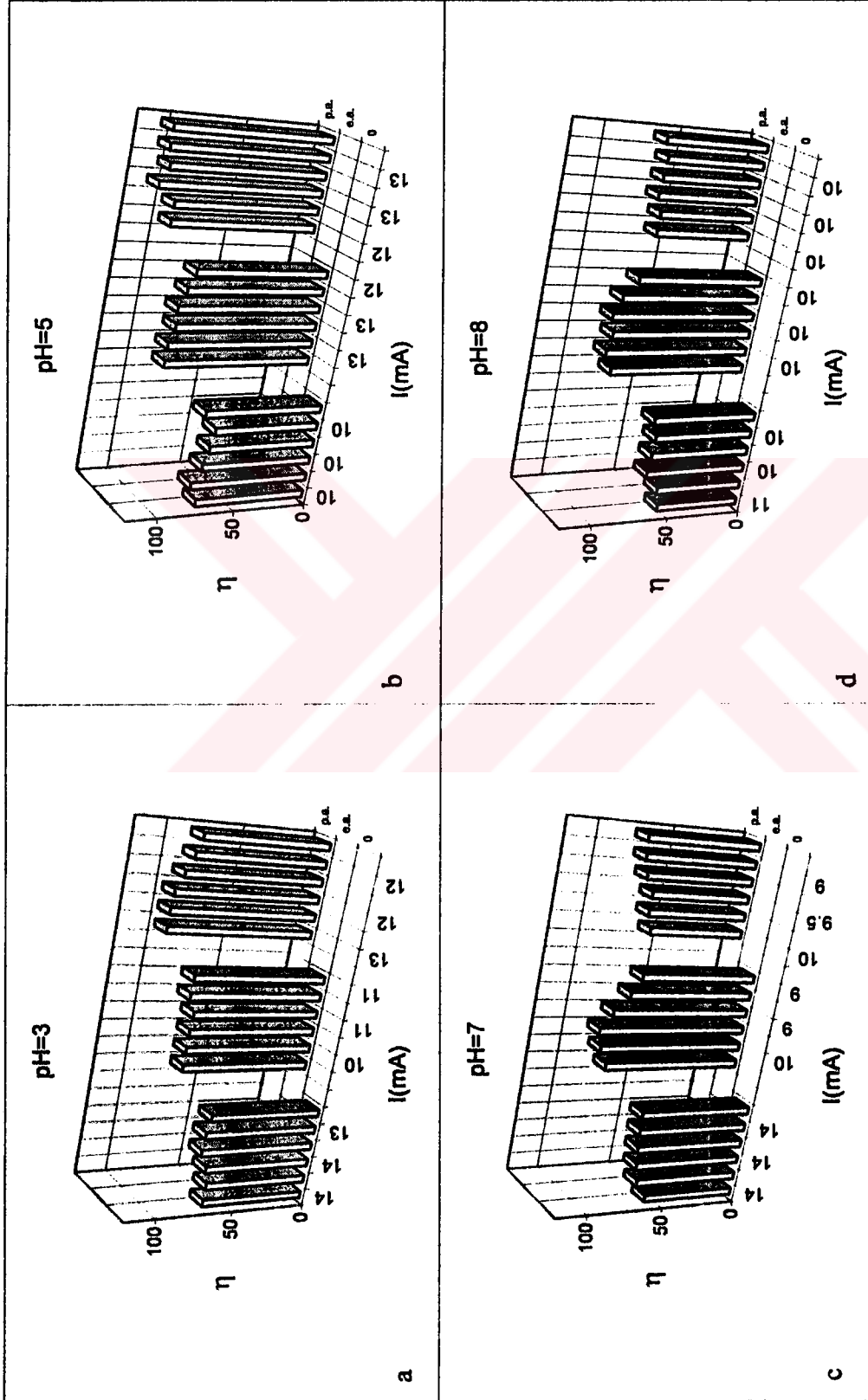
Şekil 4.39 da sabit 5 Volt uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. 0,01M NaCl çözeltisinde pH=3 te hidrojen verimi ortalama $69,23 \pm 5,24$ olurken, akım 8mA den 11mA e kadar artmaktadır. Metil alkol bulunan ortamda hidrojen verimi $87,76 \pm 5,65$, etil alkolde $89,23 \pm 6,00$ ve propil alkolde $87,72 \pm 5,03$ olmaktadır. Ortama alkol eklenmesiyle hidrojen verimlerinin arttığı görülmektedir. Alkollü ortamlarda akım değişimleri ise metil alkollü ortamda 9mA, etil alkol ve propil alkolde 8 mA olmaktadır (Şekil 4.39 a). Şekil 4.39.b de görüldüğü gibi pH=5 te alkol bulunmayan çözeltide hidrojen verimi $67,23 \pm 5,61$ olurken akım 7mA olmaktadır. Metil alkol bulunan ortamda $94,36 \pm 7,31$, etil alkolde $74,18 \pm 3,08$ ve propil alkolde $100,00 \pm 4,62$ verim elde edilmektedir. pH=3 te olduğu gibi pH=5 te de alkollü ortamlarda da hidrojen verimleri daha yüksek olmaktadır. Akımlar, etil alkolde sabit 7mA olurken metil alkolde başlangıçta 11mA sonra 10mA, propil alkolde 8-9mA arasında değişmektedir (Şekil 4.39.b). pH=7 de alkolsüz ortamda hidrojen verimi $65,09 \pm 6,04$ olmaktadır. Alkol bulunan ortamlarda ise metil alkolde $87,65 \pm 3,65$, etil alkolde $86,55 \pm 8,81$ ve propil alkolde $100 \pm 4,35$ hidrojen verimi elde edilmiştir. Akımlar, alkolsüz ortamda 8 mA, metil alkolde 6mA, etil alkolde 7mA ve propil alkol de 8mA olduğu görülmektedir(Şekil 4.39.c). Şekil 4.39.d de görüldüğü gibi, pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz de ortalama $70,11 \pm 6,51$ olurken, alkollü ortamlarda, metil alkolde $92,42 \pm 5,50$, etil alkolde $87,37 \pm 6,53$ ve propil alkolde $99,78 \pm 3,05$ olduğu görülmektedir. Akım değişimleri ise alkolsüz ve propil alkolde sırasıyla 5mA ve 8mA olmaktadır. Metil alkollü çözeltide akım başlangıçta 6mA iken sonra 5mA olmaktadır. Aynı şekilde etil alkolde akım 7mA den 6mA e düştüğü görülmektedir(Şekil 4.39.d).



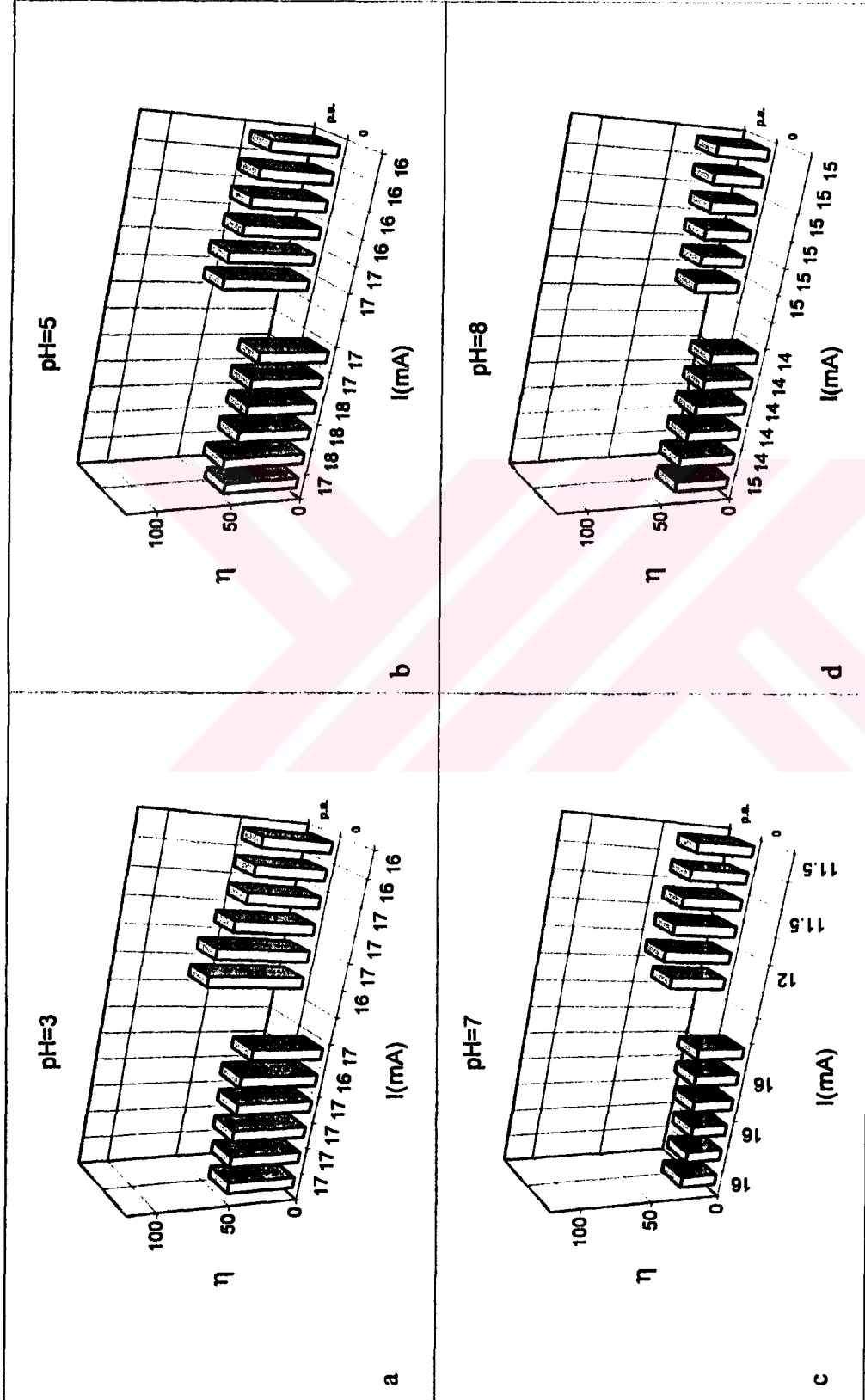
Şekil 4.39. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 5Vlt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

50 °C de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.40 da görülmektedir. pH=3 te hidrojen verimi; alkolsüz ortamda $71,81 \pm 4,55$ olurken alkollü ortamlarda, etil alkolde $86,07 \pm 2,17$ ve propil alkolde $93,48 \pm 5,10$ olduğu görülmektedir (Şekil 4.40.a). Akımlar, alkolsüz ortamda etil alkol ve propil alkole göre daha yüksek olmaktadır. Alkolsüz ortamda akım 12-13mA arasında değişmektedir(Şekil 4.40.a). pH=5 te hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $74,41 \pm 4,53$ olurken alkol bulunan ortamlarda artarak etil alkolde $94,21 \pm 5,06$, propil alkolde $100,00 \pm 4,20$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda ~ 10 mA, etil alkol ve propil alkol de ~ 13 mA dir(Şekil 4.40.b). pH=7 de etil alkollü ortamda hidrojen verimi daha yüksek olmaktadır. Hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda, $69,45 \pm 4,59$, etil alkollü ortamda $88,38 \pm 6,60$ ve propil alkollü ortamda $70,35 \pm 4,85$ olduğu görülmektedir. pH=7 de akımlar ise alkolsüz ortamda 14mA, etil alkol de ~ 9 mA ve propil alkolde 9,5mA dir (Şekil 4.40.c). pH=8 de bütün ortamlarda akım ~ 10 mA olurken, hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $63,39 \pm 5,25$, etil alkolde $91,03 \pm 3,88$ ve propil alkolde $66,27 \pm 2,03$ olmaktadır(Şekil 4.40.d).

Şekil 4.41 de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak 75°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.41.a da görüldüğü gibi pH=3 te hidrojen verimleri; birbirine yakın değişirken, alkolsüz ortamda $52,46 \pm 1,94$, propil alkolde başlangıçta yüksekken zamanla azalarak ortalama $57,60 \pm 6,60$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ortalama 17mA olurken, propil alkollü ortamda 16-17mA arasında değişmektedir. pH=5 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $52,18 \pm 4,30$ olurken, propil alkolde $56,57 \pm 5,25$ dir. 75°C her iki ortamda da verimlerde fazla bir değişiklik görülmemektedir. Akımlar, alkolsüz ortamda 17-18mA arasında değişirken, propil alkollü ortamda 16-17mA dir. pH=7 de elde edilen verimlerin pH=3 ve 5 e göre daha düşük olduğu görülmektedir. Alkolsüz ortamda akım 16 mA ve hidrojen verimi $28,61 \pm 3,15$ olurken, propil alkol bulunan ortamda akım ~ 12 mA ve hidrojen verimi $44,21 \pm 2,83$ olmaktadır (Şekil 4.41 c). pH=8 de pH=7 de olduğu gibi verimler düşük olmaktadır. Alkolsüz ortamda akım ~ 14 mA ve hidrojen verimi $36,99 \pm 2,11$



Şekil 4.40. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 5V olt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

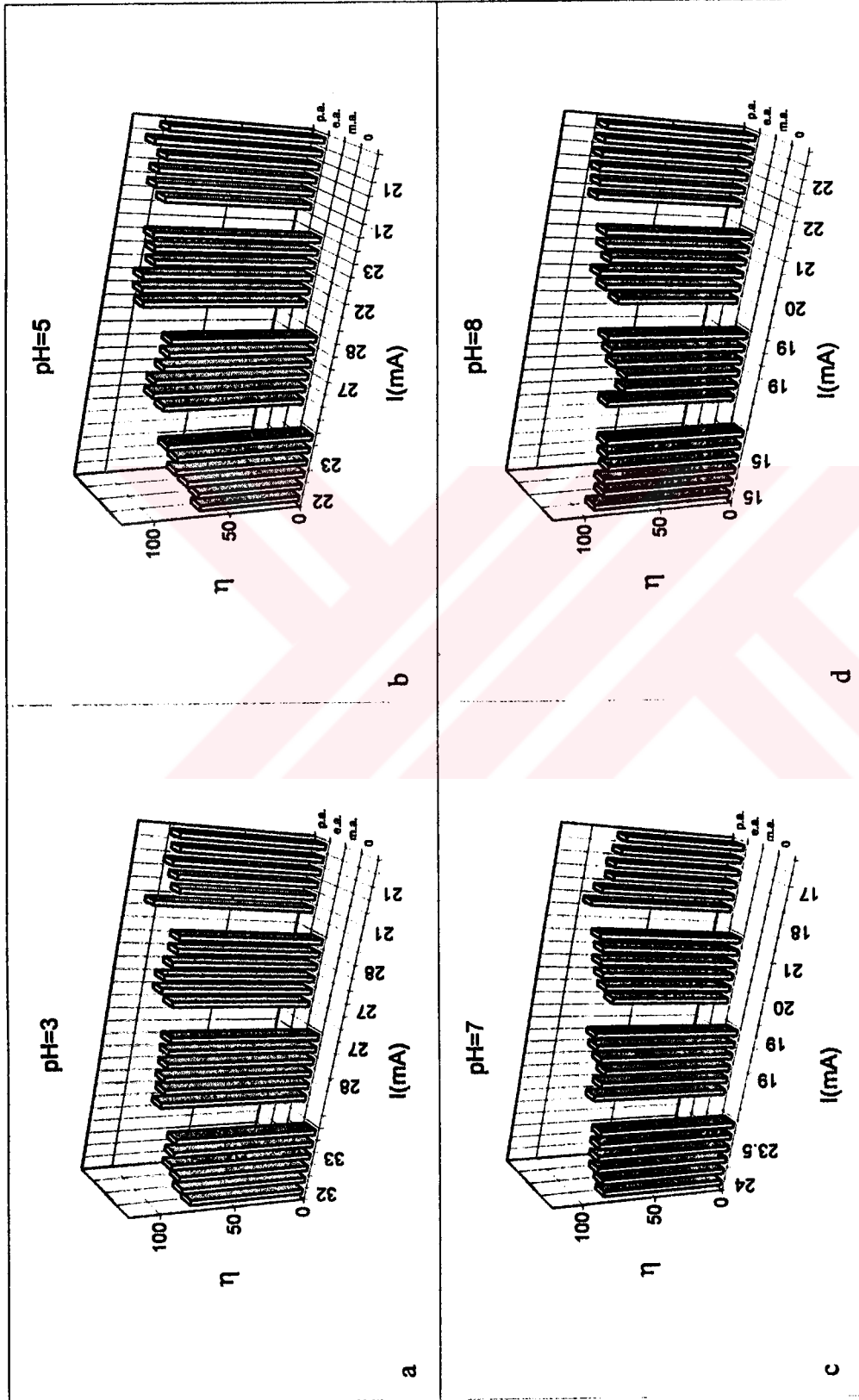


Şekil 4.41. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 5Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

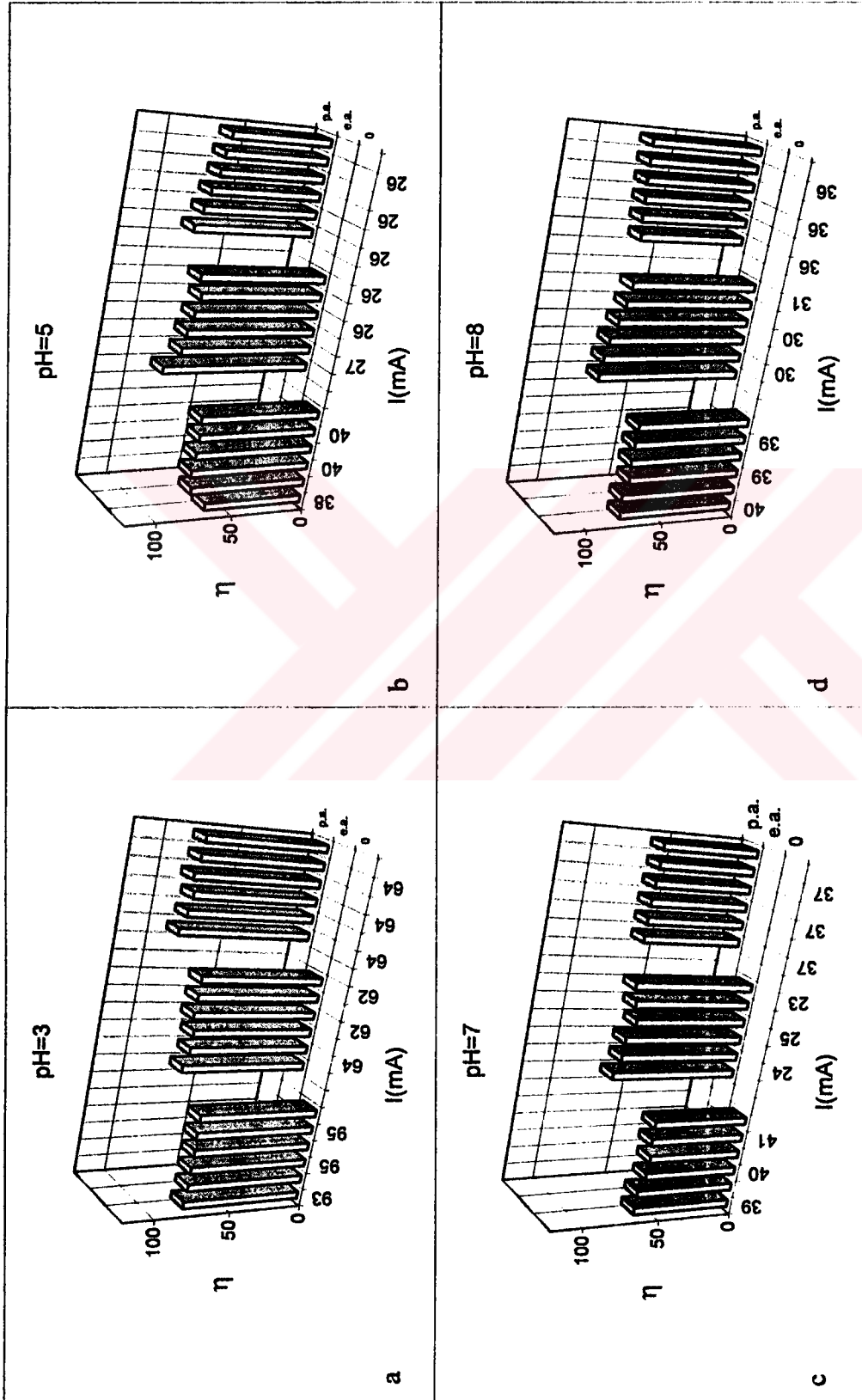
olmaktadır. Propil alkol bulunan ortamda ise akım 15mA olurken hidrojen verimleri $32,78 \pm 2,95$ olmaktadır (Şekil 4.41 d).

Şekil 4.42 de sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 25° C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.42.a da görüldüğü gibi pH=3 te hidrojen verimi $89,91 \pm 0,71$ olurken, alkollü ortamlarda metil alkolde $99,33 \pm 1,36$, etil alkolde $100 \pm 2,39$ ve propil alkolde $99,24 \pm 5,93$ olmaktadır. pH=3 te sabit 10V ta oluşan Akımlar, alkolsüz ortamda 33 mA olurken, metil alkolde ve etil alkolde ~28mA, propil alkolde 21mA olduğu görülmektedir(Şekil 4.42.a). pH=5 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $82,23 \pm 12,28$ olurken, akım 22-23mA arasında değişmektedir. Metil alkol bulunan ortamda hidrojen verimi $99,33 \pm 3,93$, etil alkolde $100,00 \pm 3,91$ ve propil alkolde $100,00 \pm 4,00$ olmaktadır. Alkollü ortamlarda akımlar ise metil alkolde 27-28 mA arasında, etil alkolde 22-23mA arasında değişmektedir. Propil alkol bulunan ortamda akım 21 mA olmaktadır (Şekil 4.42.b). Şekil 4.42.c de görüldüğü gibi, pH=7 de alkolsüz ortamda hidrojen verimi $91,98 \pm 3,34$ olurken, metil alkol bulunan ortamda $94,44 \pm 4,14$, etil alkolde $92,32 \pm 5,29$ ve propil alkolde $89,70 \pm 5,43$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda ~24mA olurken alkollü ortamlarda daha düşüktür ve metil alkolde 19mA, etil alkolde ~21mA, propil alkolde ~17mA olmaktadır(Şekil 4.42.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri alkolsüz; ortamda $90,63 \pm 2,33$, metil alkol bulunan ortamda $87,21 \pm 7,65$, etil alkolde $93,00 \pm 4,94$ ve propil alkolde $100,00 \pm 4,40$ olmaktadır. Akımlar, pH=8 de alkolsüz ortamda 15mA olurken alkollü ortamlarda artmaktadır, metil alkolde ~19mA, propil alkolde 22mA ve etil alkolde 20-22mA arasında değişmektedir(Şekil 4.42.d).

50°C de sabit 10Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.43 de görülmektedir. Şekil 4.43.a da görüldüğü gibi pH=3 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $75,93 \pm 5,69$ olurken, etil alkolde $87,23 \pm 5,18$ ve propil alkolde $90,70 \pm 2,62$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 94-95mA arasında değişirken alkollü ortamlarda etil alkolde ~63mA ve propil alkolde ~64mA olmaktadır(Şekil 4.43.a). pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.43.b. de görüldüğü gibi alkolsüz ortamda $76,98 \pm 6,76$, etil alkol bulunan ortamda $88,37 \pm 5,36$ ve propil alkolde $74,76 \pm 5,26$ olmaktadır. Akımlar, pH=3 te olduğu gibi alkolsüz



Şekil 4.42. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 10V olt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

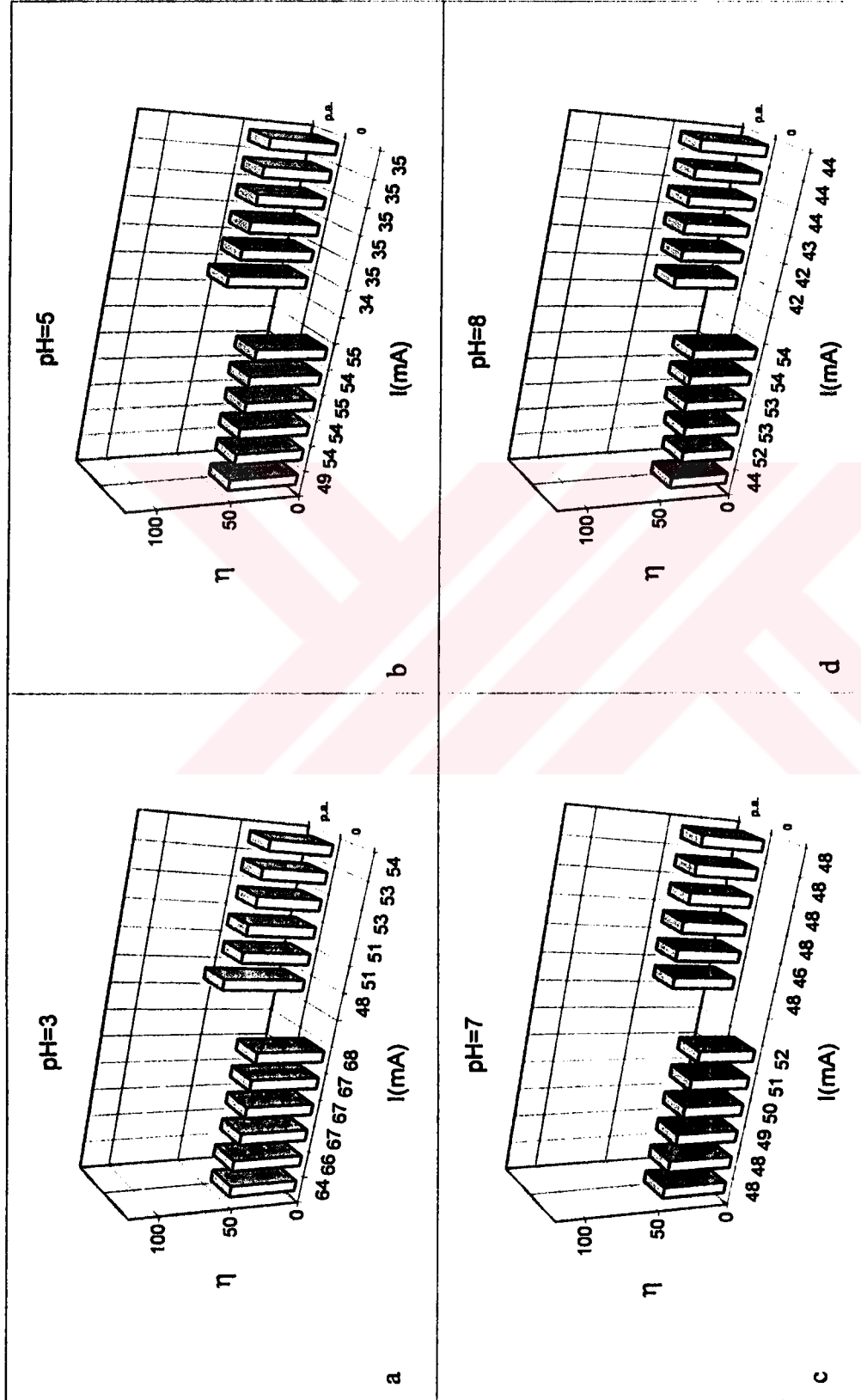


Şekil 4.43. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 10Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

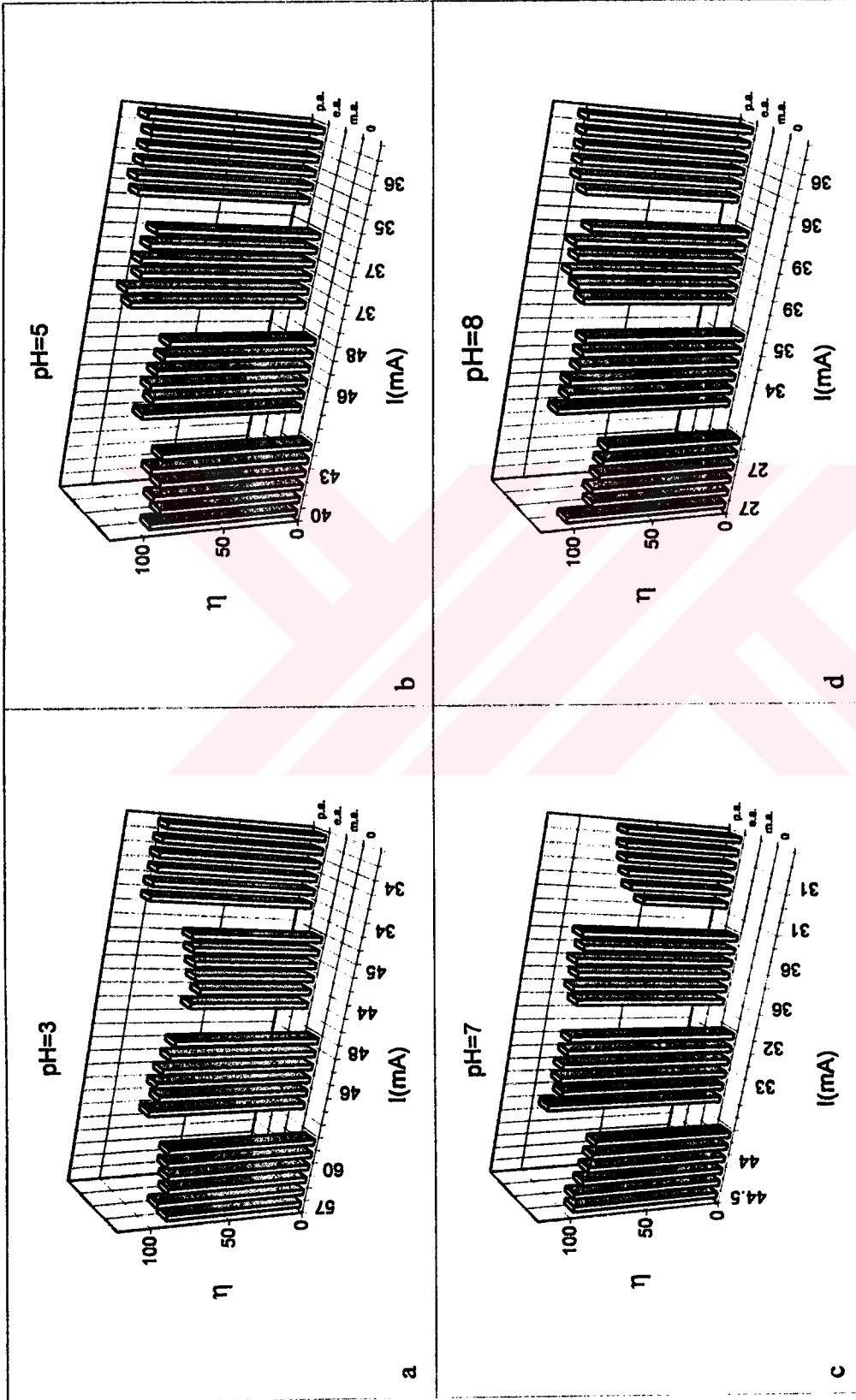
ortamda daha yüksektir. Alkolsüz ortamda akım $\sim 40\text{mA}$, etil alkol ve propil alkolde $\sim 26\text{mA}$ olmaktadır(Şekil 4.43.b). $\text{pH}=7$ de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüzde $63,83 \pm 1,86$, alkollü ortamlarda, etil alkolde $78,37 \pm 4,04$ ve propil alkolde $66,70 \pm 2,81$ olduğu Şekil 4.43.c de görülmektedir. Akımlar, alkolsüz ortamda $39\text{-}41\text{mA}$ arasında değişirken, alkollü ortamda daha düşüktür, propil alkolde 37mA ve etil alkolde $23\text{-}25\text{mA}$ arasında değişmektedir. Şekil 4.43.d de görüldüğü gibi $\text{pH}=8$ de hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $76,03 \pm 2,30$, etil alkolde $90,22 \pm 4,23$ ve propil alkolde $73,20 \pm 1,37$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda $\sim 39\text{mA}$, etil alkolde $\sim 30\text{mA}$ ve propil alkolde 36mA dir (Şekil 4.43.d).

Şekil 4.44 de sabit 10V potansiyel uygulanarak 75°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.44.a da görüldüğü gibi, $\text{pH}=3$ te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $49,28 \pm 0,66$ olurken propil alkol bulunan ortamda $50,93 \pm 5,49$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 64mA den 68mA e, propil alkol de 48mA den 54mA e arttığı görülmektedir. $\text{pH}=5$ te Şekil 4.44.b de görüldüğü gibi, hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $50,01 \pm 2,05$ ve propil alkolde $50,85 \pm 3,53$ olmaktadır. Alkollü ve alkolsüz ortamda hidrojen verimleri birbirine yakın değerlerde değişirken, akımlar, alkolsüz ortamda 49mA den 55mA e artarken, propil alkolde $\sim 35\text{mA}$ olmaktadır. Şekil 4.44.c de görüldüğü gibi, $\text{pH}=7$ de alkolsüz ortamda hidrojen verimi $43,32 \pm 2,10$ iken, propil alkolde $44,42 \pm 1,26$ olmaktadır. $\text{pH}=7$ de akımlar, alkolsüzde 48mA den 52mA e artarken, propil alkolde $\sim 48\text{mA}$ dir. $\text{pH}=8$ de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $41,56 \pm 2,65$, propil alkolde $45,43 \pm 3,93$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 44mA den 54mA e, propil alkolde 42mA den 44mA e artmaktadır(Şekil 4.44.d).

Şekil 4.45 de sabit 15V potansiyel uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.45.a da görüldüğü gibi, $\text{pH}=3$ te hidrojen verimi alkolsüz ortamda $94,02 \pm 2,35$, metil alkolde $99,87 \pm 5,07$, etil alkolde $80,02 \pm 4,17$ ve propil alkolde $100,00 \pm 4,08$ olmaktadır. $\text{pH}=3$ te oluşan akımlar, alkolsüz ortamda $57\text{-}60\text{mA}$, metil alkol de $46\text{-}48\text{mA}$ arasında değişmektedir. Etil alkol de akım $\sim 46\text{mA}$, propil alkolde $\sim 34\text{mA}$ olmaktadır (Şekil 4.45.a). $\text{pH}=5$ te alkol bulunmayan çözeltide hidrojen verimi $95,48 \pm 2,34$ olurken akım $40\text{-}44\text{mA}$ arasında



Şekil 4.44. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 10Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

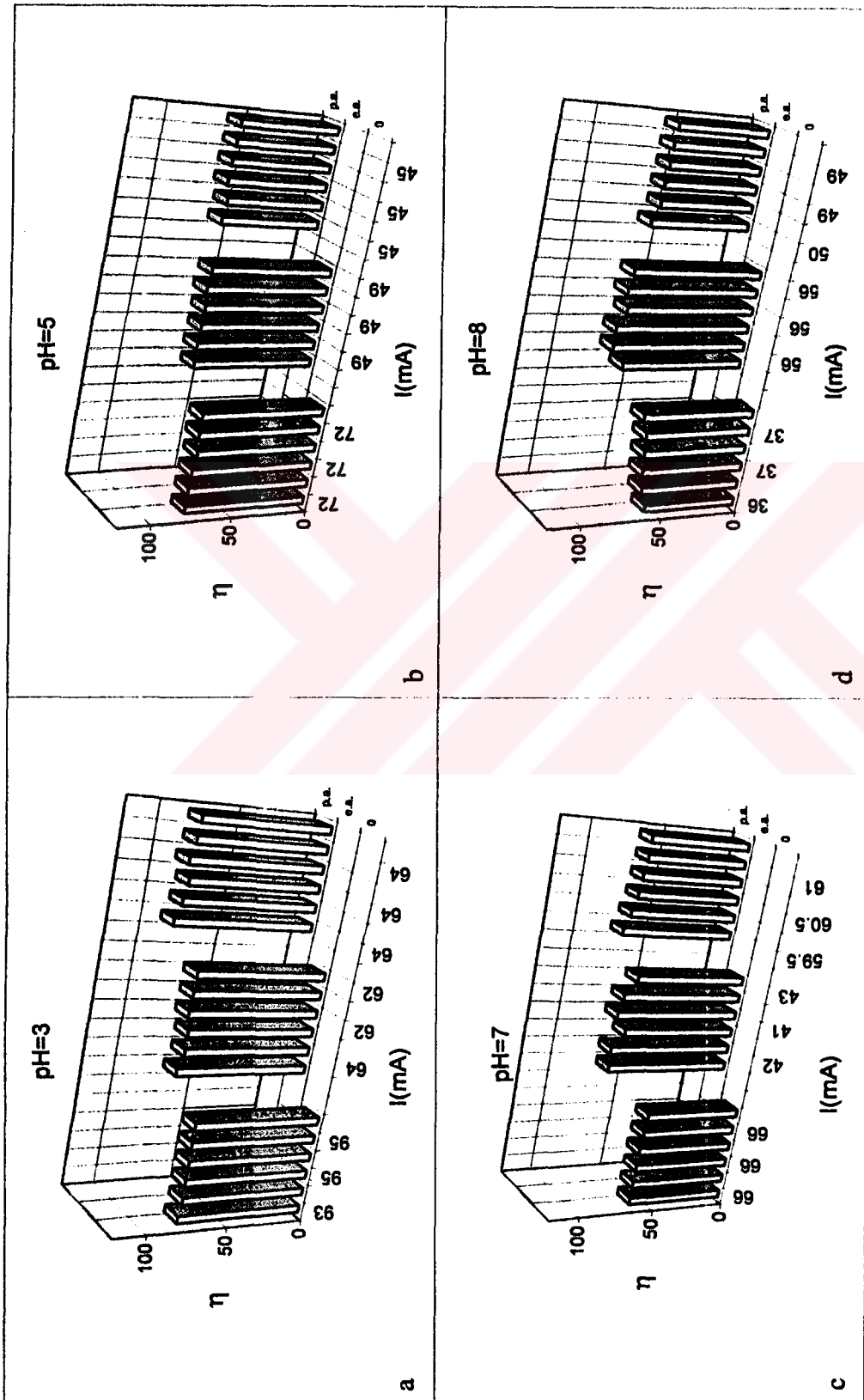


Şekil 4.45. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 15Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x: 0= alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

değişmektedir. Metil alkol bulunan ortamda $99,87 \pm 5,07$, etil alkolde $100,00 \pm 3,62$ ve propil alkolde $100,00 \pm 4,24$ olmaktadır. Alkollü ortamda akımlar, metil alkolde 46-48mA, etil alkolde 36-40mA arasında değişmektedir. Propil alkolde akım 36mA olmaktadır (Şekil 4.45.b). Şekil 4.45.c de görüldüğü gibi pH=7 de alkolsüz ortamda hidrojen verimi $96,15 \pm 7,64$, metil alkolde $100,00 \pm 3,36$, etil alkolde $100,00 \pm 3,53$ ve propil alkolde $73,31 \pm 2,96$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda ~44mA, metil alkolde ~32mA, etil alkolde ~36mA ve propil alkol de ~31mA olmaktadır. Alkollü ortamlarda akımlar, alkolsüz ortama göre daha düşük olmaktadır(Şekil 4.45.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $93,17 \pm 8,31$, metil alkol bulunan ortamda $100,00 \pm 4,15$, etil alkolde $100,00 \pm 4,95$ ve propil alkolde $100,00 \pm 4,06$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 27mA, etil alkolde 39mA ve propil alkolde 36mA dir. Metil alkolde akım 33-35mA arasında değişmektedir(Şekil4.45.d).

Şekil 4.46 da sabit 15 Volt potansiyel uygulanarak 50°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.46.a da görüldüğü gibi, pH=3 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $79,79 \pm 0,45$, etil alkolde $83,74 \pm 3,44$ ve propil alkolde $87,33 \pm 4,42$ olmaktadır. Alkolsüz ortamda akım 93-95mA, etil alkolde 62-64mA arasında değişirken propil alkolde ~64mA dir(Şekil 4.46.a). pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.46.b de görüldüğü gibi alkolsüz ortamda $78,04 \pm 0,65$, etil alkolde $77,70 \pm 2,35$ ve propil alkolde $63,77 \pm 1,16$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 72mA, etil alkolde 49mA ve propil alkolde 45mA dir. pH=7 de elde edilen hidrojen verimlerinin alkolsüz ortamda, $64,82 \pm 1,98$, etil alkolde $82,09 \pm 5,08$ ve propil alkolde $71,27 \pm 2,69$ olduğu Şekil 4.46.c de görülmektedir. pH=7 de akımlar, alkolsüz ortamda 66mA, alkollü ortamlarda etil alkol de 41-43mA arasında, propil alkolde 60-61mA arasında değişmektedir(Şekil 4.46.c). Şekil 4.46.d de görüldüğü gibi, pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $66,15 \pm 3,74$, etil alkolde $83,90 \pm 4,05$ ve propil alkolde $60,85 \pm 2,41$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ~37mA, etil alkolde ~56mA ve propil alkolde ~49mA dir.

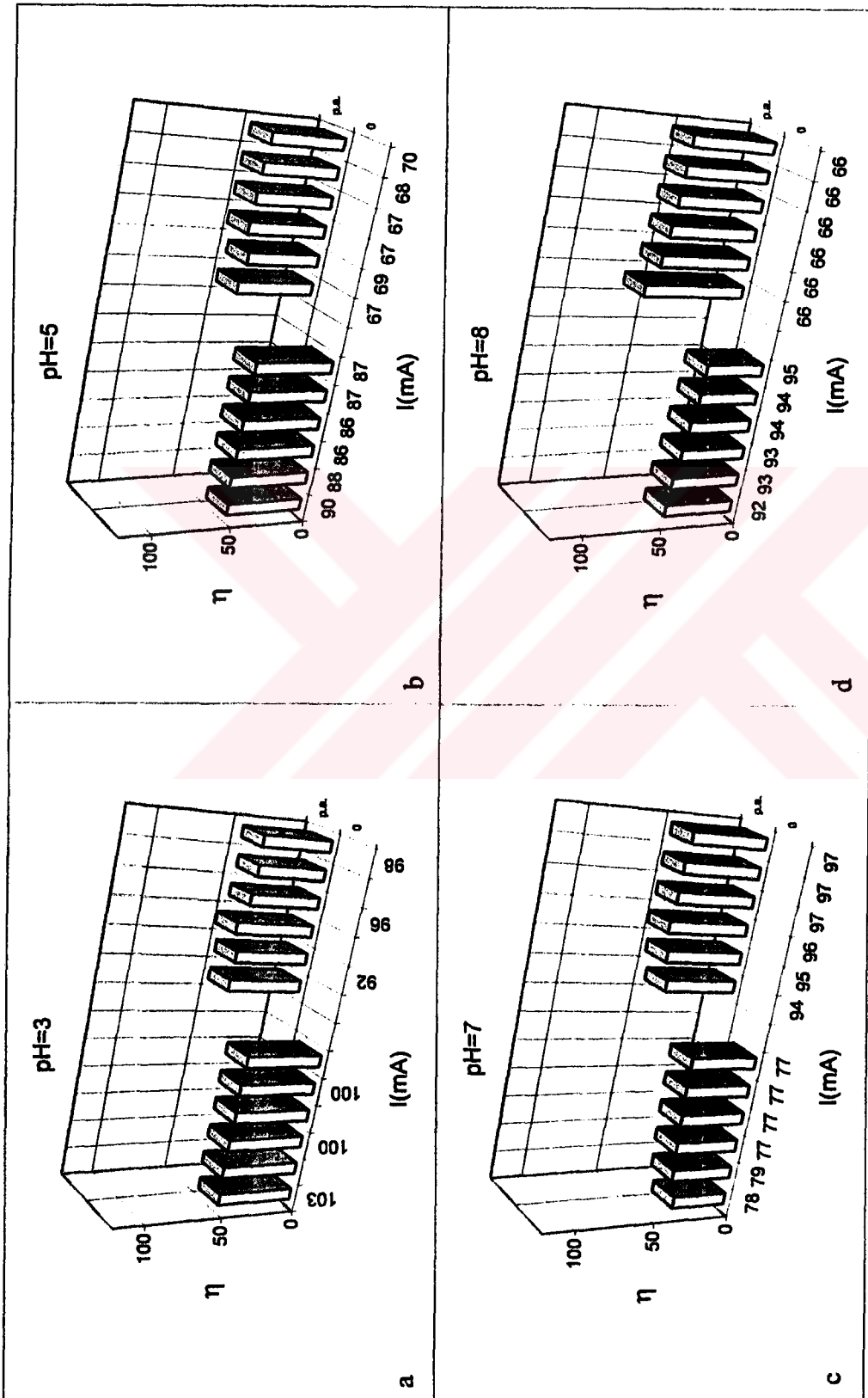
75°C de sabit 15 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.47 de görülmektedir. Şekil 4.47.a da görüldüğü gibi pH=3 te alkolsüz



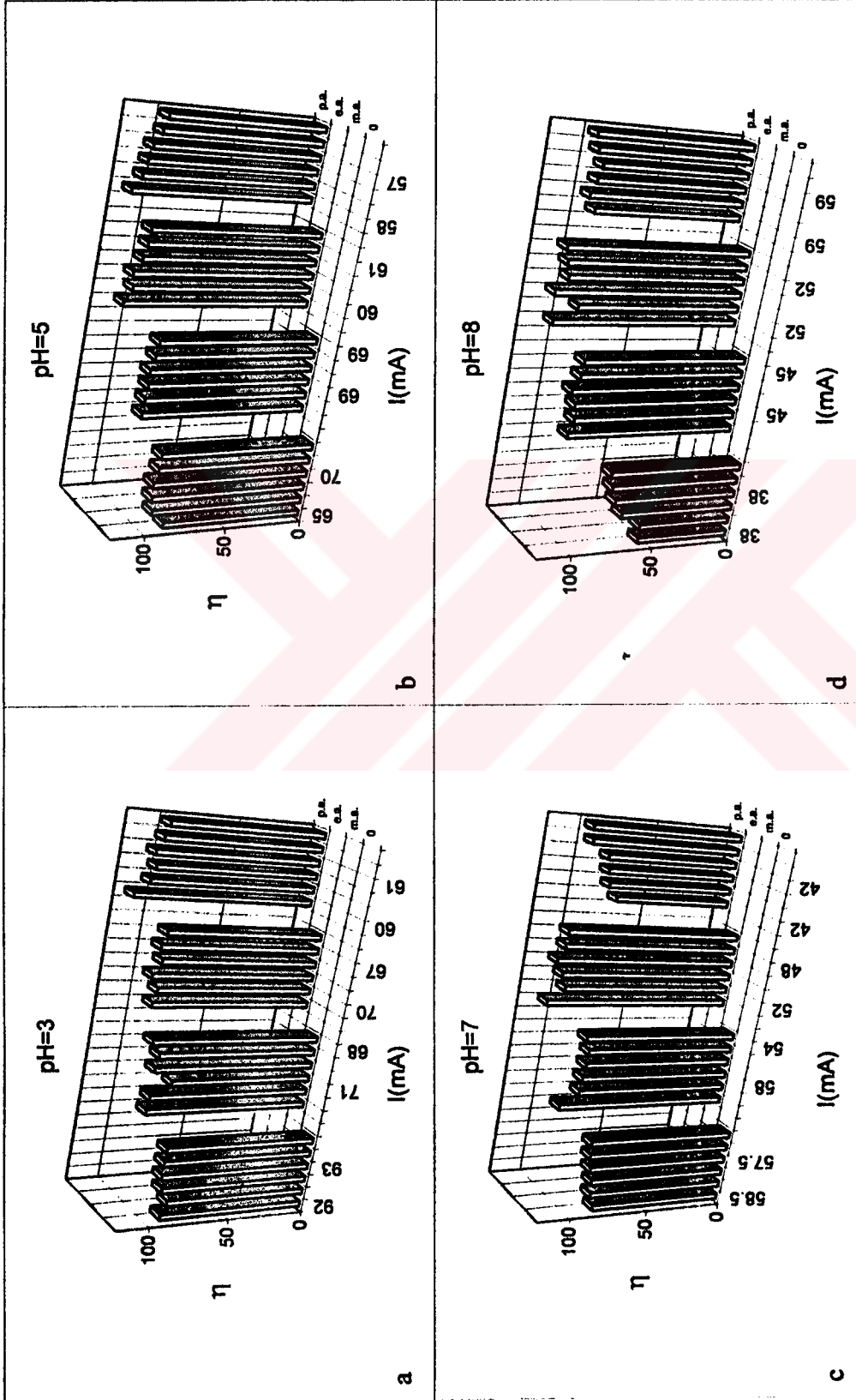
Şekil 4.46. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 15 Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkol-süz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

ortamda hidrojen verimi $50,84 \pm 1,05$, propil alkolde $48,25 \pm 2,46$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 100-103mA arasında, propil alkolde 92-98mA arasında değişmektedir. Şekil 4.47.b de görüldüğü gibi pH=5 te hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $51,37 \pm 2,02$, propil alkolde $50,07 \pm 1,17$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 90mA den 87mA e düşerken propil alkollü ortamda 67mA den 70mA e artmaktadır. pH=7 de elde edile hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $39,95 \pm 2,90$ iken propil alkol bulunan ortamda $50,57 \pm 1,69$ olmaktadır(Şekil 4.47.c).Akımlar, alkolsüz ortamda 77-79mA arasında değişirken, propil alkolde 94mA e artmaktadır. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $41,75 \pm 3,04$ ve propil alkolde $58,41 \pm 5,20$ olduğu Şekil 4.47.d de görülmektedir. Akımlar, alkolsüz ortamda 92mA den 95mA e artarken, propil alkolde ~66mA olmaktadır.

Şekil 4.48 de sabit 20 Volt potansiyel uygulanarak 25° C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.48.a da görüldüğü gibi pH=3 de alkolsüz ortamda hidrojen verimi $93,63 \pm 3,75$, metil alkolde $100,00 \pm 3,87$, etil alkolde $100 \pm 2,20$ ve propil alkolde $100,00 \pm 4,77$ olmaktadır. pH=3 te oluşan akımlar, alkolsüz ortamda ~92mA, metil alkolde ~70mA, etil alkolde ~67-70mA, propil alkolde 60-64mA arasında değişmektedir. pH=5 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $94,45 \pm 4,19$, metil alkolde $100,00 \pm 1,20$, etil alkolde $100,00 \pm 3,66$ ve propil alkolde $100,00 \pm 4,13$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 65-72mA, metil alkolde 69-70mA, etil alkolde 59-61mA, propil alkolde 57-61mA arasında değişmektedir(Şekil 4.48.b). Şekil 4.48.c de görüldüğü gibi, pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $89,09 \pm 3,29$, metil alkolde $99,35 \pm 5,83$, etil alkolde $100,00 \pm 3,87$ ve propil alkolde $82,10 \pm 3,57$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda 57-58mA, metil alkolde 54-60mA, etil alkolde 48-52mA ve propil alkolde 42-48mA arasında değişmektedir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $76,49 \pm 5,26$ olurken, alkollü ortamlarda metil alkolde $100,00 \pm 6,12$, etil alkolde $100,00 \pm 4,13$ ve propil alkolde $96,88 \pm 4,23$ olmaktadır. Akımlar, pH=8 de alkolsüz ortamda ~38mA metil alkolde ~45mA, etil alkolde ~52mA ve propil alkolde ~59mA dir(Şekil 4.48.d).



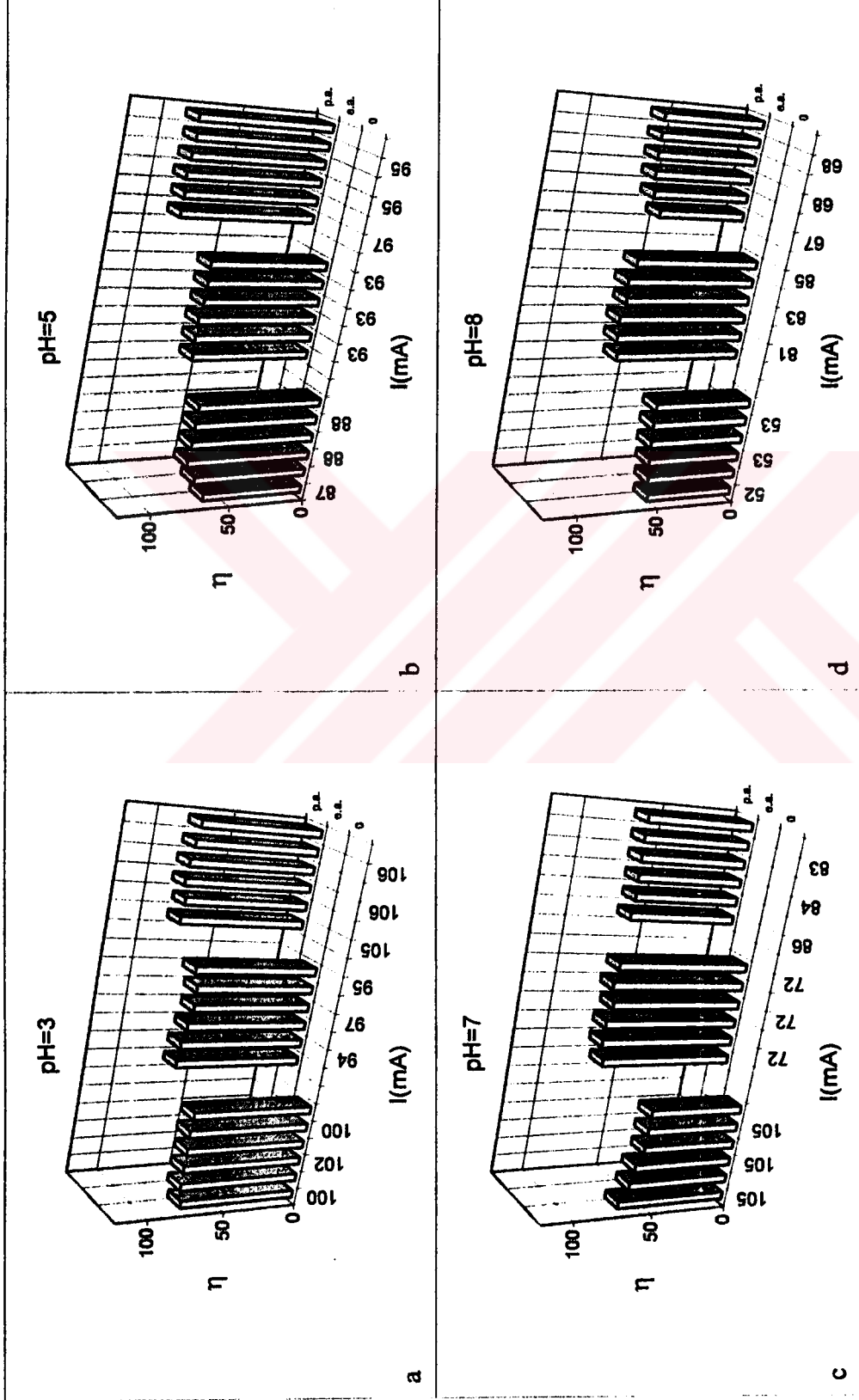
Şekil 4.47. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 15Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkol süz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi



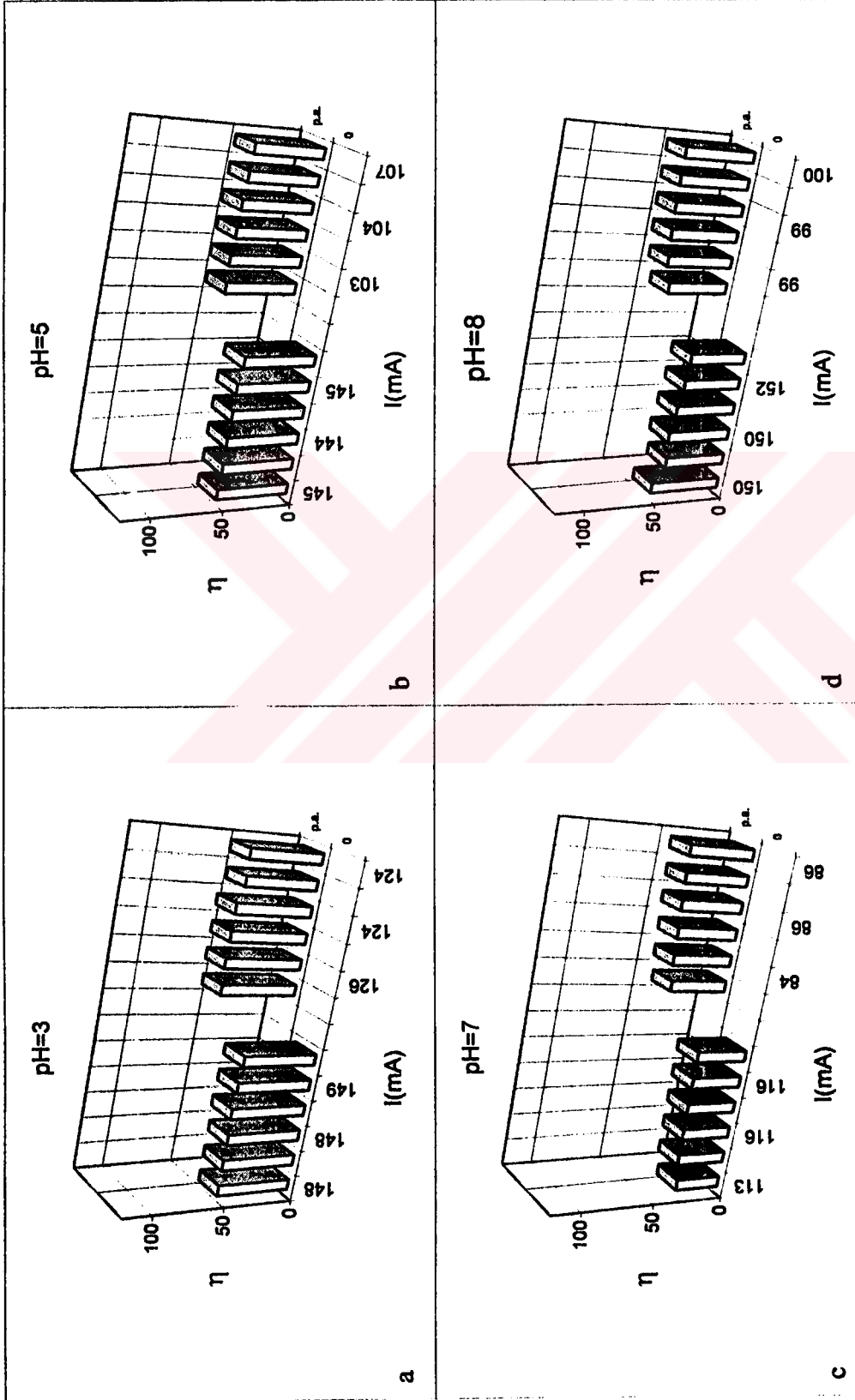
Şekil 4.48. Pt-Pt elektrot çiftiyle 25°C de 20Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

Şekil 4.49 da sabit 20Volt potansiyel uygulanarak 50°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.49.a da görüldüğü gibi pH=3 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $79,91 \pm 1,02$, etil alkolde $81,50 \pm 2,21$, propil alkolde $84,92 \pm 3,20$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ~100mA olurken, etil alkolde 94-98mA, propil alkolde 105-108mA arasında değişmektedir. pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.49.b. de görüldüğü gibi alkolsüz ortamda $77,21 \pm 5,52$, etil alkolde $76,60 \pm 0,58$ ve propil alkolde $87,88 \pm 0,78$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ~88mA, etil alkolde 93mA ve propil alkolde 94-97mA arasında değişmektedir. Şekil 4.49.c de görüldüğü gibi pH=7 de hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $63,12 \pm 3,57$, etil alkolde $85,40 \pm 1,23$ ve propil alkolde $69,73 \pm 2,25$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ~105mA, etil alkolde 72mA'dır. Propil alkol bulunan ortamda akım 83-86mA arasında değişmektedir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $58,34 \pm 3,01$, etil alkolde $79,66 \pm 1,48$ ve propil alkolde $61,80 \pm 3,49$ olmaktadır. pH=8 de akımlar, alkolsüzde 52-54mA, etil alkolde 77-85mA arasında değişirken, propil alkolde ~68mA olmaktadır(Şekil 4.49.d).

75°C de sabit 20Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.50 de görülmektedir. Şekil 4.50.a da görüldüğü gibi, pH=3 te alkolsüz ortamda hidrojen verimi $52,34 \pm 1,53$, propil alkol de $54,57 \pm 1,54$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda ~148mA iken propil alkol de 124-127mA arasında değişmektedir. Şekil 4.50.b de görüldüğü gibi, pH=5 te hidrojen verimleri alkolsüz ortamda $52,05 \pm 1,24$, propil alkolde $51,26 \pm 1,60$ olmaktadır. pH=5 te akımlar, alkolsüzde 144-146mA arasında, propil alkolde 102-107mA arasında değişmektedir. pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $33,37 \pm 2,19$ iken, propil alkolde $41,22 \pm 5,93$ olmaktadır. Akımlar alkolsüz ortamda 113mA den 116mA e, propil alkolde 84mA den 86mA e yükselmektedir(Şekil 4.50.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $44,53 \pm 3,38$, propil alkolde $48,83 \pm 2,47$ olmaktadır. Akımlar, alkolsüz ortamda 150mA den 152mA e, propil alkolde 97mA den 100mA e artmaktadır(Şekil 4.50.d).



Şekil 4.49. Pt-Pt elektrot çiftiyle 50°C de 20V volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi



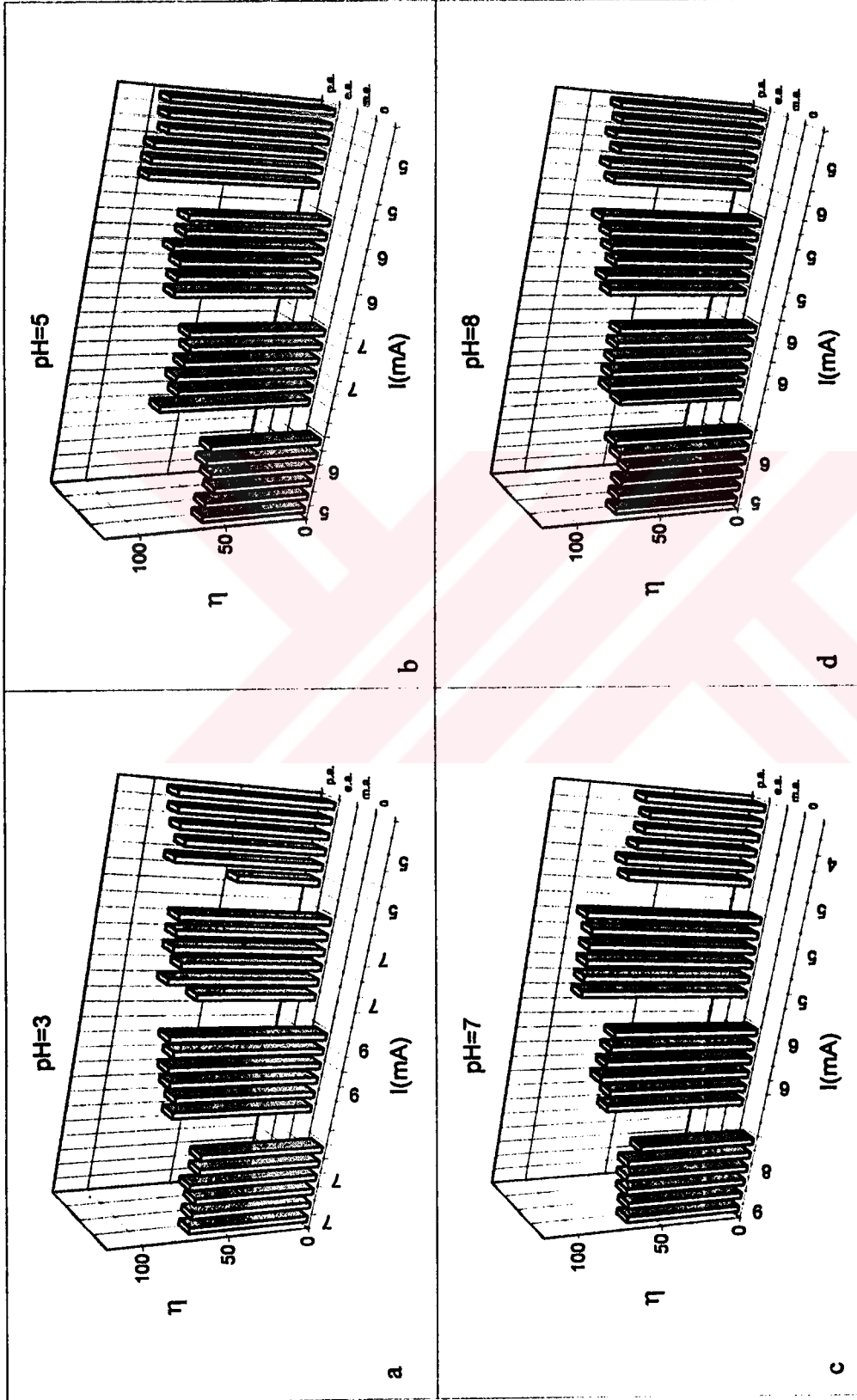
Şekil 4.50. Pt-Pt elektrot çiftiyle 75°C de 20V volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin (η) akım şiddeti ile değişimi

4.2.3.b.Nikel Katot

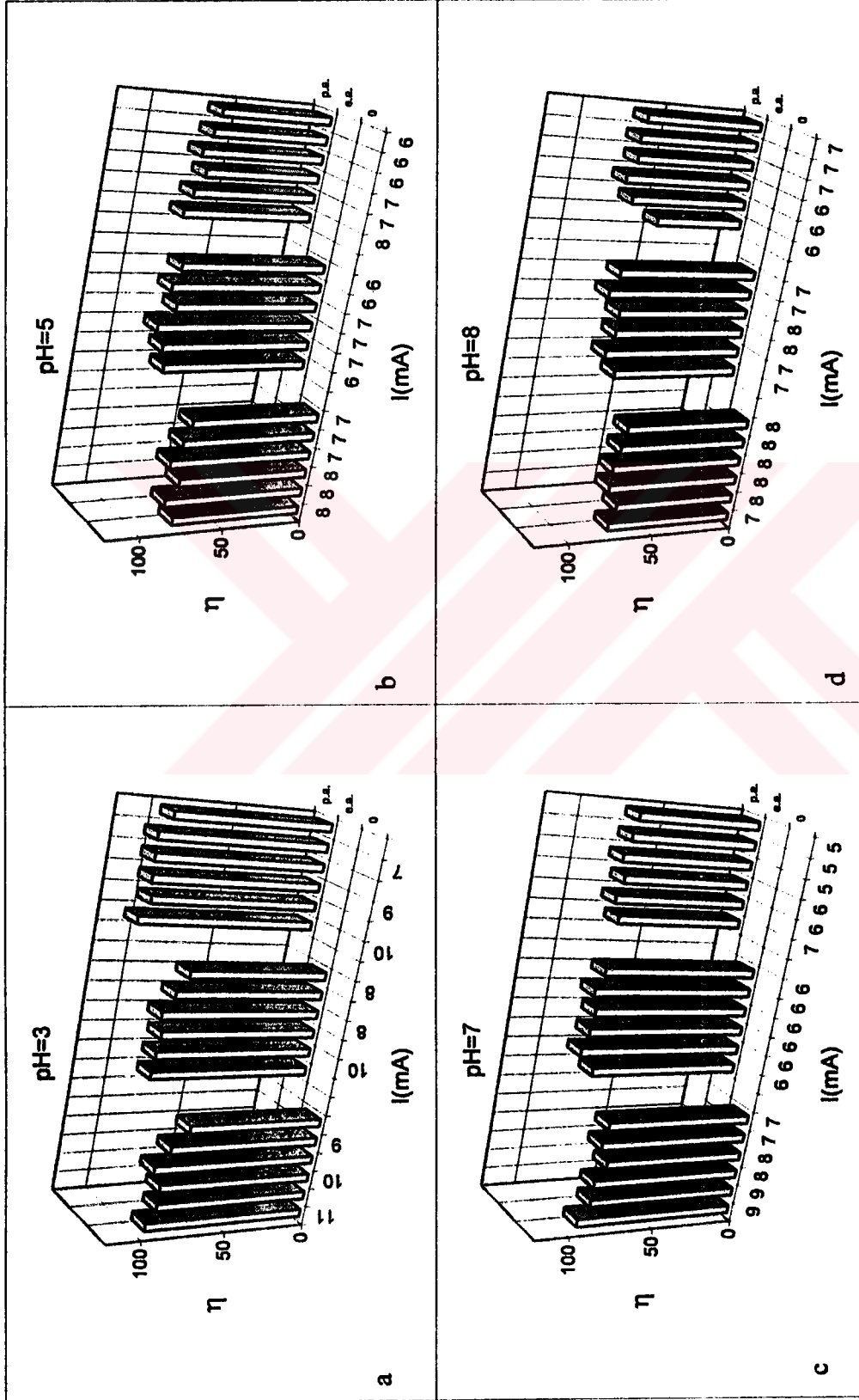
0,01M NaCl ve 0,01 M NaCl + 1 M metil, etil ve propil alkol çözeltilerinde Pt-Ni elektrot çiftiyle 10'ar dakika arayla 60 dakika süresince değişik sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 75°C) 5 ve 10 Volt sabit potansiyeller uygulanarak pH=3 (a), 5 (b), 7(c) ve 8 (d) de elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.51-4.56 da verilmiştir.

Şekil 4.51 de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $73,12 \pm 1,54$, metil alkolde $89,34 \pm 3,95$, etil alkolde $89,03 \pm 2,69$ ve propil alkolde $88,53 \pm 3,84$ olmaktadır(Şekil 4.51.a). Akım alkolsüz ortam ve etil alkolde ~7mA, metil alkolde 9mA ve propil alkolde 5mA dir. pH=5 te verim alkolsüz ortamda $64,55 \pm 2,87$, metil alkolde $84,52 \pm 3,84$, etil alkolde $85,28 \pm 1,53$ ve propil alkolde $74,14 \pm 3,93$ olmaktadır. Akım alkolsüz ve etil alkollü ortamda ~6mA iken, metil alkolde 7mA, propil alkolde 5mA dir(Şekil 4.51.b). pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $72,97 \pm 2,70$, metil alkolde $87,60 \pm 2,72$, etil alkolde $100,00 \pm 1,22$ ve propil alkolde $73,97 \pm 3,09$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda ~8mA, metil alkol de ~6mA, etil alkolde 5mA ve propil alkolde ~4mA dir(Şekil 4.51.c). pH=8 de verimler alkolsüz ortamda $77,62 \pm 3,04$, metil alkolde $84,00 \pm 2,45$, etil alkolde $89,05 \pm 3,98$ ve propil alkolde $87,14 \pm 2,31$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda ve metil alkollü ortamda ~6mA, etil alkol ve propil alkol bulunan ortamlarda ~5mA dir(Şekil 4.51.d).

50 °C de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.52 de görülmektedir. pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $96,02 \pm 2,47$, etil alkolde $93,28 \pm 4,34$ ve propil alkolde $100,00 \pm 3,30$ olmaktadır. Akım alkolsüzde 9-11mA arasında, etil alkolde 8-11mA arasında ve propil alkolde 7-10mA arasında değişmektedir(Şekil 4.52.a). pH=5 te hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $82,56 \pm 3,73$, etil alkolde $90,14 \pm 3,06$ ve propil alkolde $74,14 \pm 3,93$ olmaktadır(Şekil 4.52.b). Akım alkolsüzde ~8mA, etil alkol ve propil alkolde ~7mA dir. Şekil 4.52.c de görüldüğü gibi, pH=7 de verimler alkolsüz ortamda $88,96 \pm 4,12$, etil alkolde $93,17 \pm 2,76$ ve propil alkolde $76,49 \pm 3,12$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda ~8mA olurken etil alkolde ve propil alkolde



Şekil 4.51. Pt-Ni elektrot çiftiyle 25°C de 5 Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x: 0= alkolüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

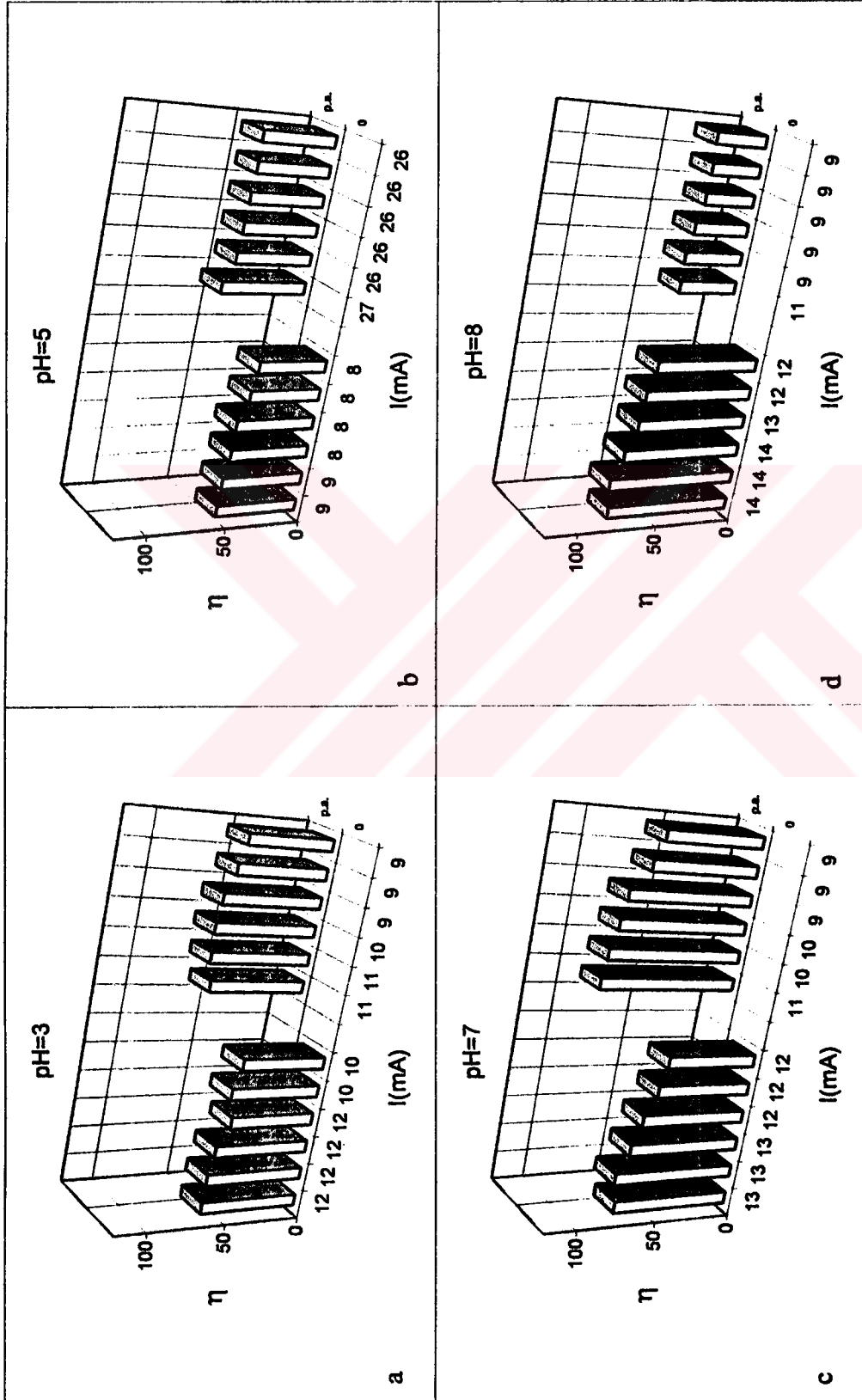


Şekil 4.52. Pt-Ni elektrot çiftiyle 50°C de 5Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

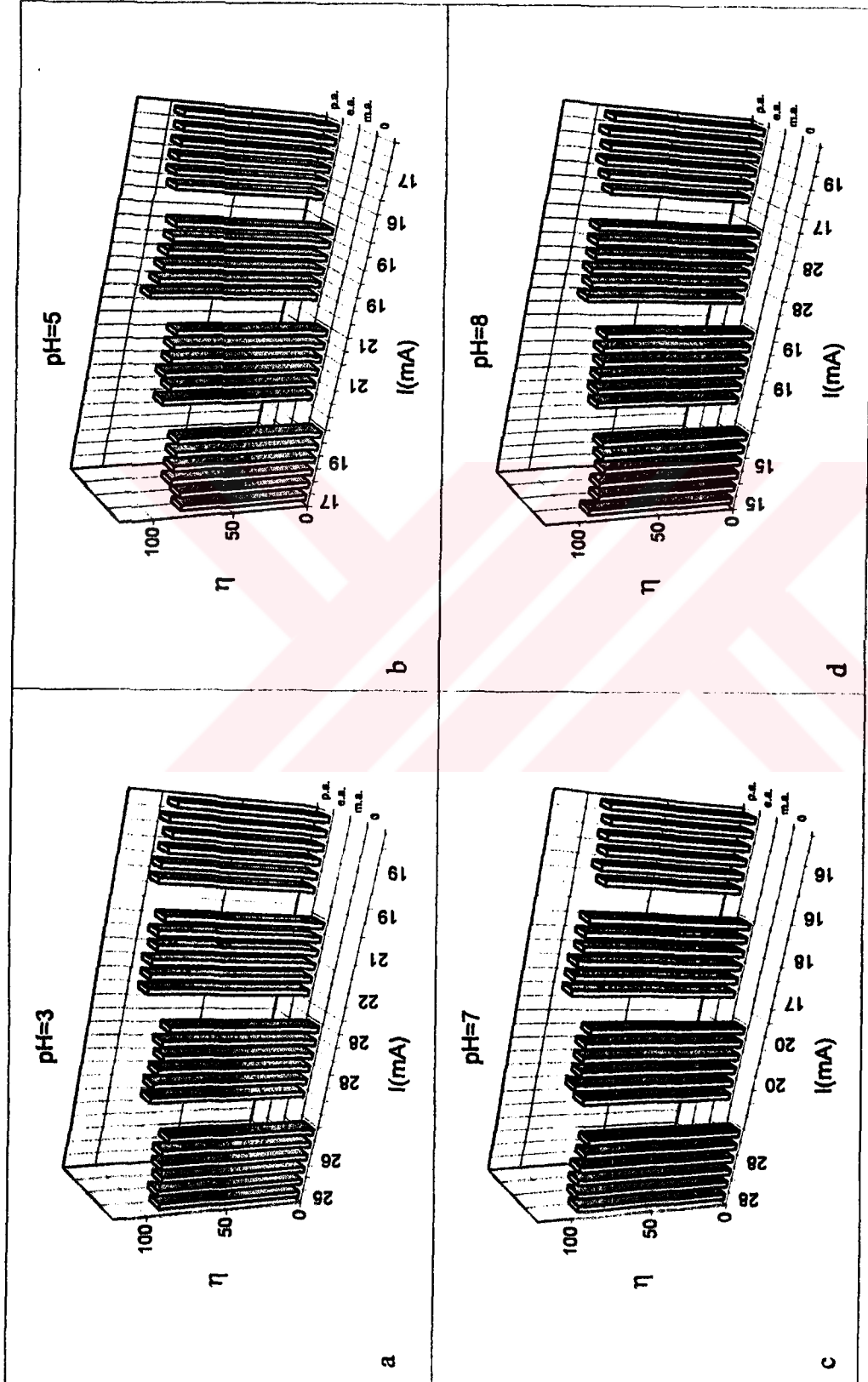
~6mA dir. pH=8 de elde edilen hidrojen verimler alkolsüz ortamda $77,74 \pm 2,41$, etil alkolde $80,95 \pm 3,50$ ve propil alkolde $72,74 \pm 2,88$ olmaktadır. Akım alkolsüzde ~8mA, etil alkolde ve propil alkolde ~7mA dir(Şekil 4.52.d).

75°C de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.53 de görülmektedir. pH=3 te hidrojen verimi alkolsüz ortamda $59,65 \pm 3,52$ iken propil alkolde $64,55 \pm 2,53$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 10-12mA arasında değişirken propil alkolde 9-11mA arasında değişmektedir(Şekil 4.53.a). pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $50,56 \pm 3,20$ propil alkolde $40,94 \pm 3,09$ olmaktadır. Akım her iki ortamda da ~8mA dir(Şekil 4.53 b). pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $73,72 \pm 3,16$ olurken propil alkolde $86,50 \pm 2,85$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda 12-13mA, propil alkolde 9-11mA arasında değişmektedir(Şekil 4.53.c). pH=8 de alkolsüz ortamda elde edilen hidrojen verimi $77,67 \pm 4,36$ olurken, propil alkolde $35,05 \pm 2,40$ olmaktadır. Akım, alkolsüzde 12-14mA, propil alkolde 9-11mA arasında değişmektedir (Şekil 4.53.d).

Şekil 4.54 de sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 25° C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.54 a da görüldüğü gibi pH=3 te hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $94,02 \pm 1,61$, metil alkolde $98,54 \pm 1,42$, etil alkolde $100,00 \pm 2,06$ ve propil alkolde $98,48 \pm 1,61$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda ~26mA, metil alkolde 28mA etil alkolde ~21mA ve propil alkolde 19mA dir. pH=5 te elde edilen verimler alkolsüz ortamda $89,01 \pm 4,11$, metil alkolde $98,54 \pm 1,42$, etil alkolde $100,00 \pm 2,59$ ve propil alkolde $97,49 \pm 1,32$ olmaktadır (Şekil 4.54.b). Akım alkolsüz ortamda ~18mA, metil alkolde 21mA, etil alkolde 19mA ve propil alkolde ~17mA dir. pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $97,87 \pm 1,37$, metil alkolde $98,68 \pm 1,93$, etil alkolde $100,00 \pm 2,02$ ve propil alkolde $90,92 \pm 1,83$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 28mA, metil alkolde 20mA, etil alkolde ~17mA ve propil alkolde 16mA dir(Şekil 4.54 c). pH=8 de verimler alkolsüz ortamda $90,63 \pm 2,33$, metil alkolde $94,98 \pm 2,47$, etil alkolde $100,00 \pm 2,39$ ve propil alkolde $94,91 \pm 2,67$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 15mA, metil alkolde ~19mA, etil alkolde ~28mA ve propil alkolde ~18mA dir(Şekil 4.54.d).



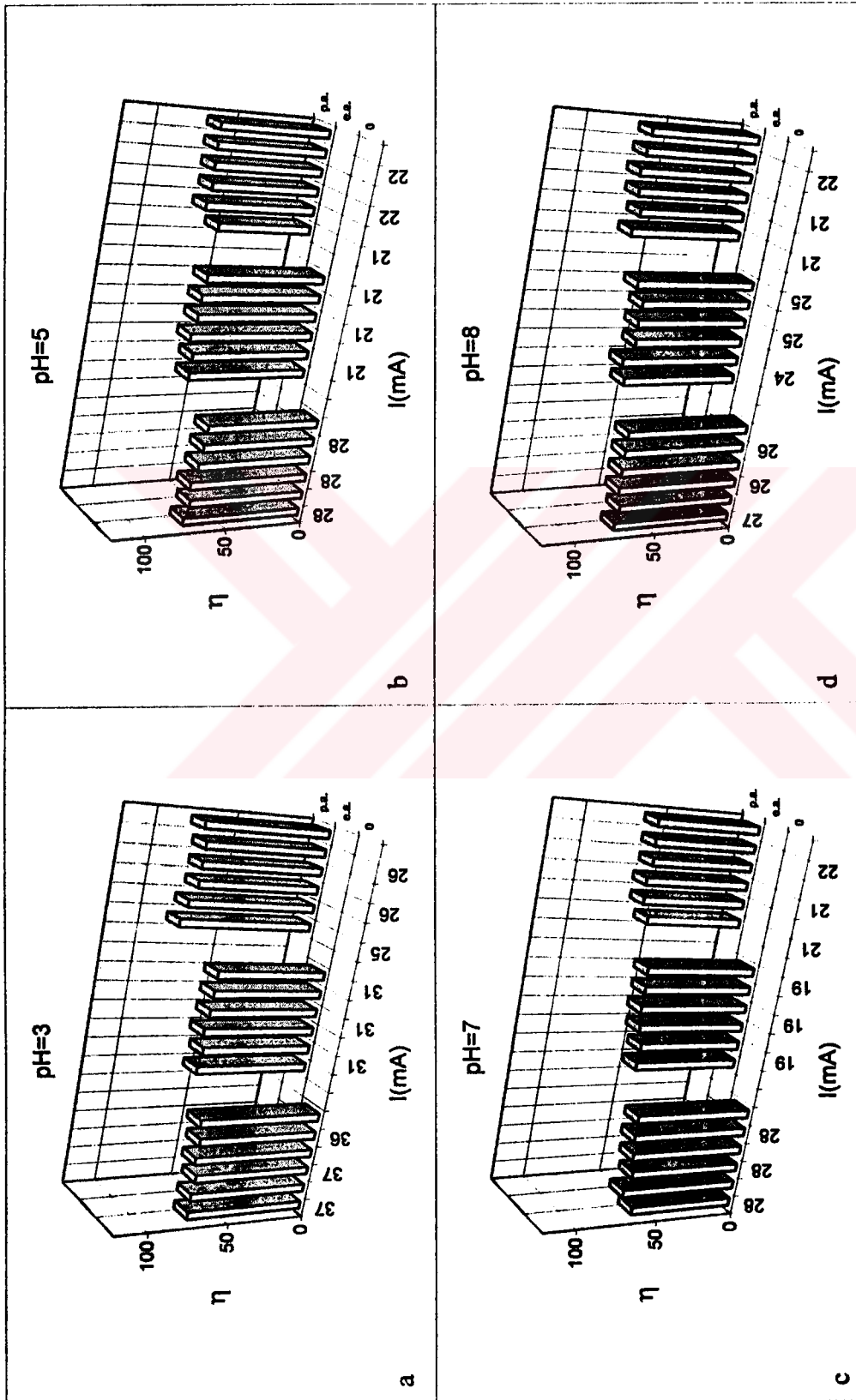
Şekil 4.53. Pt-Ni elektrot çiftiyle 75°C de 5Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi



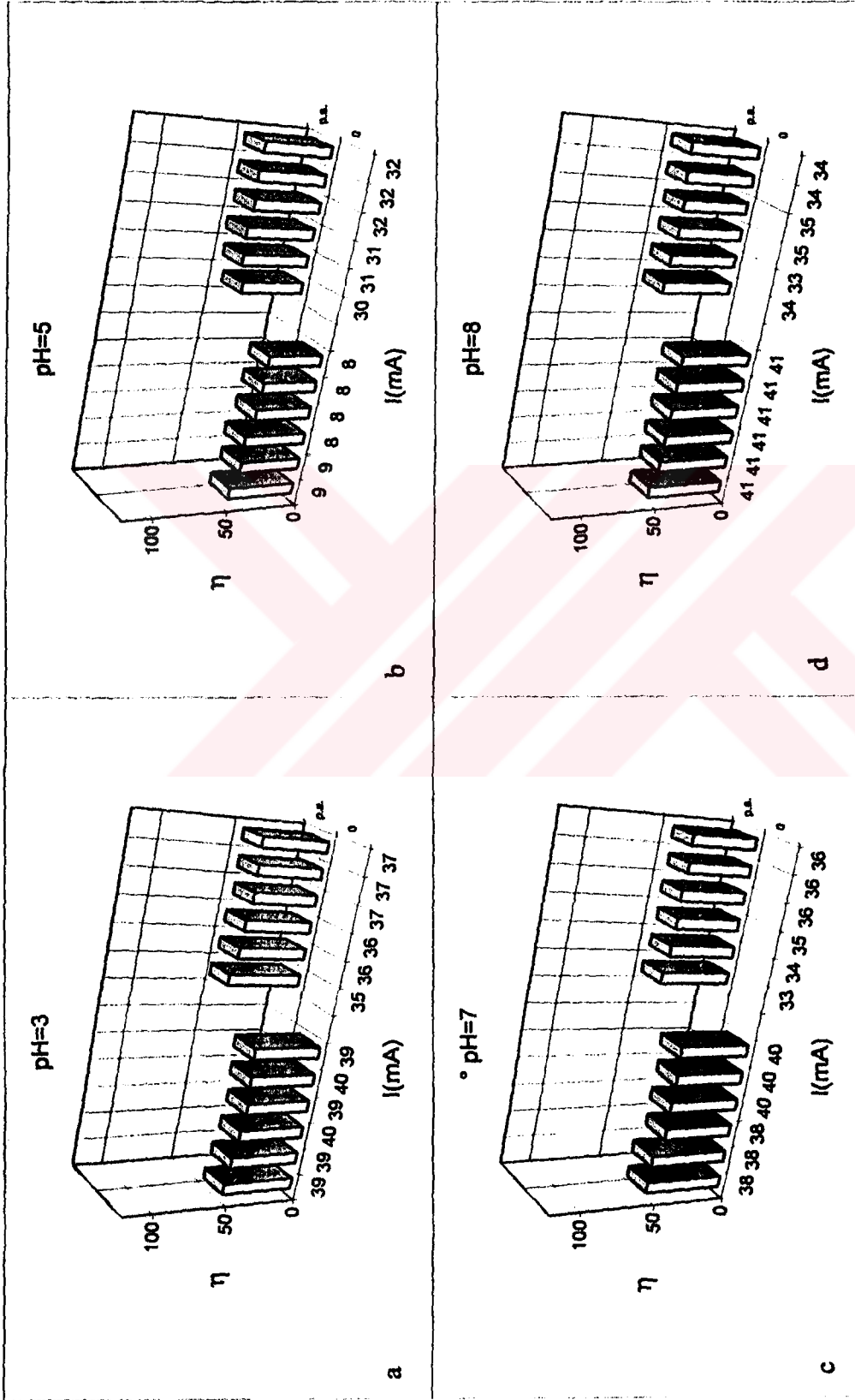
Şekil 4.54. Pt-Ni elektrot çiftiyle 25°C de 10V volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

Şekil 4.55 de sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 50° C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.55.a da görüldüğü gibi, pH=3 te hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $75,03 \pm 1,88$, etil alkolde $70,84 \pm 1,05$ ve propil alkolde $80,70 \pm 3,58$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda ~36mA olurken, etil alkolde ~31mA ve propil alkolde 26mA dir. pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $74,65 \pm 1,36$, etil alkolde $70,84 \pm 1,08$ ve propil alkolde $67,87 \pm 4,03$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 28mA, etil alkolde 21 mA ve propil alkolde ~22mA dir(Şekil 4.55.b). pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $69,74 \pm 2,59$, etil alkolde $67,46 \pm 1,66$ ve propil alkolde $63,91 \pm 1,61$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 28mA, etil alkolde ~19mA ve propil alkolde 22mA dir(Şekil 4.55.c). pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $76,75 \pm 1,43$, etil alkolde $72,13 \pm 2,72$ ve propil alkolde $70,12 \pm 1,70$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda ~26mA, etil alkolde ~25mA ve propil alkolde ~22mA dir (Şekil 4.55.d).

Şekil 4.56 da sabit 10Volt potansiyel uygulanarak 75°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $46,83 \pm 1,51$ ve propil alkolde $47,47 \pm 1,65$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda ~39mA, propil alkolde ~36mA dir(Şekil 4.56.a). pH=5 te elde edilen verimler alkolsüz ortamda $49,91 \pm 1,43$, propil alkolde $47,04 \pm 1,68$ olmaktadır. Akım alkolsüzde ~26mA ve propil alkolde ~31mA dir(Şekil 4.41.b). pH=7 de verimler alkolsüzde $49,06 \pm 2,73$, propil alkolde $45,95 \pm 1,70$, akım alkolsüz ortamda ~39mA ve propil alkolde 33-36mA arasında değişmektedir(Şekil 4.56.c). Şekil 4.56.d de görüldüğü gibi, pH=8 de hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $49,46 \pm 1,93$ ve propil alkolde $47,44 \pm 1,26$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 41mA ve propil alkolde 33-35mA arasında değişmektedir(Şekil 4.56.d).



Şekil 4.55. Pt-Ni elektrot çiftiyle 50°C de 10V volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkol süz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi



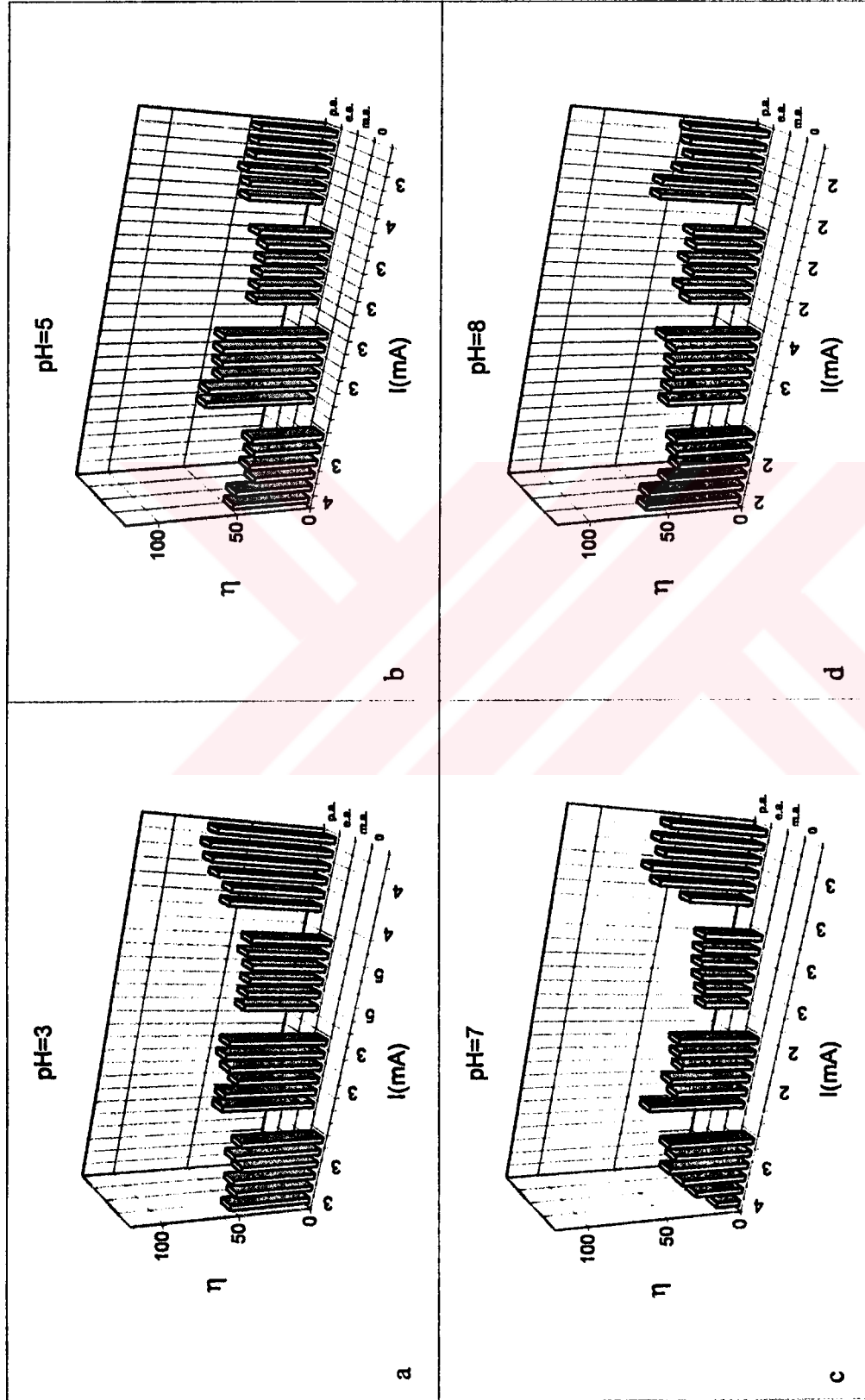
Şekil 4.56. Pt-Ni elektrot çiftiyle 75°C de 10V volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

4.2.3.c.Kurşun Katot

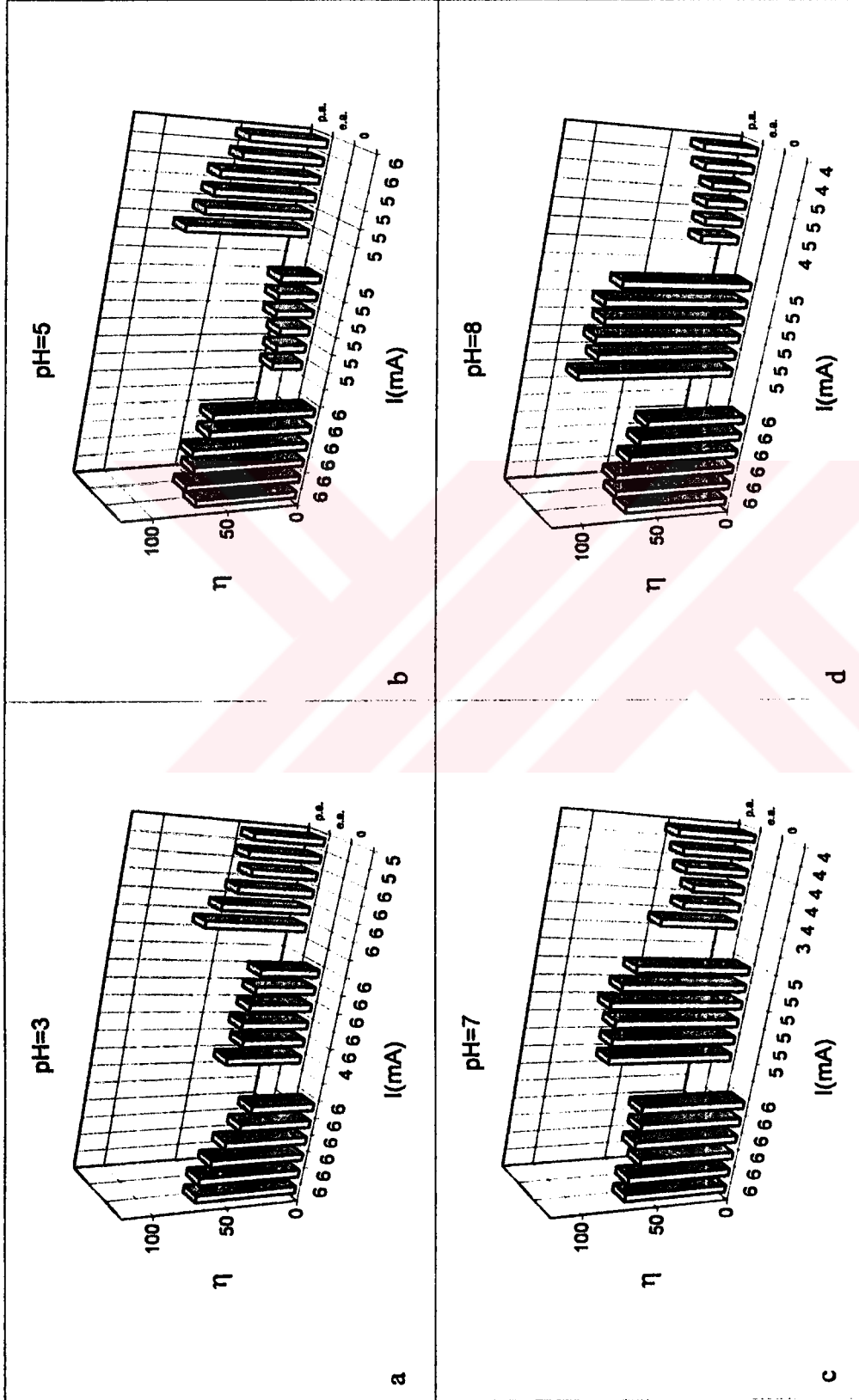
0,01M NaCl ve 0,01 M NaCl + 1 M metil, etil ve propil alkol çözeltilerinde Pt-Pb elektrot çiftiyle 10'ar dakika arayla 60 dakika süresince değişik sıcaklıklarda (25°C, 50°C ve 75°C) 5 ve 10 Volt sabit potansiyeller uygulanarak pH=3 (a), 5 (b), 7(c) ve 8(d) de elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.57-4.62 de verilmiştir.

Şekil 4.57 de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $53,59 \pm 4,58$, metil alkolde $63,19 \pm 3,87$, etil alkolde $52,86 \pm 2,56$ ve propil alkolde $74,02 \pm 7,97$ olmaktadır(Şekil 4.57.a). Akımlar, alkolsüz ortamda metil alkolde 3mA iken, etil alkolde 5mA, propil alkolde 4mA dir. pH=5 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $46,94 \pm 3,73$, metil alkolde $68,75 \pm 2,99$, etil alkolde $43,51 \pm 2,42$ ve propil alkolde $51,23 \pm 3,73$ olduğu görülmektedir(Şekil 4.57.b). Akım bütün ortamlarda ~3mA olmaktadır. pH=7 de hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $51,07 \pm 4,56$, metil alkolde $52,34 \pm 6,12$, etil alkolde $35,62 \pm 3,40$ ve propil alkolde $61,46 \pm 9,52$ olmaktadır. Akım metil alkol bulunan ortamda 2mA iken, diğer ortamlarda ~3mA dir(Şekil 4.57.c). pH=8 de hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $55,56 \pm 6,24$, metil alkolde $54,83 \pm 3,98$, etil alkolde $45,76 \pm 2,85$ ve propil alkolde $55,56 \pm 6,24$ olmaktadır(Şekil 4.57.d). Akım metil alkol bulunan ortamda ~4mA iken, diğer ortamlarda ~3mA dir.

50°C de sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak elde edilen hidrojen verimleri Şekil 4.58 de görülmektedir. pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $67,31 \pm 5,44$, etil alkolde $46,54 \pm 4,54$ ve propil alkolde $57,12 \pm 9,20$ olmaktadır(Şekil 4.58.a). Akım pH=3 te bütün ortamlarda ~6mA dir. pH=5 te hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $74,29 \pm 3,72$, etil alkolde $24,02 \pm 3,50$ ve propil alkolde $69,62 \pm 10,00$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 6mA olurken, etil alkol ve propil alkolde ~5mA dir(Şekil 4.58.b). pH=7 de hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $68,40 \pm 4,27$, etil alkolde $85,13 \pm 3,50$ ve propil alkolde $45,11 \pm 6,71$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 6mA, etil alkolde 5mA ve propil alkolde akım ~4mA dir(Şekil 4.58.c). Şekil 4.58.d de görüldüğü gibi, pH=8 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $74,49 \pm 5,66$, etil alkolde $97,06 \pm 5,16$ ve propil alkolde $29,40 \pm 5,10$



Şekil 4.57. Pt-Pb elektrot çiftiyle 25°C de 5V volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

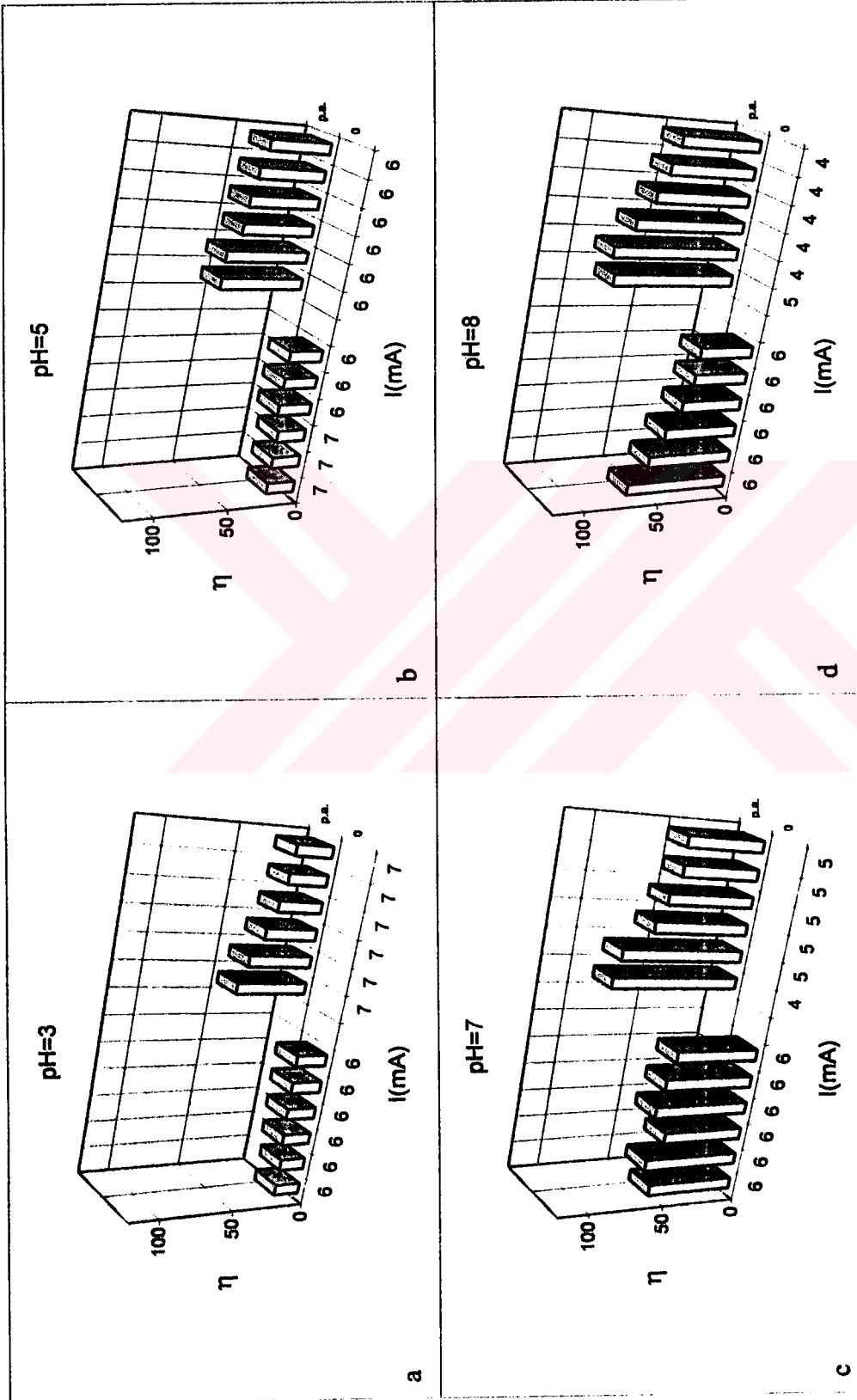


Şekil 4.58. Pt-Pb elektrot çiftiyle 50°C de 5Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

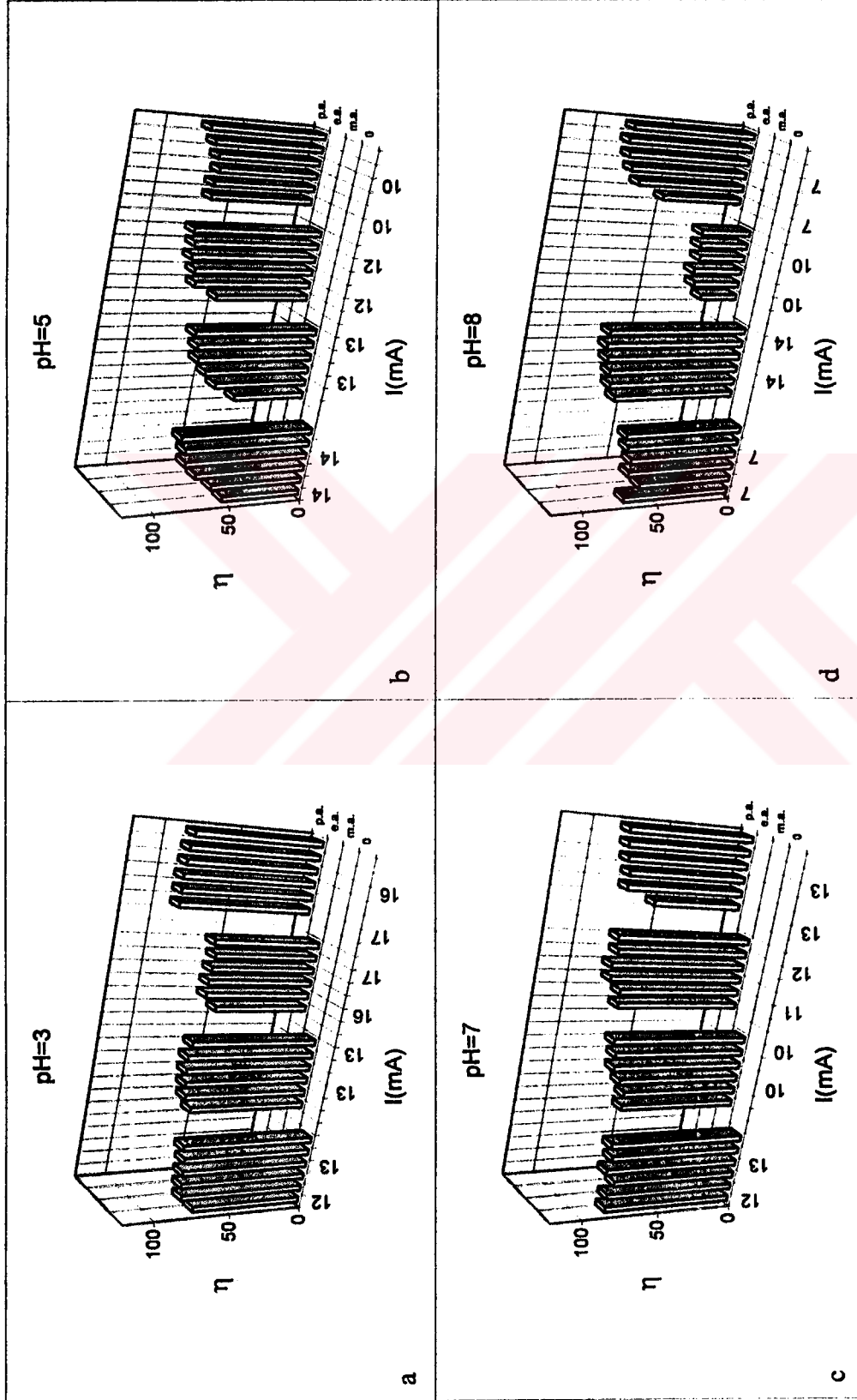
olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 6mA iken, etil alkolde ve propil alkolde ~5mA dir.

Şekil 4.59 da sabit 5 Volt potansiyel uygulanarak 75°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. pH=3 te hidrojen verimi alkolsüz ortamda $19,92 \pm 1,67$ iken propil alkolde $35,98 \pm 8,07$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 6mA, propil alkolde 7mA dir(Şekil 4.59.a). Şekil 4.59.b de görüldüğü gibi, pH=5 te elde edilen verimler alkolsüz ortamda $21,52 \pm 1,73$, propil alkolde $52,87 \pm 9,08$ dir. Akımlar, alkolsüz ortamda 10mA, propil alkolde ~9mA dir(Şekil 4.59 b). pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $41,69 \pm 3,16$ ve propil alkolde $48,88 \pm 4,11$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda ~7mA iken propil alkolde 6mA dir. pH=7 de hidrojen verimi; alkolsüz ortamda $58,42 \pm 5,08$ ve propil alkolde $65,81 \pm 12,61$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 6mA iken propil alkolde ~5mA dir(Şekil 4.59.c). pH=8 de elde edilen verimler alkolsüz ortamda $50,74 \pm 13,43$, propil alkolde $71,38 \pm 11,60$ olmaktadır. pH=8 de akım, alkol bulunmayan ortamda 6mA, propil alkolde ~ 4mA dir (Şekil 4.59.d).

Şekil 4.60 da sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 25°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. Şekil 4.60 a da görüldüğü gibi, pH=3 te elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $85,38 \pm 3,87$, metil alkolde $83,41 \pm 2,66$, etil alkolde $69,50 \pm 3,62$ ve propil alkolde $89,50 \pm 1,15$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda ve metil alkolde ~13mA olmaktadır. pH=5 te elde edilen verimleri alkolsüz ortamda $77,90 \pm 10,31$, metil alkolde $68,52 \pm 13,86$, etil alkolde $79 \pm 8,54$ ve propil alkolde $70,20 \pm 3,91$ olmaktadır (Şekil 4.60.b). Akım, alkolsüz ortamda 14mA, metil alkolde 13mA, etil alkolde 12mA ve propil alkolde ~10 mA dir. pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $85,19 \pm 2,05$, metil alkolde $82,22 \pm 5,07$, etil alkolde $85,62 \pm 3,39$ ve propil alkolde $74,35 \pm 12,90$ olmaktadır. Alkolsüz ve propil alkol bulunan ortamlarda ~13mA, metil alkolde 10mA ve etil alkolde ~11mA dir. (Şekil 4.60.c). pH=8 de verimler alkolsüz ortamda $73,58 \pm 3,93$, metil alkolde $88,64 \pm 3,78$, etil alkolde $31,36 \pm 3,73$ ve propil alkolde $78,62 \pm 4,37$ olmaktadır. Akım,



Şekil 4.59. Pt-Pb elektrot çiftiyle 75°C de 5 Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

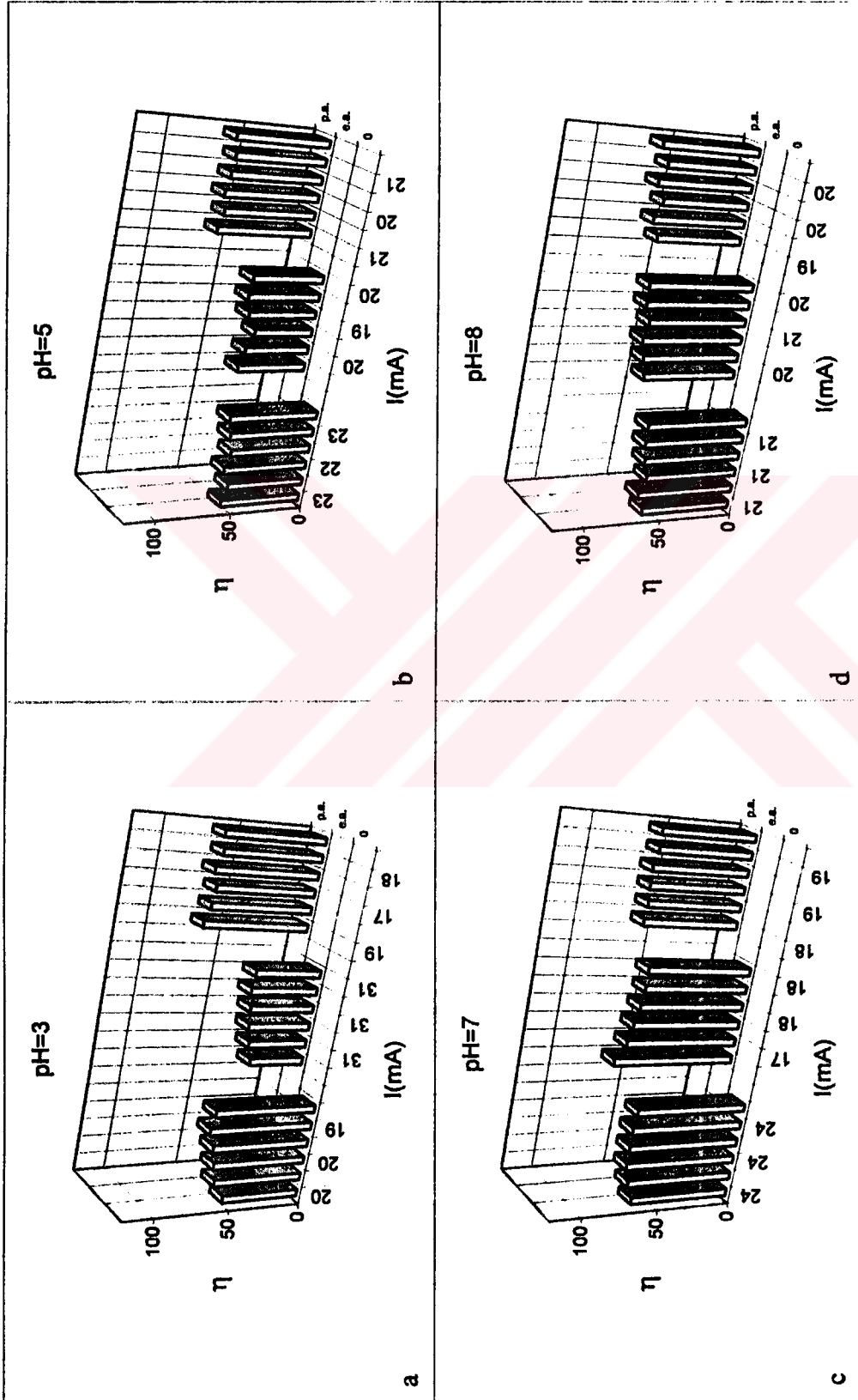


Şekil 4.60. Pt-Pb elektrot çiftiyle 25°C de 10V olt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, m.a.=metil alkol, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

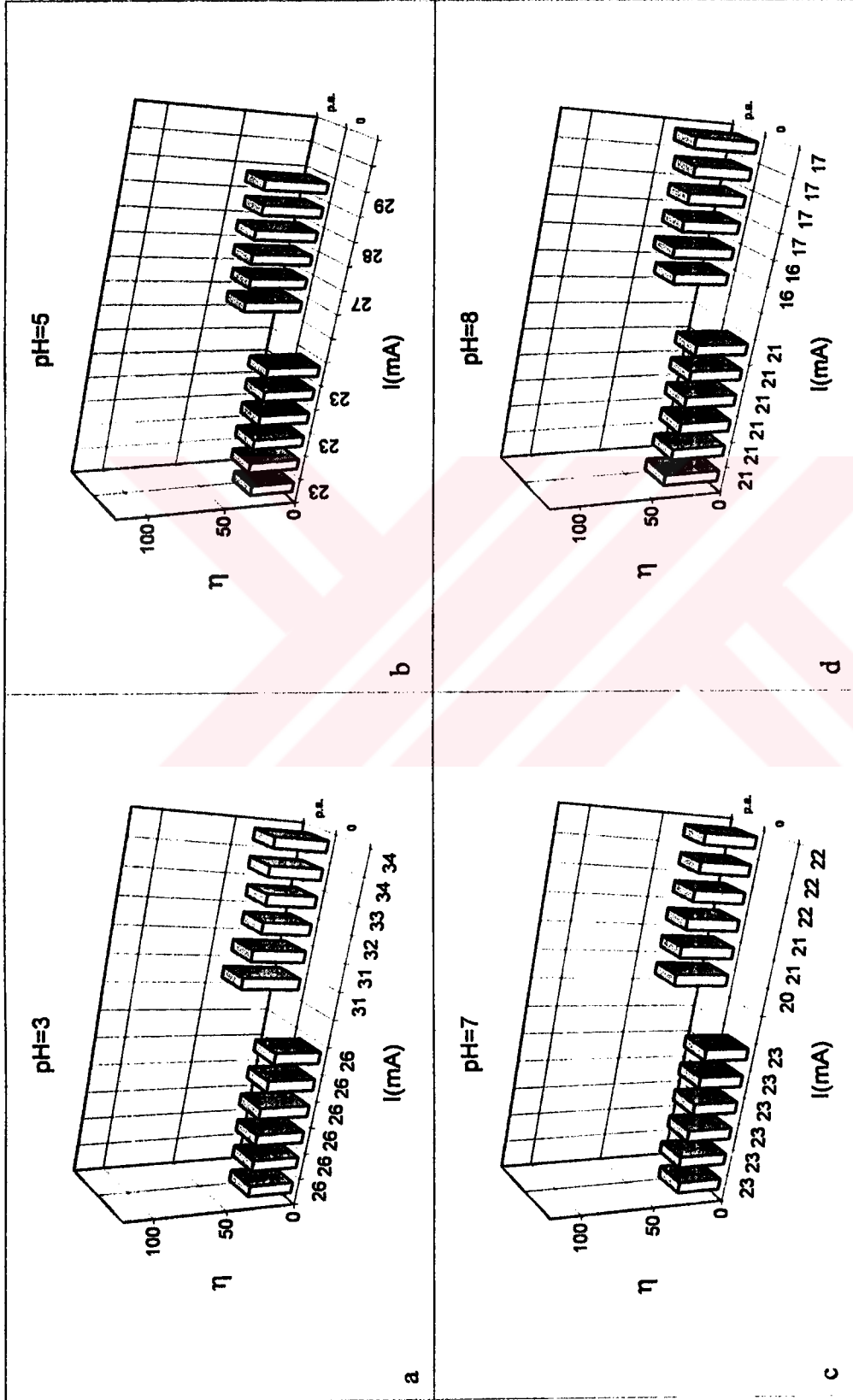
alkolsüz ve propil alkol bulunan ortamlarda ~7mA iken, metil alkolde 14mA ve etil alkolde 10mA dir.

Şekil 4.61 de sabit 10 Volt potansiyel uygulanarak 50° C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. pH=3 te hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $64,07 \pm 5,99$, etil alkolde $42,90 \pm 2,96$ ve propil alkolde $70,09 \pm 3,18$ olmaktadır(Şekil 4.61.a). Akım alkolsüz ortamda ~20mA olurken, etil alkolde ~31mA ve propil alkolde 17-19mA arasında değişmektedir. pH=5 te elde edilen verimler alkolsüz ortamda $55,99 \pm 1,79$, etil alkolde $46,99 \pm 2,82$ ve propil alkolde $65,07 \pm 2,89$ olmaktadır (Şekil 4.61.b). pH=5 te akım alkolsüz ortamda ~23mA, etil alkolde ~20 mA ve propil alkolde ~21mA dir. Şekil 4.61.c de görüldüğü gibi pH=7 de elde edilen hidrojen verimleri; alkolsüz ortamda $71,23 \pm 4,77$, etil alkolde $72,96 \pm 4,34$ ve propil alkolde $65,29 \pm 1,18$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda 24mA, etil alkolde ~18mA ve propil alkolde 19mA dir. pH=8 de elde edilen verimler alkolsüz ortamda $63,03 \pm 5,03$, etil alkolde $69,08 \pm 3,00$ ve propil alkolde $62,17 \pm 2,39$ olmaktadır. Akım alkolsüz ortamda ~21mA, metil alkolde ~20mA ve propil alkolde ~19mA dir (Şekil 4.61.d).

Şekil 4.62 de sabit 10Volt potansiyel uygulanarak 75°C de elde edilen hidrojen verimleri görülmektedir. pH=3 te verim alkolsüz ortamda $33,52 \pm 2,22$, propil alkolde $37,30 \pm 1,41$ olmaktadır. Akım, alkolsüz ortamda ~26mA ve propil alkolde ~31-34mA arasında değişmektedir (Şekil 4.62.a). pH=5 te elde edilen verimler alkolsüz ortamda $35,00 \pm 1,21$, propil alkolde $42,19 \pm 1,72$ olurken, akım alkolsüz ortamda ~23mA, propil alkolde 28mA olmaktadır(Şekil 4.41.b). pH=7 de verimler alkolsüz de $30,91 \pm 1,04$, propil alkolde $36,79 \pm 0,83$ akım alkolsüz ortamda 23mA propil alkolde ~21mA olmaktadır(Şekil 4.62.c). Şekil 4.62.d de görüldüğü gibi, pH=8 de verim alkolsüz ortamda $37,04 \pm 0,88$, propil alkolde $41,57 \pm 1,26$ olurken, akım alkolsüz ortamda 21mA, propil alkolde ~17mA olmaktadır(Şekil 4.62.d).



Şekil 4.61. Pt-Pb elektrot çiftiyle 50°C de 10Volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, e.a.=etil alkol, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi



Şekil 4.62. Pt-Pb elektrot çiftiyle 75°C de 10V volt sabit potansiyelde 0,01M NaCl + 1M x alkol (x; 0= alkolsüz, p.a.=propil alkol) çözeltisinde hidrojen verimlerinin(η) akım şiddeti ile değişimi

4.2.4.Klortürlü ve Alkollü Ortamlarda Elde Edilen Bulguların Değerlendirmesi

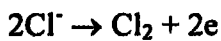
0,01M NaCl çözeltisinde Pt anot ve farklı katotlarla (Pt, Ni, Pb) yapılan elektroliz işleminde başlangıçta anotta $\text{Cl}_{2(g)}$ yada $\text{O}_{2(g)}$ ($\text{Cl}_{2(g)} + \text{O}_2$ ikisi bir arada) çıkarken katotta tek tepkime (4.32 tepkimesi) yani $\text{H}_{2(g)}$ indirgenmesi oluşmaktadır. Çizelge 4.5 de anotta $\text{Cl}_{2(g)}$ ve katotta $\text{H}_{2(g)}$ çıkışlarına göre hesaplanmış Ea.g nin sıcaklık ve pH a bağlı değişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. Değişik sıcaklıktaki Ea.g nin pH ile değişimi

Sıcaklık(°C)	pH / E(V)			
Ea.g= $e^\circ_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} - e^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}(\text{V})$	3	5	7	8
25	1,653	1,771	1,889	1,948
$1,358 - 0,0591 \log 10^{-2} - (-0,0591\text{pH})$				
50	1,678	1,806	1,934	1,998
$1,358 - 0,064 \log 10^{-2} - (-0,064\text{pH})$				
75	1,703	1,841	1,979	2,048
$1,358 - 0,069 \log 10^{-2} - (-0,069\text{pH})$				

Çizelge 4.5 de görüldüğü gibi Ea.g., aynı pH da sıcaklık arttıkça ve aynı sıcaklıkta ise pH arttıkça artmaktadır. 0,01M Na_2SO_4 çözeltisinin elektrolizindeki Ea.g. değerine (1,228V), Pt üzerindeki oksijen aşırı gerilimi (0,47V) eklendiğinde bu değer 1,698V olmaktadır(4.2.2.bölümünde). Bu değer ile Çizelge 4.5 deki değerler kıyaslandığında, başlangıçta pH=3 te $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ çıkarken, diğer pH larda başlangıçta O_2 çıkmaktadır. Çalışma koşullarımızda uygulanan potansiyel Ea.g. den daha yüksek olduğundan, platin anotta 4.31. tepkimesi ile birlikte aşağıdaki tepkime sürekli oluşmaktadır.

Anot (Pt)



4.37

0,01M NaCl ün elektrolizinde bu koşullarda anotta $\text{Cl}_2 + \text{O}_2$ ve katotta H_2 çıkmaktadır. Aynı sıcaklık, pH ve katotta potansiyel arttıkça elde edilen H_2 verimlilikleri artmaktadır(Şekil 4.39-4.62). Diğer yandan sıcaklık 25°C den 50°C

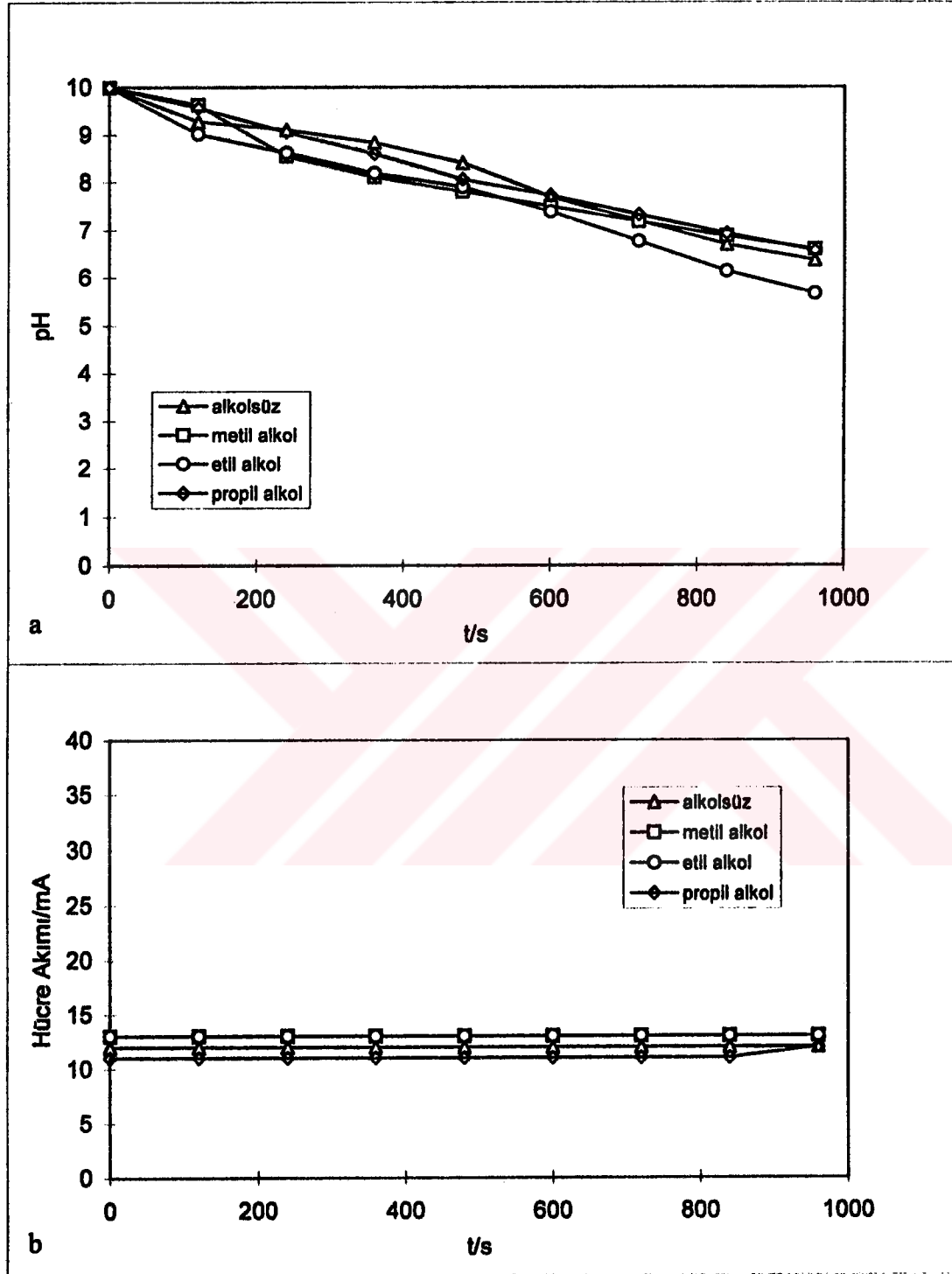
yükseldiğinde oluşan H_2 verimlilikleri de aynı pH ve katotta artmaktadır. $75^\circ C$ de ise azalmaktadır(Şekil 4.39-4.62). Bu deneysel bulgular $0,01M Na_2SO_4$ lı ortamlardaki sonuçlarla uyumlu olmaktadır(Şekil 4.18-4.35). Aynı olaylar $0,01M NaCl$ çözeltisinde de gerçekleşiyor olmaktadır. Bu koşullarda da en verimli katot Ni ve en az verimli katot Pb dur.

Klorür iyonu spesifik olarak anot yüzeyinde adsorblanır. Anotta 4.7-4.9 tepkimeleri oluşarak, Pt yüzeyinde oluşacak oksit oluşumu klorür iyonu ile güçleşmektedir (Trasatti, 1984; Tilak and Conway,1992; Tomcsanyi ve ark., 1999). Klorür iyonlarına rağmen, alkol bulunan ortamlarda hem anot hem de katot yüzeylerine 4.33 tepkimesiyle alkol de adsorblanmaktadır. Bu adsorbsiyon anodik ve katodik tepkimelerin niteliğini ve hızlarını değiştirmektedir. Anotta $Cl_2 + O_2$ yanında, alkol içeren ortamlarda elektrot yüzeyinde adsorbe alkol molekülleri de 4.34-4.36 tepkimeleriyle elektrooksidasyona uğrayabilmektedir. Alkollü ortamda da katodik tepkime H_2 oluşumudur (4.32 tepkimesi). Alkol cinslerinin değişimi H_2 verimliliğine fazla etki etmemektedir (Şekil 4.39-4.62). Ancak katot cinslerinin değişimi H_2 verimliliklerine etki etmektedir. Farklı cinsten alkol ilavesi $0,01M NaCl$ çözeltisinde elektrotlarda oluşan aşırı gerilimleri azalttığından H_2 verimliliklerini artırmıştır(Şekil 4.39-4.62). Alkollü koşullarda da en verimli katot Ni olmaktadır.

Şekil 3.5. deki deney düzeneği ile elde edilen bulgular Şekil 4.63-4.65 de verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi anot bölümünün pH ı ve hücrede oluşan akımlar alkolsüz ve alkollü ortamlarda birbirine yakın değerlerdedir. pH değişiminin alkollü ve alkolsüz koşullarda yaklaşık aynı değerlerde olması anodik olayların daha çok $O_2 + Cl_2$ şeklinde olduğunu göstermektedir. Alkolün elektrooksidasyonu oluşması bu koşullarda oldukça zor olmalıdır (4.34 - 4.36 tepkimeleri). Bu da klorür iyonun elektrot yüzeyine öncelikle adsorblanması ve yüzeyde oluşacak diğer tepkimelere çok az izin vermesinden kaynaklanıyor olmalıdır. Belirli zaman aralıklarında alkol elektrooksidasyona uğramaktadır. Örneğin Ni katotta (Şekil 4.63) 240.s ve 300.s, Pt katotta (Şekil 4.64) 120.s ve 180.s de ve Pb katotta (Şekil 4.65) 60.s-300.s de elektrooksidasyona uğramaktadır. Klorür iyonu Cl_2 ye dönüştükten sonra 4.10 tepkimesiyle $HOCl$ ye dönüşmektedir. Platin anotta klorür iyonuna

rağmen kısmen oluşan oksit ile HOCl alkol oksidasyonunda öncelikle rol oynamaktadır(Czarnetzki and Janssen, 1988; Do and Chou, 1989, 1990; Do ve ark.,1994). Bu nedenle H^+ derişimi alkollü ortamlarda daha artmıştır. Ancak bu artış 0,01M Na_2SO_4 da olduğu gibi belirgin değildir (Şekil 4.36- 4.38 ve Şekil 4.63-4.65 in kıyaslanmasından).

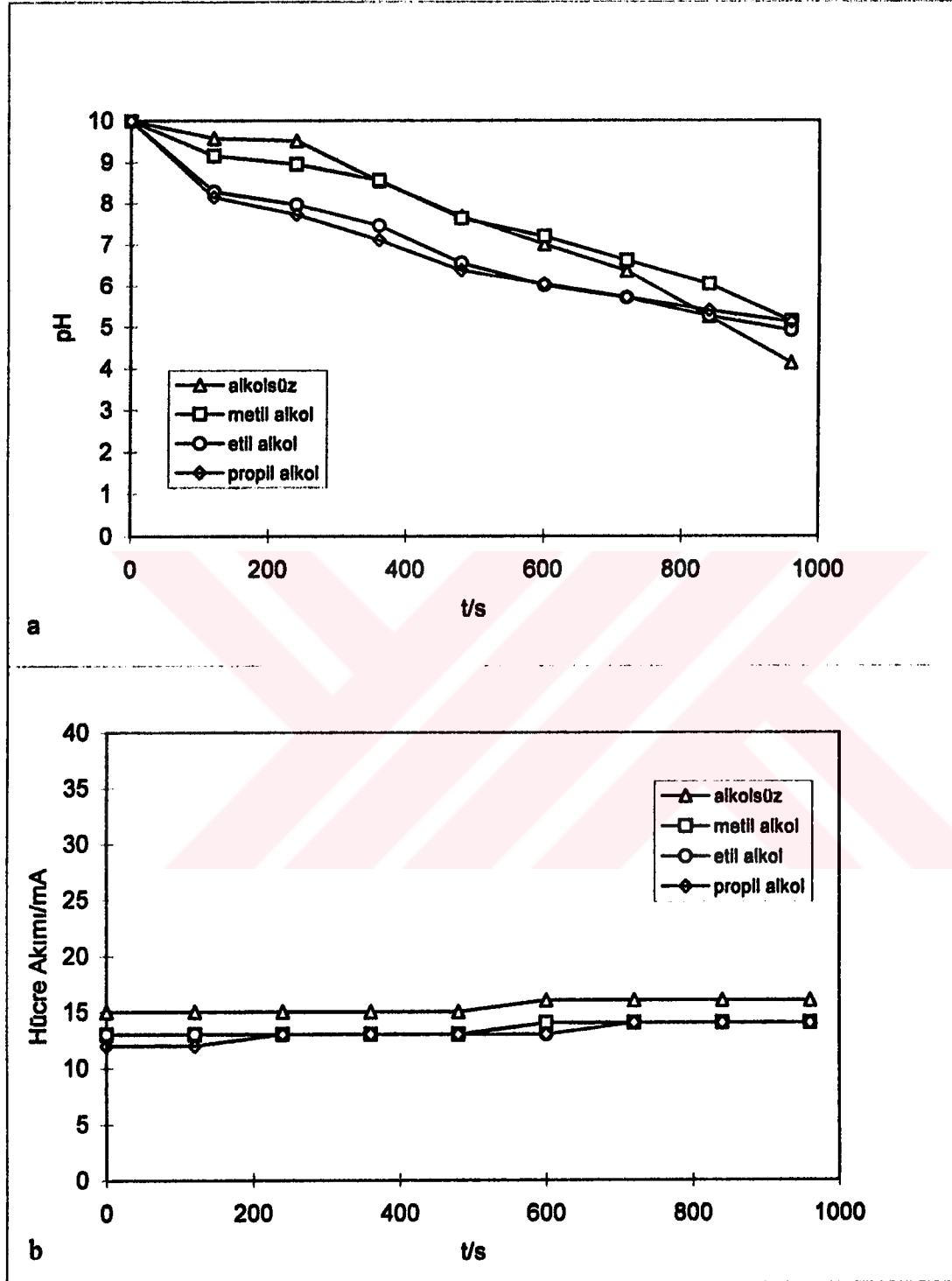




Şekil 4.63. Alkollü ve alkolsüz 0,01M NaCl elektrolitinde Pt-Ni elektrotlarla 10V luk potansiyelde

a) Anotdaki pH ın zamanla değişimi

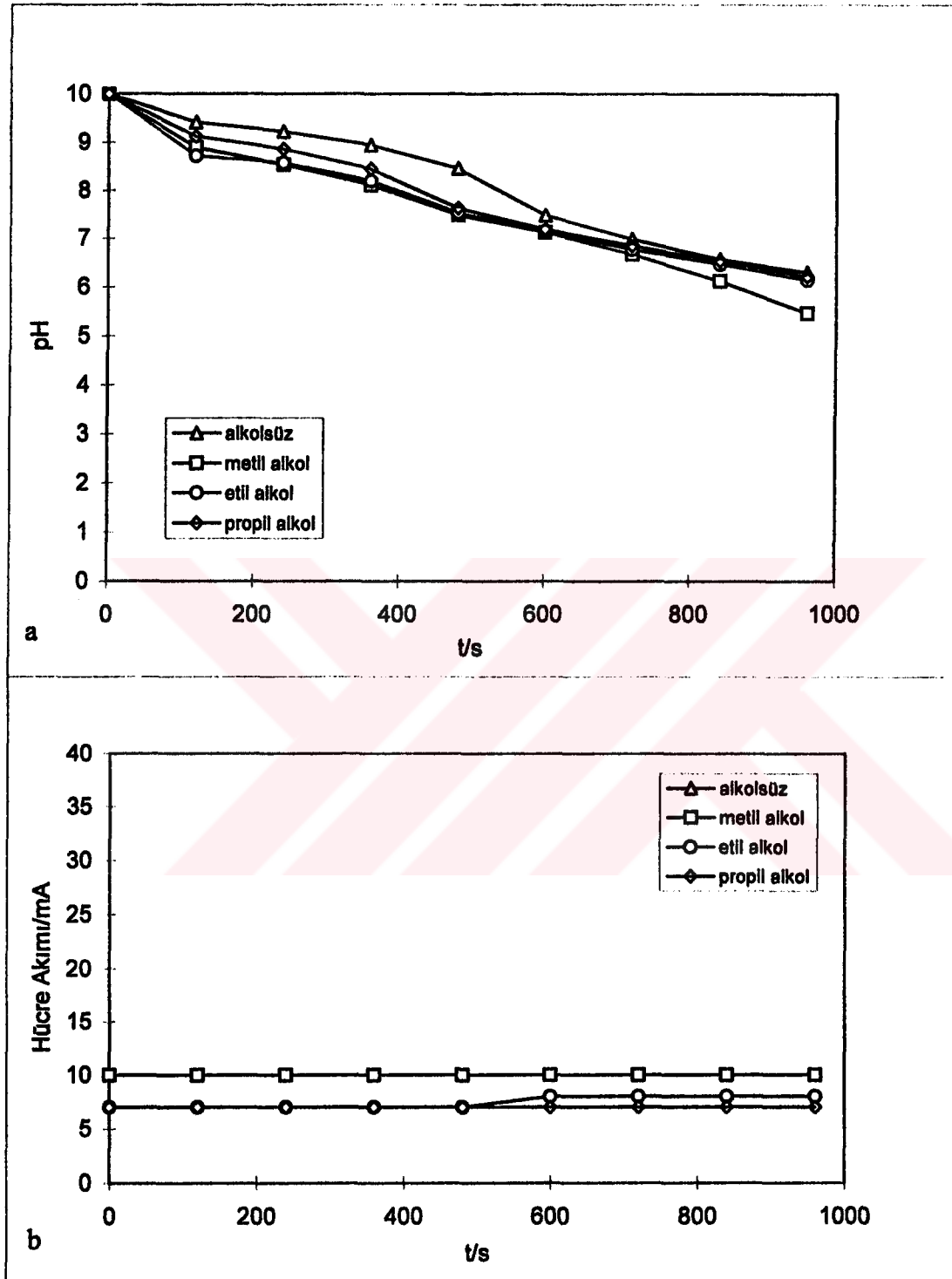
b) Hücre akımının zamanla değişimi



Şekil 4.64. Alkollü ve alkolsüz 0,01M NaCl elektrolitinde Pt-Pt elektrotlarla 10V luk potansiyelde

a) Anotdaki pH ın zamanla değişimi

b) Hücre akımının zamanla değişimi



Şekil 4.65. Alkollü ve alkolsüz 0,01M NaCl elektrolitinde Pt-Pb elektrotlarla 10V luk potansiyelde

a)Anotdaki pH ın zamanla değişimi

b)Hücre akımının zamanla değişimi

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada 0,01M Na₂SO₄ ve 0,01M NaCl çözeltisinde 1M alkol (metil, etil ve propil alkol) bulunan ortamlarda Pt, Ni ve Pb elektrotların anodik ve katodik davranışlarını belirlemek üzere akım-potansiyel eğrileri elde edilmiş ve bu elektrotlar üzerinde hidrojen verimleri ölçülmüştür. Sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

1. Pt nin 0,01M Na₂SO₄ çözeltisinde alkol bulunan ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde oksit oluşumuyla birlikte (PtO) adsorbe alkol moleküllerinin oksidasyonu gerçekleşmektedir. Elektrot yüzeyinde oksit oluşması ve indirgenmesi aşamalarında alkol oksidasyonu artmaktadır. Pt elektrodun yüzeyinde oluşan oksit katmanları alkol oksidasyonunda elektrokatalitik etki göstermektedir.
2. Platin elektrodun 0,01MNaCl bulunan ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde klorür iyonları elektrot yüzeyine adsorplanarak oksit oluşumunu güçleştirmektedir. Alkol bulunan ortamda klorür iyonlarının adsorpsiyonu sonucu alkol adsorpsiyonun da güçleşmesi sonucu oksidasyon sülfatlı ortama kıyasla daha az olmaktadır. Ancak klorürlü ortamda oksit oluşumu ve alkol adsorpsiyonunun kısmen güçleşmesine rağmen Cl₂ gazı çıkışıyla birlikte ortamda oluşan HOCl alkol oksidasyonunu sürdürmektedir.
3. Nikel elektrotla klorürlü ortamda elde edilen akım-potansiyel eğrilerinde, elektrot yüzeyinde su yerine yarışmalı olarak Cl⁻ iyonları adsorplanmaktadır. Adsorplanan klorür iyonları elektrot yüzeyine girerek nikelin pasifleşmesini sağlayan nikel oksit oluşum tepkimelerini engelleyebilmektedir. Alkol bulunan ortamlarda elektrot yüzeyine alkol adsorpsiyonu sonucu alkolsüz ortama kıyasla yüzey bir süre daha kapalı kalabilmektedir. Metil alkol elektrot yüzeyinde diğer alkollere kıyasla (etil ve propil alkol) daha koruyucu adsorbe tabaka oluşturmaktadır.
4. Kurşun elektrotla sülfatlı ortamlarda elde edilen akım-potansiyel eğrilerine göre, yüzeyde PbSO₄ ve PbO oluşumu gerçekleşmektedir. Oluşan bu katman elektrot yüzeyini kapatmaktadır. Alkollü ortamlarda ise yüzeyde oluşan PbSO₄, PbO katmanı üzerinden oksidasyon gerçekleşmektedir.

Bu sonuçlar kullanılan metallerin alkollerin elektrooksidasyonlarına katkılarını göstermektedir. Literatürlerde kullanılan metallerin elektrokatalitik etkileri $Pb < Ni < Pt$ şeklinde azaldığı belirtilmektedir. Ancak çalıştığımız koşullarda en fazla elektrokatalitik etki platinde gözlenirken, bunu kurşun takip etmektedir. Bu iki metalin yüzeyinde oluşan oksitler bu olayın hızlanmasında elektrokatalitik rol oynamaktadır. Bunu sağlayan elektrolit ise NaCl değil Na_2SO_4 olmaktadır. Elektrolit pH'sı arttıkça, yüzeyde oluşan oksit katmanı daha negatif potansiyellerde gerçekleşerek elektrokatalitik etkiyi arttırmaktadır. NaCl lü ortamda nikel sürekli çözeltiye geçerken, Na_2SO_4 lı ortamda ise yüzey kapanmakta, alkol adsorpsiyonu iki elektrolitte de güç gerçekleşmekte ve alkollerin elektrooksidasyonunda elektrokatalitik etki saptanamamaktadır. Bu nedenle Na_2SO_4 lı ortamlarda elektrokatalitik yüzey bakımından en fazla önerebileceğimiz anot Pt ya da Pb olabilir. Ancak kurşunun çok az da olsa çözeltiye geçmesi ve ağır metal türünde bir kirlilik oluşturması dikkate alınırsa tek anot yani Pt bu koşullarda en iyi metal olarak önerilebilir.

5. Pt anot ve Pt, Ni ve Pb nun katot olduğu koşullarda sülfatlı ortamlarda elde edilen hidrojen verimlerinde ortama alkol eklenmesiyle bütün koşullarda verim artmaktadır. Alkol elektrot yüzeyine girerek hidrojen gazı çıkışını artırmaktadır. En fazla hidrojen gazı Ni katotta oluşmaktadır.
6. Pt anot ve Pt, Ni ve Pb nun, katot bölmelerinin ayrılarak sülfatlı ortamlarda alkollü ve alkolsüz ortamlarda elde edilen pH-zaman ve akım-zaman eğrilerinde görüldüğü gibi alkol anotta oksidasyona uğramaktadır. Alkollü ortamlarda alkolsüz ortama kıyasla akımlar daha düşük değerlerde gerçekleşmektedir. En fazla H^+ iyonları propil alkolde oluşmaktadır.
7. Pt, Ni ve Pb katotla klorürlü ortamda elde edilen hidrojen verimleri alkollü ortamda daha fazla olmaktadır. Değişik alkollerin eklenmesi 0,01M NaCl çözeltisinde elektrotlarda oluşan aşırı gerilimleri azalttığından H_2 verimleri artmıştır. Çalışılan koşullarda en verimli katot Ni olmaktadır.
8. Anot ve katot bölmelerinin ayrıldığı 0,01M NaCl çözeltisinde alkollü ve alkolsüz koşullarda pH-zaman ve akım-zaman değişimlerinin yaklaşık aynı değerlerde

olması anodik olayın $O_2 + Cl_2$ şeklinde olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda akım-potansiyel eğrilerinde de görüldüğü gibi klorür iyonları alkol adsorpsiyonunu güçleştiriyor olmalıdır.

9. Sıcaklığın artması hidrojen oluşumundaki verimlilikleri azaltmaktadır. Bu durum yüzeyde adsorplanan alkol moleküllerinin desorpsiyon hızının da artmasıyla açıklanmıştır.
10. Alkoller, molekül ağırlıkları küçüldükçe yüzeyde daha kolay adsorplanabilmekte ve hidrojen oluşumunda artırıcı etkileri aynı oranda artmaktadır.

Bu sonuçlarda görüldüğü gibi katotlarda oluşan polarizasyondaki farklar elektrot maddesinin farklı katalitik etkilerini ortaya çıkarmaktadır. Platinin $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ tepkimesini çok iyi katalizlediği ve bu metal üzerinde oluşan hidrojen aşırı geriliminin çok küçük olduğu literatürlerde ileri sürülmektedir. Ancak çalışmamızdaki koşullar (elektrolit, pH) dikkate alındığında hidrojen gazı oluşturma tepkimesini en iyi katalizleyen metalin nikel olduğu görülmektedir. Nikel çalışma koşullarımızda elektrooksidasyona katkıda bulunmazken, hidrojen eldesinde alkollerle birlikte büyük katkı yapmaktadır.

KAYNAKLAR

- ARAMATA, A., TOYASHIMA, I., and ENYO, M., 1992. Study of Methanol Electrooxidation on Rh-Sn Oxide and Ir-Sn Oxide in Comparison with that Pt Metals. *Electrochimica Acta*, 37, 8, 1317-1320.
- ARSLAN, G., 1998. Platinin Elektrokatalitik Koşullarının Belirlenmesi. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi. Adana. 87s.
- ARUL RAJ,I., VASU,K.I. 1990. Transition Metal-based Hydrogen Electrodes in Alkaline Solution- Electrocatalysis on Nickel Based Binary Alloy Coatig. *J.Applied Electrochemistry*, 20,1,32-38.
- BARBIR,F.,VEZİROĞLU,T.N.,PLASS,H.J.,JR.,1990. Environmental Damage Due to Fossil Fuels Use, *Int. J. Hydrogen Energy*,15,10,739-749.
- BEDEN, B. and BEWICK, A., 1988. The Anodic Layer on Nickel in Alkaline Solution: An Investigation Using in Situ IR Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 33, 11, 1695-1698.
- BERENZ, P., TILLMANN, S., MASSONG, H. and BALTRUSCHAT, H., 1998. Decoration of Steps at Pt Single Crystal Electrodes and Its Electrocatalytic Effect. *Electrochimica Acta*, 43, 19/20, 3035-3043.
- BERKEM, A.R., 1993. Elektrokimya, İstanbul Üniversitesi Yayınları.
- BISURAS,P.C., NODASAKA,Y., ENYO,M.,1996. Electrocatalytic Activities of Graphite-Supported Platinum Electrodes for Methanol Electrooxidation, *J.Applied Electrochemistry*, 26,1,30-35.
- BOCKRIS,J.O'M, VEZİROĞLU,T.N. 1983. A Solar Hydrogen Economy for USA, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8,5,323-340.
- BURKE, L.,D., and CASEY,J.,K., 1992. The Role of Hydrated Oxide Species on Platinum Electrocatalysis in the Methanol/ Air Fuel Cell. *Electrochimica Acta*, 37, 10, 1817-1829.
- BURKE, L.,D., ROCHE, M., B., O'LEARY, W., A., 1988. The Role of Hydrated Oxide in the Electrochemical Behaviour of Platinum. *J. Applied Electrochemistry*,18,5,781-790.

- CHOQUETTE, Y., BROSSARD, L., LASIA, A., MENARD, H., 1990. Investigation of Hydrogen Evolution on Raney-Nick Composite-Coated Electrodes, *Electrochimica Acta*, 35, 8, 1251-1256.
- CODARO, E., N. and VILCHE, 1997. A Kinetic Study of the Electroformation of PbO₂ on Pb Electrodes in Sulphuric Acid Solutions. *Electrochimica Acta*, 42, 4, 549-555.
- COMMINELLIS, C., PULGARIN, C., 1991. Anodic Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment. *J. Applied Electrochemistry*, 21, 8, 703-708.
- COMMINELLIS, C., PULGARIN, C., 1993. Electrochemical Oxidation of Phenol for Waste Water Treatment Using SnO₂ Anodes, *J. Applied Electrochemistry*, 23, 2, 108-112.
- COMMINELLIS, C., 1994. Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion Combustion of Organic Pollutants for Waste Water Treatment, *Electrochimica Acta*, 39, 11-12, 1857-1862.
- COMMINELLIS, C., NERINI, A., 1994. Anodic Oxidation of Phenol in the Presence of NaCl for Waste Water Treatment, *J. Applied Electrochemistry*, 25, 1, 23-28.
- CORREIA, A., N. and MACHADO, S., A., S., 1998. Hydrogen Evolution Electrodeposited Ni and Hg Ultramicro electrode. *Electrochimica Acta*, 43, 3-4, 367-373.
- CZARNETZKI, L. and JANSSEN, L., J., 1988. Electrochemical Oxidation of Hypochlorite at Platinum Anodes. *Electrochimica Acta*, 33, 4, 561-566.
- DANDAPANI, B., BOCKRIS, J. O' M 1986. Electrochemical Recycling of Iron for Hydrogen Production, *Int. J. Hydrogen Energy*, 11, 2, 101-105.
- DANEL, V. and PLICHON, V., 1982. Study of Pb(II) in Various H₂O-¹¹²SO₄ Mixtures by Differential Pulse Polarography: Solubility of Lead Sulphate, Diffusion Coefficient of Pb(II) and Half-Wave Potential of Pb(Hg)/Pb(II). *Electrochimica Acta*, 27, 6, 771-774.

- DANEL, V. and PLICHON, V., 1982. The Electrochemical Oxidation of Lead in Various H_2O - H_2SO_4 Mixtures-I. Linear Sweep Voltametry. *Electrochimica Acta*, 28,6,781-784.
- DE GIZ, M., J., FERREIRA, M., FILHO, G., T., GONZALES, E., R., 1993. Mechanistic Study of the Hydrogen Evolution reaction on Ni-Zn and Ni-S Cathodes. *J. Applied Electrochemistry*, 23, 641-645.
- DIVISEK, J., SCMITZ, H., STEFFEN, B., 1994. Electrocatalyst Materials for Hydrogen Evolution, *Electrochimica Acta*, 39,12,1723-1731.
- DO, J., S. and DO, Y., L., 1994. Indirect Anodic Oxidation of Benzyl Alcohol in the Presence of Phase-Transfer Catalyst in A CSTER: Kinetics of Oxidation of Benzaldehyde and Effect of Concentration of Benzyl Alcohol. *Electrochimica Acta*, 39,15, 2299-2309.
- DO, J., S., CHOU, T., C., 1989. Anodic Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde in the Presence of Both Redox Mediator and Phase Transfer Catalyst. *J. Applied Electrochemistry*, 19,922-927.
- DO, J., S., CHOU, T., C., 1990. Kinetics of the Anodic Oxidation of Benzyl Alcohol in Dichloromethane in the Presence of Redox Mediator and Phase Transfer Catalyst. *J. Applied Electrochemistry*, 20,978-985.
- DO, J.-S., YEH, W.-C., 1996. Paired Electrooxidative Degradation of Phenol with in Situ Electrogenenerated Hydrogen Peroxide and Hypochlorite, *J. Applied Electrochemistry*, 26,6,673-678.
- DRULIOLLE, H., KOKOH, K. B., BEDEN, B., 1994. Electrooxidation of Lactose on Platinum and Electrodes in Alkaline Medium, *Electrochimica Acta*, 39,17,2577-2584.
- EL-ANODOULI, B. E., KHADER, M. M., SALEH, M. M., ATEYA, B., 1991. Hydrogen Evolution on Metalized Plastic Packed Bed Electrodes, *Electrochimica Acta*, 36,13,1899-1905.
- EL-ANODOULI, B. E., KHADER, M. M., SALEH, M. M., ATEYA, B., 1991. Application of Proust Flow Through Electrodes: IV. Hydrogen Evolution on

- Paced Bed Electrodes of Iron Spheres in Flow in Alkaline Solutions, *J. Applied Electrochemistry*, 21,2,166-169.
- EL-OSTA, W.B., VEZİROĞLU, T.N., 1990. Solar-Hydrogen Energy System for Libya, *Int. J. Hydrogen Energy*, 15,12,885-894.
- EL-TANTAWY, Y., A. and AL-KHARAFI, F., M., 1982. Role of Cl^- in Breakdown of Ni Passivity in Aqueous NaOH Solutions. *Electrochimica Acta*, 27, 6, 691-699.
- ESCHER, W., JR., 1983. The Case For Solar Hydrogen Energy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 8,7,479-489.
- GONÇALVES, R., S., LEGER, J., M. and LAMY C., 1988. Electrochemical Studies of the Adsorption of 1-Propanol on Smooth Platinum Electrodes. *Electrochimica Acta*, 33,11, 1581-1587.
- GONÇALVES, R.S., MALLMANN, J.A., GRABNER-E.W., 1995. Effect of Light On The Electrooxidation of Adsorbed Allyl Alcohol on Platinum Electrodes, *Electrochimica Acta*, 40,9,1165-1170.
- GUO, Y., WEI, Z. and HUA, S., 1997. Effects of H_2SO_4 Concentrations on Reduction Processes of PbO Layer. *Electrochimica Acta*, 42, 6, 979-984.
- GUO, Y., YUE, J. and LIU, C., 1993. The Kinetics of the Reduction Processes of PbO Film in H_2SO_4 -VI. Effect of Pb-Sb Alloy Electrodes. *Electrochimica Acta*, 38, 8, 1131-1138.
- GÜRTEN, A., A., (1998). Hidrojen Elde Edilmesinde ve Bazı Alkollerin Elektrokoksiasyonunda Gümüş Elektrodun Davranışının İncelenmesi. N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Niğde, 108s.
- HAHN, F., FLONER, D., BEDEN, B. and LAMY, C., 1987. In Situ Investigation of the Behaviour of a Nickel Electrode in Alkaline Solution By UV-VIS and IR Reflectance Spectroscopies. *Electrochimica Acta*, 32, 11, 1631-1636.
- HEINZEL, A., HOLZE, R., HAMANN, C., H. and BLUM, J., K., 1989. The Electrooxidation of Methanol and Formaldehyde at a Platinum Electrode: A SEESR Study of Radical Intermediates-I. *Electrochimica Acta*, 34,5, 657-661.

- HU, C., C. and WEN, T., C., 1998. Effects of the Nickel Oxide on the Hydrogen Evolution and Para-nitroaniline Reduction at Ni-deposited Graphite Electrodes in NaOH. *Electrochimica Acta*, 43, 12/13, 1747-1756.
- HU, C., C., LIU, K., Y., 1999. Voltammetric Investigation of Platinum Oxides. I. Effects of Ageing on their Formation/Reduction Behaviour as well as Catalytic Activities for Methanol Oxidation. *Electrochimica Acta*, 44, 2727-2738.
- HUSER, H., LEGER, J., M., and LAMY, C., 1988. Electrocatalytic Oxidation of 1,2-Propanediol -III. A Kinetic Analysis of Its Oxidation on Platinum in Acid Medium. *Electrochimica Acta*, 33, 10, 1359-1365.
- JAIN, M., ELMORE, A., L., MATTHEWS, M., A., and WEIDNER, J., W., 1998. Thermodynamic Considerations of the Reversible Potential for the Nickel Electrode. *Electrochimica Acta*, 43, 18, 2649-2660.
- KLEINKE, M., U., KNOBEL, M., BONGLI, L., O., TESCHRE, O., 1997. Amorphous Alloys as Anodic and Cathodic Materials for Alkaline Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 22, 8, 759-762.
- KOKOH, K.B., PARPOT, P., BEGSIR, E.M., LEGER, J.-M., BEDEN, B., LAMY, C., 1993. Selective Oxidation of D-Gluconic Acid on Platinum and Lead Adatoms Modified Platinum Electrodes in Alkaline Medium, *Electrochimica Acta*, 38, 10, 1359-1365.
- KREYSA, G., HAKANSSON, B. and EKDUNGE, P., 1988. Kinetic and Thermodynamic Analysis of Hydrogen Evolution at Nickel Electrodes. *Electrochimica Acta*, 33, 10, 1351-1357.
- KRONBERGER, H., FABIAN, C.H., FRITHUM, G., 1991. Development of High Performance Cathodes for Hydrogen Production From Alkaline Solutions, *Int. J. Hydrogen Energy*, 16, 3, 219-221.
- LACCONI, G.I., VILLULLAS, H.M., MACGNO, V.A., 1991. The Effect of Metallic Impurities On The Hydrogen Evolution Reaction Rate On Group-1B Metals In Alkaline Solutions, *J. Applied Electrochemistry*, 21, 11, 1027-1030.
- LAMY, C., 1984. Electrocatalytic Oxidation of Organic Compound on Noble Metals in Aqueous Solution. *Electrochimica Acta*, 29, 11, 1581-1588.

- LEROY,R.L.,1983. Industrial Water Electrolysis: Present and Future, Int. J. Hydrogen Energy, 8,6,401-417.
- LOS,P.,RAMI,A., LASIA,A., 1993. Hydrogen Evolution Reaction on Ni-Al Electrodes, J.Applied Electrochemistry, 23,2,135-140.
- LOUCKA,T., JANOS,P.,1996. Adsorption and Oxidation of Thiocyanate On A Platinum Electrode, Electrochimica Acta, 41,3,405-410.
- MACHADO, S., A., S. and AVACA, L., A., 1994. The Hydrogen Evolution Reaction on Nickel Surfaces Stabilized by H- Absorption. Electrochimica Acta, 39,10, 1385-1391.
- MACHADO,S.A.S., TIENGO,J., DELIMA NETO,P., AVACA,L.A.,1994. The Influence of H-Adsorption on the Cathodic Response of High Area Nickel Electrodes In Alkaline Solutions, Electrochimica Acta, 39,11-12,1757-1761.
- MARKOVIC, N., M., GASTEIGER, H.,A., ROSS, JR,N., JIANG, X., VILLEGAS, I. and WEAVER, M., J., 1995. Electrooxidation Mechanisms of Methanol and Formic Acid on Pt-Ru Alloy Surfaces. Electrochimica Acta, 40,1, 91-98.
- MORALLON,E., CASES, F., J., VAZQUEZ, J., L., and ALDAZ, A., 1992. Irreversible Adsorption of Methanol on Pt(110) In Carbonate Solution. Electrochimica Acta, 37, 10, 1883-1886.
- OCON,P., BEDEN, B. and LAMY, C., 1987.Electrocatalytic Oxidation of 1,2-Propanediol -II. Behaviour of Platinum Ad-Atom Electrodes In Alkaline Medium. Electrochimica Acta, 32,7, 1095-1101.
- OCON.P., BEDENB., HUSER,H., LAMY,C.,1987. Electrocatalytic Oxidation of 1,2- Propanediol- I.Behaviour of Platinum Adatom Electrodes in Acid Medium, Electrochimica Acta, 32,3,387-394.
- OLIVI,P., BULHOES,L.O.S., LEGER,J.-M.,HAHN,F., BEDEN,B., LAMY,C., 1996. The Electrooxidation of Formaldehyde on Pt(100) and Pt(110) Electrodes in Perchloric Acid Solutions, Electrochimica Acta, 41,6,927-932.
- PENG,QI-YUAN., GUARR,T.F., 1994. Electro-oxidation of Hydrazine at Electrodes Modified With Polymeric Cobalt Phthalocyanine, Electrochimica Acta, 39,17,2629-2632.

- PETRII, O.A., TSIRLINA, G.A., 1994. Electrocatalytic Activity Prediction for Hydrogen Electrode Reaction: Intuition, Art, Science, *Electrochimica Acta*, 39, 11/12, 1739-1747.
- PLASS, H.J., JR, BARBIR, F., MILLER, H.P., VEZIROĞLU, T.N., 1990. Economics of Hydrogen As A Fuel for Surface Transportation, *Int. J. Hydrogen Energy*, 15, 9, 663-668.
- PLETCHER, D. and SOLIS, V., 1982. The Effect of Experimental Parameters on the Rate and Mechanism of Oxidation of Methanol at a Platinum Anode in Aqueous Acid. *Electrochimica Acta*, 27, 6, 775-782.
- POURBAIX, M., 1966. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. pp. 330-342, 378-383, 485-492. Pergamon Press, Oxford.
- PULGARIAN, C., ADLER, N., PRINGER, P., COMMINELLIS, C., 1994. Electrochemical Detoxification of a 1,4-Benzoquinone Solution in Wastewater Treatment, *Water Resource*, 4, 887-893.
- RAMI, A., LASIA, A., 1992. Kinetics of Hydrogen Evolution on Ni-Al Alloy Electrodes. *J. Applied Electrochemistry*, 22, 376-382.
- RAO, N.N., DUBE, S., 1996. Photoelectrochemical Generation of Hydrogen Using Organic Pollutants Water as Sacrificial Electron Donors, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21, 2, 95-98.
- RASCH, B. and IWASITA, T., 1990. The Electrochemical Adsorption and Oxidation of Acetaldehyde on Polycrystalline Platinum in Acidic Solution- A SNIPTIRS Study. *Electrochimica Acta*, 35, 6, 989-993.
- REINTJES, A., S. and FLEISCHMANN, M., 1984. Kinetics of Electrodeposition of Nickel from Watts Baths. *Electrochimica Acta*, 29, 4, 557-566.
- ROSLONEK, G. and TARASZEWSKA, J., 1994. Application of Glassy Carbon Electrode Modified With Ni-Tetraazamacrocyclic Complexes in Carbonate Solutions to Electrocatalytic Oxidation of Alcohols. *Electrochimica Acta*, 39, 11/12, 1887-1889.
- SAVADOGA, O., ALLARD, C., 1991. The Hydrogen Evolution Reaction In An Acid Medium On Nickel Electrodeposited With $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ or $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ from

- Electrolytes of Various Anionic Compositions, *J. Applied Electrochemistry*, 21,1,73-76.
- SCHARF, U., GRABNER, E. W., 1996. Electrocatalytic Oxidation of Hydrazine at A Prussian Blue-Modified Glassy Carbon Electrode, *Electrochimica Acta*, 41,2,233-239.
- SCHREIBER, M., LUCIER, G., FERRANTE, J. A., HUGGINS, R. A., 1991. Intermediate Temperature Water Vapour Electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*, 16,6,373-378.
- SCOTT, K., TAAMA, W., CRUICKSHANK, J., (1998). Performance of Direct Methanol Fuel Cell. *J. Applied Electrochemistry*, 28,3,289-297.
- SELVAM, P., (1991) Energy and Environment-An All Time Search, *Int. J. Hydrogen Energy*, 16,1,35-45.
- SNELL, K., D. and KEENAN, A., G., 1981. Chloride Inhibition of Ethanol Electrooxidation at a Platinum Electrode in Aqueous Acid Solution. *Electrochimica Acta*, 26,9, 1339-1334.
- SZPYRKOWICZ, L., NAUMCZYK, J. and ZILIO-GRANDI, F., 1995 Electrochemical Treatment of Tannery Waste Water Using Ti/Pt and Ti/p/Ir Electrodes. *Water Res*, 2,517-524.
- TILAK, B., V. and CONWAY, B., E., 1992. Analytical Relations Between Reaction Order and Tafel Slope Derivatives for Electrocatalytic Reactions Involving Chemisorbed Intermediates. *Electrochimica Acta*, 37,1, 51-61.
- TOMCSANYI, L., DE BATTISTI, A., HIRSCHBERG, G., VARGA, K., LISZI, J., 1999. The Study of the Electrooxidation of Chloride at RuO₂/TiO₂ Electrode Using CV and Radiotracer Techniques and Evaluating by Electrochemical Kinetic Simulation Methods. *Electrochimica Acta*, 44, 2463-2472.
- TRASATTI, S., 1984. Electrocatalysis in the Anodic Evolution of Oxygen and Chlorine. *Electrochimica Acta*, 29,11, 1503-1512.
- ÜNERİ, S., 1981. Korozyon Mühendisliği. Ankara Üniversitesi, Ankara, 478s.
- VALAND, T., 1997. The Hydrogen Reaction at Equilibrium on the Metals Ni, Fe, Cu, Ag and Au. *Int. J. Hydrogen Energy*, 22, 7, 669-673. TOMAT, R., RIGO, A.,

- 1984 Electrochemical Oxidation of Toluene by Promoted by OH Radicals. *J.App.E.* 14,1-8.
- VARELA, F., E., GASSA, L., M. and VILCHE, J., R., 1992. Kinetics and Mechanism of the Electroreduction of Anodic Layers Formed on Lead in 5M H_2SO_4 at 25°C. *Electrochimica Acta*, 37, 6, 1119-1127.
- VARELA, F., E., GASSA, L., M., VILCHE, J., R., 1995. Influence of Temperature on Electroreduction of Anodically Formed Passive Films on Lead Electrodes in H_2SO_4 Solutions, Part I: Electroreduction of $PbSO_4$ Layers. *J. Applied Electrochemistry*, 25, 358-363.
- VARELA, F., E., VELA, M., E., VILCHE, J., R. and ARVIA, A., J., 1993. Kinetics and Mechanism of $PbSO_4$ Electroformation on Pb Electrodes in H_2SO_4 Aqueous Solutions. *Electrochimica Acta*, 38, 11, 1513-1520.
- VRACAR, LJ., BUROJEVIC, S. and KRSTAJIC, N., 1998. The Surface Processes at Pd-Ni Alloy in Acid and Alkaline Solutions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 23,12, 1157-1164.
- WEIKANG, H., XUEJUNG, C., FUPENG, W., YUNSHIZ, Z., 1997. A Novel Cathode for Alkaline Water Electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 22, 6, 621-623.
- WEN,T.-C., LIN,S.-M., TSAI,J.-M.,1994. Electrooxidation of Benzyl Alcohol at High Surface Area (NiS_x) Electrodes in Alkaline Solution, *J.Applied Electrochemistry*, 24,5,449-454.
- WILDE, P., C., and ZHANG, M., 1994. Cemisorption and Oxidation of Methanol at Polycrystalline Pt in Acid Solutions. *Electrochimica Acta*, 39,3, 347-354.
- YAMAMOTO, Y., MATSUOKA, M., KIMOTO, M., UEMURA, M. and IWAKURA, 1996. Potentiodynamic Reactivation of A passivated Lead Negative Electrode in Sulphuric Acid Solution. *Electrochimica Acta*, 41, 3, 439-444.
- YAZICI,B., TATLI,G., GALIP,H., ERBİL,M., 1995. Investigation of Suitable Cathodes for the Production of Hydrogen Gas by Electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 20, 12, 957-965 (1995).

- YAZICI,B.,TATLI,G., 1995. Bazı Metallerin 2N NaCl İçindeki Katodik Davranışları, Doğa-Türk Kimya Dergisi, 19,12-19.
- YAZICI, B., ARSLAN, G., ERBİL, M. and ZOR, S., 1998. Effect of thiourea on the Hydrogen Yield in Electrolysis. Int. J. Hydrogen Energy, 23, 10, 867-872.
- YAZICI, B., ZOR, S., 1999. Electrooxidation of Linearalkylbenzenesulfonate (LAS) on Platinum Electrodes. Turkish J. Chemistry, 23, 1, 73-81.
- YOSHIDA,N., MORIMOTO,T., 1994. A New Low Hydrogen Overvoltage cathode for Chhlor-Alkali Electrolysis Cell, Electrochimica Acta, 39,11ğ12,1723-1737.
- ZAHED,A.H.,BASHIR,M.D.,ALP,T.V.,NAJJAR,Y.S.H.,1991. A Perspective of Solar Hydrogen and Its Utilization In Saudi Arabia, Int. J. Hydrogen Energy, 16,4,277.
- ZHANG,X.,G.,MURAKAMI,V.,YAHİKOZAWA,K.,TAKASU,Y.,1997. Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde on Ultrafine Palladium Particles Supported on a Glassy Carbon E.Acta 42,2,223-227.
- ZOR, S., 1996. Makro Moleküllerin Elektrooksidasyonla Parçalanması ve Yöntemin Deterjan Kirliliğinin Araştırılması. Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi. Adana. 130s.
- ZOR, S., YAZICI, B., ERBİL, M., GALİP, H., 1998. The Electrochemical Degradation of Linearalkylbenzenesulfonate (LAS) on Platinum Electrode. Water Res., 32, 3. 579-586.

YÜREKÖZÜMÜSÜ
YÜREKÖZÜMÜSÜ

ÖZGEÇMİŞ

1969 yılında Kozan da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Kozan da tamamladım. 1986 yılında girdiğim Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1990 yılında mezun oldum. 1990 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümü'nde Yüksek Lisans programına başladım. 1993 yılında yüksek lisansımı tamamlayarak aynı bölümde araştırma görevlisi olarak atandım. Halen aynı bölümde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.

